

Proyecto 03

MÉTODO PARA MEDIR EL CONTENIDO DE CROMO EN WET BLUE Y EN CUERO SEMI ACABADO

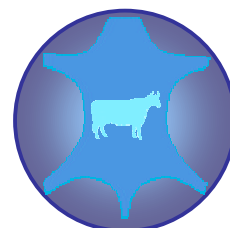
Proyecto desarrollado en el marco del programa
“Vinculación Universidad Empresa”, componente
“Proyectos de Investigación”

Informe Final

2004-05-11

Preparado por:

Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear – IBTEN
Centro de Investigaciones Nucleares – CIN Viacha



ACRÓNIMOS

CSA	Cuero Semiacabado
DFC	Difenil carbazida
EAA	Espectrofotometría de absorción atómica
ETD	Estándar
$H_2C_2O_4$	Ácido oxálico
HCl	Ácido clorhídrico
HNO_3	Ácido nítrico
L	Litro
LA	Límite de advertencia
LC	Límite de control
MIBC	Metil Isobutil Cetona
ml	Mililitro (centímetro cúbico)
UV-VIS	Radiación Ultravioleta - Visible
WB	Wet Blue
WBO	Wet Blue de Obeja
WBR	Wet Blue de Res

CONTENIDO

RESUMEN.....	3
1 INTRODUCCIÓN.....	4
2 MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE CROMO.....	5
2.1 MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN EN SISTEMA CERRADO.....	6
2.2 MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN EN SISTEMAS ABIERTOS.....	7
2.2.1 <i>Digestión con bórax y ácido oxálico.....</i>	<i>8</i>
2.2.2 <i>Digestión con peróxido de hidrógeno en medio ácido.....</i>	<i>9</i>
2.2.3 <i>Digestión con peróxido de hidrógeno en medio básico.....</i>	<i>9</i>
2.2.4 <i>Digestión con Peróxido de Hidrógeno.....</i>	<i>10</i>
2.2.5 <i>Digestión con oxilita.....</i>	<i>11</i>
3 MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO.....	12
3.1 DETERMINACIÓN DE CROMO COMO CROMATO.....	12
3.1.1 <i>Fundamento teórico.....</i>	<i>12</i>
3.1.2 <i>Ensayos de laboratorio.....</i>	<i>13</i>
3.2 DETERMINACIÓN DE CROMO CON DIFENILCARBAZIDA.....	18
3.2.1 <i>Fundamento teórico.....</i>	<i>18</i>
3.2.2 <i>Ensayos de laboratorio.....</i>	<i>18</i>
3.2.3 <i>Resultados obtenidos.....</i>	<i>19</i>
4 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE ANÁLISIS.....	22
4.1 PRINCIPIOS DE DISPOSICIÓN.....	22
4.2 GESTIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS DE CROMO EN LABORATORIO.....	22
4.3 DISPOSICIÓN DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN Cr ⁶⁺	23
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	23

RESUMEN

En la etapa final del proyecto, se establecieron los métodos adecuados de digestión de cueros wet blue y semiacabado para la determinación del contenido de cromo. Para la digestión del cuero wet blue (res y oveja), se debe recurrir al empleo de oxilita (Na_2O_2) en medio básico. Para la digestión de cuero semiacabado, la digestión se realiza en medio acuoso con peróxido de hidrógeno.

Para la determinación del contenido de cromo en ambos tipos de cueros, se empleó la coloración amarilla del anión cromato en medio básico.

La validación de los métodos de extracción y cuantificación se las realizó recurriendo a los porcentajes de recuperación de muestras de cuero wet blue y semiacabado a las que se adicionaron cantidades conocidas de $Cr(III)$. Los porcentajes de recuperación obtenidos se hallan entre 94 – 109 % para wet blue y de 100 – 105% para cuero semiacabado.

Se ha establecido que la determinación del contenido de cromo en cuero por absorción atómica con llama, está estrechamente relacionado con el estado de oxidación del cromo en la solución. La sensibilidad de la técnica es mayor para $Cr(III)$ que para $Cr(VI)$.

1 INTRODUCCIÓN

El Wet Blue (WB) y el Cuero Semiacabado (CSA) son productos intermedios del proceso de curtido al cromo de pieles. El primero es un producto húmedo de color azul, coloración que adquiere debido al cromo, proviene del proceso de curtido y basificado. El Cuero Semiacabado se obtiene exponiendo el WB a operaciones de escurrido, rebajado, neutralizado, lavado, recurtido, teñido, engrasado, lavado y secado.

El curtido al cromo es el proceso por el que se obtiene del 80 al 90% de la producción de cuero a nivel mundial. Este proceso es preferido, ante otras, por que incorpora a la piel poca cantidad de materia curtiente; solo un 2,5 a 3% de óxido de cromo sobre el peso de piel en tripa, que viene a ser un 4,7% sobre cuero acabado; y por que los cueros al cromo son de una estructura fibrosa de gran resistencia hidrotérmica, siendo además fáciles de teñir y acabar, dando colores sólidos a la luz.

Está probado que para la curtición al cromo tiene importancia decisiva la reacción entre las sales de cromo y las sustancias de la piel. Químicamente se puede indicar que en una piel curtida los grupos carboxilo ($-COOH$) y amino ($-NH_2$) de ésta están unidos al cromo en forma de sales. Cuando se habla de grupos carboxilo en la molécula de colágeno se habla de estos grupos al final de las cadenas laterales de los restos de los ácidos glutámico y aspártico que están enlazados por valencias principales.

Asimismo, se acepta que los grupos carboxilos de los citados ácidos dicarboxílicos, están colocados frente a grupos básicos de los ácidos diamínicos arginina, lisina, e histidina, por lo que se puede creer que cuando la piel es introducida en el baño de curtición, el ácido libre del baño queda fijado rápidamente por los grupos $-NH_2$, el equilibrio hidrolítico de la solución crómica se rompe, una nueva hidrólisis produce ácido sulfúrico y sulfato de cromo cada vez más básicos. Estos últimos se fijan sobre la fibra, donde se forma complejos del género de los que forma la glicocola, como el siguiente compuesto polimerizado con dos núcleos crómicos.

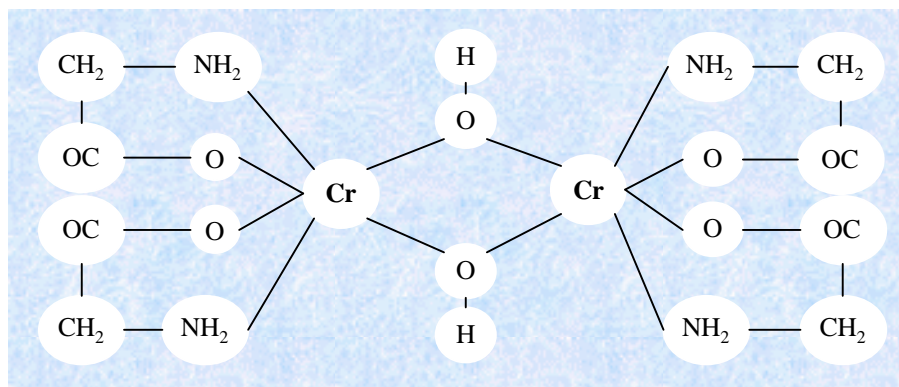


Figura 1. Complejo cromo – colágeno

En la Figura 1 puede observarse que el cromo está enlazado al mismo tiempo a los grupos ácidos y a los grupos amino. En efecto, en un momento cualquiera de la curtición se nota siempre una fijación simultánea de ácido y óxido de cromo; en las soluciones más básicas, donde se observa mayores fijaciones de óxido de cromo, se comprueba igualmente mayores absorciones de ácidos.

El enlace complejo entre cromo, glicocola o gelatina, se realiza y transforma de tal manera, que los grupos carboxílicos de las combinaciones orgánicas están unidos por valencias principales y secundarias al cromo. La participación de los grupos amino en la formación de complejos, que se verifica por valencias secundarias, depende de la concentración de hidrogeniones del medio. De la misma manera que al elevar el pH se aumenta la participación de los grupos amino en la formación del complejo, se eleva también la firmeza del enlace cromo piel.

Se puede admitir que en el cuero al cromo, el cromo puede entrar enlazado directamente al grupo carboxilo del colágeno e indirectamente a los grupos amino por medio de aniones coordinativos.

