
Optimización de los parámetros de operación en el tratamiento del descarte reduciendo la generación de vapores ácidos

J. Rentería^{1*}, H. I. Cano^{1,2}, C. A. Carballo³

¹Instituto Tecnológico de León, Departamento de Metal-Mecánica

²Universidad de Guanajuato, Facultad de Ciencias Químicas

³Centro de Investigaciones en Matemáticas A.C., Gerencia de Ingeniería de Calidad
Av. Tecnológico s/n Frac. Industrial Julián de Obregón, Apartado postal 1-857, CP 37000 León, Gto. México.

Parameters of operation optimization for the treatment of descarte reducing of acid vapors generation

Abstract

In the city of Leon, Gto. 300 ton day⁻¹ of toxic contaminant hide trimming is produce which is used as raw material by local rendering industry. Open pot, direct fired using sulfuric acid as catalyst is the technique used due to its low initial capital investment this process has a high contamination indexes (air, water and soil) a low water and energy efficiency and a low competitiveness index. The goal in this research is: reduction of acid mist formation by operational variables optimization. Experiment and design was based on low temperature rendering (LTR), the results was analyzed using Response Surface Methodology (RSM). Laboratory results confirm to optimization technique predictions: acid mist less than 3 ppm, yield 89.0-95.0%, acid added 1.24%, cooking time 35.5 minutes. Optimization of operational variables reduces the acid mist formation and increases its competitiveness index, improving the product quality and recovery. Process factibility at industrial level should be demonstrated.

Keywords: acid mist, optimize, render, yield

Resumen

En la ciudad de León, Gto. se producen 300 ton día⁻¹ de descarte, el cual es usado como materia prima por la industria local del rendido. Usando pailas abiertas, fuego directo, ácido sulfúrico como catalizador, se emplea esta técnica debido a la baja inversión inicial de capital, se tienen altos índices de contaminación (aire, agua y suelo) y baja eficiencia en el uso del agua, la energía y un bajo índice competitivo. La meta de este trabajo es la reducción en la formación de la nube ácida por optimización de las variables operacionales. El diseño experimental fue basado en el rendido a baja temperatura. Los resultados fueron analizados usando la Metodología de la Superficie de Respuesta (MSR). Los resultados de laboratorio confirman las predicciones de la técnica de optimización: nube ácida menor a 3 ppm, rendimiento 89.9-95.0%, ácido adicionado 1.24%, tiempo de cocción 35.5 minutos. La optimización de las variables operacionales reduce la formación de la nube ácida y aumenta el índice de competitividad, mejorando la calidad del producto y su recuperación. La factibilidad del proceso a nivel industrial debe ser demostrada.

Palabras clave: nube ácida, optimización, rendido, rendimiento

Introducción

Simeonova y Dalev (1997) citan que en el proceso

de la producción de piel el principal residuo sólido que queda después del remojo en el dividido de las pieles encaladas, antes del curtido, es la capa

* Autor de correspondencia
E-mail: renteriahern@hotmail.com.
Tel. +477 77105200 ext. 1002. Fax +477 7105200

