

M. R. De Giusti y otros

APLICACIÓN DEL DISEÑO EXPERIMENTAL PARA OPTIMIZAR LA RECUPERACIÓN Y REÚSO DE RESIDUOS

Palabras claves: Residuos, diseño experimental

Introducción

El problema de disposición de los sólidos que genera una curtiembre, tanto en sus propios procesos y operaciones de manufactura de pieles como en la depuración de sus residuos ha concitado gran interés en Argentina, debido a la magnitud de estos.¹

La disposición adecuada de residuos es hoy en día un tema ineludible atendiendo a la protección y preservación del medio ambiente lo que requiere de la utilización de tecnologías y métodos apropiados para la valorización de los desechos.²

En particular, los residuos que contienen cromo III merecen una consideración especial por las exigencias de las autoridades sanitarias en distintos países y los cuestionamientos a los diferentes procederes.³⁻⁶ Uno de los sólidos conteniendo cromo III que se produce en cantidades considera-

bles es el que se genera en la operación de rebajado de la piel vacuna, que es depositado en rellenos sanitarios.

En este contexto una de las técnicas que se está utilizando para el tratamiento de las virutas y recortes de cuero en estado *wet blue* es el proceso de descurtición por hidrólisis en medio alcalino asistido por la presencia de enzimas proteolíticas. Este procedimiento permite obtener dos subproductos: un hidrolizado proteico con un contenido alto de proteína (por encima del 80 %) y una torta de cromo de la cual es posible recuperar el cromo III para su reutilización.

Esta alternativa es técnicamente viable y su implementación depende de que existan mercados que asimilen los subproductos que se generan y de la selección adecuada de la tecnología a emplear, teniendo como contraparte las exigencias de las autoridades sanitarias y los costos asocia-

dos a la disposición de los residuos sin tratamiento.

El presente trabajo realizado a lo largo de varios años se ha dividido en dos partes y pretende mostrar dificultades, errores y distintos análisis estadísticos realizados.

Primera parte: Selección de las condiciones óptimas de recuperación del cromo III para reuso, básicamente se trata de cambiar el problema de "tirar" al efluente las proteínas contenidas en los desechos (hidrolizados de colágeno) a considerarlos como una fuente de alimentación y de uso en tecnología agropecuaria: incorporar los residuos al suelo y ofrecer una fuente alternativa de proteínas.

Segunda parte: Estudio y medición de las diferencias en propiedades importantes del cuero al utilizar recurtientes, fabricados a partir de los hidrolizados de colágeno.

junio de 1997

Marisa R. de Giusti. Profesora Titular, Investigadora, Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires, Argentina

Tomás T. Elkan. Certified Quality Engineer, American Society for Quality Control

Carlos Cantera. Investigador, Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires, Centro de Investigaciones en Tecnología del Cuero, Argentina

Primera parte

Objetivos

Se estudió para dos enzimas proteolíticas, la combinación óptima de las variables relevantes del proceso, seleccionadas en experiencias previas, a saber:

- Concentración de enzimas.
- Tiempo de hidrólisis alcalina.
- Extracción a temperatura del material orgánico luego del proceso de descurtición.
- Maceración (tiempo de reposo al cabo de la hidrólisis alcalino-enzimática).
- Analizando cada una en sus distintos niveles con el propósito de:
 - Alcanzar un porcentaje de sólidos totales recuperados superior al 80 %.
 - Minimizar el contenido del cromo III en el producto proteico recuperado.
 - Comparar los resultados obtenidos para cada producto enzimático estudiado.

Desarrollo experimental: Se realizó en un diseño factorial completo sin réplicas, obteniendo como salida el contenido de sólidos totales. Los dos niveles elegidos en cada factor eran:

- a) Factor concentración de enzima: 0 % (E0) y 2 % (E1).
- b) Factor tiempo hidrólisis enzimática: 2 horas (T1) y 4 horas (T2).
- c) Factor extracción: 90 °C 15 minutos (90 si) y sin extracción (90 no).
- d) Factor maceración a temperatura ambiente: si (M si) y no (M no).

Resultados

- a) Sólidos totales en porcentaje de viruta seca (tabla 1).
- b) Contenido de óxido de cromo en la torta (experiencia enzima 1).
El 3,6 % sobre peso seco de viruta (rango 3,1-3,8) corresponde a una recuperación del 84 % del cromo de la viruta.

c) Análisis estadístico de los resultados (experiencia enzima 1).