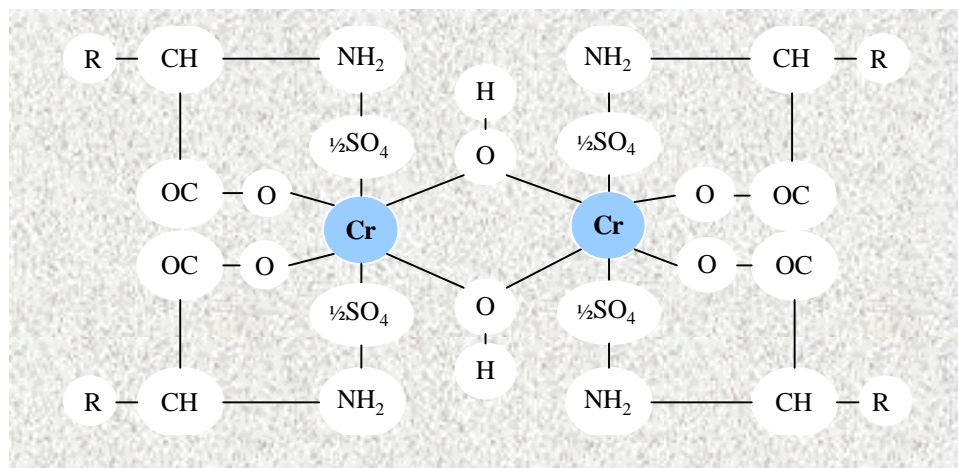


Figura 2. Complejo cromo – colágeno – sulfato

En este sentido, la calidad del cuero al cromo depende en gran manera de la cantidad de cromo incorporada en la piel, y es en este sentido que el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar un método sencillo y de bajo costo para medir el contenido de cromo en wet blue y cuero semiacabado.

2 MÉTODO DE EXTRACCIÓN DE CROMO

Los ácidos orgánicos son los agentes de descurtición más efectivos que los inorgánicos. Sin embargo cualquier ácido que ionice dando una apreciable concentración de iones producirá una descurtición debido a su reacción ácida o penetración del ion negativo en el complejo de cromo para formar compuestos solubles y estables con este metal. Variaciones en el factor de solubilidad son importantes en la determinación de la diferencia en actividad de los diferentes ácidos, las sales de estos mismos ácidos pueden ser también utilizados como agentes descurtientes.

Utilizando agentes alcalinos la descurtición también es pronunciada; el hidróxido de sodio, bicarbonato de sodio, bórax, etc. son agentes muy activos, estos compuestos alcalinos forman sales de cromo solubles por penetración, también ellos solubilizan al cromo convirtiéndolo en hidróxido de cromo y finalmente al estado soluble de cromito.

El factor esencial en la remoción del cromo es la formación de compuestos solubles fuera del compuesto de cromo insoluble en el cuero. Cuando los productos solubles pueden ser formados, la

remoción del cromo continuará hasta que todo el cromo sea removido del cuero. (Lollar Robert, JALCA, XXXV, N°10, October 1940).

2.1 MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN EN SISTEMA CERRADO

La digestión en sistema cerrado sigue siendo la mejor alternativa, debido al empleo de condiciones extremas de presión (60 bar), temperatura (300 a 500 °C) y mezclas altamente reactantes (HCl , HNO_3) (Procedimientos de digestión del sistema multi wave Antón Paar – Perkin Elmer, 1999)

Las condiciones de solubilización y digestión del cuero en un sistema de digestión por radiación de microondas se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Programa de digestión para cuero semiacabado / acabado en horno de microondas

Paso	W1/ watts	Tiempo/ min	W2/ watts	Ventilación
1	300	4	300	1
2	400	6	600	1
3	800	15	800	1
4	0	15	0	3

Muestra: 0,2 g/ recipiente, Temperatura final = 300 °C, Mezcla reactiva: HNO_3 / HCl (5:1)

W1 y W2, potencias 1 y 2 del generador de microondas

Bajo estas condiciones cualquier muestra de cuero es solubilizada completamente liberando a los elementos metálicos utilizados en el proceso de curtición, por lo que este método se utilizó en el presente trabajo como referencia para la validación del proceso de extracción y determinación de cromo en wet blue y cuero semiacabado.

Para la realización de los ensayos se gestionaron muestras de wet blue y cuero semi acabado de las curtiembres EXIM – CUER Ltda. y Cóndor ubicados en la ciudad de El Alto, y Curtiembre Nacional de la ciudad de Cochabamba. En estas muestras se realizaron determinaciones de cromo total por digestión en microondas con una mezcla de 1 ml de HCl y 5 ml de HNO_3 , para 0.2 g de muestra. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2, 3 y 4.

Tabla 2. Datos de determinación de cromo en WB y CSA por digestión en microondas y espectrofotometría de absorción atómica – Curtiembre EXIM-CUER Ltda..

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr_2O_3 %	$[Cr_2O_3]$ %
		HNO_3 /ml	HCl /ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	$[Cr]$ /ppm		
WBR-01	0,2020	5	1	230	50	0,1/10,1	1,16	4,2	
WBR-02	0,2196	5	1	230	50	0,1/10,1	1,21	4,1	
WBR-03	0,2186	5	1	230	50	0,1/10,1	1,03	3,5	3,9
CSA-01	0,2109	5	1	230	50	0,1/10,1	1,27	4,4	
CSA-02	0,2027	5	1	230	50	0,1/10,1	1,58	5,8	
CSA-03	0,2027	5	1	230	50	0,1/10,1	1,09	4,0	
CSA-1	0,2518	5	1	230	50	0,5/25	3,4	4,9	
CSA-2	0,2532	5	1	230	50	0,5/25	3,2	4,6	4,7
WBO-1	0,2556	5	1	230	50	0,5/11	8,2	5,2	
WBO-2	0,2554	5	1	230	50	0,5/11	8,6	5,4	5,3

WBR, wet blue de res; WBO, wet blue de oveja; CSA, cuero semiacabado; $[Cr_2O_3]$, contenido promedio de Cr_2O_3 .

Tabla 3. Datos de determinación de cromo en WB y CSA por digestión en microondas y espectrofotometría de absorción atómica – Curtiembre Córdor.

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr ₂ O ₃	[Cr ₂ O ₃]
		HNO ₃ /ml	HCl/ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm	%	%
WBO-1	0,2036	5	1	230	50	0,5/25	3,1	5,6	
WBO-2	0,2051	5	1	230	50	0,5/25	3,2	5,7	5,6
WBR	0,2281	5	1	230	50	0,5/25	1,6	2,6	3,2
CSA-1	0,2154	5	1	230	50	0,5/25	2,5	4,2	
CSA-2	0,2078	5	1	230	50	0,5/25	2,5	4,4	4,3
CAR	0,2075	5	1	230	50	0,5/25	2,8	4,9	4,9

WBR, wet blue de res; WBO, wet blue de oveja; CSA, cuero semiacabado; CAR, cuero acabado de res; [Cr₂O₃], contenido promedio de Cr₂O₃.

Tabla 4. Datos de determinación de cromo en WB y CSA por digestión en microondas y espectrofotometría de absorción atómica – Curtiembre Nacional.

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr ₂ O ₃	[Cr ₂ O ₃]
		HNO ₃ /ml	HCl/ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm	%	%
WB-CUO1	0,2526	5	1	230	50	0,5/11	5,7	3,6	
WB-CUO2	0,255	5	1	230	50	0,5/11	5,7	3,6	3,6
WB-CUR	0,2563	5	1	230	50	0,5/11	5,3	3,3	3,3
WB-COR	0,2543	5	1	230	50	0,5/11	5,2	3,3	3,3
WB-COO	0,2499	5	1	230	50	0,5/11	6	3,9	3,9
WB-DR	0,2516	5	1	230	50	0,5/11	4,6	2,9	2,9

WB-CUO, wet blue culata de oveja; WB-CUR, wet blue culata de res; WB-COO, wet blue cogote de oveja; WB-COR, wet blue cogote de res; WB-DR, wet blue descarnado res.

De acuerdo al control de calidad con respecto al parámetro *retracción*, parámetro que se mide por el contenido de Cr₂O₃, se recomienda un contenido mínimo de 2.5% en base seca para garantizar buenas características al wet blue, siendo indicados valores de 3,5 y 4%, debido a que es posible, de acuerdo a los productos que podrían ser utilizados en el proceso de recurtido, disminuya el contenido de Cr₂O₃ en el cuero acabado. Asimismo, se indica que valores elevados, mayores a 5%, son perjudiciales, pues durante el almacenamiento el exceso de cromo puede migrar hacia la superficie del cuero formándose manchas y dificultar la obtención de algunos artículos como es el caso de cueros de baja densidad (*Padronização de Wet-blue -Uma nova etapa no processo de curtimento XXII Congresso IULTCS 1993*).

Los resultados que se muestran en las tablas precedentes, además de mostrar que el contenido de cromo, tanto en wet blue y cuero semiacabado, está en el orden que se recomienda, validan de alguna manera los resultados obtenidos por la técnica utilizada para su determinación.

