

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO/COLORIMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO (III) EN LICORES RESIDUALES DE PIQUELADO-CURTIDO

Carlos Ramiro Escalera, Luis Arteaga, Ariel Baldivieso y Rodrigo Vega

Centro de Investigaciones en Procesos Industriales – CIPI

Universidad Privada Boliviana

rescalera@upb.edu

(Recibido el 16 de octubre 2006, aceptado para publicación el 29 de noviembre 2006)

RESUMEN

Dos métodos no destructivos fueron desarrollados y validados para la determinación de concentraciones de sales de cromo en licores residuales de curtido que se producen en la fabricación de cueros: Un método espectrofotométrico y un método colorimétrico derivado. Los dos métodos se basan en el análisis de espectros de absorbancia-longitud de onda generados por soluciones patrón que fueron preparadas con los mismos reactivos químicos comerciales utilizados por una curtiembre local, en el intervalo de longitud de onda de 190-800 nm (UV-visible). Ambos métodos satisfacen los criterios fundamentales de validación: proporcionalidad (buena linealidad y buena sensibilidad) dentro del intervalo de concentraciones de sales de cromo que se observa en los licores residuales de curtido; precisión (buena repetibilidad/reproducibilidad); exactitud (sin diferencias estadísticas respecto a métodos oficiales) y selectividad (buena especificidad para la sal de cromo). Estos métodos son prácticos por su simplicidad, bajo costo y rapidez. Requieren equipos de bajo costo (un espectrofotómetro de rango visible o un colorímetro fabricado manualmente), usan los mismos reactivos químicos que se aplican en procesos de curtido corriente y no requieren de condiciones de seguridad especiales ni personal especializado. Los métodos pueden ser utilizados para el control de reciclado directo de licores de curtido-piquelado, facilitando de esta manera la adopción de esta técnica de Producción Más Limpia por parte de los fabricantes de cueros, especialmente curtiembres de escala pequeña y mediana.

Palabras Clave: Espectrofotometría, Colorimetría, Validación de Métodos, Licores de Curtido al Cromo, Cr(III).

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación de cueros está convirtiéndose en un rubro importante para la economía boliviana debido a la apertura de mercados externos, especialmente el mercado estadounidense. En la actualidad, se producen diferentes tipos de cuero: cueros tradicionales de bovinos, ovinos y caprinos y los novedosos cueros de llama y cocodrilo. El 60% de la producción total se comercializa como *wet-blue*¹ hacia los mercados europeos, asiáticos, americanos y australianos. Productos manufacturados se exportan principalmente a Venezuela y Estados Unidos [1].

Aunque no se conoce la cantidad exacta de fabricantes, existen 27 compañías grandes y medianas registradas por las Cámaras Departamentales de Industria. Muy pocas curtiembres son miembros de CADEPIAs (Cámaras Departamentales de la Pequeña Industria y Artesanía) a través del país. Como un indicador del gran número de curtiembres en Bolivia, se estima que sólo en el departamento de Cochabamba habrían cerca de 2 000 pequeñas instalaciones operando actualmente, incluyendo empresas unipersonales y familiares [2].

El proceso más conocido y aplicado en Bolivia es el curtido al cromo. Se explica por el hecho de que que otras tecnologías nuevas son caras, más complejas y los insumos químicos involucrados son difíciles de obtener (periodos largos de compra).

Por varias décadas, el reciclado directo de los licores gastados ha sido considerado como un proceso que provee un enfoque más completo para minimizar la generación de altas cantidades de residuos de cromo (III) en la industria de curtido de cueros [4], en comparación con otras técnicas tales como: (a) técnicas con modificaciones simples de variables de proceso como el tiempo, temperatura, pH y volumen de solución; (b) técnicas basada en el re-uso de cromo por precipitación y redisolución subsecuente y (c) técnicas de curtido exhaustivo al cromo basados en la adición de carboxilatos durante el curtido o incorporados al agente curtidor. Cabe mencionar que las técnicas mencionadas en (a) y (c) mejoran la utilización directa del cromo por parte de la piel.

Este proceso de Producción Más Limpia ha probado ser técnica y económicamente viable, especialmente para curtiembres pequeñas, debido a que simplemente se necesita separar los sólidos residuales de los licores gastados por

¹ Denominación utilizada para referirse a la piel húmeda de color azul que sale del proceso de piquelado-curtido.

sedimentación y/o filtración, antes de ser reutilizados. En el piquelado, el licor gastado se reconstituye por adición de las sales neutras consumidas y por adición de cantidades adecuadas de ácido, antes de su presentación a la piel desencalada/rebajada. En el curtido, el licor se reconstituye por adición directa al baño de piquelado de cantidades calculadas del reactivo de cromo, que fue utilizado en el anterior ciclo, el mismo que asegura la oferta normal total de cromo.

