

Reducción de la contaminación del aire optimizando las variables de operación en el tratamiento ácido del descarne

J. Rentería Hernández*, J.A. Calderón Guzmán, F.A. Ramírez Díaz, J. Del Valle Hernández

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de León. Av. Tecnológico S/N - Fracc. Industrial Julián de Obregón León Guanajuato, C.P. 37290.

Resumen

En la ciudad de León, Gto. se producen 300 ton/día de descarne, el cual es usado como materia prima por la industria local del rendido. Usando pailas abiertas, fuego directo y ácido sulfúrico como catalizador, es la técnica usada debido a la baja inversión inicial de capital, este proceso tiene altos índices de contaminación (aire, agua y suelo) y baja eficiencia en el uso de la energía y un bajo índice competitivo. La meta de esta investigación 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 validan 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 minutos, al adicionar al proceso una torre de absorción. 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.

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación aborda el problema que comúnmente se presenta por la emisión de vapores ácidos generados durante el proceso de obtención de grasas a partir del “descarne”, un residuo producido en la industria del curtido de pieles en la ciudad de León Gto, México. El proceso es clasificado como de alto riesgo, ya que el proceso de obtención se realiza en pailas abiertas, utilizando **H_2SO_4 concentrado (98.3%)**. La abundante generación de vapores ácidos, que se producen a una temperatura de 100 °C, se emite al ambiente sin ningún control, rebasando los límites establecidos en la normatividad vigente [1].

Como alternativa para disminuir este problema, se propuso una modificación al proceso a nivel laboratorio, colocando una tapa en el cocedor a fin de aproximarse al equilibrio y conducir los vapores agotados a través de una torre de absorción [2], evitando de esta manera su liberación al ambiente. Bajo estas condiciones, variables de proceso como concentración y volumen de H_2SO_4 [3], tamaño de partícula, temperatura, presión, tiempo de cocción y mezclado [4], fueron considerados para evaluar su efecto en la concentración de ácido emitido. Una vez identificadas las variables incidentes, se minimizó la generación de los vapores durante el procesamiento del descarne, optimizando dichas variables. Los datos obtenidos experimentalmente, fueron recolectados en un diseño factorial. Posteriormente, se analizaron mediante el método estadístico de superficie de respuesta (MSR) [5], utilizando el software Statgraphics 5.1 Plus. Finalmente se obtuvo el modelo de optimización y se realizaron las pruebas de verificación correspondientes, confirmando la pertinencia del modelo.

El objeto principal de este trabajo es “reducir la contaminación del aire producida durante el tratamiento ácido del descarne” optimizando las variables de operación como el tamaño de partícula, la temperatura de cocción, la presión de cocción, la revoluciones a las que se debe mover la masa para facilitar la extracción y el tiempo de

cocción, con la finalidad de analizar el efecto que producen en las variables de respuesta como la cantidad de vapores ácidos emitidos a la atmósfera y en forma colateral el rendimiento logrado.

1. METODOLOGÍA

Con base en los objetivos del estudio, en la ejecución de este proyecto de investigación fueron consideradas dos etapas principales:

Etapa 1. Desarrollo experimental y Etapa 2. Desarrollo del modelo estadístico.

1.1. Desarrollo experimental

Materia prima. El descarte, como la materia prima a tratar en el proceso experimental a nivel laboratorio presentó las siguientes características: coloración amarillenta verdosa, olor rancio, con residuos de pelos 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 [6], el contenido de grasa [7], 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).

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 [4]. 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 a un troceado para reducir su tamaño entre 2 y 5 cm. El material crudo con tamaño uniforme y un peso de 1kg, 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 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 gramos para extraer la grasa remanente empleando el Soxhlet, para determinar el rendimiento del proceso propuesto.

1.2. Desarrollo del modelo estadístico.

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 [8]. Con el modelo de un *Diseño Factorial Mixto* [9] 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 en la matriz de diseño, ver Tabla 1. 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:

(1)

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

para i = 1, 2, ..., a; j = 1, 2, ..., b; k = 1, 2, ..., 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 j-ésimo nivel del factor B.

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

Tabla 1. Matriz de diseño. Niveles de prueba para la producción de grasas a partir del descarte

A (%en peso de ácido) ¹	B (tiempo de cocción, min.) ²
1.5	30
1.0	35
0.5	40
0.0	

Para las dos respuestas a manejar tendremos:

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

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

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

La Metodología de la Superficie de Respuesta (MSR) es un tipo de optimización que aplica una técnica de aproximación al objeto de estudio mediante variables de diseño y cantidades establecidas, usando diversos análisis o resultados experimentales.

En general, el diseño de experimentos fue utilizado para el análisis y el método de mínimos cuadrados para la función aproximación. Con esta metodología, las condiciones de optimización son primero: ajustar y después una superficie de respuesta es creada entre las variables de diseño y funciones objetivo o condiciones de restricción. Para este caso se empleó el Modelo de regresión lineal múltiple 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.

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 [10], 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 con el manual de Hernández y López [11] 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:

$$\text{Vapores ácidos (\% en peso)} = \frac{A \times B \times C \times D \times 100}{E} \quad (5)$$

Donde:

- A = mL gastados en la titulación
- B = normalidad de la solución de NaOH
- C = Miliequivalente de $H_2SO_4 = 0.04904$
- 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 1/2" 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.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del material inicial.

La composición química de la materia prima varía en un rango amplio dependiendo del origen del animal, tipo de ganado, edad, género, 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 descarne en base húmeda.

% Humedad	% Grasa	% Proteína	% Cenizas
59.84	26.37	7.51	6.28

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 y recuperados en la torre de absorción.

% 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

Optimización para vapores ácidos.

