

CONTROL RAPIDO DEL Cr(III) EN LOS BAÑOS RESIDUALES DE TENERIA

por

J. M.^a Adzet *; J. M.^a Morera ** y M.^a D. Borrás ***

Escuela Superior de Telería de Igualada

Barcelona. España

RESUMEN

Se ha desarrollado un método rápido de análisis de cromo aplicado a los baños residuales. La determinación del cromo se realiza visualmente sin ayuda de aparatos de medida. El método tiene una precisión de unos 0,5 g/l. Al final se incluye una bibliografía de los diversos métodos de análisis de cromo.

SUMMARY

«Rapid chromium control in tannery waste liquors»

It has been developed a rapid method of chromium analysis mainly applied to tannery waste liquors. The chromium determination is carried out without measurement instruments. The sensibility of the method is about 0,5 g/l. A bibliography of different sorts of chromium determination is included.

INTRODUCCION

El correcto aprovechamiento del curtiente es primordial en la industria del curtido tanto en el aspecto de calidad de producto como en la vertiente económica e incluso ecológica.

Al consultar la bibliografía hemos encontrado un considerable nú-

* Josep M.^a Adzet, licenciado en Ciencias Químicas y doctor por la Universidad de Lyon (Francia); director de la Escuela Superior de Telería de Igualada (Barcelona).

** Josep M.^a Morera, licenciado en Ciencias Químicas y profesor de la Escuela Superior de Telería de Igualada.

*** María Dolors Borrás, Ingeniero Técnico en Química Industrial y profesor de la Escuela Superior de Telería de Igualada.

mero de artículos dedicados a análisis de los baños residuales de cromo, lo cual indica la preocupación que desde antiguo han manifestado los químicos por el objetivo expuesto en este trabajo.

En la bibliografía consultada hemos encontrado múltiples y variados métodos, la mayoría de los cuales son de tipo espectrofotométrico o colorimétrico (7-16) y de tipo valoración redox (1-6).

El lector podrá apreciar el amplio espectro de posibilidades que cubre esta selección de métodos, desde los que requieren el uso del material más básico de cualquier laboratorio, a los que necesitan de sofisticados aparatos, y desde los que implican una serie de engorrosas manipulaciones a los que funcionan con unas pocas y sencillas operaciones.

OBJETIVO Y DISCUSION DEL METODO

El objetivo del presente trabajo es proporcionar un método sencillo y rápido que permita determinar el cromo que contiene un baño residual de curtición. Es un método pensado para usar en fábrica, con el mínimo utillaje específico posible, lo cual, unidos a los dos requerimientos expresados anteriormente, incide obviamente en la precisión, no siendo un método utilizable en un laboratorio de análisis, donde tiene que privar una exactitud muy superior al de un mero control rutinario.

Cada día es más necesario hacer estos controles rutinarios, ya que la cantidad de cromo residual en el baño influye de manera decisiva en tres factores fundamentales como son la calidad de la piel, el ahorro en productos químicos y las razones ecológicas cuyo peso específico aumenta de día en día en la sociedad. Vamos a analizar por separado los tres factores:

— *La calidad de la piel.* Indiscutiblemente, si una fábrica de curtidos quiere alardear de un producto de calidad, debe conseguir una uniformidad en la curtición. Una forma de conseguirla es controlando el proceso de curtición, entre otros. Por tanto, efectuar un control del cromo en los baños residuales es muy aconsejable y conveniente para asegurar una buena calidad de la piel.

— *El ahorro de productos.* Durante los últimos años han aparecido en el mercado una serie de licores de cromo de tipo órgano-complejo y también unas sales de cromo autobasificantes cuyo fin último es un mayor agotamiento del baño, lo cual favorece el ahorro económico y consecuentemente una mayor competitividad en el mercado. Asimismo, en muchas industrias se han modificado los procesos de cara a conseguir un mayor agotamiento de los baños residuales. Sin embar-

go, es conveniente, controlar sistemáticamente estos procesos, especialmente al ponerlos en marcha, o al introducir cualquier modificación, y esto, para hacerlo bien, puede llegar a requerir el efectuar un gran número de análisis en poco tiempo, posibilidad ofrecida por el método que presentamos.

— *Las razones ecológicas.* La administración española está bastante más sensibilizada en este aspecto que hace algunos años, y es previsible que se sensibilice más en los años venideros. Para darnos cuenta de su importancia, sólo hemos de tener en cuenta que uno de los programas «Eureka» impulsados por la CEE consiste en la búsqueda de sustitutos del cromo debido a los problemas de contaminación que ocasiona. Se han seguido hasta ahora diferentes caminos para paliar la presencia del cromo en las aguas residuales de las tenerías, y parece que las que postulan un mayor agotamiento del baño residual tienen mayor aceptación que las que buscan la solución de la recirculación de dichos baños. Es obvio que el agotamiento del baño debe controlarse, y que debe hacerse de una manera rápida y sencilla.

En resumen, debido a las razones antes expuestas, se hace necesario un control mínimo de la cantidad de cromo en los baños residuales. Este control ha de cumplir una serie de características como son: La rapidez, la sencillez de método y de aparatos usados y de la economía.

El método que presentamos es un método colorimétrico en el cual se obtiene el resultado del análisis por comparación visual con unos tubos patrones ya preparados y de una extrema estabilidad. Hemos comprobado un mínimo de tiempo de seis meses.

Los útiles necesarios para efectuar el análisis una vez se tienen los patrones: Un erlenmeyer, una varilla de vidrio, una pipeta de 10 ml y otra de 25 ml, dos matraces aforados de 100 ml, un embudo y un frasco lavador, así como un foco de calor (mechero Bunsen, etc.). Los reactivos necesarios son: HCl 5N, HCl 1N y agua. El análisis puede efectuarlo cualquier persona con un mínimo de práctica, no siendo necesaria la presencia del técnico, lo cual es una ventaja considerable.

La rapidez ha sido nuestra máxima preocupación. Era condición imprescindible para que el método se ajustara a nuestros objetivos. Con un poco de práctica en el manejo de los instrumentos, 15 minutos es tiempo suficiente para realizar un análisis, con la ventaja de que se pueden realizar varios al mismo tiempo.

En nuestras pruebas hemos constatado una precisión de 1 g/l, o sea que podemos distinguir si en un baño residual hay de 5 a 6 g/l ó de 6 a 7 g/l de óxido de cromo.

Es además, un método económico, ya que el único reactivo usado

es el HCl, de precio muy asequible, lo cual, combinado con la rapidez del método permite alcanzar la tercera condición expuesta al principio de este apartado.