interna de la piel (endodermis) acompañada por tejido graso subyacente y residuos de carne al cual se le denomina descarne. En la ciudad de León, Gto., durante el procesamiento industrial de la piel, se producen 300 ton día⁻¹ de descarne, parte de este material es procesado en sebaderos empleando la técnica del rendido en pailas abiertas, descrita por Adzet (1995), la cual se lleva a cabo en recipientes sin cubierta calentado primero la materia grasa con fuego directo más la adición de ácido sulfúrico concentrado (al 98%) como catalizador en una relación del 3% en peso, con base al peso de la carga alimentada, llevándose a cabo la cocción durante un tiempo de 2 horas. La grasa es separada por diferencia de densidades. Dadas estas características de operación las pérdidas son considerables, produciendo emisiones tóxicas al ambiente como lo indica la AUSVETPLAN (1996), requiriendo de altos consumos de energía, mientras que el rendimiento alcanzado es del 30% y el producto obtenido es de baja calidad. Los residuos proteicos y minerales son desechados a corrientes hídricas ó al suelo generando más contaminación ambiental. El material que no es tratado, es arrojado en distintos sitios de la localidad. La contaminación del agua, aire y suelo donde se establece un sebadero para procesar el descarne con la finalidad de extraer grasas, es uno de los principales problemas de la ciudad debido a deficiencias del proceso del descarne bovino así como a la alta contaminación producida. Existen tecnologías con aplicación industrial para el procesamiento de los residuos de la piel: físicas (térmicas), químicas (extracción en solución de diferentes reactivos) e hidrolíticas (tratamiento con enzimas), sin embargo los rendidores, personas que se dedican a procesar los residuos del cuero empleando la técnica del rendido, al carecer de: apoyo legal para operar, asesoría técnica y/o administrativa adecuada así como de fuentes de financiamiento blando, se dificulta su modernización para cumplir con la normatividad ambiental vigente así como para lograr ser competitivos en el mercado. Todos operan en la clandestinidad.

La crisis originada por la presencia en el mercado de productos extranjeros de calidad mundial y a muy bajo precio, plantea la alternativa a la industria nacional del cuero, en especial a los rendidores o beneficiadores, de modernizarse o desaparecer.

El objetivo de este trabajo consiste en determinar experimentalmente las condiciones óptimas del

proceso en la recuperación de grasa dando tratamiento ácido del descarne reduciendo la emisión de vapores ácidos en un reactor a presión atmosférica.

Material y métodos

Materia prima

El descarne a ser utilizado en el proceso experimental a nivel laboratorio, se tomó del Centro de Procesamiento de Residuos del Cuero PRODICUR, el cual recibe en promedio 90 toneladas por día de material de diferentes tenerías que contiene preservativos y presenta las características siguientes: coloración amarillenta verdosa, olor rancio, con residuos de pelo y cuero con algunos envases de Pet.

Reactivos

Fueron usados: Ácido Sulfúrico concentrado al 95% de pureza (Merck), la solución de Naranja de Metilo al 0.1% (KEM), Hexano (Fisher), Hidróxido de Sodio (Merck) todos de grado analítico QP.

Procedimientos analíticos

Los métodos estándar para pruebas químicas del cuero, descritos en las normas NMX, se emplearon para valorar la humedad, el contenido de grasa, el Método Kjeldahl con apoyo de la norma NMX-A-A-026-SCFI-2001-Determinación de Nitrógeno Total y Proteína en la caracterización de la materia prima, mientras que la cuantificación de vapores ácidos y la determinación de cenizas se llevaron a cabo con los métodos descritos en el Manual de Métodos de Análisis para el Químico Curtidor (1986).

Diseño de experimento

Para establecer las condiciones de proceso se planea un conjunto de pruebas experimentales, de tal manera que los datos generados al realizar el proceso de rendido, puedan analizarse estadísticamente. El modelo para realizar el tratamiento estadístico fue el de un Diseño Factorial Mixto 4x3 ya que permite investigar simultáneamente los efectos de un cierto número de factores distintos a diferentes niveles llamados de esta manera los valores asignados a los factores, es un diseño que optimiza procesos, como lo señala Cochran y Cox en su texto (1990).

Con el modelo de un Diseño Factorial Mixto con

dos factores principales: A (% en peso de ácido sulfúrico a agregar) y B (tiempo de cocción) con los niveles de prueba a=4 y b=3 respectivamente, como se presenta Tabla 1.

Tabla 1. Niveles de prueba para la producción de grasas a partir del descarte Diseño de experimentos.

A (%en peso de ácido)	B (tiempo de cocción, min.)
1.5	30
1.0	35
0.5	40
0.0	

El número total de corridas experimentales es: a x b x n, donde n es el número de réplicas. Tendremos que si: a = 4, b = 3, n = 2; el número total de experimentos será de 24.

