

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA RESINA DE *Pinus Patula* MODIFICADA QUÍMICAMENTE PARA RETENER CROMO DE EFLUENTES GENERADOS POR LA ACTIVIDAD DE CURTIEMBRES.



Norma Katherine Alegría Córdoba

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Universidad del Cauca

Departamento de Química

Popayán

2017

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LA RESINA DE *Pinus Patula* MODIFICADA QUÍMICAMENTE PARA RETENER CROMO DE EFLUENTES GENERADOS POR LA ACTIVIDAD DE CURTIEMBRES.

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Norma Katherine Alegría Córdoba

Director
Fernando Hernández Blanco, Ph-D.

Asesor
Rodrigo Andrés Sarria Villa, Ph-D

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Universidad del Cauca
Departamento de Química
Popayán
2017

Nota de aceptación

Director _____
Fernando Hernández Blanco. Ph.D

Jurado _____
Renè Zuñiga, Mag

Jurado _____
Carolina Andrea Cabanzo, Ph.D

Fecha y lugar de sustentación: 22 de septiembre de 2017

TABLA DE CONTENIDO

1. MARCO TEÓRICO	12
1.1 CROMO	12
1.2 CURTIEMBRES E IMPACTO AMBIENTAL	15
1.3 EFECTOS DEL CROMO EN LA SALUD	16
1.4 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CROMO EN AGUAS RESIDUALES.....	17
1.4.1 TÉCNICAS NO CONVENCIONALES.....	18
1.4.1.1 Filtración por Membrana	18
1.4.1.2 Electrodiálisis.....	18
1.4.1.3 Osmosis Inversa.....	19
1.4.1.4 Nanofiltración.....	19
1.4.1.5 Intercambio Iónico.....	19
1.4.1.6 Carbón Activado.....	20
1.4.1.7 Precipitación química.....	20
1.4.1.8 Coagulación-Floculación.....	21
1.4.2 TECNICAS NO CONVENCIONALES.....	21
1.4.2.1 Nanotubos de carbono (alto costo)	21
1.4.2.2 Fitorremediación.....	21
1.4.2.3 Biopolímeros	22
1.4.2.4 Hidrogeles.....	22
1.4.2.5 Adsorción de metales pesados utilizando corteza de pino modificadas químicamente.....	23
1.5 MATERIA PRIMA PARA RESINA ADSORBENTE: <i>Pinus patula</i>	23
1.5.1 Modificaciones químicas y físicas de los biomateriales	23
1.5.2 Resina fenol-formaldehído	25
1.5.3 Mecanismo de adsorción de cromo en resinas modificadas de pino.....	29
1.5.4 Especies de pino más utilizadas en la reforestación comercial.....	32
1.5.5 Coníferas en Colombia	34
1.5.6 Composición química de la corteza de <i>Pinus patula</i>	35
1.5. ADSORCIÓN	36
1.6.1 Isotermas de adsorción	37

1.6.2 Mecanismos implicados en el proceso de adsorción	39
2.OBJETIVOS.....	42
2.1 Objetivo general	42
2.2 Objetivos específicos	42
4. PROBLEMA CIENTÍFICO	43
4. METODOLOGIA.....	45
4.1 Diseño de experimentos para modificación química de corteza de <i>Pinus patula</i>	45
4.2 Materiales, equipos y reactivos	48
4.3 Caracterización fisicoquímica de la corteza de <i>Pinus patula</i>.....	49
4.4 Modificación de la corteza de <i>Pinus patula</i>	50
4.4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de la corteza modificada químicamente de <i>Pinus patula</i> , para la remoción de Cromo (III).	51
4.4.2 Comparación entre corteza de pino sin modificar, resina modificada, taninos y carbón activado comercial.	54
4.5 Ensayos en muestra real	55
5. RESULTADOS Y DICUSIÓN	59
5.1 Caracterización fisicoquímica de la corteza de <i>Pinus patula</i>.....	59
5.2 Modificación de la corteza de <i>Pinus patula</i>	59
5.2.1 Análisis fisicoquímico de la resina modificada químicamente.....	62
5.2.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de la corteza modificada químicamente de <i>Pinus patula</i> , para la remoción de cromo total.....	64
5.2.2 Estudio comparativo entre corteza de pino sin modificar, modificada y carbón activado.....	74
5.3 Determinación de adsorción de cromo en resina con muestras reales.75	
5.3.1 Cuantificación de cromo total en muestra de agua residual.....	76
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	78
7. ANEXOS	80
8. BIBLIOGRAFIA	86

INDICE DE FÍGURAS

Figura 1. Estructura básica de taninos.	26
Figura 2. Mecanismo propuesto para reacciones fenol-formaldehído en medio básico.....	28
Figura 3. Eh–pH diagrama para cromo	30
Figura 4. Diagrama de especiación para Cr (VI).	31
Figura 5. Mecanismos de adsorción Cr (III) y Cr (VI) por resina modificada.	32
Figura 6. Diagrama de Pareto para el Proceso de rendimiento de la resina, a partir de la corteza de <i>Pinus patula</i>	61
Figura 7. Espectrofotometría de infrarrojo de la resina modificada químicamente a partir de la corteza de <i>Pinus patula</i> . (3500-500 cm ⁻¹).....	63
Figura 8. Tiempo de equilibrio proceso de adsorción de cromo VI con resina de pino modificada.	65
Figura 9. Isoterma de Langmuir para adsorción de cromo	67
Figura 10. Isoterma de Freundlich para adsorción de cromo	68
Figura 11. Interacción entre superficie de la resina y los iones metálicos de cromo	69
Figura 12. Porcentaje de adsorción de cromo en resina modificada en presencia de iones de cobre y zinc.....	71
Figura 13. Interacción de Cr (III) en resina de <i>Pinus patula</i> modificada químicamente.....	72
Figura 14. Adsorción de cromo a diferentes pH a 20°C y 30 °C.....	73

Figura 15. Comparación entre resina de Pinus patula modificada químicamente, carbón activado comercial, taninos de Pinus patula y corteza Pinus patula sin modificar.....	74
Figura 16. Anexo: Curva de calibración para pH y capacidad de adsorción.....	80
Figura 17. Anexos: Curva para adsorción de cromo en competencia entre iones y muestras de agua residual	82

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fuentes de utilización industrial	13
Tabla 2. Principales usos del cromo en Colombia	14
Tabla 3. Límites máximos permisibles de cromo total en descargas de aguas residuales.....	14
Tabla 4. Condiciones experimentales de intercambio iónico a través de resinas. .	20
Tabla 5. Comparación empleando fitorremediación, biopolímeros e hidrogeles....	22
Tabla 6. Afinidad de grupos funcionales para iones metálicos	24
Tabla 7. Modificaciones químicas y físicas de las biomásas inertes.....	24
Tabla 8. Especies de pinos más utilizadas.....	33
Tabla 9. Producción para especies de pino forestales en Colombia.....	34
Tabla 10. Variables dependientes del proceso	45
Tabla 11. Variables independientes del proceso	46
Tabla 12. Rango de parámetros a evaluar.....	46
Tabla 13. Matriz de experimentos para modificación química de la corteza de <i>Pinus patula</i>	47
Tabla 14. Determinación de humedad y cenizas	50
Tabla 15. Curva de calibración para cromo	56
Tabla 16. parámetros instrumentales para absorción de cromo por EAA.....	57
Tabla 17. Parámetros de adsorción de cromo de muestras reales en resina de <i>Pinus patula</i> modificada	58
Tabla 18. Análisis de Varianza para rendimiento de la resina modificada de la corteza de <i>Pinus patula</i>	60
Tabla 19. Parámetros para una respuesta para maximizar del porcentaje de rendimiento de la resina, a partir de corteza de <i>Pinus patula</i>	62
Tabla 20. Resultados de C_e y q_e a diferentes concentraciones de cromo, en agua.	66
Tabla 21. Resultados para isothermas Freundlich y Langmuir	69
Tabla 22. Parámetros fisicoquímicos de la muestra de agua.....	75
Tabla 23. Parámetros expresados por la norma Colombiana	76
Tabla 24. Concentración de cromo en muestras de agua residual	77

Tabla 25. Resultado de adsorción de cromo de muestras de agua residual en resina de <i>Pinus patula</i> modificada químicamente	77
Tabla 26. Anexo: Curva de calibración para evaluación de pH y capacidad de adsorción.....	80
Tabla 27. Anexo: datos para Evaluación de la capacidad de adsorción	81
Tabla 28. Anexo: datos experimentales para influencia de pH	81
Tabla 29. Anexo: curva de calibración para adsorción de cromo para comparación, competencia entre iones y muestras de agua residual	82
Tabla 30. Anexo: Adsorción de cromo en carbón activado comercial.....	83
Tabla 31. Anexo: Adsorción de cromo en resina de <i>Pinus patula</i> modificada químicamente.....	83
Tabla 32. Anexo: Adsorción de cromo en taninos de <i>Pinus patula</i>	83
Tabla 33. Anexo: Adsorción de cromo en corteza de <i>Pinus patula</i> sin modificar.....	84
Tabla 34. Anexo: Adsorción de cromo en corteza de <i>Pinus patula</i> en presencia de otros iones.....	84
Tabla 35. Anexo: Concentración inicial de cromo en agua residual.....	85
Tabla 36. Anexo: Adsorción de cromo en resina de <i>Pinus patula</i> modificada para agua residual.....	85

INTRODUCCIÓN

Hoy en día la contaminación es uno de los fenómenos de degradación del medio ambiente, que se ha convertido en un problema común para diversos países con diferente nivel de desarrollo. Uno de los factores que ha propiciado el aumento de la contaminación, es el sector industrial, porque utiliza sustancias tóxicas en los procesos de manufactura de sus productos, como el caso de los metales pesados, que por su naturaleza, suelen acumularse y/o transformarse en el ambiente, constituyéndose altamente peligrosos, por el riesgo de toxicidad hacia los organismos vivos (ATDRS, 2006).

Al respecto, entre los metales pesados vertidos al ambiente como producto de la actividad industrial, está el cromo, que es un metal reductor activo en el medio ambiente y se encuentra en las formas trivalentes Cr (III) y hexavalente Cr (VI). La toxicidad y movilidad de este dependen de su estado de oxidación. El Cr (VI) es muy tóxico y tiene una gran movilidad a diferencia del Cr (III) (Selvi et al., 2001). Además, las principales fuentes de contaminación por cromo son las actividades como: el electroplateado, la curtición de pieles, la conservación de madera, la preparación de aleaciones, la minería, el cemento, los colorantes, la galvanoplastia, la fabricación de pinturas y el material fotográfico (Selvi et al., 2001).

Por consiguiente, se han desarrollado diferentes procesos químicos para eliminar el cromo presente en aguas residuales; los métodos más usados para reducir la concentración de cromo en solución acuosa son: intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción / precipitación química / sedimentación. Este último método, es el más usado pero es muy ineficiente, ya que se produce una gran cantidad de lodos y no puede recuperarse el cromo precipitado, por lo tanto, es un proceso muy costoso (Leyva et al., 2010).

Como alternativa a los anteriores métodos, nace la inquietud por el desarrollo tecnológico de nuevos productos para optimizar procesos productivos, reutilizar materiales de desecho y simplificar mecanismos de producción a bajo costo, de manera eficiente. En este sentido, los adsorbentes de origen tanínico obtenidos de la corteza de pino, son una clara opción (Leyva et al., 2010).

El fenómeno de adsorción, involucra la superficie del material adsorbente, en la que se fijan las moléculas del análogo que se quiere retirar (adsorbato), mediante fuerzas atractivas de diversa índole como las físicas o las químicas. Así, cuando una molécula del contaminante se aproxima a la superficie, se origina un vínculo que puede ser permanente (no hay posibilidad de desorción) o temporal, en función de las fuerzas implicadas en el proceso (García et al., 2013).

Recientemente, muchos autores han investigado sobre la utilización de materiales adsorbentes entre ellos la corteza de pino como una tecnología eficaz y de bajo costo para el tratamiento de contaminación por metales pesados, sin embargo no se reportan trabajos previos sobre la utilización de la corteza de *Pinus Patula* para los procesos de adsorción de cromo (Vázquez et al., 2011).

En particular, en Colombia la corteza de *Pinus Patula* es un residuo forestal, abundante y económico, que puede utilizarse como alternativa para eliminación de iones metálicos. Por consiguiente, en esta investigación, se realizó la modificación química de la corteza de *Pinus patula*, para eliminar cromo total de soluciones acuosas de aguas residuales de curtiembres, y evaluar los factores que afecten su capacidad de remoción (García et al., 2014).

1. MARCO TEÓRICO

1.1 CROMO

Es un metal pesado de la primera serie de los metales de transición, lo que le da sus principales propiedades químicas.

Entre ellas se destaca sus estados de oxidación que son : -2,0,+2,+3 y +6, en los cuales los únicos compuestos que presentan importancia biológica son los derivados de los estados +3 y +6; al primero pertenecen el óxido crómico(CrO_3) y las sales crómicas como el cloruro (CrCl_3) o el anión cromito (Cr(OH)^{4-}) y al segundo, el trióxido de cromo (CrO_3), los cromatos (CrO_4)²⁻ y los dicromatos (Cr_2O_7)²⁻.

El cromo también es considerado como uno de los 16 contaminantes más tóxicos, carcinógenos y teratógenos en el mundo (Goldoni et al., 2006; Leyva et al., 2008; Mohd y Nizam, 2009), pero es indispensable en diferentes procesos industriales.

Este elemento y sus compuestos, por sus características químicas y por los beneficios que brindan en la elaboración de múltiples productos, son ampliamente utilizados en diversos procesos industriales, tanto en Colombia como en el mundo (Tablas 1 y 2).

Por otro lado, debido a que el cromo representa un peligro para la población y el medio ambiente, la legislación colombiana se encarga de regular y controlar los límites permisibles del cromo presente en aguas residuales (Tabla 3).

Tabla 1. Fuentes de utilización industrial

Materiales u objetos que contienen cromo	Oficios o lugar de contacto	Compuestos de cromo
Mineral de cromo	Refinado de cromo	Cromato
Baños de cromo	Artes gráficas	Ácido crómico–dicromato sodio
Aleaciones soldadura	Industria del metal	Cromatos
Pinturas y tintes de cromo	Pintores, decoradores, artes gráficas, textiles, gomas, vidrios, porcelana.	Oxido verde de cromo, hidróxido de cromo, verde Cromato de zinc, Cromato de plomo.
Aceites lubricantes y grasas	Industria del metal	Oxido crómico y cromatos
Agentes anticorrosivos en sistemas de refrigeración	Motores diesel, calderas y sistemas de aire acondicionado.	Dicromatos alcalinos
Conservantes de madera	Tintes para madera, carpintería, minería.	Dicromatos alcalinos
Cemento, productos de cemento, agentes para el fraguado rápido	Producción del cemento, industria de construcción.	Cromatos
Materiales de limpieza, materiales de lavado y lejías	Amas de casa, lavanderas, limpiadores.	Cromatos
Tejidos, pieles.	Industria textil	Cromatos
Cueros teñidos al cromo	Industria del cuero y calzado	Sulfato de cromo, aluminato de cromo

Fuente: Goldoni et al., 2006

Tabla 2. Principales usos del cromo en Colombia

Industria	Formas de uso	Consumo
En metalurgia	Metal de aleación	56 %
En refractarios	En forma de cromita	20 %
En productos químicos	Como materia prima para obtener múltiples derivados del cromo de muy diversa utilidad	15 %

Fuente: Goldoni et al., 2006

Tabla 3. Límites máximos permisibles de cromo total en descargas de aguas residuales.

Descripción	Concentración	Referencia
Límite máximo en agua para uso y consumo humano (OMS)	0,05 ppm Cr total	NOM-127-SSA1-1994; WHO,2004
Límite para agua potable (EPA)	0,1 ppm Cr total.	EPA,2003
Límite máximo para descargas de aguas residuales.	0,5 ppm	NTC 6018, 2013.

1.2 CURTIEMBRES E IMPACTO AMBIENTAL

La curtición o curtido es el proceso por el cual las pieles de los animales, como vacunos, ovinos y caprinos son convertidas en cuero (CNPML 2004). Es una técnica ancestral que permite estabilizar la materia orgánica, mediante una serie de etapas, en las que es necesario adicionar productos químicos que tienen consecuencias ambientales significativas, especialmente en los cuerpos de agua en los que son vertidos (Téllez et al. 2004). El producto final es el cuero o la piel curtida, que se convierte en un material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible (Téllez et al. 2004).

Las primeras actividades del sector curtiembre en Colombia, datan de los años veinte en Antioquia y de los años cincuenta en Cundinamarca, posteriormente en Nariño, Quindío, Risaralda, Atlántico, Valle del Cauca, Tolima, Bolívar, Santander y Huila (CNPML 2004). El departamento de Cundinamarca posee el mayor número de curtiembres registradas (81,3%), seguido de Nariño (9.6%) y Valle del Cauca (3,3%). Además el sector de curtiembre en el país, está compuesto principalmente por un 77% microempresas, seguidas por pequeñas industrias 19%, un 3% por medianas y un 1% de gran industria (CNPML 2004).

En Colombia, las curtiembres son industrias reconocidas por la utilización de compuestos de cromo siendo altamente contaminantes para el recurso hídrico. Sus condiciones de operación contribuyen a la contaminación, debido a que la gran mayoría utilizan métodos y procedimientos rudimentarios en su operación (CNPML 2004, CINARA et al. 2006).

La mayoría de las empresas cuenta con maquinaria obsoleta con niveles incipientes de tecnología, no realizan inversión en infraestructura adecuada y muchas de ellas tienen operarios con baja capacitación (CNPML 2004). La industria de curtidos es altamente contaminante y demandante de recursos naturales, según (CNPML. 2004), por cada 1000 Kg de piel salada que entra al

proceso se requieren 450 Kg de insumos químicos; como producto se obtienen 200 Kg de cuero acabado, 40 Kg de solventes son emitidos a la atmosfera, 640 Kg de residuos sólidos, 138 Kg de agua que pierde la piel. El consumo de agua es de 15 – 40 m³/tonelada de piel fresca. Estos procedimientos muestran que el proceso industrial de las curtiembres genera impactos negativos sobre el ambiente en general y principalmente sobre el recurso hídrico que es reservorio de desechos orgánicos y químicos que afectan fuertemente la calidad del agua.

Según IDEAM (2010), el sector de curtiembres aporta el 10% de los SST, que se vierten a las aguas superficiales en Colombia; se han encontrado valores alarmantes de cromo en los sedimentos del río Bogotá (>37.3 mg/K) en las estaciones de los municipios de Villapinzón y Tocancipá por la tradicional actividad de curtiembres. Son más que razones suficientes para la búsqueda de soluciones que permitan disminuir y evitar el deterioro del medio ambiente y de la calidad de vida de los seres humanos, considerando que es necesario un equilibrio entre la productividad y la conservación del medio ambiente.

1.3 EFECTOS DEL CROMO EN LA SALUD

Los efectos adversos del cromo para la salud dependen, especialmente, del grado de valencia de este elemento en el momento de la exposición y de la solubilidad del compuesto. Las únicas formas de importancia en toxicología son el cromo VI y el cromo III. Una exposición de corta duración al cromo III puede causar irritación mecánica en los ojos y en el tracto respiratorio. Si se presenta inhalación se presenta tos. El cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, sobre todo para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. La gente que fuma tabaco también puede tener un alto grado de exposición a este elemento.

El cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud: cuando se encuentra como compuesto en los productos de la piel, puede causar reacciones alérgicas, por ejemplo, erupciones cutáneas; después de ser respirado el cromo

(VI) puede causar irritación de la nariz y sangrado de ésta. Otros problemas de salud que son causado por el cromo (VI) son: erupciones cutáneas, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón y muerte (Emsley et al., 2001; Wright et al., 2003).

Normalmente, el cromo produce dermatitis, por lo general, debido a una exposición en el ambiente ocupacional, siendo la industria del cemento una de las principales fuentes (Hansen et al., 2002) De igual forma, la inhalación de vapor con compuestos de cromo (VI) puede ocasionar irritación del sistema respiratorio, daños en los pulmones y síntomas de tipo asmático (Bright et al., 1997).