2.2 MÉTODO DE EXTRACCIÓN POR DIGESTIÓN EN SISTEMAS ABIERTOS

Se experimentaron los siguientes procesos de digestión:

1. Con bórax y ácido oxálico,
2. Con peróxido de hidrógeno en medio ácido,
3. Con peróxido de hidrógeno en medio básico,
4. Con peróxido de hidrógeno,
5. Con peróxido de sodio.

Los resultados de cada uno de estos procesos representan y discuten en los puntos siguientes.

2.2.1 Digestión con bórax y ácido oxálico

De acuerdo a información bibliográfica (*Lollar Robert, JALCA, XXXV, N°10, October 1940*) los ácidos orgánicos son más efectivos que los inorgánicos; sin embargo cualquier ácido que ionice dando una apreciable concentración de iones producirá una descurtición debido a su reacción ácida o penetración del ion negativo en el complejo de cromo para formar compuestos solubles y estables con el cromo. Asimismo, entre los agentes alcalinos además del hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio, el bórax y el ácido oxálico son agentes muy activos, todos estos compuestos forman sales de cromo solubles por penetración.

Para el presente trabajo, se realizaron experiencias de disolución de WB y CSA en soluciones de bórax y ácido oxálico de acuerdo al esquema que se muestra en la figura 3.

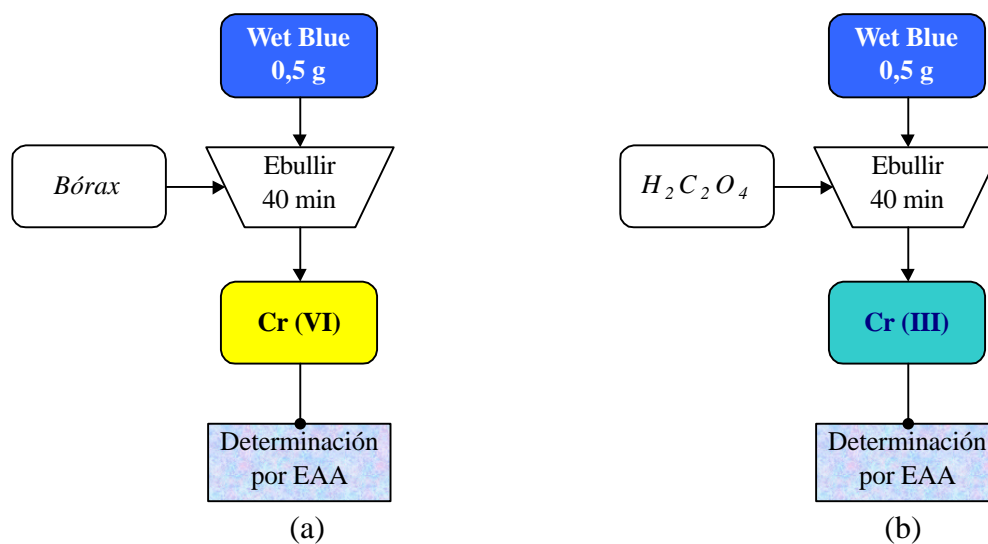


Figura 3. Digestión de WB y CSA utilizando (a) bórax y (b) ácido oxálico.

En todas las experiencias se observó disoluciones parciales y totales. Para evaluar el grado de remoción de cromo del cuero, las soluciones obtenidas se aforaron a 50 ml y luego se diluyeron 0,1 en 10,1 ml para su lectura por espectrofotometría de absorción atómica (EAA). Los resultados se presentan en las tablas 5 y 6.

Tabla 5. Resultados de la digestión de WB y CSA en Bórax

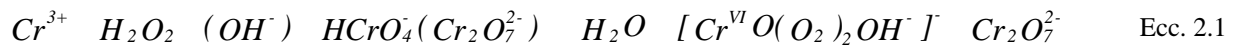
Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr(ens) mg	Cr(det) mg	Δ Cr mg	Extracción %
		Bórax 0,25M/ml	H ₂ O/ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WOV	0,513	3	10	80	50	0,1/10,1	2,5	18,6	12,6	5,9	68
WRE	0,511	8	10	80	50	0,1/10,1	2,1	13,7	10,6	3,1	77
CSA	0,510	7	10	80	50	0,1/10,1	1,6	16,6	8,1	8,5	49

Tabla 6. Resultados de la digestión de WB y CSA en Ácido Oxálico

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr(ens) mg	Cr(det) mg	Δ Cr mg	Extracción %
		H ₂ C ₂ O ₄ 1M/ml	H ₂ O/ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WOV	0,516	5	10	80	50	0,1/10,1	2,4	18,7	12,1	6,5	65
WRE	0,520	5	10	80	50	0,1/10,1	2,1	14,0	10,4	3,6	74
CSA	0,511	6	10	80	50	0,1/10,1	2,2	16,6	10,9	5,7	65

2.2.2 Digestión con peróxido de hidrógeno en medio ácido

Este proceso genera peroxocromatos de color azul-violeta, muy inestables, de alto poder oxidante que reaccionan muy violentamente para dar dicromato de color naranja, según la Ecc 2.1:



Para el presente trabajo, se realizaron ensayos de digestión de WB de oveja, res y CSA de acuerdo al esquema de la figura 4.

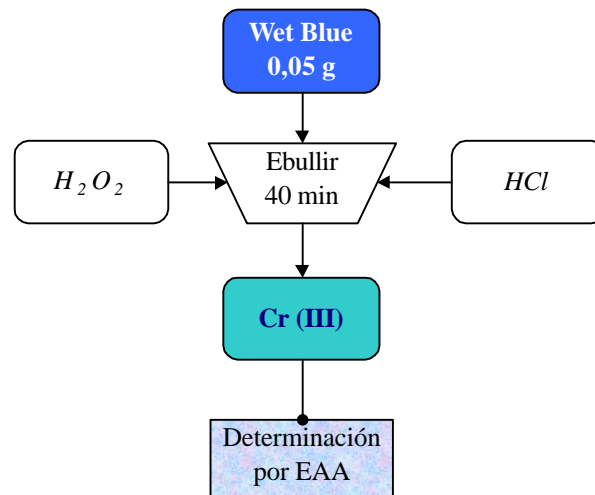


Figura 4. Digestión de WB y CSA con H₂O₂ en medio ácido.

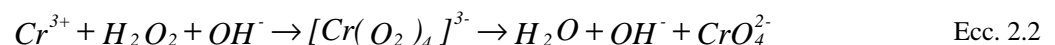
Para la realización de ensayos, se consideró como constantes la cantidad de peróxido de hidrógeno, masa de cuero y la temperatura (temperatura de ebullición) y como variable la concentración de ácido clorhídrico. En los ensayos se observó disoluciones parciales y totales del cuero. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la digestión de WB y CSA con H₂O₂ en medio ácido

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento							Cr(ens) mg	Cr(det) mg	ΔCr mg	Extracción %
		H ₂ O ₂ 30%/ml	H ₂ O/ml	HCl 2M/mL	T°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WBR-1	0,0500	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,056	1,3	0,3	1,1	21
WBR-2	0,0506	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,030	1,4	0,2	1,2	11
WBR-3	0,0502	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,025	1,3	0,1	1,2	9
WBO-1	0,0500	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,257	1,8	1,3	0,5	72
WBO-2	0,0502	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,112	1,8	0,6	1,2	31
WBO-3	0,0506	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,058	1,8	0,3	1,5	16
CSA-1	0,0502	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,062	1,6	0,3	1,3	19
CSA-2	0,0503	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,028	1,6	0,1	1,5	9
CSA-3	0,0499	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,021	1,6	0,1	1,5	7

2.2.3 Digestión con peróxido de hidrógeno en medio básico

En medio básico, el cromo (III) se oxida a cromato pasando por peroxocromatos rojizos, según la Ecc. 2.2. No hay reacción violenta



Cuanto más alcalino sea el baño se obtiene mayor velocidad de oxidación del cromo(III) a cromato produciéndose al mismo tiempo una mayor degradación de las fibras del colágeno. Los ensayos de digestión se realizaron de acuerdo al esquema de la figura 5.

