

Evaluation of the procedures of heavy metal removal in COD residues

M. Torres^a, Darwin López^{*,a} y R. Windevoxhel^b

^aLaboratorio de Calidad Ambiental (LCA), Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela

^bLITSA, Estudios Básicos, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

Abstract.- A comparison was made between the efficiencies of a conventional process for the removal of metals and another that involves the use of hen's eggshell as an absorbing medium. The first consisted of a precipitation-reduction process, donde el Cr(IV), where the Cr (IV) was brought to Cr (III) by its contact with a sugar solution; sodium chloride (NaCl) was then added to precipitate the silver as AgCl. Finally the rest of the metals were separated through their reaction with sodium hydroxide (NaOH). The second treatment was studied by random block design using beakers containing liquid in contact with treated shell in a ratio of 2.40 g / 100 mL at room temperature (26-29 ° C). Residual contents were monitored for 6 hours, for which destructive tests were performed every 2 hours in duplicate. The samples studied were analyzed, before and after each treatment, using the atomic absorption spectrophotometry technique in order to obtain the concentrations of silver and chromium present. After the conventional treatment, the residue was neutralized using sodium bicarbonate (NaHCO₃).

Keywords: chemical oxygen demand (COD); precipitation-reduction; chicken egg shell; parameter normative-legal.

Evaluación de los procedimientos de remoción de metales pesados en los residuos de la DQO

Resumen.- Se realizó la comparación entre las eficiencias de un proceso convencional para la remoción de metales y otro que involucra el uso de la cáscara de huevo de gallina como medio absorbente. El primero consistió en un proceso de precipitación reducción, donde el Cr (IV) se llevó a Cr (III) mediante su contacto con una solución de azúcar; posteriormente se añadió cloruro de sodio (NaCl) para precipitar la plata en su forma de AgCl; finalmente el resto de los metales se separaron a través de su reacción con el hidróxido de sodio (NaOH). El segundo tratamiento, se estudió mediante un diseño de bloques al azar empleando beakers contentivos de líquido en contacto con cáscara tratada en una proporción de 2,40 g/ 100 mL a temperatura ambiente (26 - 29 °C). Se hizo seguimiento al contenido residual durante 06 horas, para lo cual se realizaron ensayos destructivos cada 02 horas por duplicado. Las muestras estudiadas fueron analizadas, antes y después de cada tratamiento, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica a fin de obtener las concentraciones de plata y cromo presentes. Posteriormente al tratamiento convencional, el residuo fue neutralizado usando de bicarbonato de sodio (NaHCO₃).

Palabras claves: demanda química de oxígeno (DQO); precipitación-reducción; cáscara de huevo de gallina; eficiencia de remoción.

Recibido: septiembre 2017

Aceptado: febrero 2018

1. Introducción

Las aguas residuales cuando son descargadas directamente a un cuerpo de agua ocasionan efectos negativos en la vida acuática, ocasionando la muerte de los peces debido a la disminución del oxígeno disuelto y pueden disminuir su valor de

uso como agua para fines agrícolas e industriales; llegando a ser agua no apta para el consumo; por otra parte, si su uso es indispensable, los costos de tratamiento se tornan muy altos. Los residuos de laboratorios presentan como características gran diversidad, alta peligrosidad y escaso volumen, lo que hace que su gestión presente una problemática distinta a la de los residuos de origen industrial, caracterizados por su gran volumen y su poca diversidad, por eso, a este tipo de residuos se los designa como Residuos Tóxicos en Pequeña Cantidad (RTPC) [1].

*Autor para correspondencia:

Correo-e: delopez22@gmail.com (Darwin López)

Dentro de este marco, uno de los residuos más peligrosos que generan los laboratorios de análisis químicos es el proveniente de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Esta determinación analítica, ampliamente utilizada para determinar el contenido de materia orgánica en aguas y aguas residuales, pese a ser un ensayo útil, genera un residuo líquido considerado como peligroso ya que requiere el uso de reactivos tales como dicromato de potasio, ácido sulfúrico, sulfato de plata y sulfato mercúrico con lo cual se produce un líquido residual altamente tóxico, tanto por su elevado contenido en metales pesados: cromo, mercurio y plata, como por su bajo pH. Aunque la descarga del líquido residual sin tratar a la red colectora cloacal es práctica usual en algunos laboratorios, implica un alto riesgo de contaminación del ambiente de trabajo y del medio ambiente en general [2].