EXPERIMENTACION

Partimos de la idea de acidificar fuertemente los baños residuales de cromo con HCl para neutralizar el efecto de los basificantes empleados en la curtición y luego hervir un tiempo determinado la solución resultante para obtener siempre el mismo compuesto, soslayando así el problema que presentan los múltiples equilibrios del Cr^{3+} a la hora de aplicar métodos colorimétricos para su determinación. La experimentación realizada se puede dividir en tres fases:

- Búsqueda del tiempo de ebullición, longitudes de onda (λ) y dilución más conveniente a nuestros propósitos.
- Preparación de patrones e influencia de la diferente basificación en el color de las soluciones de Cr^{3+} .
- Análisis de muestras provenientes de diferentes fábricas de curtidos y comparación de resultados con los de análisis efectuados por otro método.

Utilizamos un espectrofotómetro Varian DMS-90 para determinar las Absorbancias deseadas a fin de establecer rectas de calibrado siguiendo la ley de Lambert-Beer $A = f(c)$. Para fijar el 0 de Absorbancia usamos agua destilada.

Cuando efectuamos los experimentos del 1 al 10 guardamos una parte de la solución que quedaba después del tratamiento y análisis para que nos sirvieran de patrones al efectuar la colorimetría visual comparativa de licores residuales de diversas fábricas.

En las tablas presentadas las concentraciones están expresadas en moles/litro.

— *Búsqueda del tiempo de ebullición, longitudes de onda (λ) y dilución convenientes:*

Tomamos varios baños residuales e hicimos diversas pruebas:

— *Prueba 1:* A 25 ml de un baño residual se añaden 25 ml de HCl 5N.

Hervir y enrasar en matraz aforado de 100 ml con agua destilada y hacer un barrido con el espectrofotómetro.

Tiempo de ebullición (min)	Máximos (λ en nm)	Absorbancias
5	588-419	0'361-0'499
10	585-415	0'395-0'504
15	610-413	0'390-0'508

— *Prueba 2:* Se usó el mismo procedimiento que en la prueba 1 con otro baño residual.

Tiempo de ebullición (min)	Máximos (λ en nm)	Absorbancias
10	590-422	0'258-0'314
15	589-424	0'212-0'261
20	616-433	0'147-0'191
30	605-424	0'131-0'171

— *Prueba 3:* Se usó el mismo procedimiento que en las pruebas 1 y 2 con otro baño residual.

Tiempo de ebullición (min)	Máximos (λ en nm)	Absorbancias
5	598-424	0'441-0'557
10	600-424	0'429-0'547
20	622-439	0'501-0'645
30	608-431	0'451-0'557

Los distintos valores de Absorbancia corresponden a concentraciones distintas de cromo en el baño residual.

— *Prueba 4:* A 25 ml de baño residual se añaden 25 ml de HCl 5N. Hervir y enrasar a 100 ml con agua destilada. De esta solución se toman 10 ml y se enrasan a 100 ml con solución HCl 1 N.

Esta variación se introdujo porque facilita la distinción de la intensidad del color, así como del tono (Es más difícil distinguir entre dos verdes oscuros que entre dos verdes claros).

Tiempo de ebullición (min)	Máximos (λ en nm)	Absorbancias
5	595-421	0'134-0'167
10	598-424	0'131-0'166
15	604-427	0'138-0'177
20	606-427	0'140-0'180
25	609-422	0'146-0'187
30	600-422	0'135-0'172
60	601-425	0'133-0'168

De los resultados obtenidos en estas cuatro pruebas es interesante observar que tanto la longitud de onda (λ) del máximo como la Absorbancia, en el intervalo entre 5 min y 60 min de tiempo de ebullición, empiezan aumentando hasta llegar a un máximo aproximadamente a

los 25 min y luego decrecen de tal manera que los valores obtenidos en general con tiempos de ebullición de 5 min y 60 min son parecidos. Estas variaciones son una consecuencia de los múltiples equilibrios a los que está sometido el Cr^{3+} .

A la vista de los datos obtenidos supusimos que un tiempo de ebullición de 5 min sería suficiente de cara a obtener buenos resultados en los análisis. Asimismo escogimos como mejores valores de longitud de onda los de 600 nm, 580 nm y 420 nm.

Para estar seguros, tomamos muestras de baños residuales de curción y sometimos una alícuota de éstos al mismo proceso en la Prueba 4.

Analizamos las otras alícuotas por volumetría redox con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

El método seguido se explica al final de este apartado.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Baño residual	A 600 nm	A 580 nm	A 520 nm	c (M)
1	0'037	0'036	0'049	$1'28 \cdot 10^{-3}$
2	0'038	0'035	0'038	$1'18 \cdot 10^{-3}$
3	0'003	0'004	0'005	$0'11 \cdot 10^{-3}$
4	0'024	0'024	0'031	$0'84 \cdot 10^{-3}$
5	0'065	0'064	0'084	$2'08 \cdot 10^{-3}$
6	0'013	0'012	0'015	$0'34 \cdot 10^{-3}$
7	0'023	0'021	0'030	$0'75 \cdot 10^{-3}$
8	0'045	0'043	0'055	$1'29 \cdot 10^{-3}$
9	0'023	0'023	0'030	$0'81 \cdot 10^{-3}$

Consideramos erróneos los valores de A (600 nm) y A (580 nm) del baño 8 y del baño 2 de A (420 nm).

Las figuras 1, 2 y 3 muestran las gráficas $A = f(c)$ a 600 nm, 580 nm y 420 nm respectivamente. Las rectas resultantes son:

$$A(600 \text{ nm}) = 30'753 c \quad r = 0'991$$

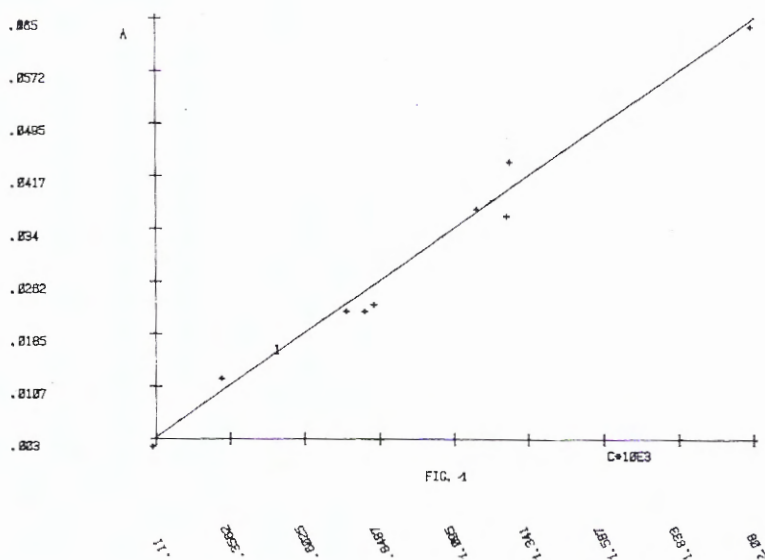
$$A(580 \text{ nm}) = 29'915 c \quad r = 0'993$$

