

Descurtición de virutas de cromo. Utilización del hidrolizado de colágeno

Marisa R. De Giusti*

Departamento de Fisicomatemática Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

Carlos Cantera**

Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por el INTI y la CICPBA.

Alberto Sofía***

Centro de Investigación de Tecnología del Cuero (CITEC), promovido por el INTI y la CICPBA.

1.- Introducción

La industria curtidora produce "cuero" a partir de la piel animal y genera una variedad de desechos que se distribuyen en el efluente líquido y gaseoso, en los sólidos curtidos y no curtidos del proceso productivo, y en los sólidos del sistema de tratamiento. Esta situación induce a incorporar lo que es posible llamar "producción limpia" con la utilización de tecnologías de proceso menos contaminantes, y la introducción de sistemas de tratamiento del efluente y los residuos sólidos.

En particular los residuos sólidos derivados del cuero curtido con sales de cromo trivalente requieren de una atención especial por la cantidad producida :125 kg. de "virutas" (resultantes de la operación de rebajado del cuero para adecuar su espesor al artículo final) por cada tonelada de piel vacuna salada procesada, y por los requerimientos de las autoridades sanitarias para la disposición directa de los mismos. Las características tóxicas del Cr(III) son discutibles; aún así muchos países, en actitud conservadora, mantienen límites rigurosos.

Considerando la aptitud de maximizar la reutilización de los residuos sólidos de curtiembre en suelos para agricultura, en alimentación de animales, y en la elaboración de productos de uso industrial, en lugar de disponerlos en el suelo como relleno sanitario, el CITEC está realizando actividades de investigación y desarrollo en tecnologías de proceso menos contaminantes con atención a los sólidos generados, y al tratamiento de los mismos orientados a su valorización.

Una de las alternativas tecnológicas para valorizar los residuos sólidos es la descurtición de las virutas de cromo por medio de hidrólisis alcalina asistida por la acción de enzimas proteolíticas, para generar dos productos : hidrolizado de colágeno (HC) + precipitado de hidróxido de cromo (PCr) ambos con potenciales aplicaciones en la industria curtidora. A modo de ejemplos de esta alternativa, que ya cuenta con algunas aplicaciones a nivel industrial, se pueden citar las referencias (1,2,3,4,5).

En las publicaciones (5,6,10) se presentó el estudio de las variables del proceso de hidrólisis que sirvieron de base para desarrollar la tecnología de descurtición usada en la fabricación del hidrolizado de colágeno empleado en este trabajo. Como resultado de esto es de mencionar que por cada kg. de viruta seca se recuperan el 73% de las "proteínas" de las virutas y el 90% del cromo (III).

Dentro de los beneficios esperados se pueden citar: 1) En países donde se consideran residuos peligrosos: evitar la descarga. 2) En países donde no se los considera peligrosos disminuir el uso de espacios para relleno sanitario y bajar los costos de disposición.

* Investigador Adjunto S/D de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. AS. (CICPBA).

** Investigador Independiente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Pcia. de Bs. AS. (CICPBA).

*** Investigador Principal del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

2.- Objetivos

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

- evaluar el comportamiento de nuevos recurtientes 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.

3.- Desarrollo experimental

a) Diseño, factores, niveles y análisis estadístico

En las experiencias realizadas se planteó un diseño experimental de tipo factorial en el cual las variables son el *recurtiente* y el *hidrolizado*. Cada variable es tomada como un factor (una clase de tratamiento). El factor recurtiente participó en cinco niveles los cuales corresponden a los recurtientes rotulados con los números *105*, *106*, *87* y *692*, y *sin recurtiente* (ver ítem b). El factor *HC* tiene dos niveles: presencia de *HC* en el engrase y ausencia (ver ítem c).

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 (4 lados izquierdos, y cuatro derechos). A continuación se tomaron al azar una mitad izquierda y otra derecha -para conformar un cuero- cada cuero fue luego dividido en 8 trozos de aproximadamente 30cm x 40 cm cada uno.

Cada grupo experimental (8 en total) se constituyó con 4 trozos sorteados de modo tal que hubiera un trozo de cada cuero. Las unidades experimentales se numeraron del 1 al 32 comenzando por el primer trozo inferior de un lado derecho (ver esquema de la Figura 1), continuando de la misma forma con el resto de los cueros. Con el procedimiento descrito se intenta lograr una "población de unidades experimentales" homogénea, y disponer de réplicas para una adecuada evaluación estadística.