La reducción de volumen y toxicidad es el principal objetivo del tratamiento de residuos líquidos peligrosos, los procesos fisicoquímicos, biológicos y térmicos son los mecanismos más usados para tal fin. Dentro de los procesos fisicoquímicos la reducción-precipitación es una alternativa de tratamiento basada en la formación de sales de baja solubilidad, es decir, Kps muy pequeños [3]. Otra alternativa aprovechable por ser un recurso fácilmente disponible es la cáscara de huevo de gallina, la cual pudiese aportar una posible solución de los problemas ambientales, por medio de un procedimiento sencillo de adsorción ya que la misma está constituida principalmente por carbonato de calcio, el cual es un buen agente adsorbente [4].

El objetivo de esta evaluación es presentar una metodología efectiva y ambientalmente segura para el tratamiento de los residuos de DQO generados en el Laboratorio de Calidad Ambiental de la Facultad de Ingeniería. Ambas metodologías utilizadas proponen una secuencia de reacciones químicas donde la concentración de los iones de Cr, Ag y Hg son disminuidas [5], logrando así que dichas características tóxicas del residuo de DQO cumplan con lo establecido en las normas para la clasificación y el control de la calidad de las aguas de la cuenca del Lago de Valencia [6]

2. Metodología

2.1. Identificación de los residuos generados por la aplicación de la DQO

Para determinar la forma en que el residuo es almacenado en el Laboratorio de Calidad Ambiental, se hizo una inspección visual de los recipientes donde es almacenado, además de observar su color y apariencia (características físicas), y comparar esta disposición con lo estipulado en la norma para el manejo de materiales y desechos peligrosos [7].

La concentración inicial de los metales en el residuo se determinó usando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (AA), utilizando el equipo GBC 932 AA. Para atomizar las muestras, se usó una llama de aire – acetileno. La concentración de cromo (Cr) y plata (Ag), presente en el residuo, se determinó basándose en el siguiente procedimiento:

Se preparó una solución madre patrón para el cromo, diluyendo a 200 mL 0,1768 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para obtener una concentración inicial de 299,98 ppm de Cr; a partir de ésta se diluyeron los patrones de 0,2; 2,00; 6,00; y 10,00 ppm. De manera similar, se procedió para la plata, midiéndose una masa de 0,0395 g de nitrato de plata ($AgNO_3$), resultando una solución madre de 100,39 ppm de Ag y unos patrones de concentraciones iguales a 1,01; 2,01; 3,01 y 4,02 ppm. Por otra parte, se realizaron diluciones de la muestra del residuo, a fin de trabajar en el intervalo de concentración óptimo del equipo: en el caso del cromo se usó una dilución de 1/25 y para la plata una de 1/500.

Posteriormente, se procedió a preparar el equipo para las mediciones: se configuró el tipo de lámpara a utilizar según el metal a cuantificar; luego se seleccionó la longitud de onda (357,9 nm para Cr y 328,1 nm para Ag). Finalmente, se introdujo la identificación de los patrones y las muestras, y las concentraciones indicadas en el párrafo precedente.

Una vez configurado el equipo, se procedió a su arranque, se verificó que el tubo capilar no presentase obstrucciones, en caso contrario, se utiliza solución de ácido nítrico (HNO_3) concentrado. A continuación, se midió la absorbancia para el

agua destilada, cuyo valor debe ser 0,000; de lo contrario se realizan ajustes. Después se midieron las concentraciones de los patrones y muestras, para obtener la concentración real de cada metal, se debe considerar el factor de dilución antes mencionado.

Finalmente, el pH inicial del residuo se midió mediante su dilución al 10 % v/v, usando un pH-metro digital.