El análisis de la varianza del factorial completo con un nivel de sig-

nificación del 5 % permitió seleccionar la combinación óptima de las variables, resultando:

- Presencia de enzima.
 - Extracción a 90 °C, 15 minutos (este es el factor más importante).
 - Maceración.
- El factor tiempo de hidrólisis no es significativo.

d) Análisis estadístico de los resultados (experiencia enzima 2).

El análisis estadístico de esta experiencia muestra como factor principal a la enzima, perdiéndose la influencia del factor extracción, maceración y no interviniendo el tiempo de enzima. Esto marca una dife-

rencia con los resultados para la enzima 1.

En esta primera parte se llegó a las siguientes conclusiones:

- Ambos productos enzimáticos manifiestan actividad proteolítica aumentando los sólidos totales recuperados.

- La presencia de la enzima mejora la filtrabilidad de las gelatinas obtenidas.

- La presencia de la enzima reduce apreciablemente el contenido de cromo en el filtrado.

Los resultados de esta primera parte aparecen en la bibliografía consultada.⁷

| | Enzima 1 | Enzima 2 |
|-------------------|----------|----------|
| E0-T1-90 no- M no | 86,4 | 83,8 |
| E1-T1-90 no- M no | 85,7 | 99,1 |
| E0-T2-90 no- M no | 81 | 84,2 |
| E0-T1-90 si- M no | 91,7 | 86 |
| E0-T1-90 no- M si | 79,2 | 86,4 |
| E1-T2-90 no- M no | 83 | 96 |
| E1-T1-90 si- M no | 90,7 | 92,6 |
| E0-T2-90 si- M no | 89,6 | 89,1 |
| E1-T1-90 no- M si | 89,8 | 94,9 |
| E0-T2-90 no- M si | 84 | 89,3 |
| E0-T1-90 si- M si | 89,8 | 89,7 |
| E1-T2-90 si- M no | 96,5 | 97,7 |
| E1-T2-90 no- M si | 89,3 | 92,8 |
| E1-T1-90 si- M si | 99,8 | 96 |
| E0-T2-90 si- M si | 90 | 88,4 |
| E1-T2-90 si- M si | 96,1 | 94,2 |

Una extensión y corrección de la misma partió de la necesidad de transformar los datos debido a estar trabajando con valores porcentuales, esta ampliación y comprobación del experimento se expone en la bibliografía.⁸ El análisis estadístico se realizó con los datos de porcentajes de cromo recuperados, correspondientes a la enzima 1, el análisis corroboró la importancia del factor extracción, seguido del de concentración de enzima, así como la interacción entre concentración de enzima y maceración, finalmente la maceración también resultó significativa.

Al igual que en el análisis previo, el tiempo de hidrólisis alcalina no resultó significativo, con lo cual el experimento se pudo considerar un factorial con réplicas.

Segunda parte

Objetivos

Dado que la fuerza impulsora de un proyecto sobre valorización de residuos, además de los mencionados al comienzo, es la posibilidad de utilización de los subproductos derivados, los objetivos del presente trabajo son:

- Evaluar el comportamiento de nuevos curtientes de base acrílica y acrilamida (hidrolizado de colágeno modificado, HCM), obtenidos utilizando como componente el hidrolizado recuperado en la descurtición de las virutas de cromo.

- Evaluar el comportamiento del hidrolizado de colágeno (no modificado, HC), aplicándolo en la formulación del sistema de engrase.

Desarrollo experimental

a) Diseño, factores, niveles y análisis estadístico.

Las experiencias se realizaron utilizando 8 lados de cueros vacunos *wet blue* divididos y rebajados, extraídos al azar de una partida de la producción de una curtiembre (figura 1).

b) Variable recurtiente o HCM (hidrolizado de colágeno modificado), "niveles".

Una empresa local que fabrica

recurtientes sintetizó, empleando el HC como uno de los componentes principales, tres recurtientes: *dos acrílicos*, No. 105 y No. 106, y uno *acrílico-acrilamida*: No. 87. También se evaluó un recurtiente acrílico comercial: el No. 692.

