

**IDENTIFICACIÓN DE LA NATURALEZA QUÍMICA DEL CROMO  
PROVENIENTE DE EFLUENTES DE CURTIEMBRE, EN EL SISTEMA DE  
ADSORCIÓN CROMO – MARMOLINA**

**CAROL ANDREA CASTILLO PARRA  
AYDA LILIA CAICEDO BRAVO**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2004**

**IDENTIFICACIÓN DE LA NATURALEZA QUÍMICA DEL CROMO  
PROVENIENTE DE EFLUENTES DE CURTIEMBRE , EN EL SISTEMA DE  
ADSORCIÓN CROMO – MARMOLINA**

**CAROL ANDREA CASTILLO PARRA  
AYDA LILIA CAICEDO BRAVO**

**Trabajo de grado realizado para optar el Título de:  
Químico.**

**Director:  
Carlos Córdoba Barahona. MSc.**

**UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2004**

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Firma presidente de jurado

---

Firma de jurado

---

Firma de Jurado

San Juan de pasto, febrero de 2004.

***“Las ideas y conclusiones aportadas en el trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de sus autores”.***

***Artículo 1°. Del Acuerdo N° 324 del 11 de octubre de 1966, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.***

## ***DEDICATORIA***

*A mis abuelitos: Jorge Alberto y Leonor; Alejandro y Arcelia. Por ser la raíz. Por su ejemplo de abnegación, entereza, honradez, humildad y valentía.*

***Carol.***

## ***DEDICATORIA***

*A mis padres Jairo Caicedo y Lilia Bravo. A mis hermanos Yadira y Jairo. Por su motivación y apoyo en cada momento de mi vida.*

***Ayda.***

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE CURTICIÓN	22
1.2 EXPERIENCIA DE LA ADSORCIÓN	24
1.3 TRATAMIENTO TÉRMICO	26
1.4 ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS EN LOS SEDIMENTOS	27
1.5 LOS AGENTES QUELANTES	30
1.5.1 Ácidos Aminopolicarboxílicos.	30
1.5.2 Ácidos Hidroxipolicarboxílicos.	31
1.5.3 Estabilidad de los quelatos.	31
1.5.4 Usos de los Agentes Quelantes.	32
2. METODOLOGÍA	33
2.1 TOMA Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS	33
2.2 PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE	33
2.3 OBTENCIÓN DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN	33
2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO	34
2.4.1 Identificación de las Fases.	34
2.4.2 Evaluación de Temperaturas Preliminares.	34
2.4.3 Evaluación de Temperaturas Intermedias.	35
2.5 CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS	36

2.6	EXTRACCIÓN QUÍMICA SECESIVA DE METALES	37
2.7	FORMACIÓN DE COMPLEJOS	37
2.7.1	Formación del complejo Fe(Fen) <sub>3</sub> .	37
2.7.2	Formación del complejo Cr(Difen).	38
2.7.3	Obtención de la curva de titulación con EDTA para Fe.	38
2.7.4	Obtención de la curva de titulación con ácido tartárico para Cr.	38
2.8	PROCESO DE ACERCAMIENTO AL SECTOR DEL CUERO	39
3.	RESULTADOS	40
3.1	TRATAMIENTO TÉRMICO	40
3.1.1	Evaluación de temperaturas preliminares.	40
3.1.2	Evaluación de temperaturas intermedias.	45
3.2	CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS	50
3.2.1	Cuantificación de los elementos mediante técnica de FRX.	50
3.2.2	Cuantificación de los elementos por microscopia de microsonda electrónica MME.	55
3.3	EXTRACCIÓN SUCESIVA DE METALES	61
3.4	FORMACIÓN DE COMPLEJOS	62
3.5	ACERCAMIENTO AL SECTOR DEL CUERO EN PASTO	65
4.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	66
4.1	TRATAMIENTO TÉRMICO	66
4.2	EXTRACCIÓN QUÍMICA SUCESIVA	73
4.3	FORMACIÓN DE COMPLEJOS	78
4.3.1	Número de coordinación de Fe en el complejo Fe-Fenatrolina.	78



4.3.2 Número de coordinación del complejo Cr en el complejo Cr-1-5 difenilcarbazida.	80
4.3.3 Formación del Complejo Fe(EDTA).	82
4.3.4 Formación del Complejo Cr- Ácido Tartárico.	87
4.4 PROCESO DE ACERCAMIENTO AL SECTOR DEL CUERO EN PASTO	92
4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS	101
5. CONCLUSIONES	111
6. RECOMENDACIONES	113
BIBLIOGRAFÍA	114
ANEXOS	116

## LISTA DE CUADROS

	pág.
<b>Cuadro 1.</b> Insumos químico utilizados en el proceso de curtido al cromo.	24
<b>Cuadro 2.</b> Tratamiento de muestras para DRX. Temperaturas preliminares.	34
<b>Cuadro 3.</b> Tratamiento de muestras para DRX. Temperaturas intermedias.	35
<b>Cuadro 4.</b> Tratamiento térmico para la cuantificación por FRX.	36
<b>Cuadro 5.</b> Fases presentes en M <sub>1</sub> .	49
<b>Cuadro 6.</b> Fases presentes en M <sub>2</sub> .	49
<b>Cuadro 7.</b> Fases presentes en M <sub>3</sub> .	49
<b>Cuadro 8.</b> Fases presentes en M <sub>4</sub> .	49
<b>Cuadro 9.</b> Fases presentes en M <sub>5</sub> .	50
<b>Cuadro 10.</b> Fases presentes en M <sub>6</sub> .	50
<b>Cuadro 11.</b> Fases presentes en M <sub>7</sub> .	50
<b>Cuadro 12.</b> Fases presentes en M <sub>8</sub> .	50
<b>Cuadro 13.</b> Cuantificación de elementos por FRX.	51
<b>Cuadro 14.</b> Cuantificación de partículas gruesas de marmolina por MME.	55
<b>Cuadro 15.</b> Cuantificación de partículas finas de marmolina por MME.	56
<b>Cuadro 16.</b> Cuantificación de partículas superfinas de marmolina por MME.	56
<b>Cuadro 17.</b> Cuantificación de elementos en los extractos de FRX.	62
<b>Cuadro 18.</b> Absorbancia en la formación del complejo Fe(Fen) <sub>3</sub> .	62
<b>Cuadro 19.</b> Absorbancia en la formación del complejo Cr(Difen) <sub>6</sub> .	64
<b>Cuadro 20.</b> Constante de formación del complejo Fe-EDTA.	64
<b>Cuadro 21.</b> Absorbancia de formación del complejo Cr- Ácido Tartárico.	65
<b>Cuadro 22.</b> Valores de $\alpha_4$ para el EDTA.	85
<b>Cuadro 23.</b> Valores de pFe a diferente pH.	86
<b>Cuadro 24.</b> Valores de $\alpha_2$ para Ácido Tartárico.	90
<b>Cuadro 25.</b> Valores de pCr a diferente pH.	91
<b>Cuadro 26.</b> Análisis estadístico pregunta 1.	92
<b>Cuadro 27.</b> Análisis estadístico pregunta 2.	93
<b>Cuadro 28.</b> Análisis estadístico pregunta 3.	93
<b>Cuadro 29.</b> Análisis estadístico pregunta 4.	94
<b>Cuadro 30.</b> Valor cancelado por impuesto.	95
<b>Cuadro 31.</b> Análisis estadístico pregunta 5.	95
<b>Cuadro 32.</b> Análisis estadístico técnicas implementadas para reducción de contaminantes.	96
<b>Cuadro 33.</b> Análisis estadístico factores determinantes en la aplicación de técnicas de minimización de la contaminación.	96

<b>Cuadro 34.</b> Análisis estadístico pregunta 6.	97
<b>Cuadro 35.</b> Análisis estadístico pregunta 7.	98
<b>Cuadro 36.</b> Análisis estadístico pregunta 8.	99
<b>Cuadro 37.</b> Análisis estadístico pregunta 9.	100
<b>Cuadro 38.</b> Análisis estadístico pregunta 10.	101
<b>Cuadro 39.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Hierro-EDTA.	103
<b>Cuadro 40.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cromo-Difenicalbazida.	104
<b>Cuadro 41.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Fe-EDTA pH 2.	104
<b>Cuadro 42.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Fe-EDTA pH 3.	105
<b>Cuadro 43.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Fe-EDTA pH 4.	105
<b>Cuadro 44.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Fe-EDTA pH 5.	106
<b>Cuadro 45.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Fe-EDTA PH 7.	107
<b>Cuadro 46.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 2.	107
<b>Cuadro 47.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 3.	108
<b>Cuadro 48.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 4.	108
<b>Cuadro 49.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 5.	109
<b>Cuadro 50.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 6.	109
<b>Cuadro 51.</b> Análisis estadístico para las mediciones de absorbancia en la formación del complejo Cr-Ácido Tartárico PH 10.	110

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1.</b> Diagrama de flujo del proceso del curtido.	23
<b>Figura 2.</b> Ensayos de granulometría para adsorción del cromo.	25
<b>Figura 3.</b> Ensayo de altura de columna para adsorción de cromo.	25
<b>Figura 4.</b> Isotermas de adsorción de Langmuir para cromo sobre marmolina.	26
<b>Figura 5.</b> Difractograma M <sub>1</sub> , marmolina sin tratamiento.	41
<b>Figura 6.</b> Difractograma M <sub>2</sub> , marmolina – cromo adsorbido sin tratamiento técnico.	42
<b>Figura 7.</b> Difractograma M <sub>3</sub> , marmolina – cromo calcinada a 700 °C por 1 hora.	43
<b>Figura 8.</b> Difractograma M <sub>4</sub> , marmolina – cromo calcinada a 800 °C por 1 hora.	44
<b>Figura 9.</b> Difractograma M <sub>5</sub> , marmolina – cromo calcinada a 300 °C.	45
<b>Figura 10.</b> Difractograma M <sub>6</sub> , marmolina – cromo calcinada a 500 °C.	46
<b>Figura 11.</b> Difractograma M <sub>7</sub> , marmolina – cromo calcinada a 850 °C.	47
<b>Figura 12.</b> Difractograma M <sub>8</sub> , marmolina – cromo calcinada a 975 °C.	48
<b>Figura 13.</b> Barrido por FRX-20 theta.	51
<b>Figura 14.</b> Espectro de FRX para Sr a 100 °C.	52
<b>Figura 15.</b> Espectro de FRX para Zn, Cu, Ni, Fe y Cr a 100 °C.	52
<b>Figura 16.</b> Espectro de FRX para Ca, Ti y K.	52
<b>Figura 17.</b> Espectro de FRX para Ci y S.	53
<b>Figura 18.</b> Espectro de FRX para Si.	53
<b>Figura 19.</b> Espectro de FRX para Al.	53
<b>Figura 20.</b> Espectro de FRX para Mg y Na.	54
<b>Figura 21.</b> Espectro de metales a 500 °C.	54
<b>Figura 22.</b> Espectro de metales a 750 °C.	54
<b>Figura 23.</b> Espectro de metales a 900 °C.	55
<b>Figura 24.</b> Partículas superfinas de marmolina.	57
<b>Figura 25.</b> Partículas finas de marmolina.	57
<b>Figura 26.</b> Partículas gruesas de marmolina.	58
<b>Figura 27.</b> Espectro de partículas superfinas de marmolina.	59
<b>Figura 28.</b> Espectro para partículas finas de marmolina.	60
<b>Figura 29.</b> Espectro para partículas gruesas de marmolina.	61
<b>Figura 30.</b> Tratamiento térmico de cromo.	69
<b>Figura 31.</b> Tratamiento térmico de Al, Fe y Sr.	70
<b>Figura 32.</b> Tratamiento térmico de Mn, Cu y Ti.	71
<b>Figura 33.</b> Tratamiento térmico de Zn y Ni.	72
<b>Figura 34.</b> Especiación de metales en el sistema de adsorción cromo – marmolina.	74

<b>Figura 35.</b> Especiación de Al.	74
<b>Figura 36.</b> Especiación de Cr.	75
<b>Figura 37.</b> Especiación de Fe.	76
<b>Figura 38.</b> Especiación de Mg.	76
<b>Figura 39.</b> Especiación de Mn.	77
<b>Figura 40.</b> Especiación de Sr.	77
<b>Figura 41.</b> Porcentaje de absorbancia Vs. Volumen de 1-10 fenatrolina.	78
<b>Figura 42.</b> Cálculo del número de coordinación del complejo Fe(fen) <sub>3</sub> .	79
<b>Figura 43.</b> Porcentaje de absorbancia Vs. Volumen de 1-5 difenilcarbazida.	80
<b>Figura 44.</b> cálculo del número de coordinación del complejo Cr(Difen).	81
<b>Figura 45.</b> Complejos de Fe(Edta) a diferente pH.	83
<b>Figura 46.</b> Curva de titulación con EDTa para Fe.	86
<b>Figura 47.</b> Complejos de Cr-ácido tartárico, a diferente pH.	88
<b>Figura 48.</b> Curva de titulación con ácido tartárico para cromo.	91
<b>Figura 49.</b> Técnicas de curtido utilizadas.	92
<b>Figura 50.</b> Nivel de contaminación causada por la industria.	93
<b>Figura 51.</b> Frecuencia de curtido.	94
<b>Figura 52.</b> Valor cancelado por impuesto de tasa retributiva.	95
<b>Figura 53.</b> Implementación de técnicas de reducción de contaminación.	95
<b>Figura 54.</b> Técnicas empleadas en la reducción de contaminación.	96
<b>Figura 55.</b> Factores determinantes en la aplicación de un sistema de depuración.	97
<b>Figura 56.</b> Apoyo recibido del Gobierno Municipal.	97
<b>Figura 57.</b> Mercados de comercialización del producto.	98
<b>Figura 58.</b> Costo mensual de la industria.	99
<b>Figura 59.</b> Número de personas empleadas en una curtiembre.	100
<b>Figura 60.</b> Promedio de ganancia mensual.	101

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>Anexo A.</b> Encuesta dirigida a los curtidores de la ciudad de Pasto.	117
<b>Anexo B.</b> Resultados de la encuesta aplicada a los curtidores de la ciudad de pasto.	119

## GLOSARIO

**ABSORCIÓN:** acumulación de una sustancia líquida o gaseosa en todo el absorbente.

**ADSORCIÓN:** adherencia de un gas o líquido en la superficie de un sólido.

**COMPLEJAR:** formación de complejo.

**COMPLEJO:** describe una estructura, proceso o sistema formado por partes conectadas o combinadas en un orden que permite ser reconocido para formar un todo.

**CROMATO:** compuesto de un metal con el ión cromato.

**CUANTITATIVO:** describir una observación con una medida, por ejemplo: una medida cuantitativa del calor desprendido en una reacción química.

**DEPURAR:** limpiar, rehabilitar, eliminar elementos de un sistema de aguas.

**DESORCIÓN:** proceso mediante el cual las moléculas de un sistema de adsorción, ganan energía cinética para apartarse del medio. Situación lograda con el aumento de temperatura o presión.

**DIFRACCIÓN:** desviación de la luz al rozar un cuerpo opaco.

**ELECTROQUÍMICA:** parte de la química que estudia los fenómenos en que desempeña preponderante la electricidad.

**EFLUENTE:** vertido resultante de procesos industriales.

**ENDOTÉRMICO:** describe una reacción en la que se absorbe energía calórica.

**ESPECIACIÓN:** distribución de especies definidas de un elemento en un sistema específico.

**EXOTÉRMICO:** describe una reacción en la que se desprende energía calórica.

**EXTRAER:** obtener un elemento de la tierra, sea como elemento nativo o por minería del mineral obteniendo el elemento por acción química.

**EXTRAPOLAR:** deducir el valor futuro de una variable en función de sus valores anteriores.

**FLUORESCENCIA:** luz emitida por un material al estar bajo radiación, de longitud de onda más cortas que la luz.

**FULÓN:** recipiente en forma de tambor donde se realiza el curtido.

**OLEOSOLUBLE:** sustancia soluble en aceite.

**RADIOACTIVIDAD:** propiedad de cambios nucleares espontáneos en los que se emite energía en forma de radiación, formándose un nuevo núcleo con un número distinto de protones y, en algunos casos, con distinto de neutrones.

**SEDIMENTO:** depósito natural en el fondo del mar que tiene a veces un origen lacustre o continental.

**SOLVATACIÓN:** proceso en el cual moléculas de un disolvente se acoplan a iones de soluto.

**TAMIZAR:** pasar un sólido granulado sobre un cedazo tupido.

**TANINO:** corteza vegetal, utilizada en el proceso de transformación de la piel en cuero.

## RESUMEN

El presente trabajo, constituye una opción ventajosa de tratar sistemas adsorbentes, donde están presentes varios metales de propiedades químicas semejantes.

Nuestro sistema de adsorción se compone por una matriz inorgánica identificada por difracción de Rayos X como marmolina, donde se ha retenido cromo por el proceso de adsorción por dispersión.

Inicialmente se propone un tratamiento térmico para evaluar el comportamiento de los metales unidos a la marmolina, cuantificando sus componentes por Fluorescencia de Rayos X e identificando la variación de las fases por Difracción de Rayos X. Este procedimiento permitió observar que el cromo está presente en el material en forma de Hidróxido.

La microscopía de microsonda electrónica permitió obtener imágenes de fracciones de diferente granulometría de nuestro material, al tiempo que cuantificó los componentes de cada fracción.

Es importante estudiar el posible comportamiento de los metales en el sistema de adsorción. Una manera de hacerlo es realizando una extracción química sucesiva de estos elementos y cuantificando los metales presentes en cada extracto, en este caso la técnica de cuantificación fue la Fluorescencia de Rayos X.

Finalmente el trabajo plantea la quelatación de los metales Cr y Fe, de mayor abundancia en la marmolina, con ligandos de uso común, como una manera de separarlos del lecho adsorbente, lo cual sugiere un método de recuperación.

Cabe destacar que se logró establecer nexos con el sector de curtidores, con el fin de adoptar los lechos de adsorción, como una manera de minimizar la contaminación generada por estas industrias.



## ABSTRACT

The present work is a profitable option of trying absorbent systems where several of chemical properties are present.

Our absorption system is composed by an inorganic matrix identified by X-Ray diffraction as stucco which chrome is retained by absorption process by dispersion.

At first, a thermal treatment is proposed in order to test metals behavior, which are unit to stucco, by quantifying their components by X-Ray fluorescence and by identifying the phases variation by X-ray diffraction. This procedure allowed to see that chrome is present in material in hydroxide form.

The microscopy of electronic micro-sound allowed to obtain images of fractions of different granulometry of our material; at the same time, it quantified components of each fraction.

It is important to study the possible behavior of metals in absorption system. A manner to do that, it is doing a successive chemical extraction of these elements and, then metals present in each extract have to quantify. In this case, the quantification technique is X-Ray fluorescence.

Finally, this work states the Chrome and Fer Metal chelation which are in a high abundance in stucco, with along to garters of common use, as a way to separate them from absorbent bed, which suggest us a recovery method.

It is important to mention that it was possible to establish unions with tanner sector, with the goal to adopt the absorption beds as a manner to minimize the contamination originated by these industries.

## INTRODUCCIÓN

La curtición en todas sus etapas genera un número considerable de contaminantes; ello hace que el manejo de los efluentes sea más complicado y costoso. Los insumos químicos utilizados en este proceso son muchos y de diferente naturaleza, tales como ácidos (ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc.); sustancias básicas como la cal, sales como el sulfuro de calcio, el sulfato básico de cromo, y otros agentes utilizados en el acabado y terminación del cuero. Actualmente, en las curtiembres que funcionan en nuestra ciudad no se realiza un tratamiento a las aguas residuales antes de verterlas al Río Pasto, pues las propuestas que ofrece el mercado para depurar estas aguas, son costosas y no se acomodan a la infraestructura de estas pequeñas industrias.

Córdoba afirma que: “de todos los contaminantes que producen las curtiembres, el que reporta mayor peligro para la salud humana es el Cromo, que en su estado hexavalente es cancerígeno”<sup>1</sup>.

Una investigación previa, nos reporta porcentajes de retención de cromo superiores al 90% utilizando marmolina (calcita) como adsorbente, a costos muy bajos.

La adsorción es poco utilizada en el tratamiento de efluentes, a pesar de presentar excelentes resultados, pues la síntesis y aplicación de adsorbentes en procesos de depuración resulta costosa.

Por eso es importante estudiar las propiedades de materiales cuya eficiencia como adsorbentes ya ha sido comprobada y la adecuación de estos en la depuración de aguas residuales esta al alcance de la pequeña industria.

Castillo y Caicedo<sup>2</sup> demuestran en un estudio de caracterización de la marmolina que el material expone propiedades físicas y químicas que se encuentran dentro de los parámetros requeridos para ser utilizada como adsorbente.

Sin embargo las técnicas químicas e instrumentales convencionales no habían permitido identificar la naturaleza química del cromo retenido.

---

<sup>1</sup> CORDOBA, Daniel. Toxicología. Medellín : Vieco e Hijas Ltda., 1991. p. 53.

<sup>2</sup> CASTILLO, Carol y CAICEDO, Ayda. “Alternativas de Recuperación de cromo de vertimientos de curtiembre”. Pasto : Universidad de Nariño, Departamento de química, 2001. p. 6.

Según revisión bibliográfica, reportada por Arraigada<sup>3</sup> y Rodríguez<sup>4</sup>, no existen estudios recientes que revelen la forma química en que es retenido el cromo en los adsorbentes (para este efecto, las zeolitas han sido ampliamente utilizadas).

El trabajo se centra en identificar la forma química en la cual el cromo es adsorbido en la marmolina. Para este propósito este trabajo plantea la implementación de algunas técnicas químicas, como el tratamiento térmico del material, la extracción sucesiva de metales en sedimentos y la complejación de los metales mas abundantes (Cr y Fe), que permitieron disminuir la interferencia de los elementos enmascarantes, facilitando la identificación de la señal de cromo, por Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X e imágenes de Microsonda electrónica.

Es importante identificar con certeza la naturaleza química del cromo en el sistema de adsorción estudiado, porque de esta manera pueden diseñarse técnicas y métodos confiables y eficientes para tratar los sedimentos de marmolina una vez cumplido el proceso de adsorción del metal. Es decir, el trabajo soluciona dos problemas ambientales de importancia regional, el primero es la disminución del cromo vertido al Río Pasto y el segundo es prever el comportamiento del metal una vez retenido en el lecho de adsorción.

Además el trabajo aporta al desarrollo de nuevas técnicas en la recuperación del metal, generando nuevos espacios en la investigación de materiales que permitan aprovechar sus propiedades para la síntesis, caracterización y aplicación en procesos investigativos, industriales, comerciales, etc.

---

<sup>3</sup> ARRIAGADA, R.; GARCIA, R. y CID, R. "Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico". Chile : Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, 1998. p. 4.

<sup>4</sup> RODRÍGUEZ, G.; FUENTES, I. "Eliminación de metales tóxicos mediante Zeolitas naturales". Cuba : Universidad de la Habana, 1998.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 GENERALIDADES DEL PROCESO DE CURTICIÓN

La curtición es por definición una transformación de cualquier piel en cuero. El proceso tiene como objeto lograr un producto que cumpla con las siguientes características:

- No se cornifique al secar
- Sea resistente a la acción enzimática microbiana en húmedo
- Sea estable a la acción del agua caliente

En nuestro medio las industrias del cuero utilizan la técnica de curtido al cromo, utilizando para este propósito el Sulfato Básico de Cromo ( $\text{CrOH}(\text{SO}_4)_2$ ) por ser una sal de uso común y que ofrece ventajas como:

- Muy buen nivel de calidad constante y uniforme
- Acabado económicamente ventajoso.
- Producción racional.

La desventaja de esta técnica es el manejo de las aguas resultantes del curtido, por cuanto los baños finales suelen contener altas concentraciones de cromo. Esta ha sido una motivación constante en la investigación y desarrollo de posibilidades tecnológicas para reducir los niveles del metal a valores aceptados por la normatividad ambiental del lugar, según lo reportado por autores como Cado<sup>5</sup>, Muñoz<sup>6</sup>, e instituciones como el CEPIS<sup>7</sup>.

En la siguiente Figura se muestra un diagrama detallado del proceso de curtición, señalando los insumos utilizados y los subproductos resultantes de cada etapa.

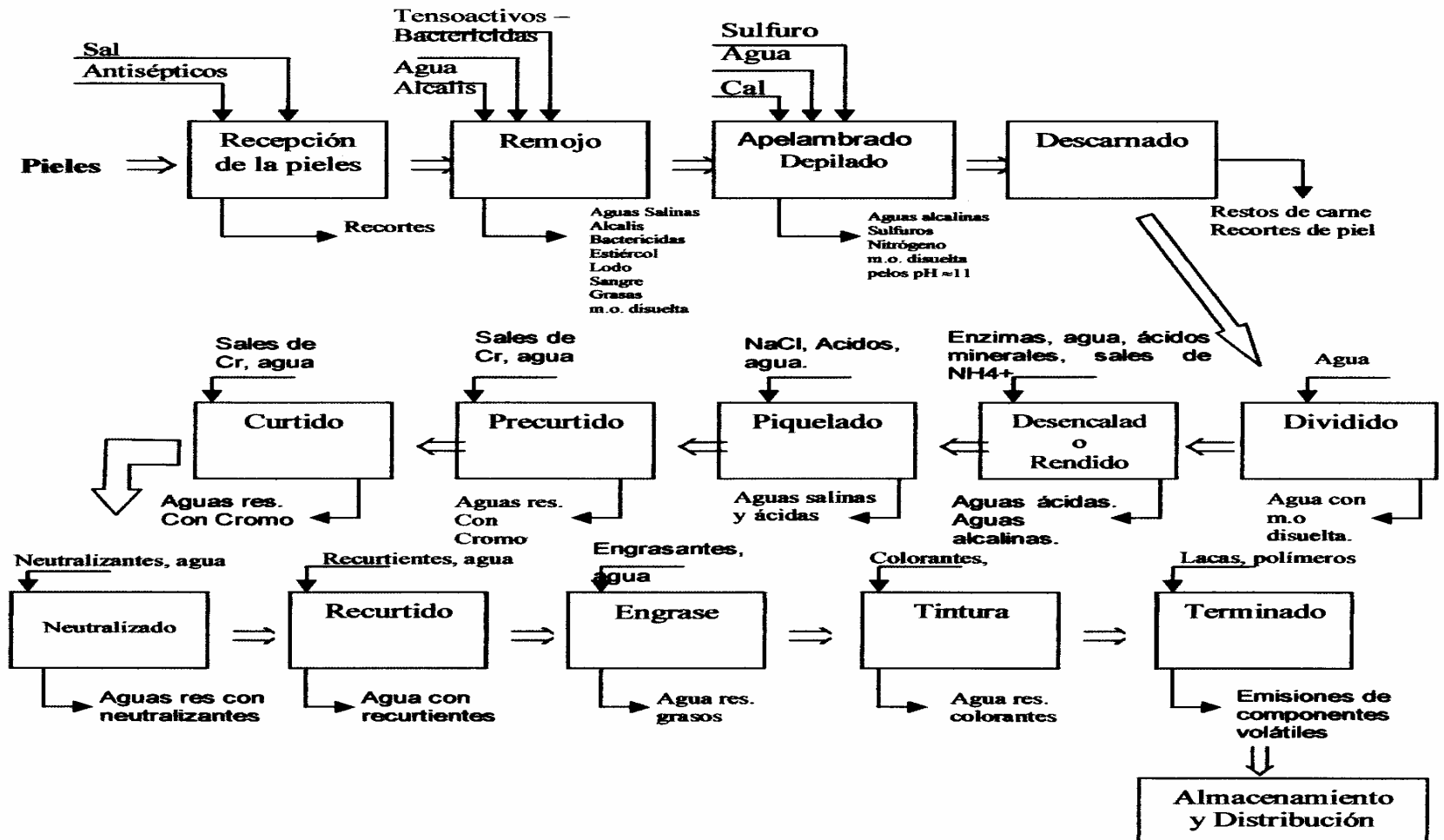
---

<sup>5</sup> CADO Oswaldo. Valoración de Residuos de Curtiembres. Buenos Aires: CITEC – CICA. 1995. p. 25.

<sup>6</sup> MUÑOZ, E. La Pequeña Industria Del Cuero En Nariño. Pasto: Universidad De Nariño 1983. p. 205

<sup>7</sup> INFORME TÉCNICO SOBRE MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS EN UNA CURTIEMBRE. Lima : Publicaciones CEPIS/OPS/OMS, 1990.

Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de curtido.



En el siguiente cuadro se enuncian los principales insumos utilizados en las etapas de Ribera, curtido y acabado, en la técnica de curtición al cromo.

**Cuadro 1. Insumos químicos utilizados en el proceso de curtido al cromo.**

Etapa	Ribera	Curtido	Acabado
Insumos Químicos	Cal Carbonato de sodio Cloruro de sodio Hidróxido de sodio Pesticidas (preservantes) Sulfuro de calcio Tensoactivos	Ácido fórmico Ácido sulfúrico Bicarbonato de sodio Bisulfito de sodio Cloruro de sodio Croapón, enzilón (productos enzimáticos) Delgras (desengrasantes) Formiato de sodio Sintanos Solventes Sulfato de amonio (desencalantes) Sulfato de cromo (diferente basicidad) Taningan OS Taninos Tensoactivos	Aceites Acetato de butilo Acetato de etilo Acetato isobutílico Acido fórmico Butanol Ciclohexano Curtientes Di-isobutilcetona Etilbenceno Etilenglicol Etilmercaptano Queroseno Monoclorobencina Metilbutilcetona Metiletilcetona Tolueno Tri-cloroetileno Percloroetileno

## 1.2 EXPERIENCIA DE ADSORCIÓN

Un trabajo previo, ha arrojado excelentes resultados a nivel de laboratorio que pueden aplicarse en planta.

Castillo y Caicedo<sup>8</sup> reportan que trabajaron con muestras provenientes del proceso de curtido.

En esa experiencia se trabajó con muestras provenientes de los fulones donde se realiza el curtido. Como material adsorbente se utilizó Carbonato de Calcio; Sulfato de Bario, Carbón activado, Sílice. Para la granulometría se utilizaron tamices N° 18, 30, 42, según lo reporta Perry<sup>9</sup> para el diseño de los filtros de arena. Como columna soporte, se utilizaron tubos con diámetros de 1.2 a 10.2 cm., los que se rellenaron con el medio adsorbente de distinta granulometría. La altura del medio adsorbente varió entre 0.5 a 15 cm.

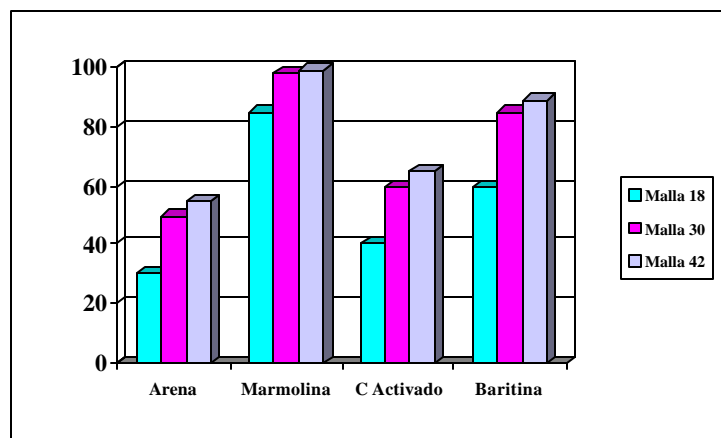
<sup>8</sup> CASTILLO, "Alternativas de Recuperación de cromo de vertimientos de curtiembre", Op.cit., p.9.