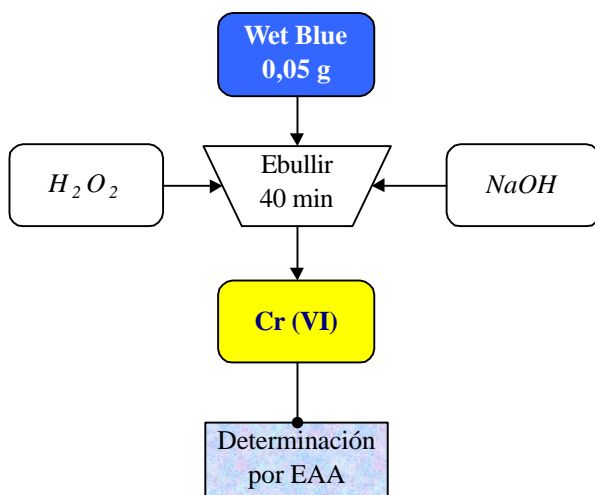


Figura 5. Digestión de WB y CSA con H₂O₂ en medio básico

Los resultados obtenidos se evaluaron tomando en cuenta dos características: disolución de la muestra, y recuperación de cromo, éstos se muestran en la tabla 8, obteniendo porcentajes de extracción mayores a 93%.

Tabla 8. Resultados de ensayos de digestión con H₂O₂ en medio básico

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento							Cr(ens) mg	Cr(det) mg	ΔCr mg	Extracción %
		H ₂ O ₂ 30%/ml	H ₂ O/ml	NaOH 2M/mL	T°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WBR-1	0,0504	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,25	1,4	1,3	0,1	93
WBR-2	0,0504	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,26	1,4	1,3	0,0	97
WBR-3	0,0501	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,24	1,3	1,2	0,1	90
WBO-1	0,0500	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,35	1,8	1,8	0,0	98
WBO-2	0,0504	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,34	1,8	1,7	0,1	94
WBO-3	0,0499	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,35	1,8	1,8	0,0	98
CSA-1	0,0499	2	10	0	80	50	0,1/10,1	0,30	1,6	1,5	0,1	94
CSA-2	0,0503	2	10	1	80	50	0,1/10,1	0,31	1,6	1,6	0,1	96
CSA-3	0,0503	2	10	2	80	50	0,1/10,1	0,32	1,6	1,6	0,0	99

Nota: Cr(ens) corresponde al contenido de cromo presente en el cuero ensayado y Cr(det) corresponde al cromo determinado en la solución obtenida.

2.2.4 Digestión con Peróxido de Hidrógeno

El H₂O₂ es un oxidante adecuado para atacar matrices orgánicas, como es en este caso el colágeno del cuero. El poder oxidante del peróxido de hidrógeno se debe principalmente a los iones perhidroxilo (Ecc 2.3). La presencia de iones hidróxido neutraliza los protones y hace que esta reacción se desplace hacia la derecha.



Los ensayos de digestión de WB de oveja, res y CSA utilizando peróxido de hidrógeno se realizaron de acuerdo al esquema que se muestra en la figura 6.

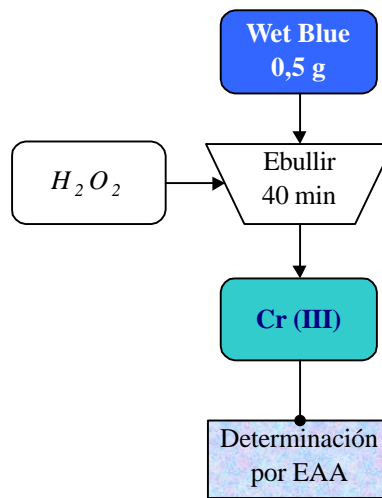


Figura 6. Digestión de WB y CSA con H_2O_2 .

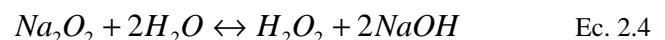
Se realizaron ensayos de digestión de cueros por triplicado para tener una mayor representatividad. En todos los ensayos se observó disolución total de las muestras de cuero. Los resultados se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la digestión de WB y CSA con H_2O_2

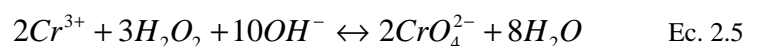
Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr(ens) mg	Cr(det) mg	Δ Cr mg	Extracción %
		H_2O_2 30%/ml	H_2O /ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WBR-1	0,5042	6	5	80	100	2/25	10,7	13,5	13,4	0,2	99
WBR-2	0,5054	6	5	80	100	2/25	10,5	13,6	13,1	0,5	97
WBR-3	0,5110	6	5	80	100	2/25	10,9	13,7	13,6	0,1	99
WBO-1	0,5002	6	5	80	100	2/25	14,3	18,1	17,9	0,2	99
WBO-2	0,5010	6	5	80	100	2/25	14,4	18,1	18,0	0,1	99
WBO-3	0,5020	6	5	80	100	2/25	14,5	18,2	18,1	0,0	100
CSA-1	0,5111	6	5	80	100	2/25	13,0	16,6	16,3	0,3	98
CSA-2	0,5200	6	5	80	100	2/25	13,3	16,9	16,6	0,3	99
CSA-3	0,5023	6	5	80	100	2/25	13,1	16,3	16,4	-0,1	100

2.2.5 Digestión con oxilita

La digestión vía húmeda utilizando peróxido de sodio se basa en la reacción que sufre en presencia de agua de acuerdo a la siguiente reacción.



En esta reacción se genera el peróxido de hidrógeno y el medio básico necesario para que se lleve adelante la oxidación del $Cr(III)$ a $Cr(VI)$ de acuerdo a la siguiente reacción



Los ensayos de digestión de WB de oveja, res y CSA utilizando peróxido de hidrógeno se realizaron de acuerdo al esquema que se muestra en la figura 7.

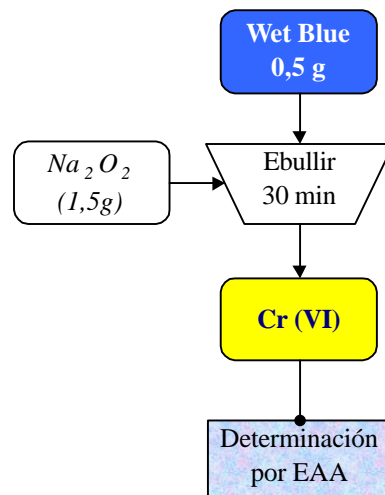


Figura 7. Digestión de WB y CSA con Na_2O_2

De las observaciones hechas, se tiene que el Na_2O_2 , en comparación con el H_2O_2 , genera menor cantidad de espuma durante el calentamiento, esto debido a que el Na_2O_2 se disuelve y reacciona lentamente elevando el pH para la oxidación del cromo a CrO_4^{2-} , por lo que resulta ser recomendable su uso en la digestión de cueros, por el porcentaje de extracción determinado que es de prácticamente el 100%. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Digestión de cueros con Na_2O_2

Muestra	M/g	Parámetros de tratamiento						Cr(ens) mg	Cr(det) mg	ΔCr mg	Extracción %
		Na_2O_2 /g	H_2O /ml	T/°C	Aforo/ml	Dilución/ml	[Cr]/ppm				
WBR-1	0,5010	1,5	5	80	100	2/25	10,7	13,5	13,4	0,1	99
WBR-2	0,5188	1,5	5	80	100	2/25	10,5	13,9	13,1	0,8	94
WBR-3	0,5009	1,5	5	80	100	2/25	10,7	13,5	13,4	0,1	99
WBO-1	0,5001	1,5	5	80	100	2/25	14,3	18,1	17,9	0,2	99
WBO-2	0,5003	1,5	5	80	100	2/25	14,4	18,1	18,0	0,1	99
WBO-3	0,5082	1,5	5	80	100	2/25	14,5	18,4	18,1	0,3	99
CSA-1	0,5009	1,5	5	80	100	2/25	13,0	16,3	16,3	0,0	100
CSA-2	0,5043	1,5	5	80	100	2/25	13,0	16,4	16,3	0,1	99
CSA-3	0,5030	1,5	5	80	100	2/25	13,1	16,3	16,4	0,0	100

3 MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO

3.1 DETERMINACIÓN DE CROMO COMO CROMATO

3.1.1 Fundamento teórico

La determinación de cromo como cromato puede realizarse por el método colorimétrico debido a que durante el proceso de digestión de wet blue se produce la oxidación del cromo (III) a cromato: El cromo (III) se encuentra en el cuero formando complejos que unen las cadenas colagénicas

estabilizando la piel, o combinado con ellas; al pasar a cromato el cromo pierde su poder complejante, pues este no tiene capacidad de formar complejos y, por tanto se rompen las uniones estabilizadoras.

El cromo (VI) puede determinarse colorimetricamente como cromato realizando una dilución de las muestras digeridas de cuero para que se encuentren en el rango lineal, la detección tiene una alta sensibilidad con una capacidad de absorción molar aproximada de 9132 L/mol cm a una longitud de onda de 371 nm.