Una de las dificultades que aparece en el reciclado directo de licores de piquelado/curtido es la necesidad de llevar a cabo la determinación analítica de las concentraciones de los iones, especialmente cromo (III). Esta medición requiere ensayos analíticos validados en laboratorios que poseen buenas instalaciones y equipados de alta tecnología, con instrumentos calibrados con soluciones patrón de cromo (III) que utilizan reactivos de pureza pro-análisis. Ejemplos de métodos oficiales y no oficiales incluyen: Espectrometría de Absorción Atómica de Llama (FAAS) [5]; Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (GFAAS) [6]; Espectrometría de Masas con Acoplamiento Inductivo de Plasma (ICP-MS) [7]; Espectrofotometría Visible [8] y un ensayo colorimétrico que requiere la formación de complejos de cromo (III) con ácido tetra-acético de etilen diamina (EDTA) [9].

Estos métodos analíticos miden concentraciones muy bajas de Cr (III) (0.01 a 1000 $\mu\text{g/l}$) y están basados en ensayos destructivos donde la muestra sufre una serie de tratamientos físicos y químicos (digestión ácida, remoción de compuestos interferentes, diluciones y otros) para obtener una solución final cuya concentración es medida por el instrumento. Los tratamientos introducen errores sistemáticos y aleatorios que incrementan la incertidumbre y disminuyen la precisión y exactitud del método.

Todos estos aspectos incrementan el costo analítico de las mediciones de rutina/control en muestras de licores que esencialmente contienen altas concentraciones de Cr (III) (aproximadamente 2 600 mg/l). Además, se necesitan instalaciones apropiadas, personal calificado y entrenado de alto costo, incrementando, por consiguiente, los costos operacionales. Alternativamente, las curtiembres podrían utilizar los servicios de laboratorios especializados. Sin embargo, los costos son caros (9-12 \$US/ensayo) y es posible que los resultados no se obtengan con la necesaria rapidez para el control del proceso de piquelado/curtido.

Esta situación puede afectar severamente la factibilidad económica de la aplicación del reciclado directo, especialmente en curtiembres pequeñas. Para solucionar estas dificultades, dos métodos no-destructivos fueron desarrollados para la determinación de Cr (III): Un método espectrofotométrico que requiere un instrumento simple y barato, y un método colorimétrico derivado que es mucho más práctico y no requiere instrumentos especiales ni personal entrenado. Con estos métodos, sólo se requiere separar los sólidos contenidos en la muestra de licor por sedimentación para eliminar la interferencia de la turbiedad.

2. MÉTODOS Y EQUIPO

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601) con dispositivo de barrido, para medir los espectros de diferentes soluciones patrón de trabajo y de licores residuales obtenidos de los procesos de piquelado/curtido de una empresa curtidora de Cochabamba que aplicó el reciclado directo. El intervalo de barrido fue de 190-800 nm.

Se utilizó también un colorímetro construido para este fin, descrito posteriormente, para la comparación de color de las mismas soluciones patrón con los licores residuales de curtido.

Ambos métodos se basan en patrones elaborados con los mismos reactivos químicos (sales de cromo y otros) que se usan corrientemente en la preparación de los licores curtientes en las fábricas.

Solución patrón primaria: sal de cromo básica conteniendo 17.1% Cr(III), 6%; NaCl comercial, 8%; ácido fórmico, 2% y una sal de CaCO_3 , 0.8%, disueltos en agua de grifo. Esta composición corresponde al 100% de la oferta de cromo (suministro), antes de los procesos de piquelado/curtido.