2.2. Aplicación los tratamientos físico – químicos convencional y con cáscara de huevo al residuo

2.2.1. Tratamiento convencional

A continuación se describe, los pasos seguidos para la realización del tratamiento convencional:

Reducción de cromo hexavalente a trivalente. Para ello, se añadió 0,1 mL de una solución acuosa de azúcar al 10 % p/v a 50 mL de muestra, a fin de obtener una concentración final de 200 ppm de azúcar, posteriormente la mezcla se colocó en agitación por 1 hora a 300 rpm [3]

Precipitación de la plata. A la solución obtenida anteriormente se agregó 0,10 g de cloruro de sodio (NaCl), homogeneizando la mezcla mediante agitación durante 20 min. El precipitado formado (de color blanco), se separó mediante filtración por gravedad, conservando únicamente el primer lavado [3]

Precipitación del cromo y el mercurio. Al filtrado separado en la actividad anterior, se agregó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 25 % p/v, cuidadosamente, desde una bureta, a fin de evitar que la mezcla entrara en ebullición, la adición de la base se realizó hasta alcanzar un pH de 12. Durante el procedimiento, se mantuvo una agitación constante de 300 rpm, el precipitado formado (color marrón), fue separado mediante filtración por gravedad, obteniéndose un filtrado incoloro.

Neutralización del filtrado. Para ello, se utilizó bicarbonato de sodio (NaHCO₃), grado alimenticio, añadiendo porciones de 2 g a 50 mL de muestra, y adicionalmente se agregó HCl a 1M, en los casos

que no se logró obtener un pH en el rango de 6-9, establecido en la norma [6].

2.2.2. Tratamiento con cáscara de huevo

En la aplicación del tratamiento mediante el uso de cáscara de huevo se realizaron los siguientes procedimientos:

Acondicionamiento de la cáscara - esterilización con ácido acético. Además de la presencia de una fina membrana orgánica y excremento, es común encontrar en la cáscara de huevo de gallina una importante densidad bacteriana, que puede incluir la presencia de bacterias patógenas como Salmonella sp. y Shigella sp. Para remover este material que causaría un incremento de la carga contaminante en el líquido a tratar, se aplica un tratamiento de agitación en solución de ácido acético 1 M, hasta observar desprendimiento de la membrana. Después del tratamiento ácido, la cáscara es lavada con agua destilada y secada a temperatura ambiente, es molida y se conserva envuelta en papel absorbente dentro de una bolsa sellada (Ziploc) para evitar su contaminación. Posteriormente se verificó la disminución de la carga bacteriana del material.

Determinación de la población bacteriana en las cáscaras tratadas y sin tratar. Se utilizó una muestra de cáscara cruda (sin tratamiento) y una muestra de la cáscara tratada en medio ácido. La flora bacteriana de ambas muestras de cáscara fue activada durante 48 horas a temperatura ambiente (27-32 °C) sin agitación en Erlenmeyers con caldo nutritivo (Riedel de Haën), al cual se le añadió trazas de agente antifúngico para evitar el crecimiento de hongos y se esterilizó [8].

La determinación de la densidad bacteriana (unidades formadoras de colonias, UFC, por unidad de masa de cáscara) se llevó a cabo mediante la técnica de recuento en placas, empleando solución salina peptonada para la preparación de las soluciones decimales seriadas. Se realizaron diluciones seriadas hasta 10⁻⁸ (con sus duplicados), se mezcló 1 mL de cada una con 15 mL de Agar Plate Count (Difco) y la mezcla se vertió en placas (siembra por inclusión), para dejar incubando

a temperatura ambiente durante 24 horas hasta verificar el crecimiento de colonias [8].

Realización de montajes (contacto cáscara residuo). El ensayo de remoción se construyó bajo un diseño de bloques al azar empleando beakers contentivos de líquido en contacto con cáscara tratada en una proporción de 2,40 g/ 100 mL a temperatura ambiente (26 - 29 °C). Se hizo seguimiento al contenido residual durante 06 horas, para lo cual se realizaron ensayos destructivos cada 02 horas por triplicado, consistentes en filtrar el líquido y conservar los filtrados bajo refrigeración en envases plásticos lavados con ácido nítrico, para su posterior análisis. Las unidades experimentales se montaron por duplicado, obteniéndose un total de 15 bloques, y el mismo número de muestras para el análisis de contenido metálico.

2.3. Análisis los resultados obtenidos en la aplicación de cadatrattamento

Una vez que se obtuvieron las concentraciones por medio de la espectrofotometría de absorción atómica (AA); se logró conocer el porcentaje (%) de remoción de metales (cromo y plata) por parte de ambos métodos (Ec. 1), y los resultados reportados se compararon entre sí, para así determinar cuál de ellos es más efectivo.

$$\%_{Remocion} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

$\%_{Remocion}$: porcentaje de remoción del metal.