Al aplicar la metodología de la superficie de respuesta el modelo obtenido para % de Vapores Ácidos emitidos fue:

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

Resaltando que en el % de vapores ácidos, el valor óptimo es independiente del tiempo de cocción y aquél sólo se alcanzaría cuando no se agrega ácido. Como resultado de aplicar la MSR, para la emisión de vapores ácidos los valores óptimos fueron: **A= 0 %**, **B= 40 min** (Véase Figura 1a).

Optimización para rendimiento.

Al aplicar la metodología de la superficie de respuesta el modelo obtenido para rendimiento fue:

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

Como resultado de aplicar la MSR, para la emisión de vapores ácidos el valor óptimo sería 91.69. Los valores óptimos para A y B, son: **A= 1.24 %**, **B= 35 min** (Véase Figura 1b).

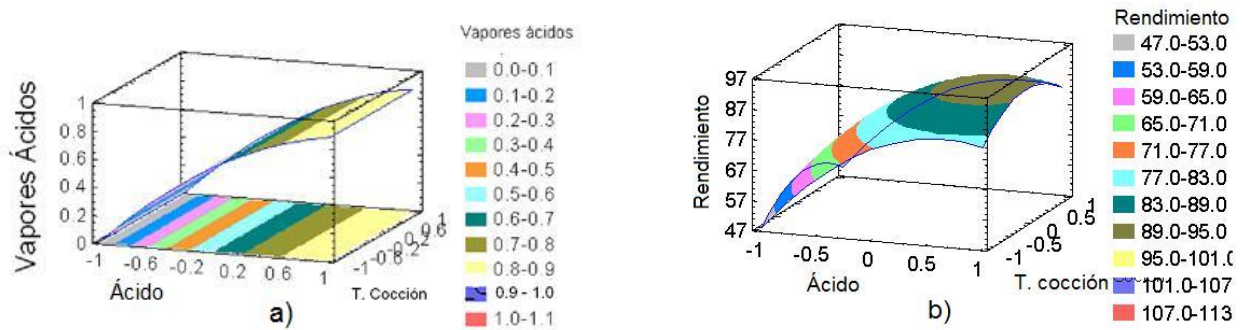


Figura 1. Superficie de respuesta estimada, a) para vapores ácidos; b) para rendimiento.

Pruebas de verificación

Para efecto de comprobar que las regiones óptimas halladas son válidas se llevó a cabo pruebas de verificación con un modelo nuevo, corroborando que los resultados de laboratorio confirman las predicciones de la técnica de optimización: nube ácida menor al 3ppm, rendimiento entre el 89.9 y 95%, ácido adicionado 1.24%, tiempo de cocción 35 minutos (Véase Figura 2).

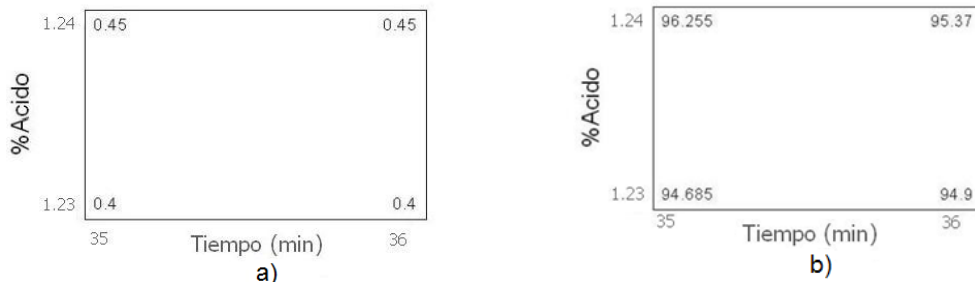


Figura 2. Gráficas de cuadrado a) para vapores ácidos; b) para rendimiento.

3. CONCLUSIONES

La optimización de las variables de operación reduce la formación de la nube ácida, 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.

REFERENCIAS

- [1] Ninth Report on Carcinogens, 2000; Strong Inorganic Acid Mists Containing Sulfuric Acid CAS No. 7664-93-9 (Sulfuric Acid), Department of Health and Human Services, USA, May.
- [2] Doble, M., 2006, Biological Treatment of VOCs, Chemical Engineering, June, pp 35-41.
- [3] Gmitro, J.I., Vermeleum, T., 1963, Vapor Liquid Equilibria for Aqueous Sulfuric Acid, Contract No. W-7405-eng-48., University of California., Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley California, June 24
- [4] Auverman, B., Kalbasi, A., Ahmed, A., 2004, Carcass Disposal: A Comprehensive Review National Agricultural Biosecurity Center, Kansas State University, chapter 4, pp10-16.
- [5] Myers, R.H., Montgomery, D.C., Vining, G.G., Borror, C.M. and Kowalky, S.M., 2004, Response Surface Methodology: A retrospective and literature survey, Journal of Quality Technology, vol 36, No 1, January.
- [6] Cochran, W. G., Cox, G. M., 1990, Diseños experimentales, ed. Trillas, páginas 372-415.

- [7] Gutiérrez, H., de la Vara R., 2004, Análisis y Diseño de Experimentos, ed. McGraw Hill, páginas 158-160.
- [8] Norma Mexicana, NMX-A-225-1982; Curtiduría, pruebas químicas del cuero, determinación de humedad; Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
- [9] Norma Mexicana, NMX-A-221-1982; Curtiduría, pruebas químicas del cuero, determinación de las grasas y otros materiales solubles extractables con Cloruro de Metileno; Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.
- [10] Weast, R.C., 1971, Handbook of Chemistry and Physics, ed. The Chemical Rubber Co., Cleveland Ohio, B-144.
- [11] Hernández, J. F., López, P., 1986, Manual de métodos de análisis para el químico curtidor, CIATEG, A.C. León, 217-219.

* Correo autor: jrenteriahern@hotmail.com