<sup>9</sup> PERRY, E. Manual del Ingeniero Químico. Mexico : UTEHA, 1976. v. 2. p. 940

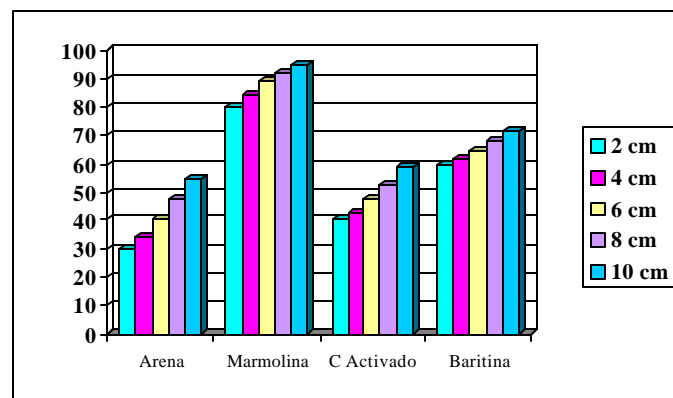
El proceso de adsorción arrojó como resultado que la marmolina es el material que más retiene cromo, además de ser el más económico. En este proceso se alcanzaron porcentajes de retención de cromo superiores al 90%. Las pruebas en las columnas indicaron que la menor granulometría y la mayor altura de columna disminuyen con mayor eficiencia la concentración de cromo en el efluente, mientras que el ancho de la columna no presenta variación significativa<sup>10</sup>

El comportamiento de la adsorción con respecto a las variables se ilustra en las siguientes figuras.

**Figura 2. Ensayos de granulometría para adsorción de cromo.**



**Figura 3. Ensayo de altura de columna para adsorción de cromo.**



Identificada la marmolina como el material que presenta un mejor comportamiento en la adsorción de Cr, se realizó un análisis químico, con el fin de cuantificar sus

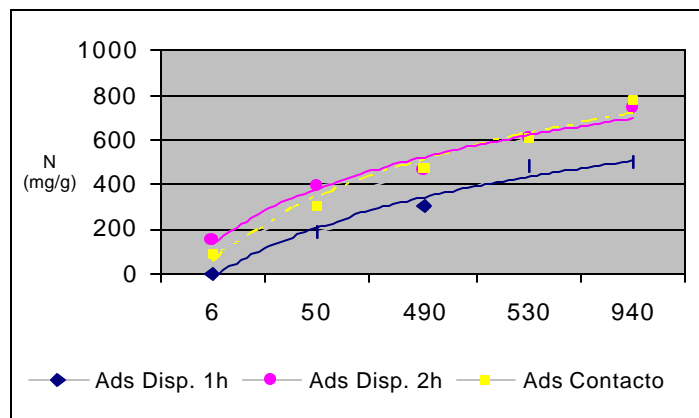
<sup>10</sup> CASTILLO, "Alternativas de Recuperación de cromo de vertimientos de curtiembre", Op.cit., p. 7.

principales componentes. Por DRX se pudo establecer que la muestra después del proceso de adsorción presenta retención de metales, correspondientes al proceso de curtido. Las pruebas físicas arrojaron como resultado una porosidad del 35% y un peso específico de 2.23.

El proceso de adsorción se acomodó al modelo teórico propuesto por Langmuir. La Isoterma de Adsorción de Langmuir se construyó para los procesos de adsorción por dispersión y adsorción por contacto. Con ello se pudo calcular  $N$ ,  $N_{max}$ ,  $K$ ,  $\theta$  y el área superficial del adsorbente, encontrándose que los valores están dentro de lo estipulado para los adsorbentes.

La siguiente figura indica la interacción del adsorbente y el adsorbato estudiados en los sistemas de adsorción por dispersión y adsorción por contacto.

**Figura 4. Isotermas de adsorción de Langmuir para Cromo sobre marmolina.**



### 1.3 TRATAMIENTO TÉRMICO

Este método consiste en calentar una sustancia en un intervalo de temperaturas para provocar su total descomposición. Estos cambios en la estructura del material resultan tanto de cambios físicos (endotérmicos y exotérmicos), como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura. Altamirano<sup>11</sup> resalta, que entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La absorción y la cristalización son generalmente exotérmicos. Las reacciones químicas pueden ser endotérmicas o exotérmicas. Entre las reacciones químicas endotérmicas se

<sup>11</sup> ALTAMIRANO, Lucía. Determinación del CaCO<sub>3</sub> en su variedad calcita. México: Facultad de Química UNAM, 1997. p. 18.



encuentra la deshidratación, la reducción en una atmósfera inerte y la descomposición.

Este método encuentra amplia utilización en la determinación del comportamiento térmico y de la composición de productos naturales y manufacturados, compuestos inorgánicos, tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicas, catalizadores y vidrios.

Es una herramienta poderosa y ampliamente utilizada para obtener información sobre procesos como la desolvatación por fusión, la deshidratación, la oxidación, la reducción, la reducción, la adsorción y las reacciones en estado sólido.

El análisis térmico proporciona una manera más simple y exacta para determinar el punto de fusión, ebullición y descomposición de productos orgánicos, Generalmente los resultados son más consistentes y más reproducibles que los obtenidos con una placa caliente o con un tubo capilar.

Este método se apoya en técnicas analíticas como la DRX y la FRX.

#### **1.4 ESPECIACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS**

Según Carrión<sup>12</sup>, se denominan metales pesados, los metales con densidad mayor o igual a 4 g/ml que tienen efectos nocivos para la salud. Entre ellos se encuentran: arsénico(As), cadmio (Cd), Cromo VI (CrVI), mercurio (Hg), plomo (Pb) y talio (Ta).

Si bien la determinación total del elemento es importante, la información no es suficiente y/o puede ser insuficiente cuando se requiere profundizar para conocer la interacción con el ambiente o la contribución a la absorción, mecanismos de enlace, reactividad y excreción de elementos en organismos vivientes, según afirma Chicón<sup>13</sup>.

La toxicidad y volatilidad de muchos elementos varía significativamente de una especie a otra es por ello importante la identificación de las diferentes especies químicas de un elemento, definidas como una forma específica de un elemento establecido como molécula, complejo, estructura nuclear o estado de oxidación. Dirigiéndose la investigación actual en Química Analítica hacia el desarrollo de metodologías que permitan conocer la distribución de especies definidas de un elemento en un sistema específico (especiación).

---

<sup>12</sup> CARRION, Orlando. Química descriptiva. Medellín : Editorial Bedout, 1980. p. 201.

<sup>13</sup> CHICON, Lams. Especiación de metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicación de lodos digeridos como mejoradores de suelos. Málaga : Universidad de Málaga. Ingeniería ambiental, 2002. p. 132.

Según Chicón, “la especiación proporciona información para definir y evaluar las fuentes de emisión, los mecanismos de liberación y el grado de interacción con los componentes del ambiente”<sup>14</sup>. Tobert afirma, que: “la especiación puede proporcionar conocimientos sobre la absorción, distribución, reactividad de sitios de enlace, biodisponibilidad, toxicidad y excreción de elementos”<sup>15</sup>.

En los últimos años ha venido creciendo el interés por el análisis de especiación en el campo biomédico en lo concerniente a los elementos traza debido a diferencias de toxicidad y esencialidad de los elementos que se atribuyen a las especies químicas o fisicoquímicas, en particular si difieren en estados de oxidación, naturaleza órgano metálica o asociación molecular.

En el caso particular del cromo, éste en estado trivalente se considera un elemento esencial en el metabolismo de la glucosa, lípidos y proteínas en los vertebrados, mientras que los compuestos de cromo hexavalente son potencialmente cancerígenos, así lo afirma Córdoba<sup>16</sup>. Los elementos mas especiados son el As y el Hg, seguidos por Cr, Se, Pb y Cd.

Con el propósito de determinar técnicas de especiación de metales se han diseñado métodos, dependiendo de la matriz con la cual se trabaje, un ejemplo de esto, son los trabajos de Sanders<sup>17</sup>, Hernández<sup>18</sup>, Pellarano<sup>19</sup>, entre otros.

El trabajo reportado por Hernández<sup>20</sup> es el de mayor interés, por cuanto propone la técnica de extracción química secuencial, aplicada extensamente en estudios medioambientales, aunque su capacidad de separar metales pesados o definir fracciones geoquímicamente no es perfecto, pero es útil para entender el comportamiento químico y biodisponibilidad de metales en los sedimentos.

El mismo autor, señala que “las diferentes especies de metales tienen un comportamiento distinto con respecto a la removilización y la biodisponibilidad. La fracción de metal más móvil es la “adsorbida como ion intercambiable” lo que

---

<sup>14</sup> Ibid., p. 150.

<sup>15</sup> TOUBERT Robert. Especiación de metales en sedimentos. México : UNAM. Facultad de Química, 1997. p. 20

<sup>16</sup> CORDOBA, Op.cit., p. 58

<sup>17</sup> SANDERS, Eduard. Especiación de Fe en soluciones acuosas. México: UNAM. 2002. p. 17

<sup>18</sup> HERNANDEZ, Gerardo. Especiación de metales pesados en sedimentos. México: UNAN. Facultad de Química. 1998. p. 15.

<sup>19</sup> PELLARANO, Ricardo. Métodos de especiación de metales. México: UNAM. Facultad de Química. 1999. p.3.

<sup>20</sup> HERNÁNDEZ, Op.cit., p. 15.

representa un riesgo de contaminación debido a la liberación de metales a las aguas bajo condiciones naturales”<sup>21</sup>.

Una de las principales metodologías de extracción química secuencial fue desarrollada por Tessier<sup>22</sup> y ésta ha venido sirviendo de base para el desarrollo de otros sistemas posteriores de especiación como los métodos de Forstner, Salomons y Forstner, Meguellati<sup>23</sup> etc.

Entre los diversos procedimientos existentes, los métodos de extracciones selectivas son los que aportan una información más significativa en la determinación de las principales fases acumulativas de metales pesados en los sedimentos. A través de una serie de extracciones químicas sucesivas, que consigue remover los constituyentes más importantes de los sedimentos: iones intercambiables, óxidos de hierro, metales ligados a sales y metales asociados a los minerales del sedimento.

En la mayoría de los esquemas de especiación se pretende separar los metales en cuatro fracciones que son las siguientes:

- **Metales en forma de iones intercambiables.** Estos pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales.
- **Metal asociado a óxidos de hierro.** Los metales presentes en esta fase pasaran al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre bajo condiciones reductoras. Estos óxidos son sustancias de alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anóxicas (valores bajos de potencial redox).
- **Metal ligado a sales.** Estos metales representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de los sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmósfera.
- **Fase residual o litogénica.** Son los metales ligados a los minerales, formando parte de las estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un periodo razonable es ciertamente improbable.

Después de revisar los diversos sistemas de especiación y las distintas fases existentes de metales pesados en sedimentos, se ha observado que todas las extracciones secuenciales tienen prácticamente el mismo procedimiento. La

---

<sup>21</sup> Ibid., p. 16.

<sup>22</sup> TESSIER, Gregory. Técnicas y métodos de especiación de elementos metálicos. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. 2001. p. 8

<sup>23</sup> TOUBERT, Op. Cit. p. 109.

utilización de diversos extractantes y su forma de aplicación hizo que la *Community Bureau of Reference (BCR)* de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992 realizara un estudio para la armonización de las diferentes técnicas empleadas bajo el nombre “Especiación de metales pesados en suelos y sedimentos.

## 1.5 LOS AGENTES QUELANTES

La Quelatación se define como la formación de complejos solubles de iones metálicos en presencia de agentes químicos que normalmente producirían precipitados en soluciones acuosas. Huheey<sup>24</sup> utiliza el mismo término, para describir la solubilización en agua de precipitados de iones metálicos. Los dos procesos son idénticos en el sentido de que el mismo equilibrio se alcanza para el mismo conjunto dado de componentes.

Mankú<sup>25</sup> clasifica los agentes quelatantes disponibles comercialmente como orgánicos o inorgánicos.

Los polifosfatos condensados son los agentes secuestrantes inorgánicos mas ampliamente usados. De los agentes secuestrantes orgánicos, dos grupos son de importancia económica. Ellos son los ácidos Amino-Policarboxílicos tales como el ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA), y los ácidos hidroxí-carboxílicos tales como el ácido Glucónico, el ácido Cítrico y el ácido Tartárico. También se ha introducido una nueva clase de agentes secuestrantes solubles en aceite u oleosolubles.

**1.5.1 Ácidos Aminopolicarboxílicos.** La tendencia de los aminoácidos naturales a combinarse con los iones metálicos ha sido activamente estudiada por muchos años pero ninguno de estos compuestos forma quelatos estables con el Magnesio o con los metales alcalino-térreos. El descubrimiento de que el ácido NitriloTriAcético (NTA) y el Etilendinitrilotetraacético (EDTA), ambos con un estructura alfa- amino, podían combinarse con el Calcio y el Magnesio para formar complejos altamente estables en el rango de pH de 7 a 12 enfocó la atención de muchos investigadores a esta clase de compuestos.

---

<sup>24</sup> HUHEEY, J. Química Inorgánica. México : Editorial Harla, 1983. p. 159.

<sup>25</sup> MANKU, G. Principios de Química Inorgánica. Madrid: Mc Graw Hill. 1983. p.230

Las investigaciones de Pfeiffer<sup>26</sup>, Brintzinger<sup>27</sup> y otros sobre las reacciones del ácido NitriloTriacético y el EDTA con los metales contribuyeron grandemente a la clarificación de la composición química y de las propiedades de los quelatos metálicos aislados. Estos investigadores tuvieron éxito al correlacionar muchas relaciones importantes entre la estructura de estos compuestos y la estabilidad de sus complejos metálicos. Los conceptos básicos desarrollados de este trabajo condujeron al uso extensivo del EDTA en química analítica y suplieron una mas precisa interpretación química y dirección para las aplicaciones prácticas de los agentes secuestrantes.

De los varios ácidos Amino-Policarboxílicos que se han utilizado como agentes secuestrantes, el EDTA es el que tiene las mas amplias aplicaciones.

**1.5.2 Ácidos Hidroxicarboxilicos.** El ácido Glucónico, el ácido Cítrico y el ácido Tartárico son de considerable interés como agentes secuestrantes. Un compuesto relacionado, el ácido sacárico, también ha sido usado en pequeña escala como agente secuestrante en solución alcalina.

El mecanismo mediante el cual los ácidos Hidroxi-Carboxílicos previenen la formación de sales insolubles de los iones metálicos no ha sido completamente clarificado; esto es especialmente válido para los gluconatos metálicos en soluciones alcalinas.

**1.5.3 Estabilidad de los quelatos.** La fuerza de la ligazón entre los iones metálicos y los ligandos ha sido objeto de extensas investigaciones. Las propiedades de los metales tales como número atómico, potencial de ionización, radio iónico, y orbitales-d, han sido usadas para explicar la formación de los quelatos metálicos. También se ha establecido experimentalmente que el orden de estabilidad de los quelatos de los diversos metales es aproximadamente igual para un gran número de agentes acomplejantes y quelatantes.

El equilibrio que gobierna la actividad de dos o mas iones metálicos frente al ligando es complejo. Factores tales como las constantes de estabilidad de los quelatos metálicos, las concentraciones de los iones metálicos y de los ligandos, la naturaleza y la concentración de los electrolitos no competitivos presentes en la solución, el pH, la solubilidad de los hidróxidos metálicos, y otras variables afectan la distribución de la fracción quelatada y no quelatada de los iones metálicos<sup>28</sup>.

---

<sup>26</sup> VOGEL A. Química Analítica cuantitativa. (Técnica y Práctica) Buenos Aires: Editorial Kapelruza. 1969. p. 185.

<sup>27</sup> Ibid., p. 196.

<sup>28</sup> MANKÚ, Op.Cit., p. 108.

**1.5.4 Usos de los Agentes Quelantes.** Entre los principales usos de los agentes quelantes tenemos los siguientes:

- Ablandamiento de agua y Detergencia
- Fabricación de Jabones y Shampoos
- Lavado de Botellas en soluciones alcalinas
- Usos Analíticos
- Separación de Metales
- Tratamiento y Limpieza de Metales
- Electroplateado y grabado del Aluminio
- Descontaminación de Superficies Radioactivas
- Usos Agrícolas
- ***Usos en Industria Alimenticia***
- Usos Fisiológicos y Farmacéuticos
- Industria del Caucho y de los Polímeros
- Industria Textil<sup>29</sup>.

---

<sup>29</sup> HUHEEY. Op Cit. p 159.

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 TOMA Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS**

El proceso de muestreo se realizó semanalmente de manera directa en los fulones donde se concentran los licores de cromo antes de ser vertidos. Las muestras se aciduralon hasta pH 2 con HNO<sub>3</sub> 2 N, según lo reporta el protocolo estandarizado que reporta Clesceri<sup>30</sup>, para la conservación de muestras líquidas que contengan metales pesados.

El ajuste al pH y el almacenamiento en recipientes de polietileno evita pérdidas de metales por adsorción en las paredes del recipiente.

Las muestras se mantienen refrigeradas a 4 °C con el fin de prevenir la alteración de la muestra por descomposición de la materia orgánica o de especies químicas susceptibles a sufrir cambios con las variaciones de luz y temperatura.

### **2.2 PREPARACIÓN DEL MATERIAL ADSORBENTE**

El material adsorbente se obtienen en casas comerciales en granulometría de 0.38 mm (malla 42) conocido comúnmente como arrocillo.

El material se tritura con pistilo de plástico hasta obtener un polvo fino. Se tamiza en malla 100 para obtener un material uniforme.

Para secar el material se calienta en la mufla a 150 °C por tres horas hasta constancia de peso.

El material tamizado y seco será utilizado para el proceso de adsorción.

### **2.3 OBTENCIÓN DEL SISTEMA DE ADSORCIÓN**

Se agregaron 10 g del material a cada erlenmeyer que contenía 50 ml del efluente.

Según el proceso de Adsorción por dispersión, se sometió la mezcla a agitación magnética por 2 horas, según el trabajo de Castillo y Caicedo<sup>31</sup>. Cumplido el tiempo, se dejó reposar por una hora y se decantó la mezcla.

---

<sup>30</sup> CLESCERI, Lenore; GREENBERG, Arnold y TRUSSELL, Rhodes. Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales. Madri : Ediciones Díaz de los Santos, 1992. p. 205.

<sup>31</sup> CASTILLO, Op.cit., p. 9.

El lodo obtenido se calentó a Baño de María hasta completa evaporación del líquido. El material seco, de color verdoso, se homogeniza con pistilo plástico y se tamiza a malla 100.

## 2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO

**2.4.1. Identificación de las Fases.** El polvo verde obtenido en el proceso anterior es el sistema de adsorción cromo – marmolina. Este material es evaluado por Difracción de Rayos X (DRX), a fin de conocer las fases que lo componen.

El tratamiento térmico se realizó en dos partes. La primera llamada Evaluación de temperaturas preliminares y la segunda evaluación de temperaturas intermedias.

**2.4.2. Evaluación de temperaturas preliminares.** Se tomaron como referencia las temperaturas reportadas en la literatura para pérdida de humedad en una calcita y su temperatura de descomposición ( $\text{CaCO}_3$ ), reportada por Vogel<sup>32</sup>.

En esta parte se estudiaron 4 muestras, como se describe en el siguiente cuadro:

**Cuadro 2. Tratamiento Muestras para DRX, Temperaturas preliminares.**

Nº de Muestra	Codificación	Descripción del tratamiento.
Muestra 1	M <sub>1</sub> - DRX	Marmolina comercial en presentación arrocillo, seca, triturada con pistilo plástico, tamizada en malla 100.
Muestra 2	M <sub>2</sub> - DRX	Marmolina donde se ha adsorbido cromo por el proceso de adsorción por dispersión y se ha calentado a Baño de María hasta sequedad (Sistema de Adsorción).
Muestra 3	M <sub>3</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 700 °C.
Muestra 4	M <sub>4</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 800 °C.

Las muestras se tamizaron a malla 100 y fueron enviadas al laboratorio de Química Estructural de la UIS, para que sean realizados los análisis de DRX.

Las pruebas se realizaron en un Difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B, previa preparación de las muestras, para lo cual se tamizó en malla 400 (38µm). Para el montaje de la muestra se utilizó la técnica de llenado lateral, montada en un portamuestra de aluminio.

<sup>32</sup> VOGUEL. Op cit. p. 268.



Las condiciones de medición se especifican a continuación:

Voltaje		40(kV)
Corriente		20(mA)
Rendijas (Slits)	DS	1.0°
	RS	0.3mm
	SS	1.0°
Velocidad de Barrido		3°/min
<b>Muestreo</b>		<b>0.02°</b>
Rango de Medición		2-70°
Radiación		CuK $\alpha$
Monocromador		Grafito

La identificación cualitativa de las fases presentes en las muestras, se realizó mediante comparación de las reflexiones del perfil observado con las reflexiones de los perfiles de difracción reportados en la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD), Sets 1 -51.

**2.4.3 Evaluación de Temperaturas intermedias.** Con base en los resultados obtenidos en la evaluación de temperaturas iniciales, se seleccionaron nuevas temperaturas de calcinación de las muestras, como se indica en la siguiente Cuadro

**Cuadro 3. Tratamiento Muestras para DRX, Temperaturas Intermedias**

Nº de Muestra	Codificación	Descripción del tratamiento.
Muestra 5	M <sub>5</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 300 °C.
Muestra 5	M <sub>6</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 500 °C.
Muestra 7	M <sub>7</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 850 °C.
Muestra 8	M <sub>8</sub> - DRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 975 °C.

El proceso de preparación para el envío, la preparación de las muestras para la medición, las condiciones de medición de la muestra y el análisis de identificación cuantitativo de las fases fue el mismo que el descrito para la Evaluación preliminar de Temperaturas.

## 2.5 CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS

La Difracción de Rayos X nos indica que nuestro sistema de adsorción presenta diferentes metales en su composición. Una técnica sensible y confiable para la cuantificación es la Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Se seleccionaron las temperaturas donde se observaba la presencia de los metales y se sometieron a calcinación como lo indica la Cuadro 5.

### Cuadro 4. Tratamiento Térmico para la cuantificación por FRX

Nº de Muestra	Codificación	Descripción del tratamiento.
Muestra 1	M <sub>1</sub> - FRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 100 °C.
Muestra 2	M <sub>2</sub> - FRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 500 °C.
Muestra 3	M <sub>3</sub> - FRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 750 °C.
Muestra 4	M <sub>4</sub> - FRX	Sistema de Adsorción calcinado por una hora a 900 °C.

Las muestras se tamizaron en malla 100 y fueron enviadas al Laboratorio de FRX de la Universidad Nacional de Bogotá.

Para la medición, las muestras fueron homegenizadas por agitación y se prepararon en forma de pastilla. Se realizó un análisis con el software semiq, haciendo 8 barridos con el fin de detectar todos los elementos presentes en las muestras, utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PW – 2440 Philips.

Por DRX conocemos que el material adsorbente, presenta variación en su composición, asociada principalmente a la granulometría. Una forma de conocer esta información, es utilizando un análisis por Microscopía de Microsonda Electrónica, una técnica recomendada para la cuantificación de elementos presentes en materiales con esta particularidad

Para este fin se toma una muestra de marmolina pulverizada, donde se ha adsorbido cromo por el procedimiento de adsorción por dispersión. Este material se secó a Baño de María. La muestra se codificó como M ME.

Para el análisis se envió al Laboratorio de Ingeominas – Bogotá.

Una etapa previa a la inspección de la muestra, es la metalización por Cátodo de Au. Posteriormente, se separa por tamizado en tres fases:

- Partículas Gruesas
- Partículas Finas
- Partículas Super finas.

En cada fase se evalúa el porcentaje de elementos presentes en la muestra, se capturan imágenes con el Microscopio Electrónico y se toman los espectros.

## 2.6 EXTRACCIÓN QUÍMICA SUCESIVA DE METALES

Para este punto se siguió el proceso propuesto por Hernández<sup>33</sup> para extracción química sucesiva de metales en sedimentos. El proceso implica la extracción de las fracciones de metales en 4 etapas, en la primera se extraen los iones intercambiables, en la segunda los metales asociados a óxidos de hierro, la tercera los elementos ligados a sales y en la cuarta los elementos unidos a la estructura cristalina del material.

La presencia de los metales en los extractos se cuantificó por fluorescencia de rayos x, en el laboratorio de la Universidad Nacional.

Para este efecto los extractos se homogenizaron y se montaron en el portamuestras para líquidos con película de myllar. Para identificación de los elementos el equipo hace una sustracción de la concentración de los elementos presentes en la película.

## 2.7 FORMACIÓN DE COMPLEJOS

**2.7.1 Formación del complejo Fe(Fen)<sub>3</sub>.** Se preparó una solución 0.082 M de Fe, a partir de una muestra de marmolina donde se ha adsorbido cromo (el porcentaje en peso de Fe en la muestra se cuantificó previamente).

Por el método calorimétrico se preparó el complejo Fe(Fen)<sub>3</sub>. Para ello se ajusta el espectro fotómetro UV- VIS Perkin Lambda 11 a una longitud de onda de 510 nm. Se corre como blanco la solución de Fe 0.082 M.

Se tomaron 10 ml de la solución de hierro. A esta solución se añadieron volúmenes de 1 ml de Fenantrolina 0.01 M hasta completar un volumen de 40 ml. En cada adición se midió la absorbancia proporcionada por el equipo.

---

<sup>33</sup> HERNANDEZ, Op Cit. p. 15.

El procedimiento se efectuó por triplicado. Teniendo en cuenta que para que las conclusiones del análisis estadístico sean válidas, el número de muestras mínimas es de tres. De esta manera se garantiza que las muestras estudiadas sean representativas.

**2.7.2 Formación del complejo Cr(Difen).** Se preparó una solución 0.0396, de la cual se tomaron 10 ml. Para la formación del complejo se añadieron volúmenes de 1 ml de 1-5 Difenilcarbazida 0.01 M, hasta completar los 13 ml. La lectura de la absorbancia se llevo a cabo a una longitud de onda de 540 nm. Se realizaron 3 réplicas del procedimiento.

**2.7.3 Obtención de la curva de titulación con EDTA para Fe.** Para la obtención de la curva de titulación se tomaron 100 ml de solución de Fe 0.0395 M. Para estabilizar el pH se agregó 20 ml de solución Buffer, para pH 2, pH 3; pH4; pH 5 y pH 7.

Se mezclaron cantidades iguales de metal y ligando y se hizo un barrido de 200 nm hasta 900 nm, determinando que la longitud de onda máxima es de 275 nm, para este complejo. En esta longitud de onda, se tomaron los valores de absorbancia en la formación del complejo.

Para este fin se añadió EDTA 0.01 M en volúmenes de 0.5 ml hasta completar de 6 ml. En cada adición se hizo la lectura de la absorbancia registrada por el equipo.

Para los cálculos de fracción molar de EDTA se utilizaron las concentraciones de las soluciones empleadas. Para calcular pFe se utilizaron los valores de la constante de formación de Fe - EDTA reportadas por la literatura, así como los valores de las concentraciones relativas dependientes del pH ( $\alpha_4$ ).

El procedimiento se realizó por triplicado, por las razones mencionadas anteriormente.

**2.7.4 Obtención de la curva de titulación con Ácido Tartárico para Cr.** Se empleó una alícuota de 100 ml de una solución de Cromo 0.036 M.

Se utilizaron soluciones Buffer de pH 2, pH 3, pH4, pH5, pH7 y pH 10 para estabilizar este parámetro.

Se realizó una mezcla con cantidades equimolares de Metal y ligando, se hizo un barrido de 200 nm a 900 nm, determinando que 375 nm es la longitud de onda de máxima absorción del complejo.

Como agente quelante se utilizó Ácido Tartárico 0.01M. Este se agregó en volúmenes de 0.5 ml hasta completar volúmenes de 6.5 ml. Y se registraron las diferentes absorbancias a la longitud de onda determinada anteriormente.

El ensayo se practico tres veces en cada pH.

Para calcular la constante de estabilidad del complejo se midieron dos absorbancias, la primera al mezclar cantidades iguales de metal y ligando. La segunda al añadir exceso de ligando al metal.

Para calcular las constantes de concentración relativas, se tomaron los valores de las constantes de disociación ácida reportadas por la literatura para el ácido tartárico.

## **2.8 PROCESO DE ACERCAMIENTO AL SECTOR DEL CUERO EN PASTO.**

El diseño metodológico puesto en marcha contiene las siguientes secuencias:

En primer lugar se destaca la importancia del estudio al reconocimiento de las bondades de la pequeña industria del cuero en la ciudad de Pasto.

Posteriormente con los argumentos de la observación de campo, charlas con las personas relacionadas con el trabajo de curtido de cuero, se detectan una serie de factores que inciden en el desarrollo de la pequeña industria del cuero.

Una vez identificados factores como técnica de curtido empleada, utilidades y costos, disposición para disminuir los niveles de contaminación. Estos se evalúan y analizan mediante el desarrollo de la siguiente encuesta.

El método utilizado para el desarrollo de la encuesta dirigida a los curtidores de la ciudad de Pasto es el analítico – descriptivo. (Ver Anexo A).

### 3. RESULTADOS

Se desarrollaron tres métodos para la identificación de la especie Química del Cromo en el sistema de adsorción Cromo – Marmolina.

Estos son:

- Tratamiento Térmico.
- Extracción Química Sucesiva de los Metales
- Formación de Complejos

#### 3.1. TRATAMIENTO TÉRMICO

Mediante análisis de Difracción de Rayos X (DRX), se identificaron las fases que componen la marmolina comercial objeto de estudio.

Las muestras se identifican según el Cuadro 3 y Cuadro 4

**3.1.1. Evaluación de temperaturas preliminares.** A continuación se presentan los difractogramas obtenidos para la marmolina comercial donde se ha adsorbido cromo, en temperaturas preliminares, teniendo en cuenta para ello las temperaturas donde se efectúan las pérdidas por humedad y la descomposición del Carbonato de Calcio, principal componente del material estudiado.

Posteriormente se indican en Cuadros la presencia de las fases identificadas en cada una de las muestras analizadas por Difracción de Rayos X.

Figura 5. Difractograma M<sub>1</sub>, marmolina sin tratamiento.