C_0 : concentración inicial del metal, ppm.

C_t : concentración del metal en el tiempo t , una vez finalizado el tratamiento, ppm.

2.4. Comparación de las concentraciones de los metales, después de la aplicación de los tratamientos físico-químicos, con la normativa legal

Una vez obtenido el porcentaje de remoción (% Remoción) por parte de cada método, se tomó el método con mayor porcentaje de remoción; el mismo se comparó con los parámetros establecidos en Las Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de las Aguas de la Cuenca del Lago

de Valencia [6], a fin de verificar si cumple con los rangos y límites máximos de concentración.

3. Análisis y discusión de los resultados

3.1. Identificación de los residuos generados por la aplicación del DQO

Una vez realizada la observación en el sitio de la forma en que se dispone el material, se determinaron sus características físico – químicas, las cuales se describen en la Tabla 1.

Tabla 1: Caracterización del residuo.

Parámetro	Valor
pH (al 10 %)	1,70
Color	Verde-azulado
Apariencia	Sin sólidos suspendidos (Turbidez)
Cromo (mg/L)	136,09
Plata (mg/L)	1789,45

Es importante mencionar que la coloración verde – azulada (Tabla 1) que presenta el residuo generado por el análisis de la DQO, se debe principalmente a la alta concentración del ion cromo en su forma trivalente (Cr^{3+}), por otra parte también se puede observar las altas concentraciones del cromo y la plata, que exceden por mucho el parámetro establecido en la norma para el control de vertidos líquidos [6]; del mismo modo presenta un valor de pH = 1,70 para una dilución de 10 %.

3.2. Aplicación de los tratamientos físico-químicos convencional y con cáscara de huevo al residuo

3.2.1. Tratamiento Convencional

Este tratamiento se basó en reacciones de precipitación, donde cada metal fue removido de manera selectiva, en el caso de la plata se aprovechó la baja solubilidad de la sal cloruro de plata (AgCl):



El sólido obtenido (AgCl), presenta un valor de kps a 25 °C de $1,1 \times 10^{-10}$ [9], el bajo valor del producto de solubilidad explica la disminución

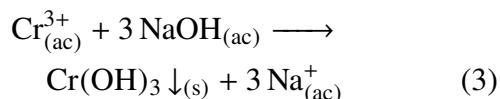
apreciable en la concentración del ion plata mediante este tratamiento (Tabla 2), obteniéndose un valor final de 1,00 ppm Ag. Es importante destacar que, el sólido obtenido, debido a su pureza, es potencialmente recuperable; por lo que, se recomienda evaluar su realización en futuras investigaciones.

Tabla 2: Eficiencia de remoción-tratamiento convencional.

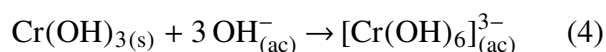
Metal	C ₀ (mg/L)	C _{NaCl} (mg/L)	C _{final} (mg/L)	Remoción (%)
Cr	136,09	---	10,15	92,54
Ag	1789,45	1,00	<0,01	100,00

pH final (adim): 11,3 ± 0,1

En el mismo orden de ideas, se evaluó la remoción del cromo mediante su precipitación con hidróxido de sodio (NaOH), según la siguiente reacción:

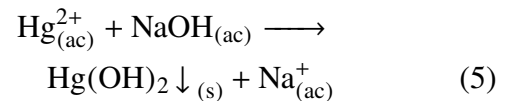


El hidróxido de cromo (III), presenta una constante de producto de solubilidad (kps) a 25 °C de $7,0 \times 10^{-31}$ [10], sin embargo al final de la reacción se obtuvo una cantidad considerable cromo (Tabla 3), para una eficiencia de remoción del 92,54 %, este remanente se puede deber posiblemente a la baja conversión del cromo (VI) a cromo (III), mediante el tratamiento con azúcar, por lo que sería recomendable usar otro tipo de agente reductor para este fin (como el sulfato ferroso, FeSO₄). Otro factor, que pudo haber influenciado el proceso es la naturaleza anfótera del cromo, el cual a valores de pH en el rango de 7 – 8 se comportan como un ácido débil [11], y se convierte en un anión, de acuerdo a la ecuación:

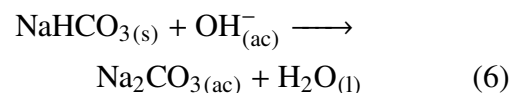


Sin embargo, el método convencional recomienda el uso de valores de pH por encima de 10,5 [5], para facilitar la precipitación de todas las especies metálicas, como es el caso del hidróxido

de mercurio (ecuación (5)), cuyo kps es $3,0 \times 10^{-26}$ a 25 °C [9].