Soluciones patrones de trabajo: El patrón primario fue diluido con agua de grifo para obtener soluciones de trabajo que corresponden al 14 – 36% de la oferta total de cromo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pruebas de selectividad/especificidad

Se midieron espectros de patrones de trabajo (con todos los reactivos) y espectros de soluciones en las cuales no se adicionó uno de los reactivos (todas correspondientes al 30 % de la oferta total de cromo). Los resultados se muestran en la Figura 1. Como se observa, los espectros de las soluciones que contienen cromo son muy similares en forma, sin importar la clase de sal faltante. Por el contrario, la solución sin sal de cromo no tuvo ninguna respuesta en el intervalo de longitudes de onda. Todas las soluciones tuvieron una respuesta aleatoria en el intervalo de 200 a 260 nm, que puede considerarse como el ruido de medición. La forma diferente del espectro de la solución sin ácido fórmico (valores diferentes de absorbancia a 560 y 420 nm) se puede atribuir a la presencia de turbiedad generada por el CaCO_3 que no se disuelve a altos valores de pH. Aún más, el espectro de la solución que sólo contenía la sal de cromo, presentada en la Figura 2, muestra la misma forma de todas las soluciones discutidas.

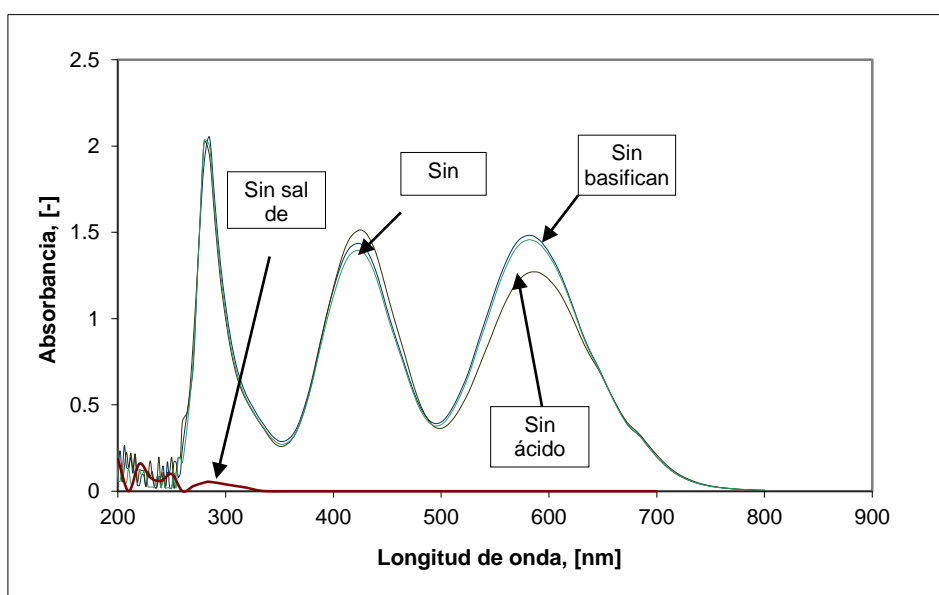


Figura 1 - Espectros de Longitud de Onda-Absorbancia de soluciones en las cuales no se adicionó uno de los compuestos químicos usados en procesos de piquelado-curtido.

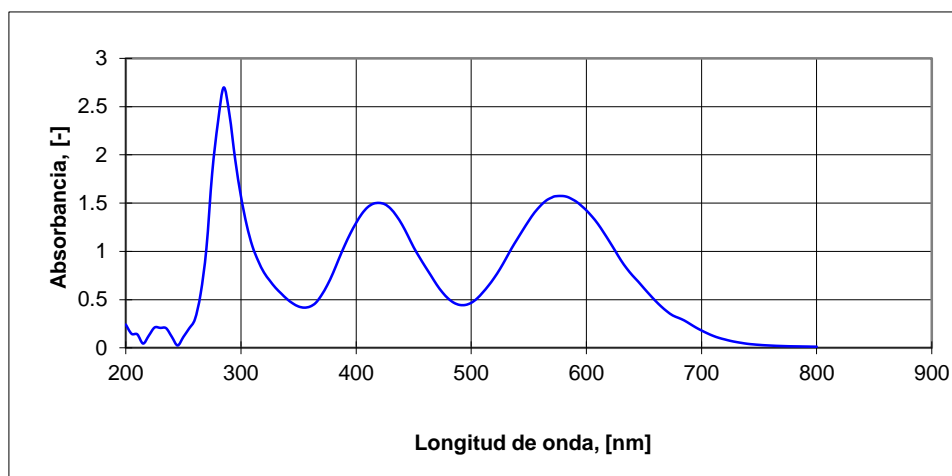


Figure 2 - Espectro de Longitud de onda-Absorbancia de la solución que sólo contiene sal de cromo.

Todos estos resultados indican que la medición espectrofotométrica es selectiva para sales de cromo y que no hay interferencia de las sales constitutivas de la fórmula de los licores corrientemente utilizados en los procesos de piquelado-curtido en la fabricación de cueros.