En términos estadísticos lo que se afirma es que el comportamiento de la respuesta **Y** en el experimento con **k** réplicas se podrá describir mediante el modelo de efectos:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \alpha_i^2 + \beta_j^2 + \varepsilon_{ijk} \quad (1)$$

para $i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, n$

donde:

μ es la media general

α_i es el efecto debido al *i*-ésimo nivel del factor A (% en peso de ácido empleado)

β_j es el efecto del *j*-ésimo nivel del factor B (tiempo de cocción)

$(\alpha\beta)_{ij}$ representa el efecto de interacción de la combinación *ij* (% en peso de ácido x tiempo de cocción)

α_i^2 es el efecto cuadrático debido al *i*-ésimo nivel del factor A.

β_j^2 es el efecto cuadrático debido al *i*-ésimo nivel del factor B.

ε_{ijk} es el error aleatorio que supone sigue una distribución normal con media cero varianza constante σ^2 y son independientes entre sí.

Para las dos respuestas a manejar tendremos:

$$Y_{ijkREND} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \alpha_i^2 + \beta_j^2 + \varepsilon_{ijk} \quad (2)$$

$$Y_{ijkVA} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \alpha_i^2 + \beta_j^2 + \varepsilon_{ijk} \quad (3)$$

Ya que interesa estudiar los cinco efectos, α_i , β_j , $(\alpha\beta)_{ij}$, α_i^2 y β_j^2 se plantean cinco pares de hipótesis:

Ho: Efecto de $\alpha = 0$, Ho: Efecto de $\beta = 0$, Ho: Efecto de $\alpha\beta = 0$ y Ho: Efecto de $\alpha^2 = 0$

H_A: Efecto de $\alpha \neq 0$ H_A: Efecto de $\beta \neq 0$ H_A: Efecto de $\alpha\beta \neq 0$, H_A: Efecto de $\alpha^2 \neq 0$

Ho: Efecto de $\beta^2 = 0$

H_A: Efecto de $\beta^2 \neq 0$

Concepto de Optimización y Superficie de Respuesta

En la Fig. 1 se muestra el concepto de optimización para dos factores de proceso x_1 x_2 . La superficie arriba de la región experimental, así como las curvas de nivel dibujadas sobre la región experimental es la representación gráfica del modelo ajustado que describe con buena calidad el comportamiento de la variable de respuesta.

Para pretender explotar el modelo ajustado con fines de optimización se recomienda que este explique al menos 70% del comportamiento de la respuesta (R^2_{aj} , 70%); si este estadístico es menor a 70% se recomienda conformarse sólo con el tratamiento ganador. Cuando la superficie de respuesta tiene un máximo, como en la fig. 1, se interesa maximizar a Y, y además el punto (x_{10} , x_{20}) donde se da el máximo se encuentra adentro de la región experimental, se dice que se ha encontrado el punto óptimo.

Gutiérrez y de la Vara (2004) citan en su texto, que este diseño implica que para optimizar el proceso se debe usar el diseño de experimentos que sirve para ajustar un modelo de regresión lineal múltiple. Ver fig. 2 en donde se muestra el esquema de la MSR.

Para este caso se empleara el Modelo de segundo orden

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon, \quad (4)$$

donde β_0 representa a la escala y es el corte de la superficie con el eje Y en el origen; β_i representa el efecto principal o individual del factor x_i ; β_{ii} representa al efecto de curvatura pura de la variable x_i ; β_{ij} mide el efecto de la interacción $x_i x_j$ y ε representa el error experimental (aleatorio). Los parámetros β_0 , β_i , β_{ii} y β_{ij} se estiman a partir de los datos.