Por lo que, se puede decir que el sólido obtenido es una mezcla de varios hidróxidos, para evitar esta interferencia sería recomendable realizar la precipitación en dos etapas, y así facilitar la separación del cromo. Finalmente, se realizó la adición de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), grado alimenticio, para neutralizar al residuo a valores de pH cercanos a $8,8 \pm 0,1$, para cumplir con lo establecido en el parámetro normativo legal.



3.2.2. Tratamiento con cáscara de huevo

Densidad bacteriana. Luego de realizada la siembra por inclusión, las placas mostraron crecimiento bacteriano macroscópico transcurridas 24 horas de incubación. Se llevó a cabo el conteo de UFC y se consideraron únicamente aquellas con un número de UFC entre 30 y 300 [8, 12] para el cálculo de la densidad bacteriana, obteniéndose los siguientes títulos:

- Cáscara cruda: 7,35 x 10⁵ UFC/mg de cáscara
- Cáscara tratada: 2,65 x 10² UFC/mg de cáscara

Una vez realizado el conteo bacteriano, se observó la disminución de la población bacteriana en la cáscara tratada en medio ácido, por lo que, se puede concluir que las membranas adheridas a la cáscara son responsables de la contaminación microbiológica una vez separado el huevo de la cáscara, debido a su alto contenido orgánico y su naturaleza proteica expuesta [13]. Por lo que, es necesario la esterilización de la cascara de huevo ante cualquier proceso químico, para de esta forma obtener resultados sin la interferencia de bacterias en el proceso.

Contacto cáscara-residuo. En esta sección se presenta el tratamiento de adsorción, mediante el uso de un adsorbente localmente disponible, como la cáscara de huevo de gallina para la remoción de los metales pesados cromo y plata (Figuras 1 y 2). Para el caso del cromo (Figura 1), se observó que la concentración disminuyó rápidamente en las primeras dos horas (120 min), pero luego la concentración disminuye muy poco, exhibiéndose un valor atípico a las cuatro (4) horas, que puede ser atribuido a interferencias durante el lavado de la cáscara durante la etapa de filtración.

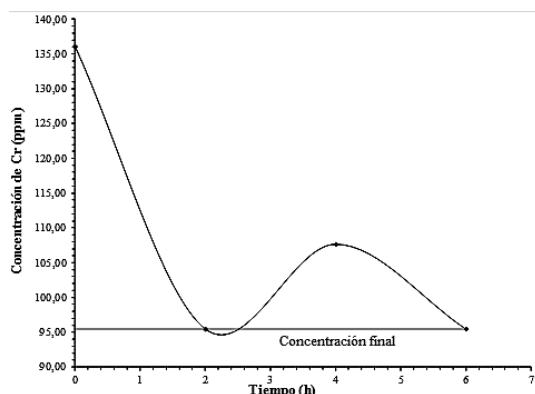


Figura 1: Concentración de cromo en función del tiempo para el tratamiento con cáscara.

En el mismo orden de ideas, para la plata (Figura 2) se notó un comportamiento similar al presentado para el cromo, donde la velocidad de adsorción fue mayor en las dos primeras horas, obteniéndose un comportamiento casi constante después de este tiempo, lo cual puede atribuirse a que el proceso alcanzó el equilibrio después de llegar a las concentraciones de 95,47 y 1252,66 ppm respectivamente para cada metal. Asimismo, se observó el punto atípico alrededor de las 4 horas, lo cual permite corroborar el problema ocurrido durante la fase de filtración

Finalmente, se tienen los resultados de remoción de los metales mediante este método (Tabla 4), se puede observar que los valores obtenidos son de 29,85 y 30,02 % para el cromo y la plata respectivamente. El bajo valor obtenido, puede atribuirse al bajo valor de pH del residuo (pH < 1,70), condición en la cual los protones (H⁺) compiten con los iones metálicos (Cr³⁺, Cr⁶⁺, Ag⁺,