La ingesta de sales de cromo (VI) puede ocasionar lesiones graves o, incluso, la muerte. Asimismo, el cromo en forma de polvo puede ocasionar llagas en la piel (Williams et al., 1997).

Los compuestos de cromo (VI) pueden ocasionar quemaduras en los ojos. Se estima que del 1 al 3% de la población general presenta alergia al cromo (Thyssen et al., 2010). El cromo hexavalente posee dos características que explican el grado de toxicidad. La primera de ellas, las membranas celulares son permeables al cromo VI, pero no al cromo III y en la segunda característica el cromo VI se reduce a cromo III en el interior de las células, tanto de las mitocondrias como en el núcleo (Gil., 2003; Oflaherty et al., 2001).

1.4 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE CROMO EN AGUAS RESIDUALES.

La clasificación de las técnicas de tratamiento de metales pesados en las aguas residuales depende de diferentes factores, en este documento se han clasificado como convencionales, refiriéndose a las técnicas que habitualmente se emplean para la remoción de estos contaminantes y las no convencionales, aquellas que

corresponden a procesos innovadores para la eliminación de metales en aguas residuales generalmente de origen industrial.

1.4.1 TÉCNICAS NO CONVENCIONALES

1.4.1.1 Filtración por Membrana

Esta tecnología presenta altas eficiencias, requiere poco espacio, no es selectiva y es de fácil operación, pero genera una gran cantidad de lodos que contienen metales. Se emplea en procesos para el tratamiento de agua potable, aguas residuales industriales y en menor medida aguas residuales domésticas.

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo a diferentes características como su peso molecular de corte, material de la membrana (sintéticos o polímeros naturales modificados, acoplados y estructurados), permeabilidad y solubilidad del soluto y el solvente en la película, superficie y espesor activo de la película, así como la carga de su superficie (Taylor et al., 2002). La separación por membrana se emplea comúnmente para tratar y recuperar sales metálicas de residuos generados en procesos galvanoplásticos, en el reciclaje de aceites, en la producción alimentos y bebidas y en la explotación y producción de hidrocarburos (Nemerow et al., 1998; Ji et al., 2015).

1.4.1.2 Electrodiálisis.

Es una técnica de descontaminación que puede remover componentes iónicos de soluciones acuosas empleando membranas permeables selectivas en un campo eléctrico constante (Guastalli et al., 2004). Esta técnica tiene la capacidad de remover iones contaminantes cargados de hasta 0,0001 μm , mediante hojas o laminas porosas de resinas de intercambio iónico con una baja permeabilidad relativa para el agua (Taylor et al., 2002).

1.4.1.3 Osmosis Inversa.

Es un proceso de permeación a través de membrana para la separación por difusión controlada o cribado. Tiene la capacidad de seleccionar elementos de tan solo 0.0001 mm, lo que le otorga un amplio abanico de capacidades de tratamiento (Nemerow et al., 1998). Se registran las condiciones observadas en estudios en que se emplea la osmosis inversa.

1.4.1.4 Nanofiltración.

Es una técnica de tratamiento de agua relativamente reciente que utiliza membranas con poros muy pequeños (<1 nm) y requiere presiones de funcionamiento en el rango de 10-50 bar. Por lo tanto, las membranas empleadas para la Nanofiltración son capaces de retener especies neutras con peso molecular <200-300 g/mol, y también para rechazar iones inorgánicos por un mecanismo de exclusión por tamaño en combinación con las interacciones electrostáticas entre los iones y la membrana cargada, presenta mayor rechazo de iones divalentes y menor rechazo de iones monovalentes, la presión de funcionamiento más baja, mayor flujo y menor consumo de energía en comparación con la osmosis inversa (González, et al.,2006).

Estas características recomiendan la Nanofiltración como una tecnología prometedora e innovadora que puede ser ampliamente aplicada en el agua potable y el tratamiento de efluentes industriales.

1.4.1.5 Intercambio Iónico.

Es el proceso a través del cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga. El intercambio iónico es un proceso de separación física en la que los iones intercambiados no se modifiquen químicamente. Las principales ventajas de

intercambio iónico son la recuperación del valor del metal, la selectividad, menos volumen de lodos producidos y la reunión de las especificaciones de descarga estrictas (Zewail et al., 2015). En la tabla 4 se exponen las condiciones mediante este método.

Tabla 4. Condiciones experimentales de intercambio iónico a través de resinas.

Especie	pH	Concentración inicial	tTr (horas)	Temperatura °C	Remoción (mg/g)	Ref
Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺	5-6	0,5-20 mM	24	26	29,95-157,25	Cegloski y Schroeder, 2015.

tTr: tiempo de tratamiento

1.4.1.6 Carbón Activado.

Ha demostrado ser un adsorbente eficiente para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente acuático. Debido a sus áreas superficiales porosas que van desde 500 hasta 1.500 m²/g, así como la presencia de un amplio espectro de superficie funcional que la hace accesible a diferentes reactivos (Karnib et al., 2014).

1.4.1.7 Precipitación química.

Es la técnica más utilizada en los procesos industriales ya que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, aunque su mantenimiento si es costoso debido a la alta generación de lodos (Huisman et al., 2006). Igualmente se emplea la precipitación por sulfuros aunque con solubilidades bajas y precipitados no anfóteros, por lo que puede lograr altos rendimientos; también se han empleado sustancias quelantes aunque presentan desventajas considerables como la

carencia de uniones necesarias y demasiados riesgos ambientales (Chen et al; 2009).

1.4.1.8 Coagulación-Floculación.

Es el método mediante el cual se logra desestabilizar el coloide y aglomerar posteriormente. En la primera etapa la coagulación elimina la doble capa eléctrica que caracteriza a los coloides y con la floculación se aglomeran los coloides mediante la atracción de partículas con el aglutinamiento de los floculantes. Los factores más importantes que se deben tener en cuenta para esta técnica son la dosis química apropiada, el efecto energético de la mezcla y el tiempo de la mezcla; los coagulantes químicos que se utilizan comúnmente en el tratamiento de aguas residuales incluyen alumbre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Ismail et al., 2012).

1.4.2 TECNICAS NO CONVENCIONALES

1.4.2.1 Nanotubos de carbono (alto costo)

Han despertado una amplia atención como un nuevo tipo de adsorbentes debido a su capacidad excepcional para la eliminación de diversos contaminantes inorgánicos y orgánicos, y radionúcleidos a partir de grandes volúmenes de aguas residuales (Ren et al., 2011).

1.4.2.2 Fitorremediación.

Es el uso de las plantas y los microbios del suelo asociados para reducir las concentraciones o los efectos tóxicos de los contaminantes en los ambientes. Es una tecnología relativamente reciente y se percibe como rentable, eficiente, respetuoso del medio ambiente, y la tecnología solar-impulsado con buena aceptación del público (Ali et al., 2013). Estas fitotecnologías ofrecen numerosas

ventajas en relación con los métodos fisicoquímicos que se usan en la actualidad, por ejemplo, su amplia aplicabilidad y bajo costo (Delgadillo et al., 2011).

1.4.2.3 Biopolímeros.

Son industrialmente atractivos porque son capaces de reducir las concentraciones de iones metálicos de transición a concentraciones de partes por billón, son ampliamente disponibles y ambientalmente seguros (Barakat et al., 2011). Poseen un número amplio de diferentes grupos funcionales, tales como hidroxilos y aminas, que aumentan la eficiencia de la absorción de iones metálicos.

1.4.2.4 Hidrogeles.

Son polímeros hidrófilos reticulados capaces de ampliar sus volúmenes debido a su alta expansión en el agua. Por consiguiente, ellos son ampliamente utilizados en la purificación de las aguas residuales (Barakat et al., 2011; Hua et al., 2014) Diversos hidrogeles se han sintetizado e igualmente investigado su comportamiento de adsorción de metales pesados.

Tabla 5. Comparación empleando fitorremediación, biopolímeros e hidrogeles

Especie	pH	Concentración inicial (mg/L)	tTR (horas)	Condiciones	Eficiencia de remoción (%)	Ref
Cr, Cd, Cu, Ni (fitorremediación)	9-11	3-7,2	576	Ambiente, especies <i>P.australis</i> y <i>T. latifol.</i>	Cr 68,1 Cu 78 Cd 60 Ni 73,8	Kumari y Tripathi, 2015.
Cr (Biopolímeros)	2	10	6	Ambiente Lignina-kitosano	88-95	Nair, et al., 2014
Cr (hidrogeles)	7	0,2	2	Ambiente	79,2	Mansour, et al., 2014

tTR: tiempo de tratamiento

1.4.2.5 Adsorción de metales pesados utilizando corteza de pino modificadas químicamente.

Se ha investigado la corteza *Pinus radiata* y sus taninos modificados químicamente con formaldehído para la eliminación de iones metálicos en aguas residuales de minas de cobre. Los resultados demuestran que utilizando corteza modificada se eliminaron de aguas residuales los iones de Cu (II) 15.6%, Fe (III) 46.9%, Al (III) 83.7% y Cd (II) 3,3% (Palma, et al., 2003). Como también se ha evaluado la capacidad de retención de Pb (II) en aserrín de Pinus blanco (*Pinus durangensis*) modificado con ácido cítrico, malónico y tartárico donde la capacidad de adsorción varía de un 70 % a 90% (Salazar et al., 2017).

Se ha realizado la modificación química con ácido tartárico en aserrín de pino rojo turco (*Pinus nigra*) para eliminar Cr(VI), los resultados experimentales muestra los porcentajes de eliminación del 87.7 % (Gode et al., 2008). Como también se ha evaluado la capacidad de retención de Pb (II) en aserrín de *Pinus blanco* modificado con ácido cítrico, malónico y tartárico donde la capacidad de adsorción varía de un 70 % a 90% (Salazar et al., 2016).

1.5 MATERIA PRIMA PARA RESINA ADSORBENTE: *Pinus patula*

1.5.1 Modificaciones químicas y físicas de los biomateriales

Los materiales lignocelulósicos en su mayoría están conformados por celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Estos polímeros de cadenas largas ramificadas o lineales, se encuentran presentes en las paredes celulares de las plantas, y son los principales responsables de la adsorción de los iones metálicos (Tapia et al., 2003). Si bien es cierto, que las biomásas lignocelulósicas son buenas biosorbentes, es necesario conocer los grupos funcionales que estas poseen y su

afinidad por los iones metálicos, pues la eficiencia del proceso dependerá de ello (Chávez et al., 2013).

Tabla 6. Afinidad de grupos funcionales para iones metálicos

Tipo de ligando	Ligandos	Grupos de metales
I: ligandos que prefieren al grupo A	F^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , CO_3^{2+} , SO_4^- , $ROSO_3^-$, NO_3^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ROH , $RCOO^-$, $C=O$, ROR	Grupo A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actínidos
II: otros ligandos	Cl^- , Br^- , N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , NH_3 , N_2 , RNH_2 , R_2NH , $=N^-$, $-CO-N-R$, O_2 , O_2^- , O_2^{2-}	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: ligandos que prefieren al grupo B	H^- , I^- , R^- , CN^- , CO , S^{2-} , RS^- , R_2S , R_3AS	Grupo B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Fuente: Plaza et al., 2012.

Tabla 7. Modificaciones químicas y físicas de las biomásas inertes.

Modificación	Generalidades
HCl, NaOH, KOH	La corteza de la madera fue modificada con diferentes agentes (HCl, NaOH, KOH) a 0,1 N. La madera modificada presentó los siguientes porcentajes de remoción NaOH (98%), KOH (96%) y HCL (85%).
Na_2SO_4 , $Ca(OH)_2$, NaOH, H_2SO_4	Para la activación química de las biomásas se usaron los reactivos: sulfato de sodio, hidróxido de calcio, cloruro de sodio, y ácido sulfúrico.

Fuente: (Karnitz et al., 2007)

En la Tabla 6, se registran los principales grupos funcionales y su afinidad por los iones metálicos. Con base en la Tabla 6, los metales del grupo A tienden a formar enlaces con los ligandos de tipo I a través del átomo de oxígeno. Los elementos del grupo B, a su vez muestran una gran afinidad por los ligandos tipo III, pero además establecen fuertes uniones con los ligandos tipo II.

Dicho sea de paso, los iones metálicos intermedios pueden establecer uniones con los tres tipos de ligandos con diferentes preferencias. La capacidad de remoción de iones metálicos del biosorbente va a depender de ciertos parámetros controlables en el proceso de adsorción como lo son el pH, el tamaño de partícula, la temperatura, y la concentración de la biomasa, sin embargo, es posible incrementar dicha capacidad de remoción mediante la modificación física o química de sus propiedades (Chávez et al., 2013).

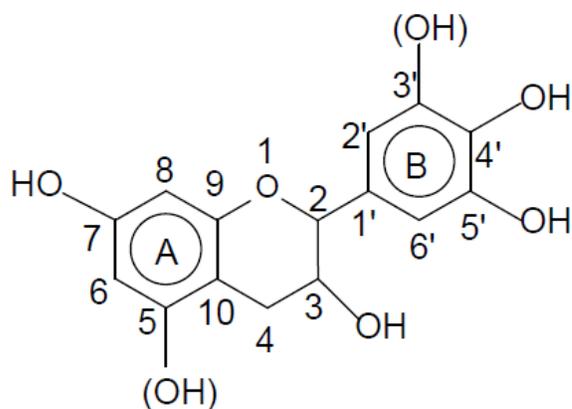
1.5.2 Resina fenol-formaldehído

Las resinas se caracterizan por ser polímeros termoestables que presentan entrecruzamiento en sus cadenas. En especial las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético con una amplia variedad de aplicaciones. Estas aplicaciones van desde la fabricación de fieltros textiles para la industria del automóvil, pasando por su empleo como adhesivos en tableros aglomerados y contrachapados, hasta los compuestos de moldeo. Las resinas fenólicas se presentan en estado líquido o sólido, dependiendo de la vía de síntesis empleada y de la aplicación a la que vayan destinadas. Según los últimos datos publicados el consumo mundial de resinas fenólicas alcanzó en 2001 los 2,9 millones de toneladas métricas (Greiner et al., 2002). Las resinas sintetizadas en medio básico, denominadas “resoles y en medio ácido resinas se conocen como “novolacas”, estas resinas se presentan únicamente en estado sólido (Hon et al., 2001).

La síntesis de resinas resoles o novolacas, se fundamenta en la reacción de fenol con formaldehído, este proceso puede realizarse con fenol comercial o utilizando taninos, el uso de taninos presenta una ventaja en comparación con el uso de fenol comercial ya que se pueden obtener de cortezas de árboles de coníferas de especies como *Pinus hapelensis*, *Pinus pinaster*, *Pinus patula* y *Pinus radiata* (Vazquez et al., 2002).

Los taninos se definen como polímeros polifenólicos, producidos en las plantas como compuestos secundarios y que tienen la capacidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides y saponinas desempeñando en las plantas una acción defensiva ante los insectos (Hon et al., 2001). Su estructura básica se muestra en la figura 1. (Roux et al., 1980 (Roux et al. 1975; Roux 1980; Pizzi 1980, Santana et al. 1996).

Figura 1. Estructura básica de taninos.



Fuente: Vazquez et al., 2002

Para la extracción de taninos en la corteza de coníferas, se realiza habitualmente con agua como disolvente y posteriormente se realiza una concentración. Es muy importante considerar la naturaleza del agua empleada, pues el contenido de sales puede influir en su calidad y propiedades. Industrialmente, diversos autores han tratado de optimizar el proceso de extracción empleando diversos disolventes

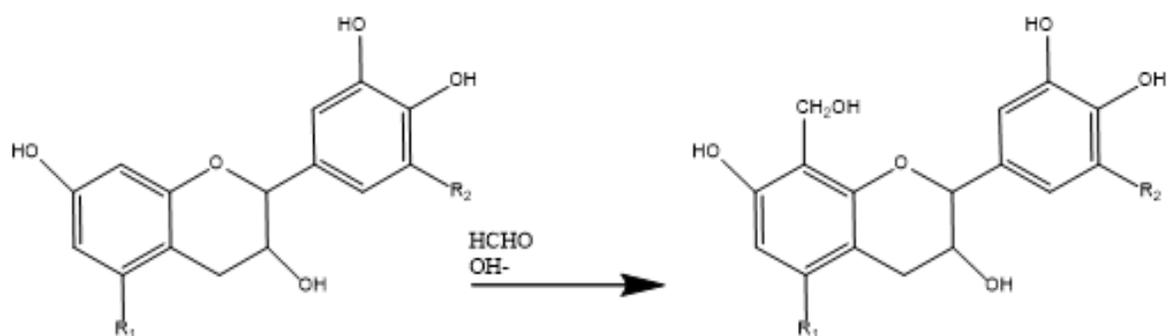
y condiciones de extracción, dependiendo del fin en cada caso. Así, por ejemplo Okuda et al. (1990) han desarrollado métodos de extracción de taninos en los que se emplea hexano y diclorometano en la etapa inicial para aislar los lípidos y la clorofila presentes en el extracto. Asimismo, se han desarrollado métodos con etapas posteriores a temperatura ambiente con mezclas al 50 % de metanol y agua y en algunos casos acetona agua (Dix y Marutzky 1987). También, se extraen de la corteza de coníferas de la especie *Pinus pinaster*, preferiblemente debe realizarse en medio básico (Vazquez et al., 2002).

Para obtener una resina modificada químicamente a partir de taninos de coníferas, se someten los taninos a una reacción de polimerización con formaldehído, el material resultante es un sólido de aspecto vítreo al microscopio electrónico que agrupa propiedades interesantes, tales como las capacidades quelatantes o la actividad electrostática superficial (Vazquez et al., 2002). La reacción de modificación se lleva a cabo según el mecanismo propuesto en la figura 2 y puede suceder de la siguiente manera:

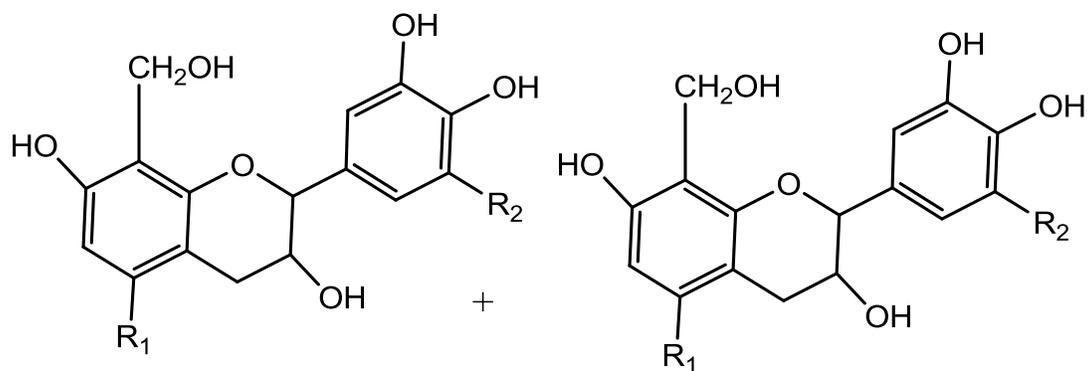
1. Mediante el proceso de hidroximetilación se introducen grupos hidroximetilo (CH_2OH) en el anillo aromático de la molécula de lignina por reacción de ésta con formaldehído (Dolenko et al., 1978). Con ello se consigue aumentar su reactividad, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter a través de los cuales se lleva a cabo el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí.
2. El agua que se elimina procede de la condensación entre grupos hidroxilo y metileno y entre dos grupos hidroxilo (Yamashita y Ōuchi, 1981).
3. La reacción entre dos grupos fenólicos da lugar a un enlace éter, y la condensación entre un grupo fenil-hidroxilo.

