



Reducción de Cromo (VI) de agua de la industria del cromado empleando recubrimientos TiO_2/Ni obtenidos mediante Oxidación Electrolítica por Plasma

Chromium (VI) reduction in wastewater from chrome plating industry using TiO_2/Ni coatings obtained by Plasma Electrolytic Oxidation

Juan Pablo Velasquez Tamayo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física y Química
Manizales, Colombia

2023

Reducción de Cromo (VI) de agua de la industria del cromado empleando recubrimientos TiO_2/Ni obtenidos mediante Oxidación Electrolítica por Plasma

Juan Pablo Velasquez Tamayo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias - Física

Director:

Profesor, Darwin Augusto Torres Cerón

Codirectora:

Profesora, Elisabeth Restrepo Parra

Línea de Investigación:

Procesos Avanzados de Oxidación

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP)



Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física y Química

Manizales, Colombia

2023

Dedicatoria

A mis padres

José I. Velásquez López y María E. Tamayo Arias.

Gracias por su incalculable amor y comprensión durante esta trayectoria académica, por poder contar con ustedes en cada eslabón en pro de alcanzar este sueño y poder verlo materializado.

“Nuestra lealtad debe ser para las especies y el planeta. Nuestra obligación de sobrevivir no es solo para nosotros mismos sino también para ese cosmos, antiguo y vasto, del cual derivamos”.

Carl Sagan

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Juan Pablo Velasquez Tamayo

Fecha 11/10/2023

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a mi director de tesis y amigo el profesor M. Eng. Darwin Augusto Torres Cerón, por su acompañamiento, entrega, paciencia, colaboración y consejos brindados; no solo durante la elaboración del presente documento, sino también en mi formación profesional e integral en esta etapa de Maestría. También quiero expresar mi gratitud a mi codirectora la profesora y directora del Grupo de Investigación de Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP), Ph. D. Elisabeth Restrepo Parra, por su apoyo y recomendaciones que me han hecho crecer durante este proceso académico.

A los Ph. D. Ricardo Torres Palma, director del Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biocatálisis de la Universidad de Antioquia en Medellín, Donaldo Fabio Mercado del Instituto de Ingeniería de Université Grenoble Alpes en Francia y Sebastián Amaya Roncancio del Departamento de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de la costa en Barranquilla, por sus orientaciones y aportes en este trabajo de investigación.

A la Ph. D. Julieta Soledad Riva de la Facultad de Matemáticas, Astronomía, Física y Ciencias de la Computación de la Universidad Nacional de Córdoba en Argentina, por la realización de las mediciones de SEM/EDS y XPS. Al Ph. D. Hugo Armando Estupiñan Durán, director del Grupo de Investigación de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, por las mediciones de Microscopía Raman. A la Ph. D. Nancy Rocío Sanabria Ríos, directora del grupo de investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por el facilitamiento para la medición mediante espectrofotometría UV/Vis. Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, por las mediciones de DRS.

A mis amigos y colegas: Nelson Latorre H., Juan Sebastián Salcedo G., Iván Fernando Macías Q. Francisco Javier Ariza P., Natalia Marín G., Steven Vargas V. y Elizabeth Muñoz O., con quienes compartí momentos gratos durante este tiempo de formación.

A Minciencias por el soporte financiero en el Programa de Jóvenes Investigadores e Innovadores en el Marco de la Reactivación Económica, convocatoria 907 de 2021; y en el proyecto *“Implementación de tecnologías limpias para el tratamiento de superficies para el sector de la galvanotecnia, con énfasis en la gestión de residuos y eficiencia hídrica y ambiental para la industria en Caldas”* del Sistema General de Regalías (SGR), código BPIN: 2021000100388.

Al Grupo de Investigación de Laboratorio de Física del Plasma y a todos sus integrantes por el acogimiento y apoyo en la realización de la investigación. A mi alma máter Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por ser la institución la cual me formó a nivel profesional.

Finalmente quiero agradecer a los Jurados, quienes tuvieron la disponibilidad y amabilidad para leer y brindar sus opiniones frente al presente trabajo de investigación.

Resumen

En este trabajo investigativo se realizó aprovechamiento de agua residual de niquelado para la síntesis de recubrimientos de TiO_2/Ni mediante Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), y su evaluación en la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) en agua residual de cromado. Para ello se utilizaron sustratos de titanio de dimensiones 20x20x1 mm con variaciones de ciclo útil de trabajo entre 2% y 50%. Los recubrimientos se caracterización mediante: SEM/EDS, AFM, XRD, Raman, XPS y DRS. Los resultados obtenidos por SEM indicaron la existencia de poros en la superficie de los recubrimientos y los análisis EDS revelaron la presencia de Ti, O, Ni y S, y que la cantidad de Ni aumentó a medida que se incrementó el ciclo útil de trabajo; también se encontró que la rugosidad de los recubrimientos incrementó al pasar de $\sim 214,2$ nm a $\sim 574,5$ nm, mediante AFM. Adicionalmente, los resultados de XRD y microscopia Raman mostraron la presencia de las fases de anatasa y rutilo del TiO_2 , y su variación en proporción al incrementar el ciclo útil de trabajo; además se encontró que para el recubrimiento a ciclo útil de 50% se formaron fases de NiTiO_3 y de NiO, lo cual fue confirmado por XPS. La caracterización óptica de los recubrimientos por DRS mostró un corrimiento hacia la región visible del espectro electromagnético en respuesta a la presencia de Ni en el material sintetizado, presentando absorciones desde ~ 505 nm hasta ~ 558 nm. Finalmente, se implementaron diseños experimentales para la evaluación fotoelectrocatalítica en la reducción de Cr (VI), para los recubrimientos de 2% y 50% de ciclo útil de trabajo. Los resultados indicaron que la tensión aplicada y la concentración de Cr (VI) son las variables de mayor influencia en el proceso, y que el recubrimiento de 2% de ciclo útil presentó mejores eficiencias de reducción de Cr (VI) comparado al de 50%, debido a la presencia de mayor proporción de la fase anatasa. Además, se determinaron las condiciones óptimas del proceso, se realizó el estudio cinético ajustado a un modelo cinético de pseudo-primer orden, y se evaluaron los ciclos de uso del material, encontrando que luego de 16 ciclos de uso la eficiencia es mayor al 98%.

Palabras clave: oxidación electrolítica por plasma, aprovechamiento de residuos, aguas residuales industriales, reducción de Cr (VI), fotoelectrocatalisis, recubrimientos de TiO_2/Ni .

Abstract

In this research work, the use of nickel-plating wastewater was exploited for the synthesis of TiO₂/Ni coatings using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), and their evaluation in the photoelectrocatalytic reduction of Cr (VI) in chrome-plating wastewater. Titanium substrates of dimensions 20x20x1 mm with variations in duty cycle from 2% to 50% were used for this purpose. The coatings were characterized by SEM/EDS, AFM, XRD, Raman, XPS and DRS. The SEM results indicated the presence of pores on the surface of the coatings and EDS analysis revealed the presence of Ti, O, Ni, and S, with an increase in Ni content as the duty cycle increased. The AFM results showed an increase in coating roughness from ~214.2 nm to ~574.5 nm with an increase in the duty cycle. XRD and Raman microscopy results showed the presence of anatase and rutile phases of TiO₂, with a change in proportion of increasing in duty cycle. Furthermore, NiTiO₃ and NiO phases were formed in the coating with 50% of the duty cycle, as confirmed by XPS. Optical characterization of the coatings performed by DRS showed a shift band towards the visible region of the electromagnetic spectrum in response to the presence of Ni in the synthesized material, with absorptions ranging from ~505 nm to ~558 nm. Finally, experimental designs were implemented to evaluate the photoelectrocatalytic reduction of Cr (VI) using the coatings with 2% and 50% of the duty cycle. The results indicated that the applied voltage and Cr (VI) concentration were the most influential variables in the process, and the 2% duty cycle coating showed better Cr (VI) reduction efficiency compared to the 50% duty cycle coating due to the higher proportion of the anatase phase. Additionally, the optimal process conditions were determined, the kinetic study was adjusted to a pseudo-first-order kinetic model, and the material's usage cycles were evaluated, finding that after 16 cycles of use, the efficiency was higher than 98%.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, waste recycling, industrial wastewater, Cr (VI) reduction, photoelectrocatalysis, TiO₂/Ni coatings.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas.....	XVI
Introducción	1
1. Preliminares.....	6
1.1 Formulación del Problema de Investigación.....	6
1.2 Justificación	13
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo General	15
1.3.2 Objetivos Específicos.....	15
1.4 Antecedentes	16
2. Fundamentación Teórica.....	20
2.1 Generalidades del Cromo.....	20
2.1.1 Especies del Cromo.....	22
2.1.2 La Industria del Cromo	23
2.2 Normativa Ambiental Colombiana: Resolución N°0631 del 2015	26
2.3 Métodos de Tratamiento de Aguas Residuales	29
2.3.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	31
2.3.1.1 Fotocatálisis Heterogénea y Fotoelectrocatalisis	33
2.3.2 Tratamientos de Aguas Residuales Aplicados al Cromo	44
2.4 Oxidación Electrolítica por Plasma.....	45
3. Materiales y Métodos Experimentales.....	51
3.1 Plan de Muestreo del Agua Residual de Niquelado y Cromado	51
3.1.1 Sitio de Muestreo y Tipo de Muestra	52
3.1.2 Medición de Parámetros in-situ y en el Laboratorio	52
3.1.3 Toma de Muestras y Preservación	53
3.1.4 Muestras de Control	54
3.2 Síntesis de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni	55
3.2.1 Preparación de las Muestras de Ti	55
3.2.2 Síntesis de Recubrimientos de TiO ₂ mediante PEO.....	55
3.3 Técnicas de Caracterización.....	57
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	57
3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	57

XII Reducción de Cromo (VI) de agua de la industria del cromado empleando recubrimientos TiO₂/Ni obtenidos mediante Oxidación Electrolítica por Plasma

3.3.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	58
3.3.4	Espectroscopía Raman	59
3.3.5	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	59
3.3.6	Espectroscopía UV-VIS por Reflectancia Difusa (DRS).....	60
3.4	Ensayos de Fotoelectrocatalisis para la Reducción de Cr (VI)	61
3.4.1	Método de Superficie de Respuesta – Diseño Box-Behnken.....	63
3.5	Software: Origin y Design-Expert	65
4.	Resultados y Análisis.....	66
4.1	Síntesis de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni.....	67
4.2	Análisis Morfológico y de Rugosidad de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni	70
4.3	Análisis Estructural de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni.....	75
4.4	Análisis Químico de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni	79
4.5	Análisis Óptico de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni	83
4.6	Cálculos computacionales para las estructuras de TiO ₂ (Rutilo),TiO ₂ /Ni (Rutilo) y NiTiO ₃	84
4.7	Evaluación Fotoelectrocatalítica de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni.....	88
4.7.1	Caracterización Fisicoquímica del ARnD de la Industria del Cromado	88
4.7.2	Evaluación Preliminar de Fotoelectrocatalisis en la Reducción de Cr (VI).....	89
4.7.3	Diseño Experimental para la Reducción de Cr (VI) Utilizando Recubrimientos TiO ₂ /Ni a Ciclo Útil de 2% y 50%	93
4.7.4	Estudio Cinético de la Reducción Fotoelectrocatalítica de Cr (VI) en Condiciones Optimizadas	106
4.7.5	Estudios de Ciclos de Uso del Fotocatalizador de TiO ₂ /Ni a Ciclo Útil de 2%	108
4.8	Análisis Superficial de los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni posterior a proceso de fotoelectrocatalisis	110
5.	Conclusiones, Recomendaciones y Producción Académica.....	112
5.1	Conclusiones	112
5.2	Recomendaciones.....	114
5.3	Producción Académica	115
5.3.1	Eventos Científicos	115
5.3.2	Artículos Científicos	115
5.3.3	Solicitud de Patente.....	116
5.3.4	Participación en Proyectos de Investigación.....	117
6.	Anexos	118
6.1	Anexo A: Muestreo de ARnD de la Industria del Cromado	118
6.2	Anexo B: Curva de Calibración para la Medición de Cr (VI)	124
6.3	Anexo C: XPS de Alta Resolución para S y Ni	126
6.4	Anexo D: Diagramas de Pareto y Diagramas de Contorno para los Recubrimientos de TiO ₂ /Ni a Ciclo Útil de 2% y 50%	127
6.5	Anexo E: Validaciones y Optimización del Modelo para la Reducción de Cr (VI) Utilizando el Recubrimiento TiO ₂ /Ni a Ciclo Útil de 2%.....	130
6.6	Anexo F: Publicaciones Científicas	132
	Bibliografía	134

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1.1. <i>Número de publicaciones relacionadas a Cr (VI) en el período 2000-2024</i>	7
Figura 1.2. <i>Contribución de las industrias de la UE en los vertimientos de Cr al agua durante el año 2020</i>	8
Figura 2.1. <i>Cromita ($FeCr_2O_4$)</i>	20
Figura 2.2. <i>Mapa geoquímico de Colombia de las concentraciones de mineral de cromo</i>	21
Figura 2.3. <i>Usos actuales del mineral del cromo en Colombia</i>	23
Figura 2.4. <i>Wet Blue. Aspecto del cuero luego del proceso de curtido</i>	24
Figura 2.5. <i>Cromado de piezas metálicas</i>	25
Figura 2.6. <i>Métodos usados para el tratamiento de aguas residuales</i>	29
Figura 2.7. <i>Procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos</i>	32
Figura 2.8. <i>Fenomenología que toma lugar en la fotocatalisis heterogénea</i>	34
Figura 2.9. <i>Fenomenología que toma lugar en la fotoelectrocatalisis</i>	38
Figura 2.10. <i>Bandas de conducción y de valencia para algunos semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis</i>	39
Figura 2.11. <i>Propiedades de un semiconductor idóneo para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis</i> ... 40	40
Figura 2.12. <i>Aplicaciones de PEO sobre sustratos de titanio en diferentes tipos de industrias</i>	46
Figura 2.13. <i>Fenómenos presentes durante la Oxidación Electrolítica por Plasma</i>	47
Figura 2.14. <i>Evolución temporal de tratamiento por PEO sobre un sustrato de magnesio AZ31</i> ..	47
Figura 3.1. <i>Ilustración de síntesis de recubrimientos de TiO_2/Ni mediante PEO</i>	56
Figura 3.2. <i>Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) Carl Zeiss</i>	57
Figura 3.3. <i>Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Hitachi</i>	58
Figura 3.4. <i>Difractómetro de rayos X (XRD) Bruker</i>	58
Figura 3.5. <i>Equipo espectroscopía Raman</i>	59
Figura 3.6. <i>Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) Thermo Fischer Scientific</i>	60
Figura 3.7. <i>Espectrofotómetro UV-Vis (DRS) Shimadzu</i>	60

Figura 3.8. Cuantificación de Cr (VI) por reacción con el acomplexante 1,5-Difenilcarbazida. ...	61
Figura 3.9. Sistema implementado para fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI).	62
Figura 3.10. Representación del diseño Box-Behnken para tres factores.	63
Figura 3.11. Esquema de un diseño de composición central para $k = 2$ y 3 factores.	64
Figura 4.1. Comportamiento de la corriente en función del tiempo durante el proceso PEO.	69
Figura 4.2. Comportamiento de la potencia eléctrica durante el proceso PEO.	70
Figura 4.3. Morfología superficial de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.	71
Figura 4.4. Imágenes EDS de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.	73
Figura 4.5. Topografía de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.	74
Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.	76
Figura 4.7. Espectros Raman de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.	78
Figura 4.8. Espectros survey XPS de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos a ciclos útiles de 2% y 50% mediante PEO.	79
Figura 4.9. Espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos a ciclo útil de 2% mediante PEO.	81
Figura 4.10. Espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos a ciclo útil de 50% mediante PEO.	82
Figura 4.11. Espectros de absorbancia UV-Vis de los recubrimientos de TiO_2/Ni de ciclo útil 2% y 50%.	83
Figura 4.12. Estructuras cristalinas de: (a) Fase rutilo del TiO_2 , (b) Ni en sitios de Ti de la fase rutilo del TiO_2 y (c) $NiTiO_3$	85
Figura 4.13. Densidad de estados de: (a) TiO_2 (rutilo), (b) TiO_2/Ni (rutilo), (c) $NiTiO_3$	86
Figura 4.14. Seguimiento al ARnD de la industria del cromado.	89
Figura 4.15. Ensayos fotoelectrocatalíticos para la reducción de Cr (VI) de ARnD de la industria del cromado utilizando el sistema $TiO_2/Ni - Ti$ a diferentes ciclos útiles.	92
Figura 4.16. Superficies de respuesta para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2%.	98
Figura 4.17. Validación del modelo experimental mediante residuos utilizando recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2%.	99

Figura 4.18. <i>Superficies de respuesta para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.</i>	101
Figura 4.19. <i>Validación del modelo experimental mediante residuos utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.</i>	102
Figura 4.20. <i>ARnD de la industria del cromado de Cr (VI) antes y después de aplicado el tratamiento de fotoelectrocatalisis.</i>	106
Figura 4.21. <i>Cinética aparente de reducción de Cr (VI) en ARnD en condiciones óptimas.</i>	107
Figura 4.22. <i>Ciclos de uso del fotocatalizador TiO₂/Ni a ciclo útil 2% bajo condiciones óptimas.</i>	109
Figura 4.23. <i>Espectros de XPS de alta resolución de Cr 2p del recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% posterior a reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI).</i>	111
Figura 6.1. <i>Formato de captura de datos en campo para el muestreo de níquel.</i>	120
Figura 6.2. <i>Formato de captura de datos en campo para el muestreo n°1 de cromo de ARnD.</i> ..	121
Figura 6.3. <i>Formato de captura de datos en campo para el muestreo n°2 de cromo de ARnD.</i> ..	122
Figura 6.4. <i>Curva de calibración para la cuantificación de Cr (VI) en el rango 0,0 – 2,2 mg/L.</i>	124
Figura 6.5. <i>Cuentas XPS de alta resolución para S y Ni.</i>	126
Figura 6.6. <i>Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de Cr (VI).</i>	127
Figura 6.7. <i>Diagramas de contorno para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.</i>	128
Figura 6.8. <i>Diagramas de contorno para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.</i>	129
Figura 6.9. <i>Validación del modelo en puntos de alta y baja reducción de Cr (VI).</i>	130
Figura 6.10. <i>Validación del modelo en puntos de máxima reducción de Cr (VI).</i>	131
Figura 6.11. <i>Artículo n°1: Impact of duty cycle on the morphology and photocatalytic properties of TiO₂ and S-TiO₂ doped obtained by plasma electrolytic oxidation to treat real electroplating wastewater contaminated with Cr⁶⁺.</i>	132
Figura 6.12. <i>Artículo n°2: Experimental and Theoretical Study of Cr(VI) Photoreduction and Adsorption onto SO₄²⁻-doped TiO₂ obtained by Plasma Electrolytic Oxidation.</i>	133

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1.1. <i>Ventajas y desventajas de algunos procesos avanzados de oxidación.</i>	2
Tabla 2.1. <i>Características de las formas más comunes del cromo.</i>	22
Tabla 2.2. <i>Valores máximos permisibles para tratamiento y revestimiento de metales.</i>	27
Tabla 2.3. <i>Parámetros físicoquímicos de las aguas residuales con contenido de cromo.</i>	28
Tabla 2.4. <i>Potenciales redox de algunas especies químicas oxidantes.</i>	33
Tabla 2.5. <i>Ventajas y desventajas de la fotocatalisis heterogénea.</i>	35
Tabla 2.6. <i>Modificación TiO₂ con elementos metálicos y no metálicos.</i>	36
Tabla 2.7. <i>Aplicación de fotoelectrocatalisis en el tratamiento diferentes contaminantes.</i>	43
Tabla 2.8. <i>Reportes de la literatura sobre reducción de cromo presente en agua.</i>	44
Tabla 2.9. <i>Ejemplos de aplicaciones de PEO sobre diferentes sustratos.</i>	46
Tabla 3.1. <i>Parámetros físicoquímicos medidos en campo.</i>	53
Tabla 3.2. <i>Parámetros físicoquímicos medidos en el laboratorio.</i>	53
Tabla 3.3. <i>Requerimientos para envase, preservación y almacenamiento de las muestras.</i>	54
Tabla 3.4. <i>Características de los ciclos útiles de trabajo en el proceso PEO.</i>	56
Tabla 4.1. <i>Caracterización físicoquímica del agua residual de niquelado.</i>	67
Tabla 4.2. <i>Fracciones de anatasa y rutilo en los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.</i>	77
Tabla 4.3. <i>Caracterización físicoquímica del ARnD de proceso de cromado.</i>	88
Tabla 4.4. <i>Condiciones experimentales fijas en el diseño Box-Behnken.</i>	93
Tabla 4.5. <i>Variables de proceso utilizadas en el diseño Box-Behnken.</i>	94
Tabla 4.6. <i>Valores codificados y experimentales de las corridas realizadas en el diseño Box-Behnken para la reducción de Cr (VI) utilizando los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos a ciclos útiles 2% y 50%.</i>	95
Tabla 4.7. <i>Resultados de ANOVA del modelo cuadrático para la reducción de Cr (VI).</i>	96

Tabla 4.8. Validación del modelo en puntos de alta y baja reducción de Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO ₂ /Ni a ciclo útil de 2%.....	104
Tabla 4.9. Validación del modelo en puntos de máxima reducción de Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO ₂ /Ni a ciclo útil de 2%.....	105
Tabla 4.10. Validación experimental del punto óptimo del modelo de reducción Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO ₂ /Ni a ciclo útil de 2%.	105
Tabla 4.11. Valores máximos permisibles de Cr (VI) a ambientes acuáticos.....	110
Tabla 6.1. Lista de chequeo de equipos y materiales para el muestreo.....	118
Tabla 6.2. Especificaciones para el lavado de los recipientes para la toma de muestra.....	119
Tabla 6.3. Muestras de control de Cr (VI) tomadas en los muestreos de ARnD.....	123

Introducción

En vista de la naciente preocupación por la preservación de los recursos naturales, especialmente el agua, en el que según comunidades científicas pronostican para el futuro escasez a raíz de su uso inadecuado y del cambio climático; varias organizaciones internacionales entre las que se encuentran la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Consejo Mundial del Agua (WWC), han aumentado su interés por realizar esfuerzos en relación con la protección y descontaminación de cuerpos de aguas superficiales (Harmancioglu, 2017).

En este sentido, el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), dentro del marco de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), formuló en el objetivo 6: Agua limpia y saneamiento, lineamiento en el cual establece que para el 2030 habrá una mejora en la calidad del agua, disminuyendo los vertimientos y la emisión de productos químicos y materiales peligrosos a los cuerpos de agua; lo que conlleva a reducir los contaminantes por metales pesados presentes en las aguas residuales sin tratamiento (PNUD, 2022).

En virtud de lo anteriormente mencionado, debido a que la contaminación de cuerpos de agua superficiales es cada vez mayor y preocupa a toda la comunidad (dos Santos et al., 2023; Grison et al., 2023; Tozer, 2023), especialmente a la científica, esta ha manifestado un creciente interés por indagar y establecer métodos de tratamiento que ayuden a mitigar el impacto de la escasez y la contaminación del agua sobre los ecosistemas. En este contexto, la industria de la galvanoplastia y el curtido del cuero resultan ser uno de los sectores industriales de mayor afectación al recurso, dado al vertimiento de metales pesados en los depósitos de agua, en el que uno de los más comunes es el cromo.

A partir de lo mencionado, el cromo es un contaminante que genera riesgos para la salud de las personas debido a su presencia en el agua, en donde puede ingresar al organismo por la ingesta de alimentos y agua, así como por la respiración y contacto directo; el cromo hexavalente es la forma

más tóxica y se caracteriza por su propiedad de bioacumulación (Govil y Krishna, 2018). La exposición al Cr (VI), según Sinha et al. (2018), puede causar daño al ADN y generar especies reactivas de oxígeno en animales, así como dañar las membranas y cloroplastos en plantas; en los seres humanos, pueden ocurrir alteraciones en el ADN, daño oxidativo y efectos gastrointestinales y renales.

De allí, que en los últimos años se haya incrementado el interés de la ciencia por proteger el recurso hídrico y reducir la contaminación causada por el Cr (VI). Las investigaciones se han centrado en los métodos más eficaces para tratar las aguas residuales provenientes de las actividades agroindustriales, de uso doméstico y demás sectores productivos, que contengan este contaminante, de estos métodos sobresalen los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Los PAOs son métodos eficientes para producir especies reactivas de oxígeno (ERO) tales como radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), radicales hidroperoxilos ($\text{HO}_2\cdot$), radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) y radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$); estos radicales libres son altamente reactivos debido a sus electrones desapareados y han demostrado tener la capacidad de degradar compuestos orgánicos (Priyadarshini et al., 2022). En la **Tabla 1.1** se muestran las principales ventajas y desventajas de algunos procesos avanzados de oxidación.

Tabla 1.1. *Ventajas y desventajas de algunos procesos avanzados de oxidación.*

PAO	Ventajas	Desventajas
Fenton	<ul style="list-style-type: none"> • Capacidad de degradar colorantes solubles e insolubles en efluentes industriales. • Fácil operación. 	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de lodos con contenido de hierro. • Operación en condiciones ácidas. • Requiere neutralización de pH (incremento costos operacionales).
H ₂ O ₂ /O ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Formación de radicales hidroxilo fuertes no selectivos que pueden romper compuestos orgánicos complejos. • El ozono se puede utilizar en estado gaseoso y, por lo tanto, no hay aumento el volumen de las aguas residuales. • No generan lodos 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja tasa de degradación debido a una menor producción de radicales hidroxilo en comparación con otros PAOs. • El ozono puede formar subproductos tóxicos. • Alto costo de operación
H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> • No formación de subproductos. • Existencia de sistemas de tratamiento de agua potable a gran escala. 	<ul style="list-style-type: none"> • La penetración de la luz UV puede verse obstruida por la turbidez de la solución a tratar. • Compuestos como el nitrato pueden interferir con la absorbancia de la luz ultravioleta.

Tomado de Brienza y Katsoyiannis (2017).

Dentro de los PAOs se destaca la fotoelectrocatalisis, una variación de la fotocatalisis heterogénea convencional, y resulta ser un tratamiento alternativo, que, a diferencia de otros tratamientos como

la ósmosis inversa o intercambio iónico, no utiliza membranas que requieren mantenimiento y resultan ineficientes para bajas concentraciones de contaminantes (Bera et al., 2022). Por otra parte, la fotoelectrocatalisis hace uso de la radiación solar o radiación UV al igual que los sistemas de UV/H₂O₂, UV/O₃ y procesos foto-Fenton; pero a diferencia de estos, no se generan productos secundarios (Ameta et al., 2018). Adicionalmente, en la fotoelectrocatalisis se emplea una diferencia de potencial menor que las utilizadas en tratamientos electroquímicos como la electrocoagulación (Shahriari et al., 2018; Mohammadi et al., 2017).

La fotoelectrocatalisis utiliza semiconductores como fotocatalizadores, donde el dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los semiconductores más utilizados debido a su alta estabilidad química. También es el semiconductor que resalta por sus propiedades fotocatalíticas comparado con otros semiconductores tales como óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), trióxido de wolframio (WO₃) y dióxido de estaño (SnO₂) (Li et al., 2022; Qin et al., 2020; Wang et al., 2020; Qi et al., 2016; Ola y Maroto-Valer, 2015). Esto debido a que semiconductores como el CdS, WO₃ y SnO₂ solo tienen la capacidad de reducir u oxidar especies contaminantes, mientras que el TiO₂ tiene la capacidad de realizar ambos procesos (Bessegato et al., 2015). Por su parte, el ZnO presenta características muy similares al TiO₂ en cuanto a ancho de banda de energía prohibida y capacidades simultáneas de reducción y oxidación de sustancias contaminantes; sin embargo, el ZnO tiene la desventaja de presentar fotocorrosión, alta tasa de recombinación electrón-hueco (Tekin et al., 2020) y baja producción de especies reactivas de oxígeno, comparado con el TiO₂ (Barnes et al., 2013).

De esta manera, la utilización de TiO₂ sobre un sustrato como fotocatalizador es cada vez más empleado en investigaciones y pruebas piloto, debido al reúso que se le puede dar sin involucrar más procesos (e.g. desorción en caso de material en polvo). Por otra parte, una manera para producir TiO₂ e incorporar diferentes tipos de iones para potencializar su actividad fotocatalítica es mediante la Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO, por sus siglas en inglés). Este método de síntesis de recubrimientos tiene una duración de pocos minutos y presenta la capacidad de generar óxidos de metal con muy buenas propiedades físicas, dentro de estas, incremento en la resistencia a la corrosión y al desgaste y, el aumento de la rugosidad del sustrato lo que hace que presente área superficial que lo hacen apto para su uso como fotocatalizador (Manojkumar et al., 2022; Lin et al., 2019; Stojadinović et al., 2017).

Si bien se ha estudiado la incorporación de elementos como el Eu (Stojadinović et al., 2016), Tb (Stojadinović et al., 2018), Pt (Fullam et al., 2015) y Pd (Samadi et al., 2022) en el TiO₂; los reactivos para estos elementos pueden generar costos elevados en los procesos de PEO. Teniendo en cuenta lo anterior, el uso de reactivos con la finalidad de realizar incorporación de elementos en el TiO₂ (como los expuestos anteriormente u otros cationes tales como Ni, Cu, P, etc.) representan gastos adicionales al proceso; por lo que es necesario buscar alternativas para disminuir los costos asociados a insumos para la elaboración de recubrimientos. En este sentido, es necesario impulsar metodologías para hacer aprovechamiento de residuos, en este caso aguas residuales de la industria del niquelado, que pueden ser útiles para la incorporación de iones en el TiO₂ y así realizar modificaciones sobre este semiconductor como la reducción de la banda de energía prohibida y su posible aplicación en luz visible.

Tomando lo anteriormente mencionado, esta investigación se encaminó hacia la exploración en el reuso de residuos, por lo que se propuso realizar aprovechamiento de aguas residuales del proceso de niquelado en la obtención de recubrimientos fotocatalíticos mediante PEO, y utilizando como parámetro de variación el ciclo útil de trabajo, para su evaluación en la reducción de Cr (VI) en aguas residuales de la industria del cromado. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), estructuralmente mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía Raman, químicamente por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y ópticamente a través de espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS). Por último, se realizó la evaluación de la capacidad de los recubrimientos, utilizando metodologías de optimización, en la fotoelectrorreducción de Cr (VI) presente en las aguas residuales de proceso de lavado de piezas metálicas de la industria del cromado.

El presente trabajo de investigación está conformado por seis capítulos. En el Capítulo 1 se expone la formulación del problema de investigación, la justificación de esta, planteamiento de la pregunta de investigación y los objetivos que dan lugar a la respuesta de la pregunta de investigación. Así mismo, se muestran algunos de los reportes destacados en la literatura y el estado del arte encaminados hacia la aplicación de fotoelectrocatalisis en tratamiento de aguas. En el Capítulo 2 se describe la fundamentación teórica sobre el cromo, el dióxido de titanio, la técnica de síntesis de Oxidación Electrolítica por Plasma y estudios relacionados con el reuso de agua residual para otros procesos productivos, información necesaria para el desarrollo de este trabajo de investigación

Por otra parte, en el Capítulo 3 se presenta la metodología que se llevó a cabo durante la investigación, partiendo desde la toma de agua residual de niquelado y cromado, síntesis de los recubrimientos de TiO_2/Ni , técnicas de caracterización utilizadas y la evaluación de estos en la fotoelectrorreducción de Cr (VI) presente en aguas residuales de la industria del cromado. Por otro lado, en el Capítulo 4 se muestran los hallazgos obtenidos en dos partes: la primera corresponde a los resultados y los análisis correspondientes de la caracterización morfológica, estructural, química y óptica realizada a los recubrimientos; en la segunda parte se exponen los resultados obtenidos de la evaluación de los recubrimientos en la fotoelectrorreducción de Cr (VI) a Cr (III). En el Capítulo 5 se indican las conclusiones generales obtenidas del presente trabajo de investigación y algunas recomendaciones, que pueden ser consideradas para trabajos futuros. Adicionalmente, se incluyen los productos académicos del trabajo investigativo y generación de conocimiento científico (publicaciones, asistencia a eventos científicos). Finalmente, en el capítulo 6 se muestra el material anexo del presente trabajo de investigación

1. Preliminares

En este capítulo se describe el planteamiento problema en el que se hallan diversas aportaciones científicas de relevancia en la literatura sobre el tema a tratar; además, se plantea la formulación del problema de investigación, la justificación y los objetivos a desarrollar durante este trabajo de maestría.

1.1 Formulación del Problema de Investigación

Partiendo de que los contaminantes son el exceso de elementos y compuestos presentes en el ecosistema acuático; actualmente es un tema que, ha provocado un creciente interés y preocupación debido principalmente al impacto nocivo que se genera en el medio ambiente, por parte de las actividades antropogénicas que resultan como consecuencia de la modernización en los sectores urbanos e industriales (Chibuike y Obiora, 2014). Dentro de estos contaminantes, se encuentran los metales pesados que presentan un alto grado de toxicidad tras una exposición mínima. Por otra parte, algunos estudios señalan que la modernización genera un impacto sobre la salud humana como consecuencia de la exposición directa o indirecta de estos contaminantes por metales pesados. Algunas de las fuentes generadoras de estos metales pesados sobre los ecosistemas acuáticos provienen de industrias farmacéuticas, mineras, fundición de metales, efluentes domésticos, industria de papel y madera, industria química y gestión de residuos (E-PRTR, 2020; Chakraborty et al., 2013; Tchounwou et al., 2012); en las cuales en muchas ocasiones no se realiza un tratamiento adecuado de sus vertimientos ni se tienen directrices para el reaprovechamiento de sus residuos (Voulvoulis, 2018; Wijerathna et al., 2023)

En este sentido, al estudiar los metales pesados como el cromo, se encuentra que es un contaminante bastante complejo en su forma iónica hexavalente (Cr (VI)) (Castiblanco et al., 2021). El Cr (VI) es extraído de la cromita (FeCr_2O_4); sin embargo, para su uso como materia prima es modificado por la industria de acuerdo con su finalidad, el cual se emplea principalmente por la industria metalúrgica en un (67%), la refractaria (18%) y la química (15%) (Saha et al., 2011). Dentro de su cadena

productiva estos sectores industriales generan efluentes que, debido a la irregularidad en los protocolos de vertimientos, provocan la descarga de contaminantes en los sumideros naturales donde el contaminante más común es el Cr (VI), el cual es altamente soluble en agua, estable y puede aportar efectos genotóxicos y cancerígenos en la flora y la fauna causando graves alteraciones a los ecosistemas, principalmente a los acuáticos (Mishra y Bharagava, 2016).

Ante este hecho, se observa una problemática del Cr (VI) en donde la comunidad científica ha venido realizando investigaciones en torno a este tema, tanto desde las consecuencias por exposición, como de los métodos para mitigar y tratarlo en soluciones acuosas. Desde este planteamiento, se visualiza una tendencia alcista en el número de artículos científicos publicados en el período 2000-2024 en diferentes bases de datos (**Figura 1.1**), lo que permite resaltar la importancia y la preocupación por parte del colectivo de científicos acerca de la presencia de este metal pesado en los cuerpos de agua.

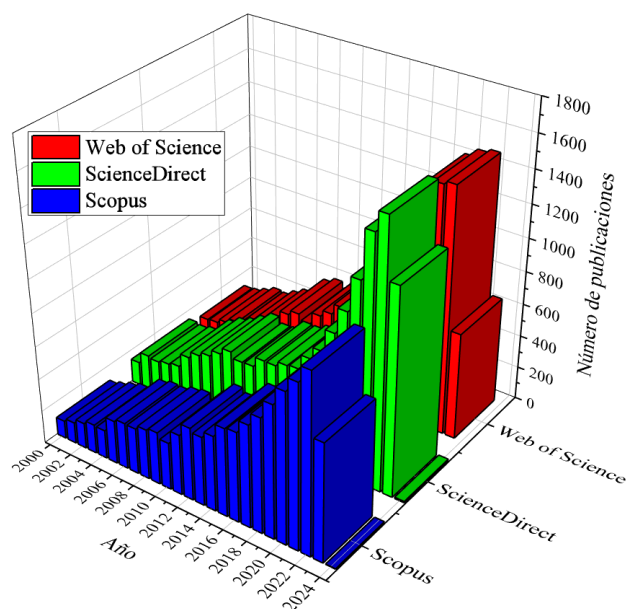


Figura 1.1. Número de publicaciones relacionadas a Cr (VI) en el período 2000-2024.

Tomado de las Bases de datos: Web of Science, ScienceDirect y Scopus (2023).

De acuerdo con lo anterior, al analizar los 40.067 estudios relacionados con el Cr (VI) provenientes de la base de datos de *ScienceDirect* (14.682), *Scopus* (11.069) y *Web of Science* (14.310) en el periodo de 2000 - 2024 mediante los criterios de búsqueda acerca de las afectaciones y presencia del Cr (VI) sobre el ecosistema, se converge en que existe un creciente interés por el estudio alrededor de este tema, dado principalmente a las diversas afectaciones y riesgos a la salud humana al igual que por las alteraciones a los ecosistemas que provocan alta toxicidad, esto permite visualizar un

claro problema que va en crecimiento y en contra con los Objetivos de Desarrollo Sostenible propuestos por la ONU.

Asimismo, en el caso de Europa, a partir del Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de Contaminantes (E-PRTR, por sus siglas en inglés) se extrajeron los datos pertenecientes a los vertimientos de contaminantes al agua, específicamente de cromo y sus compuestos, provenientes de distintos sectores industriales de los 27 países que conforman la Unión Europea (UE) (Ver **Figura 1.2**).

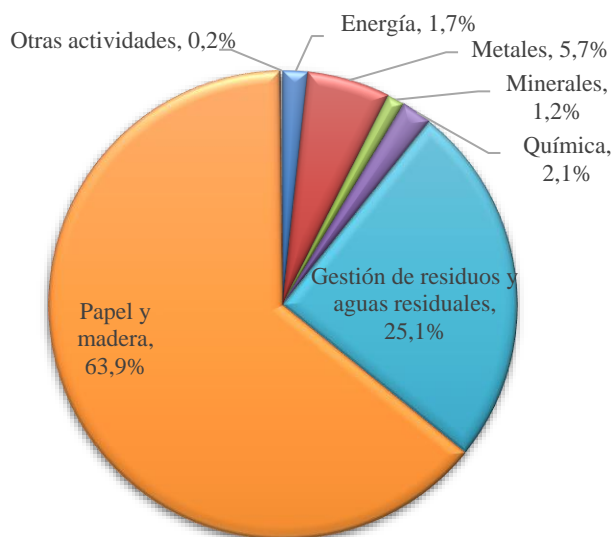


Figura 1.2. Contribución de las industrias de la UE en los vertimientos de Cr al agua durante el año 2020.

Adaptado de Base de datos E-PRTR (2020).

Acorde a la figura anterior, se hallan los datos porcentuales que indican la contribución de los vertimientos de cromo al agua por parte de las industrias de la UE para el año 2020; de las 92,2 toneladas de vertimientos de cromo generadas durante ese año, el 63,9% (59 t) provienen del sector de producción y procesamiento de papel y madera, el cual en su mayoría comprende las plantas industriales para la producción de pasta de papel a partir de madera o materiales fibrosos similares. Seguido de una contribución del 25,1% (23,2 t) proveniente del sector de gestión de residuos y aguas residuales, donde sus principales contribuyentes son las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas y las instalaciones para la disposición de residuos no peligrosos. Asimismo, un 5,7% (5,2 t) proviene del sector de producción y procesamiento de metales, el cual comprende las instalaciones para la producción de arrabios y aceros, las instalaciones de sinterización de minerales metálicos, y

las instalaciones para materiales no ferrosos. Un 2,1% (2 t) es atribuido al sector de la industria química que se compone de las instalaciones para la producción a escala industrial de productos químicos orgánicos e inorgánicos básicos y de fertilizantes. Por otra parte, un 1,7% (1,5 t) por parte del sector de energía el cual abarca principalmente las centrales térmicas y las plantas de combustión mayores 50 MW de producción, y las refinerías de petróleo y gas. Además, un 1,2% (1,1 t) es contribuido por el sector de la industria del mineral, la cual está comprendida por minería subterránea y a cielo abierto. Finalmente, una contribución de vertimiento de Cromo de 0,2% (0,2 t) a causa de actividades provenientes de las plantas para el curtido de cueros, las instalaciones para la construcción y pintura de barcos. De lo anterior, se puede evidenciar las grandes contribuciones de vertimientos de cromo en el agua en la Unión Europea, es importante señalar que estos datos pueden ser valiosos para trazar estrategias que permitan reducir la contaminación por cromo en el agua.

De otro lado, el estudio de Bojacá y Mora (2020) señalan que, de acuerdo con un informe de la OMS en el 2015, existen 768 millones de personas en el mundo que aún viven de suministros de aguas que poseen niveles de contaminación altos. En el caso de esta problemática en Latinoamérica, estudios realizados por Martínez y Romero (2018) señalan que, en países como Argentina, Venezuela y Ecuador, en informes realizados por Greenpeace en el 2012, se destaca como mayor fuente de contaminantes las curtiembres, junto con los frigoríficos, las industrias de galvanoplastia y petroquímicas; en el que para el caso de Argentina el sector de las curtiembres agrupa 170 empresas responsables del 50% de la degradación ambiental. De otro lado, para el caso de Venezuela, muchas curtiembres operan de manera artesanal donde no poseen las instalaciones adecuadas para disminuir los impactos ambientales; y en Ecuador el sector de curtiembres se agrupa en el centro del país con alrededor del 90% de la industria nacional el cual abarca cerca de 50 empresas y 1500 locales artesanales dedicados al curtido de cueros.

Ya en el contexto Nacional, en Colombia se observa un panorama similar en donde esta problemática se encuentra en crecimiento, para esto Martínez y Romero (2018) señalan que en el departamento de Cundinamarca y en la ciudad de Bogotá se concentran el 80% del total de las curtiembres del país, que es una de las fuentes principales generadoras de contaminación por metales pesados; con una producción promedio de 103.000 cueros equivalente al 38% del total nacional, y aunque existen recientes avances en tecnificación que han logrado mejorar la industrialización, se hallan problemas graves que afectan a la salud de las personas que se abastecen de los afluentes cercanos a estos puntos en donde se ubican las industrias y con ello, se generan graves problemas que inciden en los

ecosistemas existentes en la zona. Cabe recalcar que la puesta en marcha de plantas de tratamiento, mantenimiento de estas y personal calificado para su operación representa un costo elevado, lo que ocasiona cierto rechazo por el sector de las curtiembres.

Del mismo modo, estudios realizados en los años 2019-2020 sobre el río Tunjuelo, principal fuente hídrica para Bogotá D.C., en el punto de monitoreo San Benito muestra cómo el cromo presenta concentraciones máximas de 3.260 mg/L, siendo este el punto en que se registra más concentración del metal alrededor del río, y al mismo tiempo supera los límites permisibles exigidos dentro de lo dictado la Resolución N°0631 del 17 de marzo de 2015 y la Resolución 2115 del 22 de junio de 2007 (Montero León, 2022).

Debe señalarse que, ante estas problemáticas por la presencia del cromo, se han implementado diversas tecnologías para tratar este y otros metales pesados presentes en los cuerpos de agua; estas tecnologías incluyen la filtración por membrana, ósmosis inversa, ultrafiltración, intercambio iónico y adsorción, las cuales remueven hasta el 99% del contaminante pero su costo es elevado, pueden generar lodos y tienen poca eficiencia a bajas concentraciones de contaminante (Caviedes Rubio et al., 2015). Ante esto, la ciencia en los últimos años ha investigado técnicas no convencionales para tratar componentes tóxicos en cuerpos de agua, tales como: la biorremediación (X. Tang et al., 2021), fitorremediación, uso de biopolímeros, hidrogeles y carbón activado (Caviedes Rubio et al., 2015); así como la bioadsorción con residuos orgánicos como la cáscara de plátano, residuos de papa, cáscara de naranja, residuo de café, bagazo de caña, entre otros, los cuales ofrecen una buena relación costo/beneficio y han demostrado una eficiencia de remoción de metales pesados superior al 90% (Córdova y Torres, 2020).

No obstante, ante todas estas alternativas en cuanto a los métodos para el tratamiento del cromo y demás metales pesados, surgen los PAOs, los cuales poseen la ventaja de que el contaminante se mineraliza completamente, no producen residuos sedimentables, no son selectivos y son muy útiles para concentraciones bajas de contaminantes (Blesa, 2001). Allí, la fotoelectrocatalisis ha estado ganando interés en el área investigativa, ya que, al ser una variante de la fotocatalisis heterogénea convencional en la que se realiza una combinación de métodos fotoquímicos y electroquímicos, mediante la aplicación de una tensión sobre un semiconductor inmovilizado que hace las veces de fotocatalizador, permite la mejora de la eficiencia del sistema (Alulema-Pullupaxi, et al., 2021); donde destaca por sus características y aplicaciones, el dióxido de titanio (TiO₂).

En este sentido, de las diferentes técnicas de síntesis de TiO₂ donde se encuentran síntesis sol-gel, hidrotermal, sonoquímica, entre otras (Noman et al., 2018), destaca el PEO como método de síntesis por su bajo costo de implementación y operación; además es amigable con el medio ambiente al no producir emisiones y residuos nocivos (Jiang y Wang, 2010). A pesar de que el PEO es una técnica de síntesis de recubrimientos, esta ha sido ampliamente usada en la síntesis de TiO₂ dopado con elementos metálicos y no metálicos para evaluar su actividad fotocatalítica en la degradación de diferentes contaminantes, un ejemplo de ello es la investigación realizada por Stojadinović et al. (2018), donde sintetizó mediante PEO, TiO₂ dopado con Tb y evaluó la eficiencia de los recubrimientos en la fotodegradación de naranja de metilo.

Ahora bien, dentro de los sistemas industriales y de manufactura figuran algunos modelos de producción y consumo responsable, donde se destaca la economía circular, la cual involucra el reutilizar y reciclar los materiales y productos existentes el mayor tiempo posible, ampliando el ciclo de vida de los productos, reduciendo los residuos al mínimo y minimizando la contaminación en el medio ambiente (European Parliament News, 2022). En este orden de ideas, se han realizado diversas investigaciones acerca del tratamiento y reuso de residuos de las etapas de producción de diferentes tipos de industrias, como es el caso de la industria de la galvanoplastia, donde investigaciones como la llevada a cabo por Chen et al. (2020) muestran que es posible concentrar las aguas residuales generadas durante el proceso de lavado de piezas metálicas y reutilizarlas en los baños electroquímicos para producir recubrimientos metálicos.

Dicho lo anterior, es necesario realizar investigación que apunte hacia las políticas de la economía circular en pro de reducir residuos en las cadenas de producción; cuyo lineamiento posee el presente trabajo de investigación, donde se pretende aprovechar el agua residual de proceso de niquelado como reactivo para síntesis de fotocatalizadores, utilizados en el tratamiento de reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales de proceso de cromado; y así, disminuir la contaminación por este metal pesado y contribuir a la generación de conocimiento acerca de esta problemática en la región, donde se encuentra poca información acerca de la misma.

De acuerdo con lo anterior, se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Cómo aprovechar el agua residual proveniente del proceso de niquelado, en la producción de recubrimientos de TiO_2/Ni por Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO), en procesos fotocatalíticos durante la reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales de la industria del cromado?

1.2 Justificación

Debido a que los índices de contaminación de cuerpos de aguas superficiales a causa de actividades antropogénicas e industriales han tenido un incremento en los últimos años (dos Santos et al., 2023; Tozer, 2023), es necesario implementar métodos que contribuyan a la disminución de esta contaminación. Dentro de los contaminantes presentes en las aguas superficiales se destaca el cromo hexavalente, considerado como metal pesado y producto de la industria farmacéutica, minera y fundición de metales; donde en Colombia la principal fuente generadora es la industria del curtido de cuero y la de galvanoplastia. Como resultado de la exposición al cromo hexavalente, se puede ver comprometida la salud de los seres humanos, animales y plantas, principalmente por el daño y alteraciones al ADN, producción de especies reactivas de oxígeno y perturbación del medio ambiente acuático (Sinha et al., 2018).

Ante esta creciente problemática de contaminación por metales pesados en aguas superficiales, surgen alternativas de tratamiento eficientes como la fotoelectrocatalisis, que, al pertenecer a la categoría de PAOs y ser una combinación de métodos fotoquímicos y electroquímicos, permite tomar las ventajas de cada uno de ellos tales como la no generación de lodos, mineralización completa del contaminante y la de tiempos de tratamiento más reducidos (Litter, 2005; Blesa, 2001). A pesar de que este tipo de tecnologías de tratamiento no han sido ampliamente investigadas/utilizadas, sobre todo a nivel de Latinoamérica, ha habido investigaciones donde se ha utilizado la fotoelectrocatalisis para la reducción de Cr (VI) en solución acuosa preparada en el laboratorio, entre ellas se encuentra la investigación realizada por Li et al. (2022) donde utilizó fotoelectrocatalisis para reducir Cr (VI) con una eficiencia ~95% en 10 minutos, o el estudio llevado a cabo por Fei et al. (2019) en el que hizo uso de fotoelectrocatalisis para reducir Cr (VI) con un rendimiento de 96% luego de 210 minutos.

Adicionalmente, es importante la divulgación e implementación de este tipo de tratamientos en países como Colombia, en el cual son poco conocidos, y diversos procesos del sector industrial (curtido del cuero, cromado de metales) hacen uso de sustancias derivadas del cromo que pueden llegar a contaminar fuertemente cuerpos de agua superficiales. Además, es fundamental complementar la información debido al limitado contenido en la literatura científica alrededor de estos temas en Colombia, donde el acceso a la misma es escaso, generando como consecuencia, desconocimiento de niveles de contaminación por cromo, de los tratamientos llevados a cabo, su

factibilidad, eficiencia, capacidad, entre otros elementos esenciales para establecer análisis alrededor de este fenómeno de estudio.

En este orden de ideas, se conlleva a obtener estudios relacionados a la problemática de Cr (VI) en la región del Quindío (fuente de las aguas residuales utilizadas como objeto de estudio en esta investigación), donde se espera obtener como impacto a corto plazo, la generación de información y estudios complementarios al Cr (VI) en esta región del país; el impacto a mediano plazo se encuentra relacionado con las alternativas de tratamiento que sean eficientes y que conduzcan a reducir problemáticas asociadas al cromo, y, como impacto a largo plazo, la evaluación de la capacidad de estas alternativas de tratamiento que permitan la mitigación de la problemática de la presencia de Cr (VI) en aguas residuales industriales, y la minimización de los factores de riesgo que pueden afectar a las personas y el medio ambiente en general.

Del mismo modo, por la naturaleza del desarrollo de este trabajo, esta investigación es de carácter científico como investigación aplicada, ya que se encuentra fundamentada hacia un objetivo práctico específico: Reducción de Cr (VI) en aguas residuales proveniente de la industria de la galvanoplastia utilizando recubrimientos obtenidos por Oxidación Electrolítica por Plasma. De esta manera, generando nuevo conocimiento en el área de ciencias e ingeniería de materiales, además de generar la articulación entre universidad-empresa debido a que se busca hacer un aporte en búsqueda de soluciones a la problemática ambiental en la industria. Adicionalmente, se busca forjar lazos entre instituciones de educación superior como la Universidad Nacional de Colombia y la Universidad Nacional de Córdoba (Argentina), donde se aporta al campo científico y académico entorno a tratamiento de aguas residuales con contenido de metales pesados, específicamente la reducción de cromo (VI) que se encuentra en muestras de agua residual industrial, utilizando materiales sintetizados por técnicas de síntesis de materiales como lo es la Oxidación Electrolítica por Plasma, y haciendo uso de residuos como materia prima para síntesis de materiales.

1.3 Objetivos

En este trabajo de investigación se propone el siguiente objetivo general y los objetivos específicos:

1.3.1 Objetivo General

Evaluar recubrimientos de TiO₂ obtenidos por PEO usando aguas residuales de niquelado como solución electrolítica, en la reducción de Cr (VI) presente en agua residual de una industria de cromado.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar parámetros fisicoquímicos del agua residual proveniente de proceso de niquelado y cromado.
2. Producir recubrimientos de TiO₂ mediante PEO, realizando variaciones del ciclo útil y usando aguas residuales provenientes del proceso de niquelado como solución electrolítica.
3. Caracterizar propiedades morfológicas, estructurales, químicas y ópticas de los recubrimientos de TiO₂.
4. Evaluar los recubrimientos de TiO₂ por medio de procesos fotocatalíticos, en la reducción de Cr (VI) presente en aguas residuales industriales de proceso de cromado.