(3)

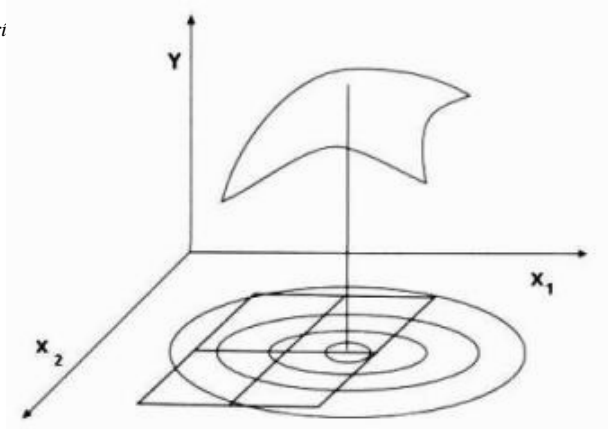


Figura 1. Optimización y superficie de respuesta.

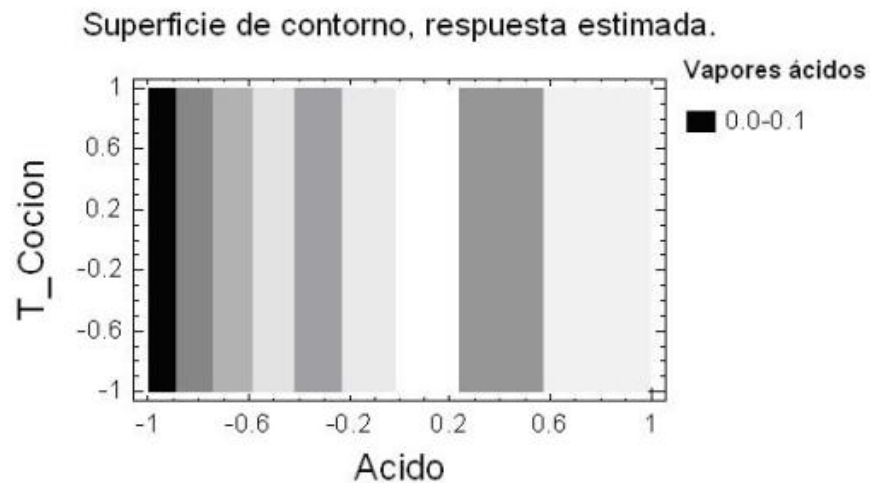


Figura 2. Esquema de los elementos de la Metodología de la Superficie de Respuesta (MSR).

Procesamiento del descarte

Los experimentos se llevaron a cabo cada uno, 24 en total, en las condiciones establecidas en la matriz de diseño factorial mixto 4x3, con una secuencia al azar de acuerdo a la técnica de rendido a baja temperatura descrita por Auverman et all (2004) en su recopilación bibliográfica:

El descarte a procesar fue separado del recorte verde salado así como del material no deseado, se le determinó su pH y se verificó su tamaño, fue llevado a un molino para reducir su tamaño entre 2 y 5 cm.,. El material crudo con tamaño uniforme y un peso de 1.0 kg., se alimentó al reactor de

cocción el cual está equipado con un agitador que revolucionó entre 30 y 35 rpm. Se agregan 0.2 l de agua y Ácido Sulfúrico concentrado al 98% en proporciones de 1.5, 1.0, 0.5 y 0.0% en peso, combinando cada una de estas cantidades con los tiempos de cocción señalados en la matriz de diseño. El tiempo de procesamiento tuvo valores distintos a saber: 30, 35 y 40 minutos. El material crudo se llevó hasta una temperatura entre 98°C y 100°C. Los vapores ácidos generados al agregar el Ácido Sulfúrico, se condujeron a una columna de absorción para su dilución en Agua y su cuantificación posterior. Por flotación, el producto obtenido fue separado del agua residual, proteínas y

fibra gruesa para su cuantificación. La mezcla de sólidos con la solución proteica fue filtrada, separando los sólidos, los cuales fueron prensados y extraída un 15% más de grasa y la fibra residual fue tratada para su disposición final. La solución proteica pasó a centrifugación para separar grasa y agua residual. Se cuantificó por gravimetría la grasa obtenida. Del descarte ya degradado tomamos una muestra de 2 g para extraer la grasa remanente empleando el Soxhlet, para determinar el rendimiento del proceso propuesto.

Absorción de vapores en una columna.