Figura 2. Mecanismo propuesto para reacciones fenol-formaldehído en medio

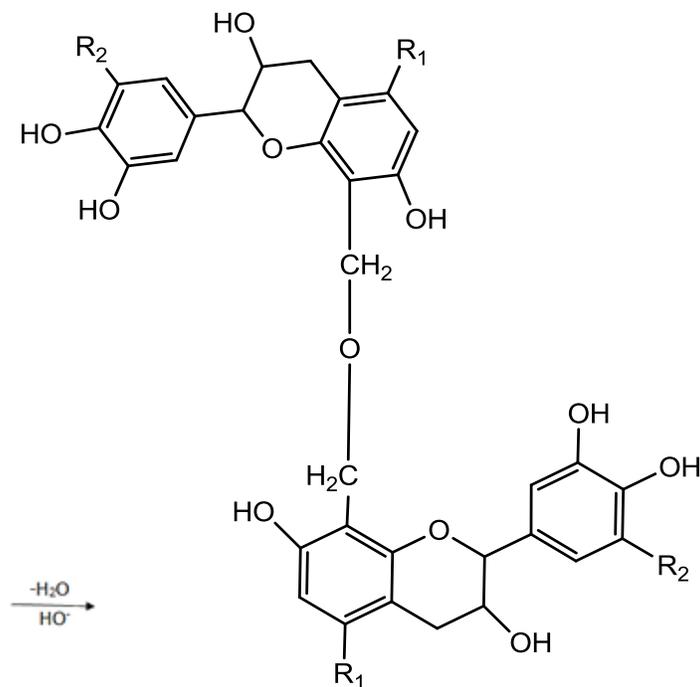
Paso 1.



Paso 2.



Paso 3.

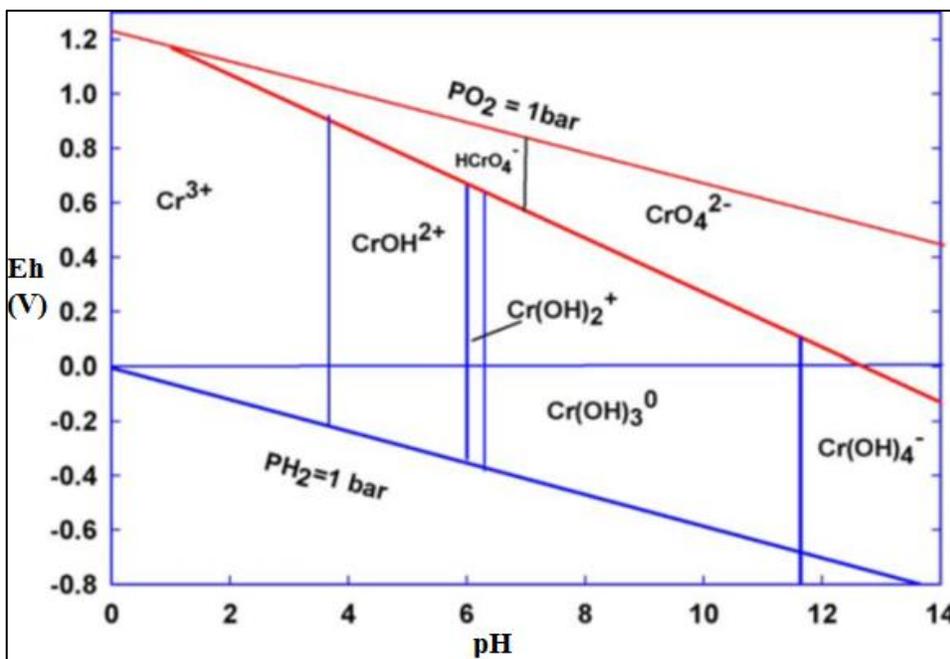


Fuente: Vazquez et al., 2002.

1.5.3 Mecanismo de adsorción de cromo en resinas modificadas de pino

El Cromo puede presentar diferentes estados en medio acuosa dependiendo del pH de la solución, el Cr (III) predomina a $\text{pH} < 3,0$, a $\text{pH} > 3,5$, la hidrólisis de Cr (III) forma las siguientes especies en solución: CrOH_2^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (US EPA/625/R-00/005), este último estado de oxidación es termodinámicamente estable bajo condiciones reductoras. El diagrama Eh-pH de potencial redox para Cr (III) (Figura 3.), indica los diferentes estados de oxidación y especies químicas que existen dentro de intervalos de Eh y pH especificados.

Figura 3. Eh–pH diagrama para cromo



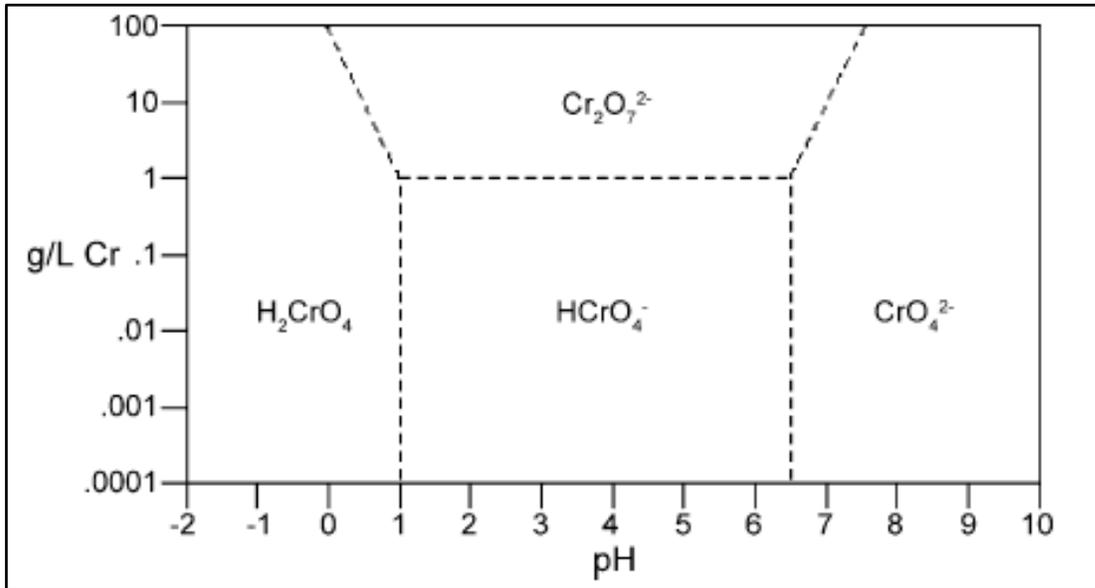
Fuente: Palmer et al., 1994

Para el cromo hexavalente, Cr (VI) en solución produce las siguientes especies: a $pH=1$, existe principalmente como sales de ácido crómico (H_2CrO_4), a pH entre 1-6 el ion cromato (CrO_4^{2-}), y a $pH > 6$ esta como ion hidrogeno cromato ($HCrO_4^-$) (Dionex, 1996). En la figura 4 muestra la especiación para este estado dependiendo del pH y la concentración en el medio acuoso.

Se ha demostrado, mediante diversos estudios que el principal mecanismo de eliminación de Cr (VI) para distintas resinas es la reacción oxido-reducción, convirtiendo el Cr (VI) a Cr (III). Este mecanismo (figura 5) consta básicamente de tres pasos, primero el cromo hexavalente debe unirse a los grupos funcionales cargados positivamente, los cuales se encuentran en la superficie de la resina modificada, entre estos grupos podemos mencionar los iones carbonilo, hidroxilo, de los polifenoles. El segundo paso es la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por los grupos donadores de electrones adyacentes de la resina, el Cr (III) es reducido y liberado a la fase acuosa debido a la repulsión electrónica entre los grupos con

carga positiva y el Cr (III). El tercer paso sucede la complejación por grupos hidroxilo y carboxilo (Dong et al, 2011).

Figura 4.Diagrama de especiación para Cr (VI).

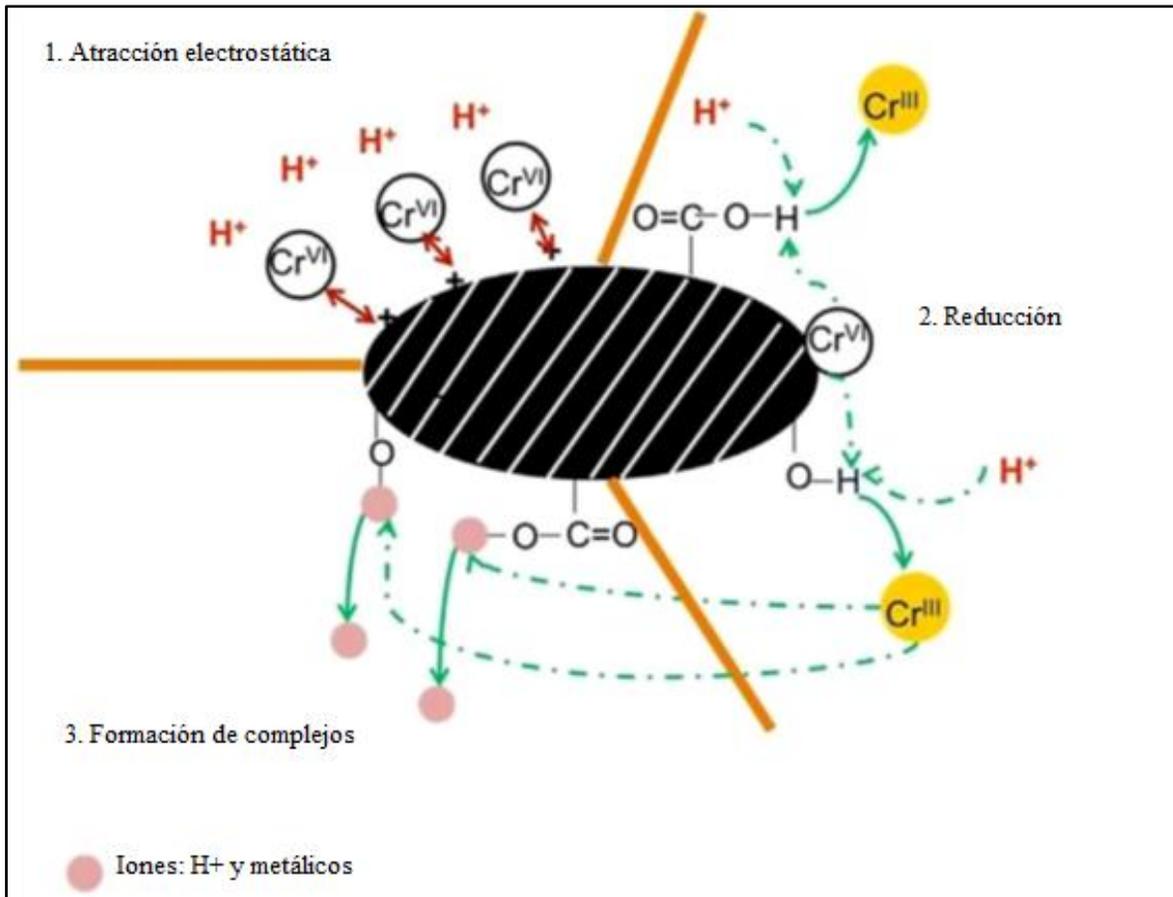


Fuente :Dionex 1996

Se ha demostrado, mediante diversos estudios que el principal mecanismo de eliminación de Cr (VI) para distintas resinas es la reacción oxido-reducción, convirtiendo el Cr (VI) a Cr (III). Este mecanismo (figura 5) consta básicamente de tres pasos, primero el cromo hexavalente debe unirse a los grupos funcionales cargados positivamente, los cuales se encuentran en la superficie de la resina modificada, entre estos grupos podemos mencionar los iones carbonilo, hidroxilo, de los polifenoles.

El segundo paso es la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por los grupos donadores de electrones adyacentes de la resina, el Cr (III) es reducido y liberado a la fase acuosa debido a la repulsión electrónica entre los grupos con carga positiva y el Cr (III). El tercer paso sucede la complejación por grupos hidroxilo y carboxilo (Dong et al, 2011).

Figura 5. Mecanismos de adsorción Cr (III) y Cr (VI) por resina modificada.



Fuente: Tomado y adaptado de Li, H., et al 2017.

1.5.4 Especies de pino más utilizadas en la reforestación comercial.

Según el Ministerio del Medio Ambiente, el área total de plantaciones forestales comerciales hasta el 2002 era igual a 174.121 ha. Sin embargo el Plan Nacional de desarrollo Forestal indica que en el país existen aproximadamente veinticinco millones de hectáreas de tierras aprovechables, de los cuales tres millones de hectáreas que se encuentran subutilizadas por el sector agropecuario de manera poco sostenible, podrían ser incorporadas a la base forestal productiva del país a corto plazo.

De la zonificación de áreas para plantaciones comerciales se concluye que existen en el territorio colombiano unos 4,5 millones de hectáreas con aptitud

forestal comercial sin restricciones y unos 11,5 millones de hectáreas con aptitud forestal comercial y restricciones menores, en los que las restricciones se refieren a factores edafológicos que pueden manejarse con tecnologías y técnicas apropiadas. Es decir, existen en el país aproximadamente 16 millones de hectáreas susceptibles a la reforestación comercial, número de hectáreas muy superior a las 174.241 ha de existencias en plantaciones comerciales, lo que indica un subdesarrollo de este sector económico frente a su potencial. Sin embargo los datos reportados no dejan de estar sesgados debido a aspectos técnicos como las limitaciones en la escala de análisis de las imágenes satelitales y a que los regímenes de permisos de aprovechamiento forestal describen tamaños de explotación hasta de 15 ha, muy pequeños para ser registrados.

Actualmente se encuentra en desarrollo, y desde el 2003, un plan de Inventario Forestal Nacional (IFN) en fase de implementación, coordinado por el Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM), el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MAVDT) y el Departamento Nacional de Estadísticas (DANE). En la Tabla 8, se muestra el área plantada con especies forestales comerciales en Colombia. Según los registros de plantaciones comerciales, alrededor del 73% del área plantada son con especies introducidas como pinos.

Tabla 8. Especies de pinos más utilizadas

Especie	Área (ha.)	% Sembrado
<i>Pinus caribaea</i>	10365,7	7,11
<i>Pinus kesiya</i>	3811,3	2,61
<i>Pinus maximinoi</i>	315,5	0,22
<i>Pinus oocarpa</i>	7998,68	5,49
<i>Pinus patula</i>	53197,64	36,5
<i>Pinus radiata</i>	143,8	0,1
<i>Pinus tecnuifolia</i>	169	0,12
<i>Pinus tecunumanii</i>	4277,7	2,93

Fuente: SITEP, 1999

1.5.5 Coníferas en Colombia

Antioquia, Casanare, Cundinamarca y Vichada se encuentran entre los departamentos que más han experimentado la reforestación con coníferas con *Pinus caribaea*, *Pinus oocarpa*, *Pinus patula* y *Pinus radiata* como especies predominantes. Estas especies de pino han probado tener rendimientos verdaderamente elevados (Tabla 9) con rangos comprendidos entre los 20 y los 30 m³/ (ha x año).

Tabla 9. Producción para especies de pino forestales en Colombia

Especie	Turnos (años)	Densidad (g/cm ³)	Rendimiento (m ³ /ha)x año)	Presencia Colombia	Referencias
<i>Pinus caribaea</i>		0,39-0,40 ^a	10-40 ^b	Casanare, Vichada ^c	a(Zamora,2004) b(Kropff,2000) c(Acosta,2004).
<i>Pinus kesiya</i>		0,40-0,75	10-30		(Kropff,2000)
<i>Pinus maximinoi</i>		0,41 ^a	10-23 ^a		a(Fonseca 2016)
<i>Pinus oocarpa</i>	23-30 ^a	0,42-0,6 ^b	10-40 ^a	Casanare, Vichada ^c	a(Zamora,2004) b(Barranc,2004) c(Acosta,2004)
<i>Pinus patula</i>	30 ^a	0,43 ^b	27 ^a	Antioquia, Cauca Cundimarca, Santander, Valle del Cauca ^b	a(Gillespie,2004) b(Escobar,1993)
<i>Pinus radiata</i>	20-25 ^a	0,39 ^b	10-25 ^b	Cundinamarca ^b	a(CONIF,2009) b(Escobar,1993)
<i>Pinus tecunumanii</i>	16 ^a	0,51-0,56 ^a	30-40 ^a		a(CONIF,2009) b(Barrance,2004)

Fuente: Proexport, 2012

En los Llanos Orientales y la Costa Atlántica se espera la aplicación de sistemas silviculturales diferentes a los de la zona andina, debido a la influencia de la mecanización en las labores de establecimiento, manejo y aprovechamiento de las plantaciones y a los usos eventualmente diferentes de la madera (Proexport, 2012).

1.5.6 Composición química de la corteza de *Pinus patula*

La composición química varía con la parte del árbol (raíz, tallo o rama), tipo de madera (por ejemplo, normal, tensión o compresión), ubicación geográfica, clima y condiciones del suelo. Los datos analíticos acumulados durante muchos años de trabajo y desde muchos laboratorios diferentes han ayudado a definir valores promedios esperados para la composición química de la madera. El análisis químico ordinario puede distinguir entre maderas duras (angiospermas) y maderas blandas (gimnospermas). Desafortunadamente, tales técnicas no pueden ser usadas para identificar especies forestales individuales, dada la variación dentro de cada especie y las similitudes entre muchas.

Existen dos componentes químicos importantes en la madera: Lignina (18-35%) y carbohidratos (65-75%). Ambos son materiales poliméricos complejos. Pequeñas cantidades de materiales extraños, la mayor parte en forma de extractivos orgánicos y de minerales inorgánicos (cenizas), también están presentes en la madera (normalmente 4-10%). Globalmente, la madera tiene una composición elemental de 50% carbono, 6% hidrógeno, 44% oxígeno y trazas de diferentes iones metálicos.

La fracción de carbohidratos de la madera comprende celulosa y hemicelulosa. Los contenidos de celulosa varían de 40 a 50% (base seca) y el contenido de hemicelulosa varía de 25 a 35% (base seca).

No existe una compilación sistemática de la caracterización química de las maderas colombianas, salvo algunos esfuerzos por parte del SENA y de la

Universidad Nacional (Maderas de Colombia) por generar bases de datos respecto a aspectos anatómicos y mecánicos de algunas especies nacionales, en el ámbito composicional solo es posible encontrar datos aislados para unas pocas especies maderables. Se hace necesario entonces recurrir a información foránea como aproximación a una valoración preliminar del factor composicional de algunas especies forestales. Realizado esto sobresalen inmediatamente algunos árboles dentro de los que cabe destacar las especies *Pinus caribaea*, *Pinus patula*, y *Pinus maximinoi* por sus altos contenidos de celulosa (48,06%, 48,75%, y 52,38%, respectivamente).

El *Pinus patula* es una madera blanda con aplicaciones en la industria de Colombia, en la cual se producen importantes cantidades de residuos forestales. No hay datos específicos reportados sobre la producción actual de *Pinus patula* en la industria maderera (Gómez et al., 2012). En estudios de campo se estima que el proceso de obtención de madera genera 65 % de residuos (Mejía et al., 2006), estos residuos son principalmente cortezas de pino sin usos comerciales en Colombia de acuerdo con lo reportado por (Ospina et al., 2011). A medio y largo plazo puede convertirse en un problema ambiental, además hay una gran oportunidad para la explotación económica de estos residuos. Por lo tanto los residuos como la corteza de pino pueden transformarse en diferentes productos de interés como biocombustibles y productos químicos.

1.5. ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso mediante, el cual, se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra. La sustancia que se concentra en la superficie se llama “adsorbato” y la fase sobre la que se da el proceso “adsorbente”; en este proceso debe existir afinidad del adsorbente por los adsorbatos, con el fin de que estos últimos sean transportados hacia el sólido, donde van a ser retenidos. Si las moléculas penetran al interior de la fase sólida, el proceso se conoce como absorción, mientras que el término sorción,

generalmente es utilizado cuando los procesos de adsorción y absorción ocurren simultáneamente y no se pueden distinguir uno de otro (Dabrowski, 2001; Cañizares et al., 2000).