1.4 Antecedentes

Entre los diversos tratamientos de aguas residuales con contenido de Cr (VI) existentes, se encuentra la fotoelectrocatalisis, utilizando como fotocatalizador TiO_2 y que ha sido investigado últimamente por su alta versatilidad y eficiencia en tratamiento a diferentes tipos de contaminantes. Dentro de estas investigaciones se encuentra la realizada por Alulema-Pullupaxi et al. (2021) donde estudiaron la comparación de un sistema de oxidación electroquímico y de fotoelectrocatalisis en la degradación de glifosato en medios acuosos; para ello sintetizaron películas de TiO_2 sobre diamante dopado con boro mediante la combinación de síntesis sol-gel con spin-coating, las cuales fueron utilizadas como fotoánodo y como cátodo utilizaron mallas de Pt, y Na_2SO_4 como electrolito. Para la degradación del glifosato usaron densidades de corriente comprendidas entre 0,3 y 7,0 mA/cm^2 , una lámpara UVC y una solución sintética de 50 mg/L de glifosato. De los resultados obtenidos concluyeron que, para 5 h de reacción en ambos sistemas, el sistema de fotoelectrocatalisis presentó una eficiencia 2,3 veces mejor comparada con la oxidación electroquímica a 3 mA/cm^2 de densidad de corriente, presentando una caída rápida de la concentración de glifosato en 120 min y degradando 99,5% en el tiempo de tratamiento. La mejora en el sistema de fotoelectrocatalisis es debida a que, al aplicar una densidad de corriente, incrementa la capacidad de separación de carga de pares electrón-hueco en las partículas de TiO_2 lo que permite la generación de grandes cantidades de radicales hidroxilos que son los que se encargan de degradar el glifosato.

Otro estudio de esta índole fue el realizado por Feng et al. (2017) donde sintetizaron películas de titanio dopado con hidroxapatita (TiHAP) y con flúor (TiFHAP) sobre sustratos de vidrio ITO por método sol-gel, para evaluar la capacidad fotocatalítica y fotoelectrocatalítica de los mismos en la reducción de Cr (VI). Los ensayos de fotocatalisis y fotoelectrocatalisis fueron realizados utilizando una lámpara UVC como fuente de radiación, una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,5 mol/L, Na_2SO_4 como electrolito y en un medio ácido; para la fotoelectrocatalisis las películas fueron utilizadas como fotoánodo y una malla de Ti como cátodo. Los resultados concluyen en que utilizando las películas TiHAP lograron una reducción de 70% de Cr (VI) bajo sistema de fotocatalisis y 84% bajo sistema de fotoelectrocatalisis a 90 min de iluminación; para el caso de las películas de TiFHAP, estas presentaron mayores actividades fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas comparadas con las películas de TiHAP debido a la sustitución del grupo hidroxilo por F.

Por otro lado, para la obtención de TiO_2 mediante técnicas asistidas por plasma se ha empleado magnetron sputtering (Kozlovskiy et al., 2019), deposición química por vapor y electrodeposición

(Kumar & Pandey, 2018); sin embargo, para la implementación de varios de estos métodos se requiere de equipos especializados que, muy a menudo resultan muy costosos para su adquisición (e.g. equipo de vacío). Por esta razón, es necesario la implementación de métodos de síntesis que sean de bajo coste, fácil accesibilidad y que no genere productos tóxicos luego de la síntesis; un método que cumple con esos requerimientos es la Oxidación Electrolítica por Plasma.

En relación con lo anterior, investigaciones realizadas por Stojadinović et al. (2016) donde sintetizaron recubrimientos de TiO₂ dopado con Eu³⁺ por medio de PEO. Para ello utilizaron una solución electrolítica compuesta de Na₃PO₄•12H₂O 10 g/L y Eu₂O₃ 2 g/L, y láminas de Ti en medio básico con una densidad de corriente de 150 mA/cm² variando el tiempo de proceso. Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos usaron una solución de 8 mg/L de naranja de metilo, una lámpara que simula la radiación solar y un tiempo de degradación de 12 h. Los resultados mostraron que, a mayor tiempo de proceso PEO se incorporaba más cantidad de Eu³⁺ en la red cristalina del TiO₂, lo que corrió gradualmente la absorción óptica del TiO₂ desde la región UV hacia la región visible, atribuido principalmente a la transición de transferencia de carga entre los electrones f de los iones Eu³⁺ y la banda de conducción o de valencia del TiO₂. De la actividad fotocatalítica se observó que la variación en el tiempo de síntesis afectó el desempeño de los recubrimientos y, para 1 min de PEO se presentó la mejor respuesta de degradación de naranja de metilo con un rendimiento aproximado de 82% y que para 5 ciclos de uso del material la respuesta fotocatalítica no tuvo cambios significativos. Esto principalmente debido a que la incorporación de iones de Eu³⁺ puede crear centros de captura de cargas por las vacancias de oxígeno lo que hace que haya una disminución de la recombinación electrón-hueco, y, a tiempos cortos de PEO se pueden crear centros activos específicos que pueden ser superiores catalíticamente a los creados en tiempos más prolongados.

Además, otra investigación relevante fue la realizada por Yao et al. (2010), en la que sintetizaron películas de TiO₂ dopadas con Zn mediante PEO para investigar la actividad fotocatalítica en la reducción de K₂CrO₄. Para la síntesis utilizaron como solución electrolítica una mezcla de H₂SO₄ 0,5 M con diferentes dosis de ZnSO₄ y una densidad de corriente de 10 A/dm². En la evaluación fotocatalítica utilizaron K₂CrO₄ a una concentración de 10 mg/L y volumen de 10 mL, acoplado a una lámpara UV de 365 nm de longitud de onda de emisión y un tiempo de reacción de 120 min; además, se burbujeó aire constantemente durante la reacción. En los resultados obtenidos concluyeron que para una dosis de ZnSO₄ de 0,2 g/L la película sintetizada tuvo la actividad

fotocatalítica más elevada, presentando una eficiencia del 98%. Este comportamiento atribuido principalmente a que para esa dosis de ZnSO_4 , se presentó la mayor cantidad de la fase anatasa en la película, siendo esta la más activa fotocatalíticamente.

Adicionalmente, una investigación destacada fue la realizada por Vargas-Villanueva et al. (2022), allí sintetizó recubrimientos de $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ utilizando PEO y H_2SO_4 como solución electrolítica, para evaluar su aplicación en la reducción de Cr (VI) a Cr (III) presente en aguas residuales de cromado de piezas metálicas. En la caracterización observó que el ciclo útil de trabajo del proceso tuvo efecto sobre las fases cristalinas del material, ya que, al incrementar el ciclo útil, aumentó la cantidad de fase rutilo mientras la fase anatasa disminuyó. La evaluación fotocatalítica fue asistida en la presencia de EDTA y realizando un circuito electroquímico al conectar una lámina de Ti al recubrimiento, finalmente se obtuvieron eficiencias de reducción mayores al 97% en 2 horas y 7 reusos del material, para una concentración de Cr (VI) de 4 mg/L.

Por otro lado, ya que los procesos industriales están adoptando políticas de producción y consumo responsables, estos se ven en la necesidad de reutilizar los materiales de la cadena de producción para minimizar la generación de residuos. En relación con este tema, se están llevando a cabo investigaciones sobre la economía circular, con el objetivo de reutilizar los residuos generados en la producción y reintegrarlos en la cadena de valor. Una de estas investigaciones, fue la realizada por Porto et al. (2017) en la cual eliminó níquel de los efluentes de la industria de la joyería de la galvanoplastia utilizando electrodeposición para uso en herramientas de corte y maquinaria operativa. Durante la electrodeposición utilizaron un sustrato de Cu en forma de plato como electrodo rotativo y como contraelectrodo una malla cilíndrica hueca de platino, donde variaron la densidad de corriente entre 10 – 50 mA/cm^2 , la temperatura entre 25 – 60°C, la concentración de níquel entre 0.1 – 0.3 mol/L, y un tiempo de electrodeposición de 300 min. De los resultados que obtuvieron, la mayor eficiencia para la remoción de Ni se logró para una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 , a una temperatura de 60°C y una concentración de Ni de 0,256 mol/L en un medio ligeramente ácido (pH = 6); bajo estas condiciones la remoción de níquel fue de 36,78%.

Otra investigación de esta índole fue la realizada por Chen et al. (2016), en la que sintetizaron nanopartículas de MnFe_2O_4 y CuFe_2O_4 magnéticamente separables, a partir de dos aguas residuales de metales pesados de industria de galvanoplastia y de industria de tratamientos de acero mediante coprecipitación química. Las nanopartículas fueron utilizadas en la degradación catalítica de Rodamina B, la cual realizaron bajo temperatura ambiente a un volumen de 200 mL, una

concentración de 10 mg/L del contaminante y una concentración de nanopartículas de 0,04 – 0,4 g/L. De los resultados de la catálisis obtuvieron una eficiencia de degradación de Rodamina B de 99% en 20 min para las nanopartículas de MnFe₂O₄ a una concentración de 0,4 g/L y un pH de 3, y lo mismo ocurrió para las nanopartículas de CuFe₂O₄ a una concentración de 0,4 g/L pero en un tiempo de 30 min; mostrando así una decoloración más rápida con NPs de MnFe₂O₄ que con NPs de CuFe₂O₄.

Adicionalmente, bajo la premisa de “tratar los residuos con residuos”, en el estudio realizado por Zhang et al. (2020) sintetizaron compositos magnéticos mesoporosos de nanopartículas de NiFe₂O₄/ZnCuCr mediante síntesis hidrotérmica, a partir de agua residual proveniente de la industria de fabricación de sacarina de concentración de Fe de 44,8 g/L. La evaluación de los compositos la realizaron en la adsorción de rojo Congo en solución acuosa de 20 mL en un rango de concentraciones de 100 – 450 mg/L, pH entre 2 – 9 y concentración de compositos entre 5 – 17,5 g/L a un tiempo de reacción de 720 min. Durante la síntesis de los compositos se redujeron los residuos de hierro y un 82% la Demanda Química de Oxígeno (DQO) del agua residual. De los resultados de la evaluación de los compositos, se obtuvieron eficiencias de adsorción mayores al 97% en concentraciones de Congo Red en el rango 100 – 450 mg/L a pH = 3 y a una concentración de NiFe₂O₄/ZnCuCr de 12.5 g/L de compositos en un tiempo de 240 min.

Dicho lo anterior, en este trabajo se pretende la articulación de la Universidad Nacional de Colombia y la industria regional del cromado, mediante un trabajo de investigación donde se busca emplear aguas residuales provenientes de la etapa del niquelado como solución electrolítica (reactivo) para la síntesis de fotocatalizadores, cuya finalidad es la de reducir Cr (VI) (cancerígeno) presente en las aguas residuales de proceso de cromado a una forma menos tóxica, Cr (III). De esta manera, se procura reducir los costos asociados a insumos necesarios para la síntesis de estos y a su vez su uso en tratamiento de diversos contaminantes como los metales pesados; logrando así, el objetivo de “tratar los residuos con residuos”, favoreciendo al mismo tiempo la implementación de la economía circular y el tratamiento de las aguas residuales.

2. Fundamentación Teórica

En este capítulo se muestran las generalidades sobre el cromo y sus usos, la normativa ambiental colombiana (Res. N°0631 de 2015); así mismo, generalidades sobre los métodos de tratamientos de aguas residuales haciendo hincapié sobre la fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis, y generalidades acerca de la técnica de síntesis Oxidación Electrolítica por Plasma.

2.1 Generalidades del Cromo

El cromo es uno de los elementos de transición más abundantes en la superficie terrestre. Posee una densidad de 7.19 g/cm^3 , punto de fusión de 1875°C y punto de ebullición de 2665°C . Es un metal que posee alta resistencia a la corrosión, al calor y al desgaste, lo que lo hace atractivo para su uso principalmente en la industria metalúrgica, refractaria y química. El cromo no se encuentra de forma libre en la naturaleza, se le encuentra en forma de cromita (FeCr_2O_4) (**Figura 2.1**). Iniciando el siglo XX, se logró obtener cromo metálico por medio de aluminotermia, de allí comenzó su uso en aceros inoxidables (Prieto et al., 2019).

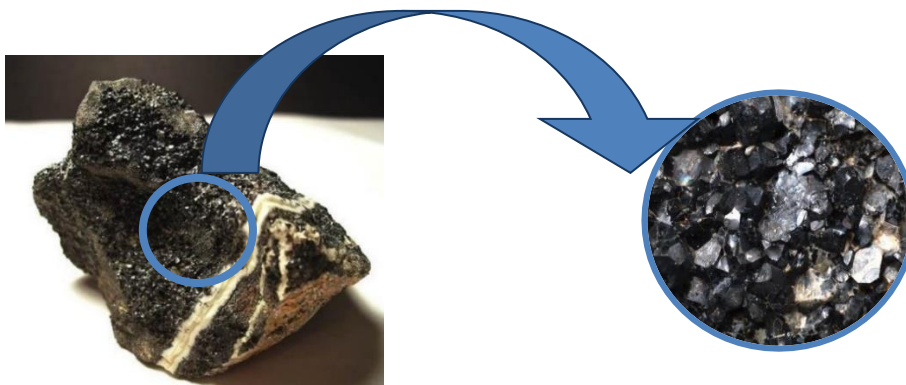


Figura 2.1. Cromita (FeCr_2O_4).
Tomado de Asturnatura (2022).

En Colombia, las reservas más grandes de cromita se encuentran en la región centro-occidente, que comprende los departamentos de Antioquia, Caldas, Risaralda, Quindío, norte del Valle del Cauca, norte del Tolima y oriente del Chocó (**Figura 2.2**).

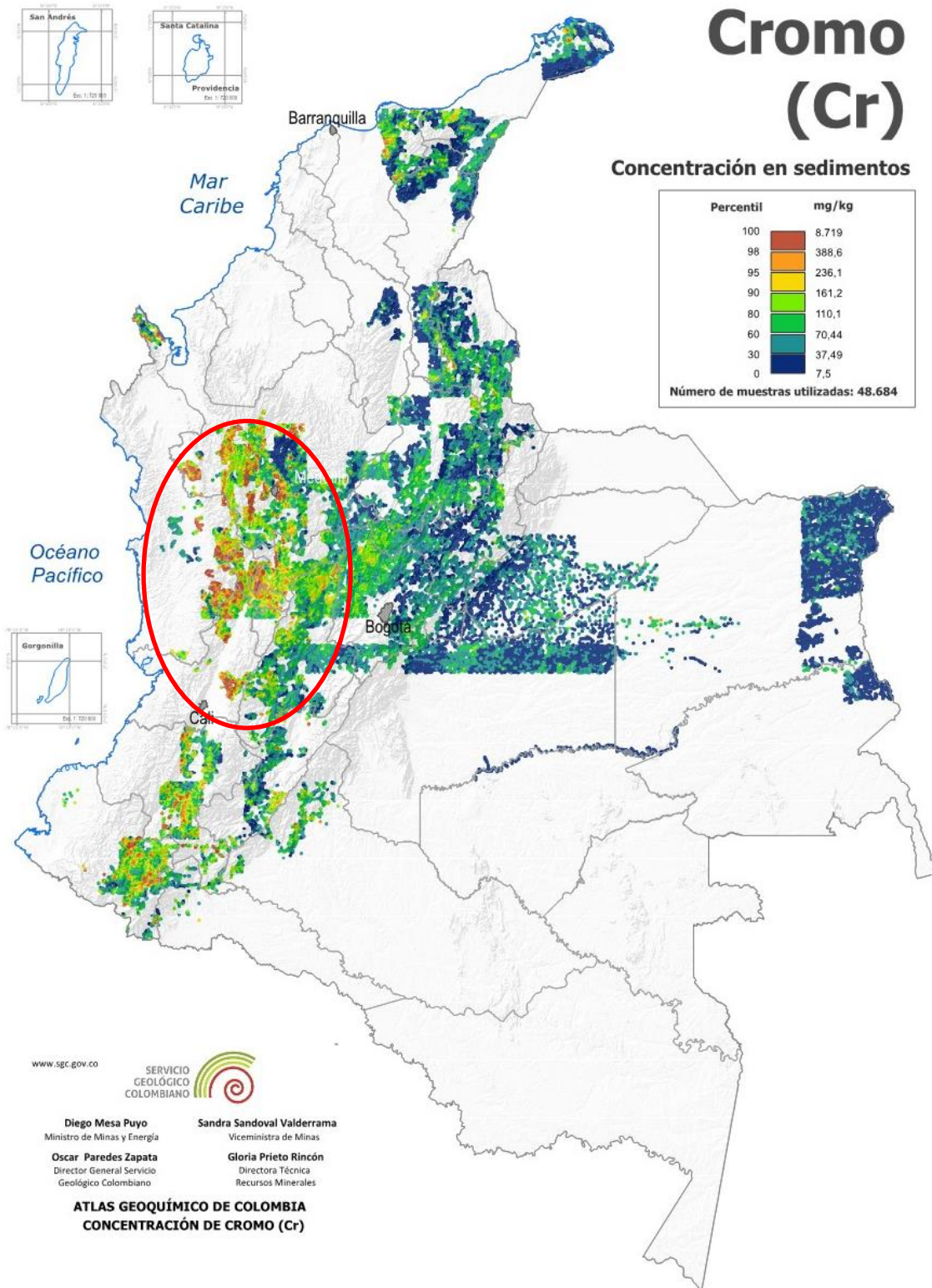






Figura 2.2. Mapa geoquímico de Colombia de las concentraciones de mineral de cromo. Tomado de Servicio Geológico Colombiano (SGC) (2020).

2.1.1 Especies del Cromo

Las formas más comunes del cromo son el cromo metálico (Cr^0), el cromo trivalente (Cr^{3+} , Cr (III)) y el cromo hexavalente (Cr^{6+} , Cr (VI)) (Gómez y Saldaña, 2016). El Cr (III) es necesario en procesos bioquímicos y fisiológicos como el metabolismo del colesterol, los ácidos grasos y la glucosa, también toma parte en algunas reacciones enzimáticas (Téllez et al., 2004). El Cr (VI) es un contaminante genotóxico, mutagénico y carcinogénico en sistemas biológicos (Liu et al., 2020). La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció como límite de seguridad en agua potable, una concentración de Cr (VI) 0,05 mg/L (OMS, 2017). En la **Tabla 2.1**, se presentan algunas características de las formas más comunes del cromo:

Tabla 2.1. Características de las formas más comunes del cromo.

Cromo metálico Cr^0	Cromo trivalente Cr^{3+}	Cromo hexavalente Cr^{6+}
		
<p>Artículos metálicos cromados y acero inoxidable</p> <ul style="list-style-type: none"> - Resistente a la corrosión. - Puede estar en contacto con alimentos. - Es usado en implantes quirúrgicos. 	<p>Pigmento verde óxido de cromo</p> <ul style="list-style-type: none"> - Insoluble, no biodisponible. - CLP “no peligroso” (etiquetado). 	<p>Picolinato de cromo (suplemento nutricional)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Soluble. - Oligoelemento esencial. - Suplemento dietario.
		
		<p>Producto intermedio en metalurgia y síntesis química</p> <ul style="list-style-type: none"> - Alta solubilidad. - CLP “CMR” (carcinogénico, mutagénico, tóxico para la reproducción). - Sensibilizador fuerte.

Tomado de Lederpiel (2014).

En función de lo planteado, las especies de Cr (VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y CrO_4^{2-} son las formas aniónicas más móviles en medios acuosos, el Cr (VI) posee un elevado potencial redox positivo lo que le permite atravesar las membranas celulares dañando componentes celulares, degradando proteínas y alterando el ADN en seres humanos, animales y plantas; la exposición al Cr (VI) por encima del límite permitido por la OMS provoca afectaciones como cáncer de pulmón, daños renales, daños hepáticos, náuseas, vómitos, úlceras estomacales y hemorragias (Sinha et al., 2018).

2.1.2 La Industria del Cromo

El cromo puede utilizarse en una amplia gama de aplicaciones que incluyen la cerámica metálica, el cromado, los materiales refractarios, los tintes y las pinturas, los rubíes sintéticos, junto con aleaciones como el ferrocromo, el acero inoxidable y otras aplicaciones; en donde se pronostica que para el 2027 el tamaño del mercado del cromo alcance los 15700 millones de dólares, tras prever una tasa de crecimiento anual de 2.6% durante el período 2022-2027 (IndustryARC, 2022).

Entre tanto, en la industria colombiana, el cromo es usado principalmente en la metalurgia (aprox. 90%) en la producción de acero inoxidable y en las fundiciones (aprox. 5%) para la producción de ladrillos refractarios que son utilizados en la fabricación de hornos industriales de alta temperatura y hornos de vidrio. De otra parte, se utiliza en la industria química (5%) para elaborar productos derivados del cromo y en la elaboración de metal cromado (Prieto et al., 2019; UPME, 2022). Así mismo, en la **Figura 2.3** se ilustran los principales usos del cromo:

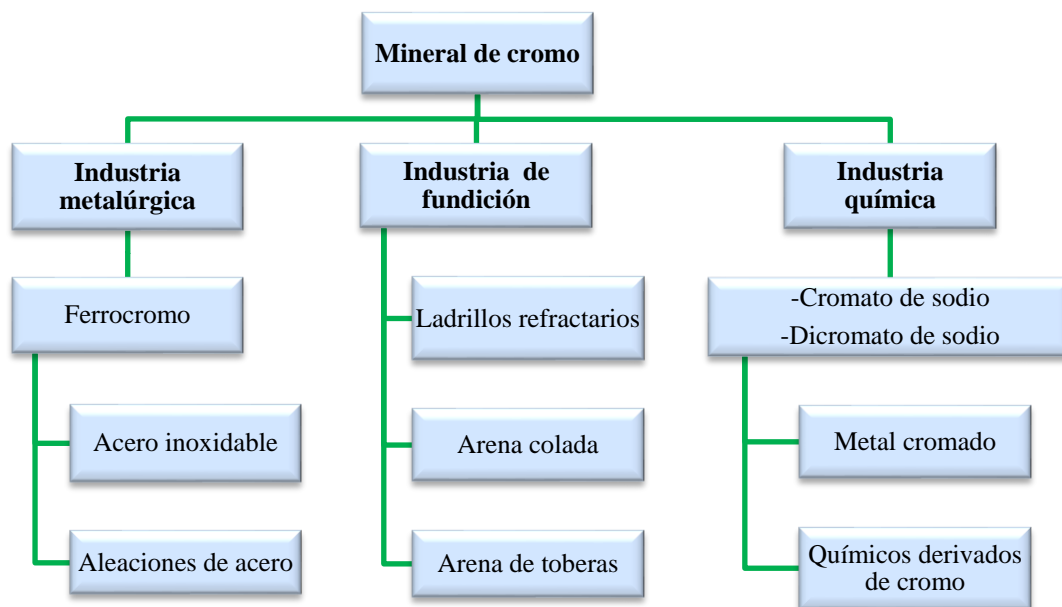


Figura 2.3. Usos actuales del mineral del cromo en Colombia.

Tomado de: Unidad de Planeación mineroenergética (UPME) (2022).

De los diversos estados de oxidación del cromo, el Cr (VI) o cromo hexavalente es el más tóxico tanto para los seres humanos y animales, como para las plantas; y la exposición a este se da en mayor proporción por actividades industriales (Rahman y Singh, 2019). En Colombia, la contaminación por Cr (VI) se da principalmente por:

- **Industria del cuero:** en la etapa de curtido del cuero, donde la piel se transforma en un material limpio, estable y duradero (cuero), se usa abundante agua, amoníaco, cal, sodio y sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$), el cual es generador de Cr (VI). La exposición al cromo debido a la contaminación de cuerpos de agua ha contribuido al aumento de cáncer de pulmón (Chávez, 2010). Luego del proceso de curtido, se forma el wet blue (**Figura 2.4**), un cuero con alto contenido en agua y de coloración azul debido a la sal de cromo usada durante el curtido, es durante este proceso se genera agua residual altamente tóxica por su contenido de Cr (VI) (Lakraflí et al., 2012).



Figura 2.4. *Wet Blue. Aspecto del cuero luego del proceso de curtido.*
Tomado de Leather Dictionary (2022).

- **Cromado de metales:** El cromado de metales se realiza mediante galvanotecnia, una técnica de recubrimiento de superficies metálicas o no metálicas mediante electrodeposición (Suárez, 2006). En donde, dependiendo de la finalidad existen diversos tipos de cromado, tal como lo define el Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST) (2017):
 - **Cromado decorativo:** se utiliza para el mejoramiento de las piezas y reduce la oxidación, se depositan capas finas de cromo sobre la superficie del material y el acabado final presenta una coloración blanco-azulado. Se usa en cerraduras, accesorios de baño y autopartes.
 - **Cromado duro:** se usa para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión, se deposita una capa gruesa de cromo. Este tipo de cromado se suele usar en piezas industriales que soportan esfuerzos de impacto, rozamiento y altas temperaturas tales como cigüeñales, ejes de pistones y válvulas.
 - **Cromado de conversión:** deposición de capa fina de cromo que interactúa con el metal base, se utiliza para proporcionar al material resistencia a la corrosión.

En esta perspectiva, el proceso de cromado se realiza en una celda electroquímica (**Figura 2.5 a**), a partir de solución de ácido crómico (H₂CrO₄) como electrolito a alta temperatura (+ 40°C), con una fuente de voltaje que tiene como ánodo un elemento de plomo y como cátodo las piezas que se desean cromar (previamente lavadas y desengrasadas); en este proceso cuya duración es de pocos minutos, la corriente arrastra iones de cromo de la solución electrolítica y se depositan como cromo metálico sobre la superficie del cátodo (Electro Níquel Forcán, 2020). Luego las piezas cromadas (**Figura 2.5 b**) se enjuagan para retirar impurezas.

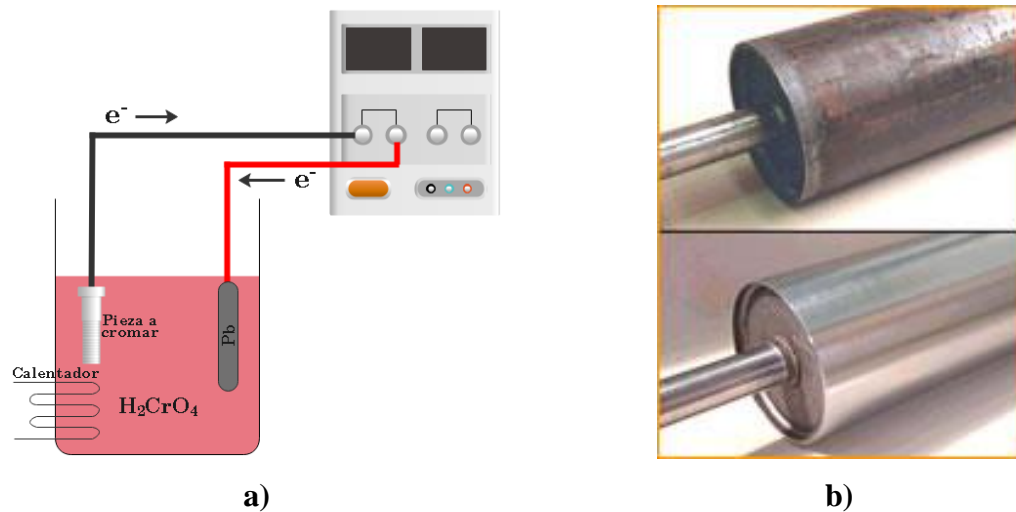


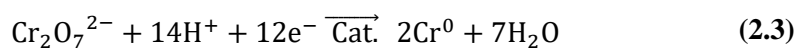
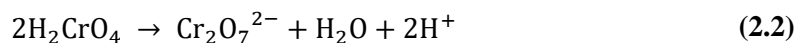
Figura 2.5. Cromado de piezas metálicas.

a) Esquema proceso de cromado (Elaboración propia).

b) Antes y después de cromado de piezas metálicas. Tomado de CROMMAR SRL (2022).

El mecanismo de reacción del proceso de cromado se ilustra en las Ecuaciones (2.1), (2.2), (2.3) y (2.4) tal como lo estipula Suárez (2006):

Reacción de deposición del cromo:



Reacción colateral:



Según las ecuaciones anteriores, de la disociación del ácido crómico (H_2CrO_4) (Ecuación (2.1)) en ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Ecuación (2.2)) surge el Cr^{6+} , el cual es reducido en Cr^0 (cromo metálico) y arrastrado por la corriente eléctrica hacia el metal (Ecuación (2.3)). Por otro lado, la reacción de hidrogeniones y la corriente eléctrica, genera hidrógeno gaseoso (Ecuación (2.4)).

De este proceso se generan altas cantidades de Cr (VI) que son arrastradas hacia las aguas del proceso de lavado de los metales, y terminan generando contaminación; de allí a que los referentes normativos y las entidades gubernamentales y no gubernamentales muestren interés en la realización de tratamientos previos de las aguas de lavado antes de ser vertidas a la red de alcantarillado o a los cuerpos de agua superficiales, reduciendo así el alto grado de toxicidad a causa de la exposición de este contaminante.

2.2 Normativa Ambiental Colombiana: Resolución N°0631 del 2015

En la actualidad, diversos países al rededor del mundo poseen normativas medio ambientales, cuya finalidad es la de mitigar el impacto que produce el vertimiento por parte de la actividad antropogénica en los cuerpos de agua; no obstante, Colombia no es ajena a estos problemas ambientales y a partir de esto, en el 2015 el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) expide la Resolución N°0631: “Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público” (MADS, 2015). En este sentido, la Resolución N°0631 (2015, cap. VI, Art. 13) concibe en el sector de “fabricación y manufactura de bienes”, el proceso de cromado se encuentra dentro de la categoría: Tratamiento y Revestimiento de metales. De acuerdo con esta categoría, se plantea la **Tabla 2.2** en la que se encuentran los parámetros y valores máximos permisibles en los vertimientos de aguas residuales.

Tabla 2.2. Valores máximos permisibles para tratamiento y revestimiento de metales.

Parámetro	Unidades	Valor máximo permisible
Generales		
pH	Unidades de pH	6,00 – 9,00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	250,00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	100,00
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	50,00
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	2,00
Grasas y Aceites	mg/L	10,00
Fenoles	mg/L	0,20
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Hidrocarburos		
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10,0
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)	mg/L	Análisis y Reporte
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)	mg/L	Análisis y Reporte
Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles (AOX)	mg/L	-
Compuestos de Fósforo		
Fósforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte
Compuestos de Nitrógeno		
Nitrógeno Total (N)	mg/L	-
Iones		
Cianuro total (CN ⁻)	mg/L	0,10
Fluoruros (F ⁻)	mg/L	-
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	-
Sulfuros (S ²⁻)	mg/L	-
Metales y Metaloides		
Aluminio (Al)	mg/L	3,00
Antimonio (Sb)	mg/L	-
Arsénico (As)	mg/L	0,10
Bario (Ba)	mg/L	1,00
Cadmio (Cd)	mg/L	0,05
Cinc (Zn)	mg/L	3,00
Cobre (Cu)	mg/L	1,00
Cromo (Cr)	mg/L	0,50
Estaño (Sn)	mg/L	2,00
Hierro (Fe)	mg/L	3,00
Mercurio (Hg)	mg/L	0,01
Níquel (Ni)	mg/L	0,50
Plata (Ag)	mg/L	0,20
Plomo (Pb)	mg/L	0,20
Otros Parámetros para Análisis y reporte		
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte
Dureza Cálctica	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm)	m ⁻¹	Análisis y Reporte

Tomado de MADS (2015).

Por otra parte, en la **Tabla 2.3** se encuentran algunos reportes encontrados en la literatura acerca de la caracterización físicoquímica de agua residual proveniente de industrias que utilizan cromo dentro de sus procesos de producción. De la tabla se puede visualizar que, en todos los casos, al menos un parámetro no cumple con establecido en la legislación colombiana, y en el caso del cromo algunos casos se encuentran muy por encima de lo establecido en la legislación. Esto muestra la urgente necesidad de realizar tratamiento a las aguas residuales provenientes de este tipo de industrias, con el fin de mitigar el impacto que tienen estos contaminantes en los ecosistemas acuáticos.

Tabla 2.3. *Parámetros físicoquímicos de las aguas residuales con contenido de cromo.*

Referencia	Parámetro pH (U. de pH)	Cromo total / Cr (VI) (mg/L)	Conductividad eléctrica (mS/cm)	DQO (mg/L O ₂)	Observaciones
Res. 0631 de 2015	6,00 – 9,00	1,5	-	1.200,00	Sector curtido de pieles
	6,00 – 9,00	0,5	-	250,00	Sector tratamiento de metales
ARnD industria del cromado de Bogotá Castiblanco et al. (2021)	9,10	ND / 0,922	-	-	No cumple con los valores máximos permisibles para el pH, es necesario una adición de etapa de regulación del pH.
ARnD curtiembre de Villapinzón, y de San Benito, Bogotá. Gómez Aguilar (2019)	4,81	1.363,45 / ND	10,36	2.964,4	Ninguno de los dos casos de ARnD tomadas de las curtiembres cumple con los límites máximos permisibles, por lo que es necesario aplicar tratamiento.
ARnD galvanoplastia de Cali Moreno-Benavides et al. (2019)	6,00	ND / 5,24	-	16,1	No cumple con los valores máximos permisibles para el cromo total, es necesario una tecnología de tratamiento para este contaminante.
ARnD de taller de electroquímica de la FAC, Madrid, Cundinamarca Martínez Guerrero y Peña Antonio, (2019)	6,49	134,22 / ND	-	291	No cumple con los valores máximos permisibles para el cromo total y DQO, es necesario una tecnología de tratamiento para este contaminante.
ARnD tratada curtiembre de Copacabana, Antioquia. Cuesta-Parra et al. (2018)	6,88 – 8,66	9,94 / ND	31.940,00	3.633,00	No cumple con los límites máximos para cromo total y DQO para el sector curtido de pieles, el tratamiento debe ser mejorado.

*ND = Información no disponible.

Elaboración propia (2022).

2.3 Métodos de Tratamiento de Aguas Residuales

Debido a que se deben cumplir los valores establecidos en la Resolución N°0631 del 2015, el sector industrial se ve en la obligación de instaurar tratamientos para sus aguas residuales. Existen tres grupos fundamentales en los que se pueden clasificar los procedimientos utilizados para el tratamiento de aguas residuales, los cuales son: primarios, secundarios y terciarios (tal como se puede apreciar en la **Figura 2.6**). La elección del método a utilizar generalmente está determinada por el tipo y la cantidad de contaminante presente en el agua.

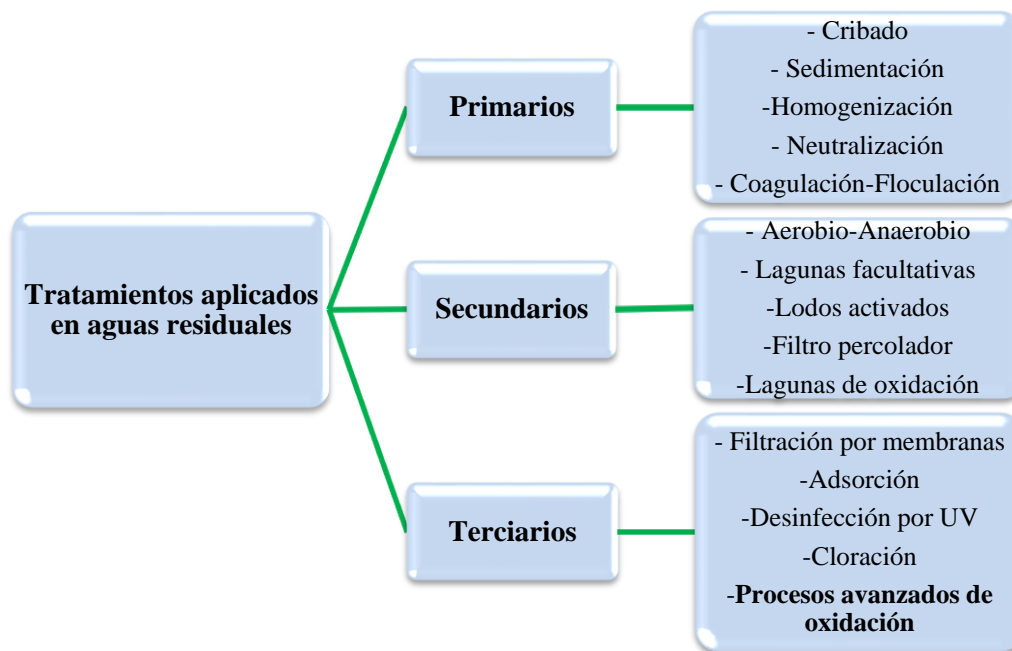


Figura 2.6. *Métodos usados para el tratamiento de aguas residuales.*

Tomado de Fibras y Normas de Colombia S.A.S (2017).

El objetivo principal de los tratamientos primarios es la reducción de la cantidad de sustancias coloidales, materia flotante y sedimentable, aceites y/o grasas en el agua residual; debido a que los sólidos suspendidos están constituidos principalmente por materia orgánica, hay una reducción de la DQO y la DBO₅. Adicionalmente, entre las muchas ventajas que se le atribuyen en comparación con los otros tipos de tratamientos (secundarios y terciarios), se destaca que el uso de reactivos es ampliamente disponible y económico, los porcentajes de eliminación son bastante elevados, y la relación entre eficiencia y costo es alta, funcionamiento simple, tiempos cortos de operación; por otro lado, su principal desventaja es la transformación del contaminante en otra fase (e. g., sólida)

en vez de su mineralización y/o degradación, lo cual genera la necesidad de su tratamiento posterior e incrementa los costos totales del proceso (EPA, 1998; FAO, 2022).

A su vez, el propósito principal de la aplicación del tratamiento secundario es la remoción de la carga orgánica disuelta y coloides remanentes, esta remoción ocurre mediante procesos biológicos con el uso de microorganismos (bacterias) para eliminar la materia orgánica biodegradable, tanto coloidal como disuelta, así como los compuestos que contienen nutrientes elementales (N y P); además, los procesos biológicos pueden ser efectivos siempre cuando la relación DBO_5/DQO de la solución a tratar se encuentre por encima del límite de biodegradabilidad (mayor a 0.4) (Katheresan et al., 2018). Así mismo, los tratamientos secundarios se consideran más económicos que los tratamientos primarios y terciarios; sin embargo, se debe tener en cuenta que su eficiencia está sujeto a la carga y al tipo de contaminante.

En el caso que los tratamientos primarios y secundarios resulten ineficientes para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de sustancias recalcitrantes, se requiere una tercera etapa de depuración denominada tratamiento terciario, los cuales son diferentes procesos fisicoquímicos implementados para las aguas caracterizadas con una relación DBO_5/DQO menor a 0.4 (Cisterna y Peña, 2014). Su objetivo principal es la remoción de sustancias disueltas remanentes después de procesos secundarios y/o primarios, tratamiento de sustancias químicas recalcitrantes y nutrientes; donde estos tratamientos terciarios hacen uso de principios físicos, químicos y/o biológicos enmarcados dentro de los siguientes procesos: tecnologías a base de membranas (ósmosis inversa y ultrafiltración), adsorción (carbón activado, arcillas, bio-adsorbentes naturales y sintéticos) y los Procesos Avanzados de Oxidación - PAOs, (ozonización, procesos fenton, procesos electroquímicos, procesos fotocatalíticos y procesos con ultrasonido) (Sarayu y Sandhya, 2012; Vineta et al., 2014).

De acuerdo con Blesa (2001) dentro de las múltiples ventajas de los tratamientos terciarios respecto a los tratamientos primarios y secundarios, se consideran: transformación química del contaminante, mineralización del contaminante (total o parcial), ausencia de lodos (requieren tratamiento o disposición). En tanto, a las desventajas se encuentran: altos costos de operación y de capital en comparación con procesos fisicoquímicos y/o biológicos convencionales y, posibilidad de formación de compuestos más tóxicos que los iniciales en el agua a tratar en caso de uso sin optimización.

2.3.1 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs), comúnmente son empleados como procesos de post-tratamiento de las aguas residuales antes de ser descargadas en los cuerpos de agua superficiales (Scott y Ollis, 1995). Este tipo de tratamientos se basa en la generación de radicales libres, principalmente radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) que tienen la capacidad de producir cambios serios en la estructura química de los contaminantes, y presentan las siguientes ventajas según lo estipulado por Blesa (2001, p. 4):

- Generalmente, mineraliza (destruye) de manera completa el contaminante.
- No producen sedimentos, lo que evita la necesidad de un proceso adicional de tratamiento.
- A menudo no generan subproductos de reacción o, en caso de que se produzcan, su concentración es muy baja.
- Son ideales para reducir la concentración de compuestos que pudieran haber sido formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- En la mayoría de los casos, estos procesos suelen requerir mucho menos energía que otros métodos (por ejemplo, la incineración).

Los PAOs se dividen en dos categorías según el tipo de fuente de radiación utilizada: procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos (Mahdi et al., 2021). Los procesos no fotoquímicos generan especies reactivas mediante la transformación de especies químicas o mediante el uso de distintas formas de energía, sin recurrir a la irradiación con fuentes luminosas. En cambio, los procesos fotoquímicos emplean la luz como fuente de energía, lo que ofrece algunas ventajas que no se limitan a la utilización de radicales hidroxilos como oxidantes. Entre las ventajas de estos procesos fotoquímicos se encuentran las señaladas por Litter (2005, p. 76):

- Se puede utilizar procesos fotolíticos directamente en algunos casos, sin necesidad de agregar reactivo químico.
- Evita el uso de ozono, lo que reduce costos y riesgos para la salud y el medio ambiente.
- Incrementa la velocidad de reacción en comparación con los procesos sin luz.
- Amplía la flexibilidad del sistema, permitiendo el uso de una variedad de oxidantes y condiciones de operación.

Se ha evidenciado que los procesos fotoquímicos tienen una desventaja en cuanto a que la eficiencia de degradación de un contaminante particular puede ser significativamente afectada por el diseño del reactor utilizado, que incluye aspectos como el tipo de lámpara, la geometría y la hidrodinámica, entre otros; esto a su vez puede afectar el consumo de energía eléctrica y los costos operacionales asociados (Domènech et al., 2004). En la **Figura 2.7** se presentan tanto los procesos no fotoquímicos como los procesos fotoquímicos.

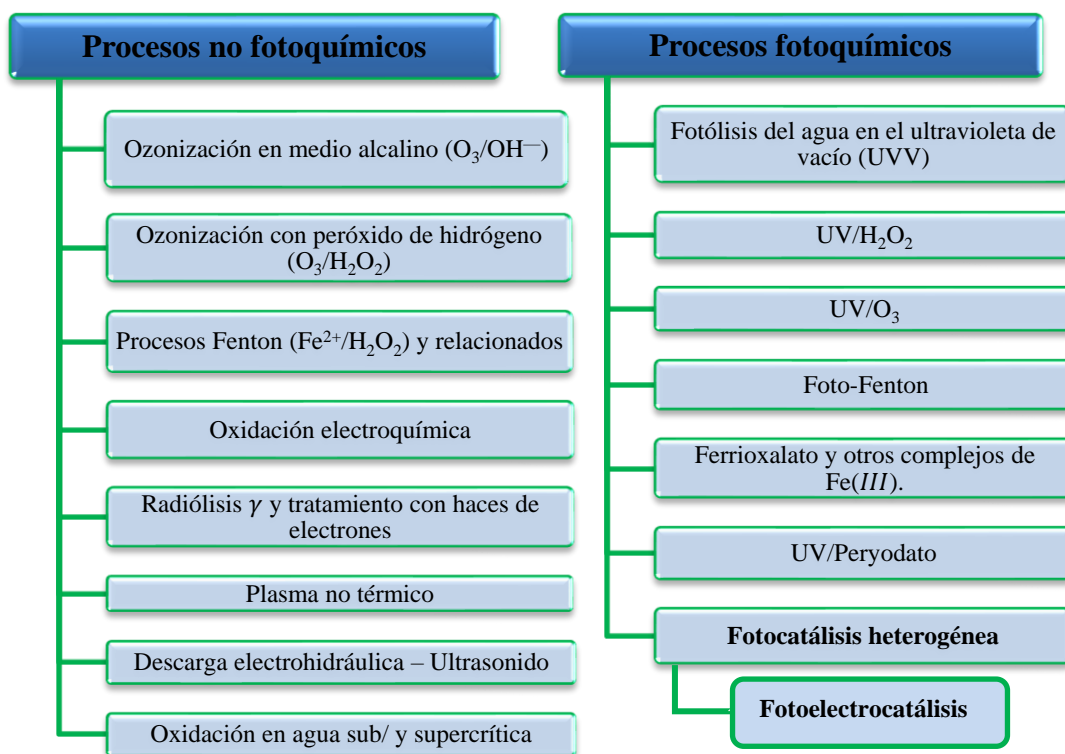


Figura 2.7. *Procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.*
Adaptado de Blesa (2001, p. 4).

Como complemento a lo anteriormente mencionado, en la **Tabla 2.4** se presentan los potenciales de oxidación de diferentes radicales y especies químicas, donde se observa que luego del flúor, el radical hidroxilo es la especie oxidante más energética; de ahí su importancia durante la implementación de sistemas de procesos avanzados de oxidación, ya que, dependiendo de la cantidad generada de estos radicales durante el proceso de tratamiento, será la eficiencia de este (Ge et al., 2017; Sarkar et al., 2017).

Tabla 2.4. *Potenciales redox de algunas especies químicas oxidantes.*

Especie	Potencial de Oxidación Electroquímico (E ⁰ , V)
Flúor (F)	3,06
Radical hidroxilo (*OH)	2,80
Oxígeno (atómico) (O)	2,42
Ozono (O ₃)	2,08
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxilo (HO ₂ *)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Hipoclorito (ClO ⁻)	1,49
Cloro (Cl)	1,36
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,27
Oxígeno molecular (O ₂)	1,23

Tomado de Hassaan y Nemr (2017, p. 27).

2.3.1.1 Fotocatálisis Heterogénea y Foelectrocatalisis

La fotocatálisis heterogénea se define como la aceleración de una reacción química, ocasionada por la absorción de luz por parte de un fotocatalizador que generalmente es un semiconductor (Gaya, 2014). También se define como una tecnología para la purificación de agua y aire que ha tenido un interés creciente en los últimos años, dado a su uso como tratamiento para contaminantes orgánicos, microbiológicos y metales pesados (Litter, 2009).

En la fotocatálisis heterogénea (**Figura 2.8**), cuando el fotocatalizador es irradiado con energía igual o superior a su banda de energía prohibida (E_g) se producen pares electrón-hueco (Ecuación **2.5**) que tienen la capacidad de reaccionar con las especies absorbidas en su superficie, cuando no lo logran hacer, se recombinan y la energía se disipa (Ecuación **2.6**), el electrón generado se convierte en un agente reductor (Ecuación **2.7**) y el hueco en un agente oxidante (Ecuación **2.8**); por otra parte, el electrón y el hueco pueden interactuar con otros compuestos como agua (H₂O), oxígeno (O₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), que se encuentran presentes en el medio y generar especies químicas tales como radicales hidroxilos (*OH), superóxido (O₂⁻) y perhidroxilo (HO₂*), que contribuyen a la mineralización de los contaminantes (Ecuación **2.9-2.16**) (Konstantinou y Albanis, 2004). De allí

radica su importancia en el uso como tratamiento de aguas que contienen especies orgánicas e inorgánicas (Ibhadon y Fitzpatrick, 2013).

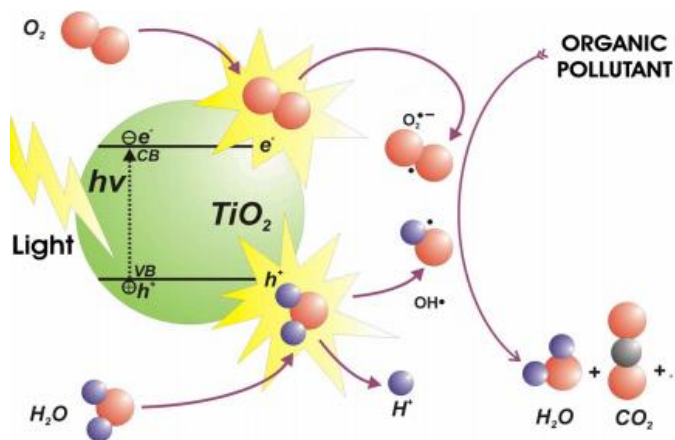
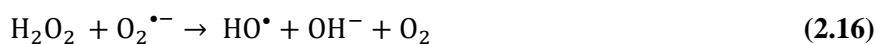
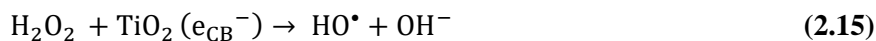
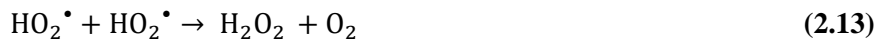
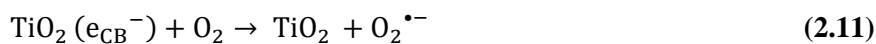
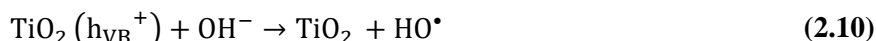
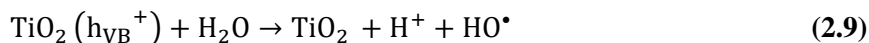
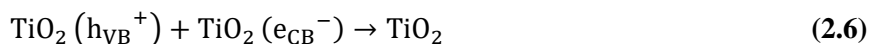
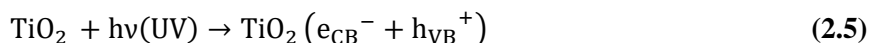


Figura 2.8. Fenomenología que toma lugar en la fotocatalisis heterogénea. Tomado de Ibhadon y Fitzpatrick (2013, p. 191).



De los diferentes fotocatalizadores existentes el más empleado es el TiO₂, esto debido a sus magníficas propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química y bajo costo; el TiO₂ posee dos estructuras cristalinas estables, el rutilo ($E_g = 3.0$ eV) y la anatasa ($E_g = 3.2$ eV), lo que hace que sea excitado cuando es irradiado con radiación de tipo UV (Litter, 2009). Ahora bien, como todo método de tratamiento y según lo estipulado por Blesa (2001, p. 51), la fotocátalisis heterogénea presenta una serie de ventajas y desventajas que se deben tener en cuenta para su implementación como se ilustra en la **Tabla 2.5**, y es usado en su mayoría, como acople a un sistema de tratamiento más robusto, que le permite realizar una adecuada descontaminación de las aguas residuales.

Tabla 2.5. *Ventajas y desventajas de la fotocátalisis heterogénea.*

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Se puede realizar a temperatura y a presión atmosférica ambiente, representando ahorros concernientes a costos por energía eléctrica. • No es selectiva y posee una alta eficiencia, lo que facilita la degradación de una gran diversidad de especies químicas. • Las especies químicas contaminantes se pueden llevar a su grado más bajo de mineralización. • No se generan productos secundarios de reacción que resulten más tóxicos que los iniciales. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es útil solo para bajas concentraciones de contaminantes. • Su eficiencia es sujeta a la cantidad y el tipo de radiación incidente, por lo general los fotocatalizadores empleados solo absorben luz UV. • Hay una alta tasa de recombinación electrón-hueco, lo que limita su eficiencia. • Hay problemas de difusión del contaminante desde el seno de la solución hacia la superficie del fotocatalizador.

Tomado de Blesa (2001, p. 51).

Dentro de las mayores desventajas que presenta la fotocátalisis heterogénea, se encuentra el tipo de radiación que se debe emplear para la excitación del semiconductor que suele ser radiación UV, y la rápida recombinación electrón-hueco; debido a esto, han surgido investigaciones encaminadas a la modificación del TiO₂ para extender su fotoactividad hacia la región visible del espectro electromagnético y la reducción de la recombinación electrón hueco, donde se destaca el dopaje de TiO₂ con elementos metálicos y no metálicos (Park et al., 2013). El dopaje con elementos metálicos amplía el rango de absorción de luz, incrementa el potencial redox de los radicales fotogenerados e inhibe la recombinación de los electrones y los huecos; por otra parte, el dopaje con elementos no metálicos proporciona una disminución en los sitios donde tiene lugar la recombinación del par electrón-hueco fotogenerados, corre la respuesta óptica hacia la región visible, y mejorar el rendimiento fotocatalítico del semiconductor (Daghrir et al., 2013). En la literatura, como se indica en la **Tabla 2.6**, se encuentran diversos reportes relacionados con la modificación de TiO₂ con elementos metálicos y no metálicos para mejorar su rendimiento como fotocatalizador.

Tabla 2.6. Modificación TiO_2 con elementos metálicos y no metálicos.