$$A(420 \text{ nm}) = 40'221 c \quad r = 0'993$$

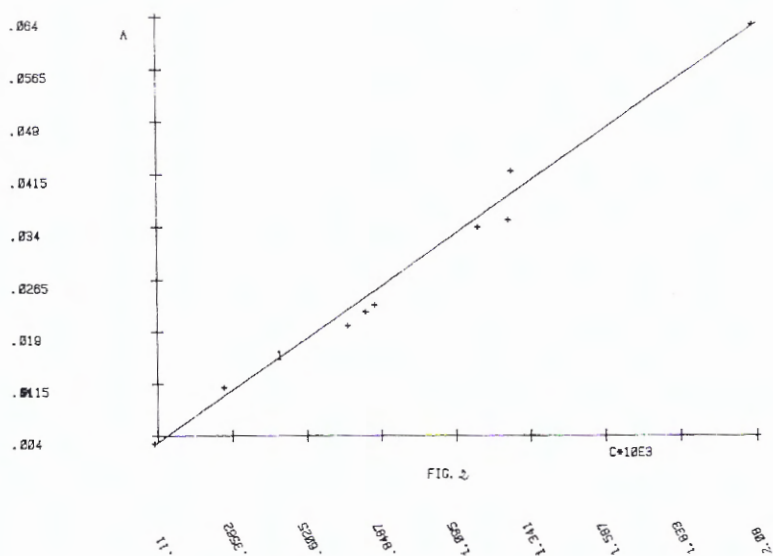
«r» representa el coeficiente de regresión lineal.

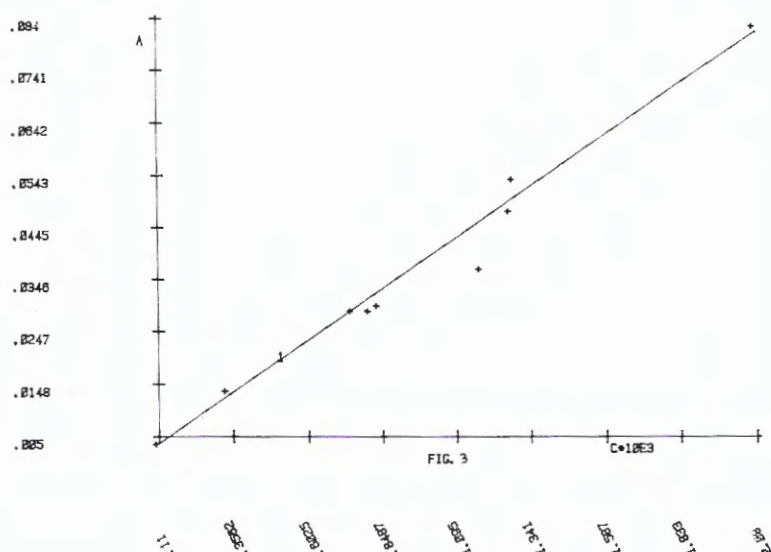
Estos resultados indican una clara correlación de resultados y, teniendo en cuenta que los baños residuales provenían de distintas fábricas, se vieron confirmadas nuestras esperanzas en cuanto a la viabilidad de nuestro método.

— *Preparación de patrones e influencia del basificante en el color.*
Nuestro siguiente paso fue intentar preparar los patrones comparativos que sirvieran para realizar los análisis.



Preparamos una disolución de cromo de aproximadamente 50 g/l en Cr_2O_3 con sal de cromo del 33 % de basicidad. Para prepararla disolvimos 200 g de dicha sal, cuyo contenido en Cr_2O_3 es aproximadamente del 25 % en un litro de agua. Filtramos e hicimos seis diluciones diferentes:





Dilución 3: 6 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 3 g/l

Dilución 4: 8 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 4 g/l

Dilución 5: 10 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 5 g/l

Dilución 6: 12 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 6 g/l

Dilución 7: 14 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 7 g/l

Dilución 8: 16 ml disolución hasta 100 ml con agua \rightarrow 8 g/l

Sometimos estas diluciones al mismo proceso que en el realizado en la Prueba 4 y tomamos medidas de las Absorbancias con el espectrofotómetro.

Los resultados fueron:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (aprox.) (moles/l)
3	0'0145	0'0135	0'017	$4'9 \cdot 10^{-4}$
4	0'0205	0'018	0'023	$6'6 \cdot 10^{-4}$
5	0'026	0'022	0'030	$8'2 \cdot 10^{-4}$
6	0'029	0'026	0'037	$9'9 \cdot 10^{-4}$
7	0'035	0'031	0'039	$11'5 \cdot 10^{-4}$
8	0'039	0'036	0'050	$13'2 \cdot 10^{-4}$

Las tres rectas que resultan al representar $A = f(c)$ se pueden expresar como:

$$A(600 \text{ nm}) = 29'178 c + 0'001 \quad r = 0'993$$

$$A(580 \text{ nm}) = 26'856 c \quad r = 0'998$$

$$A(420 \text{ nm}) = 39'200 c - 0'002 \quad r = 0'999$$

Por lo tanto los patrones seguían un escalado muy regular y a todas luces suficiente para nuestros propósitos. Sin embargo, entre las disoluciones obtenidas y las muestras de los baños residuales provenientes de fábricas había una diferencia de tono, ya que estas últimas poseían un ligero tono amarillento que nuestras diluciones tratadas no tenían.

Supusimos que esta diferencia de tono era debida a la diferente basicidad del baño tratado y para comprobarlo, efectuamos una nueva prueba con la disolución de cromo de concentración 50 g/l.

Hicimos seis nuevas diluciones, a la misma concentración de Cr_2O_3 pero añadiendo una cantidad proporcional a cada una de ellas de una solución basificante al 50 % de HCOONa (1 % en agua) y Na_2CO_3 (1 % en agua) de tal modo que tuvieran el pH entre 3,5-4,0.

Las seis diluciones son:

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	ml basificante	pH
3'	6	4'2	3'70
4'	8	5'6	3'71
5'	10	7	3'76
6'	12	8'4	3'77
7'	14	9'8	3'79
8'	16	11'2	3'70

Al efectuar el proceso de la Prueba 4 con estas diluciones obtuvimos los siguientes resultados:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
3'	0'014	0'013	0'018	$4'9 \cdot 10^{-4}$	0'12
4'	0'020	0'0185	0'0235	$6'6 \cdot 10^{-4}$	0'13
5'	0'024	0'022	0'029	$8'2 \cdot 10^{-4}$	0'14
6'	0'031	0'0285	0'038	$9'9 \cdot 10^{-4}$	0'07
7'	0'035	0'0315	0'043	$11'5 \cdot 10^{-4}$	0'06
8'	0'046	0'042	0'0575	$13'2 \cdot 10^{-4}$	0'05

Las tres rectas que resultan al representar $A = f(c)$, despreciando la dilución 8', en la cual se cometió algún error, son:

$$A(600 \text{ nm}) = 32'143 c - 0'002 \quad r = 0'995$$

$$A(580 \text{ nm}) = 28'511 c - 0'001 \quad r = 0'991$$

$$A(420 \text{ nm}) = 39'103 c - 0'002 \quad r = 0'992$$

Además de obtener una buena correlación, las diluciones finales tenían ya un tono amarillento, lo cual confirmaba nuestra hipótesis de dependencia color-basicidad.