1.6.1 Isotermas de adsorción

Con el fin de poder cuantificar el proceso de adsorción, se recurre al cálculo de los parámetros de capacidad de adsorción y afinidad de la biomasa por un determinado metal, mediante el ajuste de los datos experimentales a una isoterma de adsorción. La isoterma de adsorción puede definirse como la relación de equilibrio entre la concentración del adsorbato en la fase fluida y la concentración de partículas de adsorbente, a una temperatura determinada (Aksu et al., 1997). De entre todas las isotermas de adsorción existentes, las más referenciadas en la bibliografía han sido los modelos de Langmuir y de Freundlich, ambos con base teórica diferente tal y como se describe a continuación.

- **Isoterma de Langmuir**

Es el único modelo que permite obtener las constantes necesarias, para definir los equilibrios químicos entre el metal y el adsorbente. Está basado en los siguientes supuestos (Webster et al., 1997; Cruz et al., 2004; Goksungur et al., 2005; Gulnaz, et al., 2005; Han et al., 2005; Mehta et al., 2005):

- ✓ Antes del contacto con el adsorbato, todos los centros activos en la superficie del adsorbente se encuentran libres.
- ✓ Todos los centros activos tienen idéntica capacidad de adsorción, no existiendo variación por la presencia de otros adsorbatos en centros vecinos.
- ✓ Cada adsorbato se une exclusivamente a un único centro activo.

✓ La adsorción se limita a una sola capa.

El modelo de Langmuir puede ser representado de la forma siguiente:

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e}{K + C_e} \quad \text{ó} \quad q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad [1]$$

siendo:

q_e: capacidad de adsorción de la biomasa en el equilibrio (mg ó mmol metal/g de biomasa).

q_{max}: capacidad máxima de recuperación metálica por parte de la biomasa (mg ó mmol metal/g de biomasa). **C_e**: concentración metálica en el equilibrio (mg ó mmol metal/L)

K: constante de Langmuir, equivalente a la inversa de la constante de equilibrio b (mg ó mmol metal/L). El valor de esta constante equivale a la concentración de metal a la cual el valor de q_e es exactamente la mitad que el de la q_{max}. Mide, por tanto, la afinidad entre el metal y la biomasa, de forma inversamente proporcional. La ecuación de Langmuir puede ser linealizada de la siguiente forma con el fin de facilitar su representación gráfica:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{K}{q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad [2]$$

Representando C_e/q_e frente a C_e, a partir de la pendiente de la recta obtenida se conocería el valor de la q_{max} y a partir de la ordenada en el origen se obtendría el de la K. A su vez, la capacidad de adsorción q_e se determina en los experimentos de bioadsorción de la forma siguiente:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{B}$$

[3]

Siendo:

V: volumen de disolución (L).

C₀: concentración metálica inicial (mg ó mmol metal/L)

b: concentración de resina (g /l).

- **Isoterma de Freundlich**

Es un modelo matemático empírico el cual supone que no existe saturación del adsorbente, por lo que no hay un valor límite para C_e. También considera que cada centro activo puede tener diferente capacidad de adsorción, así como que el proceso puede tener lugar en varias capas (Webster et al., 1997; Goksungu et al., 2005; Gulnaz et al., 2005; Han, et al., 2005; Meht et al., 2005). La expresión de éste modelo es la siguiente:

$$q = K_e \cdot C_e^{1/n}$$

[4]

donde K_e es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción de la resina, y (1/n) indica la intensidad de adsorción. Esta expresión puede ser transformada en la ecuación de una línea recta tomando logaritmos:

$$\log q = \log K_e + \frac{1}{n} \log C_e$$

[5]

La pendiente de la recta obtenida al representar log q frente a log C_e, equivaldría a 1/n y el corte con el eje de ordenadas a log K_e.

1.6.2 Mecanismos implicados en el proceso de adsorción

Los mecanismos de unión del metal a la biomasa pueden ser de naturaleza tanto física como química. Al ser los que con mayor frecuencia tienen lugar en los procesos de bioadsorción (Volesky et al., 2003) se destacan los siguientes:

- **Intercambio iónico:** es una reacción química reversible en la cual un ión de la disolución se intercambia por otro ión del mismo signo, que se encuentra unido a la superficie de la resina. Es el mecanismo predominante en la bioadsorción metálica por algas (Volesky et al., 2003).
- **Adsorción:** es un término amplio que contempla la unión de los iones a la superficie de la biomasa. Esta unión puede ser llevada a cabo a través de fenómenos físicos (no específicos), tales como atracción electrostática, o químicos (específicos), tales como reacciones de complejación o quelación.
- **Microprecipitación:** tiene lugar cuando la solubilidad del metal alcanza su valor límite. Esto puede tener lugar en condiciones locales, como en la superficie del bioadsorbente o en su interior y no necesariamente en el conjunto de la disolución. Estas condiciones pueden ser creadas por desviaciones locales en las condiciones físico-químicas, como el aumento del pH. Los microprecipitados de metal, se depositarían sobre la superficie de la biomasa.

Existen diferentes técnicas analíticas, que aplicadas al proceso de adsorción, permiten obtener una gran información sobre los mecanismos exactos que intervienen en el mismo. Tener un conocimiento amplio de estos mecanismos contribuye a la creación de una base sólida para el diseño de los procesos de adsorción, permitiendo la obtención de resultados óptimos. Entre las técnicas analíticas más útiles para este propósito es posible destacar las siguientes:

Espectroscopia de infrarrojos (IR): En la bibliografía se encuentran diversos estudios realizados con esta técnica, los cuales están encaminados a la

determinación de los grupos funcionales de la biomasa, responsables de la fijación del metal. Mediante esta técnica se han detectado grupos como los hidroxilo en celulosas, proteínas y compuestos pécticos, que presentan absorción a 3400 cm^{-1} (Pretsch et al., 2001; Romero et al., 2001; Synytsya et al., 2003; Pagnanelli et al., 2004; Sheng et al., 2004); grupos alcano, que absorben a 2800 cm^{-1} (Pretsch et al., 2001; Romero et al., 2001; Sheng et al., 2004).

Microscopía electrónica de transmisión (MET): Mediante este tipo de microscopía es posible obtener información sobre la morfológica de la muestra, así como de sus características superficiales. La aplicación concreta de esta técnica en el campo de la bioadsorción tiene diferentes objetivos. En determinados estudios, este tipo de microscopía es utilizada con el fin de obtener información sobre el mecanismo de captación del metal, ya que permite detectar la localización exacta de éste en la resina (Kuyucak et al., 1988; Kuyucak et al., 1989). Otros estudios estarían dirigidos a estudiar los cambios morfológicos, producidos en la misma, tras la adsorción del metal (Raize et al., 2004). Por último, se destaca un tercer tipo de estudios encaminados a la observación de la morfología de la resina, principalmente en lo que se refiere a su grado de porosidad y área, factores que influyen positivamente en la capacidad de adsorción (Yu et al., 2001; Deng et al., 2005; Zhou et al., 2005).

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad para adsorción de cromo total en resina químicamente modificada de cortezas de *Pinus Patula*, en aguas residuales provenientes del proceso de curtición de cueros.

2.2 Objetivos específicos

- Modificar la resina de pino a partir de los taninos extraídos de la corteza de *Pinus patula*.
- Evaluar la capacidad de adsorción de cromo en la resina de pino modificada, considerando los efectos de pH, presencia de otros iones y temperatura.
- Evaluar la resina modificada en efluentes de curtiembres para la retención de cromo.

4. PROBLEMA CIENTÍFICO

En el país funcionan aproximadamente 610 empresas de curtiembres, en Bogotá y sus alrededores se concentran la mayoría con un 52 % de las empresas. En el Departamento del Tolima el número de estas es de ocho que representan el 1.18 %. Estas empresas se caracterizan por utilizar compuestos de cromo y ser altamente contaminantes del recurso hídrico, debido a que la gran mayoría utilizan métodos y procedimientos rudimentarios en sus procesos (Benitez, 2011). Este proceso industrial es una de las tecnologías más negativas para el medio ambiente por el proceso de curtido al mineral, que genera grandes descargas de residuos sólidos y líquidos contaminantes a fuentes hídricas, debido a que requieren insumos químicos potencialmente tóxicos que producen alta eutrofización del agua, por el exceso de grasa, residuos de carne y piel que genera (Benitez, 2011).

En Colombia, el Decreto 3930 de 2010 fija los criterios de calidad admisibles para la destinación del recurso para consumo humano, doméstico, recreativo y para la preservación de flora y fauna en aguas dulces, estableciendo los valores máximos permisibles para los diferentes metales en cuanto al cromo los límites permisibles en agua están entre 0,5 ppm y 1ppm (Ministerio de salud 2010).

Algunos estudios realizados por la Universidad Javeriana en el 2011, se reportan diferentes puntos del río Cauca en el Valle del Cauca donde las concentraciones de cromo sobrepasan los límites permisibles para aguas llegando hasta un 95 ppm (Luna, 2011). Alertando a las instituciones de regulación ambiental para aguas residuales, para garantizar la disminución de contaminantes. Las cifras anteriores muestran que el proceso industrial de las curtiembres genera impactos negativos sobre el ambiente en general y en particular sobre el recurso hídrico que es reservorio de desechos orgánicos y químicos que afectan fuertemente la calidad del agua.

En el caso del departamento del Cauca no hay reportes sobre las empresas dedicadas a la actividad curtiembre, sin embargo se conocen algunas microempresas artesanales dedicadas a esta labor, que actúan sin ningún control ambiental, pueden estar generando una gran variedad de contaminantes como producto del proceso curtición, que son arrojados directamente a las vertientes de agua cercanos. Este factor genera un gran impacto ambiental, es por ello que se requiere plantear alternativas para el manejo de dichos vertimientos.

Una alternativa para disminuir la carga contaminante es la utilización de adsorbentes que eliminen cromo (III) del agua proveniente curtiembres. Por tal motivo, en este estudio se propone realizar pruebas en aguas residuales originarias alguna curtiembre artesanal ubicada en el Cauca, empleando una resina modificada de *Pinus patula*, con el fin de evaluar su eficiencia como adsorbente en la remoción de cromo (III):

4. METODOLOGIA.

Esta investigación fue de tipo experimental y de carácter cuantitativo, realizada en las instalaciones del Laboratorio de Química Analítica Ambiental, del Programa de Química de la Universidad del Cauca. La recolección de la información se hizo mediante la revisión bibliográfica antes y durante el desarrollo experimental en diferentes bases de datos, siendo útil para el cumplir los objetivos propuestos en este trabajo de grado.

4.1 Diseño de experimentos para modificación química de corteza de *Pinus patula*

Se realizó mediante el programa Statgraphics Centurión XVI.I, Se trabajó con un diseño multiplicativo de (2^3) que implicó tres factores: concentración, relación s/l, y tiempo, con dos dominios tomando un valor bajo y otro alto correspondiente a a cada factor. Además el diseño se planteó con nueve puntos estrellas para disminuir el error y seis puntos medios para garantizar la reproducibilidad, para un total de 23 experimentos para la modificación química de la corteza de *Pinus patula*, a los cuales se le realizó su respectiva réplica, para finalmente tener 69 experimentos. Al respecto la variable dependiente fue el % rendimiento de la modificación de la resina y tres variables independientes correspondientes a los factores.

- **Variables dependientes**

Tabla 10. Variables dependientes del proceso

Variable	Definición	Unidades
Rendimiento	Rendimiento de la síntesis de la resina	Porcentaje %

Fuente: Datos obtenidos en la presente investigación.

Se tuvieron en cuenta las variables dependientes e independientes de la reacción de modificación, de acuerdo con los estudios de Vazquez (2002).

- **Variables independientes**

Tabla 11. Variables independientes del proceso

Variable	Definición	Unidades
Concentración	Concentración de formaldehído, necesaria para modificar la corteza de pino	% p/v
Relación S/L	Cantidad de corteza/volumen de formaldehído a diferentes concentraciones	g/mL
Tiempo	Tiempo necesario para que suceda completa la reacción.	Horas

Fuente: Datos obtenidos en la presente investigación.

Tabla 12. Rango de parámetros a evaluar

Factor	Alto	Medio	Bajo
Concentración (%)	40	30	20
Relación S/L (g/mL)	1/10		1/6
Tiempo (h)	8	6	4

Fuente: Datos arrojados por el software Statgraphics Centurión XVI.I, de acuerdo a los datos obtenidos en la presente investigación.

- **Diseño experimental**

A continuación en la Tabla 13 se muestra la matriz de experimentos usada para la modificación de la corteza de *Pinus patula*.

Tabla 13. Matriz de experimentos para modificación química de la corteza de *Pinus patula*

N°	Muestra (g)	Relación (S/L)	Tiempo (h)	Concentración formaldehido % (v/v)
1	5,0074	1/10	8	20
2	5,0022	1/10	4	20
3	5,0175	1/6	4	20
4	5,0308	1/6	8	20
5	5,0204	1/6	6	13
6	5,0047	1/6	8	40
7	5,0786	1/10	4	40
8	5,0968	1/6	4	40
9	5,0342	1/10	8	40
10	5,0013	1/13	6	30
11	5,0075	1/5	6	30
12	5,0382	1/7	6	30
13	5,0386	1/7	6	30
14	5,0442	1/7	6	30
15	5,0826	1/7	6	30
16	5,014	1/7	6	30
17	5,0471	1/7	6	30
18	5,0295	1/7	6	30
19	5,0167	1/7	6	30
20	5,1174	1/7	2	30
21	5,0420	1/7	6	30
22	5,0456	1/7	6	40
23	5,0982	1/7	9	30

Fuente: Datos arrojados por el software Statgraphics Centurión XVI.I, de acuerdo a los datos obtenidos en la presente investigación.

4.2 Materiales, equipos y reactivos

A continuación se detallan los equipos, reactivos y materiales empleados en el estudio de adsorción.

Equipos

- Balanza analítica 0.001 g
- Medidor de pH/iones
- Mufla.
- Agitador magnético
- Adsorción atómica de llama, Shimadzu.
- Tamiz
- Molino de cuchillas
- Estufa
- Horno
- Espectrofotómetro IR

Materiales

- Matraces aforados de 25 - 50 - 100 - 500 mL.
- Vasos precipitado 100 mL.
- Embudos de vidrio
- Matraces Erlenmeyer de 50 - 100 mL
- Papel filtro
- Tubos de ensayo
- Pipetas aforadas y volumétricas de 1 - 5 - 10 - 20 ml
- Soporte de embudo
- Tamiz de acero inoxidable de malla # 30,40 y 50 de acuerdo norma ASTM
- Corteza de *Pinus patula*.

Reactivos

- Formaldehído 40%
- Ácido Clorhídrico al 0.1 N
- Hidróxido de sodio
- Agua destilada e ionizada
- Patrón estándar para cromo
- Carbón activado comercial

4.3 Caracterización fisicoquímica de la corteza de *Pinus patula*

Para la caracterización del material bioadsorbente se realizó una preparación previa de la misma, esto con el fin de retirar impurezas u otros compuestos que pudieran afectar el proceso de adsorción, para esto fue necesario someter la biomasa a procesos de lavado, reducción de tamaño y secado.

- **Preparación de la resina de la corteza de *Pinus patula*:**

Obtención de la corteza de *Pinus patula*: Se utilizaron 10 Kg de corteza de *Pinus Patula* obtenidas de la pinera de la empresa Smurfit Cartón de Colombia, ubicada en el municipio de Sótara (Cauca) (Gallo et al., 2013).

Limpieza: El material vegetal se sometió a retirar manualmente diferentes residuos como polvo, ramas y hojas que se encontraban entre el material.

Secado: Una vez limpia las cortezas, se sometieron a un proceso de secado a temperatura ambiente durante 15 días aproximadamente.

Reducción y clasificación por tamaños: Para reducir el tamaño del material, se usó un molino de cuchillas, molino Restch modelo SK 100 Standard Spetzst1

(voltage 110 V, 60 Hz), hasta obtener partículas pequeñas de biomasa. La clasificación se llevó a cabo en tamiz N° 20, los cuales presentaban el siguiente tamaño: 0.525 mm, según Norma ASTM, respectivamente.

- **Caracterización de la corteza**

Una vez preparado el material vegetal se procedió a la caracterización del mismo. Esta caracterización consistió en determinar la humedad y cenizas presentes en la corteza.

La determinación del contenido de cenizas (%) se llevó a cabo por método gravimétrico el cual consistió en quemar muestra de madera dentro de crisoles de níquel en placas de calentamiento y posteriormente en una mufla a 525 °C durante un periodo de 4 horas, de acuerdo con la norma UNE-EN 14775 (2010).

Tabla 14. Determinación de humedad y cenizas

Parámetro	Métodos	Lugar de realización
Humedad	Gavimetría	Universidad del Cauca-Laboratorio de química analítica ambiental
Cenizas	Termogravimetría	Universidad del Cauca-Laboratorio de química analítica ambiental

Fuente: UNE-EN 14775. 2010

4.4 Modificación de la corteza de *Pinus patula*

Para la extracción de los taninos de la corteza de *Pinus patula*, se tomaron entre 50 y 150g de corteza de pino ya tamizada y se adiciona 600mL de agua desionizada y 5g de NaOH y agitar magnéticamente por 1 h a 90°C. Luego se filtró y seco la fracción líquida en el horno a 60°C (Vázquez et al., 2011).

Posteriormente los taninos obtenidos para realizar la modificación química se realizó mediante los parámetros expuestos en el diseño de experimentos descrito anteriormente. Mediante el siguiente proceso: se disolvió entre 1-5 g de extracto tanino en 20 - 50 mL de solución de hidróxido de sodio (NaOH 0,125 M) y 10 a 40 mL de agua destilada a temperatura entre 50°C y 90 °C.

Cuando la mezcla se homogenizo con agitación magnética, se le adicionó un volumen variable de formaldehido y se mantiene en agitación entre 50 y 90 rpm, durante diferentes horas entre 2 a 10 h (según diseño experimental). El producto final, de aspecto gomoso, se llevó a sequedad en horno a 60 °C. El adsorbente obtenido tras el secado se trituró y se lavó con solución de ácido nítrico (HNO₃ 0,01 M) para eliminar el NaOH no reaccionado.

Posteriormente sintetizada la resina modificada se toma la muestra con mayor porcentaje de rendimiento, para los posteriores análisis.

Finalmente se determinó posteriormente la cantidad de grupos fenoles y bandas características en la resina modificada químicamente, por espectrometría de infrarrojo (IR).

4.4.1 Evaluación de la capacidad de adsorción de la corteza modificada químicamente de *Pinus patula*, para la remoción de Cromo (III).

Para la evaluación de adsorción, se seleccionó la resina modificada con mejor rendimiento, teniendo en cuenta las condiciones favorables arrojadas por el diseño experimental planteado. Para los posteriores experimentos se toman tres muestras de la resina y con cada muestra se realizó triplicado, para un total de nueve experimentos (para cada muestra).

Como también para el desarrollo de todos los experimentos para determinar la capacidad de adsorción se mantuvieron las mismas condiciones:

- ✓ pH: 2,5-3
- ✓ Volumen de cromo (III): 3-10 mL
- ✓ Concentración de cromo (III): 100 ppm
- ✓ Temperatura: Ambiente
- ✓ Agitación: 70-90 rpm
- ✓ Masa de resina: 0,1 g aproximadamente.

- **Preparación del agua sintética**

Las soluciones de agua sintética residual fueron preparadas a partir del estándar de Tritisol de cromo, se utilizó una concentración máxima de 100 ppm basado en la máxima capacidad de adsorción de la resina modificada.

- **Tiempo de equilibrio**

El tiempo de equilibrio corresponde al estado en el cual, el material adsorbente consigue retener la máxima cantidad de soluto; a unas determinadas condiciones de operación.

Se realizaron nueve experimentos, para cada muestra de la resina, permanecieron en agitación continua a 70 rpm durante 8 h. Durante el experimento se tomaron muestras de fase líquida a tiempos de 30 minutos. Una vez tomada la muestra, se determinó la concentración del cromo presente en la fase acuosa por espectrofotometría de absorción atómica (EAA).