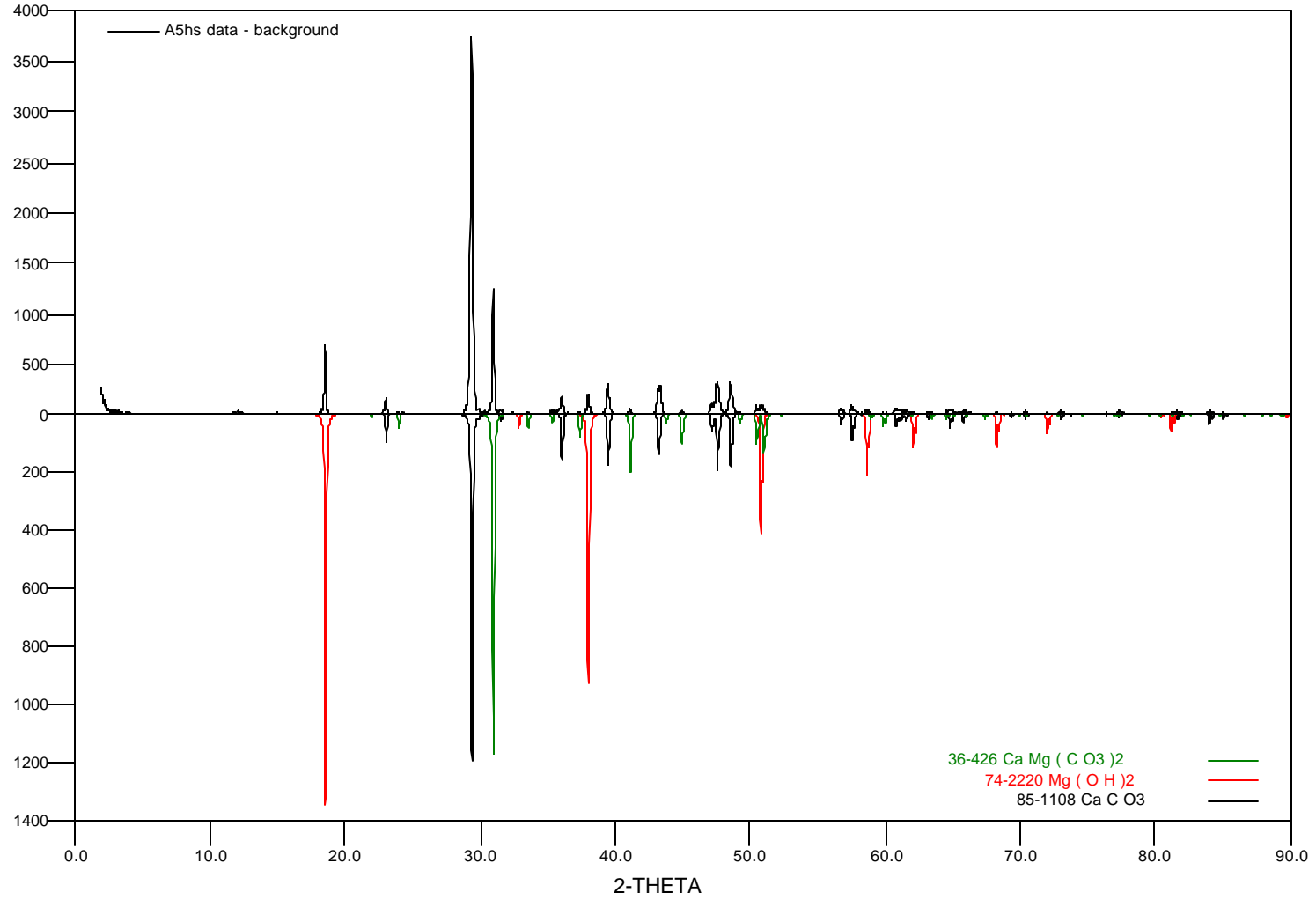


Figura 6. Difractograma M<sub>2</sub> marmolina-cromo adsorbido sin tratamiento térmico

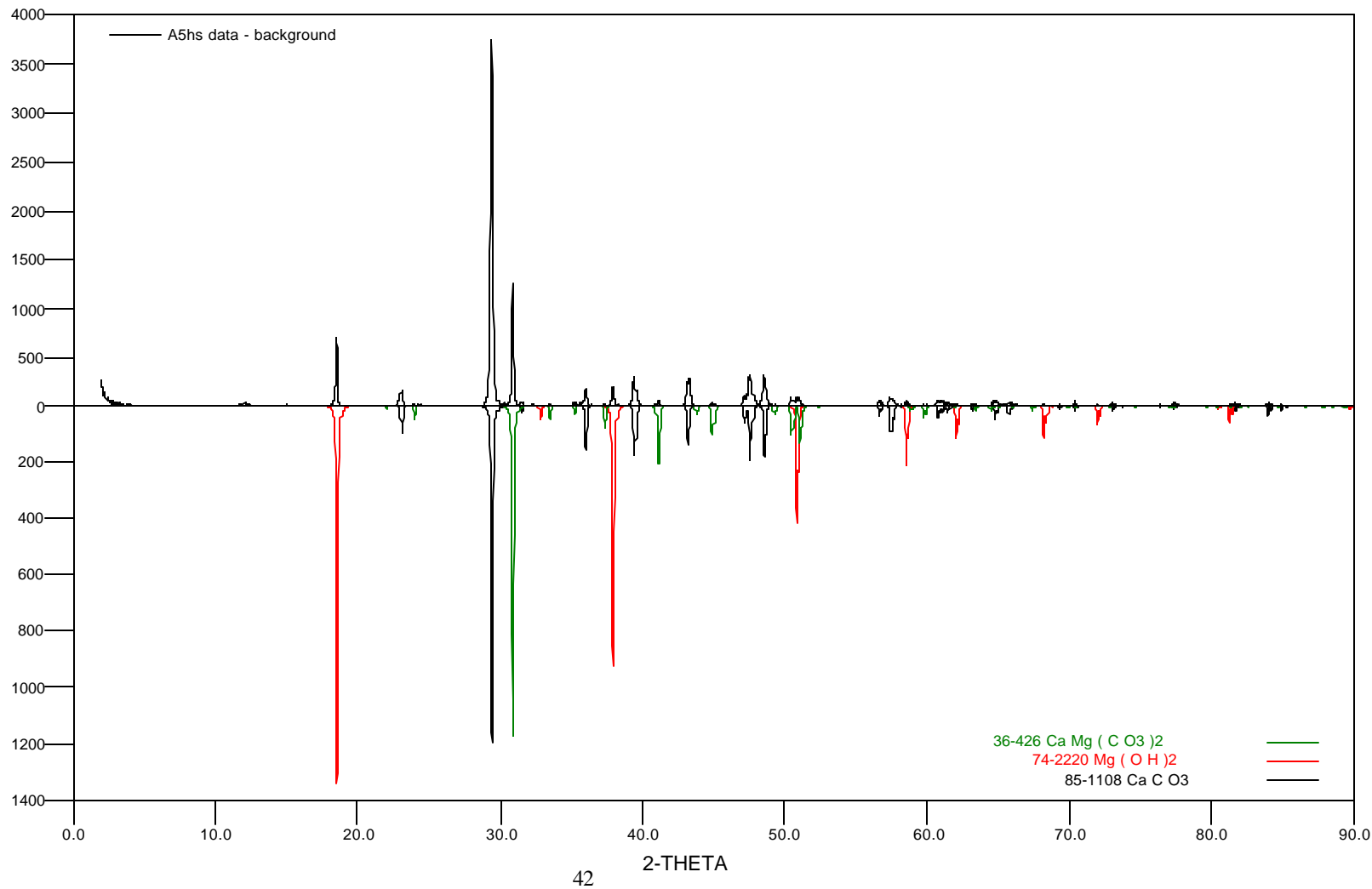




Figura 7. Difractograma M<sub>3</sub> marmolina - cromo calcinada a 700 °C por 1 hora.

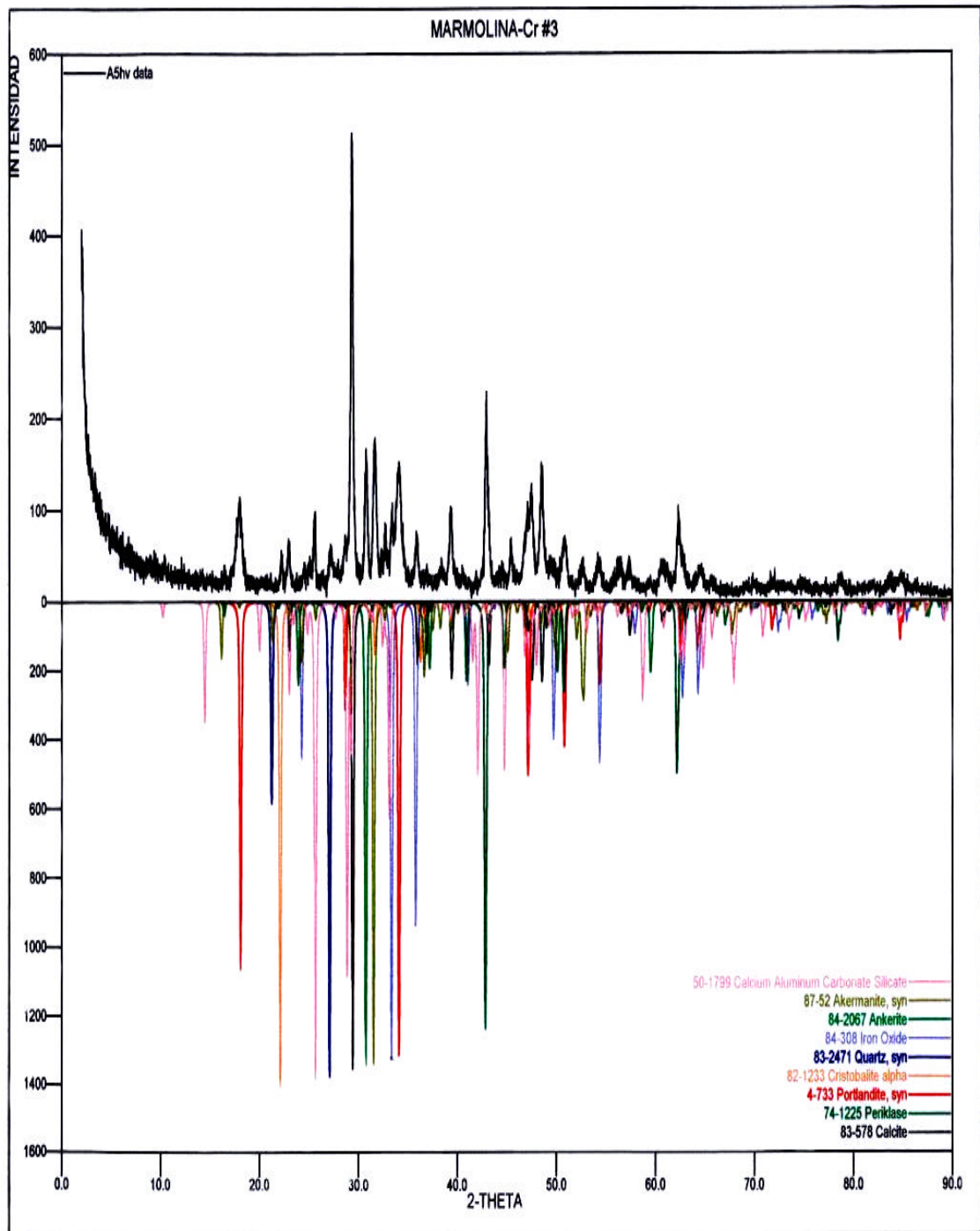
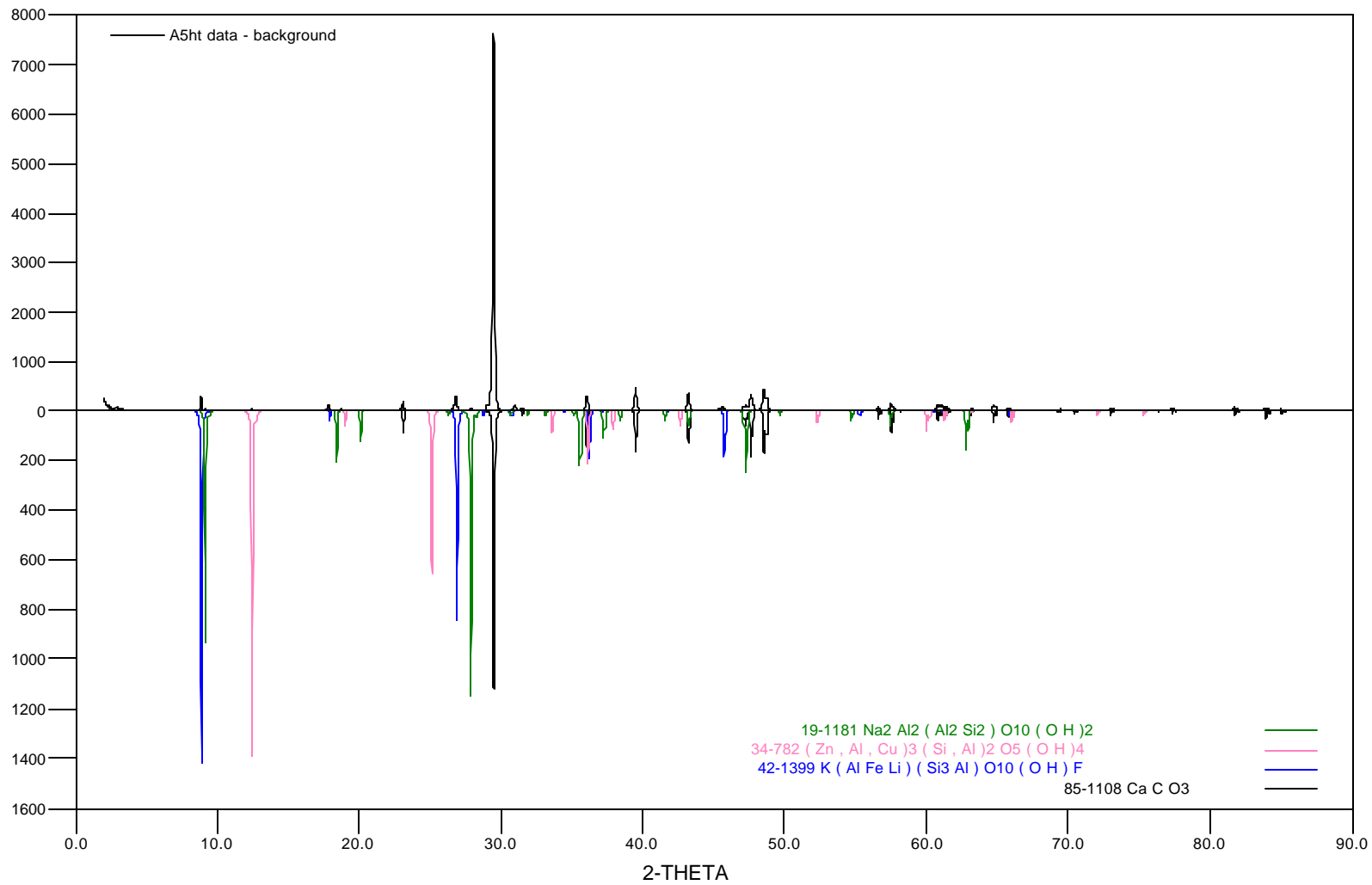


Figura 8. Difractograma M<sub>4</sub> marmolina – cromo calcinada a 800 °C por 1 hora.



**3.1.2 Evaluación de temperaturas intermedias.** Los difractogramas obtenidos en esta parte se muestran a continuación:

**Figura 9. Difractograma M<sub>5</sub>, marmolina – cromo calcinada a 300 °C**

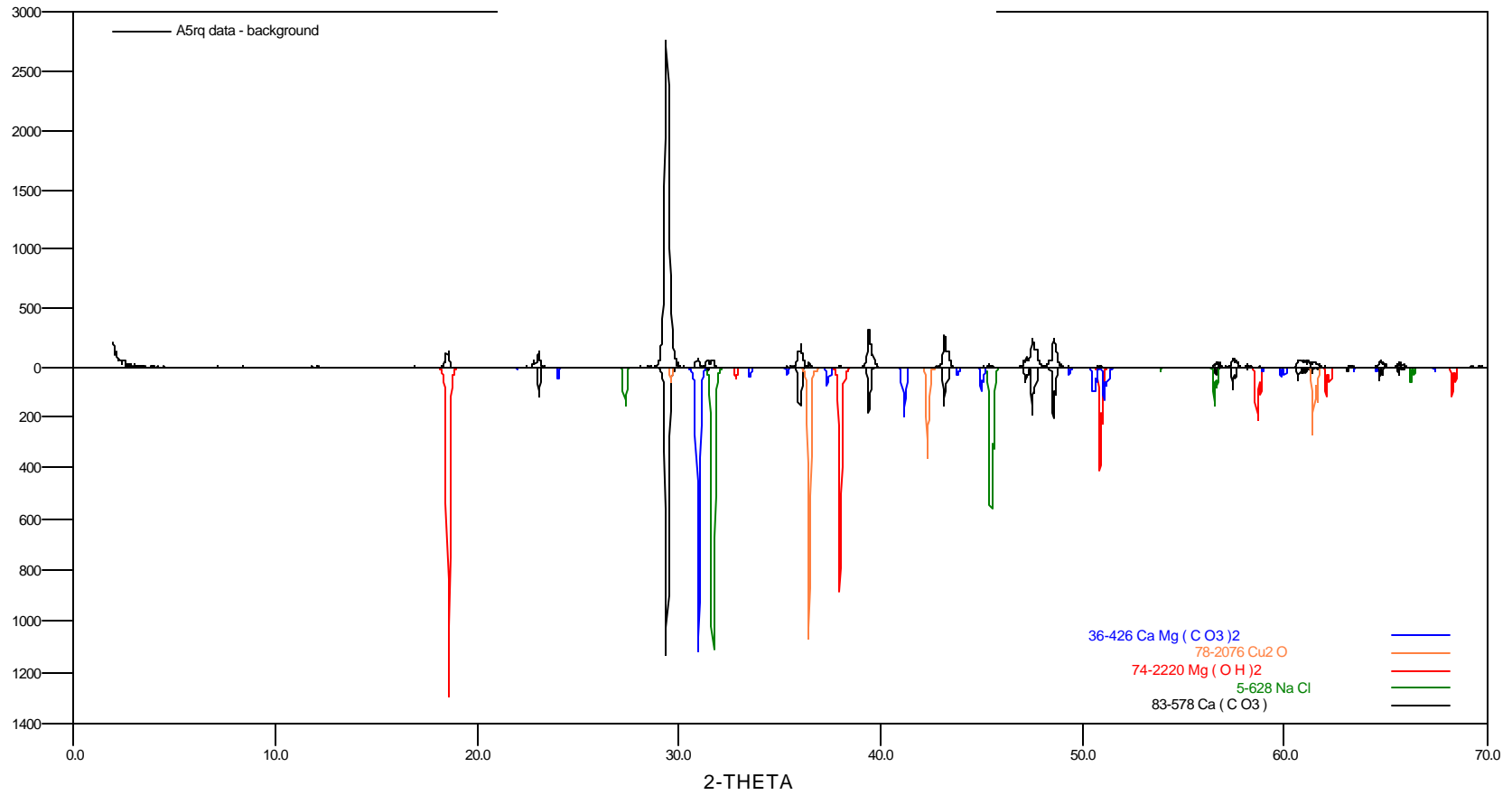


Figura 10. Difractograma M<sub>6</sub>, marmolina – cromo calcinada a 500 °C

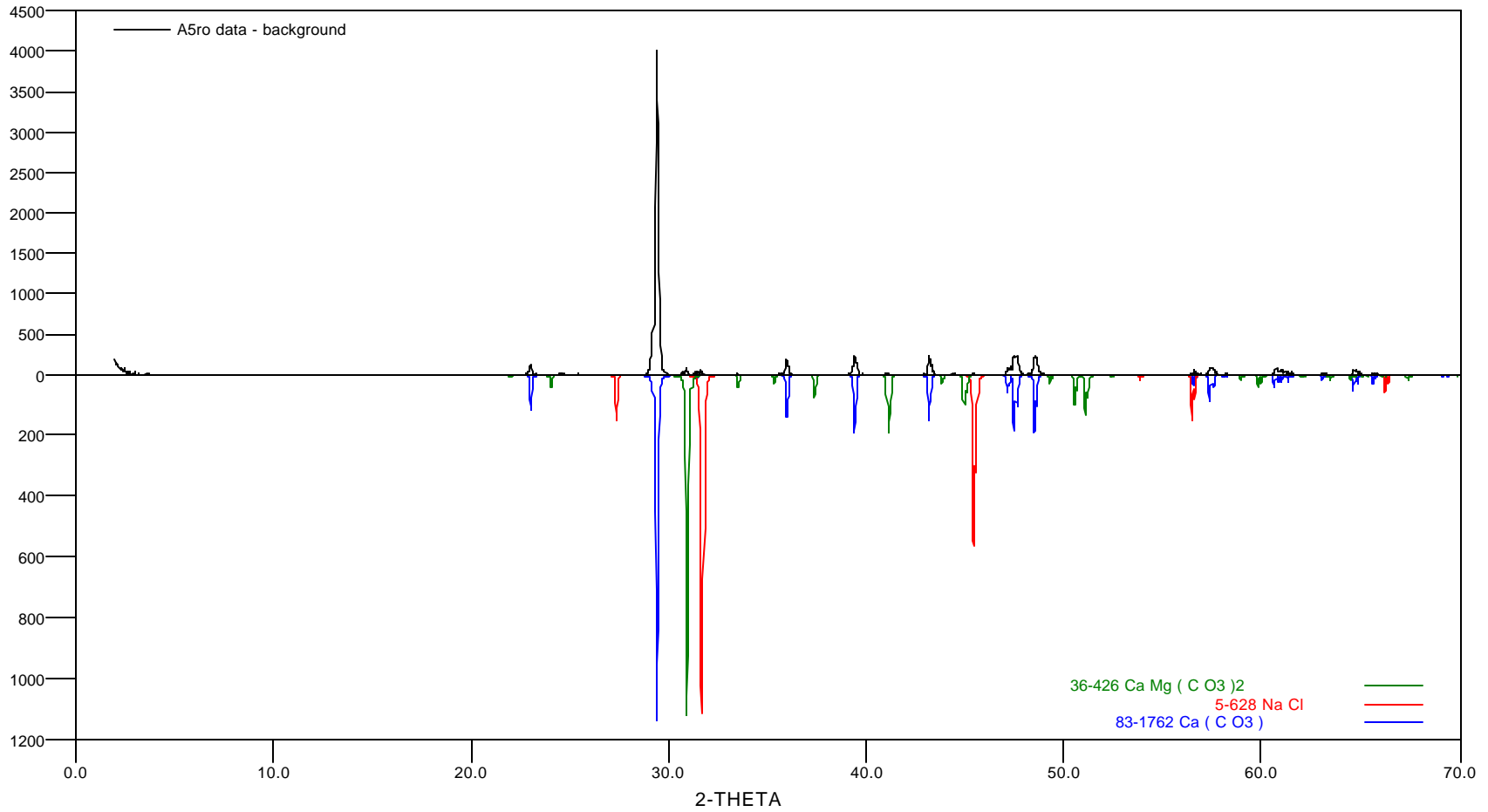


Figura 11. Difractograma M<sub>7</sub>, marmolina – cromo calcinada a 850 °C

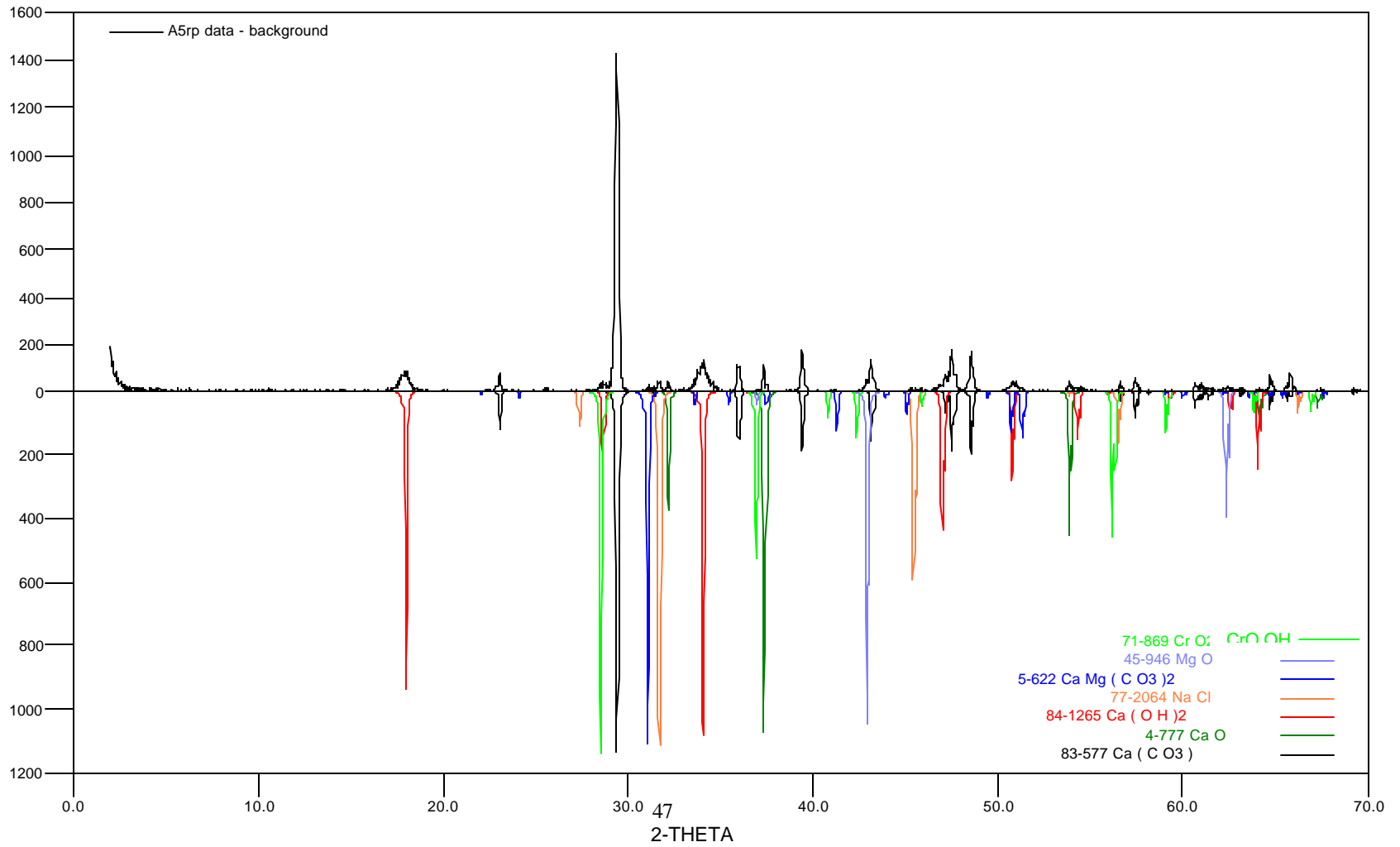
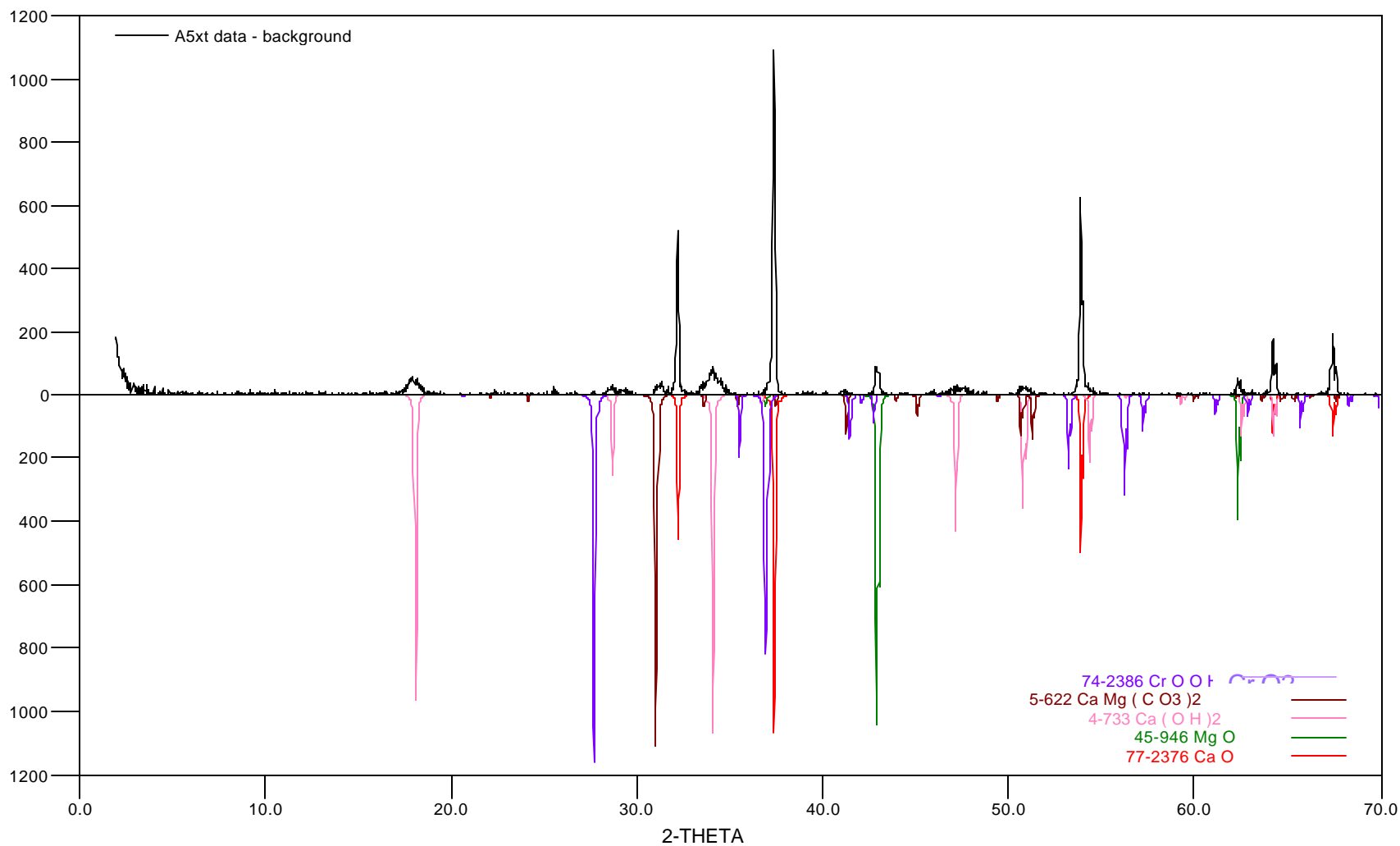


Figura 12. Difractograma M<sub>8</sub>, marmolina – cromo calcinada a 975 °C



La presencia de las fases en cada muestra, se resume en los siguientes Cuadros.