3.1.2 Ensayos de laboratorio

En los ensayos de laboratorio, para la determinación de cromo, se utilizaron muestras digeridas de wet blue res, oveja y cuero semiacabado.

En función de la naturaleza de las muestras, se estableció que se deben emplear dos procedimientos distintos para la determinación del contenido de cromo como cromato. El primer procedimiento apto para digeridos de cueros wet blue de res y oveja; el segundo apto para digeridos de cuero semiacabado.

La longitud de onda a la que se efectuaron las lecturas, fue establecida por barrido de soluciones estándar de cromato en medio básico. Así, se determinó una $\lambda = 371$ nm. Un esquema del espectro de absorción molecular y los picos encontrados se muestran en la figura 8.

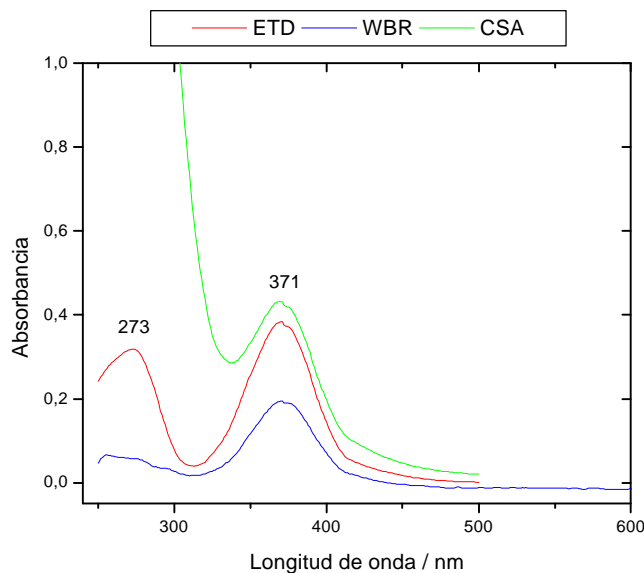


Figura 8. Espectros de absorción molecular del anión cromato en solución estándar, en cueros digeridos en medio básico.

3.1.2.1 Procedimiento para la determinación de Cr, como cromato, en Wet Blue.

- Pesar aproximadamente 0,5g de muestra en matraz erlenmeyer de 100ml.
- Añadir oxilita, en una relación de masa cuero/oxilita = 1/3
- Añadir 20ml de agua destilada.
- Calentamiento hasta digestión total de la muestra.
- Terminada la digestión aforar a 100 ml con agua destilada.
- Tomar una alícuota de 1 ml y diluir a 50 con agua destilada..
- Realizar la lectura (UV-VIS) a 371nm

Para evaluar el método de determinación por absorción molecular visible del ion cromato, se contrastaron los resultados de soluciones estándar con soluciones de cuero wet blue digeridas de res y oveja. Los resultados muestran una buena concordancia entre las absorbancias de las soluciones estándar y las de los digeridos en medio básico. Véase figura 9.

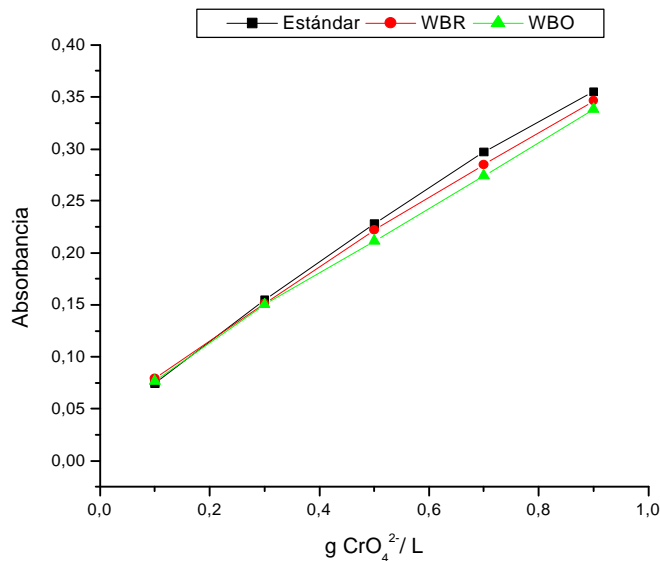


Figura 9. Soluciones y curvas analíticas de cromo como cromato en soluciones estándar, wet blue res (WBR) y oveja (WBO).

3.1.2.2 Validación del contenido de Cr en Wet Blue.

Los contenidos de cromo en wet blue de res (WBR) y oveja (WBO), se evaluaron en cinco muestras de cada uno de los cueros. Los contenidos fueron establecidos por espectrofotometría de absorción molecular visible (cromo leído como cromato) y contrastados con los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica (cromo). Los resultados se presentan en las figuras 10-11, y se muestran además del valor medio establecido, los límites de control (LC) y límites de advertencia (LA) para una y dos desviaciones estándar del valor medio respectivamente.

Como se puede observar, existe una buena correlación entre ambos grupos de resultados; además de que los dos grupos se encuentran entre los límites de control definidos para el valor medio al que se suma y resta un valor de la desviación estándar, lo que muestra un buen grado de exactitud de los métodos.

Los gráficos obtenidos (Figs 10 y 11), son en realidad gráficos de control que permiten establecer los contenidos máximo y mínimo de cromo en cuero wet blue de res y oveja. Estos gráficos pueden ser de mayor aplicación si se pudiesen establecer los contenidos de cromo en varias muestras de wet blue (distintas curtiembres) y así de alguna manera estandarizar los contenidos de cromo y sus límites de control y advertencia.

3.1.2.3 Porcentaje de Recuperación de Cr en Wet Blue.

Para validar el procedimiento de extracción y determinación de cromo en cueros wet blue, se procedió a determinar los contenidos de porcentaje de recuperación de cromo añadido a muestras de cuero. Se adicionaron contenidos de 50 y 100% por encima del contenido real en cuero.

El procedimiento de extracción fue verificado por la recuperación de cromo en una muestra de cuero sin curtir a la que se adicionó una cantidad conocida de cromo.

El procedimiento de determinación como cromato, fue evaluado con muestras de cuero wet blue a las que se adicionaron contenidos crecientes de cromo, la Tabla 11. muestra los resultados obtenidos para cuero sin curtir adicionado (Y+A), y para muestras de wet blue adicionado (X+5A, X+10A), y para una muestra sin adición (X+0A). La relación matemática empleada fue:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{(\text{Concentración leída} - \text{Concentración en la muestra})}{\text{Concentración adicionada}} \times 100 \quad \text{Ec.3.1}$$

Tabla 11. Recuperación de cromo en muestras de cuero wet blue adicionadas.

Muestra	Masa de cuero / g	Lectura mg/L	Contenido Muestra mg/L	Adicionado mg/L	% R
Y+A	0,5065	108,90	0	100	108,9
X+0A	0,5464	150,85	147,86	0	
X+5A	0,5139	195,90	144,14	50	103,52
X+10A	0,5048	238,20	143,80	100	94,40

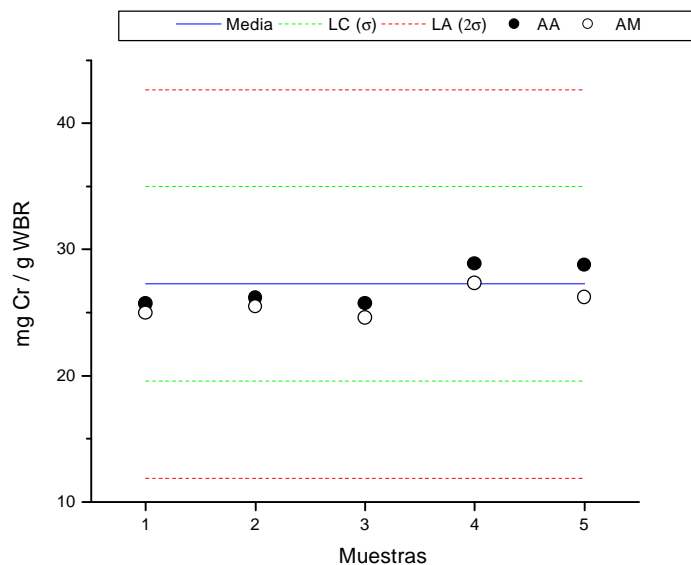


Figura 10. Contenido de cromo en wet blue res determinados por absorción atómica de Cr y absorción molecular de CrO_4^{2-} .

3.1.2.4 Validación del pH de extracción de Cr en Wet Blue.

Se evaluó la variación del contenido de Cr recuperado en wet blue en función del pH. Los resultados muestran que la extracción es cuantitativa por encima de pH 9. Los resultados fueron contrastados con los obtenidos por absorción atómica. Véase Fig.12.