El análisis estadístico se realiza mediante Análisis de Varianza (ANOVA) que esencialmente descompone la variabilidad de los datos en componentes asociados con fuentes de variación conocida, en este caso los recurtientes, el *HC* y la interacción entre uno y otro, permitiendo armar un modelo -una función que relaciona las variables de entrada con la salida- cuyos coeficientes son los "efectos" significativos. En este trabajo se reproducen parcialmente las tablas de ANOVA donde la significancia de los efectos es mayor cuanto menor es el valor *p* tabulado.

El Análisis de la varianza se apoya en ciertos supuestos para que sus conclusiones sean válidas:

1. *Que los efectos son aditivos.*
2. *Que los errores experimentales son aleatorios y de distribución normal e independiente con media cero y varianza única.*

En la práctica no es común que estos supuestos se cumplan, en las referencias (7,8,9) se expone qué pasa cuando esto ocurre y cómo remediar las anomalías.

Los datos experimentales fueron sometidos, previo al Análisis de la Varianza, a la prueba de Bartlett para saber si presentaban una varianza común.

Los motivos de heterogeneidad de la varianza se clasifican en dos tipos: *irregular* y *regular*. La varianza es *irregular* cuando ciertos tratamientos tienen medias y variaciones significativamente mayores que los otros, sin relación aparente, (fenómeno observado en los datos de este experimento). Cuando esto ocurre el procedimiento sugerido por numerosos autores (11) es excluirlas del análisis.

La heterogeneidad *regular* se origina en alguna no normalidad de los datos, resolviéndola por medio de transformaciones, por ejemplo si los efectos son multiplicativos, se realiza una transformación logarítmica para retornar a la aditividad, realizando el análisis con los datos transformados; para distintos tipos de heterogeneidad se dispone de distintas transformaciones (7).

Si el modelo es correcto y las suposiciones se satisfacen, los *residuos*, -diferencias entre el valor experimental y el del modelo-, no deben tener ningún patrón, es decir ningún comportamiento previsible; ni estar relacionados con ninguna variable, incluida la respuesta.

Un defecto común y que ha aparecido en algunos de los datos de este experimento es que la varianza de las observaciones aumenta con la magnitud de las mismas, si este es el caso, la gráfica de los residuos contra los valores ajustados parece un embudo que se ensancha a medida que la magnitud de la observación aumenta. En estos casos también es necesario transformar los datos.

A modo de resumen de lo expuesto precedentemente se puede decir que: los datos de las distintas variables de salida, en las diferentes experimentaciones; han sido sometidos a la prueba de Bartlett; se han realizado transformaciones o excluido grupo de datos de acuerdo al tipo de variabilidad; se ha realizado el ANOVA y generado un modelo polinómico lineal; se ha constatado el ajuste del mismo graficando los residuos, y finalmente, se ha reducido el modelo al mínimo (menor cantidad de factores) que funcione correctamente.

b) Variable recurrente o HCM (Hidrolizado de colágeno modificado), "niveles"

Una empresa local que fabrica recurrentes sintetizó, empleando el HC como uno de los componentes principales, tres recurrentes: *dos acrílicos: n° 105 y n° 106*, y *uno acrílico-acrilamida: n° 87*. También se evaluó un recurrente acrílico comercial: el *n° 692*. Antes de la aplicación del recurrente, 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 recurrente* y con la aplicación del HC. A cada grupo se le asignó la aplicación de un sólo recurrente o ninguno por sorteo al azar.

c) Variable hidrolizado de colágeno

Cuatro de los grupos fueron tratados con el HC en la formulación de engrase, de modo que para cada recurrente 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.

4.- Evaluación estadística

Se evaluaron la resistencia a la tracción y al desgarramiento en dirección paralela y perpendicular al espinazo (ensayos de tracción y desgarramiento respectivamente); y la distensión y carga 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.

4.1.- Resistencia a la tracción

4.1.1.- Carga específica en dirección paralela al espinazo

Se consideraron aquí 64 datos resultado de 10 combinaciones posibles de recurrentes con y sin hidrolizado de colágeno (HC), 8 de ellas con 6 réplicas y 2 de ellas (las del grupo de control sin recurrente) con 8 réplicas. Realizado el ensayo de Bartlett (7) de los datos no se puede descartar la hipótesis nula de igualdad de varianzas, con lo cual se comienza el análisis con los datos sin modificar.