Antes de la aplicación del recurtiente, se separó de cada grupo un trozo de cuero, el cual fue introducido nuevamente en el proceso del engrase generándose así las unidades experimentales sin recurtiente y con la aplicación del HC. A cada grupo se le asignó la aplicación de un solo recurtiente o ninguno por sorteo al azar.

c) Variable hidrolizado de colágeno

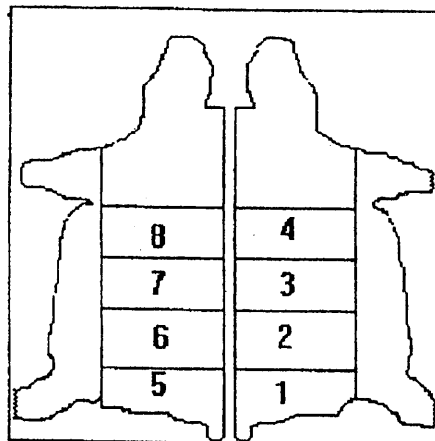


Figura 1
Esquema de los trozos de cuero.

Cuatro de los grupos fueron tratados con el HC en la formulación de engrase, de modo que para cada recurtiente se tiene la variable *con y sin HC en el engrase*. A los fines de la codificación el valor HC = 1 representa la presencia del hidrolizado de colágeno y HC = 2 su ausencia.

Evaluación estadística

Se evaluaron: La resistencia a la tracción en dirección paralela y perpendicular al espinazo; la resistencia al desgarramiento en dirección paralela y perpendicular al espinazo y la carga y distensión a la rotura de flor y cuero (ensayo Lastometer).

Estos ensayos dan información de la resistencia de la estructura fibrosa del cuero frente a esfuerzos de distinta naturaleza.

Resistencia a la tracción. Carga específica en dirección paralela al espinazo

Se consideraron aquí 64 datos resultado de 10 combinaciones posibles de recurtientes y sin hidrolizado de colágeno (HC), 8 de ellas con 6 réplicas y 2 de ellas (las del grupo de control sin recurtiente) con 8 réplicas. Los valores de la tabla de ANOVA muestran la significancia de todos los factores siendo el modelo: *constante + recurtiente + HC + interacción*.

Es interesante graficar los valores promedio de cada propiedad para los distintos recurtientes, en dos grupos: uno de ellos con HC y otro sin HC,⁹ porque el recurtiente 105 muestra un comportamiento distinto: mientras en el resto de los recurtientes todos los puntos de resistencia con HC está siempre por arriba de aquellos sin HC (mayor resistencia), el punto correspondiente al 105 aparece por debajo. Por esto se extrajeron los 12 datos de este recurtiente volviendo a realizar el ANOVA, dando así como factor significativo el HC, por lo tanto el modelo reducido es:

Modelo reducido de *carga específica paralela* = *constante + HC*, con valores estimados: 24,192 MPa para HC = 1, es decir en presencia de HC y 17,279 MPa para HC = 2, es decir sin HC.

Del análisis se destaca que la presencia del hidrolizado de colágeno (HC) incrementa el valor de la carga específica paralela. En el caso particular del HCM-105 esta situación se invierte.

Analizados aisladamente los datos del recurtiente 105, la prueba de Bartlett no da varianza variable y el ANOVA muestra que la *influencia del HC* con $\alpha = 0,05$ es significativa en sentido inverso que en las otras muestras, el valor estimado es de 15,467 MPa en presencia de HC y 20,6 MPa en ausencia de HC.

Carga específica en dirección perpendicular al espinazo

Se consideraron 64 datos de esta variable con igual disposición que en el ensayo anterior. La prueba de Bartlett descarta la hipótesis de igualdad de varianzas.

Sucesivos análisis de los datos permitieron estimar la existencia de una varianza variable; se extrajo el grupo de datos que presentaba un patrón diferente, lo que permitió realizar el ANOVA de los recurtientes: 106, 87 y 692, a pesar de seguir presentando este grupo de datos varianza variable, se consideró que esta no afectaría demasiado el análisis por tratarse ahora de un factorial completo y balanceado.

En el ANOVA el factor *HC* resultó significativo al 1,4 %, no resultando significantes al 5 % ni el recurtiente ni la interacción. Siendo el modelo reducido para la carga *específica perpendicular: constante + HC*.

La aplicación del hidrolizado de colágeno en la operación de engrase aumenta la resistencia a la tracción en el sentido perpendicular para los tres recurtientes.

Los datos del recurtiente *HCM-105* al igual que en el ensayo de carga específica en dirección paralela al espinazo, tienen un comportamiento diferente y fueron analizados aisladamente. En el ensayo de Gartlett estos datos no presentan varianza variable, al realizar el ANOVA, el factor hidrolizado de colágeno (*HC*) es significativo al 2,5 %. Los valores estimados de la resistencia son 13,9 MPa en presencia del hidrolizado y 17,3 MPa en los casos en que el *HC* no fue incorporado en el engrase.