Una vez establecida esta conclusión realizamos una serie de experimentos con disoluciones de cromo preparadas por nosotros y sometidas a diferentes basificaciones, así como una prueba con $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. El proceso seguido en estas pruebas fue el mismo que en las inmediatamente precedentes, es decir, a base de diluciones y siguiendo el procedimiento de la Prueba 4. Introducimos una novedad en cuanto a la determinación alternativa de Cr_2O_3 , ya que se cambió del método volumétrico a un método colorimétrico, previa oxidación del Cr^{3+} a $\text{CrO}_4^{=}$. Este método está descrito con detalle al final de este apartado y fue desarrollado y adaptado a nuestros medios por un profesor de nuestra escuela, el Sr. Font, a partir de una intervención del Dr. E. Heidemann en el Simposio AIICA/CSIC en 1985, y adoptado por nosotros en razón de la gran exactitud de los resultados obtenidos.

Estas pruebas y sus resultados fueron:

Experimento 1:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 49'3 g/l en contenido de Cr_2O_3 , basificado con una solución al 50 % de HCOONa (1 % en agua) y 5 % de Na_2CO_3 (1 % en agua), y enrasado a 100 ml, con agua destilada.

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	ml basificante	pH
1	2	1'4	3'48
2	4	2'8	3'41
3	6	4'2	3'45
4	8	5'6	3'53
5	10	7'0	3'52
6	12	8'4	3'48
7	14	9'8	3'46
8	16	11'2	3'45
9	18	12'6	3'46
10	20	14'0	3'41
11	22	15'4	3'40

Las medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4 son las siguientes:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'004	0'004	0'006	$1'62 \cdot 10^{-4}$	0'24
2	0'0085	0'0085	0'0115	$3'24 \cdot 10^{-4}$	0'08
3	0'014	0'013	0'018	$4'86 \cdot 10^{-4}$	0'06

4	0'0195	0'0175	0'0245	$6'49 \cdot 10^{-4}$	0'02
5	0'025	0'0225	0'032	$8'11 \cdot 10^{-4}$	0'03
6	0'030	0'0275	0'039	$9'73 \cdot 10^{-4}$	0'04
7	0'0355	0'032	0'046	$11'35 \cdot 10^{-4}$	0'04
8	0'040	0'036	0'0515	$12'97 \cdot 10^{-4}$	0'02
9	0'045	0'041	0'0575	$14'59 \cdot 10^{-4}$	0'02
10	0'051	0'0455	0'0655	$16'22 \cdot 10^{-4}$	0'03
11	0'055	0'052	0'0715	$17'84 \cdot 10^{-4}$	0'07

Las rectas obtenidas fueron:

$$\begin{aligned} A(600 \text{ nm}) &= 33'766 c - 0'001 & r &= 1 \\ A(580 \text{ nm}) &= 30'608 c - 0'001 & r &= 0'999 \\ A(420 \text{ nm}) &= 43'093 c + 0'001 & r &= 0'999 \end{aligned}$$

Experimento 2:

Se toman diferentes cantidades de una disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 48'2 g/l en contenido de Cr_2O_3 y se enrasan a 100 ml con agua destilada.

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	pH
1	2	2'50
2	4	2'56
3	6	2'50
4	8	2'49
5	10	2'49
6	16	2'49
7	18	2'49
8	20	2'49
9	22	2'49
10	24	2'49

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4.

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'004	0'003	0'0085	$1'62 \cdot 10^{-4}$	-0'10
2	0'010	0'008	0'0135	$3'24 \cdot 10^{-4}$	-0'11
3	0'0145	0'014	0'0215	$4'86 \cdot 10^{-4}$	-0'12
4	0'0175	0'019	0'026	$6'49 \cdot 10^{-4}$	-0'13
5	0'024	0'024	0'033	$8'11 \cdot 10^{-4}$	-0'12
6	0'038	0'036	0'050	$12'97 \cdot 10^{-4}$	-0'13
7	0'043	0'041	0'054	$14'59 \cdot 10^{-4}$	-0'13

8	0'047	0'046	0'062	$16'22 \cdot 10^{-4}$	-0'14
9	0'053	0'050	0'070	$17'84 \cdot 10^{-4}$	-0'13
10	0'0565	0'054	0'0755	$19'46 \cdot 10^{-4}$	-0'14

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 31'021 c \quad r = 0'999$$

$$A(580 \text{ nm}) = 30'030 c \quad r = 0'998$$

$$A(420 \text{ nm}) = 39'180 c + 0'002 \quad r = 0'998$$

Experimento 3:

Se toman diferentes cantidades de una disolución de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ de 24'4 g/l en contenido de Cr_2O_3 y se enrasan a 100 ml con agua destilada.

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	pH
1	2	3'15
2	4	3'02
3	6	2'84
4	8	2'73
5	10	2'63
6	12	2'55
7	14	2'46
8	16	2'42
9	18	2'35
10	20	2'32
11	22	2'29
12	24	2'21

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'0005	0'001	0'002	$8'0 \cdot 10^{-5}$	
2	0'003	0'003	0'004	$1'6 \cdot 10^{-4}$	
3	0'006	0'0045	0'007	$2'4 \cdot 10^{-4}$	
4	0'008	0'007	0'009	$3'2 \cdot 10^{-4}$	
5	0'011	0'010	0'011	$4'0 \cdot 10^{-4}$	
6	0'012	0'011	0'013	$4'8 \cdot 10^{-4}$	
7	0'0155	0'014	0'017	$5'6 \cdot 10^{-4}$	
8	0'017	0'017	0'0195	$6'4 \cdot 10^{-4}$	
9	0'0185	0'018	0'022	$7'2 \cdot 10^{-4}$	
10	0'021	0'0205	0'025	$8'0 \cdot 10^{-4}$	

11	0'023	0'021	0'0275	$8'8 \cdot 10^{-4}$
12	0'025	0'024	0'030	$9'6 \cdot 10^{-4}$

Las rectas obtenidas despreciando los valores que consideramos erróneos fueron:

A (600 nm) = 27'564 c — 0'001	r = 0'998
A (580 nm) = 26'818 c — 0'001	r = 0'997
A (420 nm) = 32'156 c — 0'001	r = 0'999

Experimento 4:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 46'74 g/l en Cr_2O_3 basificada con una solución de HCOONa (1 % en agua) y Na_2CO_3 (1 % en agua) al 50 % de cada uno. Se toman diferentes alícuotas y se enrasa a 100 ml con agua destilada.