Los vapores ácidos, generados en el tratamiento ácido del descarte, se condujeron a una columna de absorción para su dilución en agua y su cuantificación posterior. Fue posible recuperar los vapores ácidos generados en el proceso gracias a su capacidad infinita de absorción en agua según Weast (1971) en su manual, por ello se utiliza este principio al manejarlos a través de una torre de absorción. Con esta finalidad se construyó el prototipo con tres etapas. De acuerdo al manual de Hernández y López (1986), la ecuación para determinar el peso de los vapores ácidos emitidos en la extracción de grasas y que luego son recuperados en la columna de absorción será:

$$Vapores\ ácidos\ (\%) \text{ en peso} = \frac{Ax Bx Cx Dx \times 100}{E} \quad (5)$$

Donde:

- A = ml gastados en la titulación
- B = normalidad de la solución de NaOH
- C = Miliequivalente de H₂SO₄ = 0.04904
- D = Factor de alícuota (1000/25 = 40)
- E = Peso de la muestra (g)

Como una medida para determinar la emisión de vapores a través de la torre de absorción se colocaron dos tubos de ½” de diámetro para introducir a través de ellos dos laminillas de cobre, como testigos de corrosión a las cuales les tomamos su peso antes y después del proceso de cocción. La técnica utilizada es la descrita en el método de pérdida de peso o gravimétrico, el cual es muy utilizado en pruebas de campo.

Resultados y discusión

Características del material inicia

La composición química de la materia prima varía

en un rango amplio dependiendo del origen del animal, tipo de ganado edad, género, edad alimentación, tipo de crianza, pretratamiento dado a la piel para su conservación así como el tipo de descarnado, todo esto tiene una influencia en el rendimiento y composición de los productos. La composición química del material inicial se reporta en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización química del descarte.

% Humedad.	% Grasa, bs.	%Proteína, bs.	%Cenizas bs.
59.84	65.60	18.70	15.70

El material tiene un alto contenido de humedad sin embargo, posee un buen porcentaje de grasa el cual en este caso, resulta ser mayor significancia que las proteínas y las cenizas.

Cuantificación de vapores ácidos

Durante los primeros 20 minutos de la reacción se emite gran parte de los vapores ácidos, alcanzando el equilibrio, mismos que son llevados a una columna de absorción para su disolución en agua, su cuantificación se reporta en la Tabla 3. Al realizar la pesada de las laminillas de cobre se observó que su peso no se modificó, lo cual indica que no hubo ataque por corrosión al no presentarse la nube ácida.

Tabla 3. Porcentaje de vapores ácidos emitidos.

% en peso de ácido agregado	A, ml	E, g	Vapores ácidos (%) en peso
0.5	0.28	5.0	0.502
1.0	0.38	10.0	0.676
1.5	0.50	15.0	0.895

Mejor tratamiento

Los resultados obtenidos de la experimentación fueron incorporados a la matriz de diseño para su tratamiento estadístico con ayuda del programa Statgraphics 5.1 Plus. En Tabla 4 se reporta que los mejores rendimientos se dieron en el tiempo de 35 minutos. El mejor tratamiento se dio cuando A= 1.00 y B= 35 minutos mientras que el rendimiento fue de 96.43% y el % de vapores ácidos 0.68.

Tabla 4. Grasa extraída y rendimiento a 35 min (AS= Ácido Sulfúrico).

% en peso de AS (al 96%) agregado	Tiempo de cocción (θ) ,min.	% Vapores ácidos	Rendimiento %.
1.00	35	0.68	92.85
1.50	35	0.90	93.88
0.50	35	0.50	83.52

1.00	35	0.68	96.43
0.50	35	0.50	75.97
1.50	35	0.90	89.69

Optimización para vapores ácidos

En la tabla 5 se presenta que conforme a las hipótesis: es aceptada H_0 ya que en todos los casos, el p -value < 0.05. La R^2_{aj} (ajustada) = 98.25 % es buena porque tiene un buen porcentaje de explicación sobre la respuesta. Los efectos con significancia estadística son A y A^2 a un nivel de confianza del 95%.