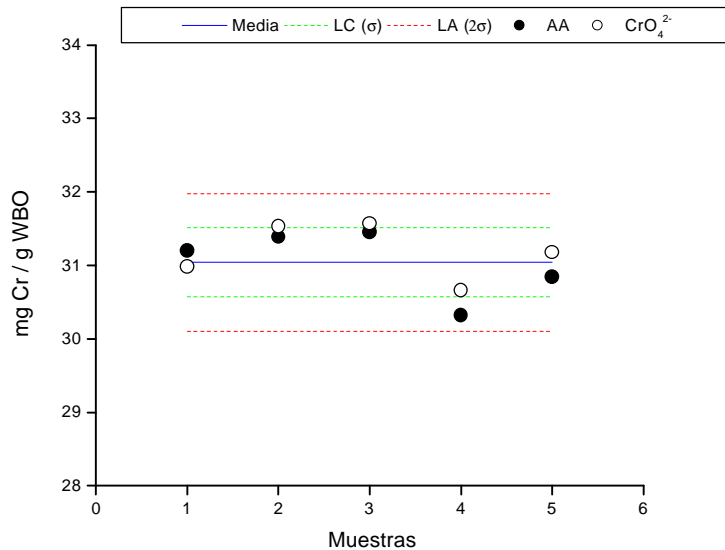


Figura 11. Contenido de cromo en wet blue oveja determinado por absorción atómica de *Cr* y absorción molecular de CrO_4^{2-} .

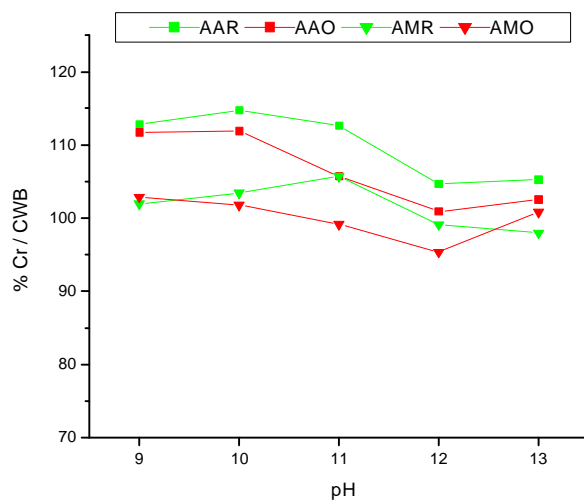


Figura 12. Porcentaje de recuperación de cromo en función del pH determinado por absorción atómica y absorción molecular.

3.1.2.5 Procedimiento para la determinación de *Cr* como cromato en cuero semiacabado.

- Pesar aproximadamente 0,5g de muestra en matraz erlenmeyer de 100ml.
- Añadir 5 ml de agua destilada y 6 ml de H_2O_2 al 30%.
- Calentamiento hasta digestión total de la muestra.
- Terminada la digestión aforar a 100 ml con agua destilada.
- Tomar una alícuota de 4 ml y diluir con volumen pequeño de agua destilada.
- Llevar a pH > 12 con $NaOH$ al 25% (5 gotas).
- Calentar hasta ebullición para desarrollo de color.
- Desarrollado el color aforar a 50 ml con agua destilada
- Realizar la lectura (UV-VIS) a 371nm

Para evaluar el método de determinación por absorción molecular visible del ion cromato, se contrastaron los resultados de soluciones estándar con soluciones de cuero semiacabado digeridas. Véase figura 13. Los resultados muestran buena concordancia entre las absorbancias de las soluciones estándar y de los cueros semiacabados digeridos en medio neutro.

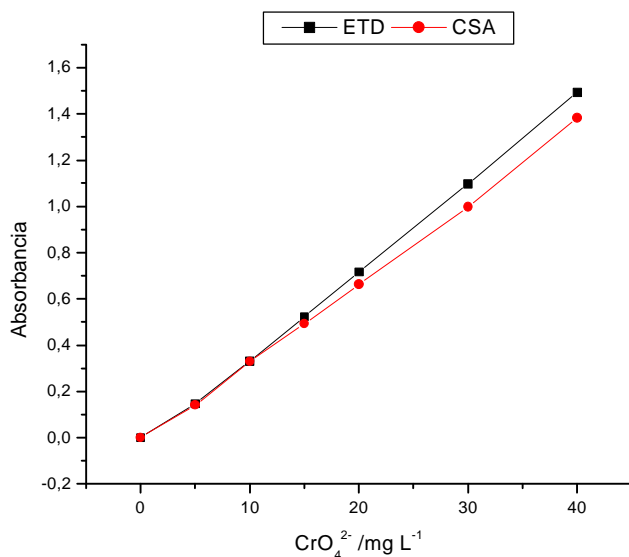


Figura 13. Curvas analíticas de cromo como cromato en soluciones estándar y cuero semiacabado.

3.1.2.6 Validación del contenido de Cr en cuero semiacabado.

Los contenidos de cromo en cuero semiacabado de la curtiembre Cóndor (SAco) y EXIMCUER (SAexim), se evaluaron en cinco muestras de cada uno de los cueros. Los contenidos fueron establecidos por espectrofotometría de absorción molecular visible (cromo leído como cromato) y contrastados con los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica (cromo). Los resultados se presentan en la figura 14, y se muestran además del valor medio establecido, los límites de control (LC) y límites de advertencia (LA) para una y dos desviaciones estándar del valor medio respectivamente.

3.1.2.7 Porcentaje de Recuperación de Cr en cuero Semiacabado.

De la misma forma que en el caso de cuero wet blue, se validaron los procedimientos de extracción y determinación de cromo en cuero semiacabado. Al igual que en el caso anterior, la tabla 12 presenta los resultados para cuero sin curtir adicionado (Y+A), y para muestras de cuero semiacabado adicionado (X+5A, X+10A), y para una muestra sin adición (X+0A).

Tabla 12. Recuperación de cromo en muestras de cuero semiacabado adicionadas.

Muestra	Masa de cuero / g	Lectura mg/L	Contenido Muestra mg/L	Adicionado mg/L	% R
Y+A	0,5020	104,48	0	100	104,48
X+0A	0,5038	149,38	141,31	0	
X+5A	0,5045	193,75	141,50	50	104,5
X+10A	0,5004	241,20	140,35	100	100,85

Como se puede observar, existe una buena correlación entre ambos resultados; los mismos que se encuentran entre los límites de control definidos para el valor medio al que se suma y resta un valor de la desviación estándar.

El gráfico obtenido (Fig. 14), es un gráfico de control que permite establecer los contenidos máximo y mínimo de cromo en cuero semiacabado. El gráfico tendría una mayor aplicación si pudiesen establecerse los contenidos de cromo en varias muestras (distintas curtiembres) para estandarizar los contenidos de cromo y sus límites de control y advertencia.

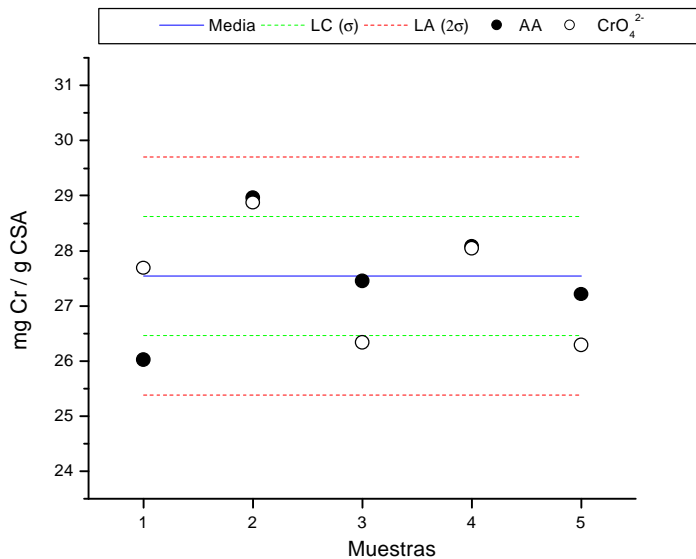
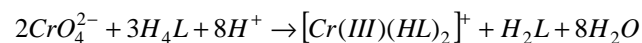


Figura 14. Contenido de cromo en cuero semiacabado determinados por absorción atómica de *Cr* y absorción molecular de CrO_4^{2-} .

3.2 DETERMINACIÓN DE CROMO CON DIFENILCARBAZIDA

3.2.1 Fundamento teórico

El cromo hexavalente es determinado en medio ácido por formación del complejo rojo violeta con difenilcarbazida (DFC) y medido a 540 nm en un rango lineal de 1 a 20 mg/l La reacción de la difenilcarbazida con *Cr(VI)* es selectiva y ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



Donde H_4L representa a la DFC y H_2L la 1, 5 difenilcarbazona. La absorptividad molar del complejo de cromo está en el orden de $84\,000\ l\ M^{-1}\ cm^{-1}$ a 540 nm.