3.2 Pruebas de estabilidad para espectros de licores de piquelado-curtido que contienen cromo

La Figura 3 muestra la variación temporal de los espectros obtenidos para una solución patrón de trabajo que contiene una concentración de cromo equivalente al 30 % de la oferta total. Se observa que a partir del 4to día hasta 4 meses después de la preparación de la solución, los espectros arrojan los mismos valores de absorbancia a cualquier longitud de onda (línea gruesa). La Figura 4 muestra los picos de absorbancia a 576, 420 y 285 nm y los cocientes de picos de 576/420, 576/285 y 420/285 nm. Está claro que, a partir del cuarto día, los picos han ganado estabilidad especialmente a 576 y 420 nm. Por otro lado, el pico a 285 nm muestra variaciones significativas. Además, el cociente 576/420 es esencialmente constante a partir del cuarto día. Por consiguiente, estas longitudes de onda podrían ser usadas para la calibración del método y el instrumento.

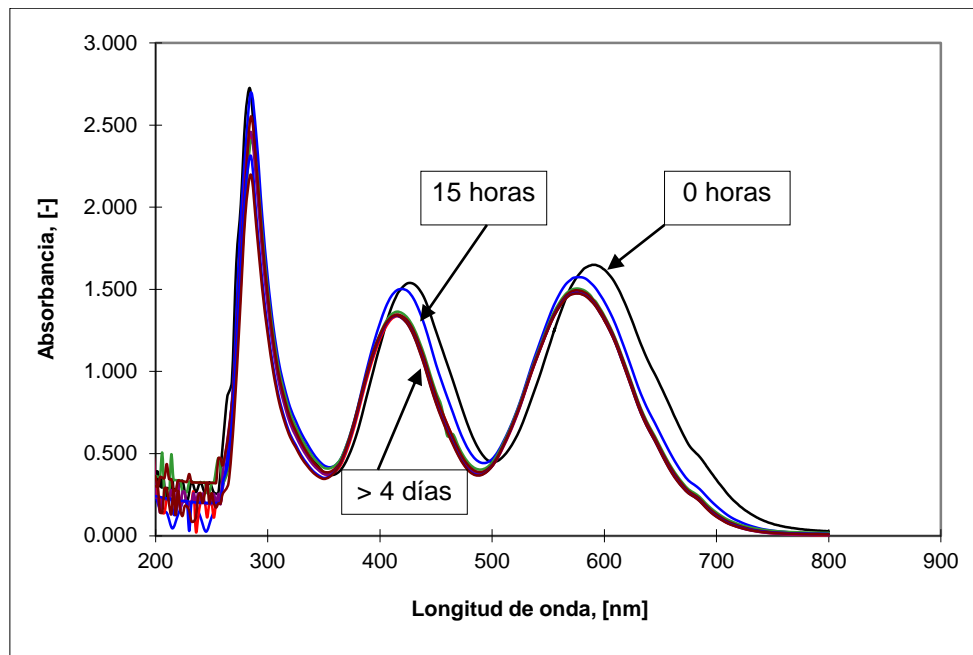


Figura 3 - Estabilidad de espectros de un patrón de trabajo que contiene 30 % de la oferta total de sal de cromo.