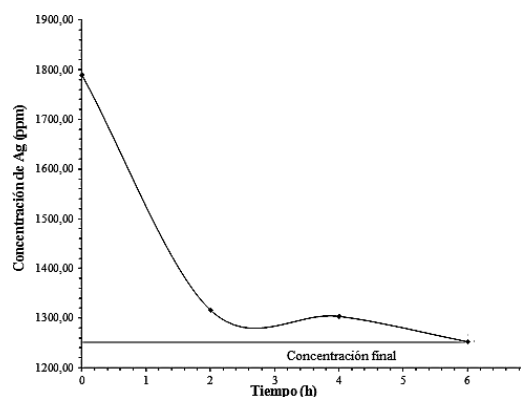


Figura 2: Concentración de plata en función del tiempo para el tratamiento con cáscara.

Hg²⁺) por los sitios de enlace con el carbonato (presente en la cáscara de huevo de gallina), la concentración de ion hidronio es alta, entonces más de estos grupos carbonato están unidos a ellos; dejando pocas cantidades disponibles para los cationes metálicos. Por otra parte, también se disuelve gran parte del sorbente de cáscara de huevo [14].

En base a lo anterior, sería recomendable considerar dos factores para disminuir la concentración de iones hidronio antes de aplicar el tratamiento con cáscara: el primero consiste en realizar diluciones del residuo hasta obtener un pH donde la cáscara opere efectivamente; el segundo consiste en aplicar el tratamiento convencional hasta alcanzar ese valor de pH más apropiado.

Tabla 3: Eficiencia de remoción de cromo y plata-tratamiento con cáscara.

Metal	C ₀ (mg/L)	C _{final} (mg/L)	Remoción (%)
Cr	136,09	95,47	29,84
Ag	1789,95	1252,66	30,01

3.3. Análisis los resultados obtenidos en la aplicación de cada tratamiento

Considerando los resultados obtenidos mediante ambos tratamientos representados en la Tabla 2 y 3, se puede establecer que el tratamiento más efectivo para la remoción de los metales pesados (cromo

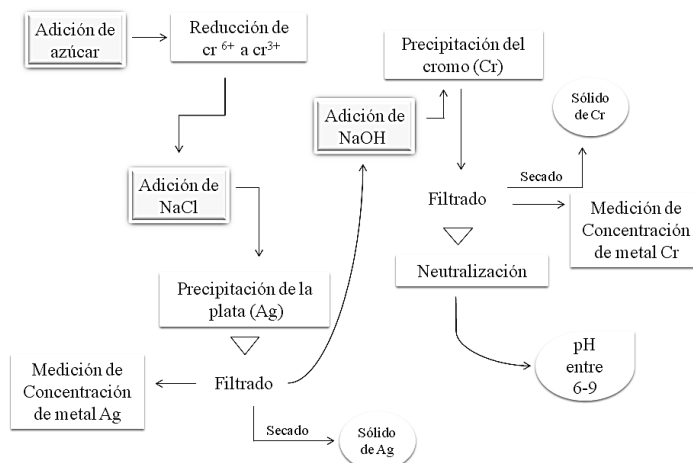


Figura 3: Esquema para la Remoción de metales pesados en los residuos generados por la DQO.

y plata), en los residuos generados por ensayo de la DQO realizado en el Laboratorio de Calidad Ambiental, es el tratamiento convencional; ya que, su eficiencia de remoción, bajo las condiciones del estudio, fueron mayores que para el tratamiento con cáscara de huevo de gallina. En base a esto, se planteó éste como esquema recomendado para el procesamiento del mencionado material Figura 3.

3.4. Comparación de las concentraciones de los metales, después de la aplicación de los tratamientos físico-químicos, con la normativa legal

Tabla 4: Cuadro comparativo entre el tratamiento convencional y el decreto 3.219.

Parámetro	Tratamiento convencional	Decreto 3219
Cr (mg/L)	10,15	2,00
Ag (mg/L)	<0,01	0,1
pH (adim)	8,8 ±0,1	6 – 9

Dentro de este marco se puede observar que, las concentraciones obtenidas del metal plata (Ag) cumple con lo requerido en la normativa, al igual que el pH se encuentra dentro del rango necesario para el vertido; sin embargo la concentración final del metal cromo (Cr) se mostró muy por encima

del límite permitido; bajo estas condiciones el residuo una vez tratado no se puede descargar, ya que, la concentración que se alcanzó no cumple con el límite permisible legal de concentración de cromo total que describe el Decreto 3.219 [6] en su sección VI de las descargas al Lago de Valencia y a la red hidrográfica tributaria. Por lo tanto, se recomienda evaluar modificar el método de tratamiento sugerido por Calvo [5], para evitar la formación de la especie anfótera observada en el análisis precedente.