**Cuadro 5. Fases presentes en M<sub>1</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(85 – 1108)	Carbonato de Calcio
Mg(OH) <sub>2</sub>	(74 – 2220)	Brucita
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(36 – 426)	Dolomita

**Cuadro 6. Fases presentes en M<sub>2</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(85 – 1108)	Carbonato de Calcio
Mg(OH) <sub>2</sub>	(74 – 2220)	Brucita
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(36 – 426)	Dolomita

**Cuadro 7. Fases presentes en M<sub>3</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(83 – 578)	Calcita
MgO	(74 – 1225)	Periklasa
Ca(OH) <sub>2</sub>	(4 – 733)	Portlandita
SiO <sub>2</sub>	(82 – 1233)	Cristobalita alfa
SiO <sub>2</sub>	(83 – 2471)	Cuarzo
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(84 – 308)	Oxido de Hierro
CaMg <sub>0.27</sub> Fe <sub>0.73</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(84 – 2067)	Ankerita
Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	(87 – 52)	Akermanita
Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> CO <sub>3</sub>	(50 – 1799)	Carbonato silicato de Calcio y Aluminio.

**Cuadro 8. Fases presentes en M<sub>4</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(83 – 1108)	Carbonato de Calcio
K(AlFeLi)(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH)F	(74 – 1225)	Periklasa
(Zn,Al,Cu) <sub>3</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	(4 – 733)	Portlandita
Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	(82 – 1233)	Cristobalita alfa

**Cuadro 9. Fases presentes en M<sub>5</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(83 – 578)	Calcita
NaCl	(5 – 68)	Cloruro de Sodio
Mg(OH) <sub>2</sub>	(74 – 2220)	Brucita
Cu <sub>2</sub> O	(78 – 2076)	Óxido de Cobre
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(36 – 426)	Dolomita

**Cuadro 10. Fases presentes en M<sub>6</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(83 – 578)	Calcita
NaCl	(5 – 68)	Cloruro de Sodio

**Cuadro 11. Fases presentes en M<sub>7</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaCO <sub>3</sub>	(77-2376)	Calcita
Ca(OH) <sub>2</sub>	(4-733)	Portlandita
MgO	(45-946)	Periklasa
Cr(O OH)	(74 -2386)	Guyanaita
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(5-622)	Dolomita

**Cuadro 12. Fases presentes en M<sub>8</sub>**

Fase	Tarjeta PDF-2	Nombre
CaO	(83 – 578)	Lima
CaO	(4 – 77)	Oxido de Calcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	(84 - 1265)	Portlandita
NaCl	(5 – 68)	Cloruro de Sodio
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(36 – 426)	Dolomita
MgO	(74 – 1225)	Periklasa
CrO <sub>2</sub>	(71 -869)	Oxido de Cromo

### 3.2 CUANTIFICACIÓN DE LOS ELEMENTOS.

**3.2.1 Cuantificación de elementos mediante técnica de FRX.** Por medio de la Técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se cuantificaron los elementos presentes en las muestras.

Las muestras tamizadas en malla 100 se homogenizaron por agitación y se prepararon en forma de pastilla, para ser leídas.



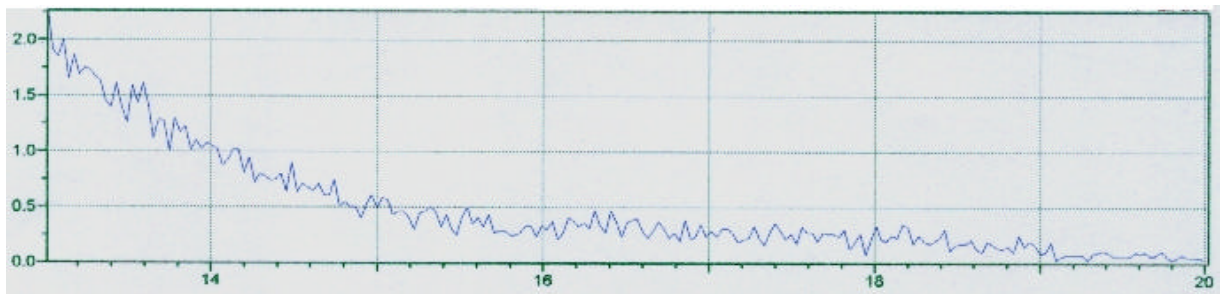
El siguiente Cuadro, nos indica las concentraciones de cada uno.

**Cuadro 13. Cuantificación de elementos por FRX**

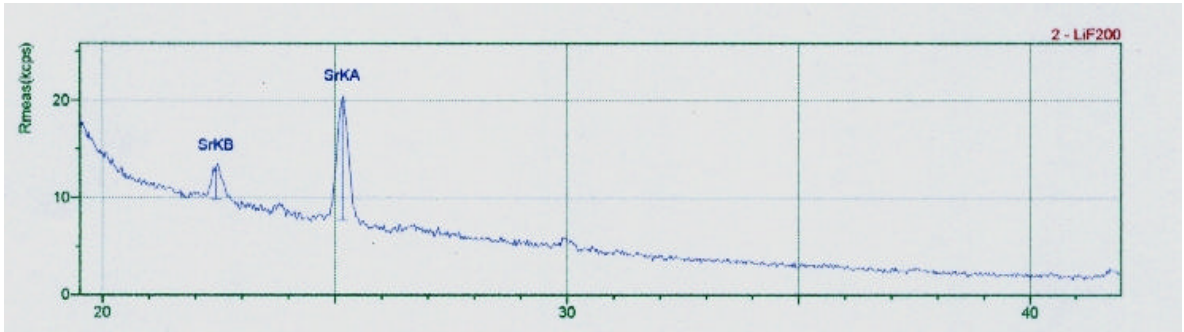
Elemento	Marmolina – Cr 100 ° C (%)	Marmolina – Cr 500 ° C (%)	Marmolina – Cr 750 ° C (%)	Marmolina – Cr 900 ° C (%)
Al	0.6865	0.3693	0.1174	0.1281
Ca	42.92	57.48	71.53	73.06
Cl	3.991	0.7463	0.0229	0.3071
Cr	5.352	2.182	2.035	1.834
Cu	0.0119	0.0914	0	0.0128
Fe	0.8652	0.6239	0.2217	0.2193
K	0.2534	0.1050	0.0720	0
Mg	0.5037	0.6588	4.722	5.041
Mn	0	0.0804	0.0540	0.0541
Na	5.138	1.068	0.5990	0.3908
Ni	0.0119	0.0158	0	0.0118
P	0.0525	0.0379	0.0176	0.0135
S	2.481	0.7488	0.6823	0.6257
Si	1.284	0.7386	1.157	1.309
Sr	0.0834	0.1036	0.4323	0.4137
Ti	0.0846	0.0552	0	0
Zn	0.0088	0	0.0105	0.0151

El análisis por esta técnica permitió obtener los siguientes espectros:

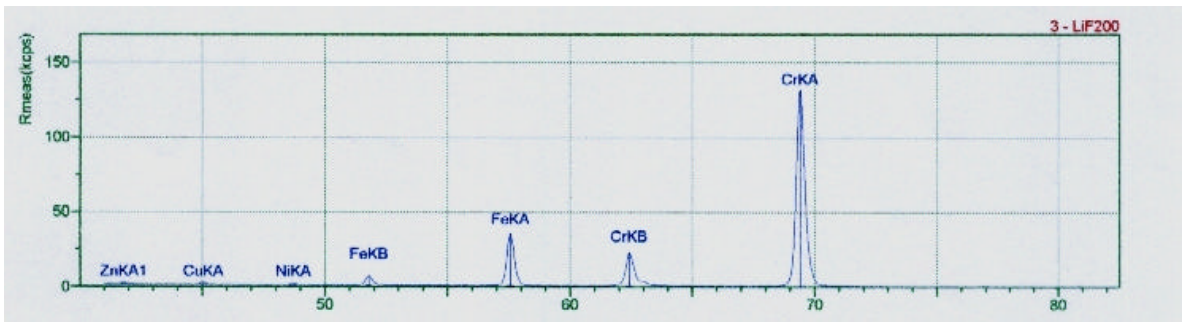
**Figura 13. Barrido por FRX 0 -20 tetha.**



**Figura 14. Espectro de FRX para Sr a 100°C**



**Figura 15. Espectro de FRX para Zn, Cu, Ni, Fe y Cr a 100°C**



**Figura 16. Espectro de FRX para Ca, Ti y K**

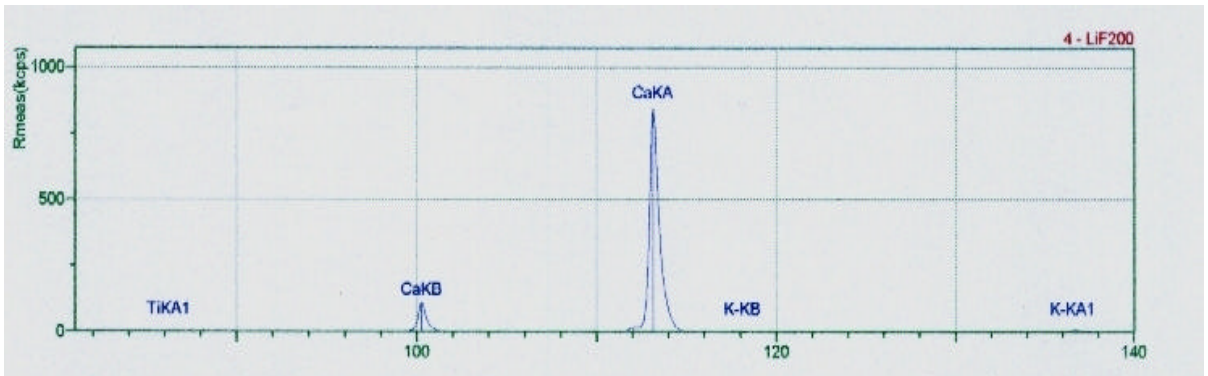


Figura 17. Espectro de FRX para Cl, S

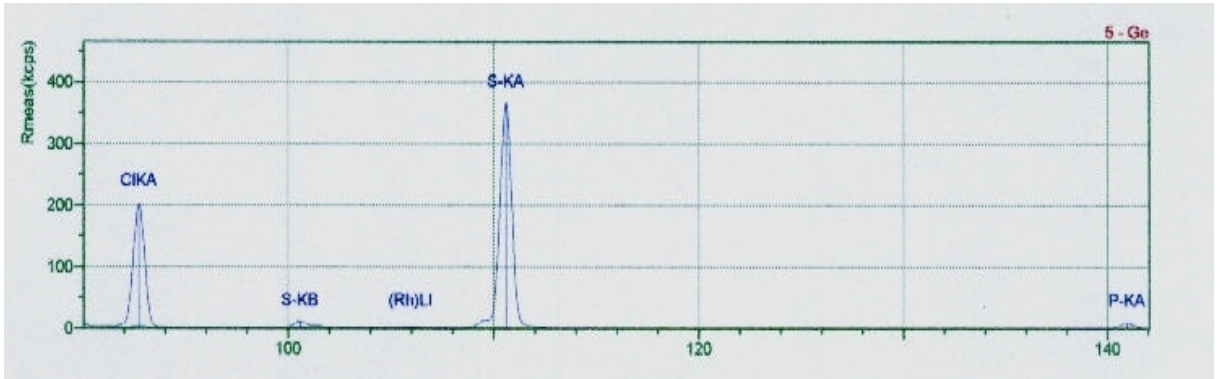


Figura 18. Espectro de FRX para Si

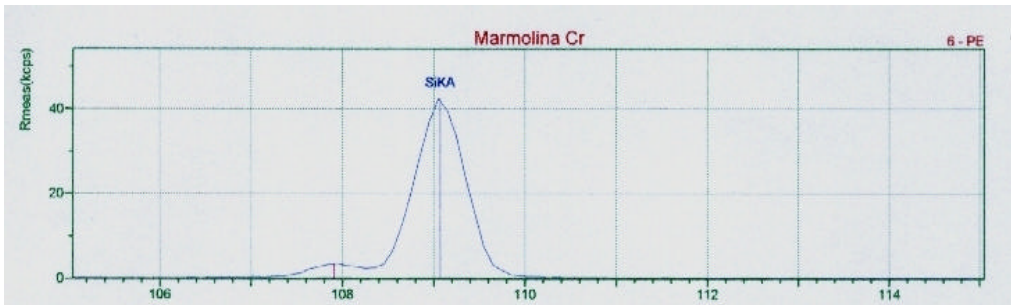
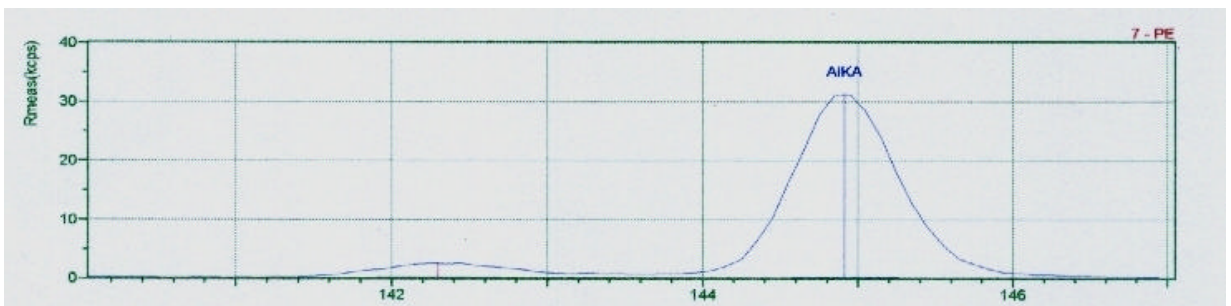
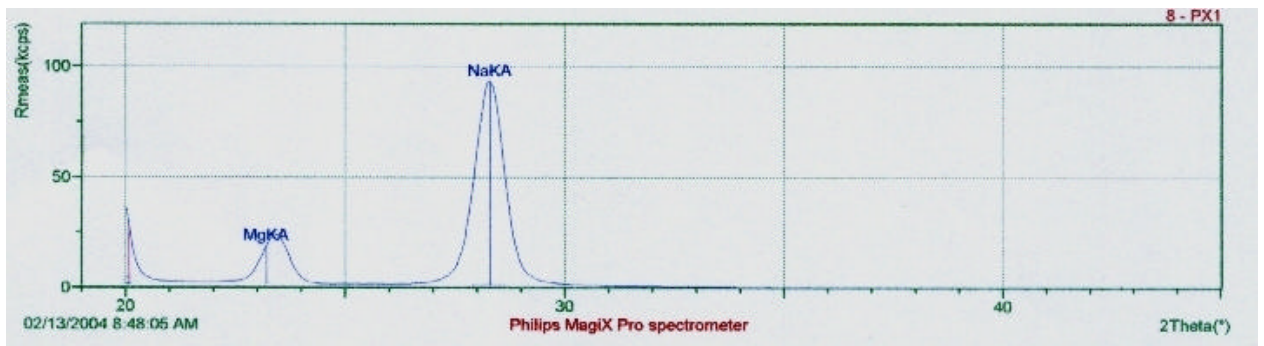


Figura 19. Espectro de FRX para Al

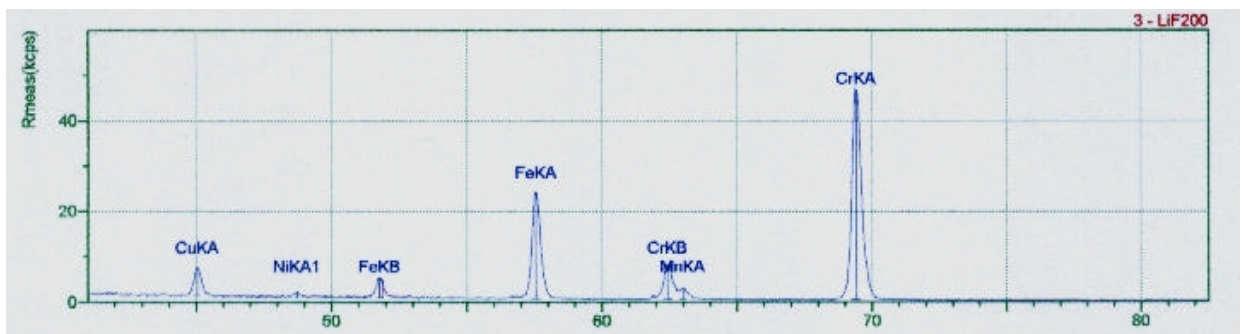


**Figura 20. Espectro de FRX para Mg y Na**

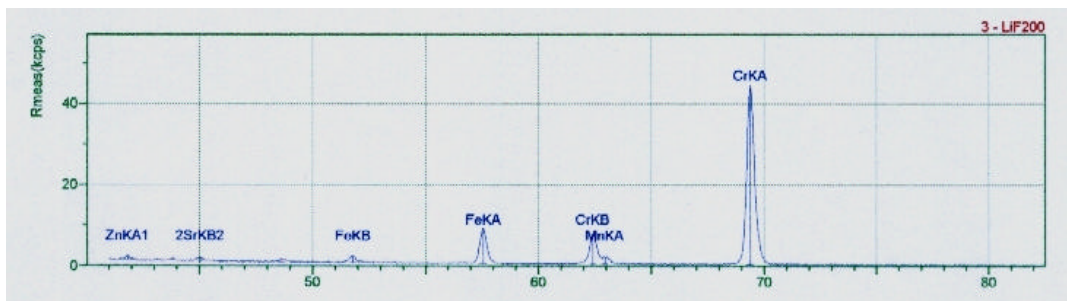


Para las otras temperaturas los barridos son iguales, solo cambia la intensidad de los picos. Como es la fracción de metales la que nos interesa solo se presenta el barrido de 40 a 80 tetha.

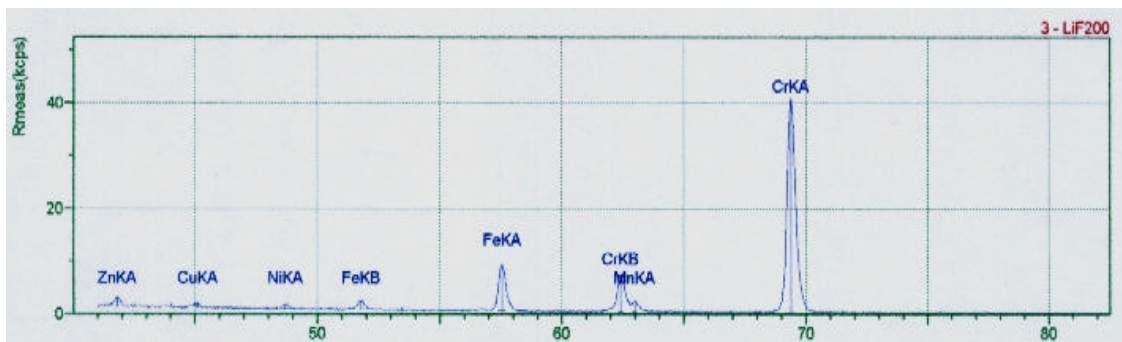
**Figura 21. Espectro de metales a 500°C.**



**Figura 22. Espectro de metales a 750°C**



**Figura 23. Espectro de metales a 900°C**



**3.2.2 Cuantificación de los elementos por Microscopia de microsonda electrónica MME.** Otro método cuantitativo utilizado para la inspección de la muestra fue: Microscopía por Microsonda Electrónica.

Se realizaron tres análisis:

- Partículas Gruesas
- Partículas Finas
- Partículas Superfinas

La cuantificación de cada uno de los análisis indica lo siguiente:

**Cuadro 14. Cuantificación de partículas gruesas de marmolina por MME.**

Elemento	Wt %	At %	Intensidad	Bkgd	% Error
C	11.99	18.77	141.34	1.49	0.85
O	56.59	66.50	312.21	8.13	0.57
Ca	31.41	14.73	667.26	12.22	0.39

**Cuadro 15. Cuantificación de partículas finas de marmolina por MME.**

Elemento	Wt %	At %	Intensidad	Bkgd	% Error
C	10.05	17.24	56.59	1.35	1.35
O	41.93	53.99	227.29	6.07	0.67
Na	8.02	7.18	107.66	10.17	1.01
Mg	0.86	0.72	14.99	10.76	3.39
Al	0.74	0.56	16.06	12.30	3.32
Si	1.06	0.78	26.43	11.03	2.32
S	2.90	1.87	76.06	12.47	1.24
Cl	5.80	3.37	140.51	11.69	0.088
Ca	24.94	12.82	497.05	9.70	0.45
Cr	3.70	1.47	40.80	7.24	1.70

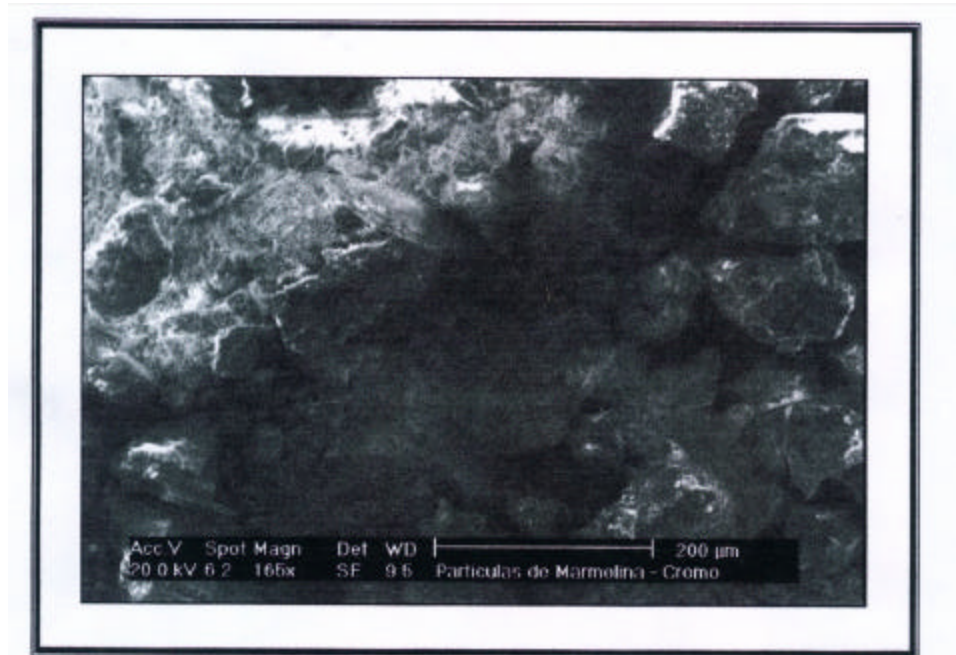
**Cuadro 16. Cuantificación de partículas superfinas de marmolina por MME.**

Elemento	Wt %	At %	Intensidad	Bkgd	% Error
C	9.03	16.57	42.46	1.08	1.55
O	36.39	50.12	161.16	4.27	0.8
Na	6.54	6.27	76.99	7.82	1.2
Al	0.59	0.48	11.76	10.98	4.05
Si	0.52	0.40	11.77	10.51	4.01
S	4.61	3.17	110.78	13.63	1.01
Cl	7.00	4.35	153.3	13.75	0.84
Ca	29.07	15.98	522.97	11.56	0.44
Cr	6.26	2.65	62.02	9.05	1.36



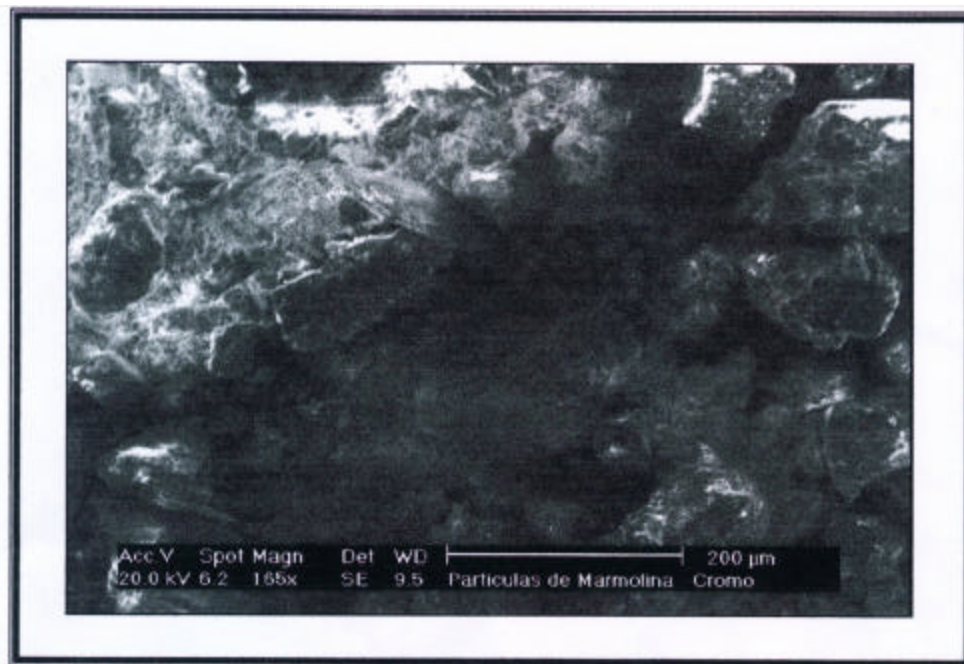
Por microscopía se pudieron obtener las siguientes imágenes.

**Figura 24. Partículas superfinas de marmolina.**



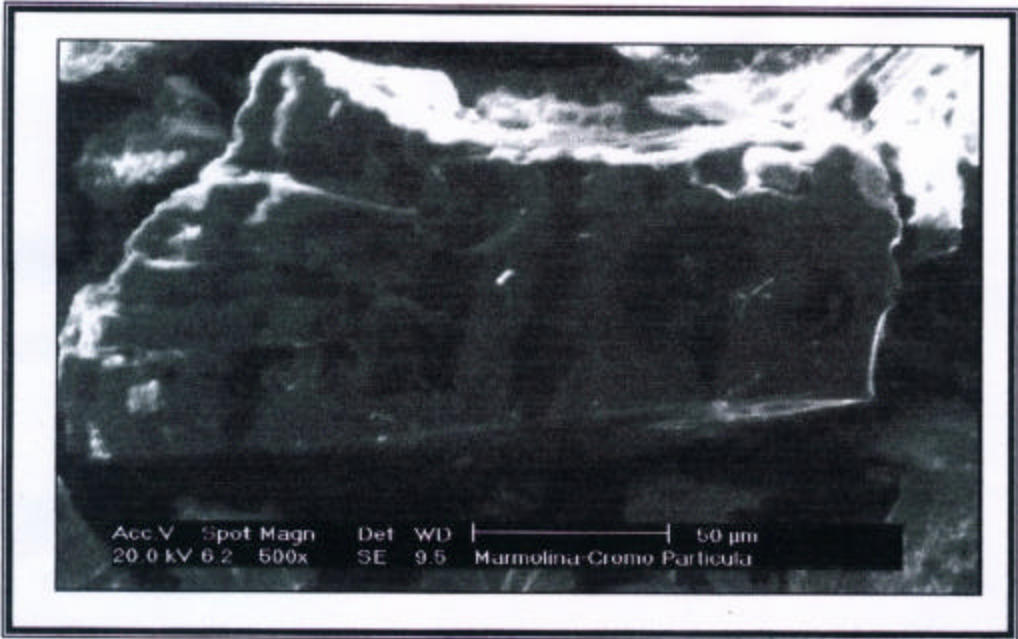
**ANALISIS No. 1 Partículas de Marmolina**

**Figura 25. Partículas finas de marmolina.**



**ANALISIS No. 2 Partículas Finas de Marmolina - Cromo**

Figura 26. Partículas gruesas de marmolina.





La presencia de los elementos cuantificados se hace evidente en los siguientes espectros:

**Figura 27. Espectro para partículas superfinas de marmolina.**

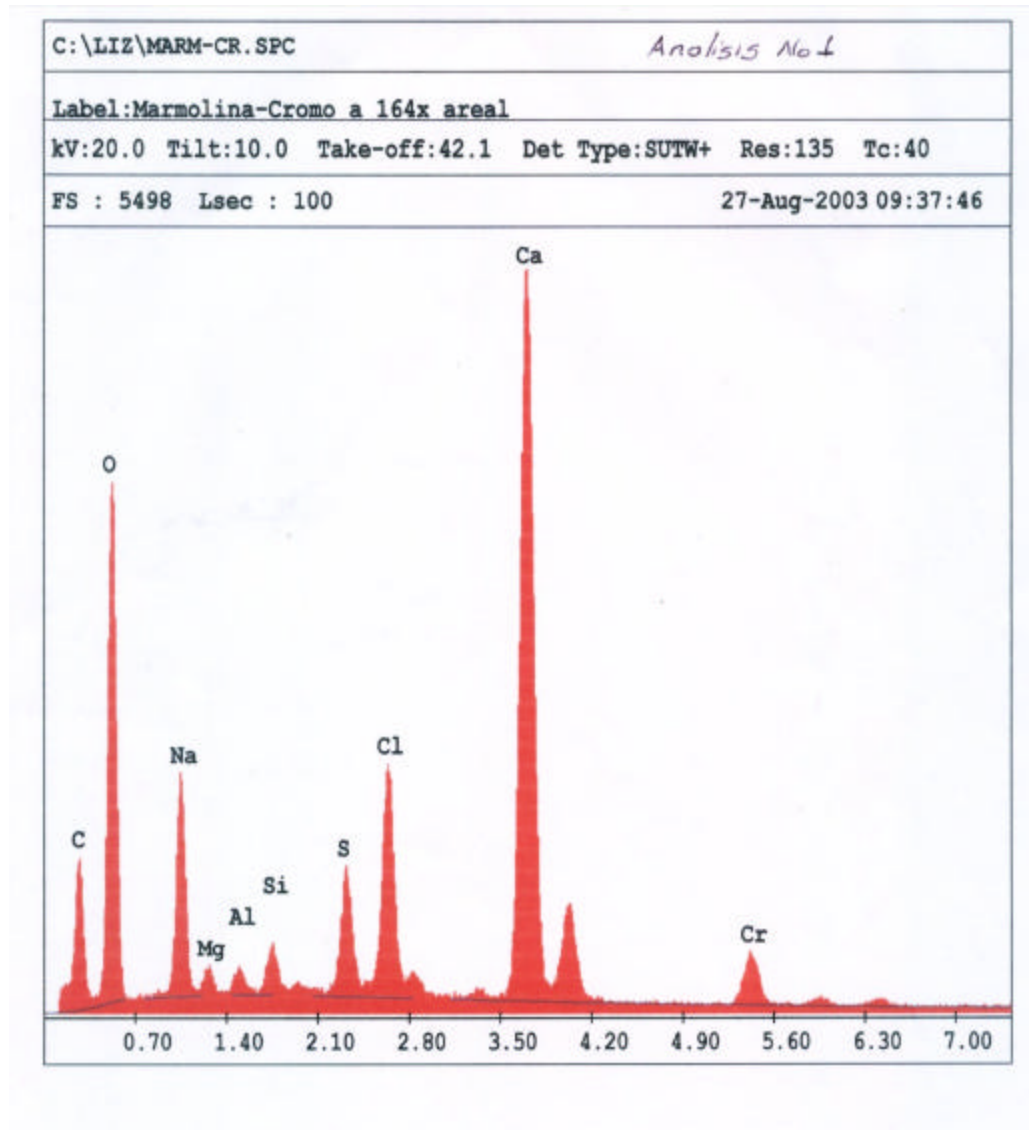


Figura 28. Espectro para partículas finas de marmolina.