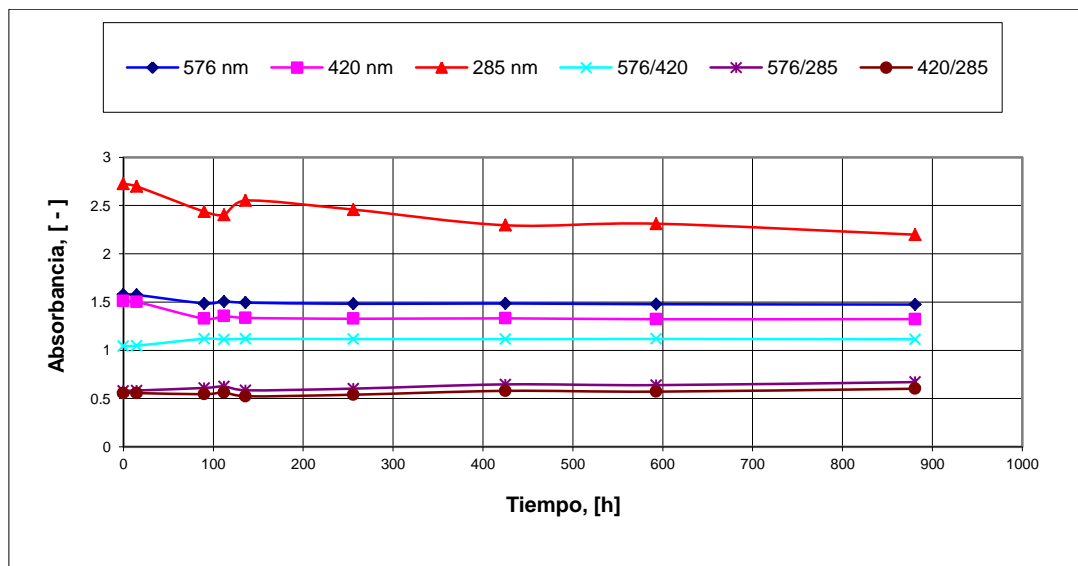


Figura 4 - Estabilidad de las respuestas de absorbancia como función del tiempo, obtenidas de una solución que contiene 30% de la oferta total de sal de cromo.

3.3 Pruebas de linealidad

Con el objetivo de determinar el rango de valores de absorbancia donde la respuesta del instrumento es lineal con las concentraciones de sal de Cr, se realizaron pruebas de linealidad a longitud de onda de 576 nm. Se hicieron mediciones independientes por triplicado sobre patrones de trabajo dentro del intervalo de 16% - 36% de la oferta total de sal de cromo. Las concentraciones de sal de cromo que se esperan en licores residuales de curtido yacen dentro de este intervalo [10]. Los resultados se presentan en la Figura 5 y la Tabla 1.

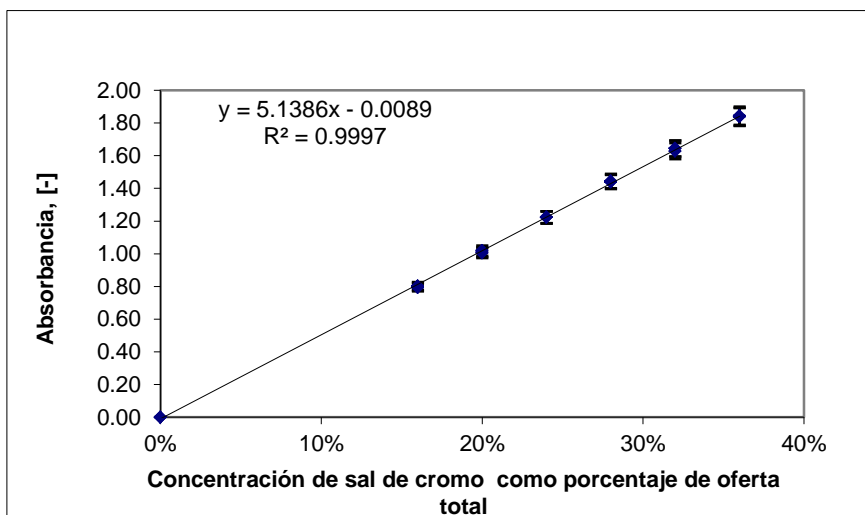


Figura 5 - Rango lineal de concentración vs. absorbancia para sales de cromo contenidos en licores residuales de piquelado-curtido.

TABLA 1 - PRECISIÓN DE FACTORES DE RESPUESTA CONCENTRACIÓN/ABSORBANCIA

Concentración de Sal de Cromo(%)	Absorbancia	y/x
16	0.802	5.013
16	0.793	4.956
16	0.800	5.000
20	1.019	5.095
20	1.010	5.050
20	1.005	5.025
24	1.224	5.100
24	1.223	5.096
24	1.223	5.096
28	1.445	5.161
28	1.440	5.143
28	1.440	5.143
32	1.644	5.138
32	1.644	5.138
32	1.628	5.088
36	1.845	5.125
36	1.838	5.106
36	1.838	5.106
Media		5.088
Desviación Estándar		0.0567
DER		1.12%

La desviación estándar relativa (DER) de los factores de respuesta absorbancia/concentración, obtenidos para diferentes patrones de trabajo (Tabla 1), es 1.12%, un valor menor que el recomendado de 5% [6]. La pendiente de la recta de calibración, Figura 5, está muy cerca del valor promedio de los factores de respuesta, satisfaciendo el criterio establecido para pruebas de linealidad [11]. Por consiguiente, se puede concluir que el método tiene una respuesta lineal dentro del intervalo de valores operacionales y puede ser utilizado para la determinación cuantitativa de las concentraciones de cromo en licores residuales de piquelado-curtido.