Resistencia al desgarramiento

Se consideraron aquí 64 datos, evaluando como variables de salida las resistencias a los desgarramientos perpendicular y el paralelo.

El ANOVA para ambos desgarramientos muestra que analizados con un alfa de 0,05, el único factor significativo es el *HIC*, con lo cual separando los ensayos en 32 valores con *HC* y 32 sin *HC* se obtienen los promedios y desvíos estándares (tabla 2).

Dado que hay una diferencia significativa entre las medias en ambos desgarramientos con y sin *HC*, se encontró un intervalo de confianza (95 %) para la diferencia.

El modelo reducido de la resistencia a ambos desgarramientos es: *constante + HC*.

El efecto lubricante del *HC* sobre la estructura fibrosa, así como la blandura impartida a esta pueden explicar el incremento de la resistencia ante esfuerzos mecánicos.

Una consideración especial es que se sacaron las muestras correspondientes al recurtiente 105 que parece comportarse distinto: esto dio un buen resultado en el caso de la resistencia al desgarramiento paralelo porque acentuó la importancia del efecto principal *HC* y disminuyó la del recurtiente y la interacción, disminuyendo además el cuadrado medio del

Estas propiedades continúan en estudio dada la variabilidad de los datos pero puede adelantarse que en el caso de la carga de rotura de cuero también se observa el incremento de la resistencia de la estructura fibrosa cuando está presente el hidrolizado de colágeno como así también el comportamiento especial que demuestra el *HCM 105*, descrito en las otras propiedades físico-mecánicas, en relación con las cargas de rotura.

Conclusiones

- Los recurtientes acrílicos *HCM-105* y *HCM-106* obtenidos con el empleo del hidrolizado de colágeno en el proceso de síntesis han mostrado -a juzgar por las propiedades subjetivas y físico mecánicas evaluadas- aptitudes recurtientes apropiadas para el tipo de cuero elaborado.

- Los recur-

tientes acrílicos proteicos *HCM-105* y *HCM-106* exhibieron propiedades interesantes para continuar las aplicaciones de estos en la elaboración de distintas clases de cuero en escala piloto y producción -experimental-, en las cuales se analice también la interacción con el hidrolizado de colágeno.

- El hidrolizado de colágeno, utilizado en el proceso de engrase, incrementó la resistencia de la estructura fibrosa frente a los esfuerzos de tracción, desgarramiento y aquel del ensayo de Lastometer.

- Las características del hidrolizado de colágeno y los resultados obtenidos hacen que este producto merezca ser estudiado en los procesos de poscurtición en diferentes tipos de cuero, donde su propiedad de higroscopicidad adecuadamente controlada (adición apropiada del producto o reducción de la misma por reacción química) puede ser beneficiosa, al igual que su acción cosmética (lisa de flor).

| Resistencia [daN] | Con <i>HC</i> | Sin <i>HC</i> |
|---------------------------------|---------------|---------------|
| Al desgarramiento perpendicular | 11,9 ± 2,9 | 9,3 ± 2,8 |
| Al desgarramiento paralelo | 11,7 ± 2,8 | 9,4 ± 2,4 |

error. En el caso de la resistencia al desgarramiento perpendicular disminuyó el efecto de interacción y aumentó el efecto del recurtiente.

Analizados aisladamente los datos correspondientes al recurtiente 105 en el ANOVA de ambos desgarramientos la variable *HC* deja de ser significativa.

Carga y distensión a la rotura de flor y cuero (ensayo Lastometer)

Se consideraron aquí 96 datos para cada una de las cuatro variables. Las 96 mediciones de cada una de las variables son el resultado de 8 ensayos con 9 réplicas, los correspondientes a los recurtientes 105 (con y sin *HC*), 106 (con y sin *HC*) 87 (con y sin *HC*) y 692 (con y sin *HC*) y 12 ensayos para el grupo de control sin recurtiente (con y sin *HC*).

Analizados los datos por la prueba de Bartlett muestran una variable para la distensión y la carga de flor, siendo constante para la distensión y la carga de cuero.

• El reciclaje en la elaboración de cueros del subproducto hidrolizado de colágeno (obtenido en la descurtición de las virutas de cromo), incorporado en recurtientes acrílicos y sin modificar en el proceso de engrase, es una aplicación interesante en la búsqueda de diversos usos para absorber la importante cantidad que se genera en la valorización de las virutas.