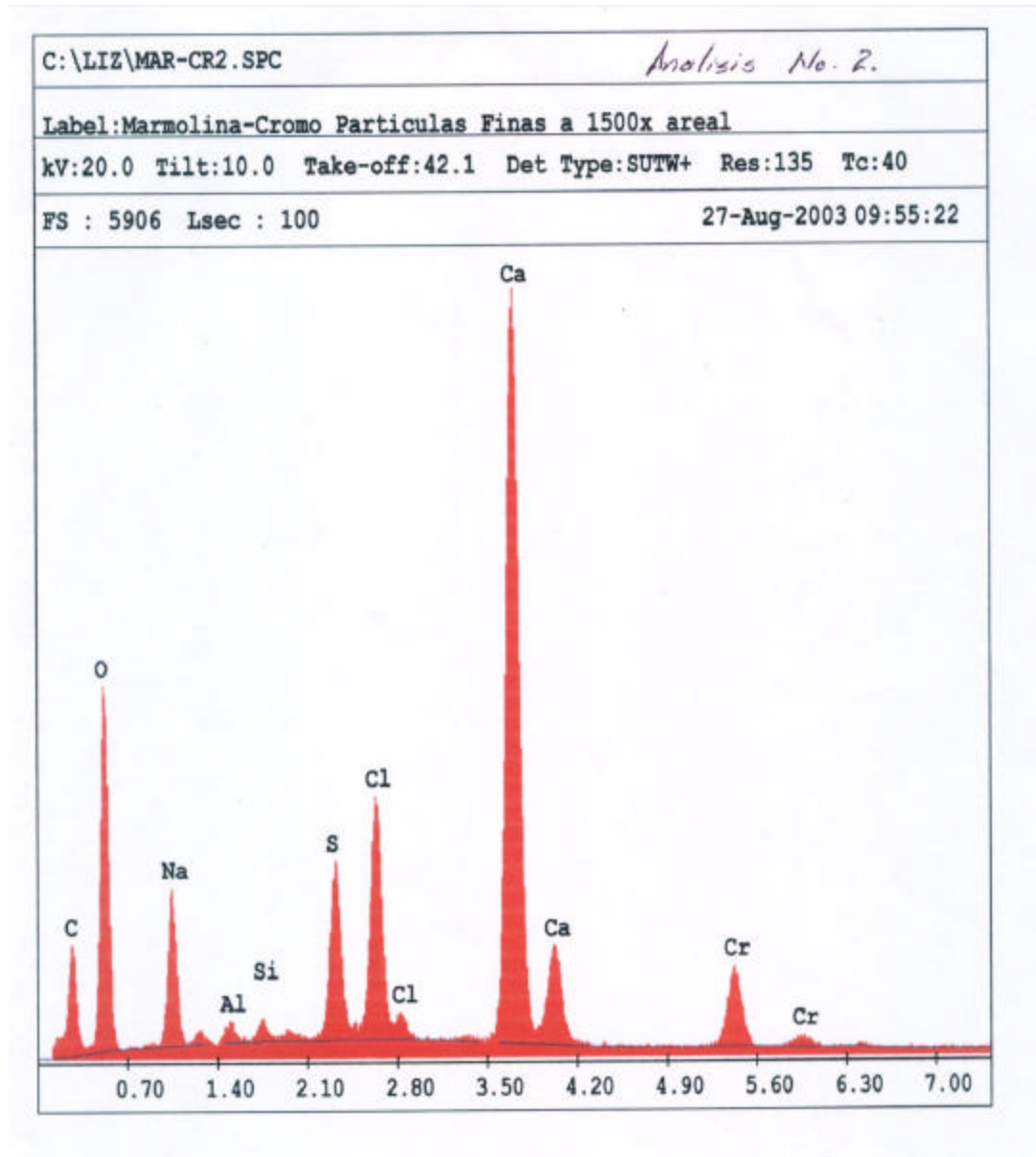
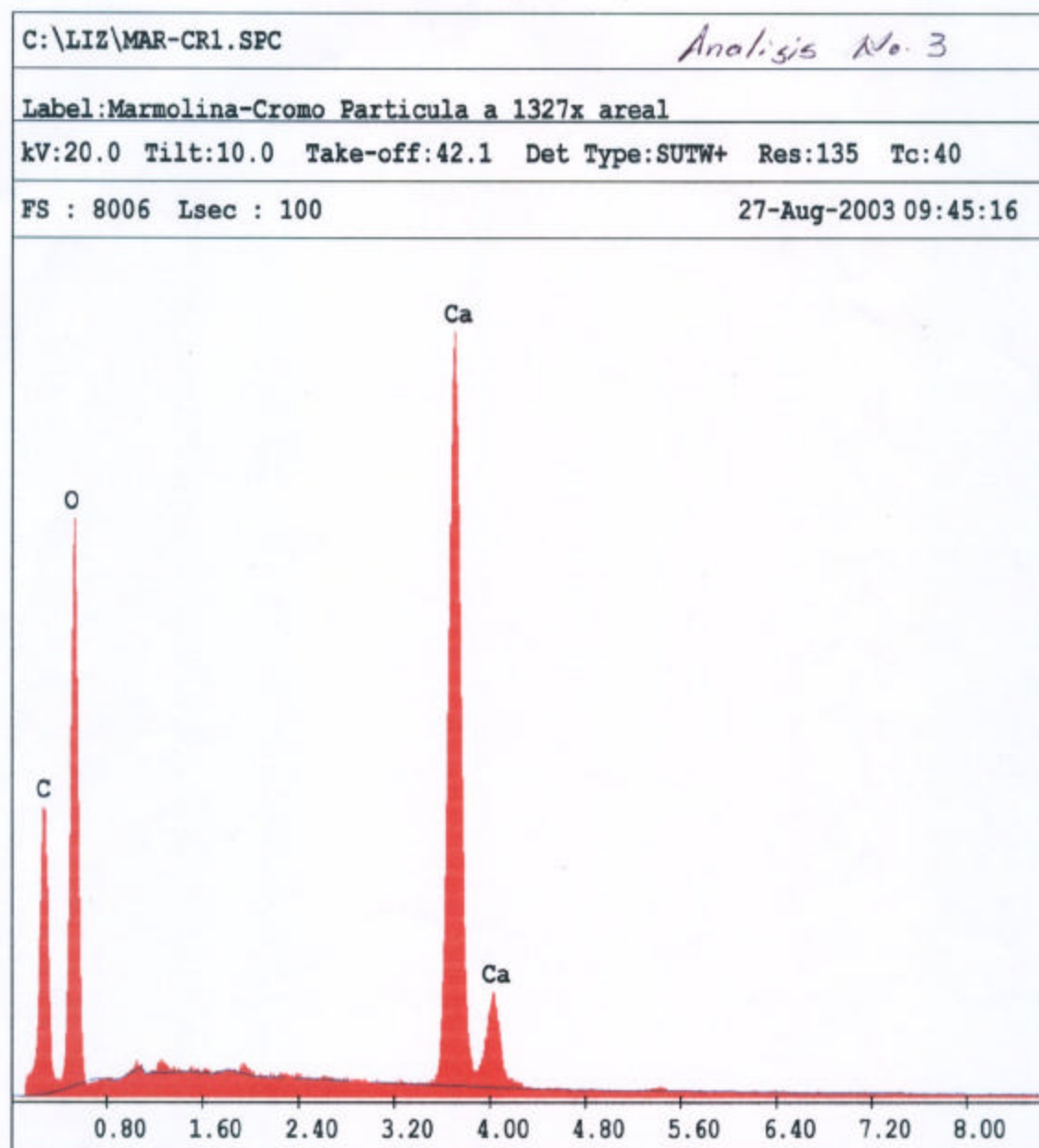


Figura 29. Espectro para partículas gruesas de marmolina.



### 3.3. EXTRACCION SUCESIVA DE METALES

Para determinar la especiación de los metales en cada extracto se cuantificó su presencia por Fluorescencia de Rayos X, obteniendo los siguientes resultados:

**Cuadro 17. Cuantificación de elementos en los extractos por FRX**

Elemento	Extracto 1	Extracto 2	Extracto 3	Extracto 4
Al	0.0027	0.0012	0.0028	0.0046
Ca	1.237	1.201	0.8196	3.771
Cl	0.324	0.7448	0.3678	0.2679
Cr	0.0327	0.0376	0.0569	0.0267
Fe	0	0.0586	0	0
Mg	0.0062	0.0038	0.0063	0.0049
Mn	0	0	0	0.0231
Na	0.0060	0	0	0
S	0.0085	0.0022	0	0.0021
Si	0.0186	0.0120	0.0118	0.0312
Sr	0.0153	0	0	0.0314

**3.4. FORMACIÓN DE COMPLEJOS.**

Como indican los análisis cuantitativos, la presencia de Hierro y Cromo en la muestra, es la de mayor significancia. Los demás metales se encuentran a nivel de trazas, por lo cual este método se centró en los metales citados inicialmente.

**Cuadro 18. Absorbancia en la formación del complejo  $\text{Fe}(\text{Fen})_3$** 

Volumen de Fen (ml)	moles Fe	Moles Fen	% Absorbancia	X Fen
0	0	0	0	0
1	0,0082	0,001	0,025	0,109
2	0,0082	0,002	0,025	0,196
3	0,0082	0,003	0,025	0,268
4	0,0082	0,004	0,025	0,328
5	0,0082	0,005	0,027	0,379
6	0,0082	0,006	0,029	0,423
7	0,0082	0,007	0,034	0,461
Volumen de Fen (ml)	moles Fe	Moles Fen	% Absorbancia	X Fen
8	0,0082	0,008	0,042	0,494
9	0,0082	0,009	0,051	0,523
10	0,0082	0,01	0,064	0,549
11	0,0082	0,011	0,078	0,573
12	0,0082	0,012	0,096	0,594
13	0,0082	0,013	0,108	0,613
14	0,0082	0,014	0,12	0,631
15	0,0082	0,015	0,137	0,647

16	0,0082	0,016	0,158	0,661
17	0,0082	0,017	0,177	0,675
18	0,0082	0,018	0,188	0,687
19	0,0082	0,019	0,204	0,699
20	0,0082	0,02	0,223	0,709
21	0,0082	0,021	0,228	0,719
22	0,0082	0,022	0,238	0,728
23	0,0082	0,023	0,24	0,737
24	0,0082	0,024	0,249	0,745
25	0,0082	0,025	0,249	0,753
26	0,0082	0,026	0,246	0,760
27	0,0082	0,027	0,246	0,767
28	0,0082	0,028	0,246	0,773
29	0,0082	0,029	0,234	0,780
30	0,0082	0,03	0,233	0,785
31	0,0082	0,031	0,226	0,791
32	0,0082	0,032	0,22	0,796
33	0,0082	0,033	0,21	0,801
34	0,0082	0,034	0,2	0,806
35	0,0082	0,035	0,18	0,810
36	0,0082	0,036	0,16	0,814
37	0,0082	0,037	0,15	0,819
38	0,0082	0,038	0,14	0,823
39	0,0082	0,039	0,12	0,826
40	0,0082	0,04	0,1	0,830

**Cuadro 19. Absorbancia en la formación del Complejo Cr(Difen)<sub>6</sub>**

Volumen de Difen (ml)	moles Cr	Moles Difen	% Absorbancia	X Difen
0	0,00396	0,000	0,0000	0
1	0,00396	0,003	0,069	0,431
2	0,00396	0,006	0,164	0,6024
3	0,00396	0,009	0,282	0,6944
4	0,00396	0,012	0,750	0,7519
5	0,00396	0,015	1,352	0,7911
6	0,00396	0,018	1,780	0,8197
7	0,00396	0,021	2,400	0,8413
8	0,00396	0,024	2,670	0,8584
9	0,00396	0,027	2,670	0,8721
10	0,00396	0,030	2,650	0,8834
11	0,00396	0,033	2,575	0,8929
12	0,00396	0,036	2,392	0,9009
13	0,00396	0,039	2,256	0,9078

**Cuadro 20. Constante de formación del complejo Fe - EDTA**

Volumen EDTA (ml)	[Fe] (moles)	[EDTA] (moles)	% A pH 2	% A pH 3	% A pH 4	% A pH 5	% A pH 7	X EDTA
0,0	0,00395	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,00395	0,005	0,022	0,008	0,018	0,006	0,001	0,559
1,0	0,00395	0,010	0,046	0,013	0,039	0,009	0,003	0,717
1,5	0,00395	0,015	0,064	0,022	0,060	0,011	0,005	0,792
2,0	0,00395	0,020	0,076	0,026	0,066	0,013	0,006	0,835
2,5	0,00395	0,025	0,082	0,029	0,071	0,014	0,007	0,864
3,0	0,00395	0,030	0,077	0,029	0,072	0,014	0,007	0,884
3,5	0,00395	0,035	0,071	0,029	0,072	0,014	0,006	0,899
4,0	0,00395	0,040	0,062	0,027	0,072	0,013	0,006	0,910
4,5	0,00395	0,045	0,048	0,023	0,070	0,012	0,005	0,919
5,0	0,00395	0,050	-	0,018	0,068	0,011	0,004	0,927
5,5	0,00395	0,055	-	0,014	0,062	0,009	0,003	0,933
6,0	0,00395	0,060	-	0,011	0,053	-	-	0,938

**Cuadro 21. Absorbancia en formación del complejoCr-Acido Tartárico.**

Volumen Acid.Tar (ml)	[Cr] Moles	[Tar] Moles	% A pH 2	% A pH 3	% A pH 4	% A pH 5	% A pH 7	% A pH 10	Sin Buffer	X <sub>Tar</sub>
0,0	0,0036	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,0036	0,005	0,01	0,02	0,025	0,017	0,016	0,017	0,011	0,581
1,0	0,0036	0,010	0,02	0,03	0,041	0,029	0,032	0,052	0,019	0,735
1,5	0,0036	0,015	0,03	0,04	0,058	0,042	0,051	0,071	0,033	0,806
2,0	0,0036	0,020	0,04	0,05	0,071	0,057	0,062	0,086	0,039	0,847
2,5	0,0036	0,025	0,05	0,05	0,078	0,066	0,071	0,094	0,044	0,874
3,0	0,0036	0,030	0,05	0,05	0,080	0,072	0,076	0,093	0,047	0,893
3,5	0,0036	0,035	0,05	0,05	0,081	0,073	0,075	0,093	0,048	0,907
4,0	0,0036	0,040	0,05	0,05	0,070	0,073	0,074	0,091	0,048	0,917
4,5	0,0036	0,045	0,04	0,05	0,060	0,070	0,065	0,085	0,045	0,926
5,0	0,0036	0,050	0,04	0,05	0,051	0,062	0,058	0,071	0,042	0,933
5,5	0,0036	0,055	0,03	0,04	0,038	0,054	0,048	0,061	-	0,942
6	0,0036	0,060	0,03	0,04	0,025	0,042	-	-	-	0,943
6,5	0,0036	0,065	-	0,04	-	-	-	-	-	0,945

### 3.5. ACERCAMIENTO AL SECTOR DEL CUERO EN PASTO

La encuesta aplicada a los curtidores de la ciudad de Pasto, arrojó los siguientes resultados. (Ver Anexo B).

## 4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

### 4.1 TRATAMIENTO TÉRMICO.

La DRX, muestra las fases de compuestos presentes en la marmolina objeto de estudio.

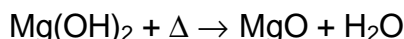
En el difractograma de la muestra 1, se observan 3 señales intensas. Las líneas de reflexión corresponden a las fases de dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) y Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). La dolomita y la brucita acompañan como impurezas la fase principal de  $\text{CaCO}_3$ .

No se observan señales de metales en la muestra inicial.

La muestra 2, resulta del proceso de adsorción por dispersión. Presenta un difractograma igual al de la muestra 1, es decir después de entrar en contacto con el cromo del efluente, no se evidencian fases asociadas a ningún metal. Este hecho es una clara indicación de que la retención de cromo se efectúa por una adsorción física, del metal a la superficie de la marmolina, es decir después del proceso de elución, el metal retenido no altera la estructura cristalina del material inicial.

En el difractograma obtenido de la muestra 3 (calcinada a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), se observan muchas señales asociadas a diferentes compuestos. Se observa principalmente que se conserva la fase de Calcita ( $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ).

La fase de Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) desaparece originando una señal de Periklasa ( $\text{MgO}$ ), producto de la combustión del Hidróxido:



Además se observa con claridad la presencia de Fe como óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y formando un Carbonato con Ca y Mg (Ankerita  $\text{CaMg}_{0.27}\text{Fe}_{0.73}(\text{CO}_3)_2$ ).

Es importante también destacar las señales de Si, en las formas cristalinas de Cuarzo y Cristobalita  $\alpha$  ( $\text{SiO}_2$ ) y formando silicatos con Al y Ca (Akermanita  $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$  y Carbonato Silicato de Calcio y Aluminio  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$ ).

La muestra 4 (calcinada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ), presenta cuatro fases. Se conserva como fase principal la Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Se observa la presencia de Zn, Al, Cu, Na y K, formando Hidróxidos, como la Polilitonita – 1 M rica en Fe



(K(AlFeLi)(Si<sub>3</sub>Al)O<sub>10</sub>(OH)F); Frainpotita – 1 O ((Zn,Al,Cu)<sub>3</sub>(SiAl)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) y Efesita-2 M (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>)O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>).

Los elementos provienen del proceso de curtiembre. Lo anterior permite comprobar que la marmolina, sirve de medio adsorbente al incorporar en su seno elementos pesados que de otra forma pasarían como residuos al vertimiento de aguas residuales.

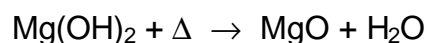
También es posible observar con la calcinación de las muestras, las señales de los metales retenidos. Lo cual indica que el tratamiento térmico es una buena opción para desenmascarar el cromo de metales de semejanza química, retenidos en la matriz en forma de Hidróxidos.

Con base en lo anterior se evaluaron temperaturas intermedias de calcinación, observando lo siguiente:

En la muestra 5 (calcinada a 300°C) es claro que la calcita (CaCO<sub>3</sub>) se mantiene como la fase principal y así se refleja en la señal de mayor intensidad. Se observa sin descomponer el Cloruro de Sodio (NaCl), la Brucita (Mg(OH)<sub>2</sub>) la Cuprita (Cu<sub>2</sub>O) y una dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

En este análisis se destaca la presencia de Cu como óxido, confirmando que el calentamiento de la muestra permite observar señales de metales retenidos en el sistema de adsorción.

A 500°C, en la muestra 6, se mantiene la calcita (CaCO<sub>3</sub>) y la dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) con el NaCl inalterable, pero se observa que parte de los hidróxidos posiblemente se descomponen: el Mg(OH)<sub>2</sub> lo hace de la siguiente manera:

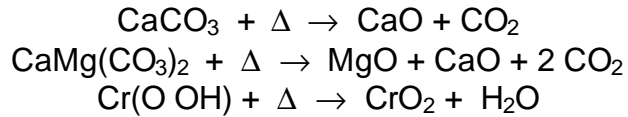


El Cromo no se detecta en estas fases por un enmascaramiento quizá de los metales presentes formando Hidróxidos. La similitud de las propiedades Químicas de los elementos de transición, hacen suponer que el cromo tenga un comportamiento análogo, es decir, puede encontrarse formando Hidróxidos.

A 850°C se observa una reflexión aguda de baja intensidad, la cual se puede asignar como fase la guyanita (CrO OH). Además son notorias las fases de Carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>), Portlandita (Ca(OH)<sub>2</sub>), Periclusa (MgO), Dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

A 975 °C se reflejan las fases cristalinas finales: Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> sin lograr su total descomposición y se muestran las fases con mayor intensidad como son los óxidos: CaO, MgO, CrO<sub>2</sub>

Todos provienen de la descomposición de:



El NaCl como se sabe no funde y no se altera a 975°C y se mantiene inalterable en las tres muestras.

Puede observarse que la calcinación del material origina un fenómeno de desorción de algunos metales, por cuanto su señal ya no es evidente en el difractograma, de esta manera se detecta la señal de otros metales de interés.

Es importante destacar que a temperaturas inferiores a 975 °C el CaCO<sub>3</sub> permanece inalterado. Solo al alcanzar esta temperatura (975 °C) se logra la descomposición de el CaCO<sub>3</sub> de la muestra y una disminución de la concentración de cromo. Hecho debido fundamentalmente a la presencia de sílice cuya temperatura de descomposición es alta.

La espectroscopia por Fluorescencia de Rayos X por su parte nos indica el Porcentaje en peso de todos los óxidos y elementos presentes en la muestra.

Las Figuras 13 a 23 nos muestran los espectros obtenidos para los elementos presentes en la muestra.

En la Figura 16 podemos observar señales correspondientes a Ca, Ti y K. Las señales CaK<sub>A</sub> y CaK<sub>B</sub> de primer y segundo orden respectivamente. La intensidad del Ca, muy superior a la de los otros elementos, indica que es el principal componente de la matriz.

La Figura 15 muestra las señales de Cr, Fe, Ni, Cu y Zn. Se destaca que elementos abundantes como Cr y Fe presentan dos señales. Para Cr: CrK<sub>A</sub> y CrK<sub>B</sub> y para Fe: FeK<sub>A</sub> y FeK<sub>B</sub>. Estas señales corresponden a líneas de primer y segundo orden que solo son detectadas a altas concentraciones del elemento. Los otros elementos Zn, Cu y Ni, solo presentan una señal, en concordancia a su baja concentración en la muestra.

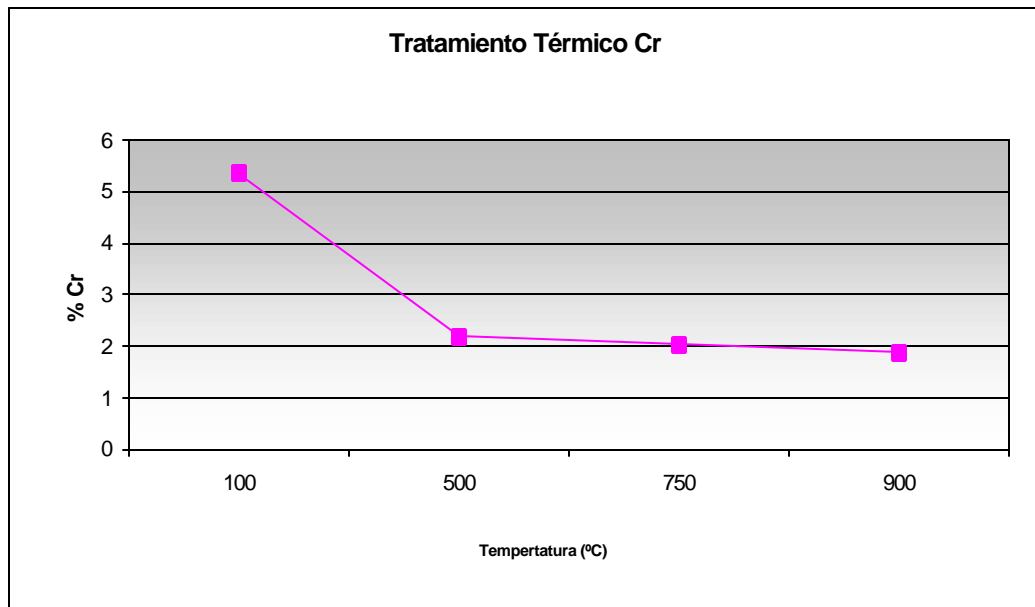
Los otros espectros dejan ver la presencia de los metales presentes en la muestra calcinada a diferentes temperaturas.

En FRX, como hecho claro se detecta un 5,263% de Cr y aparecen unos bajos porcentajes de elementos no detectados por la DRX como son el Al, Si, Zn, Zr, Ti y P como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl y SO<sub>3</sub>.

El CaO registra un 63.187% y en los espectros se aprecia la intensidad de la señal de Cr, Ca y S como elementos sobresalientes.

La desorción térmica de algunos metales se comprueba cuantificando su presencia en las muestras, por ésta técnica (FRX) después de haber sido calcinadas a diferentes temperaturas. El Cuadro 13 indica como varían estas concentraciones y esta variación se ilustra en las siguientes Figuras:

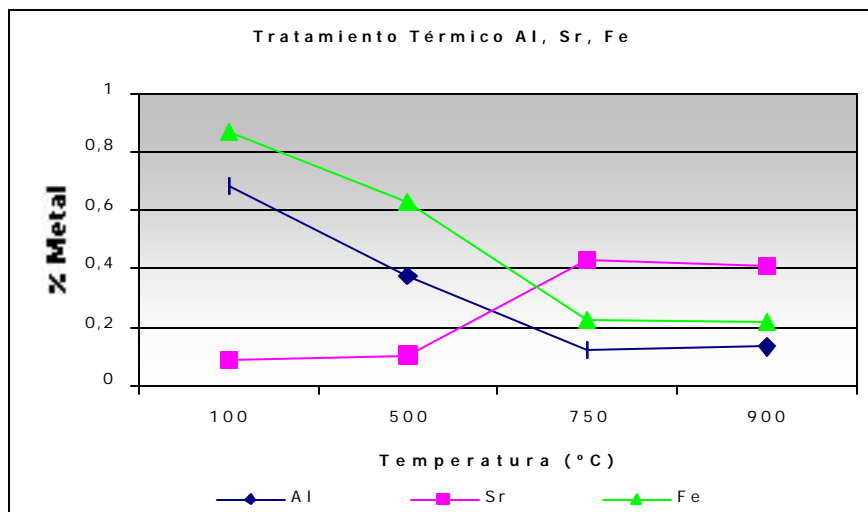
**Figura 30. Tratamiento Térmico de Cromo**



En el Cuadro 14 se puede observar que el cromo es el metal más abundante, después del Calcio. La Figura muestra que la concentración de Cromo sufre un descenso brusco al calcar la muestra a 500°C por 1h, hasta un porcentaje de 2,182%. De ahí en adelante la desorción del metal es más discreta hasta alcanzar el 1,874% al calcinarse a 900 °C por 1 hora.

Según el Cuadro 13 el Hierro, Aluminio y Estroncio, son los metales que siguen al Cromo en porcentaje. En la siguiente Figura se observa su comportamiento después de calcar la muestra a las diferentes temperaturas:

**Figura 31. Tratamiento Térmico de Al, Fe y Sr**



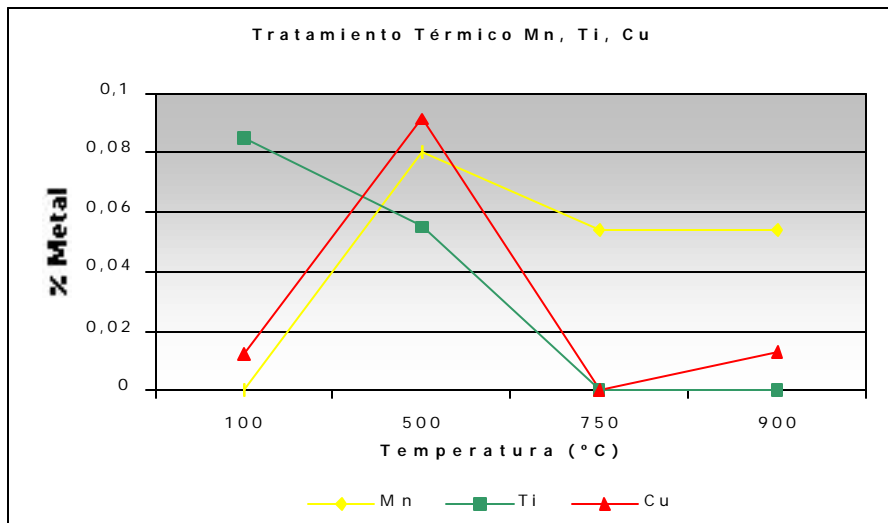
El Aluminio presenta una desorción gradual y uniforme hasta los 750 °C, donde alcanza una concentración de 0.1174%. En 900 °C se observa un ligero aumento de la concentración del metal, hasta 0.1281%, incremento producido posiblemente por la descomposición de carbonatos y la liberación de los elementos unidos a ellos.

El Estroncio metal presenta un comportamiento diferente a los expuestos con anterioridad. Las concentraciones aumentan con el tratamiento térmico. Se destaca el aumento notorio de su concentración en 750°C. La información proporcionada por los difractogramas explica que este metal es uno de los que se unen fuertemente a la matriz inorgánica de marmolina, liberándose con el aumento de temperatura en la muestra. Este hecho hace evidente que existe un conjunto de metales que son adsorbidos químicamente; en la quimisorción las fuerzas que unen a los metales al adsorbente (enlaces iónicos o covalentes) son mas fuertes que las de Van der Waals. El aumento de la temperatura rompe estos enlaces conservando los metales dentro de la matriz. Para su desorción se necesitaría una energía mayor, que rompa las uniones al material e inicie el descenso de la concentración.

El hierro presente en la muestra una desorción brusca hasta los 750 °C en donde su concentración es de 0.2217%. La menor concentración se alcanza a 900 °C donde el porcentaje es de 0.2193 %.

El Mn, Cu y Ti, presentan concentraciones similares según el Cuadro 13. La siguiente Figura presenta los rangos de concentración a diferentes temperaturas.

**Figura 32. Tratamiento Térmico Mn, Cu y Ti**



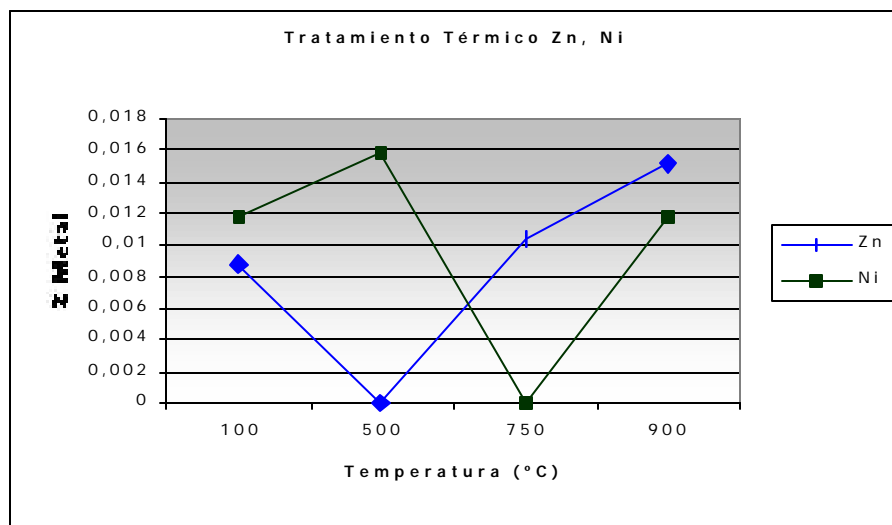
El Titanio presenta una desorción uniforme. Se destaca el severo descenso de concentración sufrido a 750 °C. Donde la concentración disminuye a cero, conservando el valor a los 900 °C.

El Mn y Cu, presentan un comportamiento semejante al expuesto por el Sr. En ambos metales a 500 °C su concentración aumenta notablemente y a 750 °C los dos sufren disminución en su porcentaje en peso.

El calentamiento a 500 °C, puede hacer que los metales sean liberados de la estructura de la matriz y una vez apartados sufran una desorción, tal como lo indica la curva.

Los metales presentes en menor proporción son el Zn y el Ni, se grafican a continuación.