Dopaje	Método de síntesis	Efecto de modificación	Contaminante modelo	Fuente de irradiación	Porcentaje de eficiencia en tiempo	Referencia
N	Precipitación-Hidrotermal	Dopar con N reduce la banda de energía prohibida del TiO_2 y mejora la degradación fotocatalítica en la luz visible. Incrementa la absorción de la luz visible por desplazamiento hacia el rojo al aumentar el dopaje de Ni.	Norfloxacina	Visible	99,53% en 30 min	Jin et al., (2019)
Ni (0.1 – 10%p)	Sol-gel	Evita la recombinación electrón-hueco. Incrementa la actividad fotocatalítica del TiO_2 dopado por aumento del área superficial	Ácido p-arsanílico	Visible	76% en 180 min	Vega et al., (2018)
S (1.0 %p)	Sol-gel	Dopar con $Pt^{4+,2+}$, Cr^{3+} , V^{3+} y Fe^{3+} , da lugar a una menor temperatura de transición de fase anatasa-rutilo.	Verde de malaquita	UV	100% en 30 min	McManamon et al., (2015)
Ag^+ , Rb^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} , Os^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , $Pt^{4+,2+}$, $Cr^{3+,6+}$ (0.1 – 1.0%p)	Sol-gel	Dopaje con iones metálicos dan lugar al desplazamiento de la absorción del TiO_2 en la región 400 - 700 nm; mientras que dopar específicamente con Ag^+ , Rb^+ , Y^{3+} , La^{3+} no produce desplazamiento al rojo.	–	–	–	Choi et al., (2010)
Bi^{3+} (0 – 4%mol)	Autoensamblaje inducido por evaporación etanólica	El dopaje con iones de Bi mejora la absorción de luz visible y reduce la recombinación de carga.	Fenol Cr (VI)	UV Visible	<ul style="list-style-type: none"> • Visible Cr (VI) – 90%, Fenol – 95% en 150 min • UV Cr (VI) – 54%, Fenol – 58% en 150 min 	Sajjad et al., (2010)

Elaboración propia (2022).

En diversas investigaciones, la fotocatalisis heterogénea el fotocatalizador se emplea en forma de polvo por lo que una vez aplicado el tratamiento se requiere de un posprocesamiento para recuperar/eliminar el fotocatalizador, pero la adición de dicho posprocesamiento añade un coste y complejidad al sistema de tratamiento; donde una solución a este inconveniente es la inmovilización del fotocatalizador sobre un sustrato, no obstante, la inmovilización puede reducir la superficie de contacto del fotocatalizador con la solución y generar un problema de transporte de masa en el sistema, por lo que en los sistemas donde hay una inmovilización del fotocatalizador suele existir un rendimiento menor en comparación con los sistemas de suspensión (Camino et al., 2023; Lelis et al., 2023; Li et al., 2023; Pedanekar et al., 2020).

En relación con lo anteriormente mencionado, la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea se puede mejorar sustancialmente mediante la aplicación de un potencial externo al fotocatalizador inmovilizado sobre un sustrato, llamado en este caso *fotoánodo*; esta tecnología de tratamiento se denomina *fotoelectrocatalisis*; de esta manera, se disminuye la recombinación electrón-hueco (Li et al., 2019; Nidheesh et al., 2018).

De este modo, en la **Figura 2.9** se muestra el mecanismo de funcionamiento de la fotoelectrocatalisis, el mecanismo en el fotoelectrodo o fotoánodo es similar a la fotocatalisis: absorción de la radiación (1), separación y recombinación electrón-hueco (2), resultantes en reacciones de reducción (3-6) y reacciones de oxidación (9-11); en las reacciones de reducción se puede presentar la transferencia de electrones a un aceptador de electrones (3), reducción del oxígeno a superóxido (4), formación de peróxido de hidrógeno (5) y formación de radical hidroxilo (6); además, en las reacciones de oxidación se puede exponer la generación de radicales catiónicos del contaminante (productos de degradación) (9), la oxidación del agua para formar radicales hidroxilos (10) y la reacción de evolución del oxígeno. Por otra parte, en el contraelectrodo o cátodo aparte de presentarse las reacciones (3) y (4), que surgen del transporte de electrones desde el fotoánodo, y como consecuencia la inhibición de la recombinación electrón-hueco, se puede presentar la reducción del oxígeno a agua (7) y la reducción de protones a hidrógeno (8) (McMichael et al., 2021).

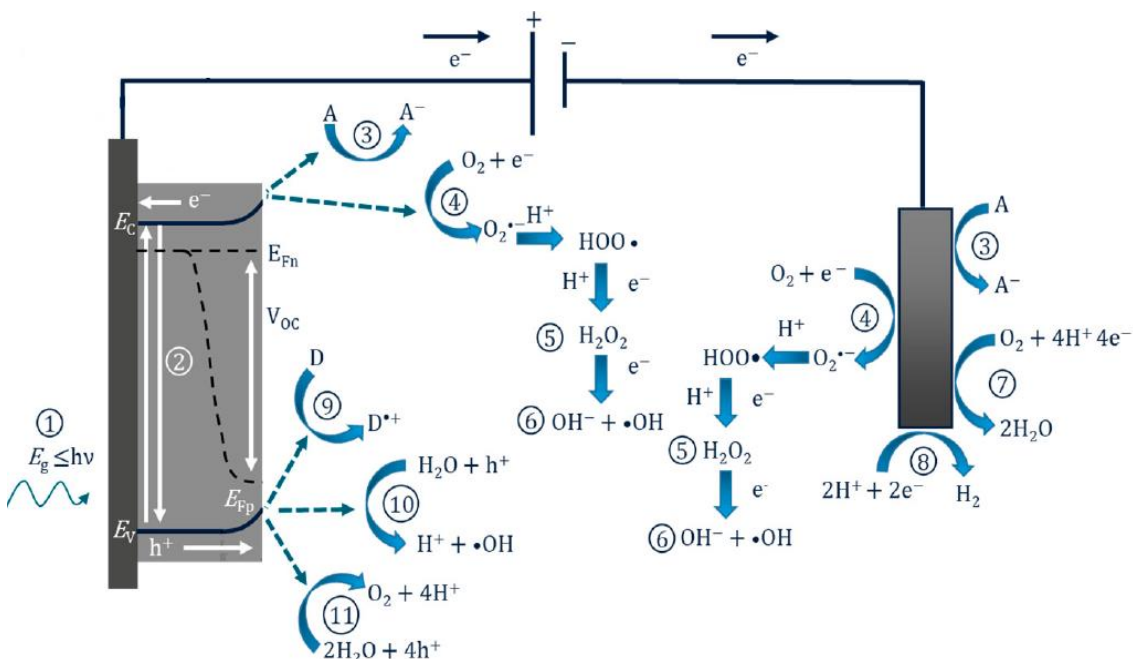


Figura 2.9. Fenomenología que toma lugar en la fotoelectrocatalisis.

Tomado de McMichael et al. (2021, p. 5).

Para aplicaciones fotocatalíticas, los potenciales de los fotocatalizadores deben permitir la generación de radicales $\cdot OH$ y superóxido $O_2^{\cdot -}$; a pesar de ello, en la fotoelectrocatalisis la generación de ambos radicales no es tan crítica, esto debido a que el contraelectrodo se utiliza para facilitar las reacciones redox. Un ejemplo de ello es que el fotoelectrodo o fotoánodo posee el potencial que permita la generación de $\cdot OH$, y el contraelectrodo se puede utilizar para proveer la transferencia de electrones a la solución acuosa; adicionalmente, la reducción redox se completa al aplicar una diferencia de potencial, de esta manera, se puede hacer uso de materiales que poseen banda de energía prohibida más pequeña que el TiO_2 como fotoánodo (McMichael et al., 2021). En la **Figura 2.10** se muestran las bandas de energía prohibida de diferentes materiales que son utilizados como fotocatalizadores.

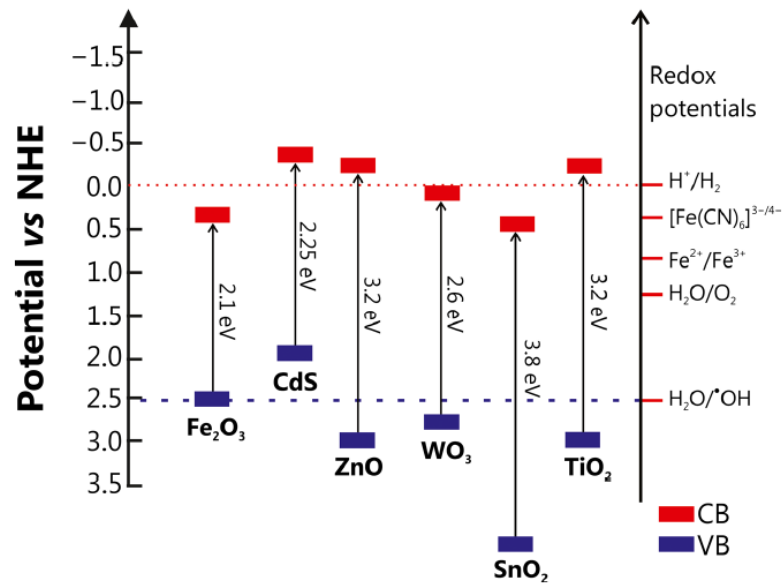


Figura 2.10. Bandas de conducción y de valencia para algunos semiconductores utilizados en fotoelectrocatalisis.

Tomado de Bessegato et al. (2015, p. 418).

De la figura anterior se observan las posiciones de la banda de valencia y de conducción de diferentes semiconductores utilizados como fotocatalizadores; además, se observa el potencial necesario para reducir (H^+/H_2) y oxidar contaminantes (H_2O^*/OH). De allí cabe resaltar la importancia del TiO_2 como fotocatalizador, puesto que junto a ZnO son los únicos semiconductores cuya banda de conducción tiene el potencial necesario para reducir ($> +0,0$ eV) y la banda de valencia tiene el potencial necesario para oxidar sustancias ($> +2,5$ eV), lo que los hace ser usados comúnmente en aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas.

Por otra parte, el poseer las posiciones adecuadas de la banda de valencia y conducción es sólo un factor importante al momento de seleccionar semiconductores para aplicaciones fotocatalíticas y fotoelectrocatalíticas. La propiedad de ser fotoactivo y ser química y eléctricamente estable en medios acuosos es otra propiedad importante que debe cumplir el semiconductor; además, se debe dar relevancia al mecanismo interno de funcionamiento del semiconductor para comprender y explicar mejor sus limitantes. En tanto, el mecanismo secuencial interno de funcionamiento de un fotocatalizador apropiado incluye: absorción de la radiación incidente, separación de cargas (electrón-hueco), transporte/difusión de carga, eficiencia catalítica y transporte de masa (Takanabe, 2017). En la **Figura 2.11** se ilustra un resumen de la secuencia en las propiedades que debería cumplir un semiconductor como fotocatalizador en fotocatalisis y fotoelectrocatalisis.

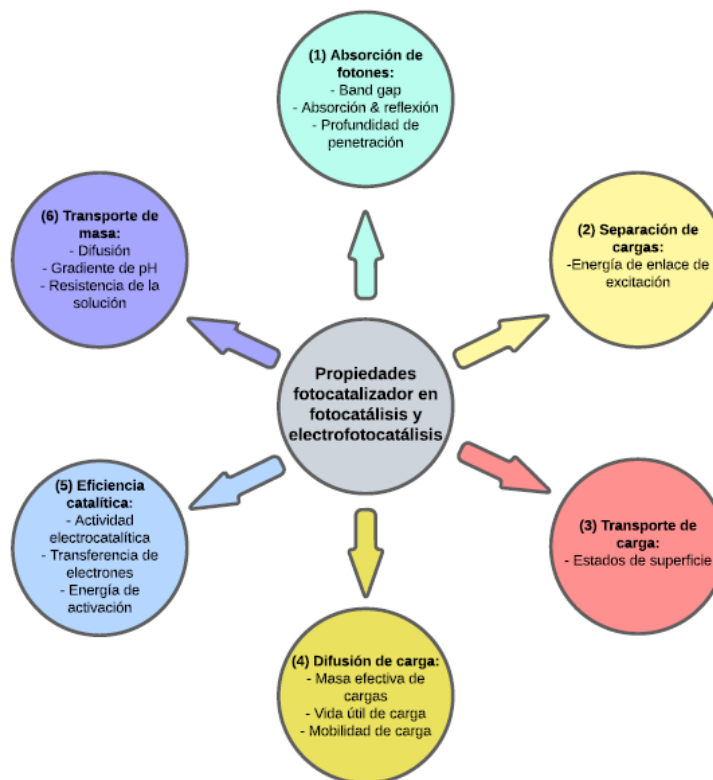


Figura 2.11. *Propiedades de un semiconductor idóneo para fotocatalisis y fotoelectrocatalisis.*
Adaptado de McMichael et al. (2021, p. 6).

2.3.1.1.1 Influencia de Parámetros Operacionales en la Fotoelectrocatalisis

La escalabilidad como tecnología de tratamiento de aguas de un sistema fotoelectrocatalítico está fuertemente influenciado por su rendimiento, que a su vez depende de algunos parámetros operacionales que pueden modificar su eficiencia. Algunos de ellos son:

- **Efectos de la densidad de corriente y el potencial:**

De modo general, al incrementar la densidad de corriente y el potencial, aumenta la velocidad de degradación de los contaminantes; esto debido a la amplificación en la formación de especies oxidantes en un momento dado (Moreira et al., 2017). De esta manera, en la investigación realizada por Pirsahab et al. (2021) estudiaron el efecto de realizar variaciones al potencial aplicado entre 2 – 20 V en la remoción de ácido húmico utilizando como fotoánodos nanotubos de TiO₂ y de NiTiO₂, para el caso de los nanotubos de TiO₂ la remoción del ácido húmico fue insignificante debido a que la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, alcanza la saturación a un cierto voltaje. De

otro lado, para el caso de nanotubos de NiTiO₂ la eficiencia de remoción de ácido húmico aumentó al incrementar el potencial de 2 a 20 V, debido a que el Ni produjo una reducción en la banda de energía prohibida y como consecuencia se mejoró la tasa de transferencia de electrones desde el fotoánodo, lo que resultó en una disminución en la recombinación electrón-hueco y el aumento de tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados.

- **Intensidad y fuente de luz**

Por lo general, la selección del tipo de fuente de luz para proceso fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos está dado por la banda de energía prohibida y la longitud de onda de absorción del fotocatalizador (Ye et al., 2021). Por lo anteriormente mencionado, en los sistemas fotoelectrocatalíticos se suelen utilizar tres tipos de fuentes de radiación: lámparas UVB (< 314 nm), lámparas UVA (315 nm - 399 nm) y visible que puede ser directamente del sol o simulado con lámparas especializadas; donde la radiación de tipo UV es la que tiene más energía y tiene la capacidad de excitar la mayoría de los semiconductores, por lo que se suele utilizar como fuente de radiación para activar semiconductores como el TiO₂ y ZnO.

En cuanto a la luz visible, el principal inconveniente yace en su rango de longitudes de onda ya que no posee la energía necesaria para activar la mayoría de los fotocatalizadores; por lo que es necesario modificar los semiconductores para reducir su banda de energía prohibida y puedan tener actividad fotocatalítica al ser excitados con radiación visible (Park et al., 2013). En consecuencia, si se requiere transformar la fotoelectrocatalisis en un tratamiento de aguas residuales sustentable, es necesario realizar investigaciones encaminadas a los materiales fotoactivos que tengan la capacidad de absorber luz en la región visible del espectro electromagnético y de esta manera poder minimizar gastos operacionales (Wang et al., 2020).

Adicionalmente, existe una relación entre la intensidad de luz y la oxidación fotoelectrocatalítica de contaminantes orgánicos, donde la intensidad de la luz influye en gran proporción en la degradación fotoelectrocatalítica de este tipo de contaminantes (Zarei y Ojani, 2016). Cuando hay una alta intensidad de luz UV, la tasa de descomposición de compuestos orgánicos y la inactivación de bacterias aumenta debido al incremento de la actividad fotocatalítica del fotocatalizador, esto como consecuencia por la cantidad de TiO₂(h_νb⁺) y [•]OH generados en la superficie del fotoánodo (Daghrir et al., 2012). Sin embargo, a pesar de que se podría suponer que a altas intensidades de luz se generan más pares electrón-hueco, no todos estos portadores de carga pueden atraparse en la superficie del fotocatalizador. En la investigación de Tang et al. (2008) postularon que a bajas intensidades de luz hay una menor tasa de recombinación de portadores de carga. Esto se debe a que

al generarse una menor cantidad de pares electrón-hueco, la mayoría de estos pueden ser atrapados en la superficie y participar en reacciones de transferencia de carga.

En ese mismo sentido, otro factor importante es la posición de la fuente de radiación, ya que si la fuente de radiación se encuentra cerca del fotoánodo, la distancia entre la fuente y el fotoánodo es pequeña, lo que evita efectos de dispersión en la solución acuosa; en cambio, si la fuente de radiación se encuentra muy alejada del fotoánodo, se puede ver afectada la cantidad de radiación que llega al fotocatalizador producto de los caminos ópticos que la luz debe tomar (Mousset y Dionysiou, 2020).

- **Cátodo o contraelectrodo**

En sistemas fotoelectrocatalíticos es necesario la selección de un material apropiado como contraelectrodo que tenga la función de aceptador de electrones (Daghrir et al., 2012; dos Santos y Scialdone, 2018), el contraelectrodo se encarga de atrapar los electrones en la banda de conducción evitando la recombinación-hueco mejorando la tasa de degradación de contaminantes (Wang y Xu, 2011). Acorde con la **Figura 2.9** (p. 38), al acoplar el contraelectrodo se puede completar el equilibrio de cargas mediante una reacción, esto es: al incidir radiación sobre el fotoánodo y hacer que los electrones se dirijan hacia el cátodo, se produce una reacción de reducción, que puede ser, por ejemplo, la reducción de H_2O en H_2 , el O_2 en H_2O_2 o la reducción de iones metálicos para disminuir su toxicidad (e.g: Cr^{6+} a Cr^{3+}) (García-Segura y Brillas, 2017; Lianos, 2017). Para sistemas fotoelectrocatalíticos se han utilizado diferentes materiales para el cátodo, entre los cuales figuran: titanio (Mazierski et al., 2019), acero inoxidable (Domínguez-Espíndola et al., 2019), grafito (Bessegato et al., 2019), cobre (Liu et al., 2017) y nanotubos de carbono (Fang et al., 2012).

- **Electrolito de soporte y pH de la solución**

El electrolito es el encargado de suplementar el circuito electroquímico que permite las reacciones de oxidación/reducción en un sistema fotoelectrocatalítico, la presencia de un electrolito aumenta la conductividad de la solución acuosa, lo cual influye en la transferencia iónica, la reducción de pérdidas de energía a causa de caídas óhmicas en la solución y en el consumo de energía eléctrica durante el proceso; si la conductividad es muy baja la resistencia aumenta e incrementa el voltaje aplicado en el sistema (Daghrir et al., 2012; Xiang et al., 2016). Dentro de los electrolitos más usados se encuentran: sulfato de sodio (Na_2SO_4), cloruro de sodio (NaCl) y perclorato de sodio (NaClO_4); no obstante, el Na_2SO_4 ha sido el electrolito más usado ya que tiene la capacidad de mejorar la eficiencia de la fotoelectrocatalisis por la generación del ión peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), además, el

sulfato de sodio puede ser vertido a los efluentes ya que a bajas concentraciones no es tóxico (García-Segura y Brillas, 2017).

Acorde con lo anterior, en la **Tabla 2.7** se exponen algunas investigaciones relacionadas al uso de fotoelectrocatalisis en tratamiento de aguas con contaminantes, donde se describe el tipo de fotoánodo y cátodo utilizados, la molécula contaminante a tratar, condiciones de operación utilizadas y la eficiencia del tratamiento en porcentaje y el tiempo para la misma.

Tabla 2.7. *Aplicación de fotoelectrocatalisis en el tratamiento diferentes contaminantes.*

Fotoánodo / Cátodo	Método de síntesis	Contaminante	Condiciones operacionales	Porcentaje de eficiencia en tiempo	Referencia
MoS ₂ -TiO ₂ -C Fc-ErGO	Hidrotermal / Recubrimiento por inmersión	Ciprofloxacina	<ul style="list-style-type: none"> • C_i = 20 mg/L • Volumen = 1,5 L • Electrolito = Na₂SO₄ 0,05 M • Radiación = UVA (λ = 365 nm, P = 8W) • Voltaje = 1,5 V pH = 7,0 • C_i = 50 mg/L (sln. sintética) • Volumen = 400 mL 	71% en 3h	Divyapriya et al., (2022)
TiO ₂ /BDD Pt	Sol-gel / spin-coating	Glifosato	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito = Na₂SO₄ 0,05 M • Radiación = UVC (λ = 256 nm, P = 9W) • Corriente = 3 mA/cm² • pH = 4,0 • C_i = 10 mg/L • Volumen = 200 mL 	99,5% en 3h	Alulema-Pullupaxi et al., (2021)
C ₆₀ @AgCl-LDO Pt	Coprecipitación química	Bisfenol A	<ul style="list-style-type: none"> • Electrolito = NaCl 0,1 M • Radiación = Luz visible (Xe, P = 300 W) • Voltaje = 1,0 V • pH = 6,5 • C_i = 6,35 mg/L • Volumen = 50 mL • Dosis de catalizador = 0,1 g/L 	99% en 2h, 5 ciclos	Ju et al., (2021)
Esferas huecas de TiO ₂ / grafito Pt	Hidrotermal	Cr (VI) ARnD curtiembre	<ul style="list-style-type: none"> • Radiación = UV (λ = 365 nm, P = 500W) • Voltaje = 2,0 V • pH ~ 2,0 	~ 100 en 2h	Zhao et al., (2017)

Elaboración propia (2022).

2.3.2 Tratamientos de Aguas Residuales Aplicados al Cromo

Dentro de la literatura abierta, se reportan diversos métodos de tratamiento para la reducción del cromo. En la **Tabla 2.8** se ilustran algunas investigaciones de los últimos años en la reducción de cromo presente en agua, de dicha tabla se puede observar que, la mayoría de las investigaciones tienden hacia la síntesis de nuevos materiales, y hacia el uso de tratamientos como la fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis.

Tabla 2.8. Reportes de la literatura sobre reducción de cromo presente en agua.

Concentración inicial de Cr (VI)	Tipo de tratamiento	Condiciones operacionales	Porcentaje de remoción	Referencia
27,1 mg/g - adsorción 10 mg/L - fotocatalisis	Adsorción / Fotocatalisis (membrana de nylon-6@UiO-66-NH ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbente = 50 mg • Vol. adsorción = 50 mL • Vol. Fotocatalisis = 100 mL • pH - adsorción = 3,0 • pH - fotocatalisis = 6,4 • t - adsorción = 120 min • t - fotocatalisis = 150 min • Radiación = Visible (Xe) 	36% - adsorción 61% - fotocatalisis	Ji et al., (2023)
20 mg/L	Fotocatalisis heterogénea (N, S-CQDs/TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • pH = 2,0 • Temperatura = 30°C • Tiempo = 3 h • Radiación = luz visible (Xe, P = 300W) • Catalizador = 1,0 g/L • Volumen = 50 mL 	~ 100	Chang et al., (2022)
10, 20, 30 y 40 mg/L	Fotocatalisis (MW-ZrT-1-NH ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizador = 15 mg • pH = 2,0 • Volumen = 50 mL • Tiempo = 60 min • Radiación = Visible (Xe, P = 300W) 	~100% - 10 mg/L 85% - 20 mg/L 75% - 30 mg/L 65% - 40 mg/L	Zhang et al., (2022)
100 mg/L	Microbiológico (<i>Enterobacter</i> sp. SL)	<ul style="list-style-type: none"> • pH = 6,0 • Temperatura = 45°C • Tiempo = 25 h • Cont. de bacteria = 5% v/v • Volumen = 250 mL 	99,91	Sun et al., (2020)
6,35 mg/L	Fotoelectrocatalisis (Esferas huecas de TiO ₂ /grafito – electrodo, Pt – Contraelectrodo)	<ul style="list-style-type: none"> • Catalizador = 0,1 g/L • pH ~ 2,0 • Volumen = 50 mL • Tiempo = 2h • Voltaje = 2,0 V • Radiación = UV (λ = 365 nm, P = 500W) 	~ 100	Zhao et al., (2017)

Elaboración propia (2022).

2.4 Oxidación Electrolítica por Plasma

La Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO, por sus siglas en inglés) conocida también como Oxidación por Microarco (MAO, por sus siglas en inglés) o como deposición por chispa anódica (ASD, por sus siglas en inglés), es una técnica asistida por plasma progresiva del anodizado convencional, donde se utilizan voltajes más altos y permiten la producción de recubrimientos de tipo cerámico a partir de óxidos sobre superficies de elementos como titanio, zinc y aluminio; esto con la finalidad de mejorar propiedades superficiales como la resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y catálisis (Pesode y Barve, 2021; Simchen et al., 2020).

Gracias a los aportes de las investigaciones realizadas por Günterschultze y Betz (1937), Ikonopisov (1975) y Bakovets et al. (1991), la Oxidación Electrolítica por Plasma tuvo sus inicios bajo esta terminología, en donde, en los años 70's la investigación sobre PEO se remontó principalmente en la URSS. No obstante, esta tecnología en los años 90's se comenzó a popularizar y las investigaciones se dirigieron hacia la comprensión del mecanismo del proceso, el recubrimiento de válvulas y a la exploración de su aplicación desde la corriente continua, alterna y modos pulsados (Parfenov et al., 2015; Lohrengel, 1993).

Dentro de la aplicabilidad del PEO, se denota el uso de sustratos de titanio en diferentes tipos de industria tales como: industria automotriz, de herramientas, ortopédica, electrónica, aeroespacial, odontológica, entre otras (**Figura 2.12**). Además, en la **Tabla 2.9** se ilustran algunos ejemplos de aplicación de PEO a nivel industrial sobre sustratos no limitados a solo titanio, donde se destacan propiedades como protección al desgaste y a la corrosión y mejoramiento de aislamiento térmico.



Figura 2.12. Aplicaciones de PEO sobre sustratos de titanio en diferentes tipos de industrias. Adaptado de Aliofkhazraei et al. (2021, p. 3).

Tabla 2.9. Ejemplos de aplicaciones de PEO sobre diferentes sustratos.

Aplicación	Sustrato
Protección contra corrosión y desgaste	Al, Mg, Ti, Zn, latón, Nb, Be, Ta, Fe/acero
Propósitos decorativos	Al, Mg
Mejora de aislamiento térmico	Al
Formación de hidroxiapatita para mejoramiento de la bioactividad	Zr, Ta, Mg, Ti
Fotoluminiscencia	HF

Tomado de Simchen et al. (2020, p. 2).

Asimismo, el proceso de PEO hace uso de una fuente de voltaje AC o DC, produciendo microdescargas de plasma sobre la superficie del material a tratar, generando un aumento en la temperatura (hasta 5000 – 7000 K) y alta presión (hasta 100 MPa) sobre los canales por donde viajan las microdescargas; como consecuencia de tan alta energía localizada, se forman capas de óxido sobre la superficie del material (Gnednikov et al., 2016).

En donde, al encender la fuente AC ó DC en el cátodo ocurre una liberación de hidrógeno gaseoso (H_{2(g)}) y el metal sufre un proceso de reducción (Catⁿ⁺ → Cat⁰), lo que hace que los cationes presentes en la solución electrolítica se vean atraídos hacia este. Por otro lado, en el ánodo hay una producción de oxígeno gaseoso a partir del ión superóxido generado durante la disociación del agua por la corriente eléctrica (O²⁻ → O₂), el metal se oxida (Me⁰ → Meⁿ⁺), y se genera el óxido metálico el cual puede tener incorporación de aniones provenientes del electrolito (Meⁿ⁺ + O₂ → MeO) (**Figura 2.13**) (Yerokhin et al., 1999).

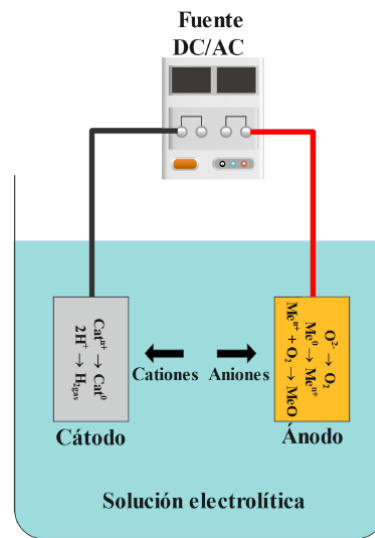


Figura 2.13. Fenómenos presentes durante la Oxidación Electrolytica por Plasma.
Adaptado de Yerokhin et al. (1999, p. 74).

Un ejemplo de tratamiento por Oxidación Electrolytica por Plasma se ilustra en la **Figura 2.14**, en la cual se puede apreciar la evolución temporal de proceso PEO sobre aleación de aluminio AZ31 (Simchen et al., 2020).

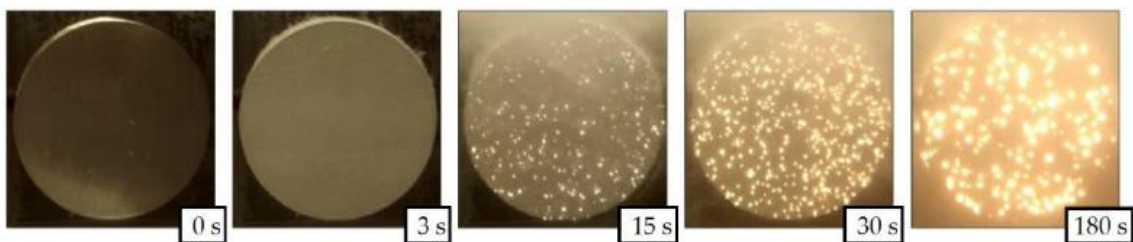


Figura 2.14. Evolución temporal de tratamiento por PEO sobre un sustrato de magnesio AZ31.
Tomado de Simchen et al. (2020, p. 4)

Según la investigación realizada por Jiang y Wang (2010), la oxidación electrolítica por plasma genera un recubrimiento cerámico con mayor espesor y con excelentes propiedades, lo que le brinda una mayor ventaja frente al uso de procesos como el anodizado convencional; dentro de las propiedades de los recubrimientos obtenidos por PEO figuran:

- Mayor resistencia al desgaste y a la corrosión, barreras térmicas y dieléctricas.
- No hay deterioro de las propiedades mecánicas del material durante el proceso.
- Se pueden tratar piezas de diversas geometrías y tamaños.
- Tiene costo de funcionamiento bajo, ya que no necesita condiciones especiales para su ejecución (vacío, atmósfera de gas, etc.).
- No se generan emisiones perjudiciales para la salud o el medio ambiente durante el proceso.

En este sentido, las propiedades de los recubrimientos obtenidos mediante Oxidación Electrolítica por Plasma tales como microestructura y composición de fase dependen de ciertos parámetros de proceso, donde según el estudio realizado por Fattah-alhosseini et al., (2020) los más representativos son:

- **Solución electrolítica:** La composición química de la solución electrolítica influye en el mecanismo durante la síntesis de los recubrimientos, una alta concentración de la solución permite una deposición rápida de compuestos electrolíticos sobre los recubrimientos (Cheng et al., 2017). Los electrolitos se pueden clasificar acorde con la capacidad de incorporar elementos en los recubrimientos como: (1) soluciones electrolíticas que permite la incorporación de oxígeno, (2) soluciones electrolíticas que permite la incorporación de aniones, (3) soluciones electrolíticas que permiten la incorporación de cationes y (4) soluciones electrolíticas que permiten la incorporación de partículas (Yerokhin et al., 1999).
- **Frecuencia:** La frecuencia es otro parámetro que tiene influencia durante la síntesis de los recubrimientos, ya que, los recubrimientos sintetizados a bajas frecuencias tienden a tener una mayor rugosidad y mayor tamaño de poro que los recubrimientos obtenidos a altas frecuencias (Wang et al., 2010) . Además, los recubrimientos obtenidos utilizando corriente alterna suelen tener mejor calidad que los obtenidos con corriente continua (S. Xin et al., 2006).

Así mismo, una densidad alta de energía por pulso genera una rugosidad superficial alta en el recubrimiento comparado con los desarrollados a frecuencias bajas, ya que a una mayor densidad de energía (frecuencias altas) se genera una fusión más intensa durante la formación

del óxido, por el contrario, una densidad baja de energía (frecuencias bajas) limita las microgrietas que se pueden producir en el recubrimiento (Bala Srinivasan et al., 2010).

- **Densidad de corriente:** la corriente total durante la síntesis mediante PEO se compone de una corriente iónica debido a la difusión de iones del electrolito en el óxido y de una corriente electrónica debido a las chispas sobre el sustrato según lo planteado en el estudio de Mortazavi et al. (2019), donde también se observó que los recubrimientos sintetizados con densidades de carga bajas, comprendidas entre 30 a 40 mA/cm², la contribución de la corriente total es principalmente corriente electrónica; para el caso de densidades de corriente medias, englobado entre 50 a 100 mA/cm², la contribución por parte de la corriente iónica aumenta, pero aún en su mayoría es corriente electrónica. Por otra parte, para densidades de corriente altas (120 a 140 mA/cm²), las cargas entre corriente iónica y corriente electrónica se equilibran. En esta misma investigación se halló que a medida que la densidad aumenta, la porosidad del recubrimiento decae por la predominancia de la corriente iónica, pero el espesor y la tasa de crecimiento del recubrimiento aumentan.

Además, según Simchen et al. (2020) cuando se aplica corriente AC o DC se suele utilizar de manera pulsante, de esta manera, se puede limitar el efecto de descargas continuas y facilitar la formación de recubrimientos que pueden alcanzar grosores de hasta cientos de micras; ya que, si el proceso PEO se realiza mediante descargas continuas, a medida que pasa el tiempo esta se vuelve más intensa, y puede llegar a deteriorar tanto el sustrato como el recubrimiento debido a la alta transferencia de energía y al calor liberado.

- **Ciclo útil:** según lo estipulado por Torres-Ceron et al. (2019), el ciclo útil se define como la proporción de tiempo en que la energía se aplica a un proceso de PEO en relación con el tiempo de síntesis total, y se define mediante la ecuación:

$$D_t = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} * 100 \quad (2.17)$$

Donde t_{on} y t_{off} es el tiempo de encendido y de apagado respectivamente para un ciclo completo. Como resultado de esta investigación se obtuvo que, al aumentar el ciclo útil de trabajo entre 1% - 50% durante la síntesis de recubrimientos de TiO₂/S, se forma un poro más grande rodeado de regiones nodulares y un aumento en la rugosidad, también se observó una amorfización de la fase anatasa para ciclos útiles altos.

Por otro lado, en la revisión realizada por Pesode y Barve (2021) , para ciclos útiles bajos se observan pequeñas cavidades por los tamaños pequeños de los canales de descarga en la superficie del sustrato. En el caso de los ciclos útiles altos se producen de descarga con alta energía, que generan óxidos fundidos y burbujas de gas sobre el sustrato que generan una morfología porosa, además, para ciclos útiles altos la corriente recorre caminos más profundos a lo largo del recubrimiento, esto se logra ya que las descargas se generan en las zonas del recubrimiento que tienen menor resistencia y como consecuencia, hay un aumento del diámetro del canal de descarga.

En función de lo planteado, uno de los componentes más importantes durante la síntesis de recubrimientos por PEO, es el sustrato, donde el titanio es uno de los metales comúnmente empleados en este proceso y destaca por su buena resistencia, baja densidad, alto punto de fusión y biocompatibilidad; de esta manera, otorgando un amplio campo de aplicaciones como se evidenció en la **Figura 2.12** (p. 46) (Stojadinović et al., 2011). Otra de las áreas donde este metal posee aplicaciones es en el tratamiento de aguas residuales, específicamente en sistemas fotoquímicos como la fotocatalisis heterogénea y la fotoelectrocatalisis, al obtenerse recubrimientos con fase fotocatalítica activa como el TiO_2 en el que ha tomado un creciente interés en el ámbito investigativo; en el que, han habido estudios en los cuales se reporta el uso de TiO_2 obtenido por PEO en aplicaciones fotocatalíticas como en la degradación de carbamazepina (Murgolo *et al.*, 2019), azul de metileno (Kim et al., 2016) y la Rodamina B (Wang et al., 2016).

3. Materiales y Métodos Experimentales

En este capítulo se describen los diferentes métodos experimentales utilizados durante el desarrollo de este trabajo de investigación, haciendo una descripción de cada uno. Estos se encuentran divididos en cuatro partes: la primera corresponde al protocolo de toma de muestra de ARnD de niquelado y cromado, en la segunda parte se realiza una descripción de la síntesis de los recubrimientos de TiO₂/Ni mediante la Oxidación Electrolítica por Plasma; en tanto, en la tercer parte se describen las técnicas de caracterización morfológicas (SEM/EDS y AFM), estructurales (XRD y Espectroscopía Raman), químicas (XPS), y ópticas (DRS) utilizadas en los recubrimientos, y, finalmente se describe la metodología empleada para la evaluación fotoelectrocatalítica de los recubrimientos en la reducción de Cr (VI), el montaje experimental utilizado, y las herramientas matemáticas empleadas en el desarrollo experimental (Diseño de experimentos Box-Benhken), y en el análisis, ajuste y optimización de los ensayos experimentales (Metodología de Superficie de Respuesta).

3.1 Plan de Muestreo del Agua Residual de Niquelado y Cromado

El plan de muestreo de agua residual de proceso de niquelado y cromado de piezas metálicas tiene como finalidad la obtención de información de parámetros fisicoquímicos para determinar el estado de las aguas que se generan luego de este proceso. La realización de este plan de muestreo es debido a que, una vez realizada la etapa de niquelado y cromado a las piezas metálicas, estas pasan a un tanque de lavado donde se puede producir aguas residuales con contenido en estos metales, los cuales se encuentran regulados por las Resolución N°0631.

Debido a lo anterior, la elaboración del plan de muestreo para la toma de muestra de agua residual proveniente del proceso de niquelado y cromado fue basado en la *Guía para el monitoreo de vertimientos, aguas superficiales y subterráneas* del IDEAM (IDEAM, 2002) y en la *Norma Técnica Colombiana NTC-ISO 5667-3 (Calidad del Agua. Muestreo. Parte 3: Directrices para la Preservación y Manejo de las Muestras)* (ICONTEC, 2004). El plan de muestreo elaborado

comprende el sitio de muestreo y tipo de muestra, medición de parámetros in-situ, toma de muestras, preservación y muestras de control

3.1.1 Sitio de Muestreo y Tipo de Muestra

La elección del sitio de muestreo y del tipo de muestra se realizó conforme con el objetivo del plan de muestreo elaborado. En este caso, el muestreo se realizó en una industria que realiza tratamiento de metales mediante galvanoplastia, ubicada en el departamento del Quindío; en este orden de ideas, la ubicación del sitio de muestreo corresponde a un vertimiento industrial, perteneciente a los puntos de descarga de las aguas de lavado de las piezas metálicas de cromado, y para el caso de niquelado, la muestra de agua residual del proceso del niquelado. Debido a la naturaleza del proceso, la descarga de las aguas de lavado se realiza cada dos meses, por lo que el tipo de muestreo, por ser en un momento determinado y tomado en un lugar representativo del proceso, es puntual.

3.1.2 Medición de Parámetros in-situ y en el Laboratorio

Ciertos parámetros fisicoquímicos se pueden ver perturbados al pasar el tiempo desde el momento en que se realiza el muestreo; por esta razón, se deben medir directamente en el punto de toma de muestra. En la **Tabla 3.1** se presentan los parámetros medidos en campo, junto con el método y el equipo utilizados; en tanto, en la **Tabla 3.2** se presentan los parámetros medidos en el laboratorio.

Además, para los parámetros fisicoquímicos de Cromo Total, Cloruros, Níquel y Sulfatos, las muestras de agua residual fueron llevadas a análisis al Laboratorio de Aguas de la Universidad Nacional de Colombia – sede Manizales, acreditado por el IDEAM en la Resolución N° 1173 del 09 de Junio de 2019. Para el caso del cromo hexavalente, se siguió el procedimiento planteado en el método 3500-Cr B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2017).

Tabla 3.1. *Parámetros fisicoquímicos medidos en campo.*

Parámetro fisicoquímico	Método APHA	Equipo
pH	4500 - H ⁺ B	pH-metro soluciones buffer KCl
Temperatura	2550 - B	Termómetro de mercurio o termómetro electrónico Agua destilada (lavado)

Adaptado de APHA et al. (2017).

Tabla 3.2. *Parámetros fisicoquímicos medidos en el laboratorio.*

Parámetro fisicoquímico	Método APHA	Equipo
Carbono Total Carbono Orgánico Total Carbono Inorgánico Total Nitrógeno Total	5310 - B	Analizador de carbono orgánico total Accesorios de inyección
Cromo (VI)	3500-Cr - B	Espectrofotómetro pH-metro
Cromo Total	3111 - D	Espectrómetro de absorción atómica Óxido Nitroso Solución estándar de Cromo
Cloruros	4500-Cl ⁻ - B	Bureta Erlenmeyer Nitrato de plata
Níquel	3111 - D	Espectrómetro de absorción atómica Óxido Nitroso Solución estándar de Níquel
Sulfatos	4500-SO ₄ ²⁻ - E	Turbidímetro
Turbidez	2130 - B	Nefelómetro
Conductividad Eléctrica	2510 - B	Conductímetro

Adaptado de APHA et al. (2017).

3.1.3 Toma de Muestras y Preservación

Durante la toma de muestras es necesario tener en cuenta el tipo de envase y la preservación idónea en función de los parámetros físicoquímicos a medir. Para ello, la guía del IDEAM propone el tipo de envase a utilizar, el volumen requerido, las condiciones de preservación y el tiempo de almacenamiento en función del parámetro a determinar, los cuales se ilustran en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. *Requerimientos para envase, preservación y almacenamiento de las muestras.*

Parámetro fisicoquímico	Tipo de envase	Volumen requerido (mL)	Condiciones de preservación	Tiempo de almacenamiento	
				Recomendado	Máximo
Carbono Orgánico Total	V(A)	100	Análisis inmediato; o refrigerar y adicionar H ₃ PO ₄ ó H ₂ SO ₄ hasta pH < 2	7 d	28 d
Cloruros	P, V	50	No requiere	28 d	28 d
Conductividad Eléctrica	P, V	500	Refrigerar	28 d	28 d
Cromo (VI)	P, V	100	Refrigerar	24 h	24 h
Metales: Cr, Ni	P(A), V(A)	200 (100 por metal)	Para metales disueltos filtrar inmediatamente, adicionar HNO ₃ hasta pH < 2	6 m	6m
pH	P, V	50	Análisis inmediato	0.25 h	0.25 h
Temperatura	P, V	50	Análisis inmediato	0.25 h	0.25 h
Sulfatos	P, V	100	Refrigerar	28 d	28 d
Turbidez	P, V	100	Analizar el mismo día; para más de 24 h refrigerar y guardar en oscuridad	24 h	48 h

P = plástico (polietileno o equivalente); V = vidrio; V(A) o P(A) = vidrio o plástico enjuagado con ácido.

Refrigerar = almacenar a 4°C en ausencia de luz.

Analizar inmediatamente = analizar lo más pronto posible después de su recolección.

Para metales disueltos las muestras deben filtrarse inmediatamente en el sitio de muestreo, antes de adicionar el ácido.

Tomado de IDEAM (2002).

3.1.4 Muestras de Control

La guía para el monitoreo de vertimientos (IDEAM, 2002), propone controles para el seguimiento analítico de las condiciones de las muestras durante la preservación, transporte y almacenamiento de estas. Los controles se toman en un porcentaje de 5 a 10% de los eventos de muestreo, estos controles corresponden a:

- **Testigo:** es una solución de concentración conocida de la especie química a analizar, preparada en el laboratorio con agua grado reactivo; su función es soportar y monitorear las condiciones de transporte, preservación y almacenamiento de las muestras.
- **Blanco:** es un sistema físico que no contiene muestra real y por consiguiente no debería contener el analito de interés, pero que debe contener todos los reactivos que se utilizan en el método de muestreo y análisis, y debe ser sometido a las mismas condiciones y al mismo

procedimiento que las muestras. La función de los blancos es demostrar que las muestras no sufrieron procesos de contaminación cruzada, ni alteraciones en el transcurso del muestreo, preservación y almacenamiento, y verifican el estado de limpieza de los envases.

- **Adicionado:** es una muestra a la cual se le ha agregado una cantidad conocida del analito de interés. Esta adición debe hacerse en la forma prevista en el diseño de las condiciones de estandarización para que sea reproducible. La función de los adicionados es demostrar que no existen interferencias de matriz o que si existen son cuantificables y que el analito no se degrada o altera significativamente durante el muestreo y transporte, entre otras características.
- **Muestra duplicada:** es una muestra de la cual dos porciones se depositan en dos botellas diferentes, con el fin de garantizar la repetibilidad y representatividad del proceso de muestreo.

Información complementaria al muestreo de ARnD de la industria del cromado se encuentra en el *Anexo A: Muestreo de ARnD de la Industria del Cromado* (p. 118).

3.2 Síntesis de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

3.2.1 Preparación de las Muestras de Ti

Para la preparación de las muestras de Ti para la síntesis mediante PEO, se siguió la metodología empleada por Torres-Ceron et al. (2019), donde utilizaron láminas de Ti de origen comercial, con certificación ASTM B265 de grado 2 y 99% de pureza, cuyas dimensiones son de 20×20×1 mm. Las láminas de Ti se pulieron utilizando papeles abrasivos (lijas) de granos de SiC entre 400 – 1200 granos para obtener una superficie de baja rugosidad; posteriormente, se limpiaron las láminas mediante baño de ultrasonido (BUEHLER ULTRAMET 2002), utilizando agua destilada e isopropanol durante 10 minutos por cada lámina, las láminas se dejaron secar a condiciones ambientales y, por último, se guardaron en papel Kimtech para evitar contaminación en la superficie.

3.2.2 Síntesis de Recubrimientos de TiO₂ mediante PEO

De igual manera, se empleó la metodología utilizada por Torres-Ceron et al. (2019) con el fin de realizar la síntesis de los recubrimientos de TiO₂/Ni mediante PEO. Para ello se empleó una fuente de alimentación conmutada (DC no regulada) con voltaje de salida de ~364 V, una frecuencia de pulso de 2000 Hz y variaciones de ciclo útil de trabajo de 2%, 10%, 30% y 50% (**Tabla 3.4**). Durante

la síntesis de los recubrimientos se empleó como solución electrolítica agua residual de proceso de niquelado de la industria galvanoplástica a una concentración de 10,0 g/L, un volumen de 400 mL, y un tiempo de síntesis de 6 minutos, bajo condiciones ambientales de temperatura y presión. La adquisición de datos de voltaje se realizó mediante un escopómetro Fluke 123/003 y los datos de corriente se adquirieron usando un multímetro UNI-T UT890C.

Tabla 3.4. Características de los ciclos útiles de trabajo en el proceso PEO.

Ciclo útil de trabajo (%)	Frecuencia 2000 Hz	t _{on} (μs)	t _{off} (μs)
2		10	490
10	Período	50	450
30	500 μs	150	350
50		250	250

Adaptado de Torres-Ceron et al. (2019).

En la **Figura 3.1** se muestra el montaje empleado en la síntesis de los recubrimientos de TiO₂/Ni por PEO. El sistema consta de: (1) Electrodo (lámina de Ti), (2) Contraelectrodo (vaso de acero quirúrgico), (3) Solución electrolítica (ARnD proceso de niquelado), (4) Sistema de enfriamiento (agua corriente), (5) Fuente conmutada DC, (6) Soporte para el electrodo. Posterior al proceso de síntesis, los recubrimientos fueron llevados a ultrasonido con agua destilada durante 20 min para su limpieza, y posteriormente se almacenaron en papel Kimtech para prevenir contaminación superficial.



Figura 3.1. Ilustración de síntesis de recubrimientos de TiO₂/Ni mediante PEO.

Elaboración propia (2022).

3.3 Técnicas de Caracterización

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El análisis de morfología y composición química elemental de los recubrimientos de TiO_2/Ni , fue realizado mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Carl Zeiss Sigma del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), adscrito a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina (**Figura 3.2**). El equipo FE-SEM está equipado con un detector de electrones secundarios para el análisis morfológico y un detector de energía dispersiva de rayos X de silicio de modelo Oxford Instruments X-act para el análisis composicional. El software *INCA suite v5.05* fue utilizado para el análisis EDS.



Figura 3.2. *Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) Carl Zeiss.*
Tomado de Carl Zeiss AG (2022).

3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Como complemento a la caracterización morfológica mediante SEM/EDS, se llevó a cabo el análisis de topografía y rugosidad de los recubrimientos de TiO_2/Ni . Para este análisis se empleó un equipo AFM Hitachi 5100N perteneciente al Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP), adscrito a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (**Figura 3.3**). Para las mediciones de los recubrimientos se utilizó una sonda AppNano de nitruro de silicio (Si_3N_4) en modo contacto, a una configuración de frecuencia de escaneo de 0,15 Hz y un área de medida de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Las mediciones de rugosidad de las micrografías se obtuvieron mediante el empleo del software libre *Gwyddion V. 2.62*.



Figura 3.3. *Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Hitachi.*
Tomado de Hitachi Ltd. (2022).

3.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La caracterización estructural de los recubrimientos de TiO₂/Ni se efectuó mediante difracción de rayos X (XRD). Para ello se utilizó un difractómetro Bruker Advance D8 del Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP), adscrito a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales (**Figura 3.4**). El equipo fue operado bajo la geometría Bragg-Brentano a 40 kV y 50 mA, equipado con una fuente de rayos X de Cu ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$). Se realizaron dos tipos de mediciones, un patrón general en un rango de 20° a 70° en 2θ , y un patrón de alta resolución en 20° a 30° en 2θ , ambas medidas con una velocidad de barrido de 0,02°/s. El análisis de los patrones de difracción de rayos X se llevó a cabo utilizando el software *DIFFRAC.EVA* (BRUKER, 2023).



Figura 3.4. *Diffractómetro de rayos X (XRD) Bruker.*
Tomado de Bruker (2022).

3.3.4 Espectroscopía Raman

Como complemento a la caracterización morfológica y estructural a los recubrimientos, se realizó análisis por espectroscopía Raman. Para este caso se utilizó un equipo LabRAM HR Evolution Horiba, del laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín (**Figura 3.5**). El equipo se encuentra equipado con un láser de 532 nm como fuente de excitación, las medidas fueron realizadas en un rango estático entre $100 - 900 \text{ cm}^{-1}$. Las mediciones se realizaron bajo una geometría de retrodispersión utilizando un objetivo de microscopio de 50x con un valor de apertura numérica de 0,75. Los espectros de punto único se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} , con un tiempo de acumulación de 10 s y una potencia del 25%. Los resultados se obtuvieron a través del software *LabSpec 6*.



Figura 3.5. Equipo espectroscopía Raman.
Tomado de Horiba Ltd. (2022).

3.3.5 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis químico de los recubrimientos de TiO_2/Ni se llevó a cabo utilizando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), para lo cual se utilizó un equipo XPS modelo K-alpha⁺ de la marca Thermo Fischer Scientific perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), adscrito a la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación (FAMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina (**Figura 3.6**). Para las mediciones se usó un tamaño de punto de $400 \mu\text{m}^2$. Inicialmente se midió el espectro de barrido amplio comprendido entre 0 - 1200 eV y un tamaño de paso de energía de 1,000 eV; seguidamente, se midieron los espectros de alta resolución para el Titanio (Ti 2p) entre 450 - 475 eV, Oxígeno (O 1s) entre 525 - 540 eV, Níquel (Ni 2p) entre 845 - 882 eV y azufre (S 2p) entre 160 - 173 eV, para todas las mediciones se empleó un tamaño de paso de 0,100 eV. Finalmente, para la deconvolución de los

espectros de alta resolución se realizó la calibración con el carbono a 284,8 eV y mediante el software *Thermo Advantage V5.9922*, y los datos obtenidos fueron comparados con la base de datos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés) (Naumkin et al., 2012).



Figura 3.6. *Espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) Thermo Fischer Scientific.*
Tomado de Thermo Fischer Scientific Inc. (2022).

3.3.6 Espectroscopía UV-VIS por Reflectancia Difusa (DRS)

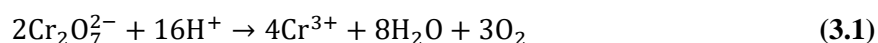
La caracterización óptica de los recubrimientos de TiO_2/Ni se aplicó mediante el análisis de ancho de banda de energía prohibida a los recubrimientos. Para tal análisis se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 equipado con una esfera integradora ISR-2600 del Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) (**Figura 3.7**). Los espectros de reflectancia difusa se realizaron en un rango de 200 a 850 nm con una resolución de 0,2 nm.



Figura 3.7. *Espectrofotómetro UV-Vis (DRS) Shimadzu.*
Tomado de Shimadzu Corp. (2022).