3.2.2 Ensayos de laboratorio

En los ensayos de laboratorio, para la determinación de cromo, se utilizaron muestras digeridas de wet blue res, oveja y cuero semiacabado, en función de la naturaleza de las muestras se estableció, que se deben emplear métodos distintos de determinación del contenido de cromo; una cuantificación como complejo de *Cr* con DFC es apto para digeridos de cuero semiacabado. Este ensayo se basa en el siguiente procedimiento.

3.2.2.1 Procedimiento para la determinación de Cr, con difenilcarbazida, en cuero semiacabado

- Pesar aproximadamente 0,5g de muestra en matraz erlenmeyer de 100ml.
- Añadir oxilita en una relación de masa cuero/oxilita = 1/3
- Añadir 20ml de agua destilada.
- Calentamiento hasta digestión total de la muestra.
- Terminada la digestión aforar a 500 ml con agua destilada.
- Tomar una alícuota de 1ml y diluir a 50 con agua destilada.
- Tomar 25ml de muestra y añadir 1-2ml de ácido sulfúrico 1,5M (pH \approx 1,5)
- Añadir 1ml de DFC y desarrollar color.
- Realizar la lectura (UV-VIS) a 540nm entre 10 a 20min.

3.2.3 Resultados obtenidos

3.2.3.1 Determinación de la longitud de onda de máxima absorción

Para establecer la selectividad de la longitud de onda a la que se determina el contenido de cromo presente en forma de complejo $Cr(III)$ -DFC, se determinaron los espectros de absorción molecular del complejo en medios acuoso y orgánico, esto con la finalidad de poder extraer el cromo complejoado de la fase inorgánica digerida de los cueros. Se realizaron extracciones con metil isobutil cetona (MIBC), acetato de etilo, y alcohol isoamílico.

Si bien se obtuvieron muy buenos resultados con soluciones estándar, en los extractos de cuero, la formación del complejo y su posterior extracción se vieron seriamente limitadas por el contenido de H_2O_2 presente en los digeridos, lo cual por el medio ácido necesario para producir la formación del complejo, genera la reducción del cromato a $Cr(III)$ que no reacciona con DFC, por lo cual su determinación no es posible.

Sin embargo, éste procedimiento es muy sensible cuando se lo aplica a soluciones de cromato en medio ácido y en ausencia de H_2O_2 . Su extracción es sencilla y cuantitativa, por lo que representa una alternativa de cuantificación en las condiciones establecidas.

Los espectros de absorción molecular del complejo de $Cr(III)$ -DFC, muestran una longitud de onda de absorción máxima absorción a una $\lambda = 542$ nm. Véase figura 15.

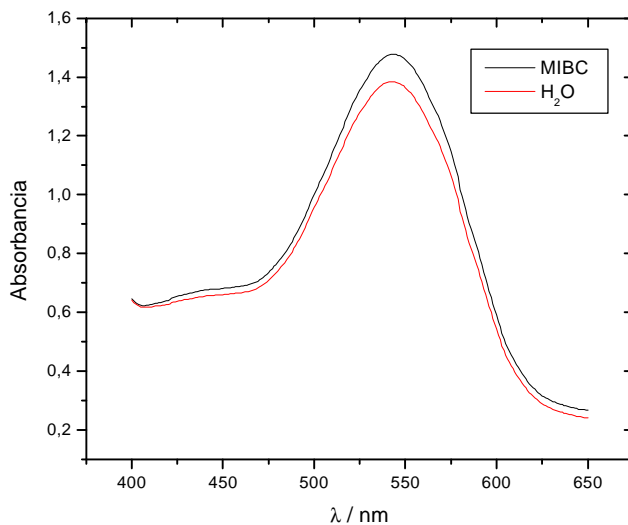


Figura 15. Espectros de absorción molecular de Cr como Cr-DFC en H_2O y Cr-DFC extraído en Metil Iso-Butil Cetona.

Las curvas analíticas obtenidas para los extractos de cuero semiacabado, muestran la existencia de errores sistemáticos en ambas determinaciones. La explicación puede hacerse en términos de lo anteriormente expuesto; la formación del complejo $Cr(III)$ -DFC en medio ácido, se ve limitada por la presencia del medio oxidante del H_2O_2 y la materia orgánica procedente del cuero, ambos, en medio ácido hacen que el cromato se reduzca a $Cr(III)$, originando respuestas de absorbancia menores a las esperadas; por otro lado, la curva analítica de cromato presenta valores de absorbancia mayores, lo cual se debe a la presencia en los extractos de residuos del colorante (bygenol) empleado en la coloración del cuero semiacabado.

La figura 16, presenta los resultados obtenidos. La existencia de estos inconvenientes analíticos, hace que ambos métodos sean descartados como forma de cuantificación del contenido de cromo en cuero semiacabado. Estos resultados se ven confirmados de alguna manera por la figura 17, la cual muestra los porcentajes de recuperación obtenidos para Cr -DFC en cuero semiacabado. Como siempre, los resultados son contrastados con los referenciales, obtenidos por absorción atómica.

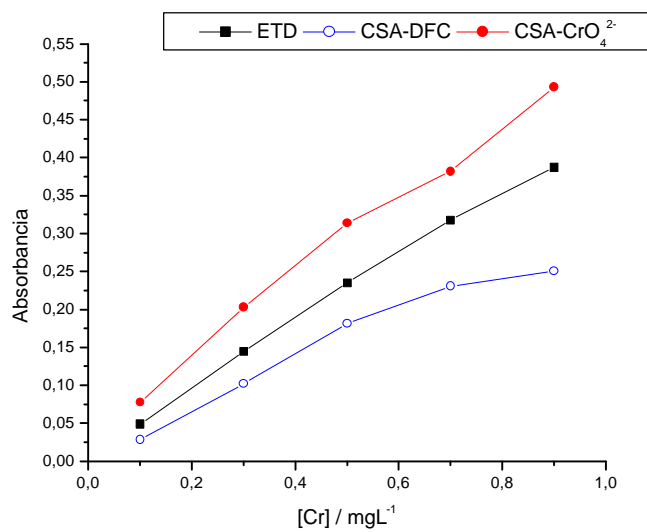


Figura 16. Curvas analíticas de cromo en soluciones estándar y cueros determinadas como Cr -DFC y CrO_4^{2-} por espectrofotometría de absorción molecular visible.

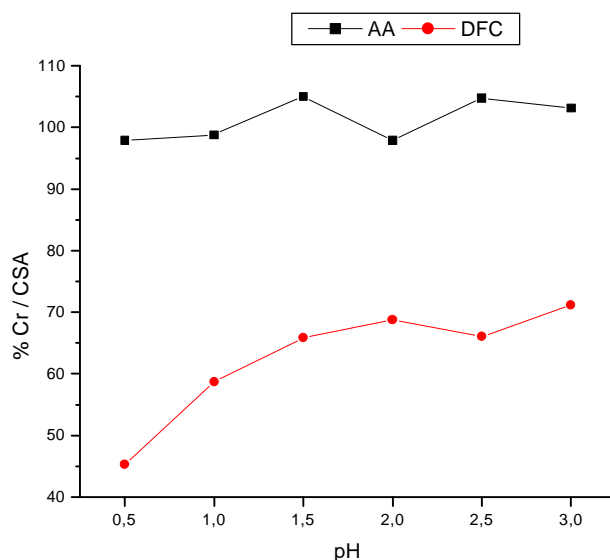


Figura 17. Porcentaje de recuperación de cromo en función del pH determinado por absorción atómica y absorción molecular para muestra de cuero semiacabado.

Pese a los resultados obtenidos, se estudiaron las variables de tiempo de estabilidad, volumen de ácido sulfúrico y volumen de difenilcarbazida a emplear. Se ensayaron soluciones de cromato libre de interferencias (materia orgánica y H_2O_2). La figura 18 muestra la estabilidad del complejo en función del tiempo. Se aprecia que el mejor medio de preservación es en atmósfera de nitrógeno, siendo el aire la atmósfera menos adecuada para mantener la coloración del complejo. Las figuras 19 y 20 muestran las cantidades de ácido y DFC mínimas y necesarias para una adecuada reacción.