**Figura 33. Tratamiento Térmico Zn y Ni.**



En los elementos Zn y Ni se observa una variación irregular de la curva. Los espectros de FRX, presentan picos de baja intensidad, lo cual sugiere que su identificación y cuantificación están sujetos a un alto nivel de incertidumbre. Esto unido a su escasa presencia en la muestra indican que deben usarse técnicas de mayor sensibilidad para su análisis y cuantificación.

Los ensayos con la Microsonda Electrónica nos informan que el porcentaje en peso y la intensidad únicamente de elementos, que de alguna manera coinciden con los resultados de la Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X.

Los resultados de la Microsonda Electrónica señalan un 3.70% y un 6.26% de Cr. La FRX nos reportó un 5.26%. Lo anterior confirma que el Cromo retenido en la marmolina es del 5% en peso en forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_x$ . Según la DRX a 850°C está como  $(\text{CrO OH})$ . Por tanto el elemento no puede estar como elemento libre y la manera de recuperarlo dependerá de esta forma química.

De esta técnica es destacable que los espectros obtenidos para las partículas finas y muy finas son idénticos. Las señales de los elementos se presentan a iguales transiciones energéticas. En las partículas gruesas solo se presentan señales de Ca, C y O, es decir en esta granulometría es importante señalar la ausencia de Cromo y otros metales y elementos susceptibles de ser retenidos en el material. Esta información es de suma utilidad para la hora de diseñar la aplicación en planta, porque sabemos que las granulometrías mayores disminuirán la eficiencia en el proceso.

Remitiéndonos al Cuadro 15 y Cuadro 16, observamos que los porcentajes de elementos presentes en las partículas finas y muy finas son cercanos. Hecho

también reflejado en la intensidad de la señal de cada elemento es su respectivo espectro.

En el Cuadro 14 se observa que la ausencia de otros elementos en esta fracción de la muestra aumenta el porcentaje de O y de Ca.

En las tres fracciones el error es menor de 5 % para todos los elementos, lo cual indica que las mediciones son confiables.

Las imágenes de microscopía (Figuras 24, 25 y 26) dejan ver que la morfología de la marmolina es igual en las fracciones de partículas finas y superfinas, tomadas a 165X. Esta similitud concuerda con los espectros y la semejanza presentada en los porcentajes en peso de los elementos presentes. Estas dos fracciones contienen una presencia considerable de cromo.

En la tercera imagen tomada a 500X se observa con más detalle el grano de marmolina, presentando una superficie irregular. Esta es la fracción del material donde no se encontró presencia de cromo.

#### **4.2. EXTRACCIÓN QUÍMICA SUCESIVA DE METALES.**

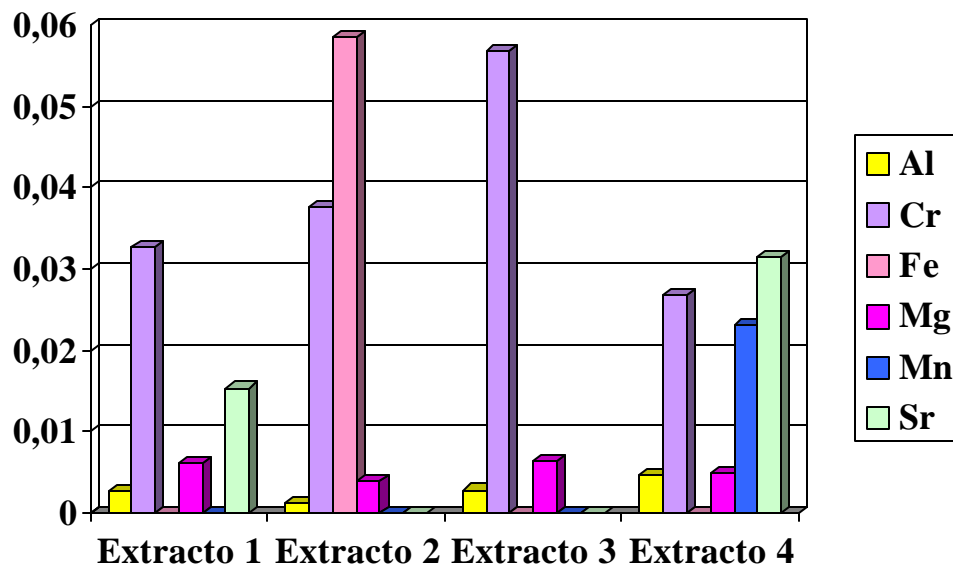
En la determinación de metales en el material adsorbente, nuestro trabajo se centró en aplicar métodos de especiación química, para ampliar el estudio de los métodos que involucran concentraciones totales.

De la Extracción resultaron 4 fracciones, correspondientes a:

- Fracción 1: Extracto de iones intercambiables.
- Fracción 2: Extracto de Elementos unidos a Fe
- Fracción 3: Extracto de elementos ligados a sales
- Fracción 4: Extracto de elementos unidos a la fase residual.

La siguiente Figura ilustra la distribución de los metales en cada una de las fases.

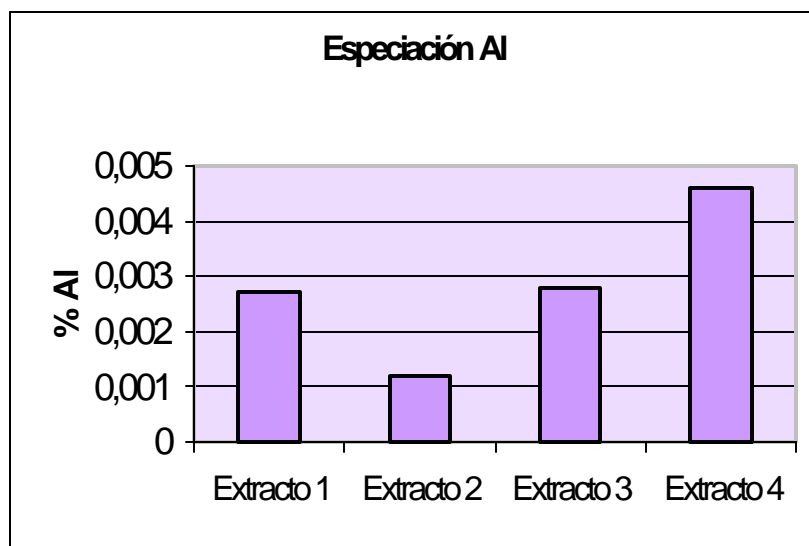
**Figura 34. Especiación de Metales en el sistema de Adsorción Cromo – Marmolina.**



La Figura muestra que el Al, Cr y Mg están presentes en todas las fracciones; el Sr está en las fracciones 1 y 4; el Mn en la fracción 4 y el Fe en la fracción 2.

Para mayor claridad se estudiara la especiación del metal en cada una de las Fracciones.

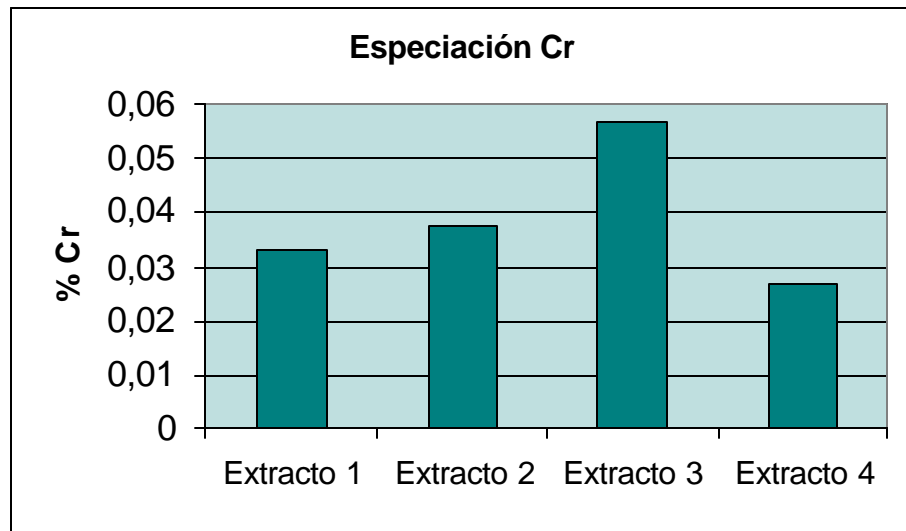
**Figura 35. Especiación de Al**





El Aluminio esta presente en mayor proporción en el extracto 4, correspondiente a la fase residual del esquema de extracción química sucesiva. Esta abundancia en la fase se debe primordialmente a que este elemento hace parte de la estructura cristalina del material adsorbente. Su liberación solo es posible en condiciones severas. La menor concentración del elemento se encontró en la Fracción de elementos unidos a Fe, es decir, en el extracto 2.

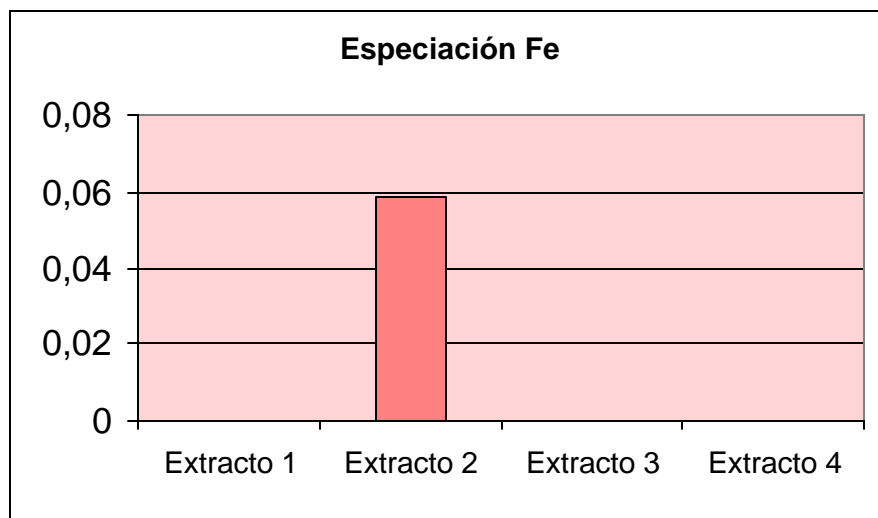
**Figura 36. Especiación de Cr**



El Cromo es un elemento presente en todas las Fracciones. Predomina en la Fase 3, que corresponde a los elementos ligados a sales. Este hecho confirma que el Cromo se adsorbe en los lugares activos de  $\text{CaCO}_3$ , la sal que fundamentalmente compone la marmolina.

La menor concentración de cromo se encuentra en la Fracción 4, por cuanto este es un elemento introducido al material por el proceso de adsorción y no hace parte de la estructura cristalina original.

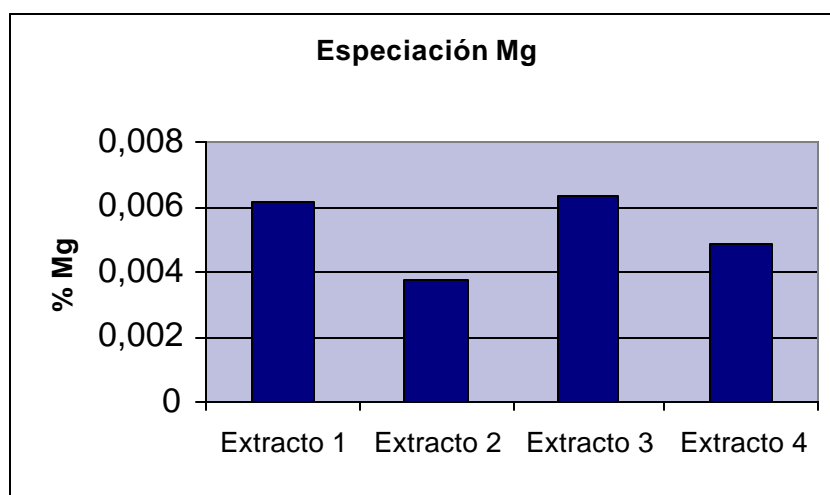
**Figura 37. Especiación de Fe**



Este metal solo se encuentra presente en la Fracción 2. Este Extracto corresponde a elementos unidos a óxidos de Hierro, por esta razón el porcentaje del elemento es tan alto.

Es destacable, que el elemento fue completamente extraído en esta fase, por lo cual no presenta señales en ninguna otra fracción.

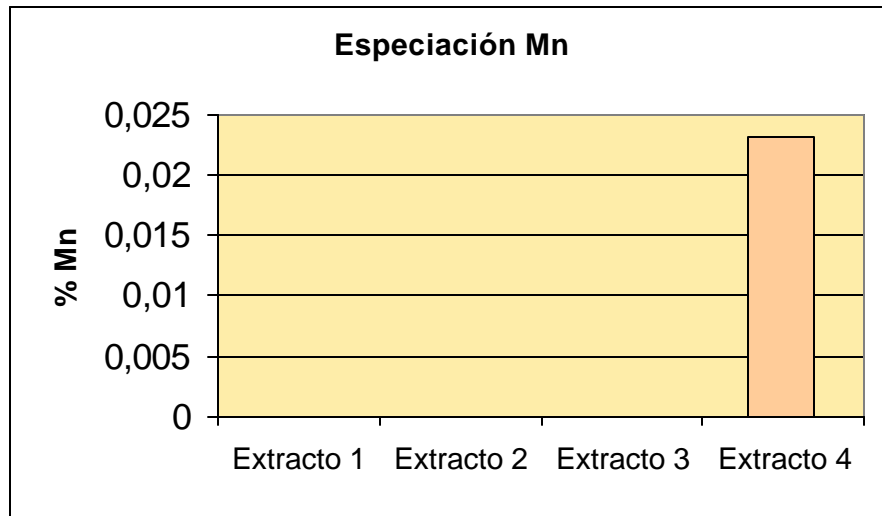
**Figura 38. Especiación de Mg**



Se observa que el Mg presenta concentraciones semejantes en las Fracciones 1 y 3. La primera corresponde a iones intercambiables, conocemos de antemano la facilidad con que este elemento se encuentra disponible en condiciones normales

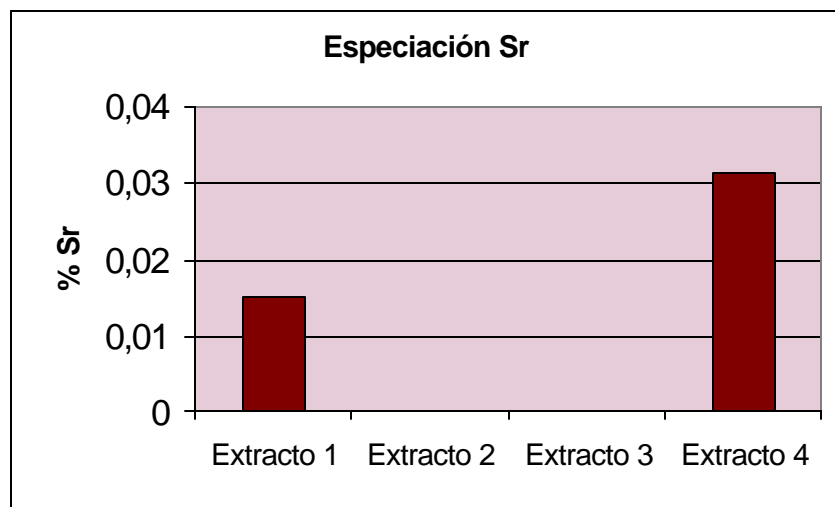
para el intercambio ionico. El Extracto 3, contiene los metales ligados a sales. El Mg es un elemento que presenta alta afinidad química con el Ca, por lo tanto la probabilidad de que se una al  $\text{CaCO}_3$ , es alta.

**Figura 39. Especiación de Mn**



El Manganeso solo se encuentra presente en el Extracto 4. Si bien el Mn no hace parte de la estructura cristalina del material original, las condiciones de extracción de las otras fracciones no son suficientes para apartarlo.

**Figura 40. Especiación de Sr**



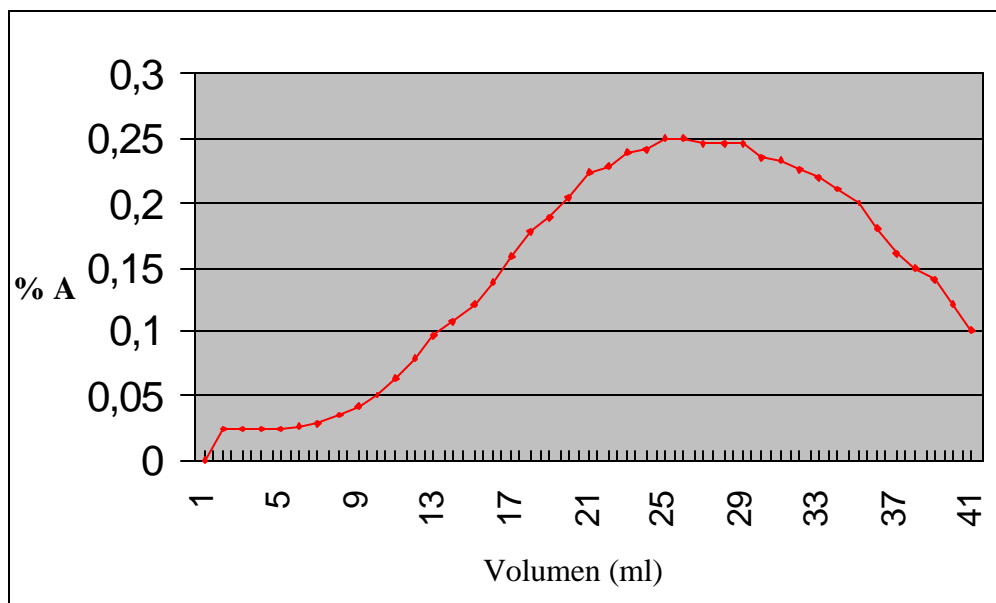
El estroncio esta presente en las Fracciones 1 y 4, correspondientes a los extractos de iones intercambiables y a la Fase Residual. En este metal es

evidente la especiación química. En una misma matriz, el Sr se presenta en primer lugar como un ion intercambiable. Si se examina la cuantificación del metal, se puede observar que es uno de los más abundantes en el material, por lo cual una parte de él puede sufrir reacciones de intercambio iónico. Su presencia en la Fracción 4, puede explicarse basándose en los Análisis de DRX y en su comportamiento en el Tratamiento Térmico, en donde se notó que el metal está adsorbido químicamente a la marmolina.

### 4.3 FORMACION DE COMPLEJOS.

**4.3.1. Número de Coordinación de Fe en el complejo Fe – Fenantrolina.** Los datos presentados en el Cuadro 18 pueden relacionarse, graficando el % de Absorbancia Vs el Volumen de 1-10 fenantrolina añadido a la Solución de Fe.

**Figura 41. % de Absorbancia Vs Volumen de 1-10 fenatrolina**

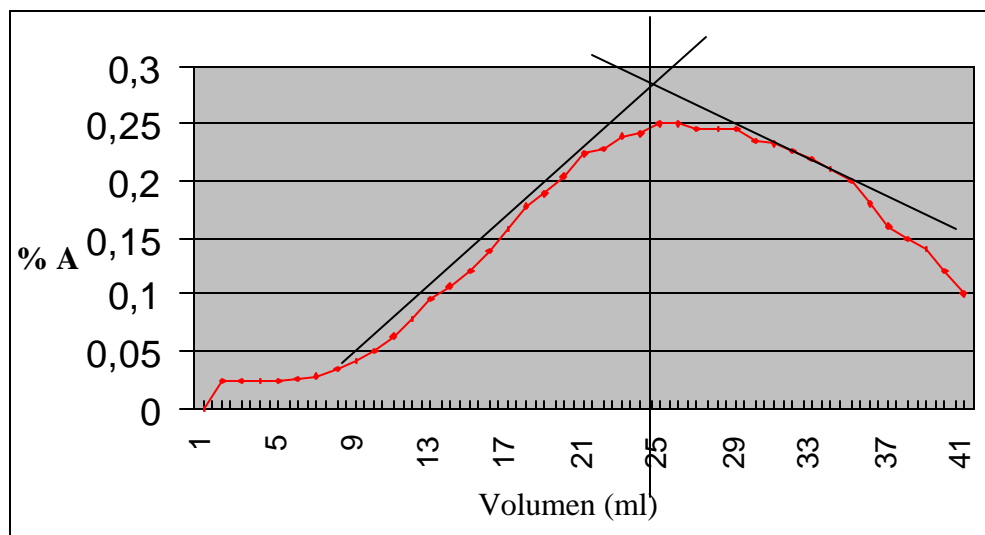


En la Figura anterior podemos observar que el porcentaje de Absorbancia del compuesto coordinado empieza a estabilizarse cuando el volumen de 1 – 10 fenantrolina es de 23 ml, situación que se mantiene hasta un volumen de 28 ml. A partir de ahí el porcentaje de Absorbancia empieza a disminuir notablemente como lo indica la curva.

La Absorbancia aumenta hasta que las concentraciones de Metal y Quelato alcancen el equilibrio. El equilibrio se manifiesta en la constancia de la curva en el volumen señalado. Cuando hay exceso de quelato el valor de la Absorbancia desciende.

Para el cálculo del número de coordinación, se trazan dos líneas tangentes a la curva y se señala su punto de corte, extrapolando al eje X, según el método reportado por Agüero<sup>34</sup>

**Figura 42. Cálculo del número de coordinación del complejo Fe(Fen)<sub>3</sub>**



El punto de corte de las tangentes coincide con el volumen de 25 ml de 1-10 fenantrolina, añadidos a la solución de Hierro. Este valor del volumen es equivalente a la fracción molar de fenantrolina de 0.753. ... ver Cuadro 18 ...

Este valor se reemplaza en la fórmula: 
$$\text{Número de coordinación} = \frac{X}{1 - X}$$

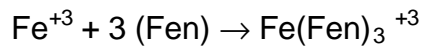
Donde X es la proyección del punto de Corte en el eje X, equivalente a la fracción molar del Quelatante.

Reemplazando se tiene 
$$\text{Número de coordinación} = \frac{0.753}{1 - 0.753} = 3.03$$

El número de coordinación obtenido por el método gráfico, se aproxima por defecto a 3. Este número de coordinación corresponde a una geometría Trigonal.

Con esta información se puede suponer que la formación del complejo obedece a la siguiente relación:

<sup>34</sup> AGÜERO, Marín. Prácticas de laboratorio para Química Inorgánica. México: UNAM, 1982. p. 106.



El error relativo de la medición se calcula con la siguiente expresión matemática:

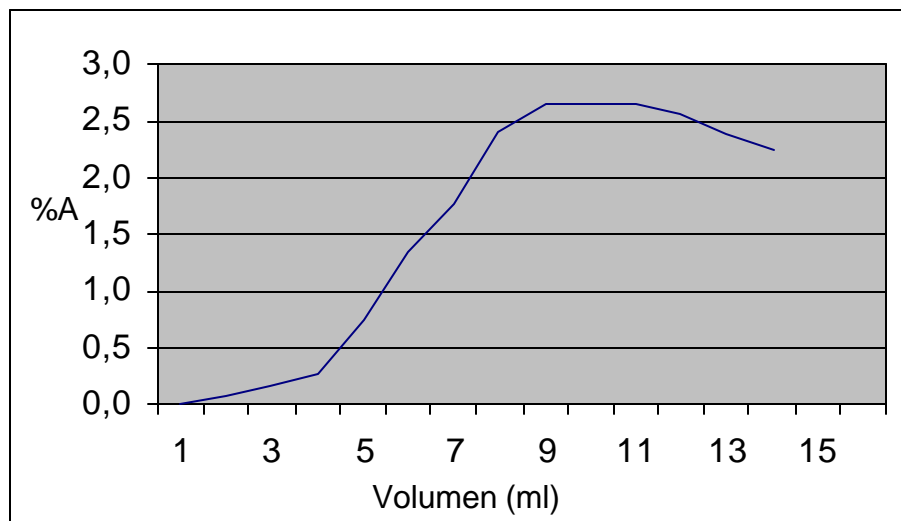
$$\% \text{Error} = \frac{|\text{Valor real} - \text{Valor obtenido}|}{\text{Valor real}} * 100$$

$$\% \text{Error} = \frac{|3 - 3.03|}{3} * 100 = 1\%$$

El error es bajo considerando que en el método gráfico para encontrar el número de coordinación, no se hace un tratamiento matemático riguroso.

**4.3.2. Número de Coordinación de Cr en el complejo Cr – 1-5 difenilcarbazida.** En este caso se sigue igual procedimiento del complejo anterior. Graficamos el volumen de ligando añadido a la solución que contiene el ion de Cromo, según lo expresado en el Cuadro 20.

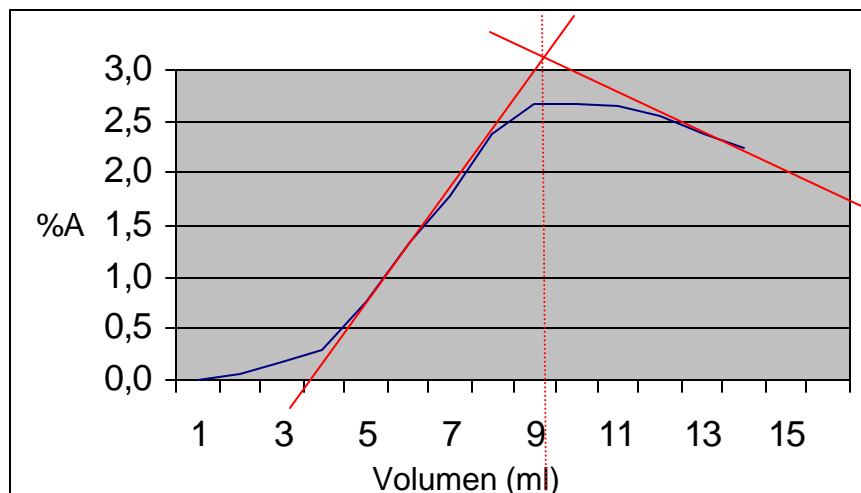
**Figura 43. % de Absorbancia Vs Volumen de 1-5 difenilcarbazida**



La Figura muestra que cuando se han añadido 8 ml del ligando la curva se estabiliza hasta los 10 ml. Pasado ese volumen la curva empieza a descender.

Para el cálculo del número de coordinación procedemos con el método gráfico como se hizo en el complejo de hierro.

**Figura 44. Cálculo del número de coordinación del complejo Cr(Difen)**



El valor extrapolado al eje X coincide con un volumen de 10 ml de 1-5-Difenilcarbazona. Remitiéndonos a el Cuadro 20, donde se relaciona el volumen de ligando con la fracción molar de este, presente en la solución, se encuentra que el punto corresponde a 0.883.

Reemplazando el valor en Número de coordinación =  $\frac{X}{1-X}$ , se tiene:

$$\text{Número de coordinación} = \frac{0.883}{1-0.883} = 6.06$$

Por defecto, se aproxima el número a 6, lo cual indica que el complejo formado tiene una estructura Octaédrica y puede suponerse una reacción de formación general con la siguiente:



Para el cálculo del error utilizamos:

$$\% \text{Error} = \frac{|\text{Valor real} - \text{Valor obtenido}|}{\text{Valor real}} * 100$$

$$\% \text{Error} = \frac{|6 - 6.06|}{6} * 100 = 1\%$$

El error de 1% es considerado bajo y da cuenta de un análisis confiable.

El objeto de estos procedimientos es determinar el estado de oxidación de los metales en la solución. El hierro en el complejo  $\text{Fe}(\text{Fen})_3$ , indica que su estado de oxidación es +3 en solución. El Cromo en el complejo  $\text{Cr}(\text{difen})_6$ , muestra un estado de oxidación +6. De esta manera la información se asocia a los resultados obtenidos por DRX, donde se ha observado la presencia de estos elementos en forma de Hidróxido.

**4.3.3. Formación del complejo Fe(EDTA).** La formación del complejo de Fe con EDTA a diferente pH, se comprueba graficando los volúmenes de EDTA añadidos contra las absorbancias registradas por el espectrofotómetro y presentadas en el Cuadro 22.

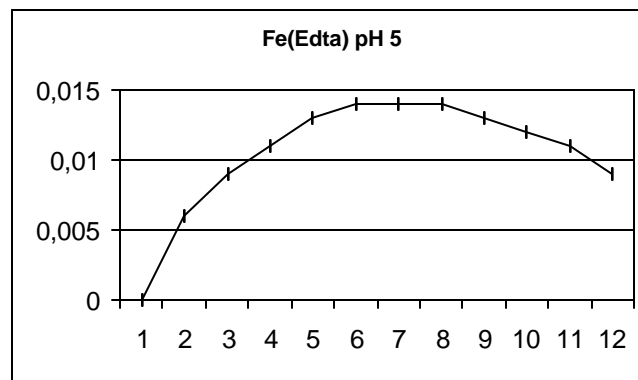
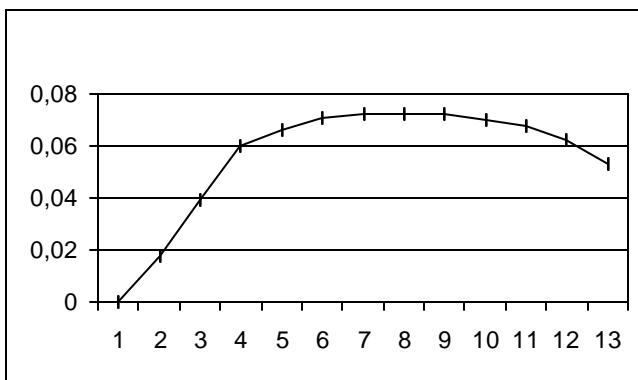
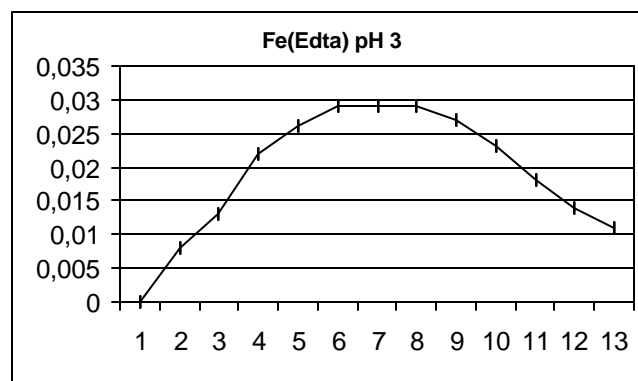
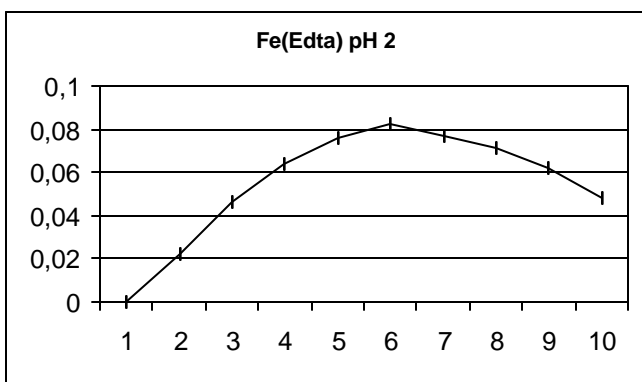
En las siguientes Figuras se observa que los complejos formados a pH 2 y pH 4, presentan las mayores absorbancias, indicando que son las condiciones mas favorables para efectuar la reacción de complejación.