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	ml basificante	pH
1	2	2'8	3'20
2	8	5'6	3'26
3	12	8'4	3'28
4	16	11'2	3'30
5	20	14	3'31

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'010	0'010	0'013	$3'08 \cdot 10^{-4}$	0'12
2	0'020	0'020	0'026	$6'15 \cdot 10^{-4}$	0'11
3	0'030	0'030	0'0405	$9'23 \cdot 10^{-4}$	0'04
4	0'039	0'041	0'055	$12'30 \cdot 10^{-4}$	-0'01
5	0'049	0'051	0'068	$15'38 \cdot 10^{-4}$	0'00

Las rectas obtenidas fueron:

A (600 nm) = 31'545 c	r = 1
A (580 nm) = 33'496 c — 0'001	r = 1
A (420 nm) = 45'203 c — 0'001	r = 1

Experimento 5:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 3'94 g/l en Cr_2O_3 , basificada como en el experimento 4. Las diluciones las hacemos también de la misma manera.

Dilución n.º	pH
1	2'92
2	3'03
3	2'97
4	2'93
5	2'93

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'012	0'010	0'0125	$3'22 \cdot 10^{-4}$	0'31
2	0'023	0'020	0'026	$6'44 \cdot 10^{-4}$	0'11
3	0'0315	0'030	0'040	$9'66 \cdot 10^{-4}$	0'08
4	0'042	0'040	0'0525	$12'88 \cdot 10^{-4}$	0'09
5	0'051	0'050	0'067	$16'10 \cdot 10^{-4}$	0'09

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 30'124 c + 0'003 \quad r = 0'999$$

$$A(580 \text{ nm}) = 31'056 c \quad r = 1$$

$$A(420 \text{ nm}) = 42'081 \cdot 0'001 \quad r = 1$$

Experimento 6:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 48'45 g/l en Cr_2O_3 , basificada con una solución al 10 % de NaHCO_3 en agua. Se toman diferentes alícuotas y se enrasa a 100 ml con agua destilada.

n.º dilución	ml disolución de Cr^{3+}	ml basificante
1	4	0'2
2	8	0'4
3	16	0'8
4	20	1

Se sigue el proceso habitual, pero sin la última dilución 10/100 con HCl 1 N. Los resultados obtenidos fueron:

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	C (M)
1	0'041	0'0385	0'056	$1'275 \cdot 10^{-3}$
2	0'083	0'0825	0'112	$2'55 \cdot 10^{-3}$
3	0'183	0'185	0'2495	$5'10 \cdot 10^{-3}$
4	0'2295	0'234	0'312	$6'375 \cdot 10^{-3}$

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 37'41 \text{ c} - 0'009 \quad r = 0'999$$

$$A(580 \text{ nm}) = 38'71 \text{ c} - 0'013 \quad r = 0'999$$

$$A(420 \text{ nm}) = 50'94 \text{ c} - 0'012 \quad r = 0'999$$

Experimento 7:

Disolución de la sal de cromo del experimento 6 basificada con una solución de HCOONa (10 % en agua) y Na_2CO_3 (10 % en agua) al 50 % de cada uno. Las diluciones son las mismas que en el experimento 4.

Medidas efectuadas después de seguir el mismo proceso que en el experimento 6.

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'038	0'036	0'050	$1'275 \cdot 10^{-3}$	0'72
2	0'081	0'077	0'108	$2'55 \cdot 10^{-3}$	0'70
3	0'122	0'1185	0'163	$3'825 \cdot 10^{-3}$	0'71
4	0'166	0'166	0'2255	$5'10 \cdot 10^{-3}$	0'68
5	0'187	0'187	0'251	$6'375 \cdot 10^{-3}$	0'65

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 33'37 \text{ c} - 0'005 \quad r = 1$$

$$A(580 \text{ nm}) = 34'05 \text{ c} - 0'009 \quad r = 0'999$$

$$A(420 \text{ nm}) = 45'31 \text{ c} - 0'008 \quad r = 1$$

Experimento 8:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 41'64 g/l en Cr_2O_3 basificada con solución al 50 % de HCOONa (10 % en agua) y 50 % de Na_2CO_3 (10 % en agua). Hacemos diluciones con las mismas proporciones que en el experimento 4.

n.º Dilución	pH
1	4'27
2	4'46
3	4'87
4	5'01
5	5'40

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4.

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'008	0'008	0'010	$2'74 \cdot 10^{-4}$	0'72
2	0'017	0'0175	0'0245	$5'48 \cdot 10^{-4}$	0'70
3	0'0275	0'026	0'032	$8'22 \cdot 10^{-4}$	0'71
4	0'035	0'036	0'045	$10'96 \cdot 10^{-4}$	0'68
5	0'0475	0'048	0'062	$13'70 \cdot 10^{-4}$	0'65

Las rectas obtenidas fueron:

A (600 nm) = $36'288 c - 0'002$ $r = 0'999$ (Despreciando punto 4)

A (580 nm) = $33'759 c - 0'001$ $r = 0'999$ (» » 5)

A (420 nm) = $46'616 c - 0'004$ $r = 0'989$ (» » 2)

Experimento 9:

Usamos la misma disolución anterior pero sin basificarla. Omitimos la dilución n.º 4.

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4.

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	C	pH
1	0'007	0'006	0'008	$2'74 \cdot 10^{-4}$	<1
2	0'015	0'014	0'019	$5'48 \cdot 10^{-4}$	<1
3	0'0255	0'025	0'033	$8'22 \cdot 10^{-4}$	<1
5	0'043	0'043	0'056	$13'7 \cdot 10^{-4}$	<1

Las rectas obtenidas fueron:

A (600 nm) = $33'212 c - 0'002$ $r = 0'998$

A (580 nm) = $34'202 c - 0'002$ $r = 0'998$

A (420 nm) = $44'213 c - 0'004$ $r = 0'999$

Experimento 10:

Usamos la misma sal que en el experimento 8 pero basificándola con NaHCO_3 (10 %). Hicimos las diluciones con las mismas proporciones que las del Experimento 6 y sus pH eran de 4 aproximadamente.

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4.

n.º dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	C	pH
1	0'008	0'007	0'010	$2'74 \cdot 10^{-4}$	<1
2	0'0175	0'017	0'023	$5'84 \cdot 10^{-4}$	<1
3	0'0275	0'026	0'035	$8'22 \cdot 10^{-4}$	<1
4	0'035	0'034	0'046	$10'96 \cdot 10^{-4}$	<1
5	0'0455	0'044	0'0585	$13'7 \cdot 10^{-4}$	<1

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 33'759 c - 0'001 \quad r = 0'998$$

$$A(580 \text{ nm}) = 33'212 c - 0'002 \quad r = 0'999$$

$$A(420 \text{ nm}) = 43'796 c - 0'002 \quad r = 0'999$$

Experimento 11:

Disolución de sal de cromo del 33 % de basicidad de 44'3 g/l en contenido de Cr_2O_3 basificada con una mezcla al 50 % de formiato sódico (10 %), carbonato sódico (10 %). Se hicieron las mismas diluciones que en el Experimento 4 y su pH es de 6, aproximadamente.