El modelo para % de Vapores Ácidos emitidos fue:

$$\hat{Y}_{Vapores\ ácidos} = 0.61 + 0.43 A - 0.16 A^2 \quad (6)$$

Respuesta de Optimización para rendimiento

Como resultado de aplicar la MSR, para la emisión de vapores ácidos el valor óptimo sería 91.69. Al escalar los valores óptimos para A y B, se tendría de acuerdo a un algoritmo de optimización por interpolación son: **A= 1.24 %**, **B= 35.40 min**.

En la Fig. 4 se muestra que la región óptima donde encontramos al candidato óptimo se encuentra coloreada con negro, cumple con el modelo

$$\hat{Y}_{Rendimiento}$$

En la tabla 7 se presentan los valores óptimos para las dos variables de respuesta así como también los valores de los factores. Para el caso del rendimiento los factores tienen valores muy parecidos de tal suerte se podría decir que el % de ácido andaría alrededor de 1.24% y el tiempo de cocción por el

Tabla 5. Análisis de Varianza con prueba de falta de ajuste para Vapores Ácidos

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrada	F-Ratio	P-Value
A:Acido	2.45216	1	2.45216	*****	0.0000
AA	0.120134	1	0.120134	*****	0.0000

R-cuadrada = 98.4033 %

R- cuadrada (ajustada para d.f.) = 98.2512 %

Respuesta de Optimización para vapores ácidos

Como resultado de aplicar la MSR, para la emisión de vapores ácidos el valor óptimo sería 0.02%. Al escalar los valores óptimos para A y B, se tendría de acuerdo a un algoritmo de optimización por interpolación: **A= 0 %**, **B= 40 min**.

Optimización para rendimiento

En la tabla 6 se reporta que conforme a las hipótesis: es aceptada H_0 ya que, el p -value < 0.05, la R^2_{aj} (ajustada) = 83.02 % es buena porque tiene un porcentaje de explicación aceptable sobre la respuesta. Los efectos con significancia estadística son A, A^2 y B^2 a un nivel de confianza del 95%.

El modelo para rendimiento sería:

$$\hat{Y}_{Rendimiento} = 86.34 + 16.25 A + 1.33 B - 12.48 A^2 - 8.42 B^2 \quad (7)$$

Tabla 6. Análisis de varianza con prueba de falta de ajuste para rendimiento.

Fuente	Suma de cuadrados	Df	Media cuadrada	F-Ratio	P-Value
A:Acido	3522.35	1	3522.35	106.05	0.0000
B:T_Cocción	28.2179	1	28.2179	0.85	0.3748
AA	738.216	1	738.216	22.23	0.0005
BB	377.69	1	377.69	11.37	0.0055

R² = 85.9745 %

R²aj (ajustada) = 83.0218 %

Tabla 7. Valores óptimos reales.

Factor Variable	% Ácido	Tiempo de cocción min.
Rendimiento=91.685%	1.24	35.4
% de vapores ácidos=0.0175%	0.000	40.0

Respuesta estimada de superficie.

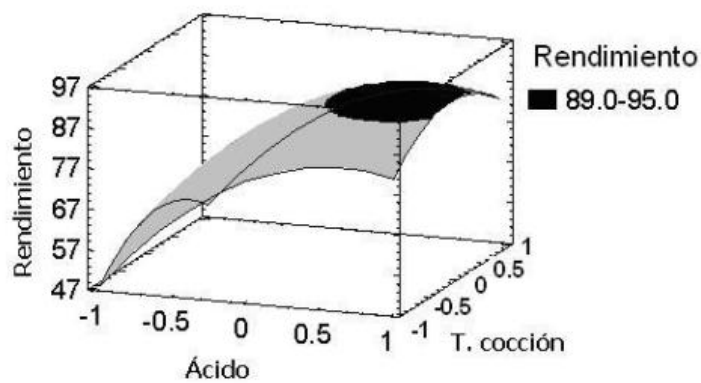


Figura 4. Gráfica de contorno para vapores ácidos.