3.4 Ensayos de Fotoelectrocatalisis para la Reducción de Cr (VI)

La actividad fotoelectrocatalítica para la reducción de Cr (VI) presente en ARnD de la industria del cromado fue evaluada utilizando los recubrimientos de TiO₂/Ni como electrodo y una lámina de Ti como contraelectrodo, la separación electrodo-contraelectrodo fue de 1 cm. Como fuente de radiación para irradiar los recubrimientos de TiO₂/Ni se utilizó una lámpara tipo LED de 50 W de potencia eléctrica, longitud de onda de emisión de 367 nm medidos mediante Espectroscopía Óptica de Emisión (OES) e intensidad de luz incidente de 103 Lumen determinados mediante un luxómetro AEMC Modelo CA813. Las pruebas fotoelectrocatalíticas fueron realizadas en un reactor tipo Batch de 60 mL de capacidad bajo una agitación constante de 160 RPM, ubicado dentro de una cámara cuyo interior fue recubierto con polipropileno bioorientado metalizado (BOOP) para conservar la radiación emitida por la lámpara al interior de la cámara de fotoelectrocatalisis, para aumentar la conductividad del medio se empleó Na₂SO₄ y como fuente de tensión se utilizó una fuente de poder DC de precisión BK modelo 9110. La distancia entre la lámpara y el reactor fue aproximadamente de 5 - 7 cm. El volumen de la muestra de ARnD fue de 50 mL, y el pH del medio fue ajustado a un valor de 2,0 utilizando H₃PO₄ concentrado, esto debido a que en este tipo de medio se favorece la reducción de Cr (VI) a Cr (III) según lo indicado por Litter (2015) en la Ecuación (3.1):



El seguimiento a la reducción de Cr (VI) se realizó utilizando el método estándar 3500 - Cr B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2017), en este método se realiza la cuantificación de Cr (VI) mediante colorimetría por su reacción con la 1,5-difenilcarbazida (C₁₃H₁₄N₄O) en medio ácido, donde se forma la Difenilcarbazona (**Figura 3.8**), un complejo violeta cuya intensidad depende de la concentración de Cr (VI) presente. Para más información sobre el método empleado en la cuantificación de Cr (VI) ver el **Anexo B: Curva de Calibración para la Medición de Cr (VI)** (p. 124).

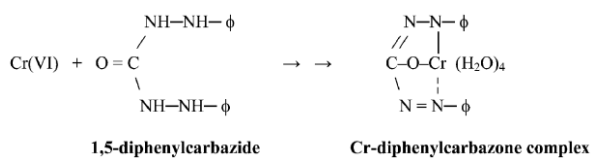


Figura 3.8. Cuantificación de Cr (VI) por reacción con el acomplejante 1,5-Difenilcarbazida. Tomado de Ashley et al. (2003).

Para la medición del Cr (VI) se utilizó un espectrofotómetro UV/VIS Thermo Scientific Modelo Genesys 150 configurado a lectura de absorbancia a 540 nm, y la cuantificación de la reducción de Cr (VI) se realizó por medio de la Ecuación (3.2):

$$\% \text{ Reducción Cr(VI)} = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (3.2)$$

Donde:

C₀: Concentración inicial de Cr (VI),

C: Concentración final de Cr (VI).

Para implementar los ensayos de fotoelectrocatalisis, se utilizaron las configuraciones mostradas en la **Figura 3.9 a)** y **Figura 3.9 b)**, respectivamente.

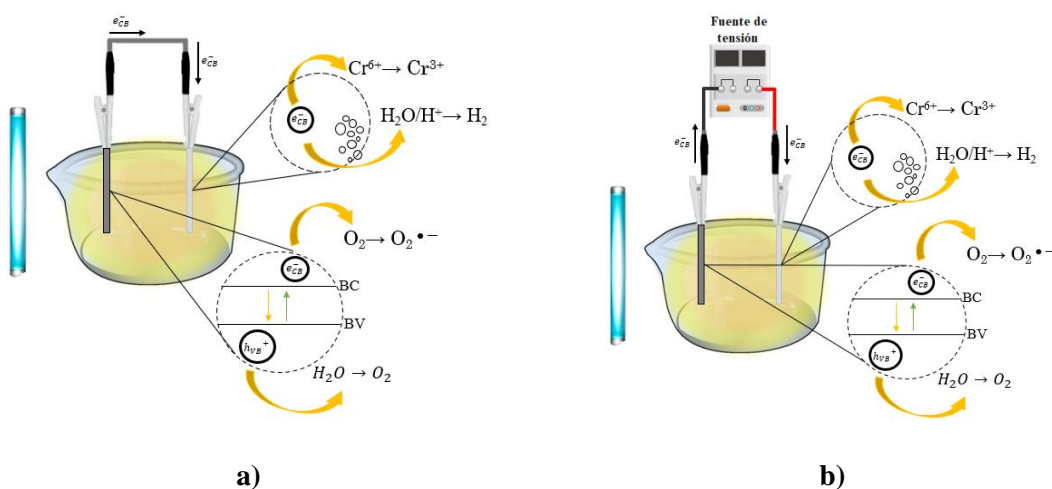


Figura 3.9. Sistema implementado para fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI).

a) Sin voltaje externo aplicado, **b)** Con voltaje externo aplicado.

Elaboración propia (2022).

Inicialmente se conectó el recubrimiento de TiO₂/Ni (fotoánodo) con una lámina de Ti (cátodo) sin aplicar voltaje externo, donde el trabajo ejercido viene dado desde el interior del sistema, esto es, los electrones se transportan desde el fotoánodo hacia el cátodo sin la ayuda de un agente externo (Ver **Figura 2.9**, p. 38); posteriormente, se acopló una fuente de tensión para acelerar los electrones desde el fotoánodo hacia el cátodo, y de esta manera, mejorar la eficiencia del sistema de fotoelectrorreducción de Cr (VI).

3.4.1 Método de Superficie de Respuesta – Diseño Box-Behnken

La metodología de superficie de respuesta ó RMS (por sus siglas en inglés), es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que permite realizar el modelamiento y análisis de problemas donde la respuesta de interés está influenciada por muchas variables y se pretende encontrar las condiciones óptimas de dicha respuesta (Montgomery, 2012, p. 478). Conforme al grado del modelo que se quiere utilizar, la metodología de superficie de respuesta se puede clasificar en dos tipos de diseño acorde con Gutiérrez y de la Vara (2012, p. 368):

- **Diseños de primer orden:** Son diseños experimentales en los que sólo los efectos principales de las variables de proceso son los importantes y no se tienen en cuenta los efectos de interacción. Entre este tipo de diseño se encuentran: diseños factoriales 2^k , diseños factoriales fraccionados 2^{k-p} , diseño de Plackett-Burman y diseño simplex.
- **Diseños de segundo orden:** Son diseños experimentales que permiten no solo estudiar efectos lineales y de interacción, si no también efectos cuadráticos, por lo que se puede emplear en regiones experimentales complejas. Los principales diseños de segundo orden son: diseño de Box-Behnken y el diseño central compuesto.
 - **Diseño de Box-Behnken:** Este diseño experimental se suele utilizar en el caso cuando se disponen de 2 o más variables de proceso, suele ser eficaz en cuanto al número de corridas experimentales, y no incluye como tratamientos a los vértices de la región experimental. En la **Figura 3.10** se muestra la representación de un diseño de Box-Behnken para tres factores.

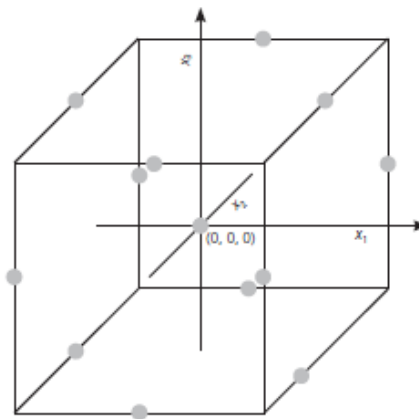


Figura 3.10. Representación del diseño Box-Behnken para tres factores.
Tomado de Gutiérrez y de la Vara Salazar (2012, p. 371).

- **Diseño de composición central:** El diseño de composición central (DCC) suele ser empleado durante la etapa de búsqueda de segundo orden debido a su flexibilidad. Este diseño se puede construir a partir de un diseño factorial de 2^k añadiendo puntos sobre los ejes y al centro del diseño. En la **Figura 3.11** se muestra la representación de un diseño de Box-Behnken para tres factores.

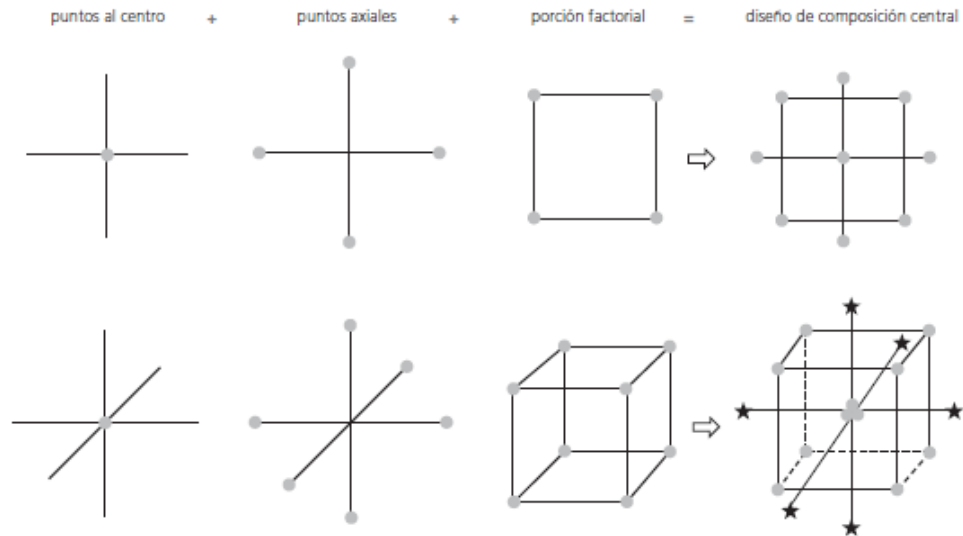


Figura 3.11. Esquema de un diseño de composición central para $k = 2$ y 3 factores.
Tomado de Gutiérrez y de la Vara (2012, p.372).

Ahora queda el interrogante, ¿cuál tipo de diseño de superficie de segundo orden seleccionar?. Para responder a esta pregunta se debe de tener en cuenta 3 criterios:

1. Que el diseño tenga un mínimo de tratamientos y permita estimar todos los parámetros del modelo de segundo orden completo.
2. Que el diseño sea flexible, en el sentido de que se pueda construir a partir de diseños de primer orden.
3. Que tenga buenas propiedades de ortogonalidad y rotabilidad.

Basado en lo anteriormente mencionado, en el presente trabajo de investigación se seleccionó un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, esto debido a su eficiencia en el número de corridas experimentales (15), y que debido a su rotabilidad, permite que el mejor tratamiento (“punto óptimo”) se encuentre dentro de la región experimental delimitada. Las variables de respuesta para

el diseño experimental se seleccionaron con base en los resultados obtenidos de los estudios preliminares mostrados en la sección 4.7.2.

3.5 Software: Origin y Design-Expert

A continuación, se describirán los diferentes softwares utilizados durante el presente trabajo de investigación, los cuales se emplearon para graficar y analizar los resultados la síntesis de los recubrimientos, resultados de las diferentes técnicas de caracterización y los resultados de los experimentos de fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI):

- Origin es un software de análisis y gráficos de datos. Dentro de las funciones de este, se encuentran herramientas de análisis avanzadas y aplicaciones para ajustes de picos, ajustes de superficies, estadísticas y procesamiento de señales (OriginLab Corp., 2023).
- Design-Expert es un paquete de software estadístico dedicado específicamente para realizar diseños experimentales. El programa puede realizar pruebas comparativas, caracterización, optimización, diseño de parámetros robustos y diseños combinados; además, ofrece una amplia gama de técnicas analíticas y gráficas para el ajuste e interpretación de modelos, los cuales incluyen visualización de datos, análisis y gráficas estadísticas, modelos de regresión, ANOVA, superficies de contorno y de respuesta (StatEase, 2023).

En ambos casos, se emplearon versiones de prueba del software para realizar las gráficas y análisis respectivos.

4. Resultados y Análisis

En el presente capítulo se presentan los resultados y análisis de cada una de las etapas descritas en el Capítulo 3: Materiales y Métodos Experimentales. En primer lugar, se discutió la formación de los recubrimientos de TiO_2/Ni mediante PEO, se muestra la caracterización fisicoquímica de la solución electrolítica (ARnD níquelado) y las etapas del PEO en el comportamiento de corriente vs tiempo variando el ciclo útil de trabajo. Posteriormente, se ilustran los resultados y los análisis de las caracterizaciones de los recubrimientos mediante las técnicas SEM/EDS, AFM, XRD, Raman, XPS y DRS; en estos se puede observar el efecto de la variación de ciclo útil de trabajo, ya que al aumentarlo, se incrementa la proporción de Ni en los recubrimientos (SEM/EDS), la rugosidad aumenta (AFM), se observa la presencia de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 (Raman), se produce una variación en la proporción de las fases y se presencian fases de NiO y NiTiO_3 (XRD y XPS), y corrimiento en la absorción óptica de los recubrimientos hacia la región visible del espectro electromagnético (DRS).

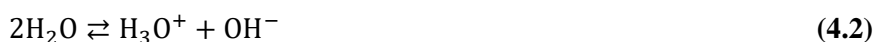
Después, se exponen y discuten los resultados de la evaluación de los recubrimientos de TiO_2/Ni en la fotoelectrorreducción de Cr (VI), en los que en primer lugar se realizó una caracterización fisicoquímica del estado del ARnD de la industria del cromado; posterior a ello, se muestran los resultados de los ensayos preliminares de los cuales se seleccionaron las variables de procesos y sus límites para la implementación de un diseño experimental Box-Benhken, y se eligieron los recubrimientos de TiO_2/Ni a ciclos útiles de 2% y 50% como fotocatalizadores para llevar a cabo los ensayos, esto debido a las diferencias entre ambos materiales obtenidas mediante la caracterización de los mismos. Finalmente, se presenta la validación, optimización del diseño obtenido, cinética de reacción, estudio de ciclos de uso y estudio superficial mediante XPS, para el recubrimiento a ciclo útil de trabajo de 2%, puesto que, durante los ensayos y el diseño experimental, este recubrimiento presentó la mayor eficiencia en la reducción de Cr (VI).

4.1 Síntesis de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

Durante el proceso de Oxidación Electrolítica por Plasma, se llevan a cabo diversas reacciones químicas a nivel electrolito-ánodo que permiten la formación de las capas de óxido. Como consecuencia de la corriente eléctrica en forma de pulsos de corta duración proporcionados por la variación del ciclo útil de trabajo, que generan descargas de alta energía sobre la superficie del ánodo (sustrato de Ti), se generan iones de Ti⁴⁺ (ácido de Lewis) como se muestra en la Ecuación (4.1) (Adeleke et al., 2018).



Además, el agua presente en la solución electrolítica tiende a disociarse produciendo iones OH⁻ (Ecuación (4.2)) y estos a su vez, al interactuar con Ti⁴⁺ forman TiO₂ (Ecuación (4.3)) (Fattah-alhosseini, Molaei, et al., 2020).



Adicionalmente, en la solución electrolítica se encuentran iones que también pueden generar interacciones durante el proceso de PEO. En ese sentido, en la **Tabla 4.1** se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del agua residual del proceso de niquelado, la cual fue empleada como aportadora de iones a los recubrimientos, así, en este trabajo de investigación, se utilizó esta agua residual como solución electrolítica durante el proceso de PEO para la incorporación de Ni en los recubrimientos.

Tabla 4.1. Caracterización fisicoquímica del agua residual de niquelado.

Parámetro	Unidades	Valor
pH	Unidades de pH	6,07 ± 0,01
Temperatura	°C	22,1 ± 0,1
Níquel	mg/L	73300 ± 0,07
Cloruros	mg Cl ⁻ /L	16300 ± 0,58
Sulfatos	mg SO ₄ ²⁻ /L	84500

Elaboración propia (2022).

Para llevar a cabo la síntesis de los recubrimientos, el agua fue ajustada a una concentración de níquel de 10,0 g/L, esto en concordancia con lo reportado en literatura encaminado hacia la síntesis de TiO₂ dopado con Ni mediante PEO (Stojadinović et al., 2022; Yao et al., 2010).

Por otro lado, en la **Figura 4.1** se presenta la variación de la corriente en función de tiempo durante del proceso PEO, en la que se evidencia que a mayor ciclo útil la corriente pico aumenta, esto como consecuencia de que a mayor ciclo útil, es mayor el tiempo de activación t_{on} de la fuente (**Tabla 3.4**, p.56); también se realizó un control mediante una lámina de titanio donde la solución electrolítica fue agua desionizada y en la que se observa que no hubo variación de corriente en el proceso. Adicionalmente, se pueden observar tres etapas de oxidación (I-III):

- En la primera etapa de oxidación (I), se observa un incremento lineal de la corriente hasta alcanzar el valor de ruptura dieléctrica, que es el valor de voltaje en el cual aparecen microdescargas distribuidas uniformemente sobre la superficie de la muestra y depende de la composición de la solución electrolítica. En esta etapa ocurre la formación de una capa muy fina de óxido (barrera aislante) y como consecuencia el Ti pierde su brillo (Liang et al., 2007).
- En la segunda etapa de oxidación (II), la densidad de corriente disminuyó rápidamente y luego lentamente, esto debido al crecimiento del recubrimiento sobre el sustrato, en esta etapa las descargas de chispa son estables y duraderas (Fattah-alhosseini et al., 2020; Wang et al., 2019).
- En la tercera etapa de oxidación (III), la corriente tendió a ser más estable y hay una transición de microchispas pequeñas y densas a microchispas más grandes y menos densas de larga duración, también su color varía de amarillo a anaranjado (Fattah-alhosseini et al., 2020; Liang et al., 2007).

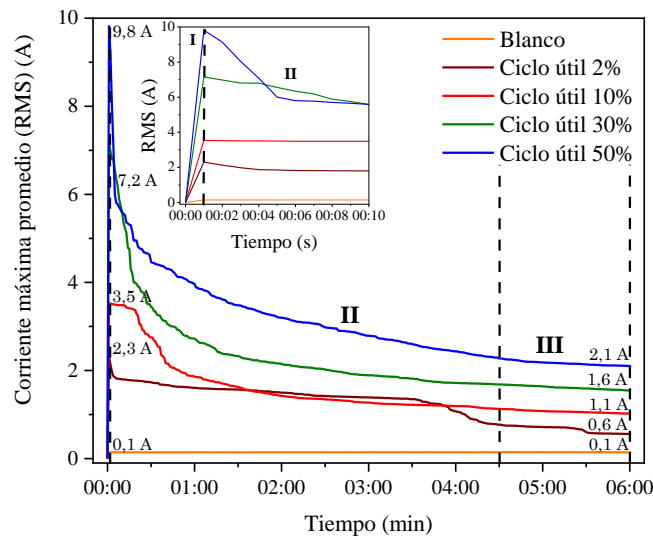


Figura 4.1. Comportamiento de la corriente en función del tiempo durante el proceso PEO. Elaboración propia (2022).

Adicionalmente, en la **Figura 4.2** se ilustra el comportamiento de la potencia eléctrica consumida al momento de la ruptura dieléctrica y en la estabilización del sistema, en función del ciclo útil. En todos los casos se evidencia una disminución de la potencia eléctrica consumida comprendida entre el 70 – 80% una vez se llega al valor de ruptura dieléctrica en cada ciclo útil, incluso para el ciclo útil más alto (50%), dónde se evidenció una caída de potencial de 78,9% pasando de consumir 2975,2 W al momento de ruptura dieléctrica, a 627,1 W cuando el sistema alcanza su estabilización.

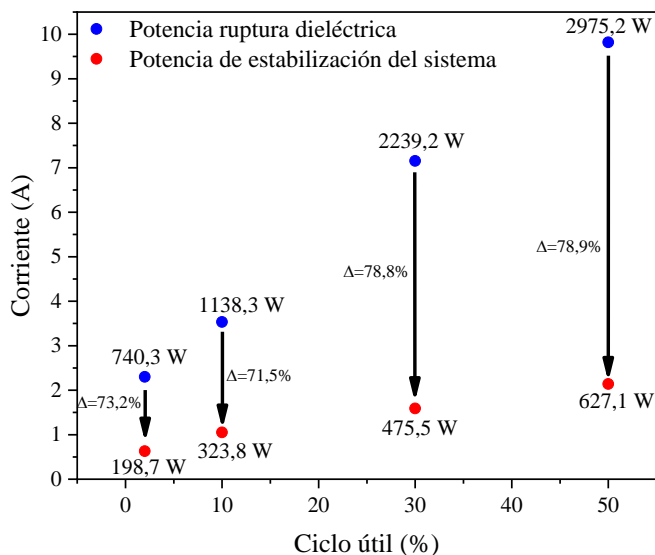


Figura 4.2. Comportamiento de la potencia eléctrica durante el proceso PEO. Elaboración propia (2022).

4.2 Análisis Morfológico y de Rugosidad de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

Las micrografías obtenidas mediante SEM de los recubrimientos de TiO₂/Ni, se muestran en la **Figura 4.3**, allí se observa la modificación superficial luego de aplicado el PEO en función del ciclo útil de trabajo. En la **Figura 4.3 a)** se observa la morfología superficial del sustrato de Ti, donde se detalla el proceso de pulido mecánico de las muestras (estructuras verticales); por su parte, en las **Figura 4.3 b)**, **Figura 4.3 c)**, **Figura 4.3 d)** y **Figura 4.3 e)** se presentan las micrografías para los ciclos útiles de trabajo de 2%, 10%, 30% y 50% respectivamente. Para el recubrimiento a ciclo útil de 2% (**Figuras 4.3 b)**) se visualizan microcavidades y pequeñas fracturas como consecuencia de los canales de descarga producidos por los pulsos energéticos de la fuente que proporciona la formación de poros (Zhang et al., 2012).

Al aumentar el ciclo útil de trabajo aumenta la corriente entregada por la fuente, esto ocasiona que el recorrido de la corriente sea más profundo a lo largo del recubrimiento y produzca más canales de descarga y de mayor diámetro, que al final genera poros de mayor tamaño y mayor cantidad de fracturas como se observan en las **Figuras 4.3 c)** y **d)** (Stojadinovic et al., 2010); para el ciclo útil de 50% (**Figuras 4.3 e)**) la densidad de corriente es tan alta que ocasiona múltiples fracturas en la superficie del recubrimiento, además, se puede observar la presencia de poros de menor tamaño atribuidos a rupturas de microplasma durante la etapa final del proceso PEO (Rakoch et al., 2006).

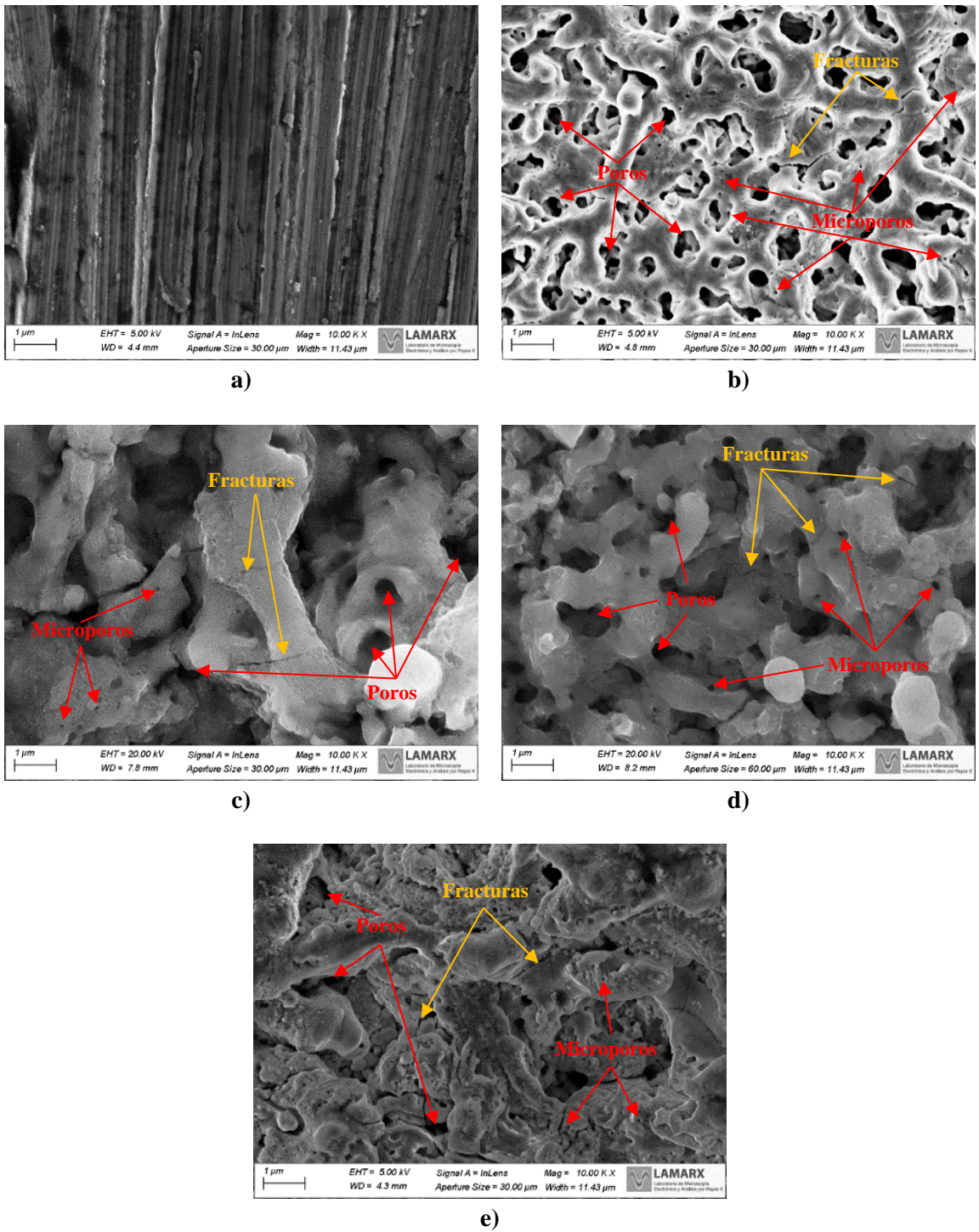


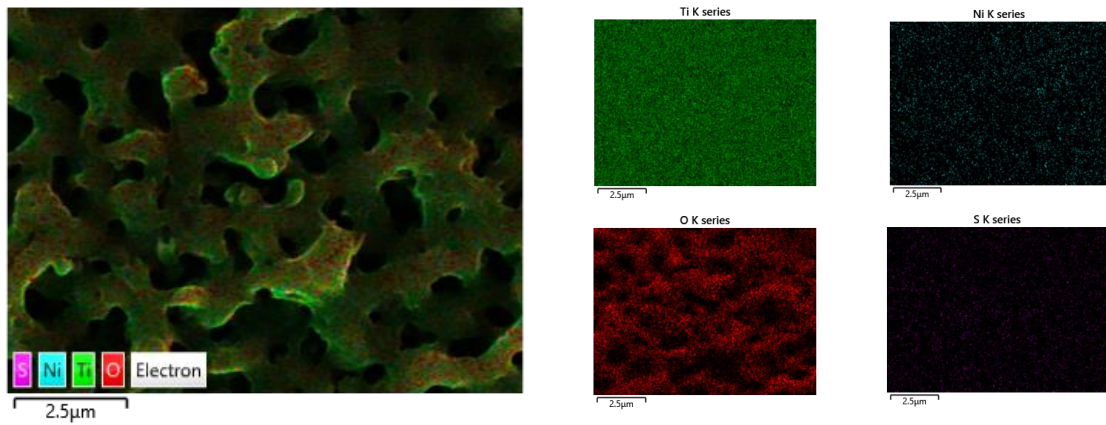
Figura 4.3. Morfología superficial de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.

a) Sustrato Ti, b) 2%, c) 10%, d) 30%, e) 50%.

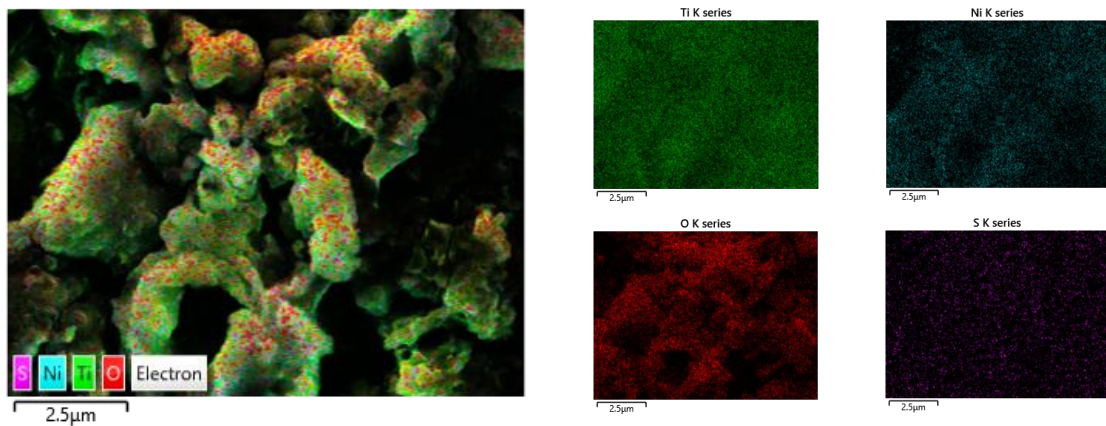
Elaboración propia (2022).

Adicionalmente, en la **Figuras 4.4 a) y b)** se ilustran los análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) obtenidos para los recubrimientos de TiO_2/Ni de 2% y 50% de ciclo útil respectivamente. En los mismos se puede visualizar los mapeos químicos para los ambientes de Titanio (Ti), Níquel (Ni), Oxígeno (O) y Azufre (S), donde el Ti y el O son los principales compuestos de los recubrimientos, y el Ni y S son elementos presentes en el ARnD de niquelado utilizada para la síntesis de los recubrimientos y cuya distribución se encuentra de manera uniforme para ambos ciclos útiles.

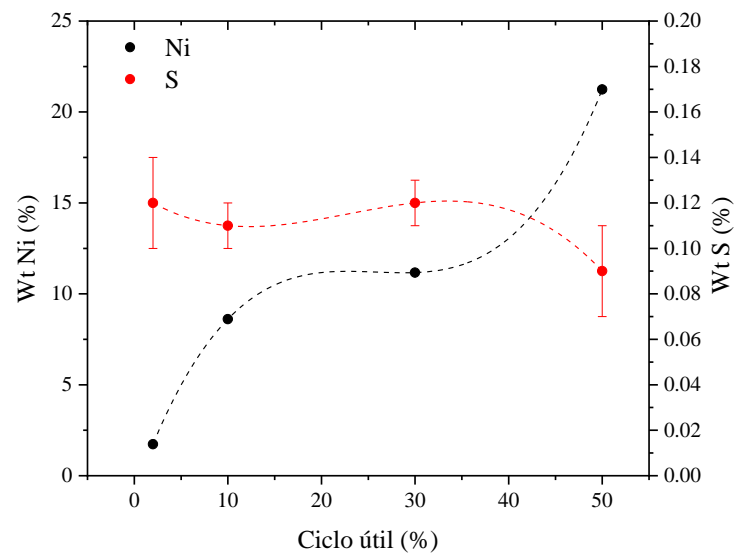
Además, en la **Figura 4.4 c)** se muestra el porcentaje de distribución en peso de los elementos de Ni y S para los diferentes ciclos útiles de los recubrimientos de TiO_2/Ni . En el caso del azufre, se evidencia que este tiende a permanecer constante en todos los ciclos útiles, teniendo una variación desde 0,12% en peso en el ciclo útil de 2% a 0,09% en peso en el ciclo útil de 50%, mientras que el níquel tiende a incrementar a medida que aumenta el ciclo útil pasando de 1,73% en peso en el ciclo útil de 2% a 21,24% en peso en el ciclo útil de 50%; este comportamiento se atribuye principalmente a la energía suministrada por los pulsos eléctricos en los ciclos útiles en un instante específico, donde al ser mayor el pulso (mayor ciclo útil) se tienen mayores densidades de corriente y temperatura, y estos a su vez conllevan a un incremento en la reactividad de las especies químicas en la superficie del sustrato, en el que para este caso se presenta mayor reactividad con el Ni que con el S (Torres-Ceron et al., 2019). Dicho lo anterior, se corrobora de la incorporación de iones de Ni y S en los recubrimientos de TiO_2 , no obstante, mediante este análisis no es posible identificar las especies generadas durante el proceso de PEO, para lo cual se realizaron análisis de XPS (ver sección 4.4, p. 79).



a)



b)



c)

Figura 4.4. Imágenes EDS de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.
 a) Ciclo útil 2%, b) Ciclo útil 50%, c) Distribución en peso de Ni y S en los recubrimientos.
 Elaboración propia (2022).

Asimismo, como complemento a la caracterización realizada mediante SEM, se realizó análisis utilizando AFM para observar la morfología y rugosidad superficial de los recubrimientos de TiO_2/Ni (Ver **Figura 4.5 a) – e)**). Inicialmente, se realizó medición de rugosidad al sustrato de Ti y se estimó en un valor de $104,5 \pm 25,74$ nm; luego se llevó a cabo para los recubrimientos de cada ciclo útil, donde para el ciclo útil de 2% se estimó una rugosidad de $214,2 \pm 69,44$ nm, para el ciclo útil de 10% en $293,7 \pm 48,46$ nm, para el ciclo útil de 30% en $333,8 \pm 75,48$ nm y para el ciclo útil de 50% en $574,5 \pm 108$ nm.

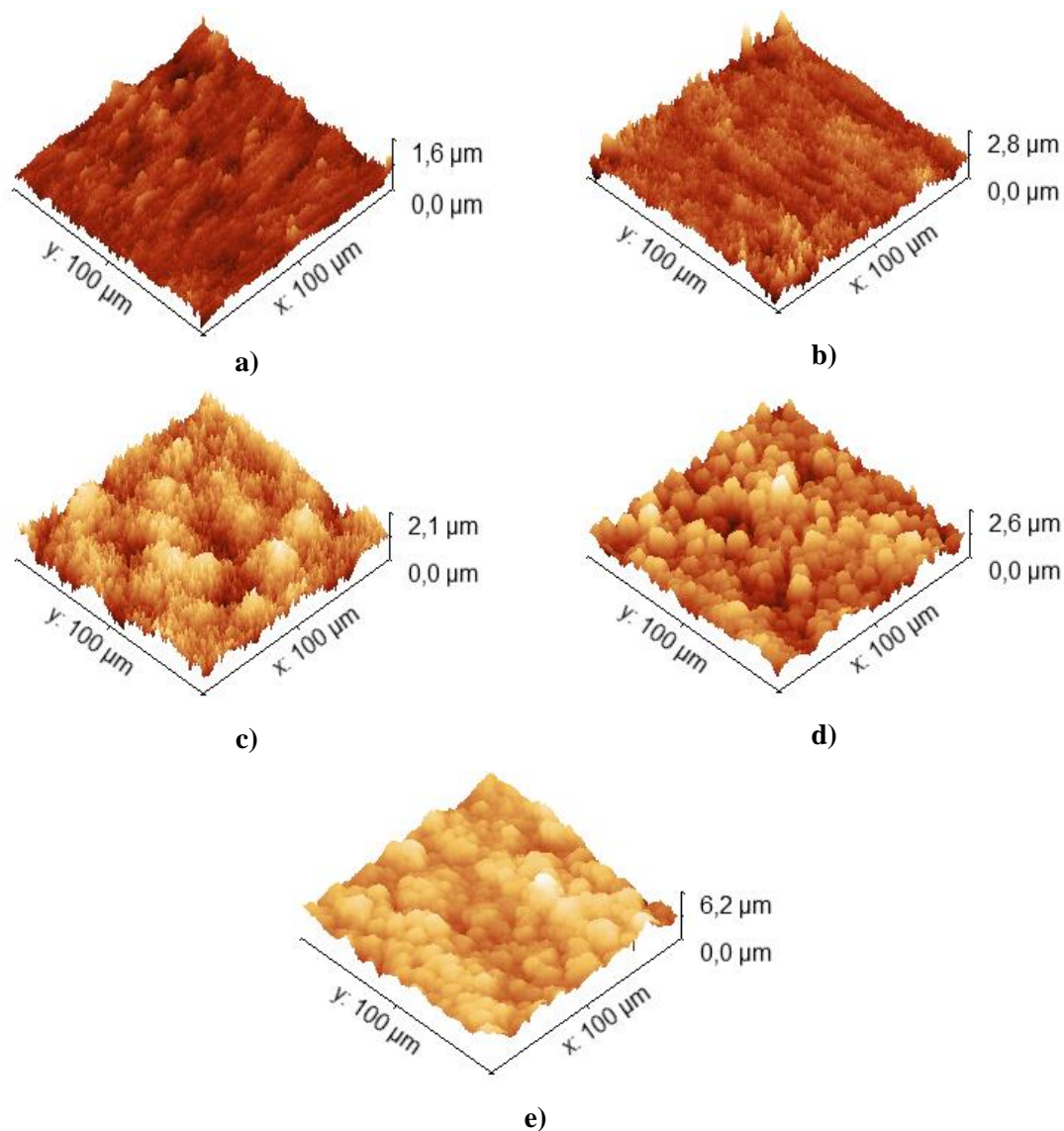


Figura 4.5. Topografía de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.

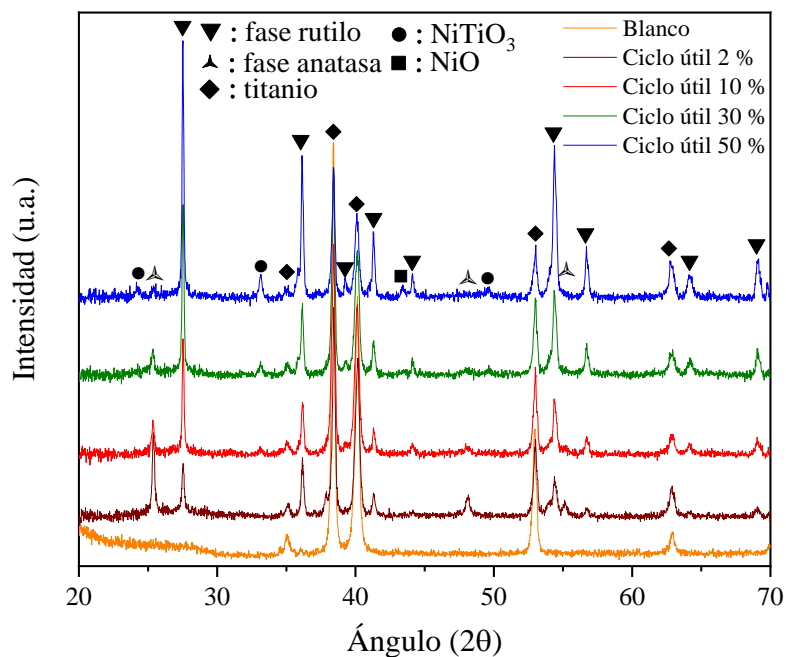
a) Sustrato Ti, b) 2%, c) 10%, d) 30%, e) 50%.

Elaboración propia (2022).

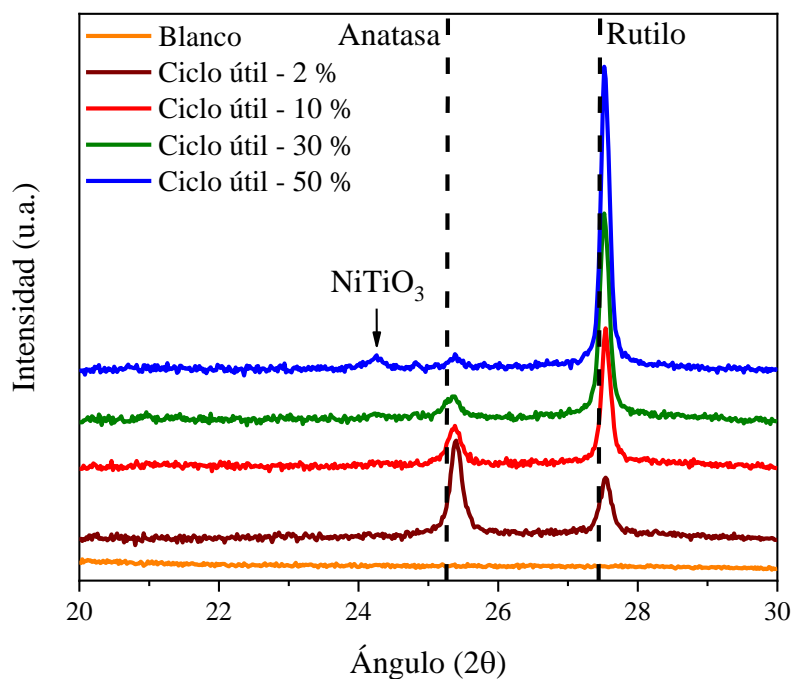
Adicionalmente, en las micrografías se puede observar la morfología de los recubrimientos, en la que se evidencia una disminución en la densidad de microcavidades al aumentar el ciclo útil de trabajo; esto como consecuencia de que, al incrementar el ciclo útil, existe una mayor generación de descargas producidas sobre el sustrato debido al tiempo de activación (t_{on}) de la fuente, que inciden directamente en el aumento de la rugosidad (Zhang et al., 2018); este comportamiento ha sido reportado en investigaciones previas (Torres-Ceron et al., 2019).

4.3 Análisis Estructural de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los recubrimientos de TiO₂/Ni sintetizados mediante PEO se ilustran en la **Figura 4.6 a)**, en los mismos se encuentran las mediciones realizadas a un blanco correspondiente a un sustrato de Ti preparado para PEO, y las mediciones de los ciclos útiles de 2%, 10%, 30% y 50%. Para el sustrato de Ti (línea naranja), se encuentran picos de difracción a 35,04°, 38,40°, 40,10°, 53,03° y 62,93° que corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102) y (110) de Ti puro (JCPDS N° 44-1294). En cada ciclo útil se observaron nuevos picos de difracción luego del tratamiento mediante PEO, lo que sugiere que durante dicho tratamiento se oxida parte del sustrato de Ti produciendo fases de rutilo y anatasa, entre ellos figuran los picos a 25,38° (101), 48,13° (200) y 55,20° (211) correspondientes a la fase anatasa del TiO₂ (JCPDS N° 21-1272) y, los picos a 27,52° (110), 36,13° (101), 39,24° (200), 41,30° (111), 44,12° (210), 54,36° (211), 56,70° (220), 64,11° (310) y 69,10° (301) pertenecientes a la fase rutilo del TiO₂ (JCPDS N° 21-1276). Además, se encontraron picos de difracción a 24,18° (012), 33,14° (104) y a 49,50° (024) correspondientes posiblemente al compuesto NiTiO₃ (JCPDS N° 33-0960), y picos a 43,30° (012) correspondientes al compuesto NiO (JCPDS N° 44-1159).



a)



b)

Figura 4.6. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.

a) A diferentes ciclos útiles, b) Patrones de alta resolución comprendidos entre 20° - 30° en 2θ .

Elaboración propia (2022).

Por otro parte, en la **Figura 4.6 b)** se muestran los patrones de rayos X de alta resolución para el blanco (sustrato de Ti) y para todos los ciclos útiles entre 20° y 30°, donde se encuentran los ángulos característicos de las fases anatasa (25,28° (101)) y rutilo (27,45° (110)) del TiO₂. De estos resultados se observó que el blanco no presentó ningún pico de difracción mientras que para las demás muestras se evidenciaron las fases anatasa y rutilo, y además, una dependencia de estas fases con el ciclo útil de trabajo; en donde a mayor ciclo útil, la fase anatasa se reduce y la fase rutilo aumenta, esto como consecuencia de la energía suministrada a medida que el ciclo útil de trabajo aumenta, y a su vez la temperatura de procesamiento, donde se ve favorecido la formación de la fase rutilo (Aliasghari et al., 2014). En ese sentido, con los patrones de rayos X de alta resolución de la **Figura 4.6 b)** y con las ecuaciones de Spurr y Myers (Ecuaciones (4.4) y (4.5)) (Spurr y Myers, 1957), se cuantificaron las fases cristalinas de anatasa y rutilo para cada ciclo útil de trabajo, cuyos resultados se muestran en la **Tabla 4.2**.

$$X_A = \frac{1}{1 + 1,26 \frac{I_R}{I_A}} \quad (4.4)$$

$$X_R = 1 - X_A \quad (4.5)$$

Donde X_A y X_R son las fracciones de peso de anatasa y rutilo respectivamente, ambas expresadas en %. I_R (27,52°) es la intensidad relativa de la fase de rutilo e I_A (25,38°) es la intensidad relativa de la fase anatasa, obtenidas del patrón de difracción de rayos X de alta resolución.

Tabla 4.2. Fracciones de anatasa y rutilo en los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos mediante PEO a diferentes ciclos útiles.

Fracción de fase	Ángulo (2θ)	Ciclo útil de trabajo			
		2%	10%	30%	50%
X _A	25,38°	56,07±0,81	19,02±0,94	8,40±2,79	3,89±2,15
X _R	27,52°	43,93±0,81	80,98±0,94	91,60±2,79	96,11±2,15

Elaboración propia (2022).

Teniendo en cuenta los resultados de XRD, donde se evidencia la formación de las fases cristalinas anatasa y rutilo del TiO₂ y de fases de Ni, se procedió a corroborar esta caracterización con medidas de Microscopía Raman a las muestras obtenidas a 2% y 50% como se muestra en la **Figuras 4.7 a), b)** respectivamente. En el recubrimiento de ciclo útil de 2% se pueden visualizar modos vibracionales de tipo E_g a 143 cm⁻¹ (Mosquera et al., 2016), 196 cm⁻¹ (Wypych et al., 2014) y 636 cm⁻¹

(Mosquera et al., 2016), también se observan modos vibracionales de tipo B_{1g} a 394 cm^{-1} (Mosquera et al., 2016) y A_{1g} a 514 cm^{-1} (Wypych et al., 2014); donde todos estos modos vibracionales son característicos de la fase anatasa del TiO_2 . Adicionalmente, se presentaron modos vibracionales de tipo E_g a 442 cm^{-1} y A_{1g} a 608 cm^{-1} característicos de la fase rutilo del TiO_2 (Mosquera et al., 2016).

Por otra parte, en el recubrimiento de ciclo útil de trabajo de 50% se pueden observar modos vibracionales de tipo B_{1g} a 144 cm^{-1} (Swamy et al., 2006), E_g a 445 cm^{-1} y A_{1g} a 609 cm^{-1} (Mosquera et al., 2016) correspondientes a la fase rutilo de TiO_2 ; asimismo, se presentaron modos vibracionales de tipo E_g a 289 cm^{-1} de las vibraciones de los átomos de Ni y Ti del NiTiO_3 , a 703 cm^{-1} de los estiramientos simétricos de los octaedros de TiO_6 (Chellasamy y Thangadurai, 2017) y a 358 cm^{-1} también de tipo E_g correspondiente al NiTiO_3 (Zeng et al., 2022). Además, se encontraron modos vibracionales a 745 cm^{-1} del modo transversal óptico de segundo orden del Ni-O (Sekar et al., 2020) y a 573 cm^{-1} del enlace Ti-O (Hardcastle, 2011), y un modo vibracional a 214 cm^{-1} que surge de los procesos de dispersión de multifonones (Hase et al., 2022). De este modo, se presentó correlación con los resultados obtenidos por difracción de rayos X donde también se encontraron las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , y algunas características del NiTiO_3 y NiO.

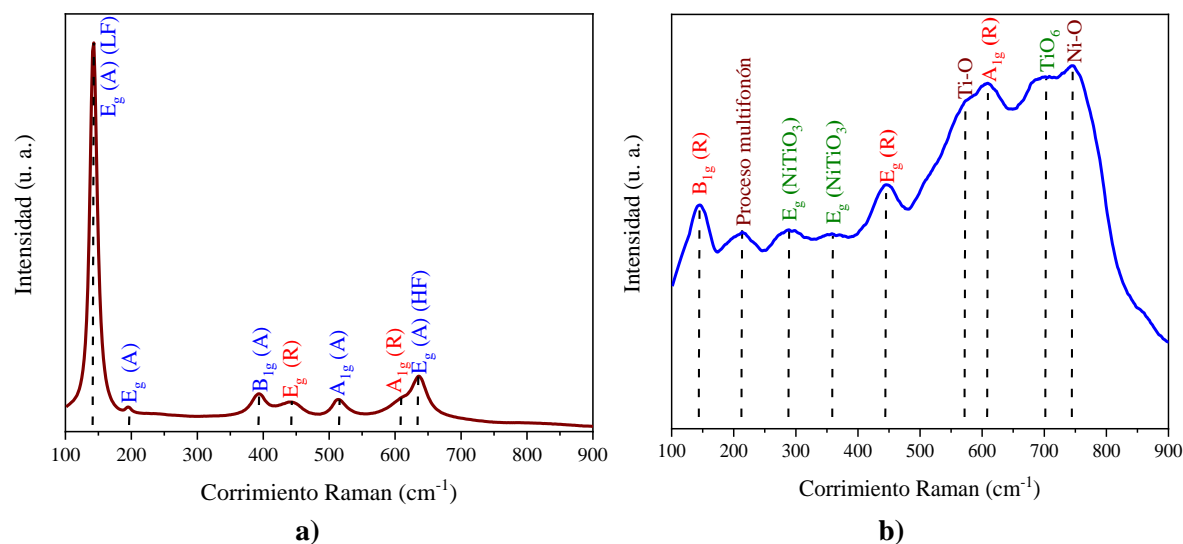


Figura 4.7. Espectros Raman de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos mediante PEO.

a) Ciclo útil 2%, **b)** Ciclo útil 50%.

Elaboración propia (2022).

4.4 Análisis Químico de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

Una vez realizada la caracterización morfológica y estructural de los recubrimientos de TiO₂/Ni, se procedió a llevar a cabo el análisis químico de estos mediante XPS. El espectro de barrido amplio para los recubrimientos se muestra en la **Figura 4.8**, allí, para ambos ciclos útiles de trabajo se evidencia la presencia de líneas espectrales de Ti LMM y O KLL a energías de enlace de ~1104,1 eV y a ~971,5 eV respectivamente (Wang et al., 2019), así como las líneas espectrales de Fe LMM a ~785,8 eV, esto producto de la emisión de electrones Auger; asimismo, se encontró que el pico de mayor intensidad corresponde al oxígeno O 1s a una energía de enlace de ~530,2 eV y un pico correspondiente a O 2s a una energía de enlace de ~21,3 eV, la presencia de níquel en forma de Ni 2p_{3/2} a ~854,9 eV, de Ni 3p a ~67,5 eV y de Ni 3s a ~113,1 eV (Mansour y Melendres, 1994), y la presencia de carbono C 1s a 284,9 eV y nitrógeno N 1s a ~400,1 eV como consecuencia de la contaminación superficial de la muestra debido a manipulación de la misma y contaminación en la atmósfera del equipo de medición (Chen et al., 2017). De igual manera, se hallaron picos de energía correspondientes al titanio en forma de Ti 2s a ~564,1 eV, Ti 2p_{1/2} a ~464,2 eV, Ti 2p_{3/2} a ~458,6 eV y de Ti 3p a ~36,8 eV (Balakrishnan & John, 2021), y de azufre en forma de S 2p a ~168,8 eV (Xavier et al., 2022). Además, se encontraron energías de enlace correspondientes a Fe y Mn, esto posiblemente como consecuencia de contaminación cruzada durante la síntesis de los recubrimientos.

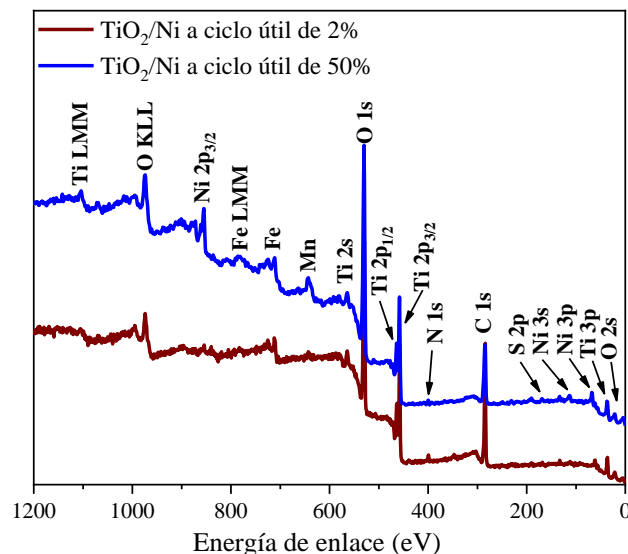


Figura 4.8. Espectros survey XPS de los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos a ciclos útiles de 2% y 50% mediante PEO.
Elaboración propia (2023).

Posterior a la identificación de los elementos de interés (presentes en el ARnD de niquelado y formados durante la síntesis), se realizaron los espectros XPS de alta resolución en los ambientes químicos de Ti, O, Ni y S, para el ciclo útil de 2% (**Figura 4.9**) y 50% (**Figura 4.10**). En el ambiente químico del Ti 2p para el ciclo útil de 2% (**Figura 4.9 a**) se pueden observar 4 picos de TiO₂: a ~459,3 eV y a ~465,1 eV (Shigeno y Morohashi, 1998), a ~458,9 eV y a ~464,6 eV (Gonbeau et al., 1991), todos correspondientes a Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2}, lo que sugiere que el Ti se encuentra en forma de Ti⁴⁺ (X. Zhu et al., 2018). Adicionalmente, a ~471,9 eV se observa la señal de un satélite de Ti (Vargas-Villanueva et al., 2022). Para el ciclo útil de 50% (**Figura 4.10 a**) se encontraron dos picos adicionales a ~458,6 eV (Leinen et al., 1993) y a ~464,3 eV pertenecientes al NiTiO₃. Cabe resaltar que los resultados de los ajustes del Ti muestran una diferencia de ~5,7 - 5,8 eV, lo que indica que estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura (Dong et al., 2023; Torres-Ceron et al., 2021; X. Zhu et al., 2018).