- **Isotermas de adsorción**

En este procedimiento se mantuvieron las mismas condiciones preestablecidas de pH, temperatura, volumen y agitación. Solamente se varió las concentraciones de cromo, a diferentes concentraciones: 5 ppm, 15 ppm, 30 ppm, 45 ppm, 60 ppm, 75

ppm y 100 ppm. Luego del tiempo de adsorción (definido por el tiempo de equilibrio) se tomo el sobrenadante y se determinó la concentración de cromo presente, mediante espectrofotometría de absorción atómica con atomizador de llama aire-acetileno y una lámpara de cátodo hueco con argón a baja presión como fuente de radiación primaria. Con la Ecuación (6) se calculó la concentración del metal en la resina modificada. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y pH constante, mediante la adición de NaOH o HCl.

$$q(\text{mmol/g}) = \frac{C_0V_0 - C_fV_f}{m} \quad [6]$$

Dónde:

C₀ = concentración inicial de cromo en la disolución (mmol/L).

C_f=concentración final de cromo en la disolución (mmol/L)

V₀= volumen inicial de disolución (L)

V_f= volumen final de disolución (L)

m= masa de bioadsorbente utilizada en los ensayos (g)

- **Influencia del pH**

Se realizaron diferentes ensayos de forma discontinua a fin de determinar la capacidad de adsorción de la resina a distintos valores de pH (entre 2 y 10), estos se mantuvieron constantes mediante la adición de NaOH y HCl. En el desarrollo del procedimiento se realizaron los experimentos a dos temperaturas, ambiente y a 30 °C para ver como la temperatura y el pH afectan la adsorción de cromo (III). En los ensayos se mantuvieron contantes la concentración inicial de cromo, agitación, volumen y masa de la resina.

Se preparó las soluciones con diferentes valores de pH entre 2 y 9, luego se le adicionó un volumen conocido de cada solución a las diferentes muestras de resina y se llevó a agitación a 70 rpm por 5 horas aproximadamente. Posteriormente se cuantificó por EAA.

- **Presencia de otros iones**

Se evaluó el efecto de la adsorción de cromo (III) en la resina modificada en presencia de iones metálicos de Zn^{2+} y Cu^{2+} , estos iones pueden competir con el cromo para ocupar los sitios activos de la resina. Se procedió a preparar soluciones de igual concentración que el cromo, a partir de estándares de Tritisol de zinc, y cobre. Los ensayos se realizaron mediante las mismas condiciones de pH, temperatura, concentración, volumen, cantidad de masa y agitación. En los ensayo se tomaron volúmenes iguales de cada ion hasta un total entre 3-10 mL. Se realizó además la evaluación del cromo con cada ion: cromo y zinc, cromo y cobre, y cromo, zinc y cobre. Para ver la interacción entre dos iones y entre tres iones.

4.4.2 Comparación entre corteza de pino sin modificar, resina modificada, taninos y carbón activado comercial.

Inicialmente se realizaron los experimentos manteniendo las condiciones favorables ya establecidas de temperatura, pH, volumen, agitación, tiempo y masa de adsorbente.

Se tomaron las misma masa para cada adsorbente: corteza de *Pinus patula* modificada, carbón activado, corteza sin modificar taninos y carbón activado comercial. Se adicionó el volumen conocido de solución de cromo, con concentración de 100 ppm a cada tubo de ensayo con el adsorbente y se llevó a agitación por el tiempo de equilibrio previamente establecido. Cada ensayo se realizó por triplicado.

Posteriormente se tomaron alícuotas de cada muestra y se determinó la concentración de cromo por EAA.

4.5 Ensayos en muestra real

El muestreo (IDEAM., 2007), se realizó en aguas provenientes del proceso de curtición de cueros que funcionan de manera artesanal, en la ciudad de Popayán. Se seleccionó, el tipo de muestreo simple, debido a que la anchura del río es de 2m y poco profundo. Para este caso el muestreo se realizó de la siguiente manera:

- Se ubicó la margen del río hacia donde se encontraba la curtiembre.
 - Se midió los parámetros de campo, se introdujeron los electrodos del pHmetro y conductímetro y se registró los datos de pH, temperatura y conductividad eléctrica.
 - Se realizó un muestreo simple, tomó una sola muestra en un solo punto, en contracorriente con botella plásticas de polietileno, previamente se purgó cada botella con agua del río. Se rotularon con fecha y hora de recolección. Luego se acomodaron en nevera de icopor y se trasladaron al laboratorio GIQA.
 - Previamente para el muestreo, las botellas plásticas de 250 mL fueron muy bien lavadas con agua regia y agua desionizada.
- **Parámetros fisicoquímicos del agua residual**

Se evaluó la calidad del agua recolectada mediante los parámetros fisicoquímicos más utilizados como pH, Temperatura, DBO, DQO y conductividad (IDEAM., 2007).

- **Ensayo de adsorción de cromo en resina modificada con muestra residual**

En esta fase experimental se tomó un volumen conocido de muestra de agua y se adicionó a una cantidad definida de resina modificada, se realizó el mismo procedimiento según las condiciones establecidas en los ensayos anteriormente (pH, tiempo de agitación, temperatura y concentración). Luego se tomó alícuotas del sobrenadante y se determinó el cromo retenido por EAA.

- **Cuantificación de cromo**

Para cuantificar el cromo en los diferentes ensayos realizados anteriormente, fue necesario la preparación de una curva de calibración con patrones de concentración conocida a partir de la solución estándar de cromo de 1000 ppm (Tritisol), a partir de la solución madre.

Solución madre: se preparó 100 mL de solución 100 ppm de cromo (Tritisol). Se tomaron 10 mL de Tritisol en balón de 100 mL.

Posteriormente se realizó la preparación de 50 mL con cada patrón de diferentes concentraciones (Tabla 15).

Los datos obtenidos se representan para obtener una gráfica de la señal corregida del instrumento frente a la concentración de análisis.

Tabla 15. Curva de calibración para cromo

Concentración (ppm)	Volumen (mL)
0	0,0
0,2	0,1
0,5	0,25
1,0	0,5
2,0	1,0
3,0	1,5
4,0	2,0
5,0	2,5

Fuente: IDEAM., 2007

- **Preparación y digestión de la muestra de agua residual**

Digestión de la muestra: se realizó bajo cabina de extracción, se colocó 10 ml de muestra de agua residual en vaso de precipitados de 50 ml, se adicionó ácido nítrico concentrado (2 ml de HNO₃ 65%). En plancha eléctrica se calentó hasta ebullición moderada y se mantuvo en digestión durante unos 15 minutos. Luego se retiró de la plancha eléctrica y se dejó enfriar (Standard Methods., 1995).

Filtración y dilución: se realizó la filtración (luego de la digestión) y se recogió el filtrado en balón volumétrico de 50 mL. Luego se adicionó agua desionizada hasta el aforo. Se realizó la lectura en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica de acuerdo con los parámetros descritos en la tabla 16.

Tabla 16. Parámetros instrumentales para absorción de cromo por EAA

Parámetro	Valor
Longitud de onda	357,9 nm
Llama	Aire-acetileno
Sensibilidad de chequeo	4 ppm

Fuente: Laboratorio de Análisis Industrial. Universidad del Valle

- **Ensayos de adsorción de cromo de muestras reales en resina de *Pinus patula* modificada químicamente**

Inicialmente se determinó la concentración inicial de cromo total presente en el agua, luego para evaluar la adsorción de la resina, se tuvieron en cuenta las condiciones previamente establecidas en los anteriores experimentos para las condiciones de adsorción, se describen en la tabla 17.

Tabla 17.Parámetros de adsorción de cromo de muestras reales en resina de *Pinus patula* modificada

Parámetro	valor
pH	2-3
Tiempo	5 horas
Agitación	70 rpm
Volumen	5-10 mL
Cantidad de resina	0,1 g
Temperatura	Ambiente

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Posteriormente, se filtró y se procedió a medir en el equipo de EAA, según el método directo de llama aire-acetileno- de la APHA, AWWA, WPCF (1985). La cuantificación de los niveles de cromo a los patrones y a la muestra objeto de análisis, se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica existente en la Universidad del Valle.

5. RESULTADOS Y DICUSIÓN

5.1 Caracterización fisicoquímica de la corteza de *Pinus patula*

Se determinó la características fisicoquímicas de la corteza de *Pinus patula* para cual se llevaron a cabo diferentes métodos analíticos.

Los resultados obtenidos para el porcentaje de humedad y cenizas se registran en la figura 6, se puede observar el contenido de humedad y cenizas, los cuales se puede decir que los valores obtenidos son muy similares a los reportados en la literatura, ya que el rango del porcentaje de humedad en la biomasa debe variar de 25-75 %, y de cenizas 1-2 % (Serret et al.,2016).

Tabla 18. Características de la corteza de *Pinus patula*

Cenizas	2,12 %
Humedad	50,483 %

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

5.2 Modificación de la corteza de *Pinus patula*

- **Análisis Estadístico de Varianza (ANOVA) para la modificación química de la corteza de *Pinus patula***

En la Tabla 19, se muestran los resultados obtenidos del análisis de varianza (ANOVA), realizado con ayuda del software Statgraphics Centurión XVI.I .El análisis de varianza se llevó a cabo para determinar la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental; de esta manera se obtienen los valores de los parámetros significativos en el proceso de rendimiento de la resina obtenida de corteza de *Pinus patula*.

Para el proceso de rendimiento de cromo, se estableció un nivel de confianza del 95% (error máximo permisible 5%), por lo tanto se aceptan como significativos aquellos efectos o parámetros que tengan un error (valor P), menor que 0,05.

En este caso, de los tres efectos, el efecto de la concentración tiene un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. Los otros dos factores son poco significativamente diferentes por ello tienen un valor-P mayor de 0,05 indicando que tienen bajo efecto sobre la respuesta (rendimiento), como muestra la tabla 19.

Los factores con mayor relevancia en el diseño para obtener un mayor porcentaje en el rendimiento de la síntesis de la resina de *Pinus patula* modificada, son:

(A), concentración, (B), Relación (S/L), (C), Tiempo (h),

Tabla 19. Análisis de Varianza para rendimiento de la resina modificada de la corteza de *Pinus patula*

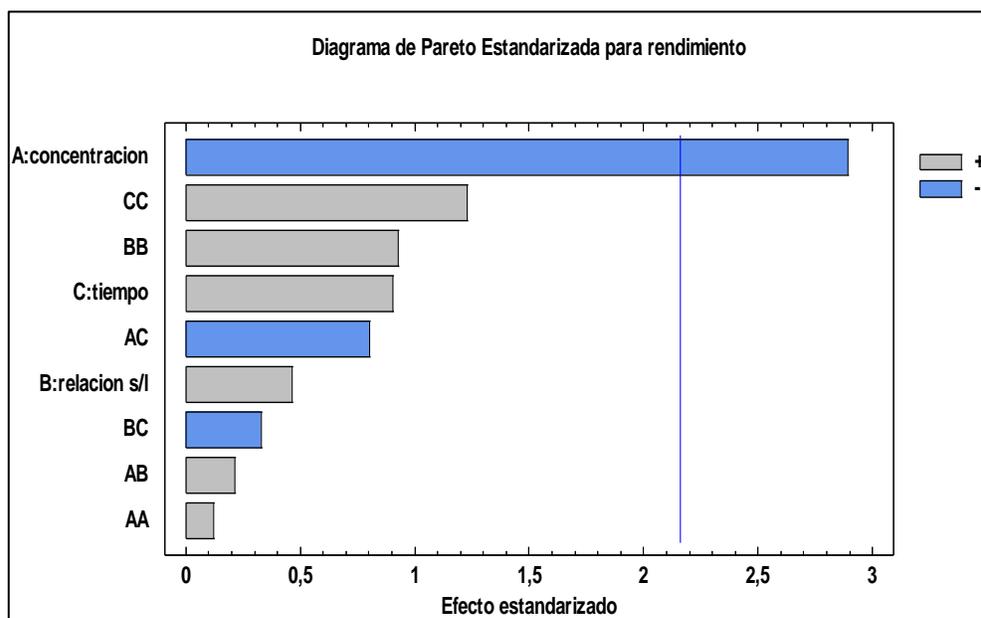
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:concentracion	4275,75	1	4275,75	8,38	0,0125
B:relacion s/l	110,032	1	110,032	0,22	0,6501
C:tiempo	419,256	1	419,256	0,82	0,3813
AA	7,52757	1	7,52757	0,01	0,9052
AB	23,0732	1	23,0732	0,05	0,8349
AC	330,104	1	330,104	0,65	0,4357
BB	437,456	1	437,456	0,86	0,3714
BC	55,4984	1	55,4984	0,11	0,7468
CC	770,389	1	770,389	1,51	0,2410
Error total	6635,26	13	510,404		
Total (corr.)	13412,6	22			

Fuente: Datos arrojados por el software Statgraphics Centurión XVI.I, de acuerdo a la presente investigación.

Los resultados se pueden ver en el diagrama de Pareto (figura 7) se puede decir que es la representación gráfica de la Tabla 19; En él se muestra, qué factores tienen un efecto significativo sobre modificación de la resina, cada uno de los factores estimados se encuentra en orden decreciente de importancia. Para determinar que un factor sea significativo, el diagrama de barras debe sobrepasar la línea vertical que representa el 95% de la confiabilidad de los resultados del modelo; la longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado, el cual será, el efecto estimado dividido entre su error estándar. Además se observan dos colores los rectángulos, el color azul indica que el efecto es inverso a la respuesta y los de color gris corresponden al efecto que es directamente afecta la respuesta.

En la figura 7 se observan dos colores los rectángulos, el color azul indica que el efecto es inverso a la respuesta y los de color gris corresponden al efecto que es directamente afecta la respuesta.

Figura 6.Diagrama de Pareto para el Proceso de rendimiento de la resina, a partir de la corteza de *Pinus patula*



Fuente: Datos arrojados por el software Statgraphics Centurión XVI.I, de acuerdo a los datos obtenidos en la presente investigación.

De tal manera que el factor con más influencia sobre el rendimiento de la modificación de la resina, es la concentración, y como es inverso a la respuesta, indica que a menor concentración mayor rendimiento de la resina. Para los otros dos factores el tiempo y la relación s/l afectan directamente el rendimiento de la modificación, es decir que el rendimiento se incrementa a mayor tiempo. Con respecto a la relación s/l afecta el rendimiento, sin embargo como muestra la tabla 19 en los resultados ANOVA no es diferentemente significado por tanto presenta poca influencia, lo cual se puede escoger cualquier relación s/l para la modificación.

De esta manera en la tabla 20, indica que los parámetros adecuados para obtener un rendimiento en la modificación de la resina del 98,343 %, so : concentración de formaldehído de 13,182%, tiempo de 8 horas y la relación s/l puede ser cualquiera del experimento ya que no afecta el rendimiento.

Tabla 20. Parámetros para una respuesta para maximizar del porcentaje de rendimiento de la resina, a partir de corteza de *Pinus patula*.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Concentración	13,1821	46,8179	13,1821
Relación s/l	0,0	0,193863	$1,9103 \times 10^{-5}$
Tiempo	2,63641	9,36359	7,994

Fuente: Datos arrojados por el software Statgraphics Centurión XVI.I, de acuerdo a los datos obtenidos en la presente investigación.

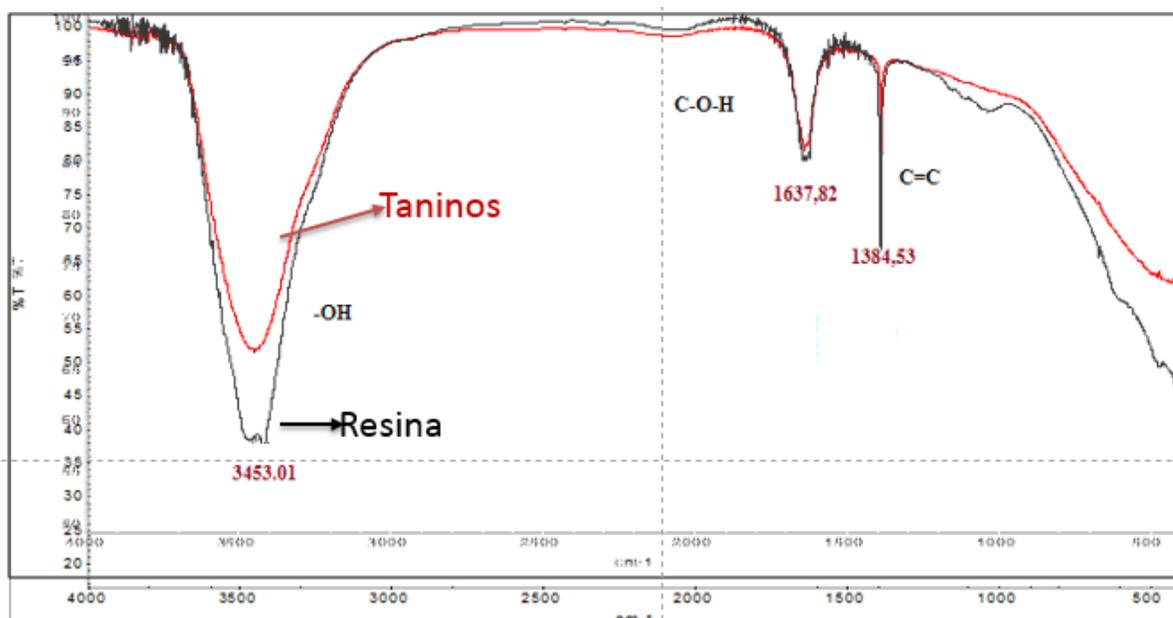
5.2.1 Análisis fisicoquímico de la resina modificada químicamente.

Para determinar los grupos funcionales responsables de la adsorción de cromo en la resina modificada químicamente, se procedió al análisis del material por medio de la técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR), la cual se puede aplicar para la identificar grupos funcionales superficiales orgánicos, lo que es importante para

conocer de manera general la estructura química del adsorbente. Esta técnica puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos presentes en un sólido. Se han encontrado diferentes grupos funcionales presentes en diversos biosorbentes, como carboxil, carbonil e hidroxil, grupos que pueden contribuir a enlazar el contaminante (Cai et al., 2009).

En la Figura 8, se muestra los espectros de infrarrojo para la resina modificada químicamente (color negro) y el espectro de los taninos (color rojo), en ambos espectros se observan pocas diferencias en los picos.

Figura 7. Espectrofotometría de infrarrojo de la resina modificada químicamente a partir de la corteza de *Pinus patula*. ($3500-500\text{ cm}^{-1}$)



Fuente: Laboratorio de Análisis Industrial. Universidad del Cauca.

Para ambos espectros IR, los picos de absorción correspondientes a cada grupo funcional son: pico alrededor de $1384,53\text{ cm}^{-1}$ se debe al enlace de los grupos C-O-H, el pico de $1637,82\text{ cm}^{-1}$ que se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces C=C del anillo aromático.

El pico de absorción intenso y ancho alrededor de $3453,01\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de compuestos fenólicos. La intensidad de este pico se ve acentuada en el espectro de la resina, debido al aumento de los grupos -OH debido al tratamiento aplicado con formaldehído, como también la posibilidad que la resina tenga algunos contenidos de humedad presente.

En este análisis de IR, se puede observar que los taninos han sido modificados químicamente cuando reaccionan con el formaldehído. Se observan presencia de más grupos fenoles los cuales participan en la adsorción del cromo en la resina, como también indica que los taninos no sufrieron ningún cambio o degradación en el proceso de modificación (Cai et al ,2009).

5.2.2 Evaluación de la capacidad de adsorción de la corteza modificada químicamente de *Pinus patula*, para la remoción de cromo total.