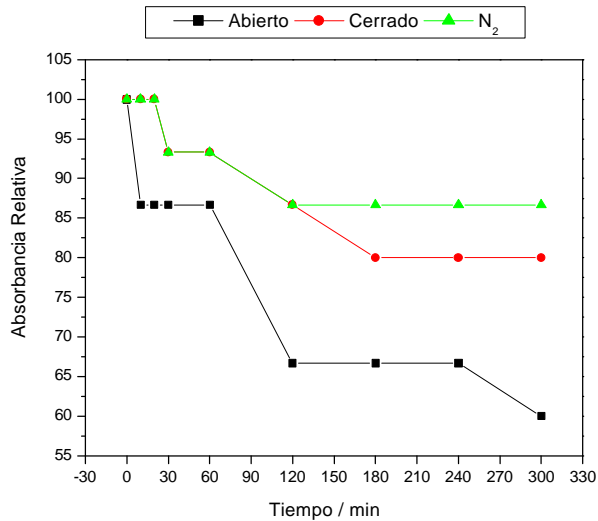


Figura 18. Estabilidad del complejo coloreado de Cr-DFC en función del tiempo.

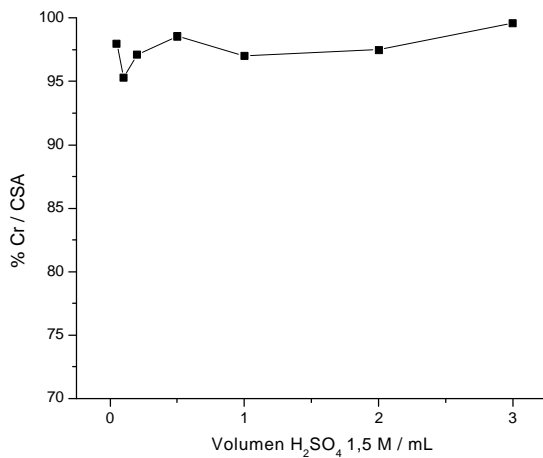


Figura 19. Volumen de ácido sulfúrico adecuado para la determinación de cromo con difenilcarbazida.

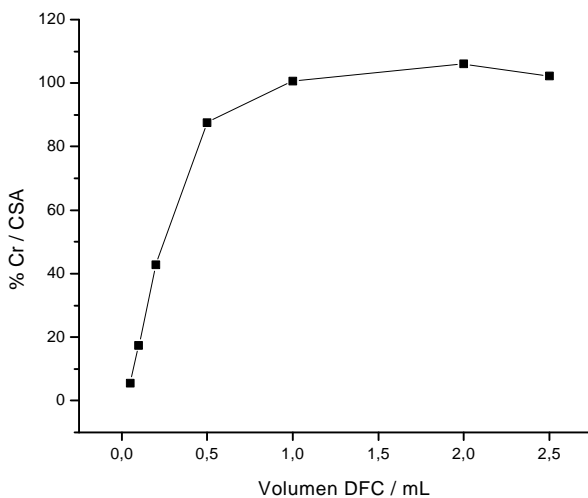


Figura 20. Volumen de difenilcarbazida adecuado para la determinación de cromo con difenilcarbazida.

4 DISPOSICIÓN DE RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE ANÁLISIS

4.1 PRINCIPIOS DE DISPOSICIÓN

Los efectos sobre la salud de $Cr(III)$ y $Cr(VI)$ son fundamentalmente diferentes, por lo que deben ser consideradas separadamente. El $Cr(III)$ es esencial para el hombre en el metabolismo de la glucosa, lípidos y proteínas. La forma hexavalente es considerada tóxica debido a su capacidad para oxidar otras especies, sus demostrados efectos carcinógenos, y su efecto adverso sobre los pulmones, hígado y piel. Debido a ésta diferente toxicidad y biodisponibilidad, se hace imprescindible un programa de gestión de destrucción de cromo específicamente la que se encuentra en forma hexavalente.

4.2 GESTIÓN DE RESIDUOS PELIGROSOS DE CROMO EN LABORATORIO.

El ácido crómico y sus sales son venenosos y corrosivos para la piel y las membranas mucosas, formando ulceraciones de lenta cicatrización. Los compuestos para los que éste procedimiento ha sido validado se resumen en la tabla 13.

Tabla 13. Compuestos de cromo venenosos y corrosivos para la piel.

Compuesto	Numero CAS	Fórmula
Trióxido de Cromo	[1333-82-0]	CrO_3
Dicromato de Sodio	[10588-01-9]	$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$
Dicromato de Potasio	[7778-50-9]	$K_2Cr_2O_7$
Dicromato de Amonio	[7789-09-5]	$(NH_4)_2Cr_2O_7$

El Cr^{6+} es reducido empleando metabisulfito de sodio a Cr^{3+} , que no es oxidante, siendo luego precipitado por alcalinización con hidróxido de magnesio. La IARC¹, ha reportado que existe evidencia inadecuada que el Cr^{3+} sea carcinógeno. Sin embargo el Cr^{3+} no debería ser descargado al medio ambiente, debido a que puede reoxidarse a Cr^{6+} en el suelo (5), o en plantas de tratamiento de aguas.

El hidróxido de sodio o potasio originan un precipitado gelatinoso, difícil de filtrar. Se pueden obtener precipitados de fácil filtración, controlando cuidadosamente el pH, sin embargo el $Ca(OH)_2$ proporciona automáticamente el pH correcto. El filtrado, es débilmente básico (pH entre 7,1 – 9,2) y no contiene más que trazas de Cr^{6+} (< 0,25 ppm) y sólo cantidades traza de Cr^{3+} .

¹ International Agency for Research on Cancer.

4.3 DISPOSICIÓN DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN Cr^{6+}

Durante el proceso de digestión y determinación de cromo, se generan soluciones conteniendo $Cr(VI)$, los mismos que deben ser tratados de acuerdo al procedimiento que se describe a continuación.

- Adicionar cuidadosamente con agitación la solución de cromo (10 mL) a 1 mL de H_2SO_4 , agitando la mezcla por al menos 1 h hasta enfriar.
- Adicionar una solución de metabisulfito de sodio (100 mg mL^{-1} , 10 mL) y agitar la mezcla por algunos minutos, verificar luego la presencia de Cr^{6+} , para esto mezclar unas cuantas gotas de la solución con unas cuantas gotas de solución de KI de 100 mg mL^{-1} . Una coloración oscura, indicará que el Cr^{6+} está aún presente (si fuese necesario, el color puede ser más perceptible, adicionando una gota de solución de almidón).
- Si el Cr^{6+} , está aún presente, adicionar metabisulfito de sodio, hasta obtener una prueba negativa.
- Adicionar $Ca(OH)_2$ (12 g) a la mezcla de reacción y agitar la mezcla por 1 h, permitiendo luego que sedimente por toda la noche.
- Decantar la mezcla en un dispositivo de filtro por succión, de manera de separar ambas fases, entonces, secar el filtrado verde.
- Si el filtrado es amarillo, esto puede indicar la presencia de Cr^{6+} . Verificar usando el ensayo con KI descrito arriba (acidificar primero con H_2SO_4 diluido).
- Si el Cr^{6+} está presente en el filtrado, acidificar con H_2SO_4 y repetir el proceso.
- El filtrado no contiene trazas de Cr^{6+} y sólo unas pocas trazas de Cr^{3+} . El precipitado, no contiene Cr^{6+} , pero contiene grandes cantidades de Cr^{3+} . Sin embargo el precipitado ya no es más un oxidante y puede ser dispuesto adecuadamente.
- Si la reacción se lleva a cabo en gran escala, se puede generar gran cantidad de calor, especialmente cuando la solución es inicialmente diluida y cuando se agrega $Ca(OH)_2$, por lo cual puede ser necesario realizar el procedimiento más lentamente y permitir reposar por períodos de tiempo mayores para enfriar.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los métodos de digestión se hallan en función del tipo de cuero a estudiar y del oxidante a utilizar. Es así que en el caso del Na_2O_2 , por ser más energético (DG, -102,8 kcal/mol) digiere totalmente el cuero. En el caso de cuero semiacabado, descompone además el colorante produciendo una solución oscura que interfiere luego en el proceso de determinación del cromo por colorimetría. Por otro lado, el peróxido de hidrógeno, al ser menos energético (DG, -27.24 kcal/mol) este digiere el cuero pero no descompone el colorante. En este sentido, se recomienda la utilización de estos dos oxidantes en los siguientes casos:

Para la determinación de cromo en wet blue (res y oveja) se debe emplear oxilita (Na_2O_2) en una relación de 1,5 g para 0,5 g cuero (3:1p/p).

En el caso de cuero semiacabado, se debe emplear peróxido de hidrógeno al 30% (H_2O_2) en una relación de 6 ml para 0,5 g de cuero (12:1 v/p).

Por lo dicho anteriormente, el método de determinación del contenido de cromo en wet blue y cuero semiacabado es como cromato a $pH \geq 12$.