Ahora bien, en el ambiente químico de O 1s (**Figuras 4.9 b** y **4.10 b**) se encontró un pico a ~529,8 eV atribuido al TiO₂ (X. Zhu et al., 2018), un pico a ~529,3 eV de NiO y a ~531,3 eV de Ni(OH)₂ (Dubé et al., 1995), y un pico a ~532,5 eV atribuido a SO₄²⁻ presente en el ARnD de niquelado (Wren et al., 1979), el cual también se encontró en el ambiente del S 2p (**Figuras 4.9 d** y **4.10 d**) a ~168,8 eV, correspondiente a S 2p_{3/2} (Siriwardane y Cook, 1985). Adicionalmente, para el ciclo útil de 50% se encontraron picos a ~530,2 eV de NiTiO₃ (Leinen et al., 1993), a 532,0 eV de NiSO₄ (Nefedov et al., 1977) y a 533,8 eV que corresponde a especies de oxígeno adsorbidas en la superficie (Xu et al., 2019; Wang et al., 2018).

Por otro lado, para el ambiente químico de Ni 2p, se identificaron picos del Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} a ~855,3 eV (Kong et al., 2017) y ~872,8 eV (Thiagarajan et al., 2018), respectivamente, y su satélite correspondiente a ~864,7 eV (Currò et al., 1995). En el caso del ciclo útil de 2% (**Figura 4.9 c**), se hallaron picos a ~855,1 eV (Grim et al., 1973) y a ~872,6 eV pertenecientes al NiO, mientras que los picos a ~856,7 eV (Kim y Winograd, 1974) y a ~874,2 eV se atribuyen al Ni(OH)₂; también se encontraron picos a ~861,3 eV (Mansour y Melendres, 1994) y a ~878,8 eV del NiOOH. En el ciclo útil de 50% (**Figura 4.10 c**), se localizaron picos a ~854,5 eV (Kim y Winograd, 1974) y a ~872,2 eV del NiO, y picos a ~855,9 eV (Leinen et al., 1993) y a ~873,4 eV del NiTiO₃, además, los picos a ~857,8 eV (Grim et al., 1973) y a ~875,3 eV corresponden al NiSO₄, y los picos a ~861,4 eV (Mansour y Melendres, 1994) y a ~878,9 eV al NiOOH. Es importante señalar que los resultados de los ajustes en el Ni presentan una diferencia de ~15,5 - 15,7 eV entre el Ni 2p_{3/2} y el Ni 2p_{1/2}, lo que

coincide con lo reportado en diferentes investigaciones tales como: Sun y Lu, 2023; Wang et al., 2020; He et al., 2016 y Lian et al., 1995.

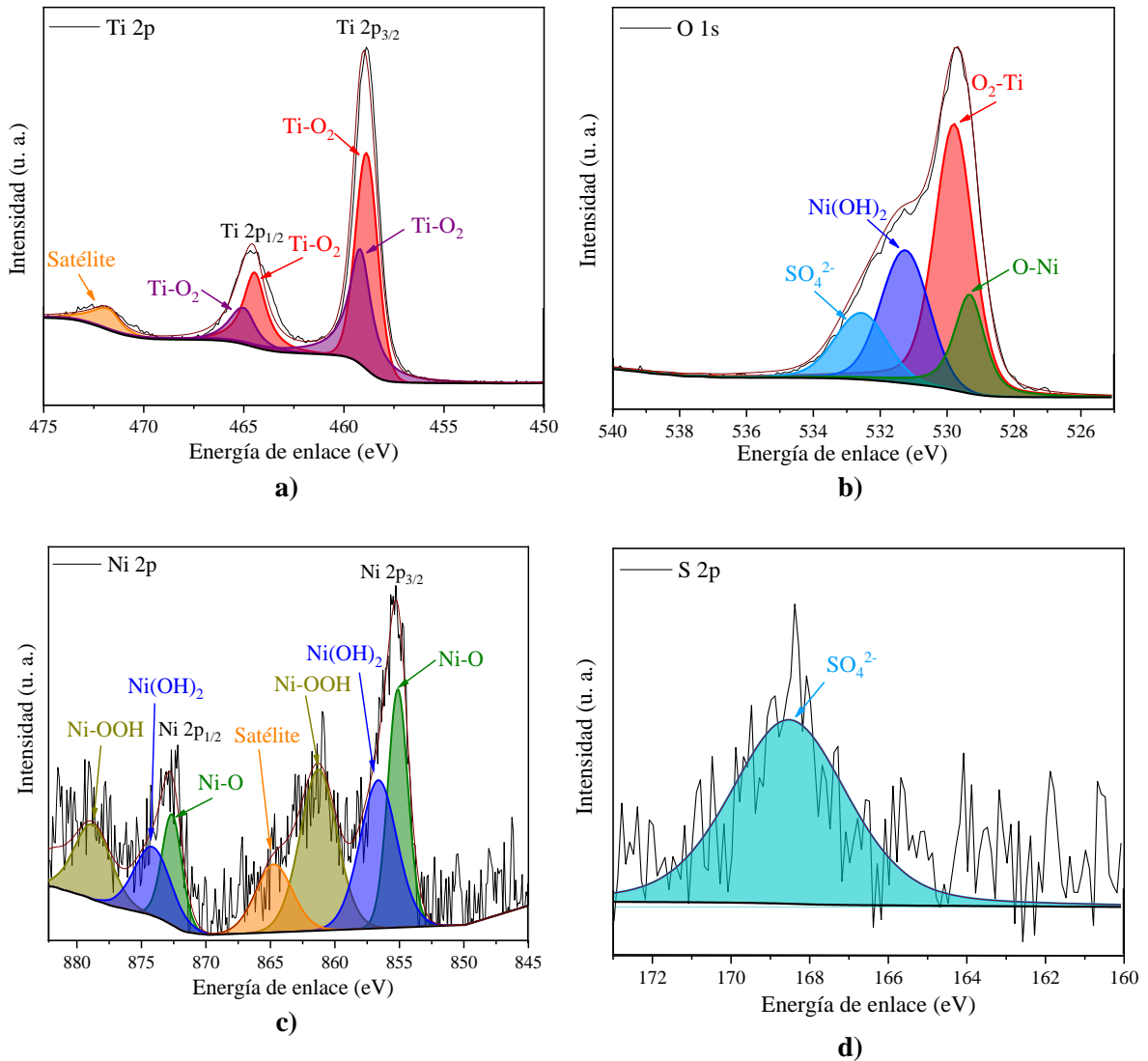


Figura 4.9. Espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos de TiO_2/Ni obtenidos a ciclo útil de 2% mediante PEO.

a) Titanio, **b)** Oxígeno, **c)** Níquel y **d)** Azufre.

Elaboración propia (2023).

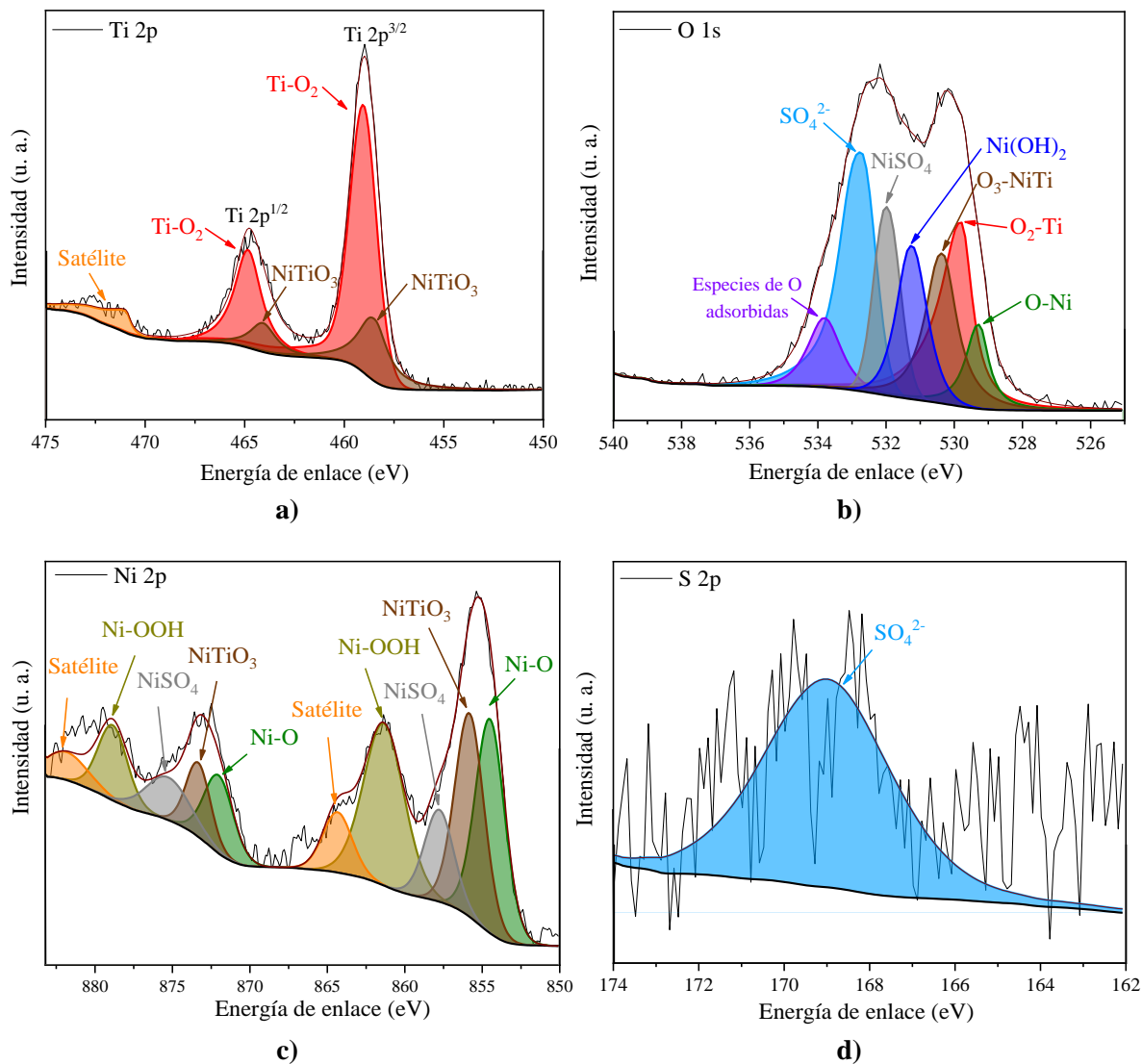


Figura 4.10. Espectros XPS de alta resolución de los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos a ciclo útil de 50% mediante PEO.

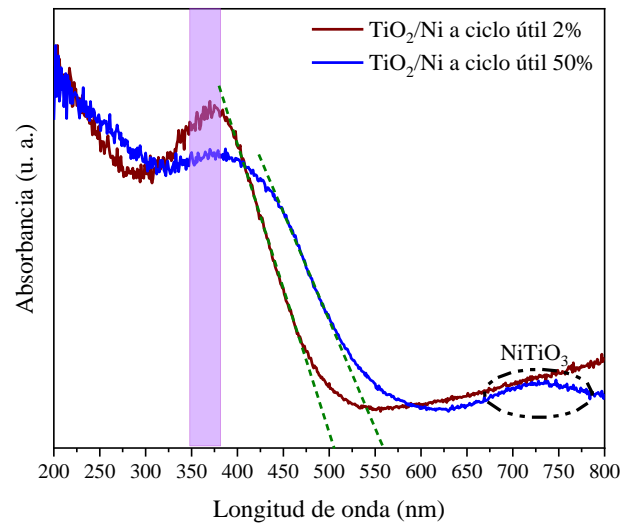
a) Titanio, b) Oxígeno, c) Níquel y d) Azufre.

Elaboración propia (2023).

4.5 Análisis Óptico de los Recubrimientos de TiO_2/Ni

Una vez corroborada la incorporación del Ni en los recubrimientos, confirmada mediante EDS, XRD, microscopía Raman y XPS, se realizaron medidas de absorción óptica mediante reflectancia difusa con la finalidad de observar cambios en el comportamiento óptico de los recubrimientos de TiO_2/Ni a ciclos útiles de 2% y 50%. En ese orden de ideas, en la **Figura 4.11** se muestran los espectros de absorción de los recubrimientos de TiO_2/Ni a ciclos útiles de 2% y 50% en los cuales se puede observar que hubo un desplazamiento hacia la región visible comparado con el TiO_2 puro, para el caso del ciclo útil de 2% la absorción se da aproximadamente a ~ 505 nm y para el ciclo útil de 50% aproximadamente a ~ 558 nm.

El comportamiento del corrimiento en el espectro de absorbancia se atribuye a la incorporación de metales de transición en el TiO_2 , que ocasiona un corrimiento hacia la luz visible y a su vez disminuye la recombinación de carga al producir nuevos estados electrónicos al interior de la estructura electrónica del TiO_2 (Stojadinović et al., 2022). Para este caso, la incorporación de Ni en el TiO_2 introduce nuevos estados de defecto en la banda de energía prohibida y fortalece los estados generados por las vacancias de oxígeno intrínsecas debido a la hibridación de los orbitales Ni 3d con los estados de defectos intrínsecos (Arab et al., 2020).



a)

Figura 4.11. Espectros de absorción UV-Vis de los recubrimientos de TiO_2/Ni de ciclo útil 2% y 50%.
Elaboración propia (2023).

4.6 Cálculos computacionales para las estructuras de TiO₂ (Rutilo), TiO₂/Ni (Rutilo) y NiTiO₃

Una vez realizada la caracterización morfológica, estructural y química de los recubrimientos de TiO₂/Ni, se tomaron los datos obtenidos por XRD, XPS y DRS, y utilizando el software Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009), se calculó la banda de energía prohibida mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Lo anterior se realizó para comprender la estructura electrónica de la fase rutilo del TiO₂, la inserción de Ni en la estructura del rutilo del TiO₂ y del NiTiO₃ (**Figura 4.12**); para ello, se utilizaron pseudopotenciales ultrasuaves (Dal Corso, 2022) en la descripción de la interacción electrón-ión y la aproximación de gradiente generalizada (GGA) de Perdew-Burke-Ernserhof (PBE) en la aproximación del funcional de densidad de intercambio/correlación (Perdew et al., 1996). Se tomó una relajación geométrica de 1×10^{-6} eV y en los cálculos presentados se implementaron cálculos DFT+U (GGA+U). Para los cálculos de la energía de formación se utilizó la Ecuación (4.6):

$$E_F = E_{\text{Total}} - E_{\text{Ti}} - E_{\text{Ni}} - 3E_{\frac{\text{O}_2}{2}} \quad (4.6)$$

donde E_{Total} es la energía total calculada para NiTiO₃ en fase bulk, E_{Ti} es la energía de un átomo de Ti de la estructura hexagonal de Ti, E_{Ni} es la energía de un átomo de Ni de la estructura cúbica de Ni y $E_{\text{O}_2/2}$ es la energía de un átomo de O a partir de la molécula de O₂ calculada.

En el caso de la estructura de rutilo del TiO₂ se consideró el grupo espacial P4₂/mmm y se tomaron los parámetros estructurales de una celda unitaria convencional de la fase rutilo del TiO₂, con parámetros de red $a = b = 4,60 \text{ \AA}$ y $c = 2,96 \text{ \AA}$ (**Figura 4.12 a**). Para comprender la interacción de los átomos de Ni con la fase rutilo del TiO₂, se calculó la inserción de Ni en los sitios de Ti y O. Para este caso, sólo la inserción de Ni en el sitio del Ti exhibió una configuración de mínima energía después de la relajación geométrica; para la inserción de átomos de Ni en el sitio del O no se encontró ninguna configuración de mínima energía. Posterior a la inserción de átomos de Ni en sitios de Ti del TiO₂, los parámetros de red aumentaron ligeramente a $a = b = 4,65 \text{ \AA}$ y $c = 2,97 \text{ \AA}$ (**Figura 4.12 b**). La cantidad de Ni insertado en los sitios de Ti corresponde al 8,3% de la estructura, es decir, un átomo de Ni por cada 12 átomos en la estructura del rutilo del TiO₂. Para el caso del NiTiO₃, la estructura cristalina pertenece al grupo espacial R $\bar{3}$ y los parámetros de red concuerdan con los valores reportados anteriormente (Ruiz Preciado et al., 2015) con parámetros de celda $a = b = 5,01 \text{ \AA}$, $c = 13,9 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ (**Figura 4.12 c**).

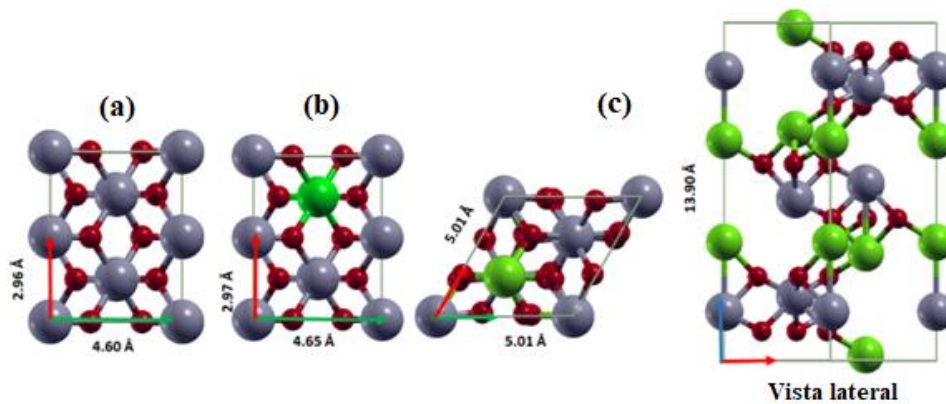


Figura 4.12. Estructuras cristalinas de: (a) Fase rutilo del TiO_2 , (b) Ni en sitios de Ti de la fase rutilo del TiO_2 y (c) NiTiO_3 . Átomo gris: Ti, átomo rojo: O y átomo verde: Ni. Elaboración propia (2023).

La energía de formación calculada para el rutilo fue de $-9,85$ eV por fórmula de TiO_2 o $-3,28$ eV por átomo, estos valores concuerdan con lo reportado en la literatura (Martínez et al., 2009). Después de la inserción de Ni en el sitio Ti de TiO_2 , la energía de formación de $\text{Ti}_3\text{O}_8\text{Ni}$ (TiO_2/Ni) presenta una energía de formación de $-7,77$ eV, siendo energéticamente estable pero menos estable que el rutilo TiO_2 puro. Para el último caso, la energía de enlace calculada para el átomo de Ni en el sitio Ti fue $-12,36$ eV, lo que demuestra que incluso si la estructura con Ni insertado en el sitio Ti es menos estable que el rutilo puro, los átomos de Ni son muy estables en el sitio calculado. A partir de la energía de formación calculada, el valor obtenido fue $-10,65$ eV por fórmula de NiTiO_3 o $-2,13$ eV por átomo, lo que concuerda con el valor informado anteriormente de $-2,12$ eV por átomo (Jain et al., 2011).

En la **Figura 4.13** se presenta la densidad de estados calculada para los sistemas estudiados: fase rutilo del TiO_2 (rutilo), Ni/TiO_2 (rutilo) y NiTiO_3 . La banda de energía prohibida calculada para la fase rutilo del TiO_2 puro fue $2,80$ eV (**Figura 4.13 a**)), siendo inferior a los $3,0$ eV informados para el valor experimental (Sun et al., 2020) , pero en buena concordancia con los $\sim 2,86$ eV informados para el rutilo mediante el uso de DFT+U (Zhu et al., 2014). En el caso de la inserción de Ni en el sitio Ti del rutilo del TiO_2 , es posible observar una reducción de la banda prohibida hasta un valor de $2,15$ eV (**Figura 4.13 b**)), siendo inferior al caso anterior. De manera similar, para el NiTiO_3 , el cálculo de la energía de banda prohibida fue de $2,19$ eV (**Figura 4.13 c**)), lo que concuerda con otras investigaciones tales como la de Xin et al. (2014) que obtuvo $2,35$ eV, y la de Ribeiro et al. (2016) en la que obtuvo $2,35$ eV. Finalmente, en la **Figura 4.13 d**) se muestra la simulación de la posible formación de la estructura de NiTiO_3 sobre la fase rutilo del TiO_2

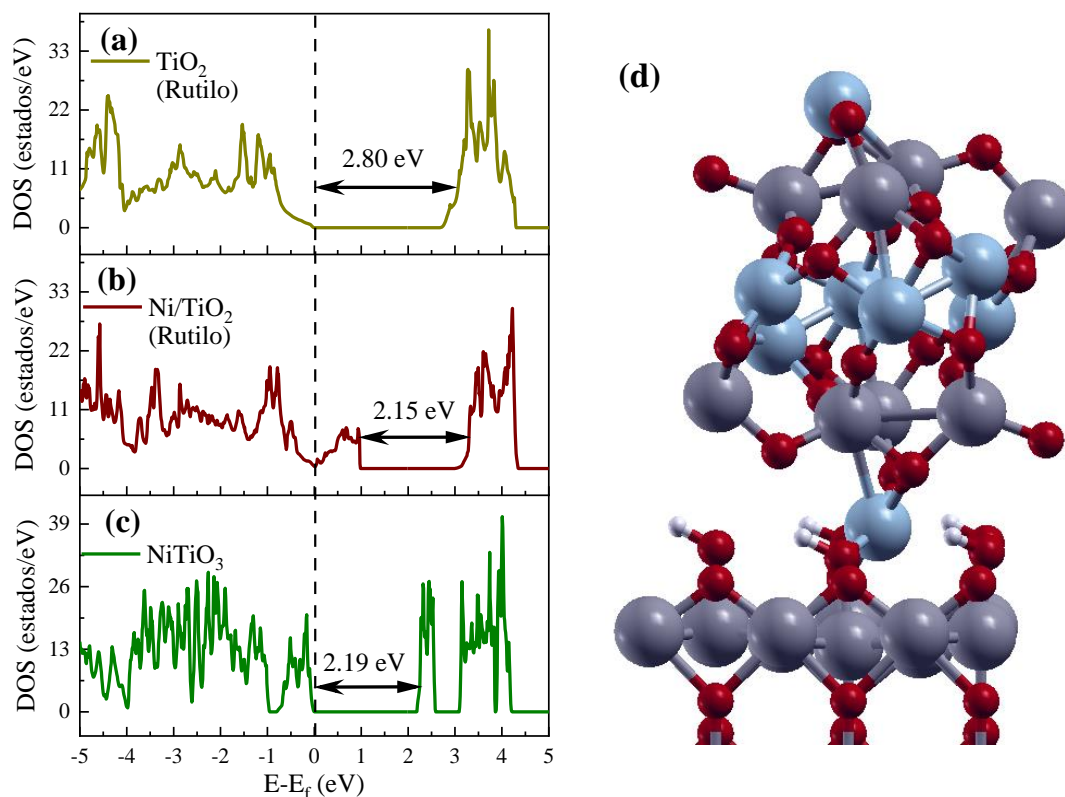


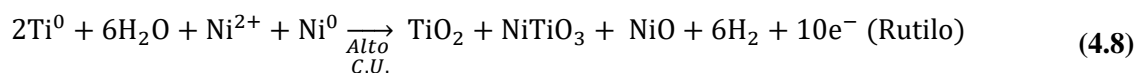
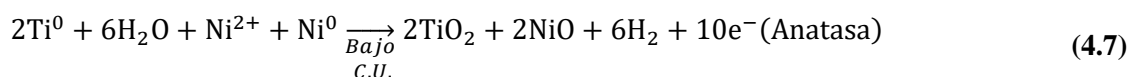
Figura 4.13. Densidad de estados de: **(a)** TiO_2 (rutilo), **(b)** TiO_2/Ni (rutilo), **(c)** NiTiO_3 .
(d) NiTiO_3 sobre TiO_2 (rutilo).
 Átomo gris: Ti, átomo rojo: O y átomo azul: Ni.
 Elaboración propia (2023).

A manera de conclusión, de los resultados obtenidos de la caracterización estructural (XRD y Raman), química (EDS y XPS) y óptica (DRS) de los recubrimientos de TiO_2/Ni , se ha podido establecer una correlación significativa entre dichos resultados, lo que permite concluir que:

1. A pesar de que en la caracterización estructural para el recubrimiento de ciclo útil de 2% no se observó la presencia de Ni y S, es posible que esto se deba a las bajas concentraciones de estos elementos o estados de amorfización; no obstante, la caracterización por medio de EDS y XPS permitió evidenciar la presencia de ambos elementos en la muestra.
2. Se observó un incremento en la incorporación del Ni, que podría darse como segregado formando NiO y NiTiO_3 o a nivel estructural evidenciado en los corrimientos en los patrones de XRD, a medida que aumenta el ciclo útil (**Figura 4.6**, p. 76), así mismo se visualiza en la **Figura 4.4 c)** (p. 73) al incrementar la distribución de peso de Ni y en la Figuras del **Anexo C: XPS de Alta resolución para S y Ni** (p. 126) en las que se evidencia mayor número de cuentas de Ni a mayor ciclo útil de trabajo. Sin embargo, en el caso del azufre no se observó este comportamiento, esto probablemente se deba a la diferencia de radios atómicos del Ni y S;

al ser menor el radio atómico del Ni y ser equiparable con el radio atómico del Ti, hay mayor favorecimiento hacia este, lo que limita la incorporación del azufre.

3. También es importante resaltar que para el recubrimiento a ciclo útil de 50% se obtuvieron fases cristalinas de NiTiO₃ visualizadas tanto en XRD como en microscopía Raman (Ver **Figuras 4.6 b)** y **4.7 b)**, p. 76); asimismo, se han identificado señales correspondientes al NiTiO₃ en los ambientes de Ti, O y Ni (Ver **Figuras 4.10 a) - c)**, p. 82). Además, cabe resaltar que, para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%, se observa una banda de absorción aproximadamente a ~ 725 nm, como resultado de la presencia de NiTiO₃ en la estructura de este recubrimiento (Ver **Figuras 4.11**, p. 83) (Li et al., 2019).
4. Aunque el compuesto NiTiO₃ se ha obtenido previamente por diversas técnicas de síntesis tales como sol-gel y reacción en estado sólido (Ruiz-Preciado et al., 2015), y sputtering RF (Ruiz-Preciado et al., 2016), es importante resaltar que esta sería la primera vez que se logra su obtención mediante PEO utilizando aguas residuales de proceso de niquelado como solución electrolítica.
5. Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación, se propone las reacciones químicas que se muestran en la Ecuaciones (4.7) y (4.8) para ilustrar la reacción que probablemente ocurrió durante la síntesis del recubrimiento. Este hallazgo es relevante porque muestra el potencial del proceso PEO como una alternativa viable y sostenible para la producción de recubrimientos que contienen NiTiO₃.



6. Los cálculos realizados mediante DFT han demostrado que la inserción de Ni en la estructura del rutilo del TiO₂ reduce la banda de energía prohibida del material resultante; aunque este es menos estable energéticamente en comparación con el rutilo TiO₂ puro, los átomos de Ni insertados son altamente estables en su posición.

4.7 Evaluación Foelectrocatalítica de los Recubrimientos de TiO₂/Ni

4.7.1 Caracterización Físicoquímica del ARnD de la Industria del Cromado

Para el contaminante de interés en esta investigación (Cr (VI)), se realizaron dos (2) muestreos de ARnD con el fin de visualizar la variabilidad de Cr (VI) en el agua residual de la industria del cromado; adicionalmente, se midieron parámetros físicoquímicos in-situ de interés, dentro de los cuales figuran pH y temperatura. Los resultados de la caracterización físicoquímica para los muestreos de ARnD se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Caracterización físicoquímica del ARnD de proceso de cromado.

Parámetro	Unidades	Muestreo n°1	Muestreo n°2
pH	Unidades de pH	5,77 ± 0,01	3,47 ± 0,01
Temperatura	°C	19,5 ± 0,1	21,8 ± 0,1
Turbidez	NTU	5,6 ± 0,37	< 3,38 (LCM)
Conductividad Eléctrica	µS/cm	90,65 ± 0,04	429 ± 0,07
Carbono Total	mg/L	2,42 ± 0,041	4,67 ± 0,045
Carbono Orgánico Total	mg/L	1,79 ± 0,06	1,66 ± 0,12
Carbono Inorgánico Total	µg/L	627,2 ± 14,6	3000 ± 74,1
Nitrógeno Total	µg/L	560,0 ± 3,02	236,5 ± 4,28
Cromo Hexavalente (Cr (VI))	mg/L	11,02 ± 0,3	22,14 ± 0,6
Cromo Trivalente (Cr (III))	mg/L	3,67 ± 2,13	4,42 ± 2,48
Sulfatos	mg SO ₄ /L	31,01	14,11
Cloruros	mg Cl ⁻ /L	7,29 ± 0,58	< 4,64 (LCM)
Cromo Total (Cr)	mg/L	14,69 ± 1,83	26,56 ± 1,88
Níquel (Ni)	mg/L	0,78 ± 0,07	1,47 ± 0,08

Elaboración propia (2022).

De la caracterización físicoquímica realizada al ARnD de industria del cromado, se encontró que el cromo hexavalente y el níquel exceden los valores máximos permisibles por la resolución n°0631. El comportamiento del pH y el Cr (VI) está dado por el proceso de cromado, mientras que la presencia de Ni viene dada por el proceso de niquelado que se realiza a las piezas metálicas, donde a pesar de realizar un lavado de estas, sigue persistiendo durante la etapa de cromado.

Por otra parte, en la **Figura 4.14**, se muestra el seguimiento al ARnD de la industria del cromado en un período de 120 días para los parámetros de pH, Cr (VI), Cr (III) y cromo total. Para el primer muestreo se puede ver una tendencia constante en el pH mientras que en el Cr (VI) hay una tendencia alcista en aproximadamente 2 mg/L, y una tendencia bajista en el Cr (III) y en el cromo total para ese periodo de tiempo. En tanto, para el segundo muestreo se observa una tendencia constante en el pH con variaciones no superiores a 0,2 unidades de pH, para el caso del Cr (VI) hay una tendencia bajista en promedio de 0,7 mg/L y en el caso de Cr (III) y cromo total se puede apreciar variaciones alcistas y bajistas a lo largo del periodo de tiempo no superiores a 1,4 mg/L.

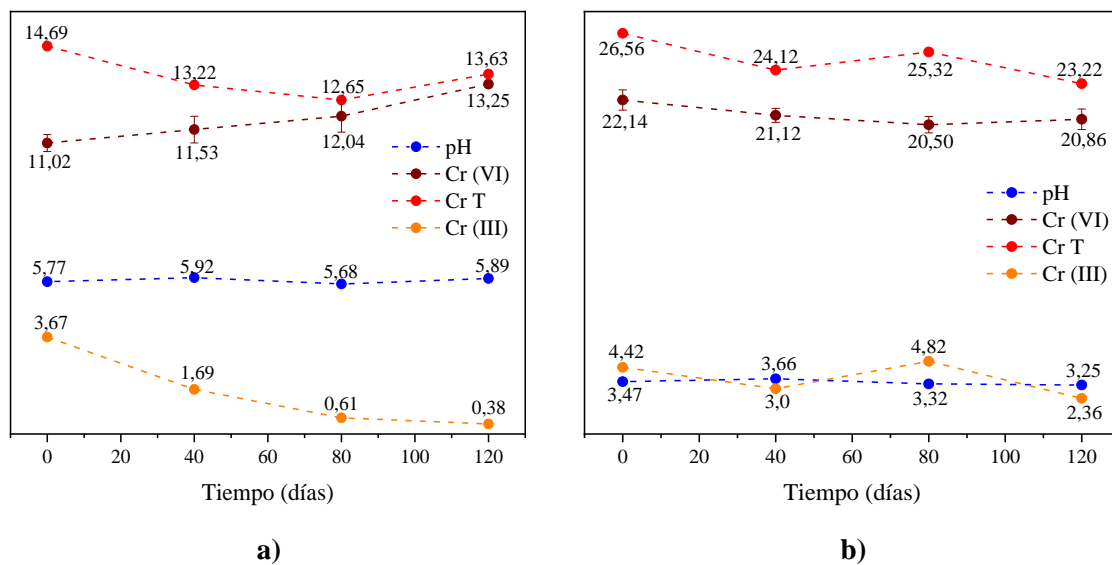


Figura 4.14. Seguimiento al ARnD de la industria del cromado.
a) Muestreo n°1, b) Muestreo n°2.

Elaboración propia (2022).

4.7.2 Evaluación Preliminar de Foelectrocatalisis en la Reducción de Cr (VI)

Con la finalidad de evaluar la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) en la muestra de ARnD de la industria del cromado, inicialmente se realizaron ensayos bajo oscuridad, a una concentración de Cr (VI) de 10 mg/L y agitación magnética constante a 160 rpm durante un tiempo de 60 minutos con toma de muestra a 30 min, esto con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción/desorción de cada uno de los recubrimientos de TiO₂/Ni y determinar su capacidad de adsorción (**Figura 4.15 a**). De esta gráfica se evidencia una adsorción muy baja de Cr (VI) (entre 2,3% y 3,5%) por parte de los

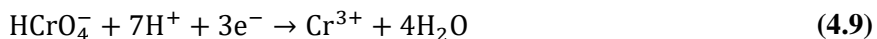
recubrimientos de TiO_2/Ni para todos los ciclos útiles; así, indicando que los recubrimientos de TiO_2/Ni presenta pocos centros activos de adsorción y baja actividad reductora en estado fundamental (sin excitación debido a fuentes externas). Por lo anterior, se determinó que no es necesario la inclusión de esta etapa de adsorción para la realización de los ensayos de fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI).

Seguidamente se realizó el montaje de fotoelectrocatalisis como se ilustra en la **Figura 3.9 a** (p. 62). En esta configuración, al conectar el recubrimiento TiO_2/Ni (electrodo) con la lámina de Ti (contraelectrodo) sin aplicar un voltaje externo, el trabajo que se ejerce viene dado desde el interior del sistema, donde al irradiar el recubrimiento se generan pares electrón-hueco y los electrones por medio de la conexión se dirigen hacia el contraelectrodo permitiendo la reducción de Cr (VI) a Cr (III); de esta manera, minimizando la recombinación electrón/hueco y mejorando la eficiencia del proceso. Para estos ensayos se utilizó una concentración de Cr (VI) de 10 mg/L y bajo un tiempo de proceso de 4 horas.

Los resultados se pueden apreciar en la **Figura 4.15 b**, allí se realizó un ensayo control con fotólisis obteniendo un rendimiento de reducción de Cr (VI) de $2,2 \pm 0,2 \%$, indicando que la radiación incidente tiene efecto poco significativo sobre la reducción de Cr (VI). Los recubrimientos de TiO_2/Ni en todos sus ciclos útiles mostraron una reducción progresiva de Cr (VI), siendo los ciclos útiles de 2% y 10% con mayor desempeño llegando a eficiencias de $34,2 \pm 3,5 \%$ y $32,3 \pm 4,9 \%$ respectivamente a 4 horas de fotoelectro tratamiento; mientras que, para el ciclo útil de 30% el rendimiento fue de $17,3 \pm 0,9 \%$ y para el ciclo útil de 50% fue de $27,1 \pm 2,8 \%$. Este comportamiento se atribuye principalmente a la presencia de fase anatasa (altamente fotocatalítica) en los recubrimientos (Youssef et al., 2023; Serga et al., 2021; Luttrell et al., 2014), donde el ciclo útil de 2% tiene la mayor cantidad de anatasa seguido por la muestra de 10%; para el caso de los ciclos útiles de 30% y 50% los rendimientos son menores ya que la fase anatasa es menor comparado en la presente en los ciclos útiles de 2 y 10%. Posteriormente, se llevó a cabo el mismo ensayo descrito anteriormente, pero en esta ocasión se realizó una mejora química en el sistema mediante la adición de Na_2SO_4 a una concentración de 0,1 M con la finalidad de aumentar la conductividad en la solución acuosa; la selección del electrolito y la concentración de este fue basado en lo reportado por los trabajos de: Sayao et al., 2022; Garcia-Segura y Brillas, 2017; Bessegato et al., 2015; Liao et al., 2014 y Jiang y Zhang, 2010.

Los resultados se muestran en la **Figura 4.15 c)**, en estos se visualiza una mejora sustancial del proceso, especialmente para los ciclos útiles de 2 y 10% donde se logró una reducción de Cr (VI) de $98,3 \pm 0,4 \%$ y $98,4 \pm 0,6 \%$ respectivamente a tan solo 2 horas del proceso; de esta manera, reduciendo el tiempo de fotoelectrotratamiento a la mitad de lo obtenido en el ensayo anterior (ver **Figura 4.15 b)**). Para el caso de los ciclos útiles de 30 y 50 %, el proceso obtiene una mejoría donde se incrementa la actividad fotocatalítica hasta una eficiencia de $73,8 \pm 4,4 \%$ para el ciclo útil de 30% y $97,5 \pm 1,5 \%$ para el ciclo útil de 50%, para un tiempo de 4 horas de proceso, no siendo comparable para las eficiencias y tiempos de proceso obtenidos para los ciclos útiles de 2 y 10%.

Por último, se realizó una serie de ensayos en los cuales se utilizó el sistema TiO₂/Ni – Ti acoplado mediante una fuente de tensión configurada a 3V de salida, y se adicionó Na₂SO₄ a una concentración de 0,1 M; de este modo, se realizó una mejora fisicoquímica al proceso de reducción de Cr (VI). La tensión de salida fue seleccionada acorde a lo reportado en los trabajos: Zheng et al., 2021(2 - 9 V); Ji et al., 2019 (2,5 V); Liu et al., 2019 (3 V) y Cervantes et al., 2013 (5 V). Los resultados se muestran en la **Figura 4.15 d)**, en la que se puede evidenciar otra mejora adicional al sistema en cuanto al tiempo de proceso, donde se redujo el tiempo de 2 y 4 horas a 10 minutos de proceso; en este caso, para todos los ciclos útiles se obtuvo una reducción de Cr (VI) mayor al 90% en 10 minutos. Esta mejora en el tiempo de reducción de Cr (VI) se debe principalmente a que, en un medio ácido el Cr (VI) se encuentra en la especie de HCrO₄⁻ (Balan et al., 2013) y, a que al aplicar una tensión en el sistema se incrementa la transferencia de electrones fotogenerados desde el ánodo hacia el cátodo (Beretta et al., 2019), por lo que se favorece la reacción química expresada en la Ecuación (4.9):



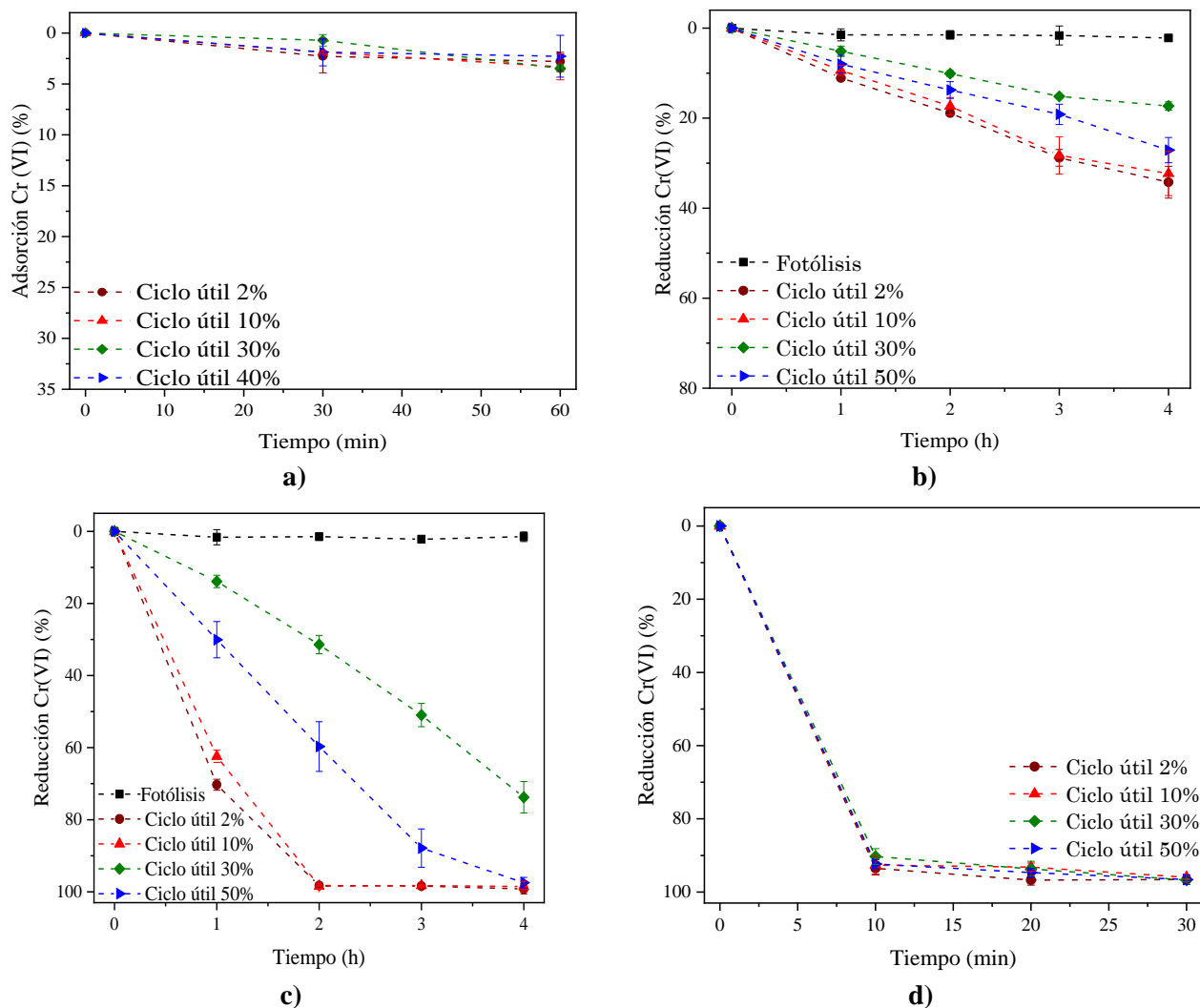


Figura 4.15. Ensayos fotoelectrocatalíticos para la reducción de Cr(VI) de ARnD de la industria del cromado utilizando el sistema $\text{TiO}_2/\text{Ni} - \text{Ti}$ a diferentes ciclos útiles.

a) Adsorción, **b)** FEC sin aplicar potencial externo, **c)** FEC sin aplicar potencial externo + 0,1M Na_2SO_4 , **d)** FEC + 3V + 0,1M Na_2SO_4 . (FEC = fotoelectrocatalisis)

Elaboración propia (2022).

Debido a los resultados previos, a que el recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2% es el que contiene mayor fracción de fase anatasa que es la fase fotocatalítica más activa (Youssef et al., 2023; Serga et al., 2021; Luttrell et al., 2014), y a que el recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 50% a diferencia de los recubrimientos a ciclo útil de 2%, 10% y 30% presenta fases cristalinas de NiTiO_3 y NiO adicionales a las fases de anatasa y rutilo, que conllevaron a la formación de un material diferente a las demás muestras y que puede ser de interés para futuros estudios, visualizadas en el patrón de difracción de rayos X (ver **Figura 4.6**, p. 76), en el espectro obtenido por microscopía Raman (ver **Figura 4.7**, p. 78) y en el espectro obtenido por XPS (ver **Figura 4.10**, p. 82); en esta

investigación se seleccionaron los recubrimientos de TiO₂/Ni de 2% y 50% de ciclo útil para realizar la evaluación fotoelectrocatalítica en la reducción de Cr (VI) implementando la Metodología de Superficie de Respuesta y utilizando un diseño experimental tipo Box-Benken, con el fin de obtener los modelos matemáticos para ambos recubrimientos y realizar la optimización y validación experimental del modelo que presente mejor rendimiento en la fotorreducción de Cr (VI).

4.7.3 Diseño Experimental para la Reducción de Cr (VI) Utilizando Recubrimientos TiO₂/Ni a Ciclo Útil de 2% y 50%

A partir de los resultados experimentales obtenidos, se propuso un diseño experimental tipo Box-Behnken para llevar a cabo el proceso de fotoelectrocatalisis en la reducción de Cr (VI) utilizando los recubrimientos de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% y 50% a fin de realizar comparación de eficiencias entre los mismos, donde las variables de proceso fueron las concentraciones de Cr (VI) y Na₂SO₄, y la diferencia de potencial aplicada.

El diseño experimental se planteó utilizando el software *Design-Expert 10*, donde se obtuvieron 15 corridas experimentales para resolver la matriz cúbica del diseño Box-Behnken. Los rangos de las variables de proceso fueron fijados a partir de los ensayos fotoelectrocatalíticos preliminares y de lo reportado en la literatura abierta. En la **Tabla 4.4** se muestran las condiciones experimentales fijas utilizadas durante la realización del diseño experimental, y en la **Tabla 4.5** se presentan las variables de proceso utilizadas durante la realización del diseño experimental Box-Behnken, para cada variable de proceso se seleccionaron 3 niveles correspondientes a los límites superior e inferior y al punto medio.

Tabla 4.4. *Condiciones experimentales fijas en el diseño Box-Behnken.*

Parámetro	Valor
Volumen solución	50 mL
Tiempo de proceso (TRH)	10 min
pH solución	2,0
Agitación magnética	160 rpm

Elaboración propia (2022).

Tabla 4.5. Variables de proceso utilizadas en el diseño Box-Behnken.

Variables de proceso	Factor codificado	Nivel		
		-1	0	1
Concentración de Cr (VI) (mg/L)	X_1	10	15	20
Concentración de Na_2SO_4 (M)	X_2	0,010	0,045	0,080
Tensión aplicada (V)	X_3	1	2	3

Elaboración propia (2022).

El modelo matemático que describe la respuesta deseada (en este caso la reducción de Cr (VI)), y que permite predecir dicha respuesta en el rango de las variables de proceso propuestas, viene dado por la Ecuación (4.10):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{<j=1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (4.10)$$

Donde Y es la variable de respuesta o variable dependiente (reducción de Cr (VI)); X_i es la variable independiente codificada, relacionada con el parámetro i ; β_0 es una constante que corresponde a la respuesta cuando el valor de X_i es cero para cada factor; β_i es el término o coeficiente que corresponde a la influencia de cada variable en la respuesta; β_{ii} son los parámetros de la curvatura de la superficie y β_{ij} son los efectos de las interacciones entre los factores o variables de proceso (Montgomery, 2012 p. 279).

Por otro lado, en la **Tabla 4.6** se muestran los resultados de las corridas experimentales de fotoelectrocatalisis y la relación entre los valores codificados y experimentales de las variables. Los experimentos se llevaron a cabo en forma aleatoria para minimizar errores sistemáticos.

Tabla 4.6. Valores codificados y experimentales de las corridas realizadas en el diseño Box-Behnken para la reducción de Cr (VI) utilizando los recubrimientos de TiO₂/Ni obtenidos a ciclos útiles 2% y 50%.

Número de corrida	Valores codificados			Valores experimentales			Reducción Cr (VI) _{2%} (%)	Reducción Cr (VI) _{50%} (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	Cr (VI) (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (M)	Tensión (V)		
1	-1	1	0	10	0,080	2	95,00	75,35
2	0	1	-1	15	0,080	1	70,99	7,47
3	0	1	1	15	0,080	3	89,74	83,35
4	1	1	0	20	0,080	2	98,04	15,87
5	0	-1	-1	15	0,010	1	44,07	8,13
6	1	0	-1	20	0,045	1	49,07	39,09
7	1	0	1	20	0,045	3	99,78	54,35
8*	0	0	0	15	0,045	2	96,01	55,34
9	0	-1	1	15	0,010	3	93,31	15,70
10	1	-1	0	20	0,010	2	51,20	9,52
11*	0	0	0	15	0,045	2	98,99	58,95
12	-1	-1	0	10	0,010	2	98,80	42,76
13	-1	0	1	10	0,045	3	99,99	99,77
14*	0	0	0	15	0,045	2	98,00	52,07
15	-1	0	-1	10	0,045	1	93,01	54,62

Elaboración propia (2022).

Además, en la **Tabla 4.7** se resumen los resultados del análisis de varianza (ANOVA) del modelo cuadrático de superficie para la reducción de Cr (VI) mediante fotoelectrocatalisis.

Tabla 4.7. Resultados de ANOVA del modelo cuadrático para la reducción de Cr (VI).

Factor	Suma de Cuadrados	gl	Media de los cuadrados	Valor-F	Valor-P	
Recubrimiento TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%						
Modelo	5783,93	9	642,66	48,47	0,0002	Significativo
X ₁	983,78	1	983,78	74,20	0,0003	Significativo
X ₂	550,99	1	550,99	41,56	0,0013	Significativo
X ₃	1974,52	1	1974,52	148,92	< 0,0001	Significativo
X ₁ X ₂	640,84	1	640,84	48,33	0,0009	Significativo
X ₁ X ₃	478,03	1	478,03	36,05	0,0018	Significativo
X ₂ X ₃	232,51	1	232,51	17,54	0,0086	Significativo
X ₁ ²	0,88	1	0,88	0,066	0,8074	
X ₂ ²	481,62	1	481,62	36,32	0,0018	Significativo
X ₃ ²	507,16	1	507,16	38,25	0,0016	Significativo
Residual	66,30	5	13,26			
Carencia de ajuste	61,70	3	20,57	8,95	0,1022	No significativo
Error puro	4,60	2	2,30			
R ²						0,9887
R ² Adj.						0,9683
Des. Est.						3,64
Recubrimiento TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%						
Modelo	11382,58	9	1264,73	20,10	0,0021	Significativo
X ₁	2951,84	1	2951,84	46,92	0,0010	Significativo
X ₂	1402,50	1	1402,50	22,29	0,0052	Significativo
X ₃	2587,47	1	2587,47	41,12	0,0014	Significativo
X ₁ X ₂	172,19	1	172,19	2,74	0,1590	
X ₁ X ₃	223,44	1	223,44	3,55	0,1182	
X ₂ X ₃	1166,35	1	1166,35	18,54	0,0077	Significativo
X ₁ ²	173,84	1	173,84	2,76	0,1574	
X ₂ ²	2580,81	1	2580,81	41,02	0,0014	Significativo
X ₃ ²	0,46	1	0,46	7,33x10 ⁻³	0,9351	
Residual	314,59	5	62,92			
Carencia de ajuste	290,92	3	96,97	8,19	0,1107	No significativo
Error puro	23,68	2	11,84			
R ²						0,9631
R ² Adj.						0,9347
Des. Est.						7,93

Elaboración propia (2022).

De la tabla anterior se puede evidenciar que los datos experimentales concernientes a la reducción de Cr (VI) de ARnD de la industria del cromado, para los rangos seleccionados, se ajustaron a un modelo de regresión de segundo orden. Del análisis ANOVA para el recubrimiento de TiO₂/Ni de ciclo útil de 2%, se obtuvo un valor de $R^2 = 0,9887$ y un R^2 – ajustado = 0,9683; además, de acuerdo con los valores **P**, tres variables (Cr (VI), Na₂SO₄ y Tensión) y cinco interacciones (Cr (VI)/Na₂SO₄, Cr (VI)/Tensión, Na₂SO₄/Tensión, Na₂SO₄² y Tensión²) son significativas en el proceso. El modelo matemático del proceso se muestra en la Ecuación (4.11)

$$R_{Cr(VI)}(\%) = 113,51031 - 9,26083X_1 + 426,95568X_2 + 39,59642X_3 - 0,019486X_1^2 + 72,32815X_1X_2 + 2,18639X_1X_3 - 9323,28613X_2^2 - 217,83357X_2X_3 - 11,71985X_3^2 \quad (4.11)$$

Por otro lado, para el recubrimiento de TiO₂/Ni de ciclo útil de 50%, del análisis ANOVA se obtuvo un valor de $R^2 = 0,9631$ y un R^2 – ajustado = 0,9347; además, de acuerdo con los valores **P**, tres variables (Cr (VI), Na₂SO₄ y Tensión) y dos interacciones (Na₂SO₄/Tensión y Na₂SO₄²) son significativas en el proceso. El modelo matemático del proceso se muestra en la Ecuación (4.12)

$$R_{Cr(VI)}(\%) = 50,48140 - 7,39886X_1 + 1907,30059X_2 + 19,86475X_3 + 0,27446X_1^2 - 37,49197X_1X_2 - 1,49480X_1X_3 - 21582,07663X_2^2 + 487,88410X_2X_3 - 0,35333X_3^2 \quad (4.12)$$

Para ambos casos (ciclo útil 2% y 50%) en la prueba de carencia de ajuste de los modelos se obtuvo un valor de **P** > **0,05**, lo que denota que los modelos matemáticos de las Ecuaciones (4.11) y (4.12) se ajustan adecuadamente a los datos experimentales.