Las condiciones establecidas para todos los experimentos fueron:

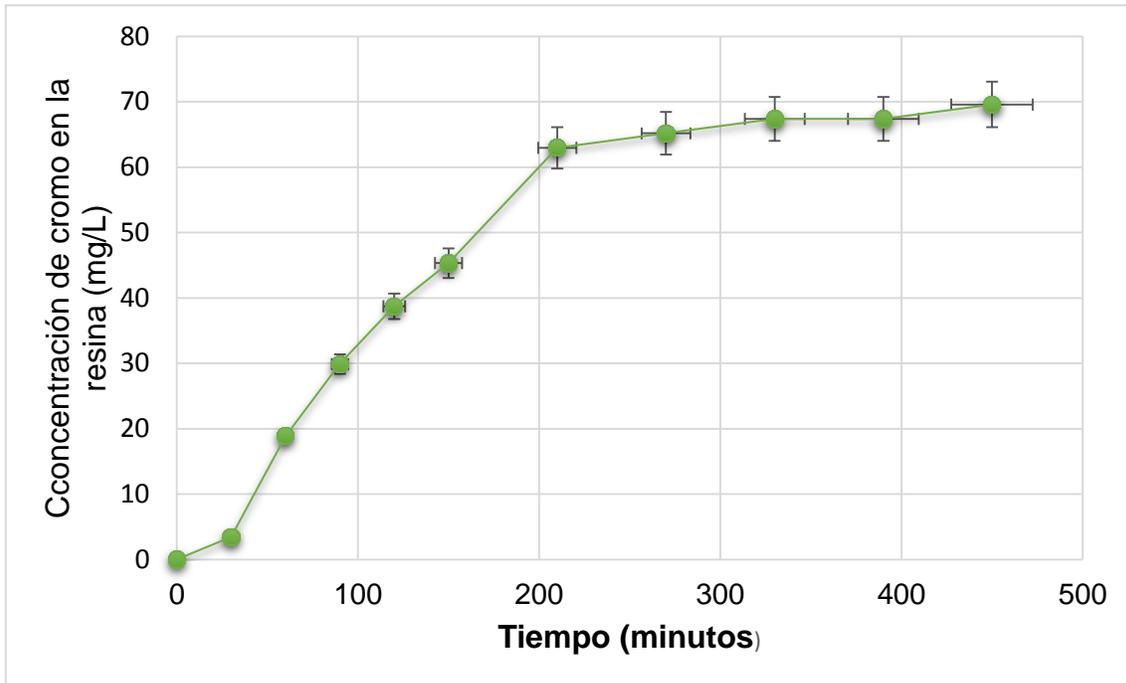
- pH entre 2-3
- Volumen de cromo en solución entre 5-10 mL
- Cantidad de muestra de resina *Pinus patula* modificada: 0,1 g
- Concentración de la solución de cromo 100 ppm

- **Tiempo de equilibrio**

Los resultados obtenidos se esquematizan en la Figura 9, donde se observa que el tiempo de contacto para lograr que la resina modificada alcance el equilibrio de adsorción se llevó a cabo dentro de los 210 min siguientes al inicio del proceso, luego de esto el proceso empieza su estabilización con un ligero aumento de la adsorción después de 210-450 min.

La cantidad de Cromo adsorbido, por la resina de *Pinus patula* modificada químicamente, se establece que el tiempo de equilibrio para llevar a cabo el resto de experimentos es de 300 min (5 horas).

Figura 8. Tiempo de equilibrio proceso de adsorción de cromo VI con resina de pino modificada.



Fuente: Datos tomados en la presente investigación

- **Capacidad de retención de cromo total en la resina de corteza modificada químicamente a partir de la corteza de *Pinus patula***

Como capacidad de retención, (q_e), y de la concentración en equilibrio (C_e) a las diferentes concentraciones de cromo. Se observa que la capacidad de retención aumenta a medida que aumenta la concentración de cromo en equilibrio hasta llegar a un valor casi constante.

Este comportamiento se presenta cuando la superficie de la resina modificada llega al punto de saturación, y se describe matemáticamente mediante los modelos de adsorción en monocapa como la isoterma de Langmuir.

Tabla 21. Resultados de C_e y q_e a diferentes concentraciones de cromo, en agua.

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
5	1,153	3,847
15	1,258	13,742
30	1,999	28,001
45	2,422	42,578
60	3,485	56,415
75	4,537	70,463
100	5,489	94,511

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Con el propósito de describir el equilibrio del soluto separado entre las fases sólida y líquida, se evaluaron los datos obtenidos en el proceso de adsorción de Cr (VI) a partir de la corteza de *Pinus patula* modificada, mediante los modelos de Langmuir y Freundlich.

Estos modelos sugieren una mono-capa o multicapa de adsorción, con o sin interacciones entre las moléculas adsorbidas; la distribución energética de los sitios activos puede ser homogénea o heterogénea, debido a la diversidad de sitios de adsorción y de la naturaleza del ion adsorbido, especies libres o hidrolizadas, es decir, una molécula de sorbato reacciona con un sitio activo.

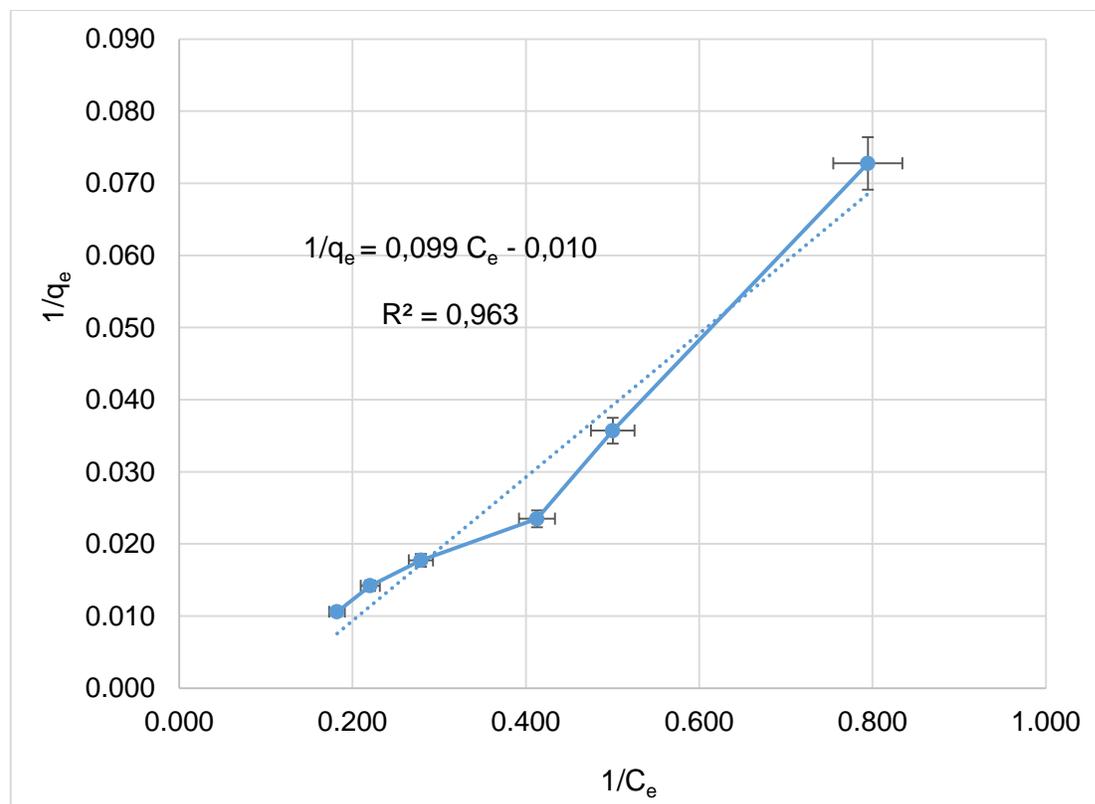
El modelo de Langmuir supone una mono-capa de adsorción con una distribución homogénea de sitios de adsorción y energías de adsorción sin interacciones entre

las moléculas adsorbidas. Mientras que el modelo de Freundlich representa el proceso de adsorción en multicapas sobre superficies heterogéneas.

En las Figuras 11 y 12 se presenta el ajuste lineal de la Isoterma de Langmuir y de Freundlich para los datos obtenidos del proceso de adsorción de la resina de pino modificada, los coeficientes de correlación (R^2) puede inferir la favorabilidad sobre las superficie de la resina modificada químicamente y por lo tanto indica el tipo de isoterma y los cálculos que se deben realizar. Los resultados de R^2 deben ser lo más cercano a uno para ser favorable (Erentürk et al., 2007), de los resultados se deduce que para estudiar la capacidad de adsorción de cromo en la resina modificada químicamente, es más adecuado el modelo de Langmuir.

El modelo de Freundlich no es tenido en cuenta y se rechaza el estudio de adsorción en multicapas para la resina modifica químicamente.

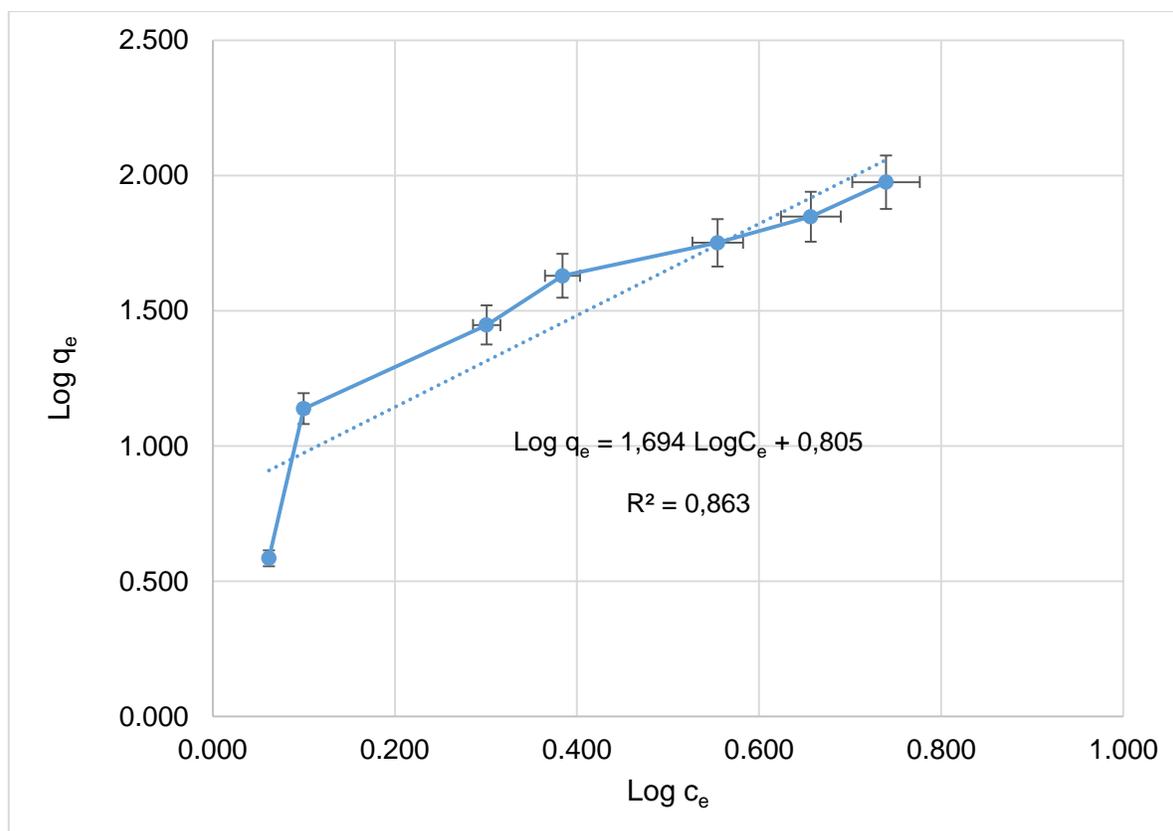
Figura 9. Isoterma de Langmuir para adsorción de cromo



Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Aplicando el modelo de Langmuir, el valor de q_{\max} representa la máxima capacidad de adsorción de la resina y b la afinidad de los sitios activos de la superficie de resina.

Figura 10. Isotherma de Freundlich para adsorción de cromo



Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Con este modelo se puede considerar que la superficie de la resina de *Pinus patula* modificada, la adsorción se realiza a través de formación de monocapa, donde las moléculas del adsorbato no se depositan sobre otros sitios ya adsorbidos. Es uniforme, es decir todos los sitios de adsorción son equivalentes, las moléculas adsorbidas no interaccionan, toda la adsorción se produce a través del mismo mecanismo donde cada ion de cromo ocupa un único sitio activo de la resina, presentando una máxima capacidad de adsorción de 10,040 mg/g, como indica la Tabla 22, donde solamente un ion de la especie puede de cromo puede

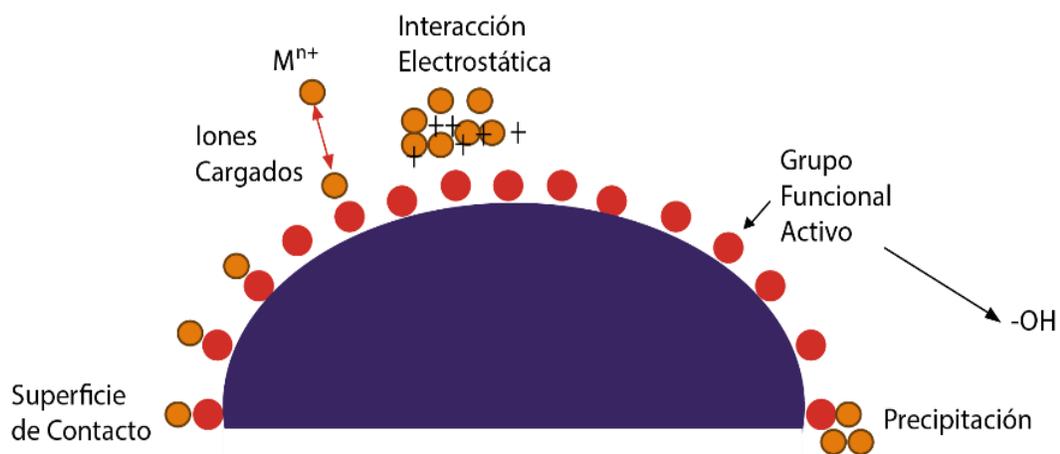
ser adsorbida en un sitio activo, sin presentar interacción entre ellos (Liu et al., 2008). Con estos resultados la resina presentó un capacidad de adsorción de cromo (III) del 94,511%.

Tabla 22. Resultados para isothermas Freundlich y Langmuir

Freundlich			Langmuir		
K_f (L/g)	n	R^2	q_{max} (mg/g)	b (mg/L)	R^2
0,0696	0.590	0,8628	10,040	0,1064	0,9636

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Figura 11. Interacción entre superficie de la resina y los iones metálicos de cromo



M^{n+} es un ion metálico (cromo) de carga 3^+

Fuente: tomado y adaptado de Taty et al., 2003.

- **Competencia entre iones**

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal de interés en los sitios de adsorción de la resina de pino modificada químicamente.

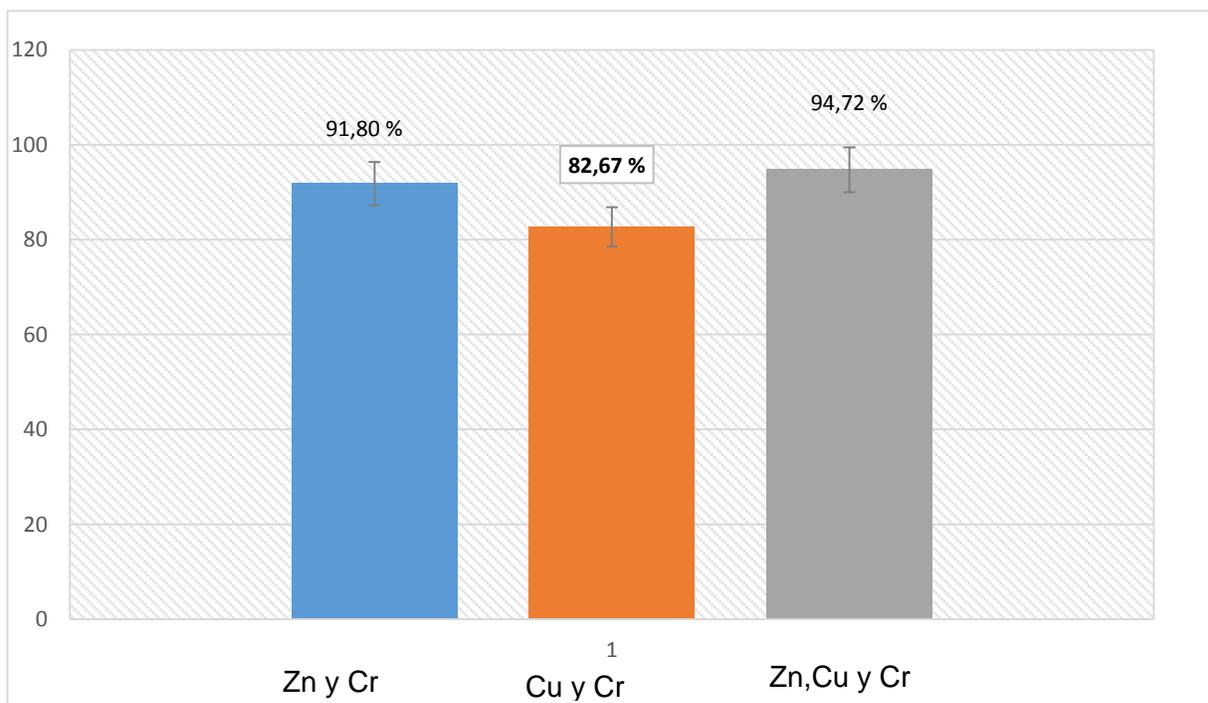
Cuando se trata de sistemas multicomponentes, las isotermas de adsorción de uno de los adsorbatos son dependientes de la concentración y naturaleza de los otros adsorbatos presentes en la solución. Esto se debe a que el adsorbato compite con los otros solutos por los mismos sitios activos donde ocurre la adsorción (Giraldo et al., 2004). De acuerdo con lo anterior es importante evaluar el efecto de la adsorción de cromo en presencia de cationes de Cu (II) y Zn (II).

En la figura 14, muestra la capacidad de adsorción de cromo en la resina modificada en presencia de Cu (II) y Zn (II). El efecto del pH y el tamaño de los cationes Cu (II), Zn (II) y Cr (III) afectan la capacidad de adsorción de la resina, donde las interacciones entre los cationes que se encuentran en la solución y los grupos hidroxilos de la superficie de la resina, compiten por los mismos sitios de adsorción para el cromo, que son finitos por seguir un modelo de adsorción de monocapa.

También el tamaño de los cationes influyen en el proceso de adsorción teniendo en cuenta que en el medio ácido los iones se encuentran principalmente hidrolizados, de manera que las interacciones entre los iones metálicos y la superficie de la resina dependen del tamaño de ellos, ya que a mayor tamaño del ion mayor superficie de la resina puede ocupar e impide la adsorción de otros iones, el ion cromo (III) presenta mayor tamaño debido a que puede desplazarse más rápido en la solución y ocupar los grupos activos de la resina, esto impide que los iones de cobre y zinc que son iones divalentes, interactúen con la superficie de la resina (Elangovan et al., 2008).

Los datos experimentales muestran que la disminución en la capacidad de adsorción de cromo es menor cuando interactúa con otros iones (Cu y Zn), sin embargo cuando el cromo compite en conjunto con Cu(II) y Zn(II) presenta mayor porcentaje de adsorción, probablemente este resultado puede ser por los cambios que las especies de cromo presenta a pH ácido, Cr(III) y esto hace que estas especies tengan mayor adsorción en la resina que el cobre y zinc (Dong et al, 2011).

Figura 12. Porcentaje de adsorción de cromo en resina modifica en presencia de iones de cobre y zinc.