Medidas efectuadas después de seguir el proceso descrito en la Prueba 4:

n. dilución	A (600 nm)	A (580 nm)	A (420 nm)	c (M)	pH
1	0'008	0'0085	0'010	$2'92 \cdot 10^{-4}$	≈ 1
2	0'015	0'016	0'020	$5'83 \cdot 10^{-4}$	≈ 1
3	0'025	0'026	0'033	$8'75 \cdot 10^{-4}$	≈ 1
4	0'035	0'037	0'048	$11'66 \cdot 10^{-4}$	≈ 1
5	0'044	0'046	0'060	$14'58 \cdot 10^{-4}$	≈ 1

Las rectas obtenidas fueron:

$$A(600 \text{ nm}) = 31'733 c - 0'002 \quad r = 0'996$$

$$A(580 \text{ nm}) = 32'933 c - 0'002 \quad r = 0'997$$

$$A(420 \text{ nm}) = 43'911 c - 0'004 \quad r = 0'996$$

A parte de estas pruebas, realizamos diversos barridos, con disoluciones de sulfato de cromo en diferentes condiciones. Las gráficas obtenidas fueron:



$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Inicial: 700 nm; Final 360 nm

($\approx 2'4$ g/l)

A inic. = 0'062/3

A (600 nm) = 0'520

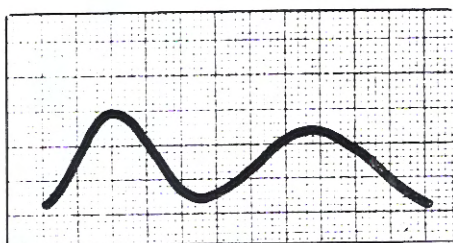
(máx. 588-83 nm)

A (420 nm) = 0'547

(máx. 415); $v = 50$ nm/min

Expansión X: 50 nm/cm; Sensib.

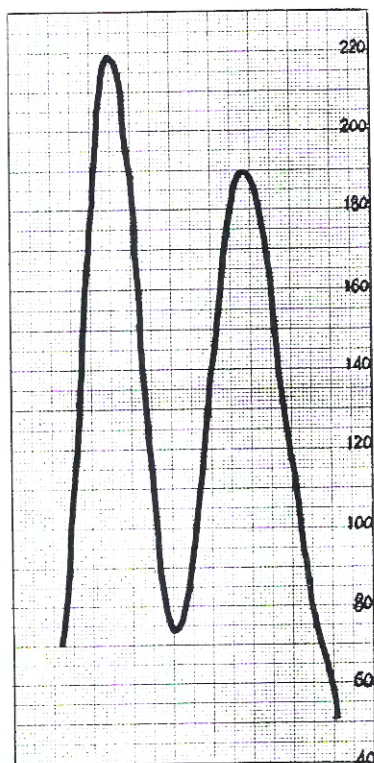
Y: 10 mv.



Hervido y enrasado con 100 ml de agua,

$A_{\text{inic.}} = 0.016$; $A(600 \text{ nm}) = 0.107$
máx. a 600-590 nm

$A(420 \text{ nm}) = 0.132$; $v = 50 \text{ nm/min}$
Expansión X: 50 nm/cm; Sensib. Y: 10 mv



$\lambda_{\text{inicial}} = 700 \text{ nm}$

$\lambda_{\text{final}} = 360 \text{ nm}$

Disolución de sal de cromo del 33 %
de basicidad (4.7 g/l)

$A_{\text{inic.}} = 0.277$

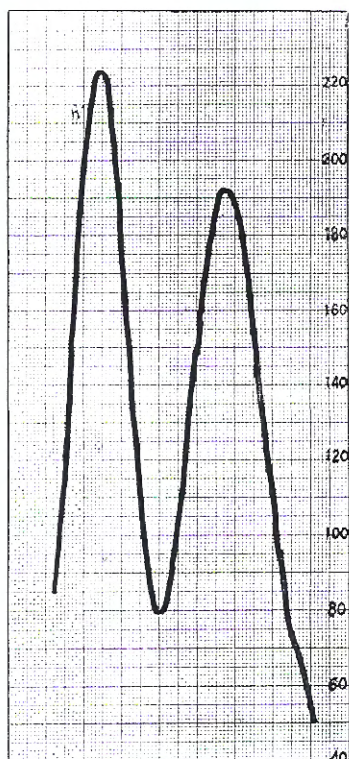
$A(600) = 1.342$ (máx. a 584 nm)

$A(420) = 1.624$

$v = 100 \text{ nm/min}$

Expansión X = 50 nm/cm

Sensibilidad Y = 50 mv



λ inicial = 700 nm

λ final = 360 nm

Disolución anterior basificada con
 $\text{HCOONa-Na}_2\text{CO}_3$ (1:1) 50% enrasado
 a 100 ml con H_2O ; pH = 3.52

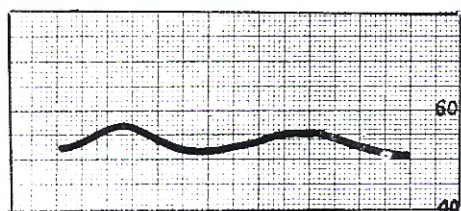
A inic. = 0.280

A (600) = 1.359 (máx. a 584 nm)

A (420) = 1.668

v, expansión X y sensibilidad

Y igual que en el anterior.



Igual que el anterior pero
 hervido y hecho el proceso
 habitual de dilución con HCl

A inic. = 0.004

A (600) = 0.024 (máx. a 584 nm)

A (420) = 0.030

v = 100 nm/min

exp. X = 50 nm/cm

Sens. Y = 2.5 mV

En estas gráficas se puede observar que los máximos se mueven siempre en unos intervalos estrechos de las λ y también un aumento de la Absorbancia al basificar.

— *Comprobación del método*

Una vez establecidos los parámetros de trabajo, vista la influencia de la basicidad en el color y las rectas de calibrado obtenidas, creimos que el método empleado en la prueba 4 y en los experimentos 1; 2; 3; 4; 5; 8; 9 y 10 podría ajustarse a nuestros propósitos al iniciar este trabajo.

La exposición detallada de este método así como las de los otros métodos de análisis usados para poder establecer las rectas $A = f(c)$ se encuentran en los apartados siguientes de este trabajo.