Adicionalmente, en las Figuras 4.16 y 4.17 se ilustran los gráficos de las superficies de respuesta en función de las variables de proceso estudiadas, y el análisis de los residuos para la verificación de los supuestos del modelo, respectivamente, para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

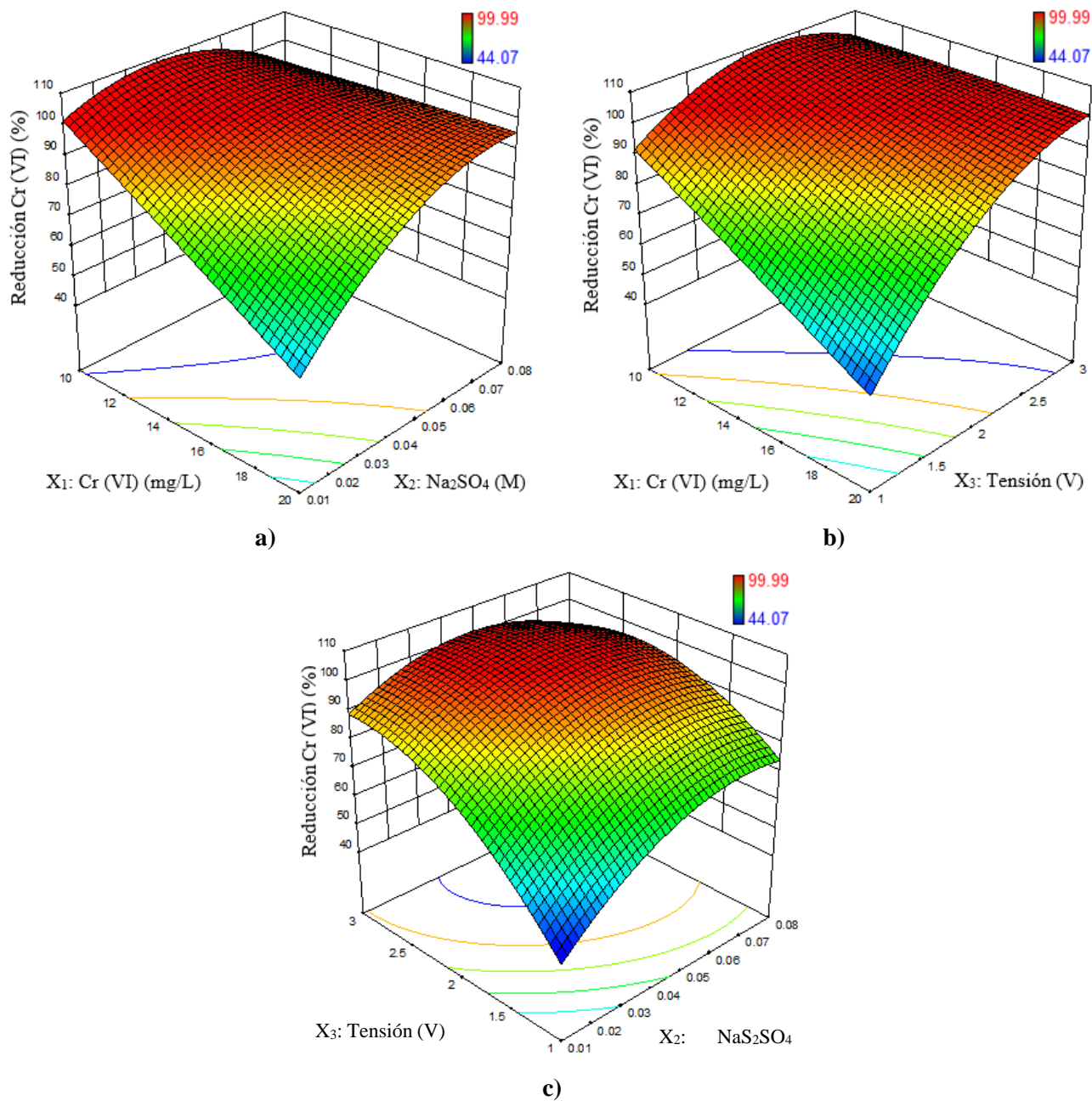


Figura 4.16. Superficies de respuesta para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

a) [Cr (VI)] vs. [Na₂SO₄], **b)** [Cr (VI)] vs. Tensión, **c)** [Na₂SO₄] vs. Tensión.

Elaboración propia (2022).

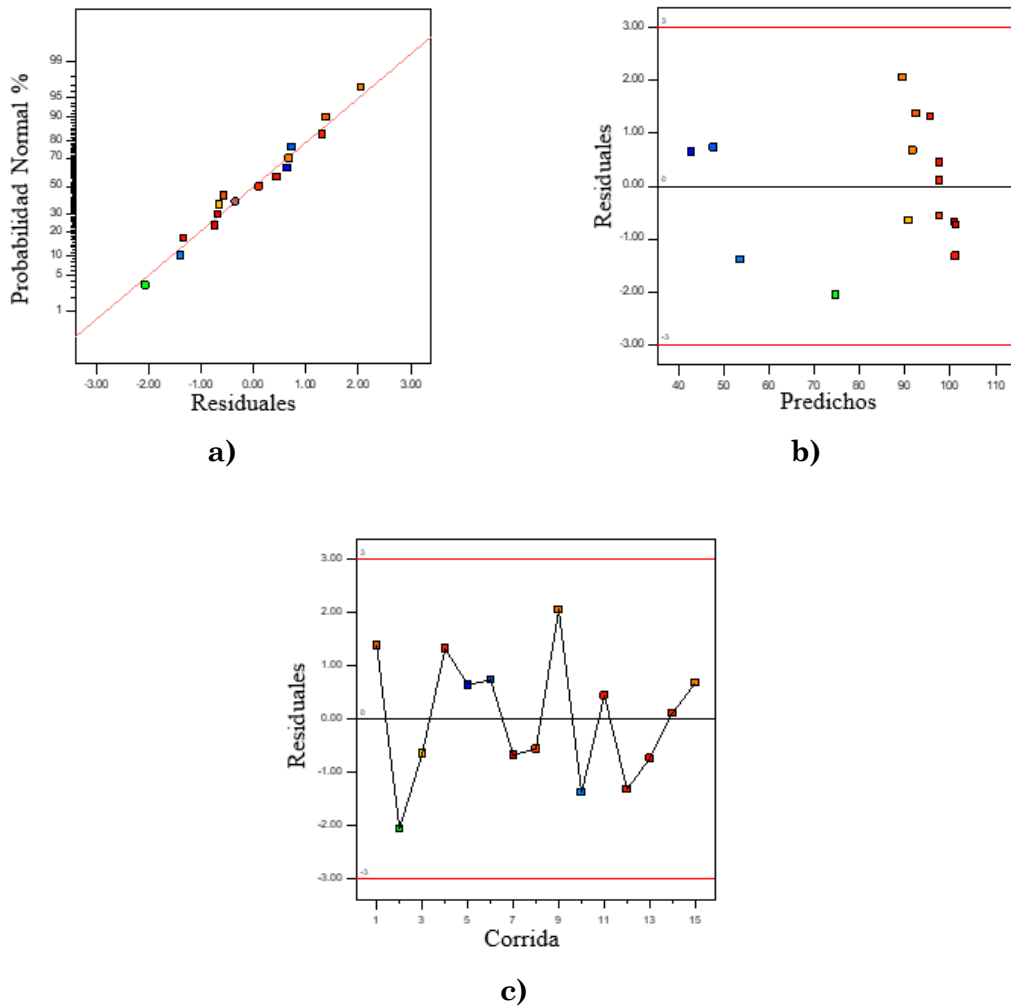


Figura 4.17. Validación del modelo experimental mediante residuos utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

a) Normalidad, **b)** Varianza constante, **c)** Independencia.

Elaboración propia (2022).

Ahora bien, al realizar una articulación de la **Figura 4.16** con la Ecuación (4.11), y considerando solo los efectos de primer orden de los factores analizados, la concentración de Na₂SO₄ y la tensión son los principales factores que afectan positivamente la reducción de Cr (VI) mientras que la concentración de Cr (VI) afecta negativamente el proceso; esto se visualiza en las **Figura 4.16 a)** y **b)** en las que a mayor concentración de Cr (VI) la reducción de Cr (VI) disminuye y, a mayor concentración de Na₂SO₄ y tensión la reducción de Cr (VI) aumenta. No obstante, los efectos cuadráticos del Na₂SO₄ y la tensión fueron negativos para la reducción de Cr (VI), lo que sugiere que un exceso en las cantidades de estas variables puede afectar el rendimiento del sistema (**Figura 4.16 c)**)

Por otro lado, los efectos cruzados de Cr (VI)/Na₂SO₄ y Cr (VI)/Tensión afectan positivamente el proceso, sugiriendo así que, las variables de concentración de Na₂SO₄ y tensión tienen mayor significancia estadística y en el proceso comparadas con la concentración de Cr (VI), tal como se evidencia en las figuras **Figura 4.16 a)** y **b)**, donde al tener la mayor concentración de Cr (VI) y la mayor concentración de Na₂SO₄ y tensión, la reducción de Cr (VI) es mayor al 95%. En el caso del efecto cruzado de Na₂SO₄/tensión, este afecta negativamente el proceso, esto posiblemente debido a que el medio es altamente conductivo (mayor concentración de Na₂SO₄) y que a medida que se aumenta la diferencia de potencial, hay mayor cantidad de paso de electrones fotogenerados desde el fotoánodo hacia el cátodo hasta alcanzar un punto de equilibrio, haciendo que la fotocorriente se sature y, finalmente, la reducción de Cr (VI) disminuye ligeramente (Fu et al., 2009) (**Figura 4.16 c)**).

En otro orden de ideas, se realizó la validez de los resultados obtenidos en la tabla ANOVA mediante la verificación de los residuos. Como lo indica Montgomery (2012), es necesario verificar los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia. Para la presente investigación la validación de los supuestos del modelo se realizó mediante método gráfico.

En el caso de la normalidad (**Figura 4.17 a)**), se evidencia que los residuos presentan la tendencia de quedar alineados en una línea recta, por lo que siguen una distribución normal, de esta manera se concluye que el supuesto de normalidad es correcto. Para el caso de la varianza constante (**Figura 4.17 b)**), al graficar los residuales en función de los predichos se observa que los puntos se distribuyen de manera aleatoria sobre la banda horizontal, así, al no encontrar una distribución de puntos en forma de algún tipo de patrón, el supuesto de varianza constante es correcto. De igual manera, al realizar la gráfica de residuales en función del orden en el que se realizaron las corridas experimentales (**Figura 4.17 c)**), no se observa algún tipo de patrón entre los puntos sobre la banda horizontal, por lo que no se evidencia correlación entre los errores y, por lo tanto, el supuesto de independencia es válido.

Por su parte, en las **Figuras 4.18** y **4.19** se presentan los gráficos de las superficies de respuesta en función de las variables de proceso estudiadas, y el análisis de los residuos para la verificación de los supuestos del modelo, respectivamente, para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.

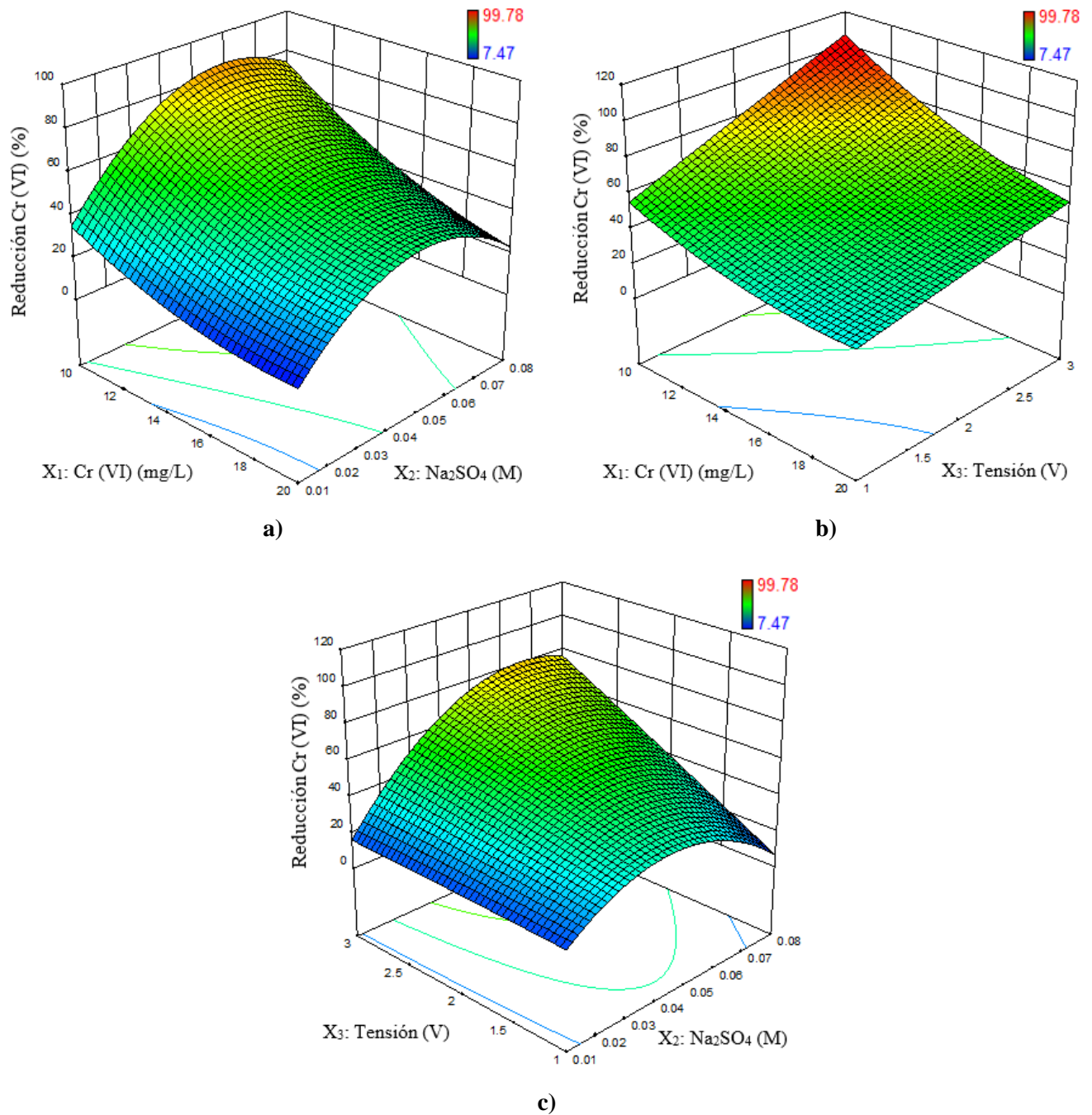


Figura 4.18. Superficies de respuesta para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 50%.

a) $[\text{Cr (VI)}]$ vs. $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, b) $[\text{Cr (VI)}]$ vs. Tensión, c) $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ vs. Tensión.

Elaboración propia (2022).

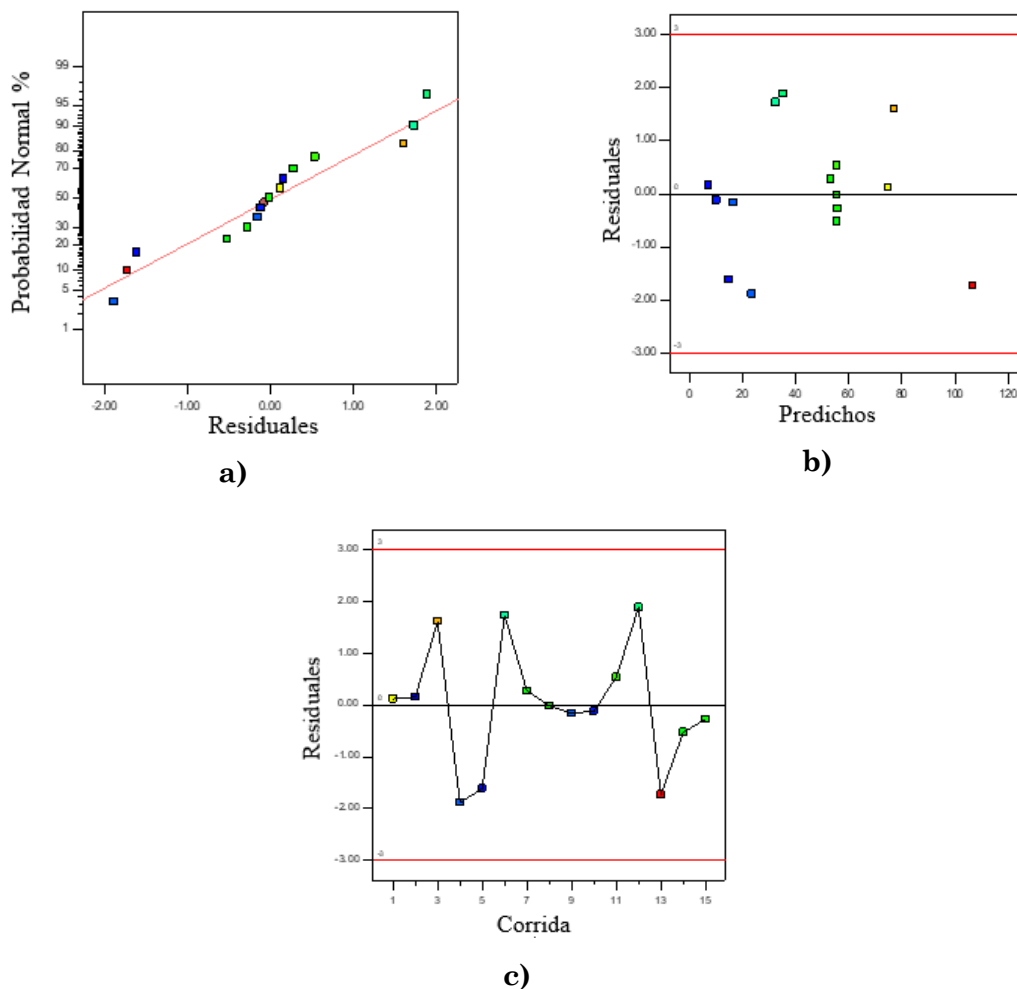


Figura 4.19. Validación del modelo experimental mediante residuos utilizando recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 50%.

a) Normalidad, **b)** Varianza constante, **c)** Independencia.

Elaboración propia (2022).

Del mismo modo que lo realizado para el recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2%, se realizó una concatenación entre la **Figura 4.18** y la Ecuación (4.12), correspondientes a los resultados para el recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 50%. En primera medida se examinaron los efectos de primer orden y se observó que, al igual que para el recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2%, la concentración de Na_2SO_4 y la tensión afectan positivamente la reducción de Cr (VI) mientras que la concentración de Cr (VI) afecta negativamente el proceso, como se percibe en las **Figuras 4.18 a)** y **b)**. Por otra parte, el único efecto cuadrático que influye en el sistema estadísticamente es el de la concentración de Na_2SO_4 , en el cual se evidencia en las **Figura 4.18 a)** y **c)** que, cuando hay exceso de Na_2SO_4 la eficiencia del proceso disminuye.

En cuanto a los efectos cruzados, el Na₂SO₄/Tensión es el único efecto cruzado significativo y afecta de manera positiva el proceso, esto se observa en la **Figuras 4.18 b)** donde a mayor tensión y concentración de Na₂SO₄ se favorece la reducción de Cr (VI), ya que, al aplicar una diferencia de potencial esta proporciona una fuerza impulsora que permite el movimiento de electrones fotogenerados desde el fotoánodo al cátodo, reduciendo la recombinación electrón-hueco y mejorando la eficiencia del sistema (Orimolade y Arotiba, 2022).

Ahora, para verificar la validez de los resultados de la tabla ANOVA para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%, se realizó de la misma manera que para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%, utilizando: los supuestos de normalidad, varianza constante e independencia de residuos, utilizando el método gráfico.

Para la normalidad (**Figura 4.19 a)**), se encontró que los residuos tienden a quedar alineados en una línea recta, siguiendo una distribución normal, por lo que el supuesto de normalidad es válido. Para la varianza constante (**Figura 4.19 b)**), los puntos de la gráfica los residuales vs los predichos se distribuyen de manera aleatoria sobre la banda horizontal, de esta manera, el supuesto de varianza constante es correcto. Asimismo, los puntos de la gráfica de residuales en función del orden en el que se realizaron las corridas experimentales (**Figura 4.19 c)**), no tienen a presentar algún tipo de patrón sobre la banda horizontal, y así, el supuesto de independencia es correcto.

De manera general, las eficiencias en la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) fueron mayores para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% que para ciclo útil de 50%, este comportamiento se da como consecuencia de que el recubrimiento a ciclo útil de 2% presenta mayor proporción de fase anatasa, la cual corresponde a la fase cristalina de TiO₂ que tiene mayor actividad fotocatalítica (Babyszko et al., 2023; Putri et al., 2022), como se mencionó anteriormente. Para más información concerniente a las superficies de respuesta obtenidas para los recubrimientos de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% y 50%, consultar el *Anexo D: Diagramas de Pareto y Diagramas de Contorno para los Recubrimientos TiO₂/Ni a Ciclo Útil de 2% y 50%* (p. 127).

De este modo, una vez realizada la verificación de los supuestos de los modelos obtenidos para los recubrimientos de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% y 50%, y evidenciando que el rendimiento a ciclo útil de 50% es inferior en la mayoría de los puntos dentro de los rangos de las variables de proceso, comparado con el recubrimiento a ciclo útil de 2%; se optó por realizar la validación experimental del modelo matemático únicamente para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%, el cual se realizó en dos etapas:

1. Se realizaron cuatro (4) validaciones experimentales donde se consideraron tanto puntos altos como bajos (**Tabla 4.8**), esto es, condiciones experimentales donde la remoción de Cr (VI) era alta y baja según el modelo matemático obtenido, para una concentración fija de Cr (VI), la cual correspondió con la concentración obtenida en el primer muestreo de ARnD de la industria del cromado.

Tabla 4.8. Validación del modelo en puntos de alta y baja reducción de Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

Ensayo	Cr (VI) (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (M)	Tensión (V)	% Reducción Cr (VI) teórico	% Reducción Cr (VI) experimental	% Δ
1	13,25	0,067	2,90	96,30	98,28	1,98
2	13,25	0,023	2,11	96,24	94,18	2,06
3	13,25	0,057	1,00	80,48	77,70	2,78
4	13,25	0,010	1,00	54,97	50,98	3,99

Elaboración propia (2022).

De la tabla anterior se observa que, para los ensayos 1 y 2 correspondientes a las condiciones de alta reducción de Cr (VI), se obtuvieron valores cercanos a los pronosticados por el modelo matemático con diferencias ~ 2%; de manera similar para las condiciones de baja reducción de Cr (VI) (ensayos 3 y 4) se obtuvieron valores cercanos a los pronosticados sin superar el 5% de diferencia, señalando así que los resultados experimentales son semejantes a los del modelo matemático obtenido para los parámetros operacionales seleccionados en el diseño experimental.

2. En esta etapa se validó el modelo nuevamente fijando la concentración de Cr (VI) a la concentración correspondiente del primer muestreo de ARnD de la industria del cromado (**Tabla 4.9**), pero en esta ocasión las demás variables de proceso se seleccionaron de tal manera que la reducción de Cr (VI) teórica llegase a 100%; para este caso, los ensayos se realizaron por duplicado.

Tabla 4.9. Validación del modelo en puntos de máxima reducción de Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

Ensayo	Cr (VI) (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (M)	Tensión (V)	% Reducción Cr (VI) teórico	% Reducción Cr (VI) experimental	% Δ
1	13,25	0,063	2,63	100	98,54 ± 0,073	1,46
2	13,25	0,029	2,78	100	98,69 ± 0,029	1,31

Elaboración propia (2022).

De igual manera que en el caso anterior, en ambos ensayos se obtuvieron valores cercanos a los pronosticados por el modelo matemático con diferencias ~ 2%, lo que indica, nuevamente, que el modelo matemático obtenido describe la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) para los rangos experimentales estudiados.

Posterior a la realización de la validación experimental del modelo matemático obtenido para el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%, se procedió a realizar la optimización de este, partiendo de la Ecuación (4.11) y como resultado se obtuvieron los puntos óptimos del modelo experimental (máxima reducción de Cr (VI)) (Ecuación (4.13)):

$$X_1 = 16,43 \text{ mg/L}, X_2 = 0,06 \text{ M}, X_3 = 2,71 \text{ V} \quad (4.13)$$

Finalmente, las condiciones óptimas obtenidas fueron validadas experimentalmente, por triplicado, como se muestra en la **Tabla 4.10**. Asimismo, en la **Figura 4.20** se ilustra el aspecto visual del ARnD de la industria del cromado, antes y después aplicado el tratamiento de fotoelectrocatalisis bajo condiciones de optimización tanto la muestra de ARnD (**Figura 4.20 a**) como para el método colorimétrico con la difenilcarbazida (**Figura 4.20 b**).

Tabla 4.10. Validación experimental del punto óptimo del modelo de reducción Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.

Cr (VI) (mg/L)	Na ₂ SO ₄ (M)	Tensión (V)	% Reducción Cr (VI) teórico	% Reducción Cr (VI) experimental	% Δ
16,43	0,06	2,71	100	98,91 ± 0,142	1,09

Elaboración propia (2022).

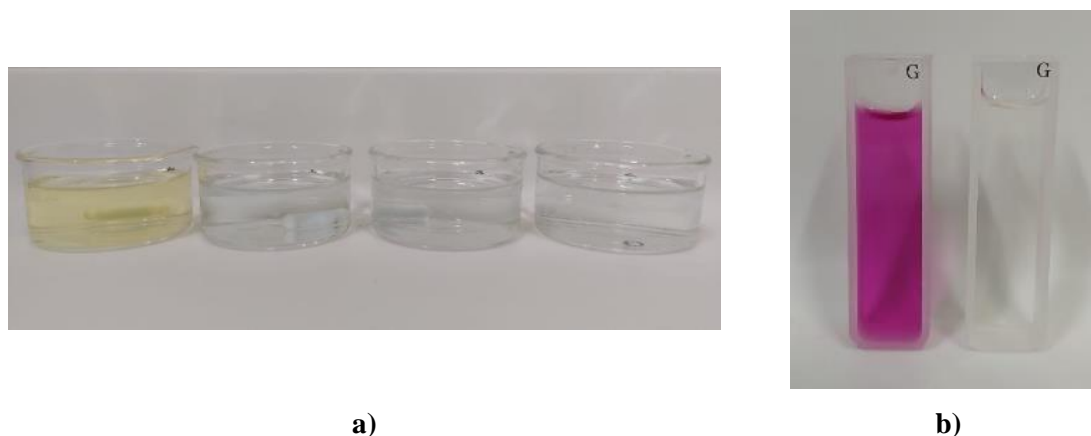


Figura 4.20. ARnD de la industria del cromado de Cr (VI) antes y después de aplicado el tratamiento de fotoelectrocatalisis.

a) Muestra de ARnD, b) Método colorimétrico con la difenilcarbazida.

Elaboración propia (2022).

En el *Anexo E: Validaciones y Optimización del Modelo para la Reducción de Cr (VI) Utilizando el Recubrimiento TiO₂/Ni a Ciclo Útil de 2%* (p. 130), se puede consultar información relacionada a las validaciones del modelo de manera gráfica (generados por el software Design-Expert), y a la optimización de este.

4.7.4 Estudio Cinético de la Reducción Fotoelectrocatalítica de Cr (VI) en Condiciones Optimizadas

El estudio de la cinética química es importante debido a que permite el entendimiento de las velocidades de las reacciones químicas y proporciona evidencia de los mecanismos de los procesos químicos (Encyclopedia Britannica, 2020); cuya información puede servir posteriormente para el desarrollo de reactores a prueba piloto y mayor escala, ya que teniendo el conocimiento de la velocidad de reacción, es posible calcular el tiempo de reacción o el volumen necesario para que una determinada reacción se efectúe (Rache et al., 2014). En el caso de la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI), esta se realiza en un reactor de tipo batch, por lo que el seguimiento cinético de la reducción permite determinar la concentración de Cr (VI) remanente en el reactor con el tiempo de reacción tomado.

Por otra parte, varias investigaciones han reportado que el tratamiento de Cr (VI) sigue un modelo cinético de pseudo-primer orden, entre ellas se encuentran las investigaciones realizadas por Yang et al. (2022) y Han et al. (2018) en las que desarrollaron celdas de combustible microbiana

para la reducción de Cr (VI) y producción de energía, en ambos casos efectuaron estudios cinéticos utilizando modelos de pseudo-primer orden para describir la reducción de Cr (VI). Además, trabajos investigativos como los de Zhao et al. (2017) y Wang et al. (2016) donde realizaron la reducción de Cr (VI) mediante sistemas fotoelectrocatalíticos, describen la información cinética del proceso mediante modelos cinéticos de pseudo-primer orden.

En este orden de ideas, la reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) se describe mediante un modelo cinético de pseudo-primer orden, acorde a la Ecuación (4.14) (Wang et al., 2018):

$$C(t) = C_0 e^{-K_{Cr(VI)} \cdot t} \quad (4.14)$$

Donde $C(t)$ es la concentración de Cr (VI) en función del tiempo, C_0 es la concentración inicial de Cr (VI), $K_{Cr(VI)}$ es la constante de velocidad de reacción y t es el tiempo de reacción.

La cinética aparente de reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) se realizó bajo las condiciones optimizadas del proceso **Tabla 4.10** (p. 105), a un tiempo de 25 minutos y bajo condiciones ambientales de temperatura y presión, como se ilustra en la **Figura 4.21**.

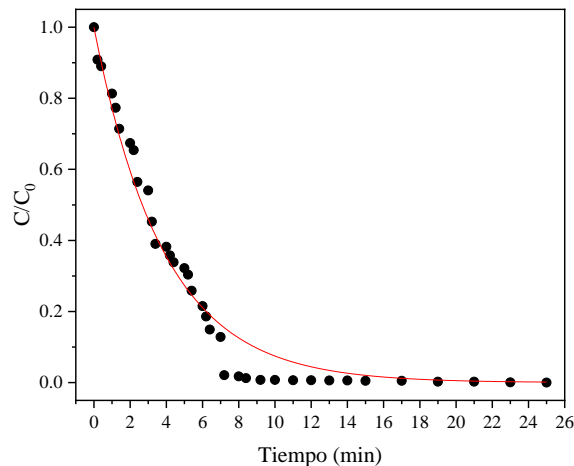


Figura 4.21. *Cinética aparente de reducción de Cr (VI) en ARnD en condiciones óptimas.*
Elaboración propia (2023).

De la **Figura 4.21** se observa que alrededor de 8 minutos, la reducción de Cr (VI) es mayor al 97%, por lo que para este tiempo se estaría cumpliendo con la concentración máxima reglamentada en la Res. N° 0631 de 2015 para este sector productivo, que dictamina un valor máximo de 0,5 mg/L de Cr (VI). Además, la figura también muestra que los datos de la concentración normalizada en función

del tiempo se ajustan a un modelo de cinética de pseudo-primer orden, donde se obtuvo un coeficiente de correlación $R^2 = 0,9744$ y un valor para la constante de velocidad de reacción de $K_{Cr(VI)} = 0,2593 \text{ min}^{-1}$.

De este modo, considerando la objetividad del presente trabajo de investigación, se limitó el alcance del mismo hasta hallar el valor de la constante de reacción para este sistema fotoelectrocatalítico; sin embargo, resulta interesante para trabajos futuros el uso de esta constante en el diseño y desarrollo de reactores fotoelectrocatalíticos a escala piloto, e.g, alimentar la solicitud de patente de diseño n° NC2022/0007764 actualmente en curso de verificación de requisitos mínimos ante el estado colombiano. Además, resulta llamativo la comparación de la constante obtenida con otras constantes de reacción al momento de realizar variaciones en el sistema fotoelectrocatalítico tales como incremento de la temperatura de reacción, de la cual se podría hallar las energías de activación del sistema en función de la temperatura, según la ecuación de Arrhenius.

4.7.5 Estudios de Ciclos de Uso del Fotocatalizador de TiO_2/Ni a Ciclo Útil de 2%

Ahora bien, con la finalidad de evaluar el ciclo de vida del fotocatalizador TiO_2/Ni a ciclo útil de 2%, se realizaron 16 ensayos a condiciones óptimas de proceso (ver Ecuación (4.13)) a tiempo de 8 minutos (tiempo según la cinética para reducción total) y a tiempo de 10 minutos (tiempo normal de proceso), los cuales se muestran en la **Figura 4.22**; cabe resaltar que para la realización de cada ciclo el recubrimiento fue lavado superficialmente con agua destilada. De la figura **Figura 4.22** se observa que, durante los 16 ciclos de uso, tanto para 8 minutos como para 10 minutos de proceso se obtuvieron reducciones de Cr (VI) mayores al 96% con un promedio de eficiencia para 8 minutos de $98,02 \pm 1,29 \%$ y para 10 minutos de $99,41 \pm 0,32 \%$, llegando a concentraciones de $0,32 \pm 0,16 \text{ mg/L}$ Cr (VI) y de $0,09 \pm 0,077 \text{ mg/L}$ Cr (VI) para 8 y 10 minutos respectivamente.

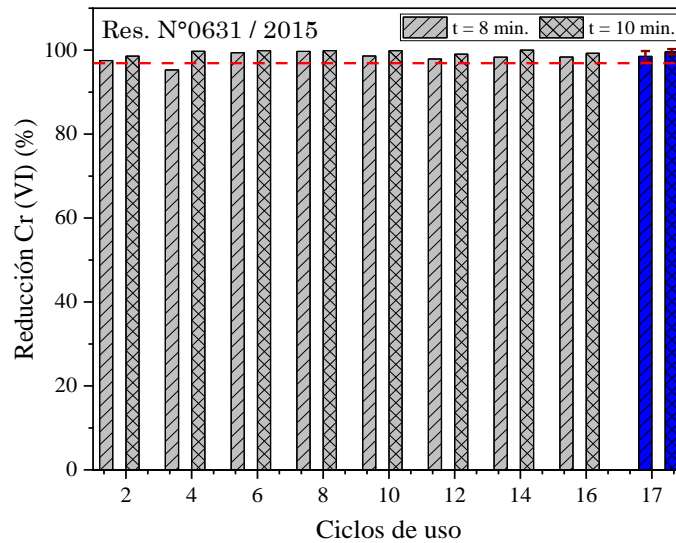


Figura 4.22. Ciclos de uso del fotocatalizador TiO_2/Ni a ciclo útil 2% bajo condiciones óptimas. Elaboración propia (2023).

De los resultados expuestos anteriormente, se concluye que, bajo las condiciones óptimas de proceso, el fotocatalizador de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2% se puede utilizar al menos por 16 ciclos sin que se pierda la eficiencia necesaria para cumplir con la normativa Colombiana (Res. 0631/2015), en donde se fija como valor máximo permisible en vertimiento puntual a cuerpos de agua superficiales en 0,5 mg/L de Cr (VI) para la actividad de tratamiento y revestimiento de metales en la cual se encuentran los procesos de cromado galvánico.

No obstante, la Resolución N°0631/2015 solo aplica para Colombia, por esta razón, se optó por realizar una comparativa de los resultados obtenidos con algunas regulaciones de emisiones de cromo a ambientes acuáticos presentes en la investigación de Vaiopoulou y Gikas (2020), en la que realizaron una compilación de la legislación europea con respecto a los límites de vertimiento de Cr (VI) y Cr (III) en ambientes acuáticos y la compararon con los valores límites de vertimiento de Australia, USA, América Latina y Sudáfrica.

El contraste realizado se muestra en la **Tabla 4.11**, en la que se valida si las concentraciones de Cr (VI) luego de los 16 ciclos de uso del fotocatalizador cumplen o no cumplen con los valores límites dispuestos en estos países. En la misma se constata que una vez concretados los 16 ciclos de uso, el ARnD sigue cumpliendo con los valores máximos permisibles de Cr (VI) de las resoluciones

y países expuestos en la tabla, excepto para Estados Unidos y Noruega donde el valor máximo permisible de Cr (VI) en ambientes acuáticos es de 0,016 mg/L y 0,05 respectivamente.

Tabla 4.11. Valores máximos permisibles de Cr (VI) a ambientes acuáticos.

País/ Comunidad/ Legislación	[Cr (VI)] máximo permisible (mg/L)	[Cr (VI)] obtenido a 8 minutos (mg/L)	[Cr (VI)] obtenido a 10 minutos (mg/L)	Verificación cumplimiento	
				t = 8 minutos	t = 10 minutos
HELCOM Recommendation 23/7	0,2			No	Si
OSPAR Recommendation 94/4	0,1			No	Si
Alemania	0,1			No	Si
Argentina	0,2			No	Si
Brasil	0,1			No	Si
China	0,5			Si	Si
España	0,1	0,32	0,09	No	Si
Estados Unidos	0,016			No	No
Francia	0,1			No	Si
Holanda	0,1			No	Si
Italia	0,2			No	Si
Japón	0,5			Si	Si
México	0,15			No	Si
Noruega	0,05			No	No
Polonia	0,1			No	Si
Tailandia	0,25			No	Si

Elaboración propia (2023).

4.8 Análisis Superficial de los Recubrimientos de TiO₂/Ni posterior a proceso de fotoelectrocatalisis

Una vez realizada la evaluación fotoelectrocatalítica de los recubrimientos de TiO₂/Ni, se realizaron análisis superficiales de XPS para estudiar el comportamiento del recubrimiento de 2% en la adsorción de posibles iones remanentes en el ARnD de Cr (VI) y Cr (III), luego de aplicar un lavado con agua destilada y ultrasonido al recubrimiento, los resultados se muestran en la **Figura 4.23**.

En los resultados de XPS mostrados en la **Figura 4.23** se puede observar un doblete de Cr 2p_{1/2} a 589,8 eV y de Cr 2p_{3/2} a 577,4 eV correspondientes al ambiente químico de Cr (III) en la forma de Cr (OH)₃ (Biesinger et al., 2011; Desimoni et al., 1988); lo que sugiere que una vez lavado y sonificado en el recubrimiento no hay presencia de Cr (VI) remanente.

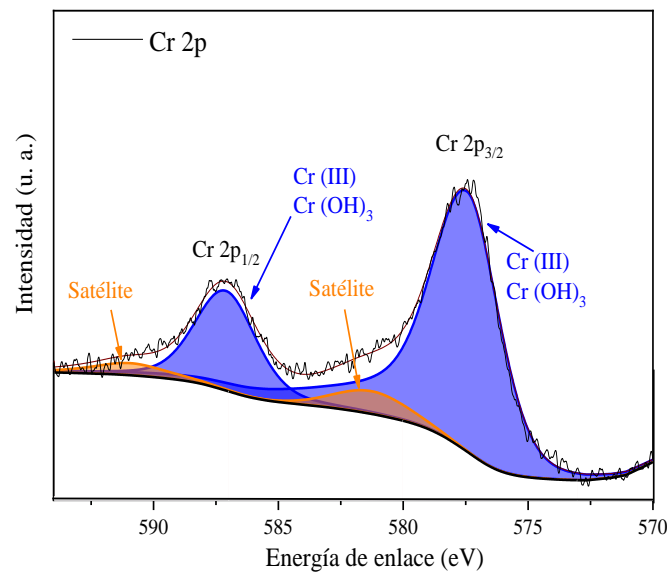


Figura 4.23. Espectros de XPS de alta resolución de Cr 2p del recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2% posterior a reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI).
Elaboración propia (2023).

5. Conclusiones, Recomendaciones y Producción Académica

5.1 Conclusiones

A continuación, se presentan las conclusiones más relevantes derivadas del desarrollo y los resultados obtenidos en la presente tesis de maestría:

- Se logró demostrar que es posible utilizar de manera efectiva las aguas residuales provenientes del proceso de niquelado como solución electrolítica para la síntesis de recubrimientos de TiO_2 mediante la Oxidación Electrolítica por Plasma (OEP). Lo que permitió otorgar un valor agregado a estos residuos industriales, al utilizarlos como reactivos para síntesis, generando una contribución a la sostenibilidad ambiental y económica.
- La variación de ciclo útil de trabajo tuvo un impacto significativo en las propiedades morfológicas y estructurales de los recubrimientos de TiO_2/Ni . Los resultados indicaron que, a mayor ciclo útil, el tamaño y distribución de poros varió significativamente; también se encontró que la distribución y porcentaje en peso de Ni y la rugosidad incrementaron, corroborado mediante EDS y AFM respectivamente. Además, se evidenció un aumento de la fase rutilo y una disminución de la fase anatasa a medida que aumentó el ciclo útil, como consecuencia del aumento en la energía suministrada por el sistema durante la síntesis.
- Cabe resaltar que, particularmente para el recubrimiento a ciclo útil de trabajo de 50%, se encontraron fases de NiTiO_3 y NiO , verificado por XRD, microscopía Raman y XPS (a energías de enlace a $\sim 855,9$ eV y a $\sim 854,5$ eV respectivamente). Si bien se han encontrado reportes en la literatura de síntesis de NiTiO_3 mediante técnicas como sol-gel o magnetron sputtering, para el caso de PEO no se han encontrado reportes; por lo que esta sería la primera vez que se obtienen este tipo de materiales mediante esta técnica y utilizando aguas residuales de niquelado para su síntesis.
- Los recubrimientos de TiO_2/Ni presentaron variaciones en sus propiedades ópticas debido al cambio en el contenido de Ni como consecuencia de la variación de ciclo útil de trabajo,

al presentar corrimiento hacia la región visible, esto confirmado por DRS cuyos resultados muestran absorción de los recubrimientos de TiO₂/Ni a ~ 505 nm y ~ 558 nm para los recubrimientos de ciclo útil 2% y 50% respectivamente. Además, en los resultados de DRS se observó una banda a ~ 725 nm correspondiente al NiTiO₃.

- De la experimentación preliminar y a partir de la mejora fisicoquímica implementada mediante la adición de Na₂SO₄ y una diferencia de potencial externa, Se implementó un diseño experimental para la reducción de Cr (VI) en los recubrimientos de TiO₂/Ni a 2% y 50% de ciclo útil. Las superficies de respuesta mostraron que la tensión aplicada y la concentración de Cr (VI) son las variables más influyentes en la reducción de Cr (VI) mediante fotoelectrocatalisis. Se realizó validación experimental y se determinaron las condiciones óptimas de la reducción de Cr (VI) utilizando el recubrimiento de TiO₂/Ni de ciclo útil de 2%, encontrando que a una concentración de Cr (VI) de 16,43 mg/L, 0,06 M de Na₂SO₄ y una tensión aplicada de 2,71 V se alcanza una reducción de Cr (VI) de ~99%.
- Se realizó el estudio cinético de reducción de Cr (VI) bajo las condiciones óptimas para el recubrimiento de TiO₂/Ni de ciclo útil de 2%, en el que los datos obtenidos se ajustaron a un modelo cinético de pseudo-primer orden bajo condiciones ambientales de temperatura y presión. El modelo cinético mostró que para un tiempo de ~8 minutos, se logró la reducción de Cr (VI) con una eficiencia > 99%. Además, se realizaron ciclos de uso del material se realizaron ciclos de uso del material para evaluar su estabilidad y durabilidad, encontrando que, para un tiempo de 10 minutos de fotoactividad, el material después de 16 ciclos de uso sigue preservando eficiencias > 98%, cumpliendo la normativa ambiental colombiana.

5.2 Recomendaciones

Acorde con la investigación realizada, a continuación, se mencionan las recomendaciones y perspectivas para trabajos futuros:

- Desarrollar un reactor fotoelectrocatalítico para la reducción de Cr (VI), empleando los recubrimientos de TiO₂/Ni sintetizados, dentro de los rangos de operación del diseño experimental, para realización de pruebas piloto (patente de diseño en proceso).
- Realizar estudios teórico-prácticos en la incorporación de iones como el níquel (en proceso).
- Explorar la posible aplicación de los recubrimientos de TiO₂/Ni en el tratamiento de otros contaminantes, con el objetivo de ampliar el rango de aplicaciones y posibilidades prácticas.
- Llevar a cabo ensayos de fotoelectrocatalisis utilizando como fuente de radiación luz visible y el recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.
- Estudiar la posibilidad de aprovechar otro tipo de recursos para la síntesis de fotocatalizadores basados en TiO₂ (En proceso en Tesis de Maestría en Ciencias – Física).
- Realizar estudios pos-reacción sobre el estado químico del Ni incorporado a la muestra, esto debido a la posible reducción de Ni²⁺ a Ni⁽⁰⁾.
- Debido a la versatilidad en el sistema PEO, en el sentido que es posible obtener materiales con propiedades diferentes utilizando electrolito a una concentración específica y variando el ciclo útil de trabajo, como se evidenció en la presente investigación; se plantea la síntesis y caracterización de recubrimientos a base de Ti utilizando elementos pertenecientes a tierras raras tales como Er, Tm, Nd y Gd.

5.3 Producción Académica

A continuación, se relacionan producción académica generada durante los estudios de la presente tesis de Maestría en Ciencias – Física:

5.3.1 Eventos Científicos

En términos de la productividad académica y de divulgación del conocimiento, se mostraron avances de los resultados de la tesis en los siguientes eventos científicos:

1. **XI Congreso Internacional de Materiales XI CIM 2022.**

Ponencia Póster: Reducción fotoelectrocatalítica de Cr (VI) presente en aguas residuales industriales de galvanizado utilizando electrodos de TiO₂ dopados con Ni.

Juan Pablo Velasquez Tamayo, Darwin Augusto Torres Cerón, Carlos Daniel Acosta Medina, Donaldo Fabio Mercado Castro, Sebastián Amaya Roncancio, Elisabeth Restrepo Parra.

Hotel Irotama Resort, Santa Marta, Colombia. Octubre 26-28 de 2022.

2. **Congreso Internacional de Física y Tecnologías Emergentes CIFTE.**

Ponencia Oral: Reducción de Cr (VI) en aguas residuales utilizando recubrimientos de TiO₂/S.

Juan Pablo Velasquez Tamayo, Darwin Augusto Torres Cerón, Elisabeth Restrepo Parra. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Manizales, Colombia.

Diciembre 13-17 de 2021.

5.3.2 Artículos Científicos

Durante el desarrollo de la tesis, se sometió a publicaciones científicas los siguientes documentos:

1. Steven Vargas-Villanueva, **Juan Pablo Velasquez-Tamayo**, Darwin Augusto Torres-Ceron, Donaldo Fabio Mercado, Ricardo Antonio Torres-Palma, David Riasetto, Julieta Soledad Riva, Sebastián Amaya-Roncancio, Samir Fernando Castilla-Acevedo, Elisabeth Restrepo-Parra. Impact of duty cycle on the morphology and photocatalytic properties of TiO₂ and S-TiO₂ doped obtained by plasma electrolytic oxidation to treat real electroplating wastewater contaminated with Cr⁶⁺. Journal of Environmental Chemical Engineering. **Publicado.**

2. Sebastián Amaya-Roncancio, Darwin Augusto Torres-Ceron, **Juan Pablo Velasquez-Tamayo**, Donaldo Fabio Mercado, Ivan Dario Arellano-Ramirez, Elisabeth Restrepo-Parra. Experimental and Theoretical Study of Cr(VI) Photoreduction and Adsorption onto SO_4^{2-} -doped TiO_2 obtained by Plasma Electrolytic Oxidation. Materials. Today Chemistry. *Publicado*.
3. **Juan Pablo Velasquez-Tamayo**, Darwin Augusto Torres-Ceron, Sebastian Amaya-Roncancio, Solvey Isleny Santacruz, Carlos Daniel Acosta Medina, Elisabeth Restrepo-Parra. Use of nickel-electroplating wastewater to synthesize Ni-doped TiO_2 and NiTiO_3 coatings by plasma electrolytic oxidation to treat hexavalent chromium in real electroplating wastewater: Circular Economy Approach. *En revisión*.
4. Solvey Isleny Santacruz, Darwin Augusto Torres-Ceron, **Juan Pablo Velasquez-Tamayo**, Sebastián Amaya-Roncancio, Elisabeth Restrepo-Parra, Carlos Daniel Acosta Medina. Photoactive $\text{Ni}/\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ coatings for photoelectrocatalytic reduction of hexavalent chromium present in electroplating wastewater. *En elaboración*.

5.3.3 Solicitud de Patente

Durante esta investigación se realizó la solicitud de patente de diseño:

Solicitud No. NC2022/0007764 (31/05/2022) de Patente de Invención Nacional ante la Superintendencia de Industria y Comercio de Colombia (SIC) para la invención titulada “Reactor Fotoelectrocatalítico”.

Autores: Elisabeth Restrepo Parra, Darwin Augusto Torres Cerón, **Juan Pablo Velásquez Tamayo**, Diana Carmenza Ríos Galvis, Aldemir Vargas Eudor, Steven Vargas Villanueva

Entidad solicitante: Universidad Nacional de Colombia sede Manizales – Gestión & Medio Ambiente S.A.S.

Estado de la solicitud: Exámen de forma.

5.3.4 Participación en Proyectos de Investigación

Esta investigación estuvo en el marco de los proyectos de investigación:

1. Convocatoria Jóvenes Investigadores e Innovadores en el Marco de la Reactivación Económica 2021. 907.
Rol: *Joven Investigador Profesional.*
2. Proyecto “*Implementación de tecnologías limpias para el tratamiento de superficies para el sector de la galvanotecnia, con énfasis en la gestión de residuos y eficiencia hídrica y ambiental para la industria en Caldas*” del Sistema General de Regalías (SGR), código BPIN: 2021000100388.
Rol: *Contratista.*

6. Anexos

6.1 Anexo A: Muestreo de ARnD de la Industria del Cromado

Como complemento a lo mencionado en la sección 3.1 Plan de Muestreo del Agua de Niquelado y Cromado, a continuación, se describe la preparación del material para muestreo en campo y los formatos de captura de datos en campo utilizados.

Preparación de material para muestreo en campo

Para realizar el muestreo, es necesario tener el listado del material y equipo necesario para realizar el muestreo (Tabla 6.1) y el procedimiento para lavado de los recipientes (Tabla 6.2).

Tabla 6.1. Lista de chequeo de equipos y materiales para el muestreo.

Para la medición de parámetros en campo	
<ul style="list-style-type: none"> • Formato de captura de datos. • Geoposicionador. • Medidor de pH y soluciones buffers, cinta indicadora de pH. • Recipiente para calibración del pHmetro. 	<ul style="list-style-type: none"> • Copia del manual de fabricante del pHmetro. • Termómetro electrónico o de mercurio. • Baldes plásticos preferiblemente con tapa. • Probeta plástica de 100 mL.
Para la toma de muestras	
<ul style="list-style-type: none"> • Recipientes: <ul style="list-style-type: none"> ○ (7) Frascos ámbar de vidrio de 100 mL. ○ (3) Frascos ámbar de vidrio de 200 mL. • Bolsas de hielo • Papel absorbente. • Bolsa pequeña para basura. • Lapiceros, marcadores • Etiquetas 	<ul style="list-style-type: none"> • Reactivos para preservación de muestra: <ul style="list-style-type: none"> ○ HNO₃ ○ H₃PO₄ • Fichas de seguridad de los preservantes. • Frasco lavador con agua destilada. • Nevera de icopor o de plástico. • Cinta pegante o de enmascarar. • Agitador de vidrio
Para protección y seguridad de las personas que realizan el muestreo	
<ul style="list-style-type: none"> • Overol o bata de laboratorio cómoda. • Gafas de seguridad. 	<ul style="list-style-type: none"> • Guantes de latex. • Tapabocas o máscara respiradora.

Tomado de IDEAM (2002).

Tabla 6.2. Especificaciones para el lavado de los recipientes para la toma de muestra.


Parámetro fisicoquímico	Pre-tratamiento	Detergente	Observaciones antes del enjuague final	Enjuague	
Metales en general excepto Cr (VI) y sulfatos	Abundante del grifo	agua	Biodegradable neutro al 5% (en agua fría)	Sumergir en HNO ₃ al 10% durante 30 minutos	Agua destilada o desionizada
pH, Cr (VI), conductividad eléctrica	Abundante del grifo	agua	Biodegradable neutro al 5% en agua ligeramente caliente (50°C)	No pasar por ácido	Agua destilada o desionizada
Turbidez, cloruros	Abundante del grifo.	agua	Biodegradable neutro al 5% (en agua fría)	No pasar por ácido	Agua destilada o desionizada
COT	Abundante del grifo	agua	Biodegradable neutro al 5% (en agua fría)	Sumergir en H ₂ SO ₄ al 5% durante 30 minutos	Agua destilada o desionizada

Tomado de IDEAM (2002).

Formato de captura de datos en campo

Durante la ejecución del muestreo, es importante consignar los datos relevantes como identificación del sitio, persona responsable del muestreo, fecha y hora, y la información de los parámetros a medir in-situ. Además, se debe especificar las muestras y submuestras tomadas para análisis en el laboratorio.

De este modo, en la **Figura 6.1** se muestra el formato de captura de datos en campo para el muestreo de níquel, en la **Figura 6.2** se muestra el formato de capturas de datos en campo para el muestreo n°1 de cromo de ARnD y en la **Figura 6.3** se muestra el formato de capturas de datos en campo para el muestreo n°2 de cromo de ARnD de la industria del cromado.



Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales

**FORMATO DE CAPTURA DE DATOS DE
CAMPO PARA MUESTREO DE AGUA
RESIDUAL INDUSTRIAL DE LA INDUSTRIA
DE CROMADO**

RESPONSABLE DEL MUESTREO: Juan Pablo Velasquez Tamayo

FIRMA: JPT

FECHA DE MUESTREO (dd/mm/aaaa): 23 / 02 / 2021

HORA (hh:mm): 10:50 am pm

MUNICIPIO: Armenia

DEPARTAMENTO: Quindío

pH: 06.07

TEMPERATURA: 22.1 °C

SUBMUESTRAS TOMADAS Y ANÁLISIS A EFECTUAR

Parámetro		DOO	COT	Amonio	NKT	Fenol	DBO	Nitrato	Nitrito	Sulfato	Cloruro	S. Suspens.	S. Sediment.	SAAM	Conductividad	Turbidez	Fosfato	Fósforo Total	Grasas y Ac.	Hidrocarburos	Cianuro	Sulfuro	Mercurio	Cromo VI	Aluminio	Bario	Calcio	Calcio	Cobre	Cromo total	Dureza	Hierro	Manganeso	Níquel	Plata	Potasio	Selenio	Sodio	Zinc	Coliformes	Otros:						
Submuestra	MUESTRA	71	71	71	71	71	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	31	31	121	121	81	101	171	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61							
	REPLICA	72	72	72	72	72	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	32	32	122	122	82	102	172	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62							
	ADICIONADO	73	73	73	73	73	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	33	33	123	123	83	103	173	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63							
	TESTIGO	74	74	74	74	74	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	34	34	124	124	84	104	174	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64						
	BLANCO	75	75	75	75	75	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	35	35	125	125	85	105	175	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65						
Otra																																															

Marcar con X las casillas según los análisis requeridos y el tipo de muestra. En la siguiente tabla se relacionan los requerimientos de las submuestras:

Código	Submuestra Nombre	Recipiente		Preservación (Refrigeración y...)	
		Material	Lavado con		
21-25	... en Plástico o vidrio	P o V	Sin ácido	Si	Si
31-35	... en Vidrio	Vidrio	HCl		Si
61-65	... en P o V, pH<2, con HNO ₃	Plástico	HNO ₃		pH<2 con HNO ₃
71-75	... en P o V, pH<2, con H ₂ SO ₄	Plástico	H ₂ SO ₄		pH<2 con H ₂ SO ₄
81-85	... en P o V, pH >12 con NaOH	Plástico	Sin ácido		pH>12 con NaOH
101-105	... en P o V, pH >9 con NaOH o AcOZn	Plástico	Sin ácido		AcOZn (10-30 gotas) y pH>9 NaOH
121-125	... en Vidrio, pH<2 en HCl	V boca ancha	HCl		pH<2 con HCl o H ₂ SO ₄
171-175	... en Vidrio, K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃	Vidrio	HNO ₃		1 mL K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃

OBSERVACIONES

Apariencia del cuerpo de agua: objetos flotantes: NO Olor: — 0 —

Otros: — 0 —

Figura 6.1. Formato de captura de datos en campo para el muestreo de níquel.
Elaboración propia (2023).

Reducción de Cromo (VI) de agua de la industria del cromado empleando recubrimientos TiO₂/Ni obtenidos mediante Oxidación Electrolytica por Plasma

	Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales
FORMATO DE CAPTURA DE DATOS DE CAMPO PARA MUESTREO DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL DE LA INDUSTRIA DE CROMADO	

RESPONSABLE DEL MUESTREO: Juan Pablo Velasquez Tamayo

FIRMA: [Firma]

FECHA DE MUESTREO (dd/mm/aaaa): 23 / 02 / 2021

HORA (hh:mm): 10:20 am pm

MUNICIPIO: Armenia

DEPARTAMENTO: Quindío

pH: 05.77

TEMPERATURA: 19.5 °C

SUBMUESTRAS TOMADAS Y ANÁLISIS A EFECTUAR

Parámetro	DOO	COOT	Amonio	NKT	Fenol	DBO	Nitrato	Nitrato	Sulfato	Cloruro	S. Susp. S.	Sediment.	S.A.M	Conductividad	Turbidez	Fosfato	Fósforo Total	Grasas y Ac.	Hidrocarburos	Cianuro	Sulfuro	Mercurio	Cromo VI	Aluminio	Bario	Cadmio	Calcio	Cobre	Cromo total	Dureza	Hierro	Manganeso	Niquel	Plata	Plomo	Potasio	Selenio	Sodio	Zinc	Coliformes	Otros:		
Submuestra:																																											
MUESTRA:	71	X	71	71	71	21	21	21	X	X	21	21	21	X	X	31	31	121	121	81	101	171	X	61	61	61	61	61	X	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61		
REPLICA:	72	72	72	72	72	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	32	32	122	122	82	102	172	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62		
ADICIONADO:	73	73	73	73	73	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	33	33	123	123	83	103	173	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63		
TESTIGO:	74	74	74	74	74	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	34	34	124	124	84	104	174	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64		
BLANCO:	75	75	75	75	75	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	35	35	125	125	85	105	175	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65		
Otra																																											

Marcar con X las casillas según los análisis requeridos y el tipo de muestra. En la siguiente tabla se relacionan los requerimientos de las submuestras:

Submuestra	Código	Nombre	Recipiente		Preservación (Refrigeración y...)
			Material	Lavado con	
21-25	...	en Plástico o vidrio	P o V	Sin ácido	Si
31-35	...	en Vidrio	Vidrio	HCl	Si
61-65	...	en P o V, pH<2, con HNO ₃	Plástico	HNO ₃	pH<2 con HNO ₃
71-75	...	en P o V, pH<2, con H ₂ SO ₄	Plástico	H ₂ SO ₄	pH<2 con H ₂ SO ₄
81-85	...	en P o V, pH>12 con NaOH	Plástico	Sin ácido	pH>12 con NaOH
101-105	...	en P o V, pH>9 con NaOH o AcOZn	Plástico	Sin ácido	AcOZn (10-30 gotas) y pH>9 NaOH
121-125	...	en Vidrio, pH<2 en HCl	V boca ancha	HCl	pH<2 con HCl o H ₂ SO ₄
171-175	...	en Vidrio, K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃	Vidrio	HNO ₃	1 mL K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃

OBSERVACIONES

Apariencia del cuerpo de agua: objetos flotantes: NO Olor: — 0 —

Otros: — 0 —

Figura 6.2. Formato de captura de datos en campo para el muestreo n°1 de cromo de ARnD. Elaboración propia (2023).

	Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales FORMATO DE CAPTURA DE DATOS DE CAMPO PARA MUESTREO DE AGUA RESIDUAL INDUSTRIAL DE LA INDUSTRIA DE CROMADO
-----------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

RESPONSABLE DEL MUESTREO: Juan Pablo Velasquez Tamayo
 FIRMA: [Firma]
 FECHA DE MUESTREO (dd/mm/aaaa): 10/11/2021
 HORA (hh:mm): 09:50 a.m. pm
 MUNICIPIO: Armenia
 DEPARTAMENTO: Quindío
 pH: 03.47 TEMPERATURA: 21.8 °C

SUBMUESTRAS TOMADAS Y ANÁLISIS A EFECTUAR

Parámetro	DOO	COT	Amonio	NIT	F-enol	DBO	Nitrato	Nitrito	Sulfato	Cloruro	S. Suspens.	S. Sediment.	SAAM	Conductividad	Turbidez	Fosfato	Fosforo Total	Grasas y Ac.	Hidrocarburos	Cianuro	Sulfuro	Mercurio	Cromo VI	Aluminio	Bario	Cadmio	Calcio	Cobre	Cromo total	Dureza	Hierro	Manganeso	Niquel	Plata	Plomo	Plasio	Selenio	Sodio	Zinc	Coliformes	Otros:	
MUESTRA	71	<input checked="" type="checkbox"/>	71	71	71	21	21	21	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	21	21	21	<input checked="" type="checkbox"/>	31	31	121	121	81	101	171	<input checked="" type="checkbox"/>	61	61	61	61	61	<input checked="" type="checkbox"/>	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61			
REPLICA	72		72	72	72	22	22	22			22	22	22		32	32	122	122	82	102	172		62	62	62	62	62		62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62		
ADICIONADO	73		73	73	73	23	23	23			23	23	23		33	33	123	123	83	103	173		63	63	63	63	63		63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63		
TESTIGO	74		74	74	74	24	24	24			24	24	24		34	34	124	124	84	104	174		64	64	64	64	64		64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	
BLANCO	75		75	75	75	25	25	25			25	25	25		35	35	125	125	85	105	175		65	65	65	65	65		65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
Ora																																										

Marcar con X las casillas según los análisis requeridos y el tipo de muestra. En la siguiente tabla se relacionan los requerimientos de las submuestras:

Código	Submuestra Nombre	Recipiente		Preservación (Refrigeración y...)
		Material	Lavado con	
21-25	... en Plástico o vidrio	P o V	Sin ácido	Si
31-35	... en Vidrio	Vidrio	HCl	Si
61-65	... en P o V, pH<2, con HNO ₃	Plástico	HNO ₃	pH<2 con HNO ₃
71-75	... en P o V, pH<2, con H ₂ SO ₄	Plástico	H ₂ SO ₄	pH<2 con H ₂ SO ₄
81-85	... en P o V, pH >12 con NaOH	Plástico	Sin ácido	pH>12 con NaOH
101-105	... en P o V, pH >9 con NaOH o AcOZn	Plástico	Sin ácido	AcOZn (10-30 gotas) y pH>9 NaOH
121-125	... en Vidrio, pH<2 en HCl	V boca ancha	HCl	pH<2 con HCl o H ₂ SO ₄
171-175	... en Vidrio, K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃	Vidrio	HNO ₃	1 mL K ₂ Cr ₂ O ₇ en HNO ₃

OBSERVACIONES

Apariencia del cuerpo de agua: objetos flotantes: NO Olor: — o —
 Otros: — o —

Figura 6.3. Formato de captura de datos en campo para el muestreo n°2 de cromo de ARnD. Elaboración propia (2023).

Por otro lado, en la **Tabla 6.3** se muestra la información concerniente a las muestras de control realizadas en los muestreos de Cr (VI) de ARnD de la industria del cromado.

Tabla 6.3. *Muestras de control de Cr (VI) tomadas en los muestreos de ARnD.*

Tipo de muestra	Muestreo n°1 (mg/L)	Muestreo n°2 (mg/L)
Muestra Cr (VI)	11,02	22,14
Muestra Cr (VI) duplicado	11,13	21,94
Muestra Cr (VI) blanco	0,0	0,0
Muestra Cr (VI) testigo	5,0	4,9
Muestra Cr (VI) adicionado	8,12	13,41

Elaboración propia (2023).).

6.2 Anexo B: Curva de Calibración para la Medición de Cr (VI)

Con el fin de realizar seguimiento de la cuantificación en la reducción de Cr (VI) mediante método colorimétrico, se elaboró una curva de calibración basado en lo dictaminado en el método estándar 3500 – Cr B del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. En principio se preparó una solución Stock de 500 mg/L de Cr (VI) a partir de $K_2Cr_2O_7$, y a partir de esta, se preparó una solución estándar de 5 mg/L de Cr (VI). Tomando en cuenta la solución estándar elaborada, se prepararon los estándares correspondientes a la curva de calibración, esto son concentraciones de Cr (VI) comprendidas entre 0,0 – 2,2 mg/L; además, se preparó la solución acomplejante de Cr (VI) (difencilcarbazida) según lo dispuesto en dicho método estándar.

Para la cuantificación de color, a cada estándar preparado se le añadió H_3PO_4 concentrado hasta tener un pH ~ 2,0, se le aplicó solución de difencilcarbazida, se agitó y se dejó reposar de 5 – 10 minutos hasta obtener la coloración de tipo violeta tal como aparece en la **Figura 3.8** (p. 61). Posteriormente, la solución coloreada fue depositada en una celda y se realizó la lectura de absorbancia mediante espectrofotómetro configurado a una longitud de onda de 540 nm.

La curva de calibración obtenida se muestra en la **Figura 6.4**, cabe resaltar que, para la elaboración de esta, cada conjunto de estándares se preparó 3 veces a partir de la pseudoréplica de la solución estándar de 5 mg/L.

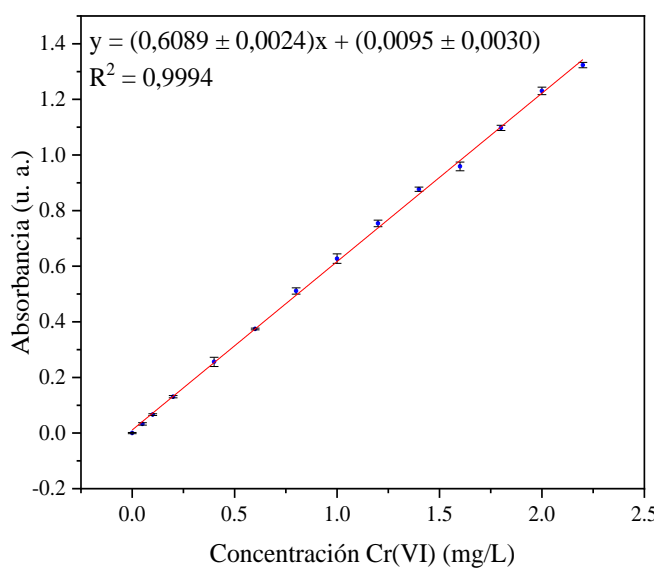


Figura 6.4. Curva de calibración para la cuantificación de Cr (VI) en el rango 0,0 – 2,2 mg/L. Elaboración propia (2023).

Adicionalmente, para la curva de calibración elaborada, se determinó el límite de detección (LOD), definido como la mínima cantidad de analito en una muestra que se puede detectar, pero no cuantificar bajo las condiciones experimentales establecidas, y el límite de cuantificación (LOQ), el cual es la mínima cantidad de analito en una muestra que se cuantifica con precisión y exactitud. Los valores de LOD y LOQ se pueden determinar mediante las Ecuaciones (6.1) y (6.2) respectivamente, según lo estipulado por Miller y Miller (2010, p. 125) :

$$\text{LOD} = y_B + 3s_B \quad (6.1)$$

$$\text{LOQ} = y_B + 10s_B \quad (6.2)$$

Donde s_B es la desviación estándar del blanco, el cual se calcula a partir de la desviación estándar de la pendiente de la gráfica. En este orden de ideas, los valores obtenidos de LOD y LOQ se muestran en las Ecuaciones (6.3) y (6.4):

$$\text{LOD} = 0,05 \text{ mg/L} \quad (6.3)$$

$$\text{LOQ} = 0,09 \text{ mg/L} \quad (6.4)$$

6.3 Anexo C: XPS de Alta Resolución para S y Ni

Con el propósito de correlacionar los resultados de EDS, en los cuales se evidenció que el porcentaje en peso del S disminuyó ligeramente y el porcentaje en peso del Ni aumentó en los recubrimientos de TiO_2/Ni , al aumentar el ciclo útil de trabajo (**Figura 4.4 c**), p. 73), en la **Figura 6.5** se presentan las cuentas de XPS de alta resolución para el S y el Ni para los recubrimientos de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2% y 50%. Allí se puede visualizar que, para el ambiente químico del S, las cuentas de la medición realizada disminuyen en baja proporción cuando se comparan los ciclos útiles de trabajo de 2% y 50%. Por otro lado, para el ciclo útil de 50%, las cuentas de la medición en el ambiente químico del Ni muestran un aumento notable, donde se presentan claras diferencias en intensidades al realizar comparación con la medición para el ciclo útil de 2%, coincidiendo con lo encontrado en EDS.

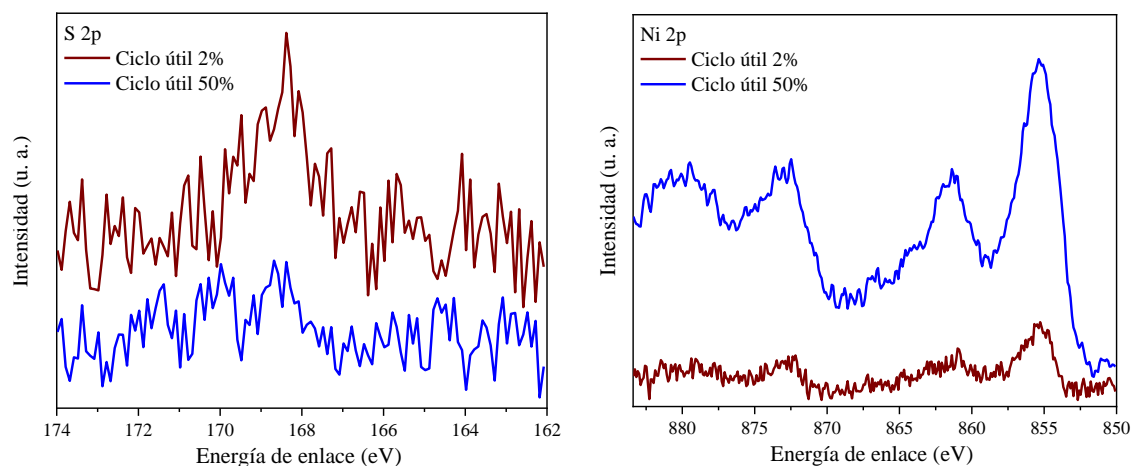


Figura 6.5. Cuentas XPS de alta resolución para S y Ni.
Elaboración propia (2023).

6.4 Anexo D: Diagramas de Pareto y Diagramas de Contorno para los Recubrimientos de TiO₂/Ni a Ciclo Útil de 2% y 50%

Mediante el empleo del diagrama de Pareto se puede interpretar de manera gráfica, tanto la influencia estadística de las variables de proceso como su relevancia en la respuesta estudiada. Para el cálculo de los porcentajes de importancia relativa de cada factor P_i , se emplea la Ecuación (6.5) (GilPalvas et al., 2015), a partir del efecto estandarizado de cada factor i (b_i):

$$P_i(\%) = \left[\frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \right] * 100 \quad (6.5)$$

En la **Figura 6.6**, se muestran los diagramas de Pareto obtenidos de los modelos experimentales para la reducción de Cr (VI) utilizando los recubrimientos de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% y 50%.

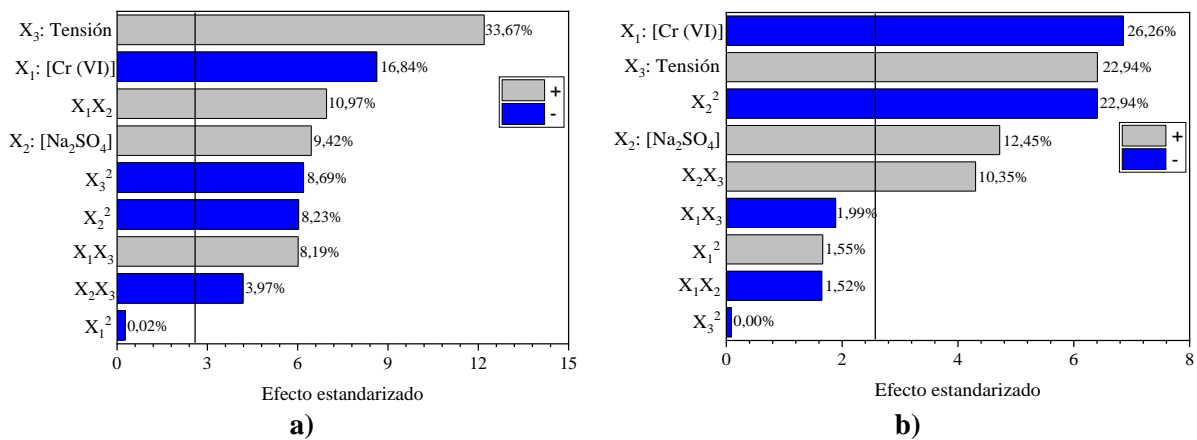


Figura 6.6. Diagrama de Pareto estandarizado para la reducción de Cr (VI).

a) Recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%,

b) Recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 50%.

Elaboración propia (2023).

Por otra parte, en las **Figuras 6.7** y **6.8** se ilustran los diagramas de contorno de las superficies de respuesta obtenidas para los recubrimientos de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2% y 50% respectivamente. Los diagramas de contorno son una manera de visualizar la forma que se puede obtener en una superficie de respuesta 3D (proyección de esta sobre un plano), en estos diagramas se trazan líneas de contorno las cuales son curvas que corresponden a valores constantes de la respuesta (reducción de Cr (VI) en este caso) sobre los planos X₁X₂, X₁X₃ y X₂X₃, que corresponden a las variables de proceso empleadas en el diseño experimental.

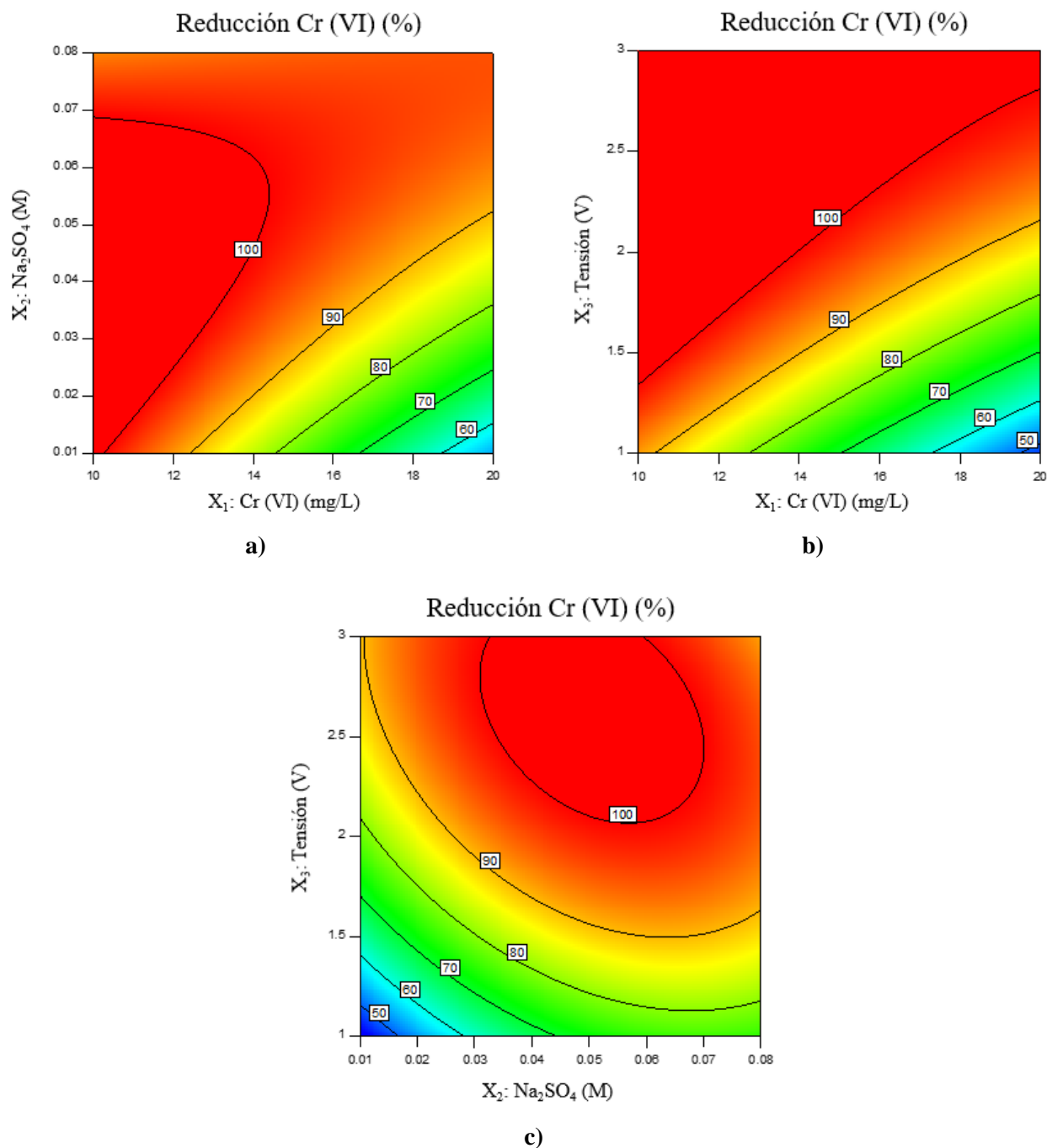


Figura 6.7. Diagramas de contorno para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO₂/Ni a ciclo útil de 2%.
a) [Cr (VI)] vs. [Na₂SO₄], b) [Cr (VI)] vs. Tensión, c) [Na₂SO₄] vs. Tensión.
Elaboración propia (2023).

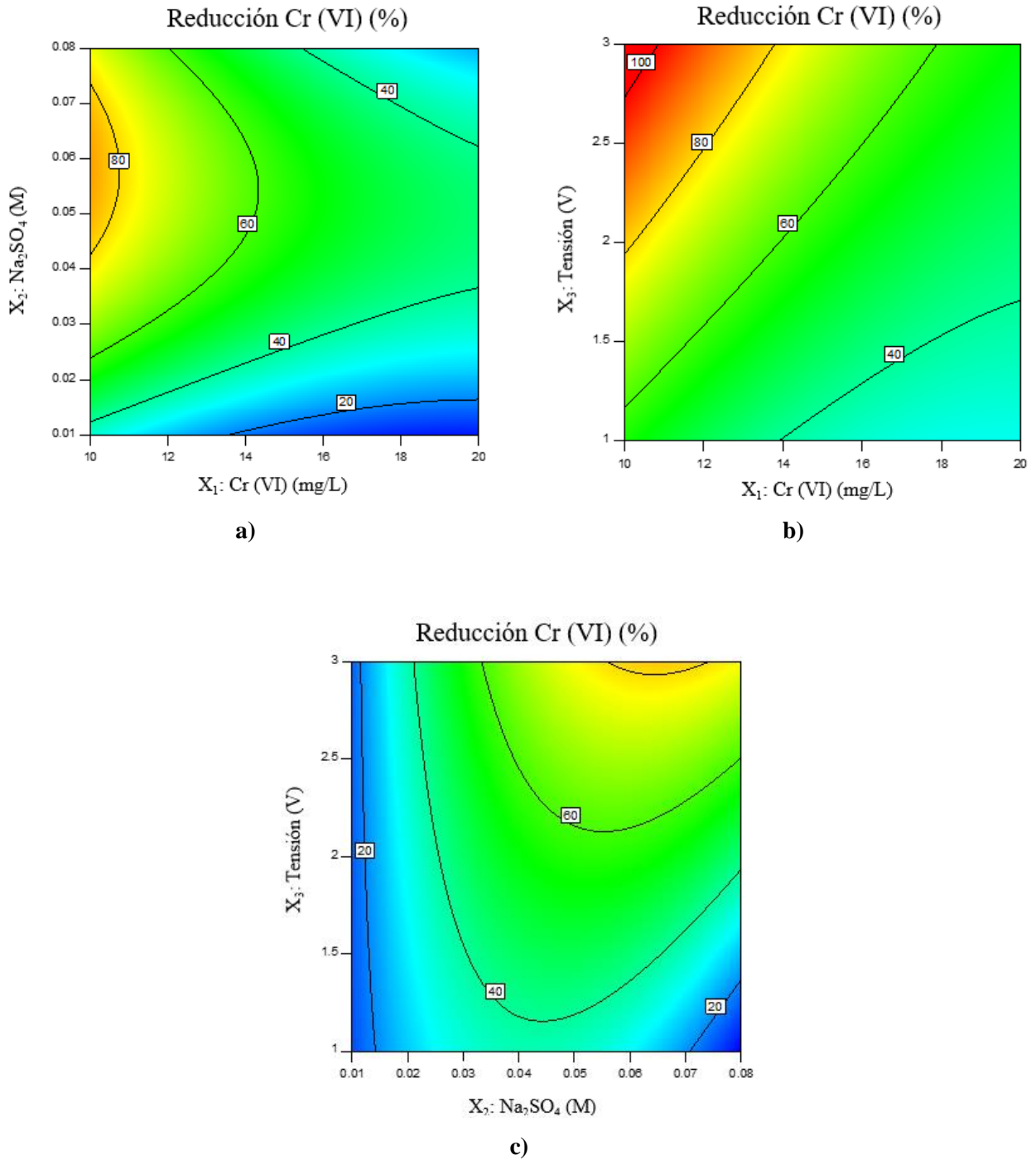


Figura 6.8. Diagramas de contorno para la reducción de Cr (VI) utilizando recubrimiento de TiO_2/Ni a ciclo útil de 50%.
a) $[\text{Cr (VI)}]$ vs. $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, **b)** $[\text{Cr (VI)}]$ vs. Tensión, **c)** $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ vs. Tensión.
 Elaboración propia (2023).

6.5 Anexo E: Validaciones y Optimización del Modelo para la Reducción de Cr (VI) Utilizando el Recubrimiento TiO_2/Ni a Ciclo Útil de 2%

En la **Figura 6.9** y **Figura 6.10** se presentan los resultados gráficos de las validaciones del modelo matemático obtenido para la reducción de Cr (VI) utilizando los recubrimientos de TiO_2/Ni a ciclo útil de 2% presentes en la **Tabla 4.8** (p. 104) y en la **Tabla 4.9** (p. 105).

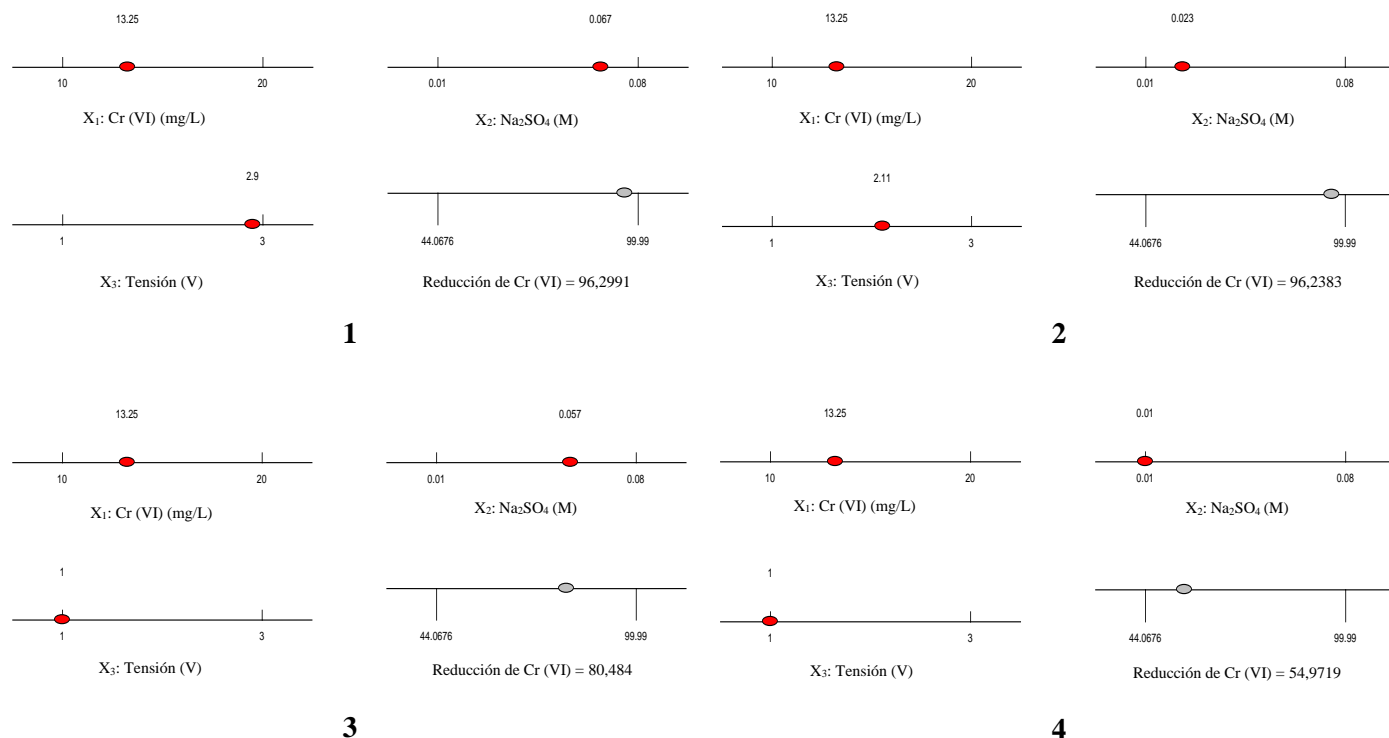


Figura 6.9. Validación del modelo en puntos de alta y baja reducción de Cr (VI).
Elaboración propia (2023).

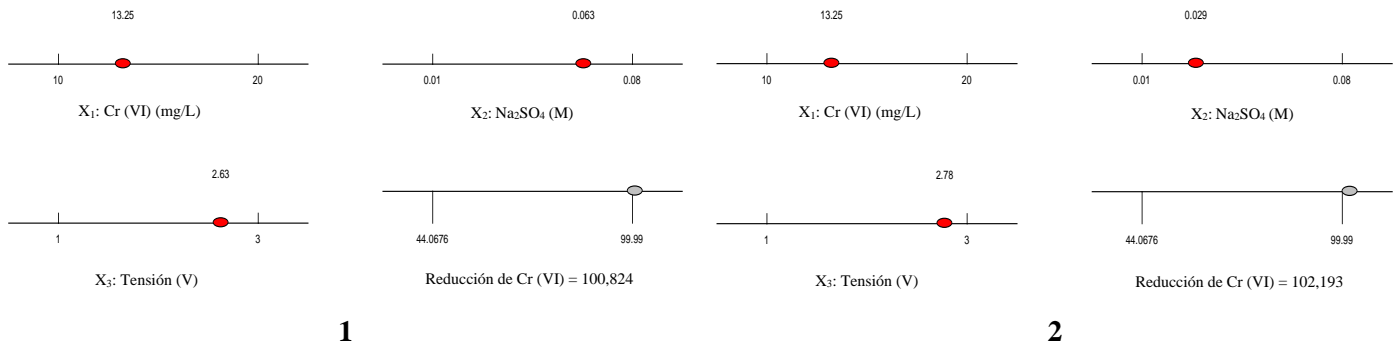


Figura 6.10. Validación del modelo en puntos de máxima reducción de Cr (VI).
Elaboración propia (2023).

Para realizar la optimización del modelo matemático, se partió de la Ecuación (6.6), donde se realizaron operaciones de derivación respecto a cada variable de proceso y se igualaron a cero (Ecuaciones (6.7) y (6.8)), allí se conforma un sistema de 3 ecuaciones con 3 incógnitas a resolver (Ecuación (6.9)), donde como resultado se obtienen los puntos óptimos del modelo experimental (máxima reducción de Cr (VI)) (Ecuación (6.10)):

$$R_{Cr(VI)}(\%) = 113,51031 - 9,26083X_1 + 426,95568X_2 + 39,59642X_3 - 0,019486X_1^2 + 72,32815X_1X_2 + 2,18639X_1X_3 - 9323,28613X_2^2 - 217,83357X_2X_3 - 11,71985X_3^2 \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_1} = \frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_2} = \frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_3} = 0 \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_1} = -9,26083 - 0,038972X_1 + 72,32815X_2 + 2,18639X_3 = 0$$

$$\frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_2} = 426,95568 + 72,32815X_1 - 18646,57226X_2 - 217,83357X_3 = 0 \quad (6.8)$$

$$\frac{\partial R_{Cr(VI)}}{\partial X_3} = 39,59642 + 2,18639X_1 - 217,83357X_2 - 23,4397X_3 = 0$$

$$\begin{cases} -0,038972X_1 + 72,32815X_2 + 2,18639X_3 = 9,26083 \\ 72,32815X_1 - 18646,57226X_2 - 217,83357X_3 = -426,95568 \\ 2,18639X_1 - 217,83357X_2 - 23,4397X_3 = -39,59642 \end{cases} \quad (6.9)$$

$$X_1 = 16,43 \text{ mg/L}, X_2 = 0,06 \text{ M}, X_3 = 2,71 \text{ V} \quad (6.10)$$

6.6 Anexo F: Publicaciones Científicas

En las **Figura 6.11** y **6.12** se presentan las publicaciones científicas producto del presente trabajo de investigación:

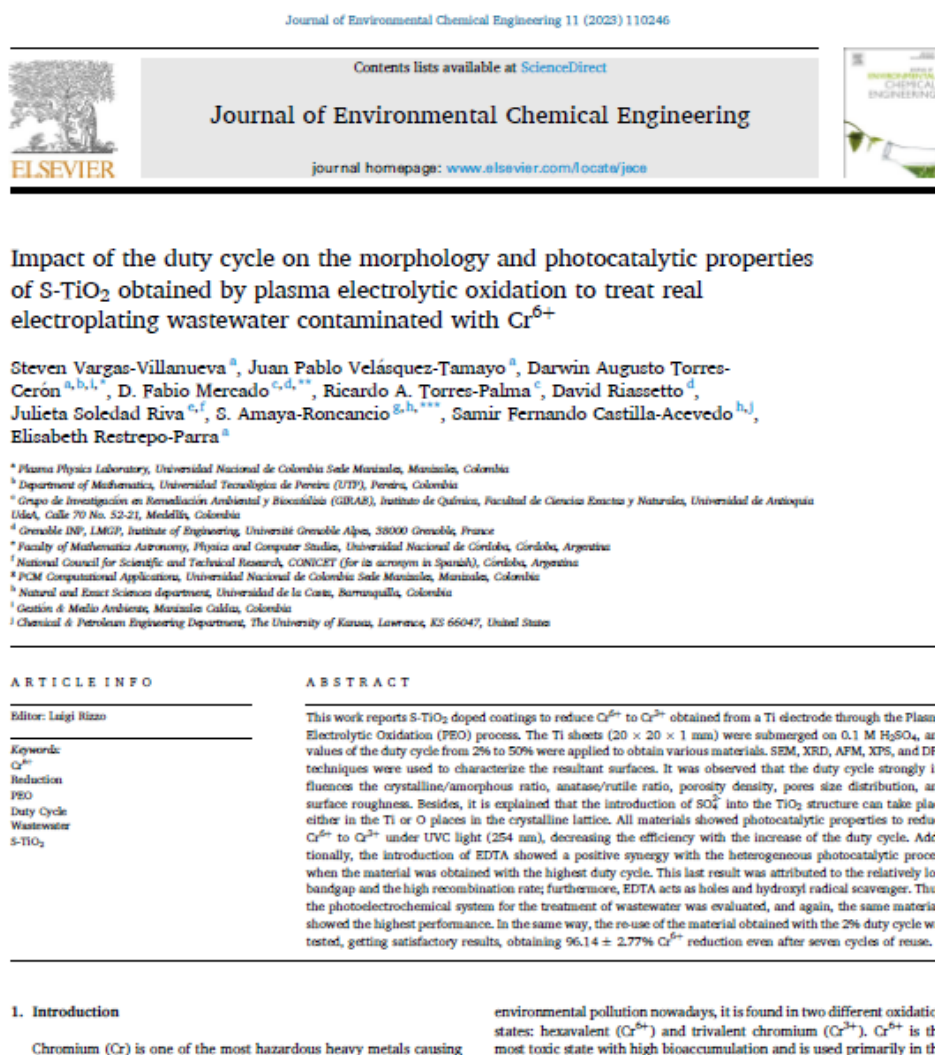
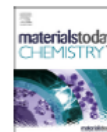


Figura 6.11. Artículo n°1: *Impact of duty cycle on the morphology and photocatalytic properties of TiO₂ and S-TiO₂ doped obtained by plasma electrolytic oxidation to treat real electroplating wastewater contaminated with Cr⁶⁺.*

Elaboración propia (2023).



Experimental and theoretical study of Cr(VI) photoreduction and adsorption onto SO₄²⁻-doped TiO₂ obtained by plasma electrolytic oxidation



S. Amaya-Roncancio^{a, b, *}, D.A. Torres-Ceron^{c, d, g, **}, J.P. Velasquez-Tamayo^c,
D.F. Mercado^{e, f}, I.D. Arellano-Ramírez^{b, g}, E. Restrepo-Parra^c

^a Department of Natural and Exact Sciences, Universidad de la Costa, Barranquilla, Colombia

^b PCM Computational Applications, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

^c Plasma Physics Laboratory, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia

^d Mathematics Department, Universidad Tecnológica de Pereira (UTP), Pereira, Colombia

^e Grupo de Investigación en Remediación Ambiental y Biotransformación Instituto de Química, Universidad de Antioquia, Colombia

^f Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes, LMGP, F-38000, Grenoble, France

^g Physics Department, Universidad Tecnológica de Pereira, (UTP), Pereira, Colombia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 October 2022

Received in revised form

12 April 2023

Accepted 9 June 2023

Available online xxx

Keywords:

Real wastewater

Plasma electrolytic oxidation

Cr adsorption

XPS-DFT

Surface

Photocatalysis

ABSTRACT

TiO₂/SO₄²⁻ surfaces obtained by plasma electrolytic oxidation were used for the reduction of Cr(VI) to Cr(III) present in wastewater, in order to study the behavior of TiO₂/SO₄²⁻ in Cr(VI) and Cr(III) ion adsorption by X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. High-resolution X-ray photoelectron spectra showed the presence of Cr(III) and Cr(VI) in the form of Cr(OH)₃ and CrO₄²⁻, respectively. In the case of CrO₄²⁻, it was experimentally observed that once the surface is washed, they do not remain on it. In the case of Cr(OH)₃, it does remain on the TiO₂/SO₄²⁻ surfaces. In order to validate the previous results, the interactions of Cr(VI) in the forms CrO₄²⁻ and HCrO₄⁻ and Cr(III) in the forms Cr(OH)₃ and Cr(OH)₂⁺ were modeled by density functional theory +U on surfaces of: TiO₂ without OH⁻ groups (dry surfaces) and with OH⁻ groups (wet surfaces) in addition to modeling on TiO₂/SO₄²⁻ surfaces without OH⁻ groups (dry S-surfaces) and with OH⁻ groups (wet S-surfaces). The results of the simulations showed that the presence of OH⁻ on the surfaces with and without S atoms weakens the interaction of the surface with the Cr(VI). In the same way, the presence of superficial OH⁻ energetically stabilizes Cr(III), compensating with the presence of OH⁻ the formation of Cr(OH)₃ and Cr(OH)₂⁺ on the TiO₂ surface with and without TiO₂ atoms present. This results shed new light on the understanding of the reduction of Cr(VI) to Cr(III) on TiO₂ surfaces and show how the surface plays an active role in the reduction of this contaminant.

© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cr(VI) is considered a carcinogenic, mutagenic, and non-biodegradable. Nevertheless, Cr(III) is a trace element typically used in the industry as pigment. Its removal by adsorption processes is simpler than Cr(VI) [1]. Reduction through environmental processes allows the reduction of Cr(VI) to Cr(III), this being a way

to solve problems of chromium contamination present in wastewater [2,3].

Various methods have been reported for Cr reduction treatment, including electrocatalytic reduction [4], adsorption [5], biosorption [6], biological treatment [7,8], bioreduction by biochar [9], photoelectrocatalysis [10], homogeneous photocatalysis [11], heterogeneous photocatalysis [12,13], and the use of metal organic frameworks [14], which have won particular attention due to their structural tailor ability, controlled pore size, and physicochemical functions in applications as CO₂ reduction, adsorption, and photodegradation of organic pollutants including Cr(VI) into Cr(III) reduction [15–17]. Of the previously mentioned treatment technologies, some present drawbacks at the time of their

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: samaya3@cuc.edu.co (S. Amaya-Roncancio), dtorresce@unal.edu.co (D.A. Torres-Ceron).

<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101620>

2468–5194/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Figura 6.12. Artículo n°2: *Experimental and Theoretical Study of Cr(VI) Photoreduction and Adsorption onto SO₄²⁻-doped TiO₂ obtained by Plasma Electrolytic Oxidation.* Elaboración propia (2023).

Bibliografía

- Adeleke, S. A., Ramesh, S., Bushroa, A. R., Ching, Y. C., Sopyan, I., Maleque, M. A., Krishnasamy, S., Chandran, H., Misran, H., & Sutharsini, U. (2018). The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation. *Ceramics International*, *44*(2), 1802–1811. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2017.10.114>
- Aliasghari, S., Skeleton, P., & Thompson, G. E. (2014). Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings. *Applied Surface Science*, *316*(1), 463–476. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.08.037>
- Aliofkhazraei, M., Macdonald, D. D., Matykina, E., Parfenov, E. V., Egorkin, V. S., Curran, J. A., Troughton, S. C., Sinebryukhov, S. L., Gnednikov, S. V., Lampke, T., Simchen, F., & Nabavi, H. F. (2021). Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations. *Applied Surface Science Advances*, *5*. <https://doi.org/10.1016/J.APSADV.2021.100121>
- Alulema-Pullupaxi, P., Espinoza-Montero, P. J., Sigcha-Pallo, C., Vargas, R., Fernández, L., Peralta-Hernández, J. M., & Paz, J. L. (2021). Fundamentals and applications of photoelectrocatalysis as an efficient process to remove pollutants from water: A review. *Chemosphere*, *281*, 130821. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130821>
- Alulema-Pullupaxi, P., Fernández, L., Debut, A., Santacruz, C. P., Villacis, W., Fierro, C., & Espinoza-Montero, P. J. (2021). Photoelectrocatalytic degradation of glyphosate on titanium dioxide synthesized by sol-gel/spin-coating on boron doped diamond (TiO₂/BDD) as a photoanode. *Chemosphere*, *278*, 130488. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130488>

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), & Water Environment Federation (WEF). (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- Ameta, R., Chohadia, A. K., Jain, A., & Punjabi, P. B. (2018). Fenton and Photo-Fenton Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6>
- Arab, H., Chiarello, G. L., Selli, E., Bomboi, G., Calloni, A., Bussetti, G., Albani, G., Bestetti, M., & Franz, S. (2020). Ni-Doped Titanium Dioxide Films Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation in Refrigerated Electrolytes. *Surfaces 2020, Vol. 3, Pages 168-181*, 3(2), 168–181. <https://doi.org/10.3390/SURFACES3020013>
- Ashley, K., Howe, A. M., Demange, M., & Nygren, O. (2003). Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(5), 707–716. <https://doi.org/10.1039/B306105C>
- Asturnatura. (2022). *Cromita*. <https://www.asturnatura.com/mineral/cromita/890.html>
- Babyszko, A., Wanag, A., Kusiak-Nejman, E., & Morawski, A. W. (2023). Effect of Calcination Temperature of SiO₂/TiO₂ Photocatalysts on UV-VIS and VIS Removal Efficiency of Color Contaminants. *Catalysts 2023, Vol. 13, Page 186*, 13(1), 186. <https://doi.org/10.3390/CATAL13010186>
- Bakovets, V. V., Polyakov, O. V., & Dolgovesova, I. P. (1991). Plasma-electrolytic anodic processing of metals. *Science, Novosibirsk*, 168.
- Bala Srinivasan, P., Liang, J., Balajee, R. G., Blawert, C., Störmer, M., & Dietzel, W. (2010). Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 256(12), 3928–3935. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.01.052>
- Balakrishnan, M., & John, R. (2021). Impact of Ni metal ion concentration in TiO₂ nanoparticles for enhanced photovoltaic performance of dye sensitized solar Cell. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(5), 5295–5308. <https://doi.org/10.1007/S10854-020-05100-0>

- Balan, C., Volf, I., & Bilba, D. (2013). Chromium (VI) removal from aqueous solutions by purolite base anion-exchange resins with gel structure. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly / CICEQ*, 19(4), 615–628. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120531095B>
- Barnes, R. J., Molina, R., Xu, J., Dobson, P. J., & Thompson, I. P. (2013). Comparison of TiO₂ and ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and the correlated inactivation of gram-positive and gram-negative bacteria. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(2), 1–11. <https://doi.org/10.1007/S11051-013-1432-9>
- Bera, S. P., Godhaniya, M., & Kothari, C. (2022). Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review. *Journal of Basic Microbiology*, 62(3–4), 245–259. <https://doi.org/10.1002/JOBM.202100259>
- Beretta, G., Daghighi, M., Tofalos, A. E., Franzetti, A., Mastorgio, A. F., Saponaro, S., & Sezenna, E. (2019). Progress Towards Bioelectrochemical Remediation of Hexavalent Chromium. *Water* 2019, Vol. 11, Page 2336, 11(11), 2336. <https://doi.org/10.3390/W11112336>
- Bessegato, G. G., Cardoso, J. C., & Zanoni, M. V. B. (2015). Enhanced photoelectrocatalytic degradation of an acid dye with boron-doped TiO₂ nanotube anodes. *Catalysis Today*, 240(PA), 100–106. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2014.03.073>
- Bessegato, G. G., De Almeida, L. C., Ferreira, S. L. C., & Zanoni, M. V. B. (2019). Experimental design as a tool for parameter optimization of photoelectrocatalytic degradation of a textile dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103264. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103264>
- Bessegato, G. G., Guaraldo, T. T., de Brito, J. F., Brugnera, M. F., & Zanoni, M. V. B. (2015). Achievements and Trends in Photoelectrocatalysis: from Environmental to Energy Applications. *Electrocatalysis* 2015 6:5, 6(5), 415–441. <https://doi.org/10.1007/S12678-015-0259-9>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.10.051>

- Blesa, M. A. (2001). Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. *Comisión Nacional de Energía Atómica, Unidad de Actividad Química*.
- Bojacá Méndez, I. M., & Mora Burgos, M. A. (2020). *Revisión bibliográfica de estudios realizados en Colombia y Latinoamérica, relacionados con la adsorción de cromo hexavalente y mercurio en disoluciones acuosas y muestras reales, empleando adsorbentes naturales e isothermas de adsorción* [Proyecto Curricular Tecnología en Saneamiento Ambiental, Universidad Distrital Francisco José de Caldas]. <https://repository.udistrital.edu.co/handle/11349/26025>
- Brienza, M., & Katsoyiannis, I. A. (2017). Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. *Sustainability 2017, Vol. 9, Page 1604*, 9(9), 1604. <https://doi.org/10.3390/SU9091604>
- Bruker. (2022). *D8 ADVANCE* / Bruker. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>
- BRUKER. (2023). *DIFFRAC.EVA*. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html>
- Caminos, D. A., Rimondino, G. N., Gatica, E., Massad, W. A., & Argüello, J. E. (2023). Riboflavin and Eosin Y Supported on Chromatographic Silica Gel as Heterogeneous Photocatalysts. *ACS Omega*, 8, 30705–30715. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.3C04622>
- Carl Zeiss AG. (2022). *ZEISS Sigma Family - Field Emission SEM*. <https://www.zeiss.com/microscopy/en/products/sem-fib-sem/sem/sigma.html>
- Castiblanco, Y., Perilla, A., Arbelaez, O., Velásquez, P., & Santis, A. (2021). Effect of the pH and the Catalyst Concentration on the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) During Photocatalysis of Wastewater from Plating on Plastics Industry. *Chemical Engineering Transactions*, 86, 679–684. <https://doi.org/10.3303/CET2186114>
- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval, J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente

- Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Ingeniería y Región*, 13(13), 73–90. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5432290&info=resumen&idioma=SPA>
- Cervantes, T. N. M., Zaia, D. A. M., Moore, G. J., & de Santana, H. (2013). Photoelectrocatalysis Study of the Decolorization of Synthetic Azo Dye Mixtures on Ti/TiO₂. *Electrocatalysis*, 4(2), 85–91. <https://doi.org/10.1007/S12678-012-0123-0>
- Chakraborty, R., Kumar Mitra, A., & Mukherjee, S. (2013). Synergistic chromium bioremediation by Water Lettuce (Pistia) and bacteria (Bacillus cereus GXBC-1) interaction. *Journal of Biological and Chemical Research*, 30(2), 421–431. www.jbcr.in
- Chang, L., Ahmed, N., Zeng, G., Ray, A., & Zhang, Y. (2022). N, S co-doped carbon quantum dots/TiO₂ composite for visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr (VI). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 108742. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108742>
- Chellasamy, V., & Thangadurai, P. (2017). Structural and electrochemical investigations of nanostructured NiTiO₃ in acidic environment. *Frontiers of Materials Science*, 11(2), 162–170. <https://doi.org/10.1007/S11706-017-0380-1>
- Chen, D., Li, Q., Shao, L., Zhang, F., & Qian, G. (2016). Recovery and application of heavy metals from pickling waste liquor (PWL) and electroplating wastewater (EPW) by the combination process of ferrite nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29264–29273. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1172984>
- Chen, D., Zhang, C., Rong, H., Zhao, M., & Gou, S. (2020). Treatment of electroplating wastewater using the freezing method. *Separation and Purification Technology*, 234, 116043. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116043>
- Chen, Q., Lei, S., Deng, P., Ou, X., Chen, L., Wang, W., Xiao, Y., & Cheng, B. (2017). Direct growth of nickel terephthalate on Ni foam with large mass-loading for high-performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(36), 19323–19332. <https://doi.org/10.1039/C7TA05373H>
- Cheng, Y., Wang, T., Li, S., Cheng, Y., Cao, J., & Xie, H. (2017). The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO)—A systematic study of the PEO of a Zirloy alloy in aluminate electrolytes. *Electrochimica Acta*, 225, 47–68. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.12.115>

- Chibuike, G. U., & Obiora, S. C. (2014). Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods. *Applied and Environmental Soil Science*, 2014, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2014/752708>
- Choi, J., Park, H., & Hoffmann, M. R. (2010). Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(2), 783–792. <https://doi.org/10.1021/JP908088X>
- Cisterna Osorio, P., & Peña, D. (2014). Determinación de la relación DQO/DBO₅ en aguas residuales de comunas con población menor a 25.000 habitantes en la VIII región. - PDF Descargar libre. *Universidad Tec. Fed. Sta María*. <https://docplayer.es/20765727-Determinacion-de-la-relacion-dqo-dbo-5-en-aguas-residuales-de-comunas-con-poblacion-menor-a-25-000-habitantes-en-la-viii-region.html>
- Córdova Llacsahuache, R. J., & Torres Odar, D. Y. (2020). Revisión sistemática del uso de los residuos orgánicos bioadsorbentes para la remoción de metales pesados en aguas residuales urbanas [Escuela profesional de Ingeniería Ambiental]. In *Repositorio Institucional - UCV*. <https://repositorio.ucv.edu.pe/handle/20.500.12692/63399>
- CROMMAR SRL. (2022). *Cromo duro*. <http://crommar.com.bo/cromodecorativo.htm>
- Cuesta-Parra, D. M., Velazco-Rincón, C. L., & Castro-Pardo, J. C. (2018). Evaluación ambiental asociada a los vertimientos de aguas residuales generados por una empresa de curtiembres en la cuenca del río Aburrá. *Revista UIS Ingenierías*, 17(2), 141–152. <https://doi.org/10.18273/REVUIN.V17N2-2018013>
- Currò, G. M., Grasso, V., Neri, F., & Silipigni, L. (1995). The effects of the lithium intercalation on the X-ray photoelectron spectra of NiPS₃. *Il Nuovo Cimento D*, 17(1), 37–52. <https://doi.org/10.1007/BF02451601>
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2012). Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 238, 41–52. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2012.04.009>
- Daghrir, R., Drogui, P., & Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3581–3599. <https://doi.org/10.1021/IE303468T>

- Dal Corso, A. (2022). *pseudopotentials* - *Quantum Espresso*. <https://www.quantum-espresso.org/pseudopotentials/>
- Desimoni, E., Malitesta, C., Zambonin, P. G., & Rivière, J. C. (1988). An x-ray photoelectron spectroscopic study of some chromium–oxygen systems. *Surface and Interface Analysis*, 13(2–3), 173–179. <https://doi.org/10.1002/SIA.740130210>
- Divyapriya, G., Srinivasan, R., Mohanakshmi, J., & Nambi, I. M. (2022). Development of a hybrid bifunctional rotating drum electrode system for the enhanced oxidation of ciprofloxacin: An integrated photoelectrocatalysis and photo-electro-Fenton processes. *Journal of Water Process Engineering*, 49, 102967. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2022.102967>
- Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2004). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. <https://www.researchgate.net/publication/237764122>
- Domínguez-Espíndola, R. B., Bruguera-Casamada, C., Silva-Martínez, S., Araujo, R. M., Brillas, E., & Sirés, I. (2019). Photoelectrocatalytic inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using an Ag-decorated TiO₂ photoanode. *Separation and Purification Technology*, 208, 83–91. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.05.005>
- Dong, J., Yi, A., Li, W., Zeng, X., Liao, Z., Zhu, W., Li, K., Liu, M., Zhu, Z., & Ken, C. (2023). Electrical conductivity and corrosion resistance of Mo/Ti/Mn-based composite conversion films on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 459, 129388. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2023.129388>
- dos Santos, A. J., Barazorda-Ccahuana, H. L., Caballero-Manrique, G., Chérémond, Y., Espinoza-Montero, P. J., González-Rodríguez, J. R., Jáuregui-Haza, U. J., Lanza, M. R. V., Nájera, A., Oporto, C., Pérez Parada, A., Pérez, T., Quezada, V. D., Rojas, V., Sosa, V., Thiam, A., Torres-Palma, R. A., Vargas, R., & Garcia-Segura, S. (2023). Accelerating innovative water treatment in Latin America. *Nature Sustainability* 2023 6:4, 6(4), 349–351. <https://doi.org/10.1038/s41893-022-01042-z>
- dos Santos, E. V., & Scialdone, O. (2018). Photo-Electrochemical Technologies for Removing Organic Compounds in Wastewater. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, 239–266. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00010-9>

- Dubé, C. E., Workie, B., Kounaves, S. P., Robbat, A., Aksub, M. L., & Davies, G. (1995). Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-Precursor Tetranuclear Copper-Nickel Complex. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(10), 3357–3365. <https://doi.org/10.1149/1.2049987>
- Electro Níquel Forcán. (2020). *Proceso de cromado de piezas metálicas*. <https://electroniquelforcan.com/cromado-de-metales>
- Encyclopedia Britannica. (2020, April 16). *Chemical kinetics*. <https://www.britannica.com/science/chemical-kinetics>
- Environmental Protection Agency (EPA). (1998). *How Wastewater Treatment Works... The Basics*. <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/bastre.pdf>
- E-PRTR. (2020). *Emisiones de contaminantes en Europa por los sectores regulador de E-PRTR*. <https://industry.eea.europa.eu/analyse/pollutant-and-sector>
- European Parliament News. (2022). *Circular economy: definition, importance and benefits | News | European Parliament. Economy*. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>
- Fang, T., Liao, L., Xu, X., Peng, J., & Jing, Y. (2012). Removal of COD and colour in real pharmaceutical wastewater by photoelectrocatalytic oxidation method, 34(6), 779–786. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.715760>
- Fattah-alhosseini, A., Babaei, K., & Molaei, M. (2020). Plasma electrolytic oxidation (PEO) treatment of zinc and its alloys: A review. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100441. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2020.100441>
- Fattah-alhosseini, A., Molaei, M., & Babaei, K. (2020). The effects of nano- and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100659. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2020.100659>
- Fei, W., Song, Y., Li, N., Chen, D., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2019). Fabrication of visible-light-active ZnO/ZnFe-LDH heterojunction on Ni foam for pollutants removal with enhanced

- photoelectrocatalytic performance. *Solar Energy*, 188, 593–602. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2019.06.037>
- Feng, X., Shang, J., & Chen, J. (2017). Photoelectrocatalytic reduction of hexavalent chromium by Ti-doped hydroxyapatite thin film. *Molecular Catalysis*, 427, 11–17. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.09.031>
- Fibras y Normas de Colombia S.A.S. (2017). *TIPOS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES*. <https://blog.fibrasynormasdecolombia.com/tipos-tratamiento-aguas-residuales>
- Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2022). *Wastewater treatment*. <https://www.fao.org/3/t0551e/t0551e05.htm#TopOfPage>
- Fu, J. F., Zhao, Y. Q., Xue, X. D., Li, W. C., & Babatunde, A. O. (2009). Multivariate-parameter optimization of acid blue-7 wastewater treatment by Ti/TiO₂ photoelectrocatalysis via the Box–Behnken design. *Desalination*, 243(1–3), 42–51. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2008.03.038>
- Fullam, S., Ray, N. J., & Karpov, E. G. (2015). Cyclic resistive switching effect in plasma electrolytically oxidized mesoporous Pt/TiO₂ structures. *Superlattices and Microstructures*, 82, 378–383. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2015.02.032>
- García-Segura, S., & Brillas, E. (2017). Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 31, 1–35. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2017.01.005>
- Gaya, U. I. (2014). Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 9789400777750, 1–213. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>
- Ge, M., Cai, J., Iocozzia, J., Cao, C., Huang, J., Zhang, X., Shen, J., Wang, S., Zhang, S., Zhang, K. Q., Lai, Y., & Lin, Z. (2017). A review of TiO₂ nanostructured catalysts for sustainable H₂ generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(12), 8418–8449. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.12.052>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., ... Wentzcovitch, R. M.