Los resultados de este trabajo fueron expuestos en el noveno Congreso Internacional de la Calidad en 1996.⁹

Todo el análisis estadístico en la Parte II se hizo bajo la consideración que ni animales ni las zonas introducían varianzas de importancia, sin embargo, el error aparecía a todas luces como muy grande.

Debido a esto se ha analizado una de las propiedades, el desgarramiento perpendicular en mayor detalle, utilizando para ello un diseño jerárquico tipo *split-plot*, separando las varianzas debidas puramente a las réplicas de aquellas de las mediciones.

Aparecen en este análisis fuertes diferencias en los trozos de cuero, debidas fundamentalmente a los efectos zona y animal.

Aunque los efectos propios del cuero y de los tratamientos aplicados, están irremediamente confundidos, para mejorar la precisión se realizó un ANOVA *split-plot* que en su nivel principal tiene 8X4 combinaciones animal-zona y en el nivel secundario las réplicas de las mediciones; este análisis ha servido para mostrar la influencia del factor animales y obtener términos de corrección, para volver a realizar un análisis jerárquico, tipo *split-plot*, pero con los datos experimentales corregidos según lo previo para eliminar el efecto de los animales.

Referencias

1. CANTERA, C.; C. GRECO; M. DE GIUSTI Y P. BERECIARTÚA: *Revista Agua, Tecnología y Tratamiento. Saneamiento ambiental*, No. 93, p. 46, julio, 1994.
2. CANTERA, C.: *Revista Agua, Tecnología y Tratamiento. Sa-*

neamiento ambiental, No. 91, p. 41, marzo, 1994.

3. LANGLAIS, R.: *Journ. Am. Leath. Chem. Ass.* No. 86, p. 413, 1991.
4. JAMES, B. R. AND R. J. BAR-TLETT: *Jour. Envir. Anal.*, No. 13, p. 67, 1984.
5. BARTLETT, R. J. AND B. R. JAMES: *Mobility and Bio-availability of Chromium in Soil*, Chapter 10, Vol. 20, pp. 267-304, Ed. Nriagu J. O. y Niebaer E., Wiley & Sons, 1988.
6. GAUGLHOFER, J.: *Jour. Soc. Leath. Chem.* No. 75, p. 103, 1991.
7. CANTERA, C.; M. DE GIUSTI Y P. BERECIARTÚA: *Revista Tecnología del cuero*, Año 5, No. 19, mayo, 1994.
8. DE GIUSTI, M.; P. BERECIARTÚA Y C. CANTERA: "Anales del 8vo. Congreso Internacional de la calidad", pp. 203-211, Buenos Aires, Argentina, Octubre de 1994.
9. DE GIUSTI M., Y C. CANTERA: "Anales del 9no. Congreso Internacional de la Calidad", Buenos Aires, Argentina, Octubre de 1996.

Resumen / Abstract

Se presentan las experiencias en la aplicación del diseño experimental en la industria del cuero. La industria curtidora produce en el país una cantidad importante de desechos en forma de virutas. A partir de 1993 se comenzaron experiencias en la planta piloto del CITEC y en curtiembres para separar, por métodos alcalino-enzimáticos, el cromo III para su reutilización, a la vez que emplea la materia proteínica restante en diferentes aplicaciones. Las primeras experiencias con diseños de tipo factorial, estuvieron orientadas a probar la efectividad del método y hallar las variables relevantes al proceso de modo que pudiera recuperarse el máximo de cromo. Se realizaron modelos matemáticos del proceso y se determinaron las condiciones óptimas de recuperación con distintas variables, entre ellas las diferentes enzimas proteolíticas utilizadas. Se exponen modelos y conclusiones obtenidas hasta el momento para contrastar experiencias con otros investigadores y así debatir los modos de resolución utilizados.

The experiences in the application of experimental design in the industry of the leather are introduced. The industry produces an important quantity of refuses in form of chips in our country. Starting from 1993 experiences in the plant were begun steer of the CITEC and in order to separate, alkaline-enzyme methods, the III chromium for their reutilization, at the same time it employ the material residual in several applications. The first experiences with designs of factorial type, were guided to prove the efectivity of the method and find the excellent variables to the process of manner of recuperating the maximum of chromium. They were carried out mathematical models of the process and they were determined the good conditions of recuperation with different variables, between them the several enzyme utilized. They are exposed models and conclusions gotten until the moment in order to contrast experiences with other investigators and so debate the manners of utilized resolution.