3.4 Pruebas de precisión y exactitud

Se llevó a cabo una prueba de repetibilidad sobre una muestra de licor residual procedente de una curtiembre local para determinar la precisión del método. La prueba consiste en medir una muestra independientemente un cierto número de veces (se realizaron 9 mediciones). Los resultados se muestran en la Tabla 2. La DER obtenida es muy pequeña y menor que el valor aceptado de 1-2% para el instrumento, y también menor que el valor aceptado para el método con todos sus pasos [12]. Kolthoff y Horwitz [13] recomiendan valores máximos permisibles de la DER para diferentes concentraciones de analito (en este caso sal de cromo), los cuales varían entre 0.001 % y 100%, recomendando DER de 1% (Kolthoff) y 2.8 % (Horwitz) para concentraciones de 1%. De acuerdo con este criterio, puede concluirse que el método es muy preciso.

TABLA 2 - RESULTADOS DE PRUEBA DE REPETIBILIDAD SOBRE UNA MUESTRA DE LICOR RESIDUAL DE CURTIDO

Nº de Medición	Concentración [%]
1	28.925
2	28.984
3	28.955
4	28.984
5	28.984
6	28.984
7	29.067
8	29.067
9	29.011
Media	28.996
Desviación Estándar	0.0442
DER	0.15%

La razón de la alta precisión es que la muestra no sufre ningún tratamiento físico o químico y que no se necesitan diluciones que introducirían errores sistemáticos, incrementando la incertidumbre de la medición. Sólo la filtración o sedimentación de la muestra es necesaria para eliminar la interferencia de la turbiedad.

Para determinar la exactitud del método, se realizó una prueba de comparación con un laboratorio local que usa el método de espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS), basado en el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*[5]. Ambos laboratorios midieron las concentraciones de Cr(III) en 7 muestras de licor residual obtenidos de una curtiembre que aplica el reciclado directo. Las concentraciones de Cr(III) fueron calculadas considerando que las sales de cromo contiene 17.1 % de Cr(III). Los resultados presentados en la Tabla 4 muestran que las DERs entre los valores medidos en ambos laboratorios, son todas menores a los valores recomendados de 4-5% [12], establecidos para pruebas de comparación entre laboratorios. Por tanto, puede concluirse que el presente método es exacto.

Considerando los resultados obtenidos, puede concluirse que el presente método satisface, con confiabilidad estadística, los siguientes criterios fundamentales de validación de métodos: Selectividad o especificidad, precisión, exactitud y muestra linealidad dentro de un intervalo apropiado para la medición de las concentraciones de sales de cromo y Cr (III), que usualmente se generan en licores residuales de piquelado-curtido.

TABLA 3 - RESULTADOS DE UNA COMPARACIÓN ENTRE LABORATORIOS SOBRE MUESTRAS DE LICORES RESIDUALES RECICLADAS

N° de reciclo	Concentración de Cr (III)- Lab1 [g/l]	Concentración de Cr (III) – Lab 2 [g/l]	Valor promedio [g/l]	DER entre mediciones
Reciclo 0	3.108	3.220	3.164	2.05%
Reciclo 1	2.217	2.230	2.223	0.34%
Reciclo 2	2.818	2.674	2.746	3.04%
Reciclo 3	2.221	2.340	2.280	3.02%
Reciclo 4	2.620	2.650	2.635	0.65%
Reciclo 5	2.431	2.550	2.491	2.76%
Reciclo 6	2.554	2.440	2.497	2.63%

3.5 Desarrollo de un colorímetro basado en soluciones patrón que contiene sales de cromo

Una de las razones por las cuales pequeñas curtiembres bolivianas no implantan el reciclado directo de licores de cromo, es la necesidad de controlar el proceso de piquelado-curtido a través de la medición cuantitativa de los diferentes iones presentes, tanto en el licor residual como en el licor reconstituido, *i.e.* cloruros, sulfatos, fuerza iónica, pH y los reactantes alcalinizantes [14]. La concentración de sulfatos y cloruros puede fácilmente estimarse por medio de la densidad del licor que es linealmente dependiente de la fuerza iónica [14]; el pH de los licores puede ajustarse con cantidades apropiadas de soluciones de ácido fórmico o ácido sulfúrico.