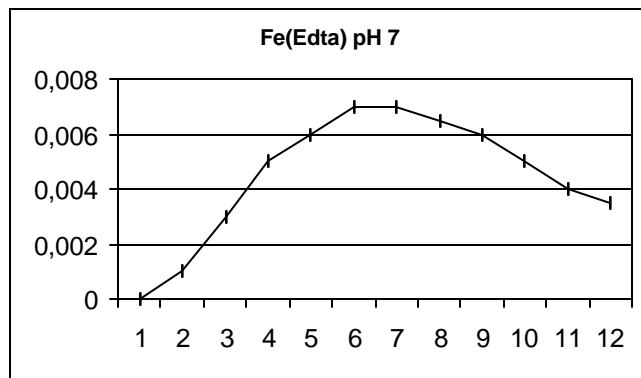
A pH 5 y pH 7 se presentan las menores absorbancias.

Lo anterior indica que son los medios fuertemente ácidos los mas adecuados para la formación del complejo Fe (EDTA).



Figura 45. Complejos de Fe(Edta) a diferente pH.





- **Curva de titulación de EDTA para Fe.**

Con los datos tabulados en el Cuadro 22 podemos calcular la concentración de Fe a lo largo del proceso de formación del complejo con EDTA.

Los complejos formados con este metal han sido estudiados ampliamente. Por lo cual SKoog<sup>35</sup> reporta una constante de formación del complejo de Fe con EDTA, igual a  $1.3 \times 10^{25}$  y los valores de  $\alpha_4$  (los valores de alfa hacen referencia a las concentraciones relativas, dependientes del pH de la solución).

**Cuadro 22. Valores de  $\alpha_4$  para EDTA.**

pH	$\alpha_4$
2	$3.7 \times 10^{-14}$
3	$2.5 \times 10^{-11}$
4	$3.6 \times 10^{-9}$
5	$3.5 \times 10^{-7}$
6	$2.2 \times 10^{-5}$
7	$4.8 \times 10^{-4}$
8	$5.4 \times 10^{-3}$
9	$5.2 \times 10^{-2}$
10	$3.5 \times 10^{-1}$
11	$8.5 \times 10^{-1}$
12	$9.8 \times 10^{-1}$

Se sabe que el EDTA es un ligando que puede presentar los productos de disociación  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$ ,  $Y^{4-}$ .

Para la elaboración de la curva de titulación se trabajará con la especie  $Y^{4-}$  ( $\alpha_4$ ) porque en esta disociación coexisten las otras especies, aún en pequeñas proporciones.

Con estos datos se calcula pFe, obteniendo los valores presentados a continuación.

---

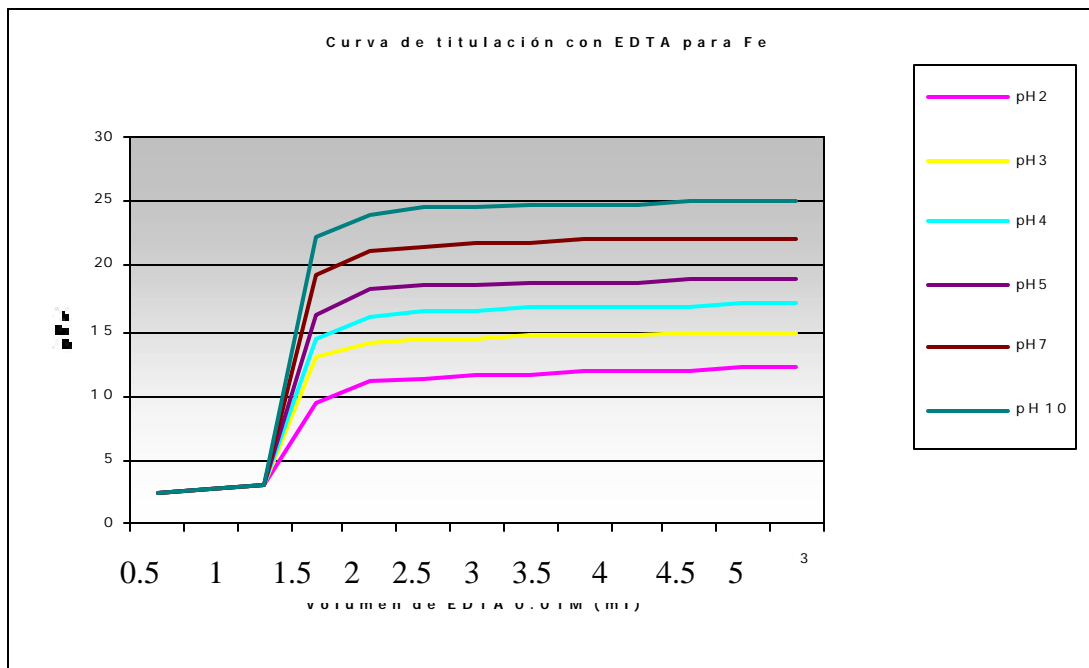
<sup>35</sup> SKOGG, Douglas; WEST, Donald y HOLLER, F. Química Analítica. Madrid, Bogotá : McGraw-Hill, 1998. 725 p.

**Cuadro 23. Valores de pFe a diferente pH.**

Vol	pH 2	pH3	pH4	pH5	pH7	pH10
0,5	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57
1	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79	2,79
1,5	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
2	9,24	13,07	14,23	16,21	19,33	22,21
2,5	11,10	13,93	16,092	18,08	21,21	24,08
3	11,41	14,23	16,398	18,38	21,52	24,38
3,5	11,57	14,40	16,559	18,54	21,68	24,54
4	11,69	14,52	16,682	18,67	21,80	24,67
4,5	11,78	14,61	16,777	18,76	21,90	24,76
5	11,86	14,69	16,854	18,84	21,97	24,84
5,5	11,93	14,76	16,922	18,91	22,04	24,91
6	11,99	14,82	16,978	18,96	22,10	24,96
6,5	12,04	14,87	17,03	19,01	22,15	25,01

La curva de titulación se construye en función de pFe y el volumen de EDTA añadido.

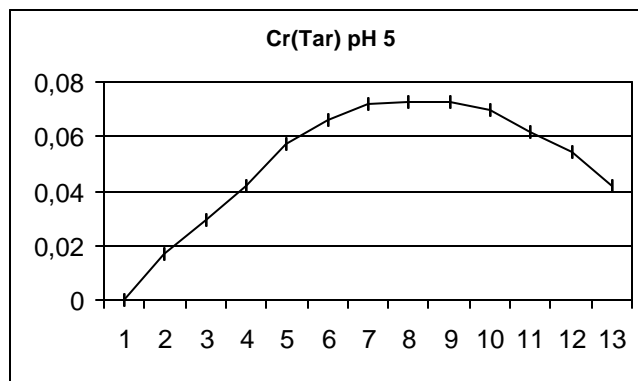
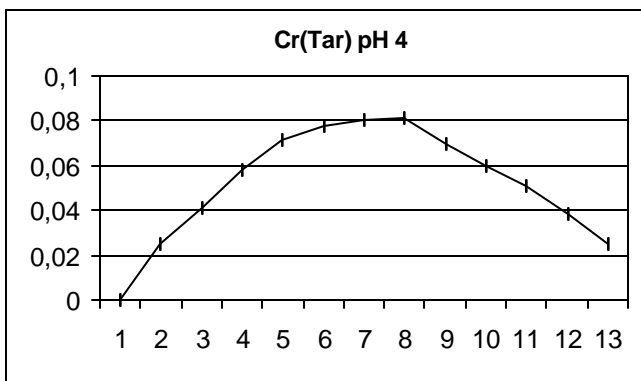
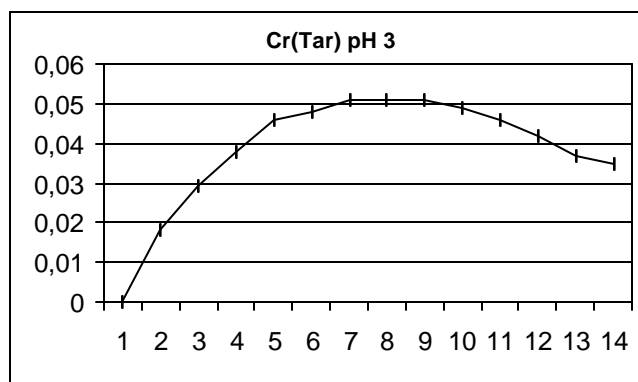
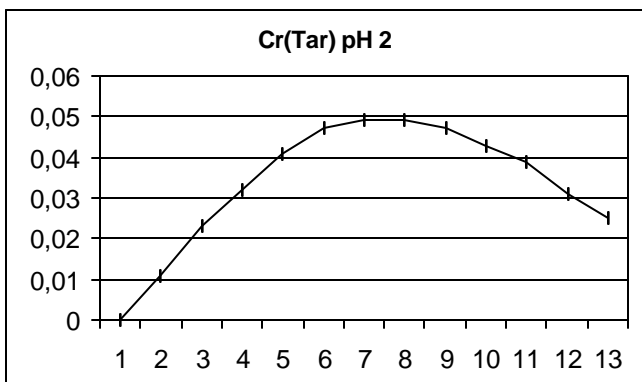
**Figura 46. Curva de titulación con EDTa para Fe**

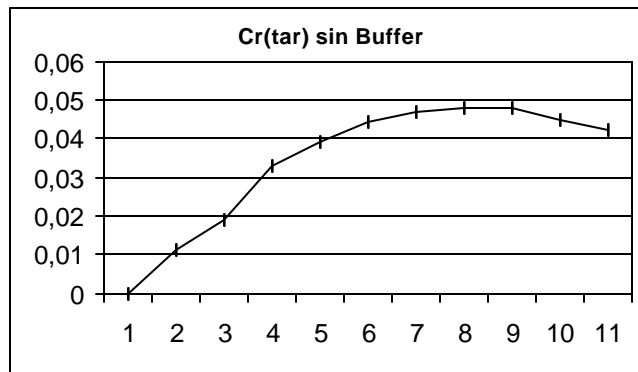
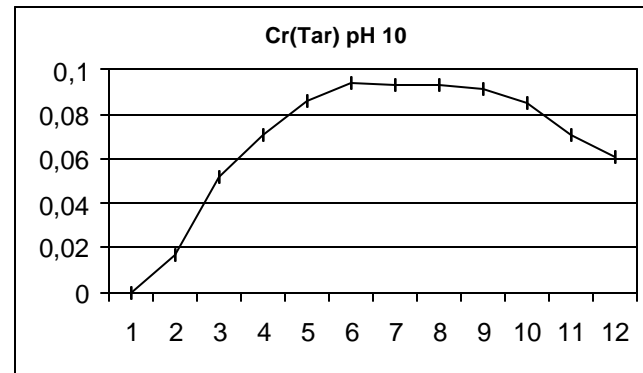
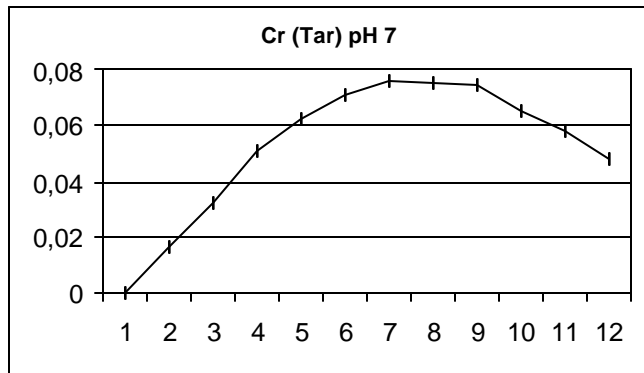


La Figura indica que el punto de equilibrio se alcanza a un volumen aproximado de 2 ml de EDTA 0.01 M. Antes de este punto la función pFe es independiente del pH, porque su valor se obtiene de encontrar las relaciones estequiométricas de las sustancias en solución. A partir del punto de equilibrio los valores de pFe aumentan con el pH.

**4.3.4 Formación del complejo de cromo – ácido tartárico.** La formación del complejo Cr -ácido tartárico se hace evidente al graficar los volúmenes de ácido añadidos a la solución de Cr, como se muestra en las siguientes Figuras:

Figura 47. Complejos de Cr – ácido tartárico, a diferente pH.





La concentración del ácido tartárico es la reportada por Skogg<sup>36</sup>, como la mas adecuada para que el complejo formado se acomode a la ley de Beer.

Se observa que las absorbancias registradas son muy semejantes en los diferentes pH. A pH 10 los valores de Absorbancia presentan una ligera diferencia, del orden de 0.02%. Es decir que en la formación de este complejo el pH es un parámetro que no altera o causa diferencias significativas en los valores de Absorbancia, por lo tanto, en la formación del complejo.

- **Curva de titulación con Acido Tartárico para Cromo**

El ácido tartárico posee dos Hidrogenos que pueden desprotonarse para la formación del complejo. Las contantes de disociación reportados por la literatura, para este ácido son:  $K_1 9.20 \times 10^{-4}$  y  $K_2 4.31 \times 10^{-5}$ .

Las constantes de disociación permiten encontrar los valores de  $\alpha$ . Se calculó  $\alpha_2$  que es la especie donde se presentan porcentaje, aunque pequeños, de otras disociaciones del ácido.

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H_3O^+]^2 + K_1[H_3O^+] + K_1 K_2}$$

La concentración de  $H_3O^+$ , depende del pH.

Los valores encontrados para los pH con los cuales se evaluó la formacion del complejo son los que se muestran en la siguiente Cuadro.

**Cuadro 24. Valores de  $\alpha_2$  para Ácido Tartárico.**

pH	$\alpha_2$
2	$3.63 \times 10^{-4}$
3	$2 \times 10^{-3}$
4	$2.8 \times 10^{-1}$
5	$8.1 \times 10^{-1}$
7	$9.97 \times 10^{-1}$
10	$9.99 \times 10^{-1}$

Para este complejo se encontró la siguiente constante de formación:  $3.64 \times 10^8$ .

Con los valores de  $\alpha_2$  y la cosntante de formación del complejo, se calcula la función pCr como lo indica el Cuadro 26.

---

<sup>36</sup> SKOGG. Op. Cit. p

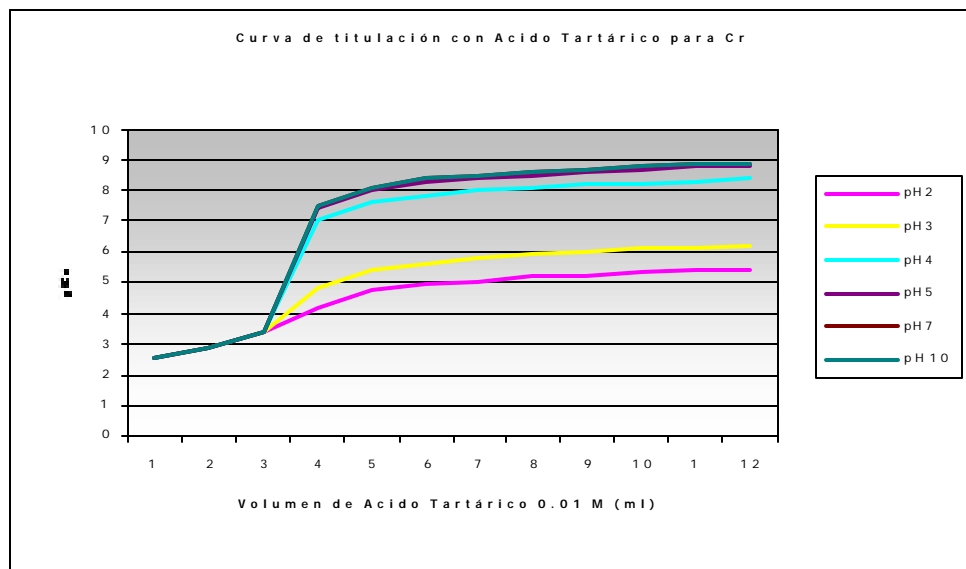


**Cuadro 25. Valores de pCr a diferente pH.**

Vol	pCr (pH2)	pCr (pH 3)	pCr (pH 4)	pCr (pH 5)	pCr (pH 7)	pCr (pH 10)
0	0	0	0	0	0	0
0,5	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62
1	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
1,5	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34	3,34
2	4,11	4,86	7	7,46	7,55	7,55
2,5	4,71	5,45	7,59	8,05	8,14	8,15
3	4,94	5,68	7,83	8,29	8,38	8,38
3,5	5,09	5,83	7,98	8,44	8,53	8,53
4	5,2	5,94	8,09	8,55	8,64	8,64
4,5	5,29	6,03	8,18	8,64	8,73	8,73
5	5,37	6,11	8,25	8,71	8,8	8,81
5,5	5,43	6,17	8,32	8,78	8,87	8,87
6	5,48	6,22	8,37	8,83	8,92	8,92

Estos valores se grafican como se muestra a continuación.

**Figura 48. Curva de titulación con Acido tartárico para cromo.**



La Figura indica que el punto de equilibrio es alcanzado a partir de la adición de 2 ml de ácido tartárico 0.01 M. A diferencia de la curva de titulación con EDTA para Fe, la curva obtenida para el complejo de cromo con ácido tartárico, no presenta mucha diferencia en los valores de pCr, cuando los pH son altos. Al

punto de llegar a confundirse las curvas de pH 7 y 10. Esto se debe a que los valores de la constante de concentraciones relativas en esos pH es muy cercana.

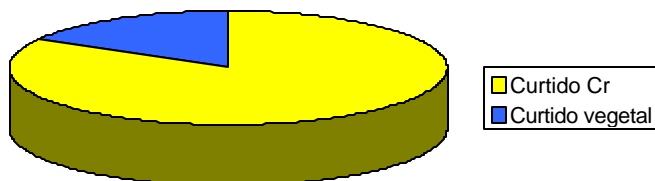
#### 4.4 PROCESO DE ACERCAMIENTO AL SECTOR DELCUERO EN PASTO.

Debido a que la población de los curtidores de la ciudad de Pasto es muy pequeña se ha decidido trabajar con toda la población. Hay un total de 18 curtiembres registradas ante la Cámara de Comercio, de las cuales actualmente funcionan 12.

**Cuadro 26. Análisis estadístico pregunta No. 1**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
a	10	10	83	83
b	2	12	17	100
c	0	12	0	100
Total	12		100	

**Figura 49. Técnicas de curtido utilizadas.**



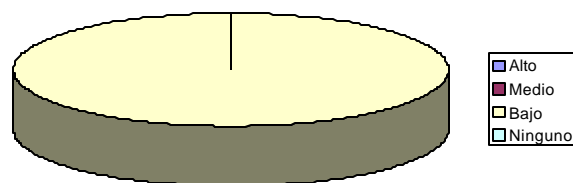
Según la Figura se puede observar que el 83% de las curtiembres de la ciudad de Pasto utilizan la técnica de curtido al cromo, sólo un 17% de ellas utiliza la técnica de curtido vegetal. Situación que se atribuya al hecho de que esta técnica es fácil de implementar debido a la facilidad para la adquisición de reactivos; es muy rentable y eficiente.

En cuanto al principal insumo químico utilizado, en el curtido al cromo, el insumo son las sales de cromo, y en el curtido vegetal es el tanino.

**Cuadro 27. Análisis estadístico pregunta No. 2**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
A	0	0	0	0
B	0	0	0	0
C	12	12	100	100
D	0	12	0	100
Total	12		100	

**Figura 50. Nivel de contaminación causada por la industria.**

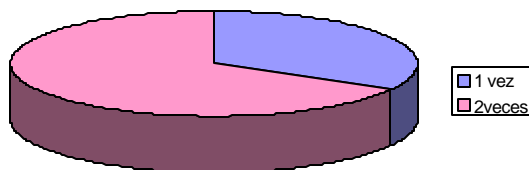


El 100% de los curtidores de la ciudad de Pasto afirman que los vertidos de su industria causan niveles de contaminación bajo. Respuesta esperada debido a que los curtidores no conocen a profundidad el impacto ambiental causado por los metales pesados en el agua del río Pasto.

**Cuadro 28. Análisis estadístico pregunta No. 3**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Una vez	4	4	33	33
Dos veces	8	12	67	100
Total	12		100	

**Figura 51 Frecuencia de curtido.**



Un 33% de los curtidores curte una vez al mes y un 67% curte dos veces al mes. Los curtidores afirman que esta situación se debe a factores como la escasez de capital, elevados costos de producción (bajo nivel tecnológico), obstáculos en la comercialización de los productos.

**Cuadro 29. Análisis estadístico pregunta No. 4**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Si	12	12	100	100
No	0	12	0	100
Total	12		100	

Todas las curtiembres registradas legalmente ante la Cámara de Comercio pagan un impuesto denominado tasa retributiva.

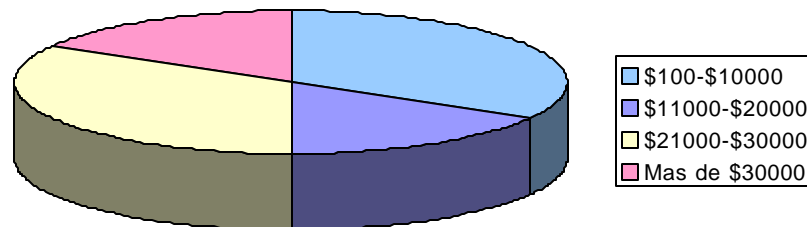
Este impuesto es pagado a Corponariño y es estratificado teniendo en cuenta los niveles de elementos tóxicos evacuados al río Pasto sin tratamiento técnico alguno.

A la pregunta sobre el valor mensual pagado a causa del impuesto la respuestas son las siguientes:

**Cuadro 30. Valor cancelado por impuesto.**

Respuesta	Frecuencia Absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
A	4	4	33	33
B	2	6	17	50
C	4	10	33	83
D	2	12	17	100
Total	12		100	

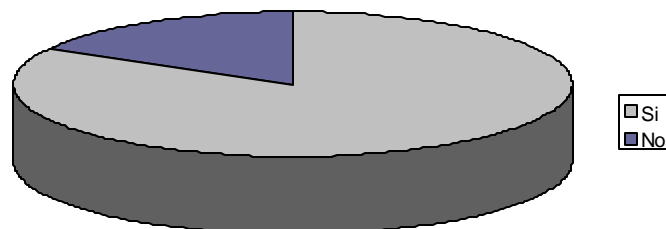
**Figura 52. Valor cancelado por impuesto de tasa retributiva.**



**Cuadro 31. Análisis estadístico pregunta No. 5.**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Si	10	10	83	83
No	2	12	17	100
Total	12		100	

**Figura 53. Implementación de técnicas de reducción de contaminación.**

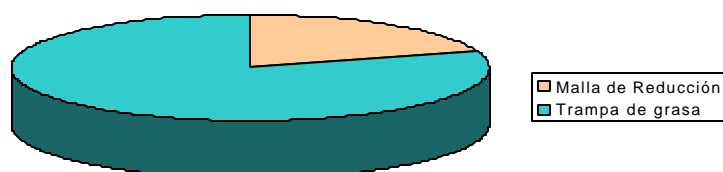


El 83% de los curtidores afirman que han implementado una técnica que minimice la contaminación del río Pasto y el 17% no lo han hecho pero estarían dispuestos a evaluar propuestas. Entre las técnicas empleadas se encuentran: Mallas de Reducción y Trampas de Grasa, así:

**Cuadro 32. Análisis estadístico técnicas empleadas en la reducción de contaminación.**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Malla de Reducción	8	8	80	80
Trampa de Grasa	2	10	20	100
Total	10		100	

**Figura 54. Técnicas empleadas en la reducción de contaminación.**

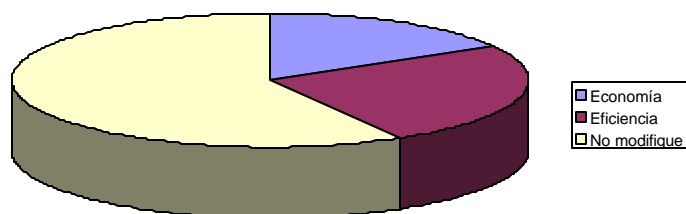


En la Figura se observa que de los curtidores que han implementado técnicas de minimización el 80% ha utilizado Malla de Reducción y el 20% Trampa de Grasa.

**Cuadro 33. Análisis estadístico factores determinantes en la aplicación de técnicas de minimización de la contaminación.**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Economía	2	2	17	17
Eficiencia	3	5	25	42
No modificación	7	12	58	100
Total	12		100	

**Figura 55. Factores determinantes en la aplicación de un sistema de depuración.**

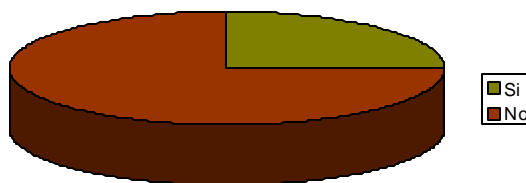


En cuanto a la condición más importante para la implementación de una técnica que minimice la contaminación; el 58% de la población opina que es importante que no influya en el proceso productivo modificándolo, el 25% considera de mayor relevancia la eficiencia y un 17% elige como condición el aspecto económico.

**Cuadro 34. Análisis estadístico pregunta No. 6.**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Si	3	3	25	25
No	9	12	75	100
Total	12		100	

**Figura 56. Apoyo recibido del Gobierno Municipal.**



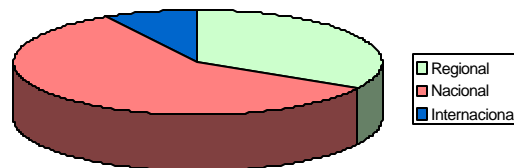
El 25% de la población encuestada afirma haber recibido apoyo del gobierno municipal, por ejemplo Charlas y Conferencias sobre el manejo de la industria,

Asesorías relacionadas con el registro de las Curtiembres. Y un 75% afirma no haber recibido ningún tipo de apoyo, ellos reclaman ayudas en Asesorías de manejo técnico y de control de calidad, Estímulos tributarios y fiscales, la creación de nuevas políticas de gobierno que favorezcan la comercialización de sus productos, etc.

**Cuadro 35. Análisis estadístico pregunta No. 7.**

Respuesta	Frecuencia absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
Regional	4	4	33	33
Nacional	7	11	58	91
Internacional	1	12	9	100
Total	12		100	

**Gráfica 57. Mercados de comercialización del producto.**



El 33% de las pequeñas industrias comercializan a nivel Regional, el 58% a nivel Nacional y sólo un 9% fuera de Colombia.

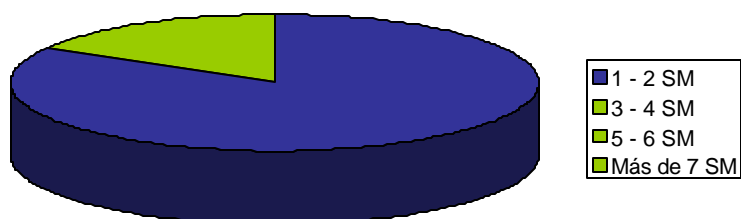
Esto se debe a la falta de existencia de vías que faciliten el comercio, además la calidad de los productos muchas veces no cumplen los estándares de calidad requeridos para competir con otras industrias que implementan procesos de control de calidad, tecnologías competitivas, un excelente manejo administrativo y financiero entre otros.



**Cuadro 36. Análisis estadístico pregunta No. 8**

Respuesta	Frecuencia Absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
a	10	10	83	83
b	2	12	17	100
c	0	12	0	100
d	0	12	0	100
Total	12		100	

**Figura 58. Costo mensual de la industria.**



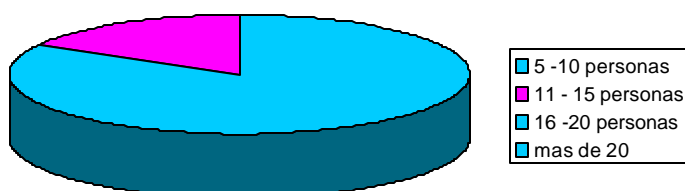
El promedio de costos mensuales para el funcionamiento de la industria oscilan entre 1 y 2 salarios mínimos para el 83% de las Curtiembres y entre 3 y 4 salarios mínimos para el 17% de ellos.

Esto se debe a la escasez de relaciones y contactos del pequeño empresario con laboratorios, casas productoras y/o distribuidoras de materiales primos (Reactivos) que principalmente se adquieren utilizando intermediarios locales con el consiguiente recargo en costos. Además el pequeño empresario no siempre posee un soporte económico y administrativo suficiente como para realizar importaciones directas para cubrir sus necesidades, debiendo por lo tanto abastecerse del mercado local.

**Cuadro 37. Análisis estadístico pregunta No. 9.**

Respuesta	Frecuencia Absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
a	10	10	83	83
b	2	12	20	100
c	0	12	0	100
d	0	12	0	100
Total	12		100	

**Figura 59. Número de personas empleadas en una curtiembre.**

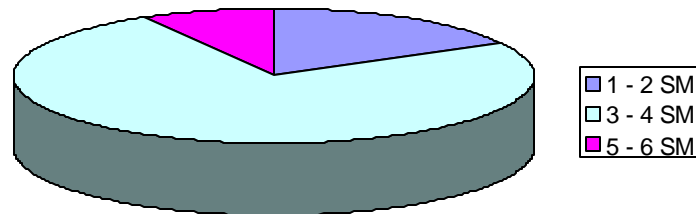


El personal ocupado según el DANE “es el número de personas ocupadas en el establecimiento, o sea el total de personas que trabajan en él, incluidos los propietarios que trabajan, los socios activos y los familiares no remunerados.” Teniendo en cuenta este parámetro el 83% de las curtidurías emplean entre 5 – 10 personas y el 20% el número de empleados oscila entre 11 – 15 personas. Por cada etapa en el proceso de curtido se emplea un buen número de obreros, los cuales inicialmente se incluyen como aprendices, pero poco a poco van adquiriendo conocimientos empíricos y desarrollan ciertas habilidades que les permiten en un futuro establecer su pequeño taller.

**Cuadro 38. Análisis estadístico pregunta No. 10.**

Respuesta	Frecuencia Absoluta	Frecuencia acumulada	Frecuencia Relativa (%)	Frecuencia relativa acumulada (%)
A	2	2	17	17
B	9	11	75	92
C	1	12	8	100
D	0	12	0	100
Total	12		100	

**Figura 60. Promedio de ganancia mensual.**



El 17% de los curtidores tiene un promedio de ganancia que oscila entre 1 – 2 salarios mínimos, el 75 % tiene un promedio de salario que oscila entre 3 – 4 salarios mínimos y el 8% un promedio de salario que oscila entre 5 – 6 salarios mínimos. Por lo cual podemos afirmar que en general la pequeña industria del Cuero en Pasto tiene una buena capacidad de emplear productivamente el capital.

#### **4.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS.**

En los siguientes cuadros se presenta un análisis estadístico de las mediciones realizadas en el laboratorio.

En el Cuadro:  $X_1, X_2, X_3$ : hacen referencia a los valores medidos.

$\bar{X}$  = El promedio de las mediciones.