Si se tiene en cuenta la dispersión de valores en las pendientes obtenidas en los experimentos realizados se comprende que nuestro método no es muy exacto a pesar de haber operado con un espectrofotómetro con tres cifras decimales en la lectura de la Absorbancia. Además, la mayoría de fábricas de curtidos no poseen uno de estos aparatos y menos con tres cifras decimales en la lectura. Por tanto, nos centramos en comprobar si podíamos determinar por colorimetría visual la concentración en Cr_2O_3 en baños residuales de cromo con un margen de 1 g/l de precisión.

Como patrones utilizamos las soluciones finales obtenidas en los experimentos del 1 al 10. Al estar basificados unos con una solución de formiato sódico y carbonato sódico y otros con una solución de bicarbonato sódico, los patrones presentaban una diferencia de tono en el color, siendo algo más amarillentos los basificados con bicarbonato. Sin embargo, esto no nos presentó ningún problema ya que al recoger los diferentes baños residuales nos informaron del tipo de basificante que usaban en su curtición y después de someterlos a nuestro proceso comparamos la solución resultante con la batería de patrones con basificación pareja.

Analizamos los mismos baños residuales por el método colorimétrico basado en la oxidación de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} para saber su concentración real en g/l de Cr_2O_3 y poder comparar los resultados y verificar la validez de nuestro método.

Los resultados fueron:

- a) Baños residuales basificados con formiato sódico y carbonato sódico:

Baño residual	Método espectrofotométrico c (g/l)	Método visual c (g/l)
1	7'17	Entre 7 y 8
2	0'64	Menor que 1
3	12'65	Mayor que 12
4	2'21	Entre 2 y 3
5	4'59	Entre 4 y 5

b) Baños residuales basificados con bicarbonato sódico:

Baño residual	Método espectrofotométrico c (g/l)	Método visual c (g/l)
6	10'50	Entre 10 y 11
7	7'76	Entre 7 y 8
8	5'12	Entre 5 y 6
9	7'85	Entre 7 y 8
10	4'91	Entre 4 y 5

A la vista de los resultados obtenidos consideramos que el método elegido ya cumplía todos los requisitos que nos habíamos propuesto, por lo que dimos por finalizadas nuestras investigaciones.

EXPOSICION DEL METODO

Para realizar el análisis se opera de la siguiente forma: Se toma la muestra del baño residual. Se pipetea 25 ml y se depositan en un erlenmeyer de 250 ml y boca estrecha. Se añaden 25 ml de HCl 5 N y unos 20-25 ml de agua destilada. Se somete a la acción del foco de calor, colocando una varilla de vidrio en el recipiente para que al hervir no salga despedida nada de muestra fuera del erlenmeyer. Se deja hervir 5 minutos exactos. Se deja enfriar, pudiendo acelerar este proceso sometiendo el erlenmeyer un poco enfriado a un chorro de agua fría. Se trasvasa el contenido del erlenmeyer a un matraz aforado de 100 ml. Se enrasa el matraz aforado con el agua destilada usada previamente para lavar el erlenmeyer y la varilla. Se agita unos momentos y se pipetea 10 ml que se depositan en otro matraz aforado de 100 ml que se enrasa con HCl 1 N. Se agita y, con parte de la disolución resultante, se llena un tubo de ensayo para compararlo con los tubos patrones que ya se tienen preparados.

Los patrones se pueden preparar fundamentalmente de tres distintas maneras:

— Sometiendo la sal de cromo que usamos para curtir a diferentes diluciones y basificándolas con la base que usamos en la curtición hasta el pH que obtenemos en los baños residuales y sometiendo luego estos patrones (porque según la dilución sabremos el contenido en cromo) al proceso descrito anteriormente y haciendo luego con una parte de cada muestra un análisis confirmativo (en la bibliografía que adjuntamos hay una gran cantidad de métodos más lentos, pero sumamente más precisos), con lo cual podremos obtener una batería de patrones con una escala con igual rango entre las concentraciones de cualesquiera de dos tubos consecutivos.

— Analizando por otros métodos unas cuantas muestras de baños residuales y, a la vez, sometiendo otras muestras de dichos baños a nuestro proceso de análisis, con lo cual también obtendremos una batería de tubos, aunque con rasgos muy diferentes entre distintas concentraciones e incluso, quizá, con un margen muy reducido entre las concentraciones de los extremos de la escala.

— Conjugando los dos procedimientos descritos anteriormente. Es decir, analizando por otros métodos una muestra, y a partir de los resultados, haciendo las diluciones pertinentes, procurando mantener el pH dentro de unos márgenes razonables. Lo que debemos tener en cuenta aquí, es que la muestra escogida tenga el máximo de cromo permitido, es decir, que si sale un color más fuerte (en el análisis efectuado por nuestro método) que el del tubo patrón más concentrado podamos concluir sin lugar a dudas que el baño está poco agotado.

Método volumétrico redox:

100 ml de la muestra, filtrada, se enrasan a 250 ml con agua destilada. Se pipetea 25 ml y se colocan en un erlenmeyer de 500 ml. Se le añaden 5 ml de HNO_3 conc. y 15 ml de mezcla $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ (3:1). Se coloca un embudo en la boca del erlenmeyer.

Se calienta suavemente hasta desaparición casi total de humos. Entonces se calienta hasta ebullición y se espera a que pase de color verde a anaranjado. No debe continuarse la ebullición más de un minuto después de producirse el cambio de color.

Se deja enfriar y se diluye con 150 ml de agua destilada. Se añade un poco de porcelana porosa y se hierve durante 7-10 minutos. Se deja enfriar.

Se añade 1-2 g de KI. Se deja en la oscuridad durante 10 minutos y se valora con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0'1 N usando engrudo de almidón como indicador.

$$\text{g/l Cr}_2\text{O}_3 = A \cdot 0'00253 \cdot 100$$

A = ml gastados de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ en la valoración.

*Esquema del método colorimétrico basado en la oxidación
del Cr^{3+} a CrO_4^{2-} :*

- 1 — Tomar 5 ml de la solución problema y enrasarlos en un matraz de 250 ml.
- 2 — Colocar en un erlenmeyer:
 - 5 ml de la solución anterior
 - 100 ml de agua
 - 1'5 ml de H_2O_2 de 33 p/v
 - 3 ml de NH_3 al 12 % aproximadamente
- 3 — Hervir durante 10 minutos y enfriar.
- 4 — Transferir cuantitativamente el contenido del erlenmeyer a un matraz de 500 ml.
- 5 — Añadir 3 ml de NH_3 al 12 % aproximadamente y enrasar con agua.
- 6 — Medir la Absorbancia a 375 nm utilizando como blanco una solución 5 % en volumen de NH_3 ($\approx 12\%$).
- 7 — Hallar la concentración por iteración del valor de la Absorbancia medido en la recta de calibrado previamente establecida.