La dificultad se presenta en la medición de la concentración de sales de cromo en los licores residuales, medición que es necesaria para determinar las cantidades requeridas para preparar las soluciones de curtido para próximos lotes. Esta medición requiere la instalación de un pequeño laboratorio de rutina, de métodos analíticos bien controlados y de personal entrenado. El espectrofotómetro más barato de rango visible cuesta aproximadamente en Bolivia entre 1000 y 2000 \$US. Estos requerimientos son relativamente caros para curtiembres pequeñas. Por consiguiente, es necesario desarrollar un método más simple, económico y práctico que podría ser adoptado por los operarios de esas curtiembres.

Las soluciones patrón que contienen sales de cromo y todos los demás ingredientes, presentan una variación gradual de intensidad de color que es proporcional a la concentración de sal de cromo, como se muestra en la Figura 6. Este comportamiento permite su utilización para determinaciones cuantitativas en muestras de licor residual por comparación de color.

Debe notarse que existe un periodo de tiempo de 4 días durante los cuales el color de las soluciones se desarrolla y estabiliza, comenzando de un azul verdoso para terminar en azul. Este desarrollo y estabilización de color coincide con el período de variación espectral comentado anteriormente. Similarmente, los licores de curtido presentan el mismo cambio de color durante el proceso que tarda aproximadamente 16 a 18 horas antes de la descarga. Precisamente, al cabo de este tiempo, los licores residuales presentan un color azul suavemente verdoso.

No habría problemas en las mediciones si los licores residuales se almacenaran por más de cuatro días (sin interferencia del tinte verdoso). Sin embargo, en los procesos normales de curtido, el periodo de tiempo entre lotes de reciclado directo dura un máximo de sólo 48 horas. Esto significa que las concentraciones de sal de cromo deben medirse dentro de ese periodo.

El problema podría resolverse preparando patrones de trabajo y dejándolos estabilizar por 24 horas, cada vez que se programa un reciclo. Sin embargo, aun cuando la preparación de tales soluciones no es complicada y podría ser hecha por los operarios, existe la posibilidad de cometer errores sistemáticos en la misma preparación. En consecuencia, es más conveniente diseñar un comparador de color que pueda reproducir el tinte verde que las soluciones estándar presentan a las 24 horas.

Para llevar a cabo el diseño, se utilizaron patrones de trabajo estabilizados, adhiriendo a cada tubo una película de celofán amarillo (fácilmente adquirible en el mercado local). Con este procedimiento, el tinte verdoso necesario fue obtenido para eliminar la interferencia en la comparación, ver la Figura 7.

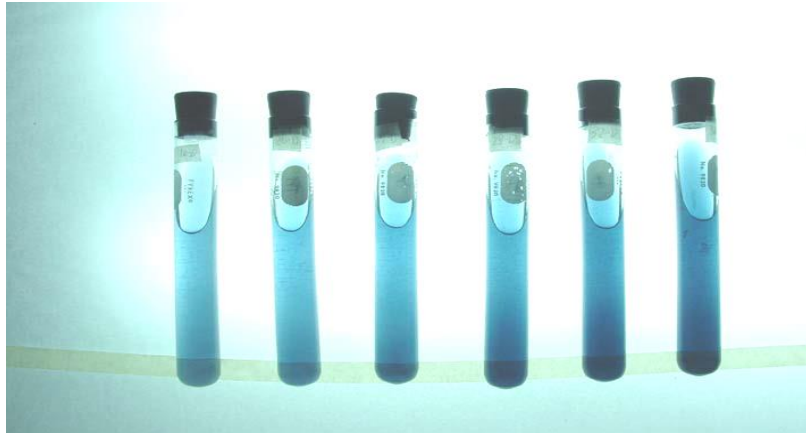


Figura 6 - Soluciones patrón de trabajo que contienen sales de cromo y todos los ingredientes.

Basado en este enfoque, se construyó un colorímetro, Figura 8. El aparato sostiene un tubo fluorescente en la parte trasera, que permite una distribución uniforme de la luz. Este sistema tiene el propósito de eliminar la interferencia de la luz externa y, al mismo tiempo, garantiza comparaciones confiables de color en similares condiciones a cualquier hora del día.

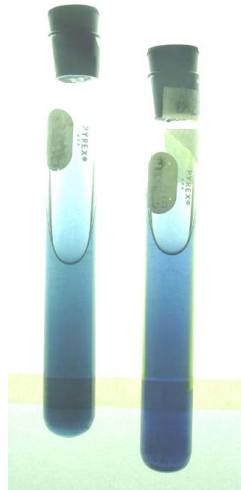


Figura 7 - Comparación de color entre una muestra de licor residual y una solución patrón en tubo con una película adherida de celofán.