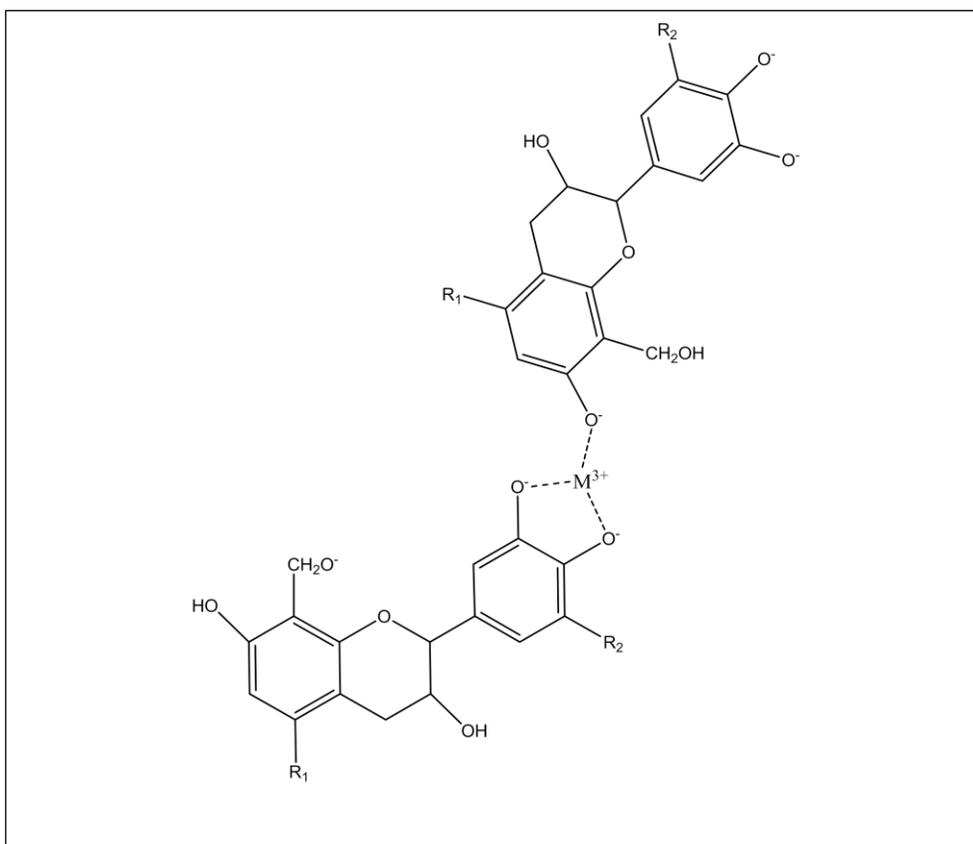
Fuente: Datos tomados en la presente investigación

- **Efecto del pH en adsorción de cromo en la resina**

Es importante mencionar que el Cr (VI) y el Cr (III) en solución acuosa puede formar diferentes especies (US EPA/625/R-00/005).

La protonación a valores de pH bajos reduce el número de sitios de unión para el ion metálico. Además, la protonación de grupos hidroxilo induce una repulsión electrostática sobre los cationes metálicos, por lo que reduce los sitios disponibles para los iones metálicos (Gokila et al, 2017). Sin embargo, la absorción de Cr (III) aumenta a medida que disminuye el pH, mientras que la mayoría de los sitios activos en el adsorbente se desprotonan, resultando en la fuerza de atracción más neta que es responsable de una alta absorción de cromo de la solución acuosa.

Figura 13. Interacción de Cr (III) en resina de *Pinus patula* modificada químicamente.



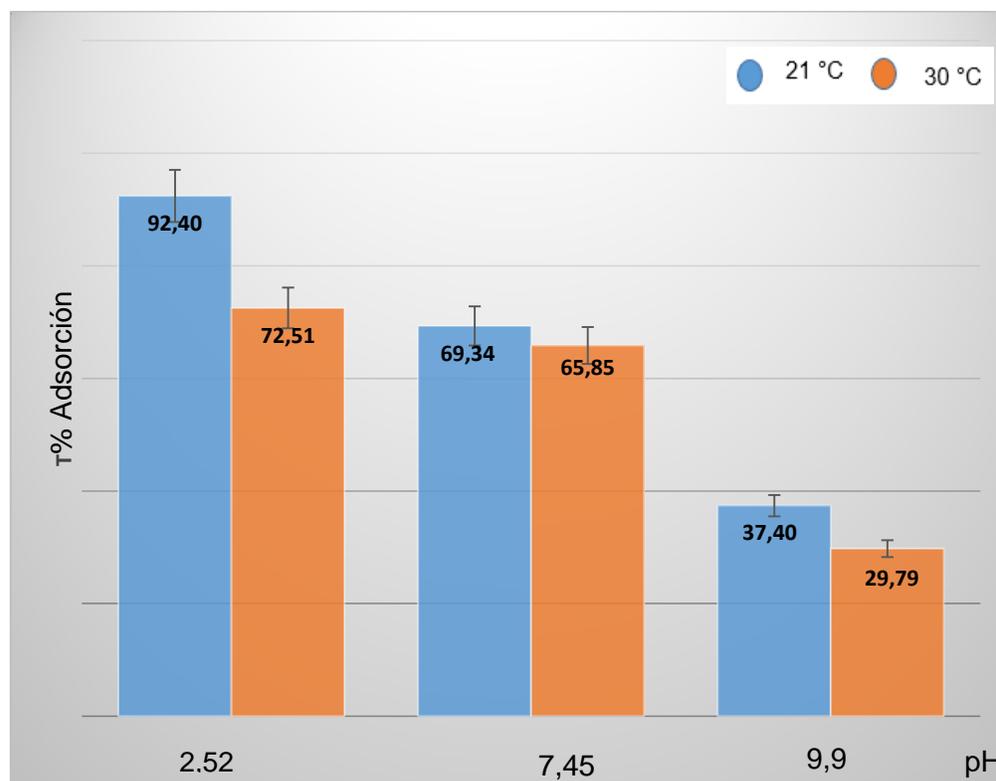
M^{3+} : Cr (III)

Fuente: Dong et al., 2011

A valores de pH bajos, la concentración de iones hidronios, H_3O^+ es más alto con respecto a la de los iones metálicos, por lo tanto, los hidronios ocupan primero los sitios activos, dejando iones el esquema propuesto, se muestra en la figura 15, el posible mecanismo de interacción entre la resina y el cromo, donde hay una reducción del Cr (VI) a Cr (III) luego se compleja con los iones hidroxilo y carboxilo de los grupos fenólicos de la resina modificada (Dong et al., 2011).

En la figura 16, se evidencia que a valores más bajos de pH y temperatura ambiente (21°C), aumenta el porcentaje de adsorción de la resina modificada mayores disminuye la adsorción de la resina debido a los efectos interacción entre el metal y la resina.

Figura 14. Adsorción de cromo a diferentes pH a 21°C y 30 °C



Fuente: Datos tomados en la presente investigación

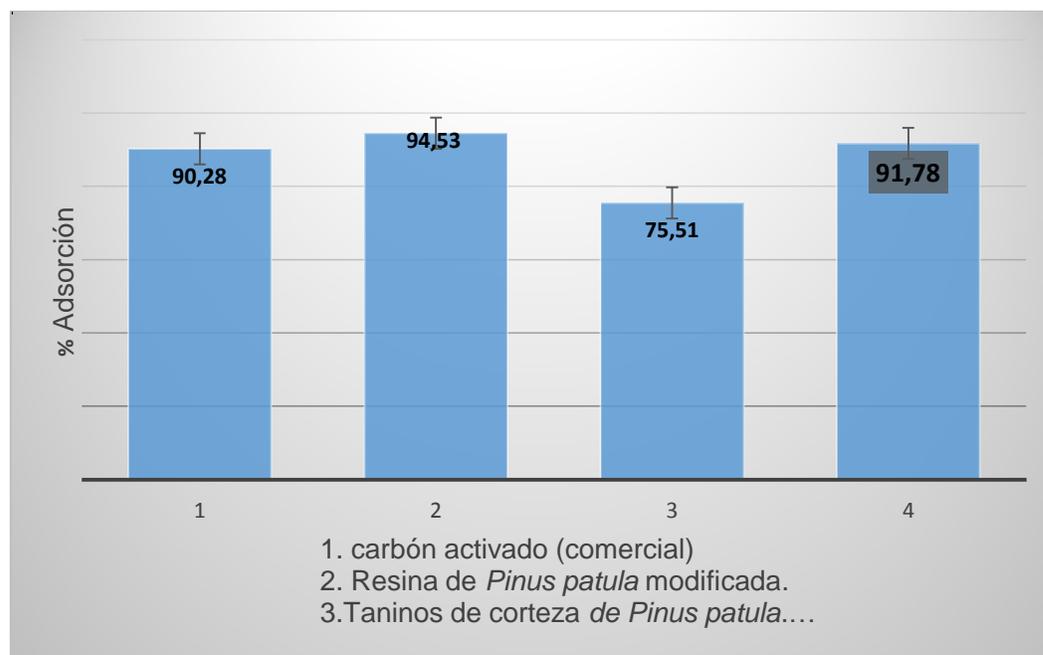
El efecto de la temperatura también afecta la adsorción y en todos los casos disminuye la adsorción.

5.2.2 Estudio comparativo entre corteza de pino sin modificar, modificada y carbón activado.

A partir de los resultados obtenidos de los diferentes ensayos de adsorción, en la figura 17, el porcentaje de adsorción de cromo en la resina de *Pinus patula* modificada es mayor que los otros adsorbentes. Los resultados muestran que la resina modificada tuvo mayor porcentaje de adsorción frente a los demás adsorbentes.

La eficiencia de la adsorción de los taninos se ve disminuida debido a que los grupos polifenólicos se encuentran desactivados, además estos son solubles en agua por lo que parte del adsorbente se solubiliza.

Figura 15. Comparación entre resina de *Pinus patula* modificada químicamente, carbón activado comercial, taninos de *Pinus patula* y corteza *Pinus patula* sin modificar.



Fuente: Datos tomados en la presente investigación

En cuanto al porcentaje de adsorción de cromo en la corteza sin modificar resulto ser un poco más alto que el carbón activado esto se debe a que en la corteza de pino existen diferentes grupos funcionales de lignocelulosas que pueden haber participado en la adsorción (Pizzi et al.,1990).

La eficiencia de la adsorción de los taninos se ve disminuida debido a que los grupos polifenólicos se encuentran desactivados, además estos son solubles en agua por lo que parte del adsorbente se solubiliza.

En cuanto al porcentaje de adsorción de cromo en la corteza sin modificar resulto ser un poco más alto que el carbón activado esto se debe a que en la corteza de pino existen diferentes grupos funcionales de lignocelulosas que pueden haber participado en la adsorción (Pizzi et al.,1990).

5.3 Determinación de adsorción de cromo en resina con muestras reales.

- **Muestreo y parámetros fisicoquímicos de las muestra**

Las muestras de agua se tomaron en un solo punto del río Dos Brazos, cerca al vertimiento de residuos de la casa donde funciona la curtiembre artesanal, esta pequeña microempresa familiar se encuentra ubicada en la Vereda Dos Brazos en el municipio de Popayán-Cauca. Esta pequeña vertiente de agua desemboca en las corrientes del rio conocido como “Rio Hondo”, donde muchas personas utilizan esta zona de balneario.

Tabla 23. Parámetros fisicoquímicos de la muestra de agua

Parámetro medido	Unidad	Valor inicial
DBO	mg/L	1,6
DQO	mg/L	33,5
pH	-	2,5
Conductividad	µS-cm	1415
Temperatura	°C	25
Cromo total	mg/L	4,598

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Teniendo en cuenta la anchura y profundidad del río, la toma de muestra en cada uno de estos dos puntos fue simple y manual.

Los resultados de la tabla 23, infieren que los valores para DQO, DBO y temperatura están entre los límites admisibles, sin embargo, para los valores de pH, conductividad y concentración de cromo total se encuentran por encima del límite establecido por la norma Colombiana según Decreto 1594 de 1984.

Esta alteración del medio acuático del río está afectada evidentemente por el vertimiento de aguas residuales provenientes de la curtiembre del sector.

Tabla 24. Parámetros expresados por la norma Colombiana

Parámetro expresado en la norma	unidades	Límites admisibles
DBO	mg/L O ₂	400
DQO	mg/L O ₂	800
pH		5-9
Conductividad	μS-cm	50-1000
Temperatura	°C	< 40
Cromo total	mg/L	0,5-1,0

Fuente: Decreto 1594 de 1984

5.3.1 Cuantificación de cromo total en muestra de agua residual

- **Ensayo de adsorción de cromo en resina modificada con muestra de agua residual**

En los ensayos realizados con muestras de agua residual proveniente de una curtiembre artesanal, los resultados de cromo total en este afluente sobrepasó los límites permisibles, representando un factor altamente contaminante para cualquier vida acuática presente en estas aguas como también para la población de sus alrededores.

Tabla 25. Concentración de cromo en muestras de agua residual

Muestra	Absorción	Concentración (mg/L)
1	0,028	4,731
2	0,031	5,030
3	0,03	4,93
4	0,023	4,233
5	0,033	5,592
6	0,027	4,631
promedio	0,0267	4,598

Fuente: Datos tomados en la presente investigación

Tabla 26. Resultado de adsorción de cromo de muestras de agua residual en resina de *Pinus patula* modificada químicamente.

Muestra	% Adsorción
1	56,842
2	59,406
3	54,545
4	49,412
5	55,914
6	59,048
promedio	58,432

Fuente: Datos tomados en la presente investigación.

En la tabla 25, evidencia un porcentaje de adsorción de cromo en la resina de *Pinus patula* modificada de 58,432 %, este valor es significativamente bajo si se compara con anteriores resultados experimentales. Este factor probablemente sea porque en la muestra de agua residual existen otros metales que forman diferentes especies en solución a pH bajo, y puede competir con el cromo en los sitios activos de adsorción en la resina de *Pinus patula* modificada, además el hierro y el níquel pueden ocasionar interferencia con el cromo en el equipo de Adsorción Atómica (EAA) (Chen et al., 2009).

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Con el diseño experimental se establecieron que las condiciones óptimas para la modificación de la resina de *Pinus patula* modificada y obtener un porcentaje de rendimiento del 98,34 %.
- En este trabajo se determinó la capacidad de adsorción de la resina de *Pinus patula* modificada, para lo cual se realizó mediante el estudio de las isothermas de adsorción se identificó que la resina se ajusta al modelo de monocapa de Langmuir, con el cual se pudo encontrar que la capacidad de adsorción de cromo (III) en la resina es de 10,040 mg/g y una adsorción del 94,51%.
- Al evaluar los parámetros de adsorción en la resina se determinó las condiciones de adsorción adecuadas las cuales se llevaron a cabo los experimentos: tiempo de equilibrio de aproximadamente 5 horas, pH bajos entre 2,5 y 3, temperatura ambiente.
- Al comparar la resina de *Pinus patula* modifica con carbón activado comercial, taninos de *Pinus patula* esta presenta mayor porcentaje de adsorción. Al comparar la resina modificada con la corteza sin modificar el porcentaje de adsorción de cromo (III) fueron muy cercanos, debido a que la corteza presenta diferentes grupos funcionales como celulosa, azucares, ligninas, celulosa que pueden adsorber el ion cromo.
- Al determinar la influencia de otros iones metálicos de Cu (II) y Zn (II) en la adsorción de cromo en la resina de *Pinus patula*, se determinó que estos iones son poco influyentes en la competencia por los sitios activos con el cromo en la resina de *Pinus patula*. De acuerdo a las interacciones que presenta el ion cromo (III) posiblemente ocupe primero los sitios activos de la resina e impida que los

iones divalentes de zinc y cobre por ser más pequeños y formen menor atracción electrostática se adsorban en la superficie de la resina.

- Se encontró en las muestras del río Dos Brazos, una concentración de cromo de 4,598 ppm, como resultado de la actividad de curtiembres artesanales. Este valor está por encima del límite permisible de la Norma Colombiana. Causando impacto negativo ambiental, cuando se ensayó la adsorción de cromo en la resina con estas muestras arrojó un 58,43% de remoción, un resultado inferior al porcentaje de adsorción de cromo obtenido en el laboratorio. Esto como consecuencia que en la matriz real existen otros iones como material inorgánico que puede estar causando interferencia con la adsorción de cromo.

- **RECOMENDACIONES**

- ✓ Se recomienda continuar con investigaciones relacionadas con competencia de cromo con otros iones. Realizar ensayos de la resina para adsorber otros contaminantes ambientales de alta toxicidad.
- ✓ Se recomienda realizar los análisis fisicoquímicos a la resina modificada como SEM y BET.
- ✓ Se recomienda realizar análisis fisicoquímicos más profundos en muestras reales, y comprobar la eficiencia de adsorción con aguas residuales proveniente de otras actividades donde usen cromo en sus procesos.
- ✓ Se recomienda continuar con estudios sobre la desorción de cromo en la resina obtenida e investigar experimentalmente el mecanismo de adsorción de cromo en la resina.

7. ANEXOS

- Evaluación de capacidad de adsorción en resina de *Pinus patula* modificada e influencia de pH

Tabla 27. Anexo: Curva de calibración para evaluación de pH y capacidad de adsorción

Concentración (mg/L)	Absorción
0	0,000
0,2	0,005
0,5	0,018
1	0,037
2	0,077
5	0,188

Figura 16. Anexo: Curva de calibración para pH y capacidad de adsorción

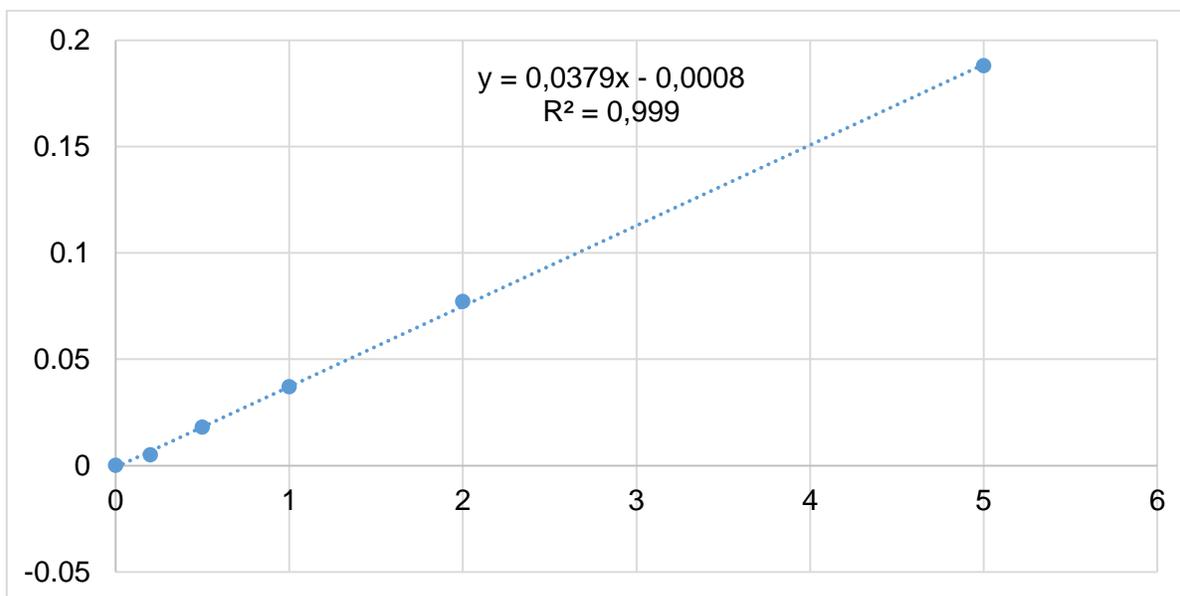


Tabla 28. Anexo: datos para Evaluación de la capacidad de adsorción

Concentración ppm	1	2	3	Promedio absorción	C _e (mg/L)	% adsorción	q _e (mg/g)	Log C _e	log q _e	1/C _e	1/q _e
5	0,001	0,000	0,000	0,000	1,153	76,946	3,847	0,062	0,585	0,868	0,260
15	0,000	0,000	0,002	0,001	1,258	91,610	13,742	0,100	1,138	0,795	0,073
30	0,003	0,002	0,004	0,003	1,999	93,338	28,001	0,301	1,447	0,500	0,036
45	0,003	0,006	0,004	0,004	2,422	94,618	42,578	0,384	1,629	0,413	0,023
60	0,007	0,009	0,008	0,008	3,585	94,025	56,415	0,554	1,751	0,279	0,018
75	0,011	0,010	0,012	0,011	4,537	93,951	70,463	0,657	1,848	0,220	0,014
100	0,013	0,014	0,015	0,014	5,489	94,511	94,511	0,739	1,975	0,182	0,011