MD: Desviación media, calculada con la expresión  $MD = \frac{\sum_{j=1}^N |X_j - \bar{X}|}{N}$

$\sigma$ : Desviación estándar, dada por la ecuación  $s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (X_j - \bar{X})^2}{N}}$

El Error calculado en un Nivel de confianza del 68.27%, correspondiente a la suma de una desviación estándar a cada lado de la media. Para este valor el coeficiente de confianza  $z_c$  es igual a 1.00.

La expresión es la siguiente:  $Error = z_c \frac{s}{\sqrt{N}}$

El porcentaje de Error, es igual a Error multiplicado por 100.

Los intervalos de confianza se calculan con la relación:  $\bar{X} \pm z_c \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$

Con los anteriores datos, se presenta a continuación el análisis estadístico de las mediciones de absorbancia tomadas en el espectrofotómetro UV – VIS, en la formación de los complejos Fe(Fen)<sub>3</sub>, Fe(EDTA), Cr(Difen) y Cr(Tar).

**Cuadro 39. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Hierro – EDTA**

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,026	0,025	0,024	0,025	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,024529	0,025471
0,026	0,027	0,022	0,025	0,0007	0,002160	0,001247	0,12472	0,023753	0,026247
0,026	0,023	0,026	0,025	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,024184	0,025816
0,027	0,026	0,022	0,025	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,023753	0,026247
0,028	0,026	0,027	0,027	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,026529	0,027471
0,028	0,031	0,028	0,029	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,028184	0,029816
0,032	0,036	0,034	0,034	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,033057	0,034943
0,041	0,045	0,04	0,042	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,040753	0,043247
0,049	0,053	0,051	0,051	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,050057	0,051943
0,063	0,068	0,061	0,064	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,062300	0,065700
0,075	0,081	0,078	0,078	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,076586	0,079414
0,094	0,101	0,093	0,096	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,093945	0,098055
0,103	0,106	0,115	0,108	0,0047	0,005099	0,002944	0,29439	0,105056	0,110944
0,118	0,125	0,117	0,12	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,117945	0,122055
0,135	0,138	0,138	0,137	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,136184	0,137816
0,155	0,159	0,16	0,158	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,156753	0,159247
0,175	0,18	0,176	0,177	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,175753	0,178247
0,185	0,191	0,188	0,188	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,186586	0,189414
0,205	0,211	0,196	0,204	0,0053	0,006164	0,003559	0,35590	0,200441	0,207559
0,22	0,229	0,22	0,223	0,0040	0,004243	0,002449	0,24495	0,220551	0,225449
0,225	0,235	0,224	0,228	0,0047	0,004967	0,002867	0,28674	0,225133	0,230867
0,232	0,241	0,241	0,238	0,0040	0,004243	0,002449	0,24495	0,235551	0,240449
0,241	0,249	0,23	0,24	0,0067	0,007789	0,004497	0,44969	0,235503	0,244497
0,249	0,25	0,248	0,249	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,248529	0,249471
0,249	0,25	0,248	0,249	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,248529	0,249471
0,245	0,246	0,247	0,246	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,245529	0,246471
0,245	0,242	0,251	0,246	0,0033	0,003742	0,002160	0,21602	0,243840	0,248160
0,244	0,241	0,253	0,246	0,0047	0,005099	0,002944	0,29439	0,243056	0,248944
0,232	0,229	0,241	0,234	0,0047	0,005099	0,002944	0,29439	0,231056	0,236944
0,23	0,225	0,244	0,233	0,0073	0,008042	0,004643	0,46428	0,228357	0,237643
0,223	0,22	0,235	0,226	0,0060	0,006481	0,003742	0,37417	0,222258	0,229742
0,215	0,219	0,226	0,22	0,0040	0,004546	0,002625	0,26247	0,217375	0,222625
0,209	0,21	0,211	0,21	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,209529	0,210471
0,208	0,206	0,186	0,2	0,0093	0,009933	0,005735	0,57349	0,194265	0,205735
0,178	0,183	0,179	0,18	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,178753	0,181247
0,159	0,158	0,163	0,16	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,158753	0,161247
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,15	0,148	0,152	0,15	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,140000	0,140000
0,14	0,14	0,14	0,14	0,0000	0,000000	0,000000	0,00000	0,116441	0,123559
0,121	0,127	0,112	0,12	0,0053	0,006164	0,003559	0,35590	0,075036	0,124964
0,15	0,147	0,13	0,1	0,0423	0,043240	0,024964	2,49644	0,024529	0,025471

**Cuadro 40. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cromo – Difenilcarbazida.**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,071	0,07	0,066	0,069	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,067753	0,070247
0,165	0,162	0,165	0,164	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,163184	0,164816
0,284	0,281	0,28	0,282	0,0016	0,001700	0,000981	0,09813	0,280685	0,282648
0,78	0,73	0,74	0,750	0,0200	0,021602	0,012472	1,24722	0,737528	0,762472
1,348	1,32	1,388	1,352	0,0240	0,027905	0,016111	1,61107	1,335889	1,368111
1,785	1,796	1,759	1,780	0,0140	0,015513	0,008957	0,89567	1,771043	1,788957
2,385	2,42	2,395	2,400	0,0133	0,014720	0,008498	0,84984	2,391502	2,408498
2,647	2,674	2,689	2,670	0,0153	0,017378	0,010033	1,00333	2,659967	2,680033
2,647	2,648	2,715	2,670	0,0300	0,031822	0,018373	1,83727	2,651627	2,688373
2,62	2,635	2,695	2,650	0,0300	0,032404	0,018708	1,87083	2,631292	2,668708
2,51	2,569	2,646	2,575	0,0473	0,055684	0,032149	3,21490	2,542851	2,607149
2,369	2,385	2,422	2,392	0,0200	0,022196	0,012815	1,28149	2,379185	2,404815
2,199	2,251	2,318	2,256	0,0413	0,048710	0,028123	2,81227	2,227877	2,284123

**Cuadro 41. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Fe- EDTA pH 2.**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,018	0,024	0,024	0,022	0,0027	0,002828	0,001633	0,16330	0,020367	0,023633
0,041	0,049	0,048	0,046	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,043945	0,048055
0,065	0,062	0,065	0,064	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,063184	0,064816
0,078	0,076	0,074	0,076	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,075057	0,076943
0,083	0,084	0,079	0,082	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,080753	0,083247
0,075	0,078	0,078	0,077	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,076184	0,077816
0,069	0,073	0,071	0,071	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,070057	0,071943
0,058	0,063	0,065	0,062	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,060300	0,063700
0,045	0,051	0,048	0,048	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,046586	0,049414

**Cuadro 42. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Fe- EDTA pH 3**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,018	0,024	0,024	0,022	0,0027	0,002828	0,001633	0,16330	0,007184	0,008816
0,041	0,049	0,048	0,046	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,012184	0,013816
0,065	0,062	0,065	0,064	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,020753	0,023247
0,078	0,076	0,074	0,076	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,024753	0,027247
0,083	0,084	0,079	0,082	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,028184	0,029816
0,075	0,078	0,078	0,077	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,029000	0,029000
0,069	0,073	0,071	0,071	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,029000	0,029000
0,058	0,063	0,065	0,062	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,026529	0,027471
0,045	0,051	0,048	0,048	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,021753	0,024247

**Cuadro 43. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Fe- EDTA pH 4**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,015	0,021	0,018	0,018	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,016586	0,019414
0,033	0,041	0,043	0,039	0,0040	0,004320	0,002494	0,24944	0,036506	0,041494
0,058	0,062	0,06	0,06	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,059057	0,060943
0,065	0,065	0,068	0,066	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,065184	0,066816
0,07	0,074	0,069	0,071	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,069753	0,072247
0,071	0,074	0,071	0,072	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,071184	0,072816
0,071	0,074	0,071	0,072	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,071184	0,072816
0,071	0,073	0,072	0,072	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,071529	0,072471
0,069	0,072	0,069	0,07	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,069184	0,070816
0,069	0,069	0,066	0,068	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,067184	0,068816
0,065	0,065	0,056	0,062	0,0040	0,004243	0,002449	0,24495	0,059551	0,064449
0,05	0,05	0,059	0,053	0,0040	0,004243	0,002449	0,24495	0,050551	0,055449

**Cuadro 44. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Fe- EDTA pH 5**

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,007	0,006	0,005	0,006	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,005529	0,006471
0,01	0,008	0,009	0,009	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,008529	0,009471
0,012	0,013	0,008	0,011	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,009753	0,012247
0,014	0,015	0,01	0,013	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,011753	0,014247
0,015	0,017	0,01	0,014	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,012300	0,015700
0,015	0,017	0,01	0,014	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,012300	0,015700
0,015	0,017	0,01	0,014	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,012300	0,015700
0,013	0,015	0,011	0,013	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,012057	0,013943
0,012	0,014	0,01	0,012	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,011057	0,012943
0,01	0,012	0,011	0,011	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,010529	0,011471
0,007	0,008	0,012	0,009	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,007753	0,010247



**Cuadro 45. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Fe- EDTA pH 7**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,001	0,001	0,001	0,001	0,0000	0,000000	0,000000	0,00000	0,001000	0,001000
0,003	0,002	0,004	0,003	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,002529	0,003471
0,004	0,003	0,008	0,005	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,003753	0,006247
0,005	0,003	0,01	0,006	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,004300	0,007700
0,006	0,005	0,01	0,007	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,005753	0,008247
0,007	0,006	0,008	0,007	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,006529	0,007471
0,007	0,006	0,005	0,006	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,005529	0,006471
0,007	0,005	0,006	0,006	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,005529	0,006471
0,006	0,004	0,005	0,005	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,004529	0,005471
0,005	0,003	0,004	0,004	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,003529	0,004471
0,004	0,002	0,003	0,003	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,002529	0,003471

**Cuadro 46. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 2.**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,009	0,012	0,012	0,011	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,010184	0,011816
0,023	0,02	0,023	0,022	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,021184	0,022816
0,034	0,032	0,033	0,033	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,032529	0,033471
0,042	0,043	0,038	0,041	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,039753	0,042247
0,045	0,046	0,05	0,047	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,045753	0,048247
0,048	0,049	0,05	0,049	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,048529	0,049471
0,048	0,05	0,049	0,049	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,048529	0,049471
0,046	0,05	0,045	0,047	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,045753	0,048247
0,046	0,05	0,033	0,043	0,0067	0,007257	0,004190	0,41899	0,038810	0,047190
0,035	0,042	0,04	0,039	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,037300	0,040700
0,03	0,033	0,03	0,031	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,030184	0,031816
0,023	0,026	0,026	0,025	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,024184	0,025816

**Cuadro 47. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 3**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,015	0,019	0,02	0,018	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,016753	0,019247
0,025	0,03	0,032	0,029	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,027300	0,030700
0,035	0,041	0,038	0,038	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,036586	0,039414
0,048	0,045	0,045	0,046	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,045184	0,046816
0,048	0,049	0,047	0,048	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,047529	0,048471
0,05	0,049	0,054	0,051	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,049753	0,052247
0,05	0,049	0,054	0,051	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,049753	0,052247
0,05	0,049	0,054	0,051	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,049753	0,052247
0,048	0,047	0,052	0,049	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,047753	0,050247
0,045	0,044	0,049	0,046	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,044753	0,047247
0,04	0,043	0,043	0,042	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,041184	0,042816
0,039	0,038	0,049	0,042	0,0047	0,004967	0,002867	0,28674	0,039133	0,044867
0,036	0,035	0,04	0,037	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,035753	0,038247

**Cuadro 48. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 4**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,028	0,023	0,024	0,025	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,023753	0,026247
0,039	0,043	0,041	0,041	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,040057	0,041943
0,057	0,059	0,058	0,058	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,057529	0,058471
0,073	0,071	0,069	0,071	0,0013	0,001633	0,000943	0,09428	0,070057	0,071943
0,079	0,077	0,078	0,078	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,077529	0,078471
0,081	0,08	0,079	0,08	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,079529	0,080471
0,081	0,08	0,082	0,081	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,080529	0,081471
0,068	0,071	0,071	0,07	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,069184	0,070816
0,066	0,059	0,055	0,06	0,0040	0,004546	0,002625	0,26247	0,057375	0,062625
0,048	0,05	0,055	0,051	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,049300	0,052700
0,035	0,041	0,038	0,038	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,036586	0,039414
0,022	0,029	0,024	0,025	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,023300	0,026700

**Cuadro 49. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 5**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,019	0,016	0,016	0,017	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,016184	0,017816
0,031	0,028	0,056	0,029	0,0179	0,021567	0,012452	1,24518	0,016548	0,041452
0,043	0,04	0,043	0,042	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,041184	0,042816
0,054	0,059	0,058	0,057	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,055753	0,058247
0,065	0,066	0,067	0,066	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,065529	0,066471
0,073	0,07	0,073	0,072	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,071184	0,072816
0,073	0,07	0,076	0,073	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,071586	0,074414
0,073	0,07	0,076	0,073	0,0020	0,002449	0,001414	0,14142	0,071586	0,074414
0,07	0,069	0,071	0,07	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,069529	0,070471
0,063	0,06	0,063	0,062	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,061184	0,062816
0,052	0,055	0,055	0,054	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,053184	0,054816
0,041	0,043	0,042	0,042	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,041529	0,042471

**Cuadro 50. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 7**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,017	0,015	0,016	0,016	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,015529	0,016471
0,033	0,033	0,03	0,032	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,031184	0,032816
0,052	0,052	0,049	0,051	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,050184	0,051816
0,064	0,063	0,059	0,062	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,060753	0,063247
0,073	0,072	0,068	0,071	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,069753	0,072247
0,075	0,076	0,077	0,076	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,075529	0,076471
0,075	0,076	0,074	0,075	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,074529	0,075471
0,075	0,076	0,071	0,074	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,072753	0,075247
0,066	0,068	0,061	0,065	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,063300	0,066700
0,056	0,055	0,063	0,058	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,055945	0,060055
0,047	0,047	0,05	0,048	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,047184	0,048816

**Cuadro 51. Análisis Estadístico para las mediciones de Absorbancia en la formación del complejo Cr – Acido Tartárico pH 10.**

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\bar{X}$	MD	$\sigma$	Error	% Error	Intervalos de confianza	
0,012	0,011	0,01	0,011	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,010529	0,011471
0,021	0,018	0,018	0,019	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,018184	0,019816
0,032	0,034	0,033	0,033	0,0007	0,000816	0,000471	0,04714	0,032529	0,033471
0,041	0,038	0,038	0,039	0,0013	0,001414	0,000816	0,08165	0,038184	0,039816
0,046	0,046	0,04	0,044	0,0027	0,002828	0,001633	0,16330	0,042367	0,045633
0,046	0,044	0,051	0,047	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,045300	0,048700
0,046	0,044	0,054	0,048	0,0040	0,004320	0,002494	0,24944	0,045506	0,050494
0,049	0,044	0,051	0,048	0,0027	0,002944	0,001700	0,16997	0,046300	0,049700
0,046	0,042	0,047	0,045	0,0020	0,002160	0,001247	0,12472	0,043753	0,046247
0,04	0,039	0,047	0,042	0,0033	0,003559	0,002055	0,20548	0,039945	0,044055

El análisis estadístico considera que un error superior al 5 % indica que la precisión en las mediciones es baja y por lo tanto la confiabilidad de estas es incierta.

Las Cuadros muestran con claridad que el error calculado en las mediciones del proceso de formación de los complejos no superan el 1.87 %. Este hecho es una clara muestra de la fiabilidad de los resultados obtenidos.

## 5. CONCLUSIONES

La difracción de rayos X permitió evaluar el cambio en las fases de la marmolina a diferentes temperaturas de calcinación. Se observó que el calentamiento de la muestra origina una desorción de algunos metales, dejando ver la fase que contiene cromo. A 850 °C se observa la fase de guayanita ( $\text{Cr O OH}$ ) y a 975 °C, después de la descomposición de los carbonatos y oxidación de los hidróxidos, la fase de  $\text{CrO}_2$ . Corroborando la presencia de Cr como hidróxido en la matriz de marmolina.

El Al, Cr, Fe y Ti presentan una disminución gradual de sus concentraciones en las muestras sometidas a tratamiento térmico. Estos elementos son los más débilmente unidos a la marmolina, por cuanto su separación de la fase principal se logra desde la primera etapa del tratamiento a 500°C. Este comportamiento es una clara muestra que los metales mencionados permanecen adheridos a la superficie del material por el mecanismo de adsorción física.

El Cu, Mn y Sr son elementos que exhiben un comportamiento diferente a los metales señalados anteriormente. Con el tratamiento térmico, inicialmente estos metales muestran un ascenso en su concentración. A un nuevo aumento de la temperatura muestran señales de desorción. Esto hace pensar que la unión de Cu, Mn y Sr con la marmolina sigue el mecanismo de la quimisorción, por cuanto los metales necesitan de temperaturas elevadas para liberarse de la matriz principal (facilitando su identificación) y una vez apartados de ella comenzar a experimentar el proceso de desorción.

El Zn y el Ni muestran una variación irregular de sus concentraciones con el tratamiento térmico. Las bajas concentraciones de estos metales en la muestra hacen más difícil su análisis por la técnica empleada para estudiar los otros metales.

El análisis por microscopía de microsonda electrónica hace notar que las partículas superfinas y finas de la marmolina presentan una similitud importante en el porcentaje de elementos que componen la muestra. Por ello se obtienen espectros e imágenes de microscopía sin variaciones evidentes. En contraste, las partículas mas gruesas, se distinguen por la ausencia de elementos como Al, Na, Cl, Si, S y Cr. Es decir solo se compone de Ca, C y O.

La especiación química permitió definir con claridad, la fracción a la cual se unen con mayor afinidad el elemento analizado a la muestra de marmolina. Se destaca el cromo, siendo un el elemento que se detecta en todas las fracciones. Su baja concentración la fracción 1 indica que el elemento no es fácilmente disponible para el intercambio ionico. Constituyéndose en una ventaja a la hora de aplicar esta

técnica en planta, por que el metal muestra poca disposición a ser extraído de la matriz en condiciones similares a las ofrecidas por el medio ambiente.

La formación del complejo  $\text{Fe}(\text{Fen})_3$  indica que el número de coordinación del Fe en el complejo es de 3, correspondiente a una estructura Trigonal. El complejo  $\text{Cr}(\text{Difen})$ , presenta un número de coordinación 6, propio de las estructuras octaédricas. Los números de coordinación del metal, pueden ser asociados con su número de oxidación. De esta manera es claro que Fe esta presente en solución como  $\text{Fe}^{+3}$  y el Cr como  $\text{Cr}^{+6}$ . Esto asociado con su presencia en la marmolina como Hidróxido, permite identificar con claridad su naturaleza química.

Las curvas de titulación de los complejos Fe – EDTA y Cr – Acido Tartárico, dejan ver que el equilibrio es alcanzado a bajos volúmenes de los ligandos. En el primer complejo la función pFe muestra una clara diferencia de sus valores con el incremento de pH. En el complejo de Cr, la función pCr, aumenta con el pH. A pH 7 y 10 se presenta una similitud tan cercana que no permite diferenciar las curvas correspondientes a cada valor, esto se debe fundamentalmente al valor de  $\alpha_2$  para el ácido tartárico a pH 7 y 10 es muy semejante.

El análisis estadístico muestra que el error calculado para los registros de absorbancia no supera el 1.87%, presentándose en la mayoría de mediciones valores menores a la unidad. Este hecho indica que en el intervalos de confiabilidad del 68.7% los registros obtenidos son válidos y confiables.

El acercamiento logrado con el sector del cuero, deja ver, que aún existiendo desinformación del daño ambiental ocasionado por sus industrias, hay disposición de adoptar sistemas de depuración que no modifiquen el proceso productivo, tal como lo propone la técnica estudiada.

Es importante señalar que el trabajo realizado hace un aporte significativo en varios ámbitos de relevancia regional y nacional. El primero de ellos, es el convertirse en una alternativa viable de minimizar el impacto ambiental causado por los licores de cromo vertidos en el Río Pasto. Otro aporte es el estudio del comportamiento de los metales en el adsorbente, de tal forma, que al ser utilizados los lechos de adsorción en la industria, se tenga un claro antecedente del tratamiento que deben recibir los sedimentos para evitar la movilización de los metales en el medio. También es significativo el hecho de haber utilizado técnicas novedosas que garantizan la confiabilidad de los resultados. Cabe anotar que el trabajo paralelo con los curtidores es una manera de articular mecanismos de extensión a la comunidad, obedeciendo a la solución de necesidades urgentes y enmarcado en el compromiso de que deben asumir las Universidades publicas con su entorno.

## 6. RECOMENDACIONES

Es conveniente ampliar el estudio de la modificación sufrida por las fases en el material con el tratamiento térmico. Para ello se requiere realizar análisis de Difracción de rayos X a muestras calcinadas a temperaturas diferentes a las estudiadas en este trabajo. Este proceso permitiría estudiar de manera continua las variaciones presentadas por los metales, lo cual sería útil para considerar la desorción térmica como un posible método de recuperación de los metales del material adsorbente. Así mismo, se podría realizar una observación más directa y puntual de los metales que están adsorbidos químicamente en la marmolina.

Teniendo en cuenta que la microscopía por microsonda electrónica proporciona información detallada y útil del material adsorbente, es importante que se realicen estas pruebas a diferentes granulometrías, esto con el fin de determinar con mayor confianza, cual es la que mayor porcentaje de cromo presenta, de manera que para la aplicación en planta, se cuente con el respaldo de datos suministrados por esta técnica.

Conociendo que el Zn y el Ni, están presentes en bajas cantidades en la muestra, es recomendable utilizar técnicas de análisis cuantitativo de alta sensibilidad. Ha este respecto la bibliografía reporta excelentes resultados con métodos como espectrometría atómica basada en fuentes de plasma. Esto con el fin de contar con resultados de alta confiabilidad a la hora de describir el comportamiento de estos elementos en una posible desorción térmica.

Es importante que esta propuesta sea implementada en las industrias del cuero de nuestra ciudad. Para ello es necesario realizar un estudio técnico que involucre profesionales de varias disciplinas, como lo concerniente a la ingeniería, con el objeto de garantizar una solución verdadera al problema planteado.

Es recomendable afianzar el acercamiento al sector del cuero, para establecer nexos que permitan que la propuesta de adoptar los lechos adsorbentes de marmolina en las curtiembres, se efectúe y tenga continuidad. En esta parte es imperante la necesidad de acciones de educación ambiental, que conduzcan al cambio de conductas lesivas al medio ambiente.

Con el fin de conocer con exactitud las reacciones que tienen lugar en la formación de los complejos estudiados en este trabajo, es recomendable adelantar trabajos de investigación en cinética de reacción.

## BIBLIOGRAFÍA.

ALTAMIRANO, Lucía. Determinación del  $\text{CaCO}_3$  en su variedad calcita. México: Facultad de Química UNAM, 1997. 58p.

AGÜERO, Marín. Prácticas de laboratorio para Química Inorgánica. México: UNAM, 1982. p. 106.

ARRIAGADA, R.; GARCIA, R. y CID, R. "Retención de Hg(II) y Cr(VI) en carbones activados de origen lignocelulósico". Chile : Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, 1998. 61 p.

ARRIAGADA, Roberto. Retención de cromo y mercurio con zeolitas naturales y sintéticas. Santiago de Chile : Universidad de Concepción, Facultad de Ciencias Químicas, 2001. 53 p.

CADO Oswaldo. Valoración de Residuos de Curtiembres. Buenos Aires: CITEC – CICA. 1995. p. 150.

CASTILLO, Carol y CAICEDO, Ayda. "Alternativas de Recuperación de cromo de vertimientos de curtiembre". Pasto : Universidad de Nariño, Departamento de química, 2001. p. 20.

CASTILLO, Carol y CAICEDO, Ayda. Caracterización de la marmolina comercial como material adsorbente de cromo residual. En : CONVOCATORIA DE INVESTIGACIÓN ESTUDIANTIL ALBERTO QUIJANO GUERREO (5º : 2002 : Pasto). Pasto : Universidad de Nariño, 2002. 55 p.

CLESCERI, Lenore; GREENBERG, Arnold y TRUSSELL, Rhodes. Métodos Normalizados para el Análisis de aguas potables y residuales. Madri : Ediciones Díaz de los Santos, 1992. 1300 p.

CORDOBA, Daniel. Toxicología. Medellín : L. Vieco e Hijas Ltda., 1991. 255 p.

CHICÓN, L. Especiación de metales pesados en lodos de aguas residuales de origen urbano y aplicación de lodos digeridos como mejoradores de suelos. Malaga, España : Universidad de Málaga, 2000. 68 p.

HERNÁNDEZ, Gerardo. Especialización de metales pesados en sedimentos. México : UNAM, 2003. 57 p.

HUHEEY, J. Química Inorgánica. México : Editorial Harla, 1983. 1258 p.



INFORME TÉCNICO SOBRE MINIMIZACIÓN DE RESIDUOS EN UNA CURTIEMBRE. Lima : Publicaciones CEPIS/OPS/OMS, 1990. 98 p.

MANKÚ. Principios de Química Inorgánica. México : McGraw-Hill, 1983. p. 626.

MUÑOZ, E. La Pequeña Industria Del Cuero En Nariño. Pasto: Universidad De Nariño 1983.

PELLARANO, Ricardo. Métodos de especiación de metales. México : UNAM, 1999. 53 p.

RODRÍGUEZ, G.; FUENTES, I. "Eliminación de metales tóxicos mediante Zeolitas naturales". Cuba : Universidad de la Habana, 1998. 45 p.

SANDERS, Eduard. Especiación de Fe en soluciones acuosas. México : UNAM, 2002. 48 p.

SPIGEL, Murria. Estadística. Madrid : McGraw-Hill. 1997. 562 p.

SKOGG, Douglas; WEST, Donald y HOLLER, F. Química Analítica. Madrid, Bogotá : McGraw-Hill, 1998. 725 p.

TESSIR, Gregory. Técnicas y métodos de especiación de elementos metálicos. Madrid : Universidad Complutense de Madrid, 2001. 108 p.

TOUBERT, I.; TALANQUER, V. Para saber, experimentar y simular sobre adsorción. Mexico : UNAM, 1997. 63 p.

VOGEL, Arthur. Química Analítica Cuantitativa: técnica y práctica. Buenos Aires : Kapelusz. Buenos Aires, 1969. v. 2. 250 p.

# ***ANEXOS***

**Anexo A. Formato de la encuesta dirigida a los curtidores de la ciudad de Pasto.**

1. Qué técnica de curtido utiliza en su industria?
  - a. Curtido al cromo
  - b. Curtido Vegetal
  - c. Otro. Cuál? \_\_\_\_\_
  - Cuál es el principal insumo Químico utilizado en esta etapa del proceso?  
\_\_\_\_\_
2. Según su criterio, los vertido de su industria causan un nivel de contaminación:
  - a. Alto
  - b. Medio
  - c. Bajo
  - d. Ninguno
3. Cuantas veces al mes curte? \_\_\_\_\_
4. Por el vertimiento de efluentes al Río Pasto, usted paga algún impuesto?  
Si \_\_\_ No \_\_\_
  - Cuál?
  - A cuánto asciende el valor mensual del impuesto? \_\_\_\_\_
5. Ha implementado alguna técnica que minimice la contaminación del Río Pasto?  
Si \_\_\_ No \_\_\_
  - Si su respuesta es afirmativa indique Cuál? \_\_\_\_\_
  - Si su respuesta es negativa, estaría en disposición de adoptar alguna técnica de minimización de la contaminación?
  - Cuál cree Ud. que es la condición más importante para que una técnica de minimización de la contaminación sea aplicada a su industria.
    - a. Economía
    - b. Eficiencia
    - c. Que no modifique el proceso productivo

- d. Todas las anteriores
6. Ha recibido algún apoyo del gobierno municipal?  
Si \_\_\_\_ No \_\_\_\_
- En caso de responder afirmativamente indique cuál \_\_\_\_\_
- 7.Cuál es el principal mercado para comercializar sus productos?  
\_\_\_\_\_
8. El promedio de costo mensual en su industria oscila entre:
- 1 – 2 Salarios Mínimos
  - 3 – 4 Salarios Mínimos
  - 5 – 6 Salarios Mínimos
  - Más de 7 Salarios Mínimos
9. El número de personas empleadas en su curtiembre es:
- 5 – 10 personas
  - 11 – 15 personas
  - 16 – 20 personas
  - Más de 20 personas
10. Su promedio de ganancia en su curtiembre oscila entre:
- 1 – 2 Salarios Mínimos
  - 3 – 4 Salarios Mínimos
  - 5 – 6 Salarios Mínimos
  - Más de 7 Salarios

**Anexo B. Resultados de la encuesta aplicada a los curtidores de la ciudad de Pasto.**

1. ¿Qué técnica de curtido utiliza en su industria?

a. Curtido al cromo	10
b. Curtido vegetal	2
c. Otro	0

• ¿Cuál es el principal insumo químico utilizado en esta etapa del proceso?

Sales de cromo, tanino vegetal.

2. Según su criterio, los vertidos de su industria causan un nivel de contaminación:

a. Alto	0
b. Medio	0
c. Bajo	12
d. Ninguno	0

3. ¿Cuántas veces al mes curte?

Una vez	4
Dos veces	8

4. ¿Por el vertimiento de efluentes al río Pasto, usted paga algún impuesto?

Si	12
No	0

• ¿Cuál?

Tasa retributiva

• A cuánto asciende el valor mensual del impuesto?

a. 1000 – 10000	4
b. 11000 – 20000	2
c. 21000 – 30000	4
d. Más de 30000	2

5. ¿Ha implementado alguna técnica que minimice la contaminación al río Pasto?

Si 10

No 2

- Si su respuesta es afirmativa indique cuál?

Malla de reducción 8

Trampas de grava 2

- Si su respuesta es negativa estaría en disposición de adoptar alguna técnica de minimización de la contaminación?

Si 2

No 0

- ¿Cuál cree usted que es la condición más importante para que una técnica de minimización de la contaminación sea aplicada a su industria?

a. Economía 2

b. Eficiencia 3

c. Que no modifique el proceso 7

6. ¿Ha recibido el apoyo del gobierno municipal?

Si 3

No 9

- En el caso de responder afirmativamente, indique cuál?

Charlas y conferencias sobre el manejo administrativo de las industrias. 2

Asesorías en el proceso de registro de la industria. 1

7. ¿Cuál es principal mercado para comercializar sus productos?

a. Regional 4

b. Nacional 7

c. Internacional 1

8. El promedio de costo mensual en su industria oscila entre:

a. 1 – 2 Salarios Mínimos 10

b. 3 – 4 Salarios Mínimos 2

c. 5 – 6 Salarios Mínimos 0

d. Más de 7 Salarios Mínimos 0

9. El número de personas empleadas en su curtiembre son:

a. 5 – 10 Personas 10

b. 11 – 15 Personas 2

c. 16 – 20 Personas 0

d. Más de 20 Personas 0

10. Su promedio de ganancia en su curtiembre oscila entre:

a. 1 – 2 Salarios Mínimos 2

b. 3 – 4 Salarios Mínimos 9

c. 5 – 6 Salarios Mínimos 1

d. Más de 7 Salarios Mínimos 0