Figura 8 – Colorímetro.

Se efectuaron series de mediciones en comparación con el método espectrofotométrico desarrollado. Los resultados se presentan en la Tabla 5.

A partir de los resultados anteriores, se puede concluir que el método colorimétrico desarrollado es fácil de usar, no es costoso y es práctico. Puede implementarse fácilmente en curtiembres pequeñas deseosas de aplicar el reciclado directo de licores residuales de piquelado-curtido.

TABLA 6 - COMPARACIÓN ENTRE MEDICIONES EFECTUADAS USANDO EL ESPECTROFOTÓMETRO Y EL COLORÍMETRO CONSTRUIDO

N° medición	Concentración [%] espectrofotómetro	Concentración [%] colorímetro
1	28.925	28
2	28.984	30
3	28.955	30
4	28.984	28
5	28.984	30
6	28.984	28
7	29.067	30
8	29.067	30
9	29.011	28
Media	28.996	29
Desviación Estándar	0.0442	1.05
DER	0.15%	3.62%

4. CONCLUSIONES

Los métodos no destructivos desarrollados satisfacen los criterios fundamentales de funcionamiento utilizados para la determinación de concentraciones de sal de cromo en licores residuales de curtido: confiabilidad y practicabilidad.

Ellos son confiables porque satisfacen los criterios fundamentales de validación de métodos: buena selectividad; buena proporcionalidad (buena sensibilidad y linealidad) dentro del intervalo apropiado de concentraciones de sal de cromo; alta precisión demostrada por pruebas de repetibilidad / reproducibilidad y buena exactitud por no existir diferencias estadísticas en comparación con otros métodos oficiales.

Son prácticos por su simplicidad, bajo costo y rapidez. Requieren equipos de bajo costo (un espectrofotómetro de bajo costo o un colorímetro manual), usan los mismos reactivos químicos aplicados en procesos corrientes de curtido y no requieren condiciones especiales de seguridad para su funcionamiento ni personal especialmente entrenado.

Ambos métodos pueden ser alternativamente implementados y aplicados por curtiembres pequeñas y medianas que operan actualmente en Bolivia, y que desean implantar el reciclado directo en los procesos de piquelado-curtido de cueros.

5. REFERENCIAS

- [1] *Guía Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres*, Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles, Cámara Nacional de Industrias, Cámara de Industrias de La Paz, 2002, p. 10.
- [2] F. Torrico. *Competitividad de las Cadenas de Valor: El Caso de Transformación del Cuero en Bolivia*, CEPLAG – Universidad Mayor de San Simón, 2001.
- [3] *Guía Técnica de Producción Más Limpia para Curtiembres*, Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles, Cámara Nacional de Industrias, Cámara de Industrias de La Paz, 2002, p. 25.
- [4] M. H. Davis and J. G. Scroggie. *Theory and Practice of Direct Chrome Liquor Recycling*, Das Leder, vol. 31, 1980, p. 1.

- [5] *Method 3111: Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry*, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 1999.
- [6] *Method 3113: Metals by Electro-thermal Atomic Absorption Spectrometry*, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 1999.
- [7] C. Alcalde et al. *Validación de la Metodología para la Determinación de Be, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb y Sn en Aguas Continentales por ICP-MS (II)*, Tecnología del Agua, Madrid, España, 1999, p. 25.
- [8] *Method 3500: Chromium*, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, USA, 1999.
- [9] M. L. Castro et al. *Metodología para la Determinación de Cr⁺³*, Anexo II de "Informe Técnico Sobre Minimización de Residuos en una Curtiembre", Publicaciones CEPIS/OPS, Lima, Perú, 1997.
- [10] M. H. Davis and J. G. Scroggie. *Theory and Practice of Direct Chrome Liquor Recycling*, Das Leder, vol. 31, 1980, p. 3.
- [11] *Validación de Métodos Analíticos*, Monografía Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, Hewlett Packard, Madrid, 1995, p. 21.
- [12] *Validación de Métodos Analíticos*, Monografía Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, Hewlett Packard, Madrid, 1995, p. 30.
- [13] W. Horwitz. *Evaluation of Analytical Methods Used for Regulations*, J. Assoc. Off. Anal. Chem. Vol. 65, no. 3, 1982, pp. 525-530.
- [14] C. Burns, M. H. Davis and J. G. Scroggie, J. Soc. Leath. Technol. Chem., vol. 60, 1976, p. 106.