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Al analizar los resultados obtenidos en la experimentación se observan dos hechos importantes:

a) Los coeficientes de regresión r de las rectas $A = f(c)$ indican el buen cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, a saber, que la Absorbancia es directamente proporcional a la concentración (en nuestro intervalo de trabajo). A pesar de que dichos coeficientes no se pueden considerar excelentes en todos los casos, sí son en general muy buenos, y la ausencia de desviaciones en este sentido hace bastante lógica la afirmación sobre el cumplimiento de la ley citada anteriormente.

b) La no coincidencia en los valores de las pendientes de las rectas. Es decir, para una determinada longitud de onda, cualquier variación de pH del baño residual determina una variación en la pendiente de la recta $A = f(c)$. Sin embargo, el lector puede comprobar que, salvo casos extremos, el rango o intervalo de valores de la pendiente no es excesivamente amplio y, por tanto, aunque es patente la inviabilidad del método para análisis muy exactos, no ocurre así con análisis de control, donde el margen de error es más amplio y absorbe de sobra estas irregularidades en el valor de la pendiente (considerando los márgenes de trabajo).

Lo que sí se aprecia al hacer la comparación visual con una serie

de tubos patrón es un tono diferente según sea el basificante usado (así, la basificación con bicarbonato da un tono amarillento, p. ej.) y lo enmascarada que esté la sal (o el licor) de cromo usado y, por tanto, se recomienda encarecidamente hacer los patrones en consonancia al material curtiente que se va a usar y a las condiciones a las cuales se le va a someter.

Las conclusiones son, pues, obvias. El método descrito puede funcionar perfectamente como control rápido en fábrica, si no se exige demasiada precisión (se distinguen perfectamente dos tubos cuya diferencia sea de 1 g/l), pero si se exige ésta, queda obsoleto y se recomienda utilizar otros métodos, como por ejemplo el descrito de la oxidación de Cr^{3+} a CrO_4^{2-} . Aparte de la suficiente precisión para control, las dos virtudes fundamentales que reúne el método son su sencillez y su rapidez, lo cual, a nuestro entender, hace viable su utilización en fábrica, objetivo prioritario de nuestras intenciones al iniciar este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

Hemos creído oportuno proporcionar una lista de artículos cuya consulta pueda ser de utilidad a los lectores interesados en el tema:

- *Métodos basados en volumetrías redox*:
- 1. — Chromium in liquors and leather. P. S. Venkatachalam. Bull. Central Leather Research, Madras. Lea. Trades Rev, 115, 133 (1955) vía JALCA, 210 (1955).
- 2. — Possibilities of accelerate determination of Chromium in Chrome Liquors. A. Blazej and E. Markusova. Veda a Vyzcum v Prismyslu Kozedelnem, 5, 123-32 (1958) vía JALCA, 245 (1960).
- 3. — A rapid determination of Chromium in wastes in the presence of organic matter. A. Blazej and E. Markusovska. Veda a Vyzcum v Prismyslu Kozedelnem, 4, 117-25 (1958) vía JALCA, 192 (1960).
- 4. — Development of an efficient way of determining Chrome in spent liquors. E. Heidemann and R. Moldehn. Das Leder, 31, 30-31 (1980) vía JALCA, 422 (1980).
- 5. — Determination of Chromium in used Chrome liquors. G. Ramamoorthy. K. Thampuran, A. Doraikanny and D. Ghosh. Leather Science, 29, 85-6 (1982) vía JALCA, 281 (1983).
- 6. — Determinación quelométrica rápida del cromo como Cr(III)EDTA por reducción en presencia de EDTA. D. A. Aikens, Analyst. Chem., 34, 13, 1707, 1962 vía JSLTC, 48, 488 (1964) vía AQEIC, 291 (1964).
- *Métodos ópticos*:
- 7. — Colorimetría del Cromo(III). Manuel Portavella. AQEIC, 138-147 (1954).
- 8. — Determinación de Cr(VI) en aguas naturales por coprecipitación con sulfato de bario. H. Yamazaki. Anal. Chim. Acta, 133 (1), 131-137 (1980) vía AQEIC, 90 (1981).
- 9. — Determinación fotométrica rápida del cromo en los baños de tenería. J. Kaschuba. Das Leder, 32 (10), 182-4 (1981) vía AQEIC, 290 (1984).
- 10. — Colorimetric Microdetermination of Chromium and Manganese in Aqueous Solutions. A. Kozawa and alters, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 345 (1954) vía JALCA, 421 (1955).

11. — The estimation of small Quantities of Chromium by diphenil carbazide. T. J. Devassy. Bull. Central Leather Research Inst., Madras, 3, 252 (1957) vía JALCA, 581 (1957).

12. — Spectrographic Det. of Small Amounts of Chromium. E. Plsko and A. Blazej. Veda Vyzcum. Prumyslu Kozedelnem, 7, 133-42 (1963) vía JALCA, 563 (1964).

13. — A simple method for determining the chromium content of used chromium liquors. E. Heidemann and O. Harenberg. Das Leder, 24, 194-196 (1973), vía JALCA, 320 (1974).

14. — The det. of Chrome in tan liquors and waste liquors. B. Jurcikova. Kozarstvi, 25, No. 12, 359 (1975) vía JALCA, 237 (1977).

15. — Precipitation and reuse of trivalent chrome. J.S.A. Langerwerf and J.C. de Wijs. Das Leder, 28, 1-8 (1977) vía JALCA, 53 (1979).

16. — Simple method of estimation of chrome in tannery chrome liquors. M. Swamy and S. Bangaruswamy. Leather Science, 29, 178-84 (1982) vía JALCA, 322 (1983).

— *Métodos especiales:*

17. — The analysis of chromium salt solutions by means of scattering of Beta-rays. A. Blazej, J. Tölgyessy and M. Uher. Das Leder, 14, 8-14 (1963) vía JALCA, 620 (1983).

LA INDUSTRIA DE LA TENERIA

por J. M.^a Adzet *

Escuela Superior de Tenería de Igualada
Barcelona. España

INTRODUCCION

Estamos en un momento en que todo cambia de forma rápida existiendo una importante renovación científica y tecnológica. Las industrias para poder subsistir, cada vez tendrán que tener más garra, cumplir alguna finalidad en el mercado, que sean competitivas y que resulten rentables.

En la actualidad se está iniciando la tercera revolución industrial y los próximos años serán decisivos para poder conseguir una posición en el panorama mundial. En los países europeos se está realizando un esfuerzo tecnológico importante con excelentes resultados, que deberá mantenerse y coordinarse para si cabe aumentar los resultados y poder estar presentes entre los países de primera línea.

En lo referente a la industria de la tenería, la piel de los animales es un subproducto de la alimentación humana y continuará aprovechándose en sus múltiples aplicaciones, ya que en caso contrario tendríamos otro subproducto para eliminar con los problemas que ello comporta.

* J. M.^a Adzet, es director de la Escuela Superior de Tenería de Igualada (Barcelona) del Departament d'Ensenyament de la Generalitat de Catalunya.