Tabla 29. Anexo: datos experimentales para influencia de pH

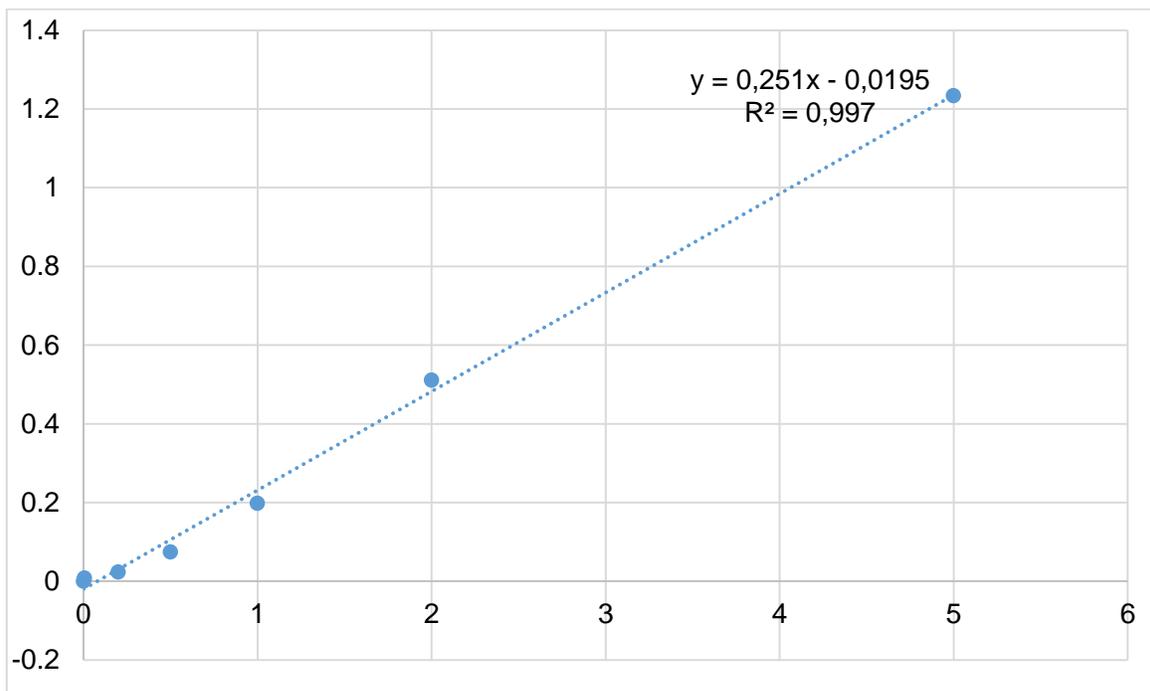
Muestra / Parámetro	1	2	3	Promedio absorbancia	Desv	Concentración (mg/L)	% Adsorción
pH 2,52							
21 °C	0,02	0,033	0,009	0,021	0,010	7,604	92,396
30 °C	0,088	0,076	0,086	0,083	0,005	27,485	72,515
pH 7,45							
21 °C	0,097	0,094	0,089	0,093	0,003	30,658	69,342
30 °C	0,108	0,095	0,11	0,104	0,007	34,148	65,852
pH 9,98							
21 °C	0,214	0,201	0,167	0,194	0,020	62,595	37,405
30 °C	0,246	0,232	0,176	0,218	0,030	70,209	29,791

- **Estudio de competencia entre iones, comparación de resina de *Pinus patula* modificada químicamente con otros adsorbente, concentración y adsorción de cromo en muestra de aguas residuales de afluentes provenientes de curtiembres.**

Tabla 30. Anexo: Curva para adsorción de cromo en competencia entre iones y muestras de agua residual

Concentración (mg/L)	Absorbancia
0	0
0,005	0,008
0,2	0,023
0,5	0,074
1	0,198
2	0,511
5	1,234

Figura 17. Anexos: Curva para adsorción de cromo en competencia entre iones y muestras de agua residual



Comparación de adsorción de cromo de carbón activado, resina de *Pinus patula* modificada, taninos de *Pinus patula* y corteza de *Pinus patula* sin modificar

Tabla 31. Anexo: Adsorción de cromo en carbón activado comercial

Muestras	Absorbancia	Concentración (mg/L)	% Adsorción
1	0,067	8,616	91,384
2	0,076	9,512	90,488
3	0,077	9,612	90,388
Promedio	0,073	9,246	90,754
Desviación	0,004		

Tabla 32. Anexo: Adsorción de cromo en resina de *Pinus patula* modificada químicamente

Muestras	Absorbancia	Concentración	% Adsorción
1	0,033	5,229	94,771
2	0,039	5,827	94,173
3	0,034	5,329	94,671
Promedio	0,035	5,461	94,539
Desviación	0,003		

Tabla 33. Anexo: Adsorción de cromo en taninos de *Pinus patula*

Muestras	absorbancia	concentración	% adsorción
1	0,227	24,552	75,448
2	0,229	24,751	75,249
3	0,223	24,153	75,847
Promedio	0,226		75,515
Desviación	0,002		0

Tabla 34. Anexo: Adsorción de cromo en corteza de *Pinus patula* sin modificar

Corteza	Absorbancia	Concentración (mg/L)	% Adsorción
1	0,061	8,018	91,982
2	0,065	8,416	91,584
3	0,063	8,217	91,783
Promedio	0,063		91,783
Desviación	0,002		

Tabla 35. Anexo: Adsorción de cromo en corteza de *Pinus patula* en presencia de otros iones

Metales	Muestra	Absorbancia	Concentración (mg/L)	%Adsorción
Zn + Cr	1	0,023	45,767	91,534
	2	0,017	46,365	92,729
	3	0,025	45,568	91,135
	Promedio	0,022	45,900	91,799
	Desv	0,003	0,339	0,677
Cu + Cr	1	0,024	41,335	82,669
	2	0,023	41,534	83,068
	3	0,025	41,135	82,271
	Promedio	0,024	41,335	82,669
	Desv	0,001	0,163	0,325
Cu +Zn +Cr	1	0,056	30,496	95,300
	2	0,053	30,556	95,487
	3	0,087	29,878	93,370
	Promedio	0,065	30,310	94,719
	Desv	0,015	0,016	0,051

Tabla 36. Anexo: Concentración inicial de cromo en agua residual

Muestra	Absorbancia	Absorbancia- blanco	Concentración (mg/L)
blanco	0,002	0	
1	0,028	0,189	4,731
2	0,031	0,201	5,030
3	0,03	0,197	4,930
4	0,023	0,169	4,233
5	0,027	0,185	4,631
6	0,033	0,209	5,229
Promedio	0,0287	0,192	4,797
Desv	0,0098	0,0682	0,318

Tabla 37. Anexo: Adsorción de cromo en resina de *Pinus patula* modificada para agua residual

Muestra	Absorbancia	Concentración (mg/L)	%Adsorción
1	0,001	2,689	56,842
2	0,001	2,988	59,406
3	0,003	2,689	54,545
4	0,002	2,092	49,412
5	0,001	2,590	55,914
6	0,002	3,088	59,048
Promedio	0,002	2,922	58,432
Desv	0,001	0,320	3,342

8. BIBLIOGRAFIA

Agency for Toxic Substances and disease Registry (ATSDR) (2006). Chromium Toxicity. Case Studies in Environmental Medicine.

Akunwa, N., Muhammad, M., Akunna, J. 2014. Treatment of metal-contaminated wastewater: A comparison of low-cost biosorbents. *Journal of Environmental Management* 146 . 517-523.

Ali, H; Khan, E; Anwar, M; 2013. Phytoremediation of heavy metals - Concepts and applications, *Chemosphere*. 91, 869-881.

Barakat, M; 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4, 361-377.

Bright, P., Burge, P.S., O'Hickey, S.P., Gannon, P.F., Robertson, A.S. & Boran, A. (1997). Occupational Asthma Due to Chrome and Nickel Electroplating. *Thorax*, 52 (1), 28-32.

Ceglowski, M., Schroeder, G. 2015. Preparation of porous resin with Schiff base chelating groups for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 263, 402-411.

Chávez, M., Domine, M. 2013 . "Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial," *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 4, no. 4, pp. 15-46.

Chen, Q., Luo, Z., Hills, C., Xue, G., Tyrer, M., 2009. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Residual*. 43, 2605- 2614.

CINARA, CRPML, CDP del cuero. 2006. Cadena del cuero en el Valle del Cauca: PML para el mejoramiento de la competitividad, Feriva S.A. Universidad del Valle/Instituto Cinara-CRPML-CDP del Cuero Colombia, Cali. 171 pp.

CNPML "CENTRO NACIONAL DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA". 2004. Proyecto Gestión Ambiental de la industria de curtiembres en Colombia. Manual Ambiental Sectorial. [Online]. Disponible: <http://www.cnpml.org>.

Decreto 1575 del 22 de junio de 2007, MINISTERIO DE SALUD.

Decreto 3039 del 20 de junio de 2010, MINISTERIO DE SALUD.

Delgadillo, A., González, C., Prieto, F., Villagómez, J., Acevedo, O. 2011.

Fitorremediación: una alternativa para eliminar la contaminación. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*. 14 (2), 597-612.

Determination of Cr(VI) in water, wastewater and solid waste extracts, Technical Dionex Corporation. 1996. Note 26 LPN 34398-011M7/96

Dix B, Marutzky R. *Holz als Roh-und Werkstoff* 45, 457 (1987).

Dolenko, A.J.; Clarke, M.R.; "Resin blinders from Kraft lignin". *Forest Products Journal*, 1978, 28(8), 41-46.

Dong, X.L., Ma, L.Q., Li, Y., 2011. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing *J. Hazard. Mater* 190. 29(5), 34-39.

Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks Ana-z guide to elements*. Oxford: Oxford University press. 8(6), 45-60.

García, D.E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Osorio-Madrado, A., Laborie, M.-P., 2014. Synthesis and physico-chemical properties of hydroxypropyl tannins from maritime pine bark (*Pinus pinaster* Ait.). *Holzforschung* 68, 411–418.

García, E., Glasser, W.G., Pizzi, A., Osorio-Madrado, A., Laborie, M. 2013. Hydroxypropyl tannin derivatives from *Pinus pinaster* (Ait.) bark. *Ind. Crop Prod.* 49, 730–739.

Gil, T., Manrique P., A. & Fernández, J. (2003). Dermatitis de contacto por cemento. Tóxica cinética del cromo. Fuentes de exposición. Facultad de medicina. Universidad de Cádiz. España.

Giraldo L., Moreno J.C. 2004. Determinación de la Entalpía de Inmersión y Capacidad de Adsorción de un Carbón Activado en Soluciones Acuáticas de Plomo. *Revista Colombiana de Química*, 33(2), 87-97.

Gokilaa, T., Gomathia, P., Sudhaa, N. Removal of the heavy metal ion chromium(VI) using Chitosan and Alginate nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* xxx (2017) xxx–xxx

Goldoni, M.; Caglieri, A.; Poli, D.; Vettori, M.V.; Corradi, M.; Apostoli, P. and Mutti, A. 2006. Determination of hexavalent chromium in exhaled breath condensate and 120 environmental air among chrome plating workers. *Analytica Chimica Acta*. 562, 229- 235.

González, M; Navarro, R; Saucedo, I; Avilaa, M; Prádanosb, P; Palaciob, L; Martínezb, F; Martínb, A. Hernández, A. 2006. Effect of phosphoric and hydrofluoric acid on the charge density of a nanofiltration membrane. *Desalination*. 200, 361-363.

Greiner, E.; *Chemical Economics Handbook*, 2002.

Guastalli, A; Parrilla, R; Llorens, J; Mata, J; 2004. Application of Electrodialysis on Recovering Phosphoric Acid From an Industrial Rinsewater. En: Costa, J. 2004. Trends in Electrochemistry and Corrosion the Beginning of the 21st Century. Edicions Universitat Barcelona, 1241 pp.

Hansen, M.B., Rydin, S., Menné, T. & Duus Johansen, J. (2002) Quantitative Aspects of Contact Allergy to Chromium and Exposure To Chrome-Tanned Leather. *Contact Dermatitis*, 47 (3), 127-134.

Hon DNS, Shiraishi N. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker Inc (2001).

Hua, R., Li, Z. 2014. Sulfhydryl functionalized hydrogel with magnetism: Synthesis, characterization, and adsorption behavior study for heavy metal removal. *Chemical Engineering Journal*. 249, 189-200.

Huisman, J.L., Schouten, G., Schultz, C., 2006. Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy* 83, 106-113.

IDEAM. (1998). El impacto ambiental del sector industrial en Colombia. Bogotá.

IDEAM. 2007 Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.

IDEAM. 2010. Estudio Nacional del Agua. Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales. Bogotá. D.C.

Ismail, I., Fawzy, A., Abdel-Monem, N; Mahmoud, M; El-Halwany, M; 2012. Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater, *Journal of Advanced Research*, 3, 331- 336.

Karnib, M; Kabbani, A; Holail, H; Olama, Z; 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, Energy Procedia, Volume 50, 113-120.

Karnitz, L. V., Gurgel, A., Melo, P., Botaro, R., Melo, S., Gil, F., Gil, L. 2007. "Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse," Bioresour. Technol., vol. 98, no. 6, pp. 1291-7.

Kumari, M; Tripathi, B; 2015. Efficiency of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* for heavy metal removal from wastewater, Ecotoxicology and Environmental Safety. 112, 80-86.

Kuyucak, N., Volesky, B. "Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions". Biotechnology Letters. 1988, vol. 10, núm 2, p. 137-142.

Kuyucak, N., Volesky, B. 1989. "The Mechanism of Cobalt biosorption". Biotechnology and Bioengineering. vol. 33, p. 823-831.

Leyva, R., Azuara, A., Flores, E., Coronado, R., Barron, J., Mendoza, M. 2008. Adsorption of chromium(VI) from an aqueous solution on a surfactant modified zeolite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 330, 35-41.

Leyva, R., Guerrero, L., Fuentes, R., y Mendoza, J. 2010. Remoción de Cromo Hexavalente y Trivalente de Solución Acuosa por medio de Resinas de Intercambio Iónico. Información Tecnológica: 11(3), 93-100.

Li, H., Xiaoling, D., Evandro B., Silva A., Letuzia M., Oliveira, E. 2003. "Infrared spectroscopy of pectins". Carbohydrate Polymers. vol. 54, p. 97-106.

Liu, Y., Liu, Y-J. 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61, 229-242.

Mansour, M., Mojerlou, F., Nazarzadeh, E. 2014. Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*. 106, 34-41.

Mohd, Y.A. and Nizam, N.N. (2009). Removal of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions by HDTMA-modified zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*. 162, 1019- 1024.

Moreno, C., Garcia, M., 2008. Nuevas alternativas para la simplificación de asrocion. Vol 23, 23-33.

Nair, V; Panigrahy, A; Vinua, R; 2014. Development of Novel Chitosan-Lignin Composites for Adsorption of Dyes and Metal Ions from Wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 201, 1-51.

Nemerow, N., Dasgupta, A. 1998. Tratamiento de Vertidos Industriales Peligrosos. Ed. Dias de Santos. Madrid, 822 pp.

O'Flaherty, E., Kerger, B., Hays, S., Pasteunbach, D. 2001. A Physiologically Based Model for the Ingestion of Chromium III and Chromium VI by Humans. *Toxicological Sciences*, 60 (193), 213.

Okuda T, Yoshida T, Hatano T. *Heterocycles* 30, 1195 (1990).

Pagnanelli, F., Beolchini, F., Biase, A., Veglio, F. 2004. "Biosorption of binary heavy metal systems onto *Sphaerptilus natans* cells confined". *Water Research*. vol. 38, p. 1055-1061.

Palma, G., Freer, J., Beza, J., 2003. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Journal* [Volume 37, Issue 20](#), December 2003, Pages 4974–4980.

Palmer, C., Puls, R., 1994. Natural attenuation of hexavalent chromium in ground water and soils, EPA/540/S-94/505. U.S. Environmental Protection Agency Ground Water Issue. October.

Pizzi A. 1980. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular. Journal*. 10, 39-60.

Plaza, J. 2012. Remoción de metales pesados empleando algas marinas,” Universidad Nacional de La Plata.

Pretsch, E., Buhlmann, P., Affolter, C., Herrera, A., Martínez, R. “Determinación estructural de compuestos orgánicos”. Springer. 2001.

Ren, X; Chen, C; Nagatsu, M; Wang, X; 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, *Chemical Engineering Journal*. 170, 395-410.

Roux DG, Ferreira D, Botha JJ. *Forest. Products. Journal* 26, 27 (1980).

Salazar, J., Leyva, R., Rivera, J., 2016. Biosorption mechanism of Methylene Blue from aqueous solution onto White Pine (*Pinus durangensis*) sawdust: Effect of operating conditions. *Research* 27 (2017) 32e40.

Santana MAE, Baumann MGD, Conner AH. *Journal of Wood Chemistry and Selvi*, K., Pattabhi, S., y Kadirvelu, K., (2001). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Carbon. *Biores. Technol.*: 80, 87-89.

Serret,G., Nurian, T., Ortega, G., Quintero, M. 2016. Caracterización de aserrín de diferentes maderas. *Tecnología Química*, 36(3), 395-405. Recuperado en 21 de agosto de 2017, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S222461852016000300012&lng=es&tlng=e.

Tapia,N., Muñoz, J., Torres, F., Yarango, A., 2003. “Biosorción de Pb(II) por cáscara de naranja, *Citrus cinesis*, modificada,” *Rev. Peru. Química e Ing. Química*, vol. 5, no. 2, pp. 39-44, 2003.

Taty-Costodes,V., Fauduet , H., Porte,C., Alain, D. 2003. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*.*Journal of Hazardous Materials B*105, 121.

Taylor, J; Wiesner, M; 2002. Membranas. Capítulo 11. En: AWWA. *Calidad y Tratamiento del Agua. Manual de suministros de Agua Comunitaria*. McGraw Hill. Madrid, 707 - 779 pp.

Tellez, J., Carvajal, R., GAITÁN, A. 2004. Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. *Revista de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional de Colombia*. 52(1): 50-61.

US EPA/625/R-00/005, In-situ treatment of soil and groundwater contaminated with chromium, *Technical Resources Guide*, United States Environmental Protection Agency.

Vazquez, G., Gonzalez, A., Freire, S., Lopez, L.2002. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology*,82. 247–251.

Volesky, B. 2003.“Sorption and Biosorption”. BV-Sorbex, Inc., St.Lambert, Quebec. 2003. ISBN 0973298308.

Webster, E.A., Murphy, A.J., Chudek, J.A. & Gadd, G.M. "Metabolism-independent binding of toxic metals by *Ulva lactuca*: cadmium binds to oxygen-containing groups, as determined by NMR". *BioMetals*. 1997, vol. 10, p. 105-117.

Williams, N. (1997). Occupational Skin Ulceration in Chrome Platers. *Occupational Medicine*, 47 (5), 309-310.

Wright, J. (2003). *Environmental Chemistry* (1ra ed.). New York: Routledge.

Yamashita, Y.; Ōuchi, K.; "A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ^{13}C ". *Carbon*, 1981, 19, 89-94.

Yanshan, C., Lena, Q. 2017. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178 (2017) 466e478.

Yu, H., Covey, H., O'Connor, A. 2001. "Silvichemicals from pulp mill wastes - biosorption of metal ions on ellagic acid". *Appital Journal*. vol. 54, núm 6, p. 511-517.

Zewail, T., Yousef, N., 2015. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed, *Alexandria Engineering Journal*, 54, 83-90.

Zhou, D., Zhang, L., Guo, S. "Mechanisms of lead biosorption on cellulose/chitin beads". *Water Reseach*. 2005, vol. 39, p. 3755-3762.