- (2009). QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- GilPalvas, E., Gómez, C. M., Rynkowski, J. M., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2015). Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology. *Comptes Rendus Chimie*, 18(10), 1152–1160. <https://doi.org/10.1016/J.CRCL.2015.08.001>
- Gnedenkov, S. V., Sharkeev, Y. P., Sinebryukhov, S. L., Khisanfova, O. A., Legostaeva, E. V., Zavidnaya, A. G., Puz', A. V., Khlusov, I. A., & Opra, D. P. (2016). Functional coatings formed on the titanium and magnesium alloys as implant materials by plasma electrolytic oxidation technology: Fundamental principles and synthesis conditions. *Corrosion Reviews*, 34(1–2), 65–83. <https://doi.org/10.1515/CORRREV-2015-0069>
- Gómez Aguilar, D. L. (2019). *Bioadsorción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) con Residuos Lignocelulósicos en Aguas Residuales. Una aplicación en Curtiembres*. Universidad de Manizales. <https://ridum.umanizales.edu.co/xmlui/handle/20.500.12746/4193>
- Gómez Atara, D. M., & Saldaña Cáceres, K. Y. (2016). *ESTADO DEL ARTE SOBRE LA EXPOSICIÓN AL CROMO EN TRABAJADORES DEL SECTOR DE ARTES GRÁFICAS* [Trabajo Final Especialización en Salud Ocupacional, Pontificia Universidad Javeriana]. <https://repository.javeriana.edu.co/bitstream/handle/10554/21820/GomezAtaraDianaMarcela2016.pdf?sequence=1>
- Gonbeau, D., Guimon, C., Pfister-Guillouzo, G., Levasseur, A., Meunier, G., & Dormoy, R. (1991). XPS study of thin films of titanium oxysulfides. *Surface Science*, 254(1–3), 81–89. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90640-E](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90640-E)
- Govil, P. K., & Krishna, A. K. (2018). Soil and Water Contamination by Potentially Hazardous Elements: A Case History From India. *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories: Second Edition*, 567–597. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00023-9>

- Grim, S. O., Swartz, W. E., Matienzo, L. J., & Yin, I. (1973). X-ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Compounds. *Inorganic Chemistry*, 12(12), 2762–2769. <https://doi.org/10.1021/IC50130A005>
- Grison, C., Koop, S., Eisenreich, S., Hofman, J., Chang, I. S., Wu, J., Savic, D., & van Leeuwen, K. (2023). Integrated Water Resources Management in Cities in the World: Global Challenges. *Water Resources Management*, 37(6–7), 2787–2803. <https://doi.org/10.1007/S11269-023-03475-3>
- Günterschultze, A., & Betz, H. (1937). *Elektrolytkondensatoren: Ihre Entwicklung, wissenschaftliche Grundlagen, Herstellung, Messung, und Verwendung*. <https://doi.org/10.1515/9783112313855>
- Gutiérrez Pulido, H., & de la Vara Salazar, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos* (3a Edición). McGraw Hill.
- Han, H. X., Shi, C., Zhang, N., Yuan, L., & Sheng, G. P. (2018). Visible-light-enhanced Cr(VI) reduction at Pd-decorated silicon nanowire photocathode in photoelectrocatalytic microbial fuel cell. *Science of The Total Environment*, 639, 1512–1519. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.271>
- Hardcastle, F. D. (2011). Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts. *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65(1), 43–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.54119/jaas.2011.6504>
- Harmancioglu, N. B. (2017). Overview of Water Policy Developments: Pre- and Post-2015 Development Agenda. *Water Resources Management*, 31(10), 3001–3021. <https://doi.org/10.1007/S11269-017-1725-3>
- Hase, Y., Sharma, V., Doiphode, V., Waghmare, A., Punde, A., Shinde, P., Shah, S., Rahane, S., Vairale, P., Bade, B., Jadhav, Y., Prasad, M., Rondiya, S., Rokade, A., & Jadkar, S. (2022). Humidity sensor properties of hydrothermally grown rutile-TiO₂ microspheres on interdigital electrodes (IDEs). *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(15), 11825–11840. <https://doi.org/10.1007/S10854-022-08146-4>
- Hassaan, M. A., & Nemr, A. El. (2017). Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment. *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, 1(1), 27–35. <http://article.ijpcpb.org/pdf/10.11648.j.ijpp.20170101.15.pdf>

- He, S., Li, Z., Wang, J., Wen, P., Gao, J., Ma, L., Yang, Z., & Yang, S. (2016). MOF-derived Ni_xCo_{1-x}(OH)₂ composite microspheres for high-performance supercapacitors. *RSC Advances*, 6(55), 49478–49486. <https://doi.org/10.1039/C6RA03992H>
- Hitachi Ltd. (2022). *AFM5100N*. <https://www.hitachi-hightech.com/global/science/products/microscopes/afm/units/afm5100n.html>
- Horiba Ltd. (2022). *LabRAM HR Evolution - HORIBA*. <https://www.horiba.com/sgp/scientific/products/detail/action/show/Product/labram-hr-evolution-1083/>
- Ibhadon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* 2013, Vol. 3, Pages 189-218, 3(1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/CATAL3010189>
- Ikonopisov, S. (1975). Problems and contradictions in galvanoluminescence, a critical review. *Electrochimica Acta*, 20(10), 783–793. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(75\)85015-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(75)85015-8)
- IndustryARC. (2022). *Chromium Market - Forecast(2022 - 2027)*. <https://www.industryarc.com/Report/18668/chromium-market.html>
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). (2004). *CALIDAD DEL AGUA. MUESTREO. PARTE 3: DIRECTRICES PARA LA PRESERVACIÓN Y MANEJO DE LAS MUESTRAS*.
- Instituto de Hidrología, M. y E. A. (IDEAM). (2002). *Guía para el monitoreo de vertimientos de aguas superficiales y subterráneas*. https://oab.ambientebogota.gov.co/?post_type=dlm_download&p=3834
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (INSST). (2017). *Tratamientos de superficies. Cromado electrolítico manual: Exposición a cromo hexavalente*. <https://www.insst.es/stp/basequim/023-tratamientos-de-superficies-cromado-electrolitico-manual-exposicion-a-cromo-hexavalente-2017>
- Jain, A., Hautier, G., Ong, S. P., Moore, C. J., Fischer, C. C., Persson, K. A., & Ceder, G. (2011). Formation enthalpies by mixing GGA and GGA + *U* calculations. *Physical Review B* -

- Condensed Matter and Materials Physics*, 84(4), 045115.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.84.045115>
- Ji, W., Wang, X., Ding, T., Chakir, S., Xu, Y., Huang, X., & Wang, H. (2023). Electrospinning preparation of nylon-6@UiO-66-NH₂ fiber membrane for selective adsorption enhanced photocatalysis reduction of Cr(VI) in water. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138973.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.138973>
- Ji, Y., Lou, L., Ding, W., Hu, J., Shao, M., Wang, Q., Zhang, Y., & Cong, Y. (2019). Construction of 3D leaf-like Bi₂O₃-Bi₂S₃ nanosheets on Fe₂O₃ nanofilms and its photoelectrocatalytic performance. *Electrochimica Acta*, 313, 282–291.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2019.05.020>
- Jiang, B. L., & Wang, Y. M. (2010). Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys*, 110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>
- Jiang, L. C., & Zhang, W. De. (2010). Charge transfer properties and photoelectrocatalytic activity of TiO₂/MWCNT hybrid. *Electrochimica Acta*, 56(1), 406–411.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.08.061>
- Jin, X., Zhou, X., Sun, P., Lin, S., Cao, W., Li, Z., & Liu, W. (2019). Photocatalytic degradation of norfloxacin using N-doped TiO₂: Optimization, mechanism, identification of intermediates and toxicity evaluation. *Chemosphere*, 237, 124433.
<https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124433>
- Ju, L., Wu, P., Ju, Y., Chen, M., Yang, S., & Zhu, H. (2021). The degradation mechanism of Bisphenol A by photoelectrocatalysis using new materials as the working electrode. *Surfaces and Interfaces*, 23, 100967. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2021.100967>
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2018.06.060>
- Kim, K. S., & Winograd, N. (1974). X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. *Surface Science*, 43(2), 625–643.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(74\)90281-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(74)90281-7)

- Kim, Y. S., Shin, K. R., Kim, G. W., Ko, Y. G., & Shin, D. H. (2016). Photocatalytic activity of TiO₂ film containing Fe₂O₃ via plasma electrolytic oxidation. *Surface Engineering*, 32(6), 443–447. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000077>
- Kong, X., Zhang, C., Hwang, S. Y., Chen, Q., & Peng, Z. (2017). Free-Standing Holey Ni(OH)₂ Nanosheets with Enhanced Activity for Water Oxidation. *Nano-micro Small*, 13(26), 1700334. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201700334>
- Konstantinou, I. K., & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2003.11.010>
- Kozlovskiy, A., Shlimas, I., Dukenbayev, K., & Zdorovets, M. (2019). Structure and corrosion properties of thin TiO₂ films obtained by magnetron sputtering. *Vacuum*, 164, 224–232. <https://doi.org/10.1016/J.VACUUM.2019.03.026>
- Kumar, A., & Pandey, G. (2018). Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review. *American Journal of Nano Research and Applications*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.11648/j.nano.20180601.11>
- Lakraflı, H., Tahiri, S., Albizane, A., & El Otmani, M. E. (2012). Effect of wet blue chrome shaving and buffing dust of leather industry on the thermal conductivity of cement and plaster based materials. *Construction and Building Materials*, 30, 590–596. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2011.12.041>
- Leather Dictionary. (2022). *Wet blue*. https://www.leather-dictionary.com/index.php/Wet_blue
- Lederpiel. (2014). *Investigación sobre cromo y cuero: un enfoque equilibrado de datos y hechos científicos*. <http://lederpiel.com/investigacion-sobre-cromo-y-cuero/>
- Leinen, D., Fernández, A., Espinós, J. P., & González-Elípe, A. R. (1993). XPS and ISS study of NiTiO₃ and PbTiO₃ subjected to low-energy ion bombardment. I. Influence of the type of ion (Ar⁺ and O₂⁺). *Surface and Interface Analysis*, 20(12), 941–948. <https://doi.org/10.1002/SIA.740201203>
- Lelis, M., Tuckute, S., Urbonavicius, M., Varnagiris, S., & Demikyte, E. (2023). Non-Conventional Synthesis and Repetitive Application of Magnetic Visible Light Photocatalyst Powder

- Consisting of Bi-Layered C-Doped TiO₂ and Ni Particles. *Catalysts* 2023, Vol. 13, Page 169, 13(1), 169. <https://doi.org/10.3390/CATAL13010169>
- Li, C., Zhang, Y., Qiu, C., Yuan, B., Zhang, R., Li, W., & Jin, H. (2023). Powder-precursor integrated 3D-printed TiO₂ photocatalyst and adsorption-degradation synergy effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 671, 131570. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.131570>
- Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G., & Lai, B. (2019). The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. *Chinese Chemical Letters*, 30(12), 2139–2146. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2019.04.057>
- Li, S., Liu, C., Liu, H., Lv, W., & Liu, G. (2022). Effective stabilization of atomic hydrogen by Pd nanoparticles for rapid hexavalent chromium reduction and synchronous bisphenol A oxidation during the photoelectrocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126974. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126974>
- Li, Y., Xu, J., Peng, M., Liu, Z., Li, X., & Zhao, S. (2019). MoS₂/NiTiO₃ Heterojunctions as Photocatalysts: Improved Charge Separation for Promoting Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Catalysis Surveys from Asia*, 23(4), 277–289. <https://doi.org/10.1007/S10563-019-09282-4>
- Lian, K. K., Kirk, D. W., & Thorpe, S. J. (1995). Investigation of a “Two-State” Tafel Phenomenon for the Oxygen Evolution Reaction on an Amorphous Ni-Co Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(11), 3704–3712. <https://doi.org/10.1149/1.2048402>
- Liang, J., Hu, L., & Hao, J. (2007). Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Applied Surface Science*, 253(10), 4490–4496. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2006.09.064>
- Lianos, P. (2017). Review of recent trends in photoelectrocatalytic conversion of solar energy to electricity and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 235–254. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2017.03.067>
- Liao, W., Yang, J., Zhou, H., Muruganathan, M., & Zhang, Y. (2014). Electrochemically Self-Doped TiO₂ Nanotube Arrays for Efficient Visible Light Photoelectrocatalytic Degradation of

- Contaminants. *Electrochimica Acta*, 136, 310–317.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.05.091>
- Lin, G. W., Huang, Y. H., Tseng, W., & Lu, F. H. (2019). Production of N-doped anatase TiO₂ on TiN-coated Ti substrates by plasma electrolytic oxidation for visible-light photocatalysts. *Ceramics International*, 45(17), 22506–22512.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.07.275>
- Litter, M. I. (2005). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. *Proyecto Solar Sage Water*, 73–90.
https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/05_Capitulo_05.pdf
- Litter, M. I. (2009). Treatment of Chromium, Mercury, Lead, Uranium, and Arsenic in Water by Heterogeneous Photocatalysis. *Advances in Chemical Engineering*, 36, 37–67.
[https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00402-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00402-5)
- Litter, M. I. (2015). Mechanisms of removal of heavy metals and arsenic from water by TiO₂-heterogeneous photocatalysis. *Pure and Applied Chemistry*, 87(6), 557–567.
<https://doi.org/10.1515/PAC-2014-0710>
- Liu, J., Wang, Y., & Wang, L. (2019). Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) modified polyvinylidene fluoride membrane for visible photoelectrocatalysis and filtration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 553, 220–227. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.06.024>
- Liu, M., Yin, W., Qian, F. J., Zhao, T. L., Yao, Q. Z., Fu, S. Q., & Zhou, G. T. (2020). A novel synthesis of porous TiO₂ nanotubes and sequential application to dye contaminant removal and Cr(VI) visible light catalytic reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104061. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104061>
- Liu, S., Zhao, X., Zeng, H., Wang, Y., Qiao, M., & Guan, W. (2017). Enhancement of photoelectrocatalytic degradation of diclofenac with persulfate activated by Cu cathode. *Chemical Engineering Journal*, 320, 168–177. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2017.03.047>
- Lohrengel, M. M. (1993). Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Materials Science and Engineering R*, 11(6), 243–294. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90005-N](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90005-N)

- Luttrell, T., Halpegamage, S., Tao, J., Kramer, A., Sutter, E., & Batzill, M. (2014). Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports* 2014 4:1, 4(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04043>
- Mahdi, M. H., Mohammed, T. J., & Al-Najar, J. A. (2021). Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 779(1), 012109. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/779/1/012109>
- Manojkumar, P., Premchand, C., Lokeshkumar, E., Subrahmanyam, C., Viswanathan, A., Krishna, L. R., & Rameshbabu, N. (2022). Development of immobilised sunlight active W-Mo/Mo-V/V-W co-doped TiO₂ photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 919. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165781>
- Mansour, A. N., & Melendres, C. A. (1994). Characterization of Electrochemically Prepared γ -NiOOH by XPS. *Surface Science Spectra*, 3(3), 278. <https://doi.org/10.1116/1.1247756>
- Martínez Buitrago, S. Y., & Romero Coca, J. A. (2018). Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: un análisis de su competitividad. *Revista Facultad de Ciencias Económicas: Investigación y Reflexión*, 26(1), 113–124. <https://doi.org/10.18359/RFCE.2357>
- Martínez Guerrero, P. A., & Peña Antonio, J. A. (2019). *Propuesta para un sistema de tratamiento de aguas residuales generadas en el proceso del taller de electroquímica perteneciente a la Fuerza Aérea Colombiana Madrid - Cundinamarca* [Fundación Universitaria de América]. <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/7601>
- Martínez, J. I., Hansen, H. A., Rossmeisl, J., & Nørskov, J. K. (2009). Formation energies of rutile metal dioxides using density functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(4), 045120. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.79.045120>
- Mazierski, P., Borzyszkowska, A. F., Wilczewska, P., Białk-Bielińska, A., Zaleska-Medynska, A., Siedlecka, E. M., & Pieczyńska, A. (2019). Removal of 5-fluorouracil by solar-driven photoelectrocatalytic oxidation using Ti/TiO₂(NT) photoelectrodes. *Water Research*, 157, 610–620. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2019.04.010>
- McManamon, C., O'Connell, J., Delaney, P., Rasappa, S., Holmes, J. D., & Morris, M. A. (2015). A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity. *Journal*

- of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, 51–57.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2015.05.002>
- McMichael, S., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2021). A Review of Photoelectrocatalytic Reactors for Water and Wastewater Treatment. *Water* 2021, Vol. 13, Page 1198, 13(9), 1–36.
<https://doi.org/10.3390/W13091198>
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th Edition. Pearson/Prentice Hall.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). *Resolución 0631*.
<https://www.minambiente.gov.co/documento-normativa/resolucion-631-de-2015/>
- Mishra, S., & Bharagava, R. N. (2016). Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. *Journal of Environmental Science and Health. Part C, Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, 34(1), 1–32.
<https://doi.org/10.1080/10590501.2015.1096883>
- Mohammadi, M. J., Salari, J., Takdastan, A., Farhadi, M., Javanmardi, P., Yari, A. R., Dobaradaran, S., Almasi, H., & Rahimi, S. (2017). Removal of turbidity and organic matter from car wash wastewater by electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 68, 122–128.
<https://doi.org/10.5004/DWT.2017.20319>
- Mohammadi, M. J., Takdastan, A., Jorfi, S., Neisi, A., Farhadi, M., Yari, A. R., Dobaradaran, S., & Khaniabadi, Y. O. (2017). Electrocoagulation process to Chemical and Biological Oxygen Demand treatment from carwash grey water in Ahvaz megacity, Iran. *Data in Brief*, 11, 634.
<https://doi.org/10.1016/J.DIB.2017.03.006>
- Montero León, N. (2022). *Diseño de un filtro para la retención de cromo total en agua proveniente de un vertimiento de una curtiembre sobre el Río Tunjuelo* [Universidad El Bosque].
<https://repositorio.unbosque.edu.co/handle/20.500.12495/7894>
- Montgomery, D. C. (2012). *Design and Analysis of Experiments* (8th Edition). John Wiley & Sons, Incorporated. <https://books.google.com.co/books?id=XQAcAAAAQBAJ>

- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217–261. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2016.08.037>
- Moreno-Benavides, J. A., Peña-Salamanca, E. J., Benítez-Campo, N., Moreno-Benavides, J. A., Peña-Salamanca, E. J., & Benítez-Campo, N. (2019). Reducing Cr⁶⁺ in electroplating wastewater with *Bacillus cereus* strain B1. *Universitas Scientiarum*, 24(1), 73–89. <https://doi.org/10.11144/JAVERIANA.SC24-1.RCIE>
- Mortazavi, G., Jiang, J., & Meletis, E. I. (2019). Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Applied Surface Science*, 488, 370–382. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.05.250>
- Mosquera, A. A., Albella, J. M., Navarro, V., Bhattacharyya, D., & Endrino, J. L. (2016). Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. *Scientific Reports 2016 6:1*, 6(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep32171>
- Mousset, E., & Dionysiou, D. D. (2020). Photoelectrochemical reactors for treatment of water and wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters 2020 18:4*, 18(4), 1301–1318. <https://doi.org/10.1007/S10311-020-01014-9>
- Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S. W., & Powell, C. J. (2012). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
- Nefedov, V. I., Salyn, Y. V., Leonhardt, G., & Scheibe, R. (1977). A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 10(2), 121–124. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85010-X](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85010-X)
- Nidheesh, P. V., Zhou, M., & Oturan, M. A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 197, 210–227. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.195>
- Noman, M. T., Ashraf, M. A., & Ali, A. (2018). Synthesis and applications of nano-TiO₂: a review. *Environmental Science and Pollution Research 2018 26:4*, 26(4), 3262–3291. <https://doi.org/10.1007/S11356-018-3884-Z>

- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- OriginLab Corp. (2023). *OriginPro*. <https://www.originlab.com/index.aspx?go=Products/Origin>
- Orimolade, B. O., & Arotiba, O. A. (2022). Enhanced photoelectrocatalytic degradation of diclofenac sodium using a system of Ag-BiVO₄/BiOI anode and Ag-BiOI cathode. *Scientific Reports* 2022 12:1, 12(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08213-0>
- Parfenov, E. V., Yerokhin, A., Nevyantseva, R. R., Gorbakov, M. V., Liang, C. J., & Matthews, A. (2015). Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling. *Surface and Coatings Technology*, 269(1), 2–22. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.02.019>
- Park, H., Park, Y., Kim, W., & Choi, W. (2013). Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. In *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (Vol. 15, Issue 1, pp. 1–20). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001>
- Pedaneekar, R. S., Shaikh, S. K., & Rajpure, K. Y. (2020). Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. *Current Applied Physics*, 20(8), 931–952. <https://doi.org/10.1016/J.CAP.2020.04.006>
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Pesode, P., & Barve, S. (2021). Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 594–602. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.11.294>
- Pirsaheb, M., Hoseini, H., & Abtin, V. (2021). Photoelectrocatalytic degradation of humic acid and disinfection over Ni TiO₂-Ni/ AC-PTFE electrode under natural sunlight irradiation: Modeling, optimization and reaction pathway. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 118, 204–214. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2020.12.023>

- Porras Chávez, Á. (2010). DESCRIPCIÓN DE LA NOCIDIDAD DEL CROMO PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE Y DE LAS POSIBLES FORMAS DE REMOVERLO. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41–50. <https://www.redalyc.org/pdf/750/75017164003.pdf>
- Porto, M. B., Alvim, L. B., & de Almeida Neto, A. F. (2017). Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3293–3299. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.10.140>
- Prieto Rincón, G., Guatame Aponte, C. L., & Cárdenas, S. C. (2019). *RECURSOS MINERALES DE COLOMBIA* (Vol. 2). Imprenta Nacional de Colombia. <https://www2.sgc.gov.co/Publicaciones/Cientificas/NoSeriadas/Documents/recursos-minerales-de-colombia-vol-2.pdf>
- Priyadarshini, M., Das, I., Ghangrekar, M. M., & Blaney, L. (2022). Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *Journal of Environmental Management*, 316, 115295. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115295>
- Programa De Las Naciones Unidas Para el Desarrollo (PNUD). (2022). *Objetivo 6: Agua limpia y Saneamiento*. <https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals#agua-limpia-saneamiento>
- Putri, R. M., Almunadya, N. S., Amri, A. F., Afnan, N. T., Nurachman, Z., Devianto, H., & Saputera, W. H. (2022). Structural Characterization of Polycrystalline Titania Nanoparticles on *C. striata* Biosilica for Photocatalytic POME Degradation. *ACS Omega*, 7, 44047–44056. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C05450>
- Qi, K., Selvaraj, R., Al Fahdi, T., Al-Kindy, S., Kim, Y., Wang, G. C., Tai, C. W., & Sillanpää, M. (2016). Enhanced photocatalytic activity of anatase-TiO₂ nanoparticles by fullerene modification: A theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*, 387, 750–758. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.06.134>
- Qin, Y., Li, H., Lu, J., Meng, F., Ma, C., Yan, Y., & Meng, M. (2020). Nitrogen-doped hydrogenated TiO₂ modified with CdS nanorods with enhanced optical absorption, charge separation and photocatalytic hydrogen evolution. *Chemical Engineering Journal*, 384. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123275>

- Rache, M. L., García, A. R., Zea, H. R., Silva, A. M. T., Madeira, L. M., & Ramírez, J. H. (2014). Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—Kinetics with a model based on the Fermi's equation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, 192–200. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.04.028>
- Rahman, Z., & Singh, V. P. (2019). The relative impact of toxic heavy metals (THMs) (arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(7), 1–21. <https://doi.org/10.1007/S10661-019-7528-7>
- Rakoch, A. G., Khokhlov, V. V., Bautin, V. A., Lebedeva, N. A., Magurova, Y. V., & Bardin, I. V. (2006). Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process. *Protection of Metals*, 42(2), 158–169. <https://doi.org/10.1134/S003317320602010X>
- Ribeiro, R. A. P., De Lazaro, S. R., & Gatti, C. (2016). The role of exchange–correlation functional on the description of multiferroic properties using density functional theory: the ATiO₃ (A = Mn, Fe, Ni) case study. *RSC Advances*, 6(103), 101216–101225. <https://doi.org/10.1039/C6RA21465G>
- Ruiz Preciado, M. A., Kassiba, A., Morales-Acevedo, A., & Makowska-Janusik, M. (2015). Vibrational and electronic peculiarities of NiTiO₃ nanostructures inferred from first principle calculations. *RSC Advances*, 5(23), 17396–17404. <https://doi.org/10.1039/C4RA16400H>
- Ruiz-Preciado, M. A., Bulou, A., Makowska-Janusik, M., Gibaud, A., Morales-Acevedo, A., & Kassiba, A. (2016). Nickel titanate (NiTiO₃) thin films: RF-sputtering synthesis and investigation of related features for photocatalysis. *CrystEngComm*, 18(18), 3229–3236. <https://doi.org/10.1039/C6CE00306K>
- Ruiz-Preciado, M. A., Kassiba, A., Gibaud, A., & Morales-Acevedo, A. (2015). Comparison of nickel titanate (NiTiO₃) powders synthesized by sol–gel and solid state reaction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2015.02.063>
- Saha, R., Nandi, R., & Saha, B. (2011). Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64(10), 1782–1806. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.583646>

- Sajjad, S., Leghari, S. A. K., Chen, F., & Zhang, J. (2010). Bismuth-Doped Ordered Mesoporous TiO₂: Visible-Light Catalyst for Simultaneous Degradation of Phenol and Chromium. *Chemistry – A European Journal*, 16(46), 13795–13804. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201001099>
- Samadi, P., Binczarski, M. J., Pawlaczyk, A., Rogowski, J., Szykowska-Jozwik, M. I., & Witonska, I. A. (2022). CO Oxidation over Pd Catalyst Supported on Porous TiO₂ Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of a Ti Metallic Carrier. *Materials 2022*, Vol. 15, Page 4301, 15(12), 4301. <https://doi.org/10.3390/MA15124301>
- Sarayu, K., & Sandhya, S. (2012). Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology 2012* 167:3, 167(3), 645–661. <https://doi.org/10.1007/S12010-012-9716-6>
- Sarkar, A., Karmakar, K., & Khan, G. G. (2017). Designing Co-Pi Modified One-Dimensional *n-p* TiO₂/ZnCo₂O₄ Nanoheterostructure Photoanode with Reduced Electron-Hole Pair Recombination and Excellent Photoconversion Efficiency (>3%). *Journal of Physical Chemistry C*, 121(46), 25705–25717. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.7B08213>
- Sayao, F. A., Ma, X., Zaroni, M. V. B., & Lachgar, A. (2022). Modulating the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol and/or H₂O to hydrogen at a phosphorene modified Ti/TiO₂ electrode. *Journal of Materials Chemistry C*, 10(31), 11276–11285. <https://doi.org/10.1039/D2TC01814D>
- Scott, J. P., & Ollis, D. F. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*, 14(2), 88–103. <https://doi.org/10.1002/EP.670140212>
- Sekar, S., Kim, D. Y., & Lee, S. (2020). Excellent Oxygen Evolution Reaction of Activated Carbon-Anchored NiO Nanotablets Prepared by Green Routes. *Nanomaterials 2020*, Vol. 10, Page 1382, 10(7), 1382. <https://doi.org/10.3390/NANO10071382>
- Serga, V., Burve, R., Krumina, A., Pankratova, V., Popov, A. I., & Pankratov, V. (2021). Study of phase composition, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO₂ with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 2350–2360. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.06.029>

- Servicio Geológico Colombiano (SGC). (2020). *Atlas Geoquímico de Colombia Versión 2020, 2018 y 2016*. <https://www2.sgc.gov.co/sgc/mapas/Paginas/AtlasGeoquimico.aspx>
- Shahriari, T., Karbassi, A. R., & Reyhani, M. (2018). Treatment of oil refinery wastewater by electrocoagulation–flocculation (Case Study: Shazand Oil Refinery of Arak). *International Journal of Environmental Science and Technology* 2018 16:8, 16(8), 4159–4166. <https://doi.org/10.1007/S13762-018-1810-Z>
- Shigeno, M., & Morohashi, S. (1998). X-ray photoelectron spectroscopy study for Nb Josephson junctions with overlayer structure. *Applied Physics Letters*, 61(7), 855. <https://doi.org/10.1063/1.107767>
- Shimadzu Corp. (2022). *UV-2600i, UV-2700i : SHIMADZU*. <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/uv-vis/uv-vis-nir-spectroscopy/uv-2600i-uv-2700i/index.html>
- Simchen, F., Sieber, M., Kopp, A., & Lampke, T. (2020). Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications. *Coatings*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/COATINGS10070628>
- Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2018). Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. *Journal of Environmental Management*, 206, 715–730. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.033>
- Siriwardane, R. V., & Cook, J. M. (1985). Interactions of NO and SO₂ with iron deposited on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 104(1), 250–257. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(85\)90029-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90029-3)
- Spurr, R. A., & Myers, H. (1957). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ac60125a006>
- StatEase. (2023). *Design-Expert*. <https://www.statease.com/software/design-expert/>
- Stojadinović, S., Radić, N., Grbić, B., Maletić, S., Stefanov, P., Pačevski, A., & Vasilić, R. (2016). Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by

- plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 370, 218–228. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2016.02.131>
- Stojadinović, S., Radić, N., Vasilić, R., Tadić, N., & Tsanev, A. (2022). Photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of transition metals (Mn, Ni, Co) modified TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Solid State Sciences*, 129, 106896. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2022.106896>
- Stojadinović, S., Tadić, N., Radić, N., Grbić, B., & Vasilić, R. (2017). TiO₂/SnO₂ photocatalyst formed by plasma electrolytic oxidation. *Materials Letters*, 196, 292–295. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.03.115>
- Stojadinović, S., Tadić, N., Radić, N., Grbić, B., & Vasilić, R. (2018). Effect of Tb³⁺ doping on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. *Surface and Coatings Technology*, 337, 279–289. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2018.01.033>
- Stojadinovic, S., Vasilic, R., Belca, I., Petkovic, M., Kasalica, B., Nedic, Z., & Zekovic, L. (2010). Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate. *Corrosion Science*, 52(10), 3258–3265. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2010.05.042>
- Stojadinović, S., Vasilić, R., Petković, M., & Zeković, L. (2011). Plasma electrolytic oxidation of titanium in heteropolytungstate acids. *Surface and Coatings Technology*, 206(2–3), 575–581. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2011.07.090>
- Suárez García, O. J. (2006). Obtención de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente. *Ingeniería e Investigación*, ISSN 0120-5609, ISSN-e 2248-8723, Vol. 26, N°. 2, 2006, Págs. 75-83, 26(2), 75–83. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2230801>
- Sun, W., & Lu, Q. (2023). Self-supported α-Ni(OH)₂ nanosheet arrays modified with carbon quantum dots for high-performance supercapacitors. *Scripta Materialia*, 224, 115119. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.115119>
- Sun, Y., Lan, J., Du, Y., Guo, L., Du, D., Chen, S., Ye, H., & Zhang, T. C. (2020). Chromium(VI) bioreduction and removal by *Enterobacter* sp. SL grown with waste molasses as carbon source:

- Impact of operational conditions. *Bioresource Technology*, 302, 121974. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121974>
- Sun, Z., Pichugin, V. F., Evdokimov, K. E., Konishchev, M. E., Syrtanov, M. S., Kudiiarov, V. N., Li, K., & Tverdokhlebov, S. I. (2020). Effect of nitrogen-doping and post annealing on wettability and band gap energy of TiO₂ thin film. *Applied Surface Science*, 500, 144048. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.144048>
- Swamy, V., Muddle, B. C., & Dai, Q. (2006). Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂. *Applied Physics Letters*, 89(16), 163118. <https://doi.org/10.1063/1.2364123>
- Takanabe, K. (2017). Photocatalytic Water Splitting: Quantitative Approaches toward Photocatalyst by Design. *ACS Catalysis*, 7(11), 8006–8022. <https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B02662>
- Tang, J., Durrant, J. R., & Klug, D. R. (2008). Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13885–13891. <https://doi.org/10.1021/JA8034637>
- Tang, X., Huang, Y., Li, Y., Wang, L., Pei, X., Zhou, D., He, P., & Hughes, S. S. (2021). Study on detoxification and removal mechanisms of hexavalent chromium by microorganisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111699. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.111699>
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. *EXS*, 101, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tekin, D., Kiziltas, H., & Urgan, H. (2020). Kinetic evaluation of ZnO/TiO₂ thin film photocatalyst in photocatalytic degradation of Orange G. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 112905. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.112905>
- Téllez M, J., Roxs, M. C., & Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista de La Facultad de Medicina*, 52(1), 50–61. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/revfacmed/article/view/43297>
- Thermo Fischer Scientific Inc. (2022). *K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) System*. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMAHV>

- Thiagarajan, V., Karthikeyan, P., Manoharan, R., Sampath, S., Hernández-Ramírez, A., Sánchez-Castro, M. E., Alonso-Lemus, I. L., & Rodríguez-Varela, F. J. (2018). Pt-Ru-NiTiO₃ Nanoparticles Dispersed on Vulcan as High Performance Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction (MOR). *Electrocatalysis*, 9(5), 582–592. <https://doi.org/10.1007/S12678-017-0450-2>
- Torres-Ceron, D. A., Amaya-Roncancio, S., Riva, J. S., Vargas-Eudor, A., Escobar-Rincon, D., & Restrepo-Parra, E. (2021). Incorporation of P⁵⁺ and P³⁺ from phosphate precursor in TiO₂:P coatings produced by PEO: XPS and DFT study. *Surface and Coatings Technology*, 421, 127437. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127437>
- Torres-Ceron, D. A., Restrepo-Parra, E., Acosta-Medina, C. D., Escobar-Rincon, D., & Ospina-Ospina, R. (2019). Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process. *Surface and Coatings Technology*, 375, 221–228. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.06.021>
- Tozer, L. (2023). Water pollution ‘timebomb’ threatens global health. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/D41586-023-02337-7>
- Unidad de Planeación mineroenergética (UPME). (2022). *Cadena de valor del cromo*. <https://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Paginas/inter-cromo.aspx>
- Vaiopoulou, E., & Gikas, P. (2020). Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere*, 254, 126876. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126876>
- Vargas Villanueva, S. (2022). *Producción De Recubrimientos De TiO₂/S Obtenidos Por Oxidación Electrolítica Por Plasma Con El Fin De Reducción De Cr(VI) En Medios Acuáticos*. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.
- Vargas-Villanueva, S., Torres-Ceron, D. A., Amaya-Roncancio, S., Arellano-Ramírez, I. D., Riva, J. S., & Restrepo-Parra, E. (2022). Study of the incorporation of S in TiO₂/SO₄²⁻ Coatings produced by PEO process through XPS and DFT. *Applied Surface Science*, 599, 153811. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153811>
- Vega, M. P. B., Hinojosa-Reyes, M., Hernández-Ramírez, A., Mar, J. L. G., Rodríguez-González, V., & Hinojosa-Reyes, L. (2018). Visible light photocatalytic activity of sol-gel Ni-doped TiO₂

- on *p*-arsanilic acid degradation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2018 85:3, 85(3), 723–731. <https://doi.org/10.1007/S10971-018-4579-0>
- Vineta, S., Silvana, Z., Sanja, R., & Golomeova, S. (2014). METHODS FOR WASTE WATERS TREATMENT IN TEXTILE INDUSTRY. *International Scientific Conference “UNITECH 2014” – Gabrovo*.
- Voulvoulis, N. (2018). Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2, 32–45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>
- Wang, J. L., & Xu, L. J. (2011). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(3), 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- Wang, K., He, H., Li, D., Li, Y., Li, J., & Li, W. (2018). Photoelectrochemical reduction of Cr (VI) on plate-like WO₃/BiVO₄ composite electrodes under visible-light irradiation: characteristics and kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 367, 438–445. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2018.09.005>
- Wang, K. T., Wang, W. Y., & Wei, T. C. (2019). Photomask-Free, Direct Selective Electroless Deposition on Glass by Controlling Surface Hydrophilicity. *ACS Omega*, 4(4), 7706–7710. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.9B00259>
- Wang, M., Guo, S., Wang, Y., Wang, H., Yao, Y., & Min, T. (2016). Facile fix of porous composite titania photocatalytic film by PEO. *Surface Engineering*, 32(6), 423–427. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000345>
- Wang, P., Zong, L., Guan, Z., Li, Q., & Yang, J. (2018). PtNi Alloy Cocatalyst Modification of Eosin Y-Sensitized g-C₃N₄/GO Hybrid for Efficient Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 1–9. <https://doi.org/10.1186/S11671-018-2448-Y>
- Wang, Q., Shi, X., Liu, E., Xu, J., Crittenden, J. C., Zhang, Y., & Cong, Y. (2016). Preparation and photoelectrochemical performance of visible-light active AgI/TiO₂-NTs composite with rich β-AgI. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(17), 4897–4904. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.6B00883>

- Wang, S., Wang, Y., Cui, Y., Zou, Y., Wu, Y., Chen, G., Jia, D., & Zhou, Y. (2019). High voltage resistance ceramic coating fabricated on titanium alloy for insulation shielding application. *Ceramics International*, 45(2), 1909–1917. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.10.083>
- Wang, Y., Wang, L., Zheng, H., Du, C., ChengyunNing, Shi, Z., & Xu, C. (2010). Effect of frequency on the structure and cell response of Ca- and P-containing MAO films. *Applied Surface Science*, 256(7), 2018–2024. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.09.041>
- Wang, Y., Zu, M., Zhou, X., Lin, H., Peng, F., & Zhang, S. (2020). Designing efficient TiO₂-based photoelectrocatalysis systems for chemical engineering and sensing. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122605. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.122605>
- Wang, Z., Li, L., Yu, Y., & Yang, C. (2020). Porous Hybrid Nanosheets of g-C₃N₄/β-Ni(OH)₂ for Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Specific Capacitance. *Nano*, 15(4). <https://doi.org/10.1142/S1793292020500526>
- Wang, Z., Srivastava, V., Wang, S., Sun, H., Thangaraj, S. K., Jänis, J., & Sillanpää, M. (2020). UVC-assisted photocatalytic degradation of carbamazepine by Nd-doped Sb₂O₃/TiO₂ photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 562, 461–469. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2019.11.094>
- Wijerathna, W. S. M. S. K., Wimalaweera, T. I. P., Samarajeewa, D. R., Lindamulla, L. M. L. K. B., Rathnayake, R. M. L. D., Nanayakkara, K. G. N., Jegatheesan, V., Wei, Y., & Jinadasa, K. B. S. N. (2023). Imperative assessment on the current status of rubber wastewater treatment: Research development and future perspectives. *Chemosphere*, 338, 139512. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139512>
- World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality*, (4th ed., pp. 340–340). World Health Organization (WHO). <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>
- Wren, A. G., Phillips, R. W., & Tolentino, L. U. (1979). Surface reactions of chlorine molecules and atoms with water and sulfuric acid at low temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 70(3), 544–557. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(79)90062-6)
- Wypych, A., Bobowska, I., Tracz, M., Opasinska, A., Kadlubowski, S., Krzywania-Kaliszewska, A., Grobelny, J., & Wojciechowski, P. (2014). Dielectric properties and characterisation of

- titanium dioxide obtained by different chemistry methods. *Journal of Nanomaterials*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/124814>
- Xavier, J. R., Vinodhini, S. P., & Chandraraj, S. S. (2022). Synthesis and Electrochemical Characterization of CNTs-Based Multi Metal Sulphide Nanocomposite for Supercapacitor Applications. *Journal of Cluster Science*, 1, 1–13. <https://doi.org/10.1007/S10876-022-02352-0>
- Xiang, C., Weber, A. Z., Ardo, S., Berger, A., Chen, Y. K., Coridan, R., Fountaine, K. T., Haussener, S., Hu, S., Liu, R., Lewis, N. S., Modestino, M. A., Shaner, M. M., Singh, M. R., Stevens, J. C., Sun, K., & Walczak, K. (2016). Modeling, Simulation, and Implementation of Solar-Driven Water-Splitting Devices. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(42), 12974–12988. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201510463>
- Xin, C., Wang, Y., Sui, Y., Wang, Y., Wang, X., Zhao, K., Liu, Z., Li, B., & Liu, X. (2014). Electronic, magnetic and multiferroic properties of magnetoelectric NiTiO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 613, 401–406. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.05.189>
- Xin, S., Song, L., Zhao, R., & Hu, X. (2006). Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process. *Thin Solid Films*, 515(1), 326–332. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.12.087>
- Xu, X., Li, Y., Zhang, G., Yang, F., & He, P. (2019). NiO-NiFe₂O₄-rGO Magnetic Nanomaterials for Activated Peroxymonosulfate Degradation of Rhodamine B. *Water* 2019, Vol. 11, Page 384, 11(2), 384. <https://doi.org/10.3390/W11020384>
- Yang, Q., Bao, X., Li, Z., Yang, A., Cao, Y., Hu, X., Yu, L., & Liu, B. (2022). Visible-light-enhanced Cr (VI) reduction and bioelectricity generation at MXene photocathode in photoelectrocatalytic microbial fuel cells. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102454. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102454>
- Yao, Z., Jia, F., Jiang, Y., Li, C. X., Jiang, Z., & Bai, X. (2010). Photocatalytic reduction of potassium chromate by Zn-doped TiO₂/Ti film catalyst. *Applied Surface Science*, 256(6), 1793–1797. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2009.10.005>

- Yao, Z., Jia, F., Tian, S., Li, C., Jiang, Z., & Bai, X. (2010). Microporous Ni-Doped TiO₂ film photocatalyst by plasma electrolytic oxidation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2(9), 2617–2622. <https://doi.org/10.1021/am100450h>
- Ye, S., Chen, Y., Yao, X., & Zhang, J. (2021). Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. *Chemosphere*, 273, 128503. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.128503>
- Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., & Dowey, S. J. (1999). Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122(2–3), 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)
- Youssef, A. M., Yakout, S. M., & Mousa, S. M. (2023). High relative permittivity and excellent dye photo-elimination: Pure and (Zr⁴⁺, Y³⁺, Sb⁵⁺) multi-doped anatase TiO₂ structure. *Optical Materials*, 135, 113261. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2022.113261>
- Zarei, E., & Ojani, R. (2016). Fundamentals and some applications of photoelectrocatalysis and effective factors on its efficiency: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2016 21:2, 21(2), 305–336. <https://doi.org/10.1007/S10008-016-3385-2>
- Zeng, Q., Chen, J., Wan, Y., Ni, J., Ni, C., & Chen, H. (2022). Immobilizing TiO₂ on nickel foam for an enhanced photocatalysis in NO abatement under visible light. *Journal of Materials Science*, 57(33), 15722–15736. <https://doi.org/10.1007/S10853-022-07628-4>
- Zhang, H., Xia, B., Wang, P., Wang, Y., Li, Z., Wang, Y., Feng, L., Li, X., & Du, S. (2020). From waste to waste treatment: Mesoporous magnetic NiFe₂O₄/ZnCuCr-layered double hydroxide composite for wastewater treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 819, 153053. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.153053>
- Zhang, J., Fan, Y., Zhao, X., Ma, R., Du, A., & Cao, X. (2018). Influence of duty cycle on the growth behavior and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on hot dip aluminized cast iron. *Surface and Coatings Technology*, 337, 141–149. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.12.064>
- Zhang, T., Zhang, H., Ji, Y., Chi, N., & Cong, Y. (2018). Preparation of a novel Fe₂O₃-MoS₂-CdS ternary composite film and its photoelectrocatalytic performance. *Electrochimica Acta*, 285, 230–240. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.07.217>

- Zhang, X., Zhang, Y., Chang, L., Jiang, Z., Yao, Z., & Liu, X. (2012). Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating. *Materials Chemistry and Physics*, *132*(2–3), 909–915. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2011.12.032>
- Zhang, Y. T., Zhu, J., Liu, Z. Y., Li, S. B., Huang, H., & Jiang, B. X. (2022). Microwave-assisted synthesis of Zr-based metal-organic polyhedron: Serving as efficient visible-light photocatalyst for Cr(VI) reduction. *Inorganica Chimica Acta*, *543*, 121204. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2022.121204>
- Zhao, Y., Chang, W., Huang, Z., Feng, X., Ma, L., Qi, X., & Li, Z. (2017). Enhanced removal of toxic Cr(VI) in tannery wastewater by photoelectrocatalysis with synthetic TiO₂ hollow spheres. *Applied Surface Science*, *405*, 102–110. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.01.306>
- Zheng, Z., Zhang, K., Toe, C. Y., Amal, R., Zhang, X., McCarthy, D. T., & Deletic, A. (2021). Stormwater herbicides removal with a solar-driven advanced oxidation process: A feasibility investigation. *Water Research*, *190*, 116783. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2020.116783>
- Zhu, H. X., Zhou, P. X., Li, X., & Liu, J.-M. (2014). Electronic structures and optical properties of rutile TiO₂ with different point defects from DFT + U calculations. *Physics Letters A*, *378*(36), 2719–2724. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSLETA.2014.07.029>
- Zhu, X., Pei, L., Zhu, R., Jiao, Y., Tang, R., & Feng, W. (2018). Preparation and characterization of Sn/La co-doped TiO₂ nanomaterials and their phase transformation and photocatalytic activity. *Scientific Reports* *2018* 8:1, 8(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30050-3>