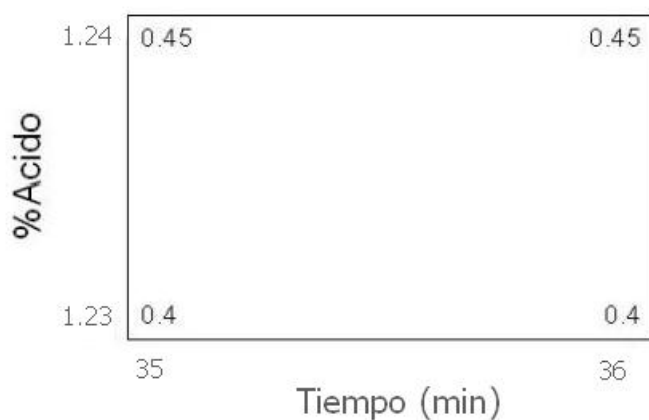


Figura 5. Superficie de respuesta para rendimiento.

orden de los 35 minutos mientras que el % de vapores ácidos nos indica que el valor óptimo es independiente del tiempo de cocción y su valor óptimo sólo se alcanzaría cuando no agregáramos ácido.

Para efecto de comprobar que las regiones óptimas halladas son válidas se llevó a cabo pruebas con un modelo nuevo, corroborando los resultados encontrados en el proceso de optimización. En la figura 5 se muestra que el valor óptimo de la emisión de vapores repite el comportamiento de las variables de salida.

Conclusiones

La optimización de las variables de operación reduce la formación de la nube ácida y aumenta su índice de competitividad, mejorando la calidad del producto y su recuperación. Las modificaciones realizadas al equipo han dado como resultado una baja emisión de vapores mismos que han sido recuperados en una columna de absorción. Fue satisfactorio el empleo de métodos y técnicas de calidad total en la toma de decisiones para encontrar la solución al problema planteado. Se recomienda probar la factibilidad del proceso a nivel industrial.

Bibliografía

- Adzet, J. M., 1995, Desperdicios sólidos de tenería, Enciclopedia de Tecnología del Cuero, ed. Ciceros, 214-215.
- AUSVETPLAN, 1996. Operational procedures manual disposal, Edition 2.0, Disposal Plan, 8- pages 130-131.
- Auverman, B., Kalbasi, A., Ahmed, A., 2004, Carcass Disposal: A Comprehensive Review, National Agricultural Biosecurity Center, Kansas State University, 10-16.
- Cochran, W. G., Cox, G. M., 1990, Diseños experimentales, ed. Trillas, 372-415.
- Gutiérrez, H., de la Vara R., 2004, Análisis y Diseño de Experimentos, ed. McGraw Hill, 158-160.
- Hernández, J. F., López, P., 1986, Manual de métodos de análisis para el químico curtidor, CIATEG, A.C. León, 217-219.
- Norma Mexicana, NMX-A-225-1982; Curtiduría, pruebas químicas del cuero, determinación de humedad; Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- Norma Mexicana, NMX-A-224 Curtiduría-Pruebas del cuero-Preparación de muestra.
- Norma Mexicana, NMX-A-221-1982; Curtiduría, pruebas químicas del cuero, determinación de las grasas y otros materiales solubles extractables con Cloruro de Metileno; Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.
- Norma Mexicana, NMX-A-212-1982 Curtiduría-Muestreo para pruebas Químicas.
- Norma Mexicana, NMX-A-A-026-SCFI-2001-Determinación de Nitrógeno Total y Proteína
- NOM-039-ECOL-1993, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de Bióxido y Trióxido de Azufre y neblina de Ácido Sulfúrico, en plantas productoras de Ácido Sulfúrico.
- Simeonova, L. S., Dalev, P. G., 1996, Utilization of a leather industry waste, Waste Management, **16**, 765-769.
- Weast, R.C., 1971, Handbook of Chemistry and Physics, ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, B-144.