4. Conclusiones

El líquido residual de la DQO se genera en el laboratorio en cantidades reducidas, acumulado en recipientes plásticos herméticos de 1 ½ litro de capacidad presentando un color verde – azulado, debido principalmente a la alta concentración del ion cromo en su forma trivalente (Cr^{3+}); de igual forma, presenta concentraciones de cromo y la plata, que exceden por mucho el parámetro establecido en la norma para el control de vertidos líquidos [6]; del mismo modo, mostró un pH muy ácido ($< 1,70$), estas características permitieron catalogarlo como un residuo tóxico y corrosivo.

El tratamiento convencional, basado en un proceso de reducción – precipitación, mostró eficiencias de remoción de 92,54 % y cercanas al 100,00 para el cromo y la plata respectivamente.

Reconocimiento

Este artículo fue seleccionado por la Escuela de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, como uno de los mejores Trabajos Especiales de Grado del año 2017.

5. Referencias

- [1] Enrique Gadea Carrera. Seguridad en el laboratorio: gestión de residuos tóxicos y peligrosos en pequeñas cantidades. ntp 359. *IMU: Ingeniería municipal*, (252):14–17, 2009.
- [2] M. Bittar, S. Llamas, M. Quiroga, and Ferrer L. Tratamiento y disposición final del líquido residual generado en la demanda química de oxígeno. In *3^{er} Seminario Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*. REDISA, ABES, 2010.
- [3] Tatiana Mañunga, Héctor Mario Gutiérrez, Jenny Alexandra Rodríguez, and Alexander Villarreal Díaz. Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e Investigación*, 30(2):87–95, 2010.
- [4] M. Escobar, G. Lobo, M. Maza, A. Pineda, L. Velásquez L. Romero, and M. De la Rosa. Evaluación del uso de cáscara de huevo como sustrato adsorbente para la remoción de cromo (VI) en solución acuosa. *Revista del colegio de médicos veterinarios del Estado Lara*, 8(2):36–43, 2012.
- [5] Guillermo Calvo-Brenes, Jesús Mora-Molina, Jaime Quesada-Kimsey, and Hilda Quesada-Carvajal. Aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos. *Revista Tecnología en Marcha*, 23(1):94–106, 2010.
- [6] Presidencia de la República. Decreto N° 3219. normas para la clasificación y el control de la calidad de las aguas de la cuenca del Lago de Valencia. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, Extraordinaria(5305):1–56, 1999.
- [7] Presidencia de la República. Decreto N° 2635. normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos. *Gaceta Oficial de la República de Venezuela*, Extraordinaria(2545):1–32, 1998.
- [8] Reyna Windevoxhel, Nereida Sánchez, Neudis Subero, Héctor Bastardo, and Nora Malaver. Grupos funcionales de bacterias con potencial para biodegradación de hidrocarburos. *Revista Ingeniería UC*, 16(1):51–53, 2009.
- [9] Gary D. Christian. *Química Analítica*. Mcgraw-Hill, México, 6^{ta} edition, 2009.
- [10] Alonso Lozano Morales, Maria Inman, and E. Jennings Taylor. Electrolytic looping for through crack interruption during functional Cr⁺³ electroplating. *ECS Transactions*, 13(11):39–47, 2008.
- [11] Qinguo Fan. *Chemical testing of textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2005.
- [12] L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, and A.D. Eaton. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association, 20th edition, 1998.
- [13] Urbano Vargas and Erika Lorena. Extracción a escala de laboratorio del complejo de proteínas presentes en las membranas intersticiales de residuos de cáscara de huevo de gallina (*gallus domesticus*) mediante el proceso de hidrólisis alcalina. Trabajo Especial de Grado, Escuela Politécnica Nacional, Ecuador, 2015.
- [14] Suheila Abd Alreda Akkar. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on thermally modified and non-modified eggshells. *Journal of Engineering*, 19(12):1661–1672, 2013.