En la Figura 2a se representan los valores promedio para cada recurrente en presencia y ausencia del hidrolizado. El análisis estadístico de los datos mostró, que el valor de esta propiedad para un nivel de confianza $\alpha=0.05$ es función del HCM (Recur), del HC, y de la interacción (simbolizada HC*RECUR) de estos factores ($p \leq 0.05$ en los tres casos). Los valores de la tabla de ANOVA resumidos son:

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad
RECUR	198.277	4	2.937	0.029
HC	285.086	1	16.889	0.000
HC*RECUR	434.49	4	6.435	0.000
ERROR	911.497	54		

Para el modelo *carga específica en dirección paralelo: constante+recurrente+HC+interacción* los valores estimados son:

Recurrente	HC=1	HC=2
105	15.467	20.6
106	25.600	15.75
87	25.117	16.167
692	24.217	21.6
Ninguno	20.9	15.938

Es interesante volver a observar la Figura 2a porque el recurrente 105 muestra un comportamiento distinto. Por esto se extrajeron los 12 valores de este recurrente volviendo a realizar el ANOVA.

Fuente de Variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad
RECUR	139.508	3	2.51	0.060
HC	556.688	1	31.733	0.000
HC*RECUR	106.359	3	2.021	0.125
ERROR	771.884	44		

El modelo aparece ahora distinto, para un nivel de confianza $\alpha=0.05$ sólo es significativo ($p \leq 0.05$) el efecto de HC. De la observación de los residuos el modelo tiene un excelente ajuste.

A continuación se balanceó el diseño sacando al azar 2 datos de los dos últimos experimentos, al hacer esto, la importancia del recurrente bajó al 13.8% y la de la interacción al 17.2%, apoyando la hipótesis de que sólo tiene efecto significativo el Hidrolizado de Colágeno (HC).

Así es posible un modelo reducido de *carga específica paralela= constante+HC*, con valores estimados : 24.192 para HC=1 es decir en presencia de HC y 17.279 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. Este hecho dio lugar a realizar un análisis de la varianza sin los datos del HCM-105 corroborando el modelo *carga específica paralela = constante + HC*.

Analizados aisladamente los datos del recurrente 105, la prueba de Bartlett no da varianza variable y el ANOVA arroja los siguientes resultados,

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	F	Probabilidad
HC	79.053	1	5.662	0.039
ERROR	139.613	10	13.961	

La influencia del HC para los datos del recurrente 105 con $\alpha=0.05$ es significativa ($p=3.9\%$) pero lo es en sentido inverso que en las otras muestras, el valor estimado es de 15.467 en presencia de HC y 20.6 en ausencia de HC.

El comportamiento peculiar del HCM-105 (véase también la propiedad desgarramiento), invita a realizar otros ensayos para corroborar o descartar estos resultados, en particular comparándolo con el HCM-106, ambos de composición química muy similares (actualmente se están realizando experiencias de aplicación en curtiembre con ambos recurrentes a escala piloto-desarrollo, y en partidas de producción).

4.1.2.- Carga específica en dirección perpendicular al espinazo

Se consideraron 64 datos de esta variable con igual disposición que en el ensayo anterior. En la Figura 2b se presentan los valores promedio de la propiedad en cada nivel.

La prueba de Bartlett da mayor que el valor de tabla descartando 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 del factorial completo y balanceado (6 réplicas en todos los casos) de los recurrentes: 106, 87 y 692.

Previo a realizar el ANOVA los datos de estos tres recurrentes fueron sometidos a la prueba de Bartlett, que reiteró la existencia de una varianza variable, sin embargo se procedió a continuar con el ANOVA porque el diseño en este caso es completo y balanceado, con lo cual el análisis de la varianza se ve sólo ligeramente afectado por la existencia de una varianza variable.

En el ANOVA el factor HC resultó significativo al 1.4%, no resultando significantes al 5% ni el recurrente ni la interacción.

Se acepta el modelo reducido *Carga específica perpendicular = constante + HC*, los valores estimados son: 18.03 para HC=1 o sea en presencia del Hidrolizado de Colágeno y 14.41 sin el Hidrolizado de Colágeno. Estos valores estimados son válidos para los tres recurrentes: 106, 87 y 692.

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