



TRABAJO FINAL DE SPECIALTY



ESCOLA
POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiante: Juan José Quiroz Ramirez

Titulación: Diploma de Especialización en Curtido de Pielés

Título del Trabajo final de Máster:

Desarrollo de un proceso sustentable para el aprovechamiento de Raspa y Pelo de la Industria del Cuero para la Obtención de un Recuriente

Director: Dr. Lluís Ollé Otero

Co-Directora: Dra. Anna Bacardit Dalmases

Co-Director: IQ. Martín Calvillo

Presentación

Mes: Julio

Año: 2021

Resumen

La industria curtidora está sometida a fuertes regulaciones ambientales que hacen adentrarse a la búsqueda de soluciones para disminuir el impacto ambiental y ser más eficientes en el proceso y sus productos. Grandes cantidades de Sólidos como la raspa y el pelo, ocupan una fuerte atención para integrar soluciones que ayuden a disminuir los residuos generados. Las nuevas tendencias a realizar productos que no dañen al medio ambiente y se puedan integrar nuevamente en el proceso productivo crean un enfoque de interés para el sector industrial. El presente trabajo presenta los resultados de la experimentación de un proceso de hidrólisis con agentes menos agresivos al medioambiente y un proceso alternativo llamado oxicroqueo para hidrolizar los residuos de raspa y pelo con el beneficio de obtener un producto proteínico que tiene una potencial aplicación para ser incorporado al proceso productivo del sector curtidor como un Recurtiente proteínico. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de hidrólisis con agua oxigenada en medio alcalino tiene conversiones altas del residuo, sin embargo el proceso de oxicroqueo debido a el uso de oxígeno y condiciones de temperatura y presión mayores da mejores resultados obteniendo conversiones de 99%. El Recurtiente obtenido demuestra un comportamiento semejante a un producto proteínico comercial manejado en el sector. Por lo que una alternativa de proceso es presentada dando costos de producción de \$4.84 pesos por kilogramo de producto. El proceso desarrollado muestra un potencial para ser probado a planta piloto de producción.

Abstract

The tanning industry is subject to strong environmental regulations that lead to the search for solutions to reduce the environmental impact and be more efficient in the process and its products. Large amounts of solids, such as scrapers and hair, occupy a strong focus on integrating solutions that help reduce waste generated. New trends in making products that do not harm the environment and can be integrated back into the production process create an approach of interest to the industrial sector. This work presents the results of the experimentation of a hydrolysis process with less aggressive agents to the environment and an alternative process called oxy-cracking to hydrolyze the scrape and hair residues with the benefit of obtaining a protein product that has a potential application to be incorporated into the production process of the tanning sector as a protein recurrence. The results obtained show that the process of hydrolysis with hydrogen peroxide in alkaline medium has high conversions of the residue, however the process of oxy-cracking due to the use of oxygen and higher temperature and pressure conditions gives better results obtaining conversions of 99%. The Recurrent obtained demonstrates a behavior similar to a commercial protein product handled in the sector. So a process alternative is presented giving production costs of \$ 4.84 pesos per kilogram of product. The developed process shows a potential to be tested to pilot production plant.

Tabla de contenido

Resumen	I
Abstract	II
Introducción	1
1. Problemática	4
2. Marco teorico	5
2.1 <i>Economía circular</i>	6
3. Antecedentes	9
4. Objetivos	12
4.1 <i>OBJETIVO GENERAL</i>	12
4.2 <i>OBJETIVOS ESPECIFICOS</i>	12
5. Metodología	13
5.1 <i>Caracterización de materia prima</i>	13
5.1.1 <i>Determinación de la humedad Determinación de material volátil (humedad, etc), con el Método I.U.C /5 SLC 3: 1966 [21]. Método 3 BS 1309: 1974 [22] y DIN 53 304 [23].</i>	14
5.2 <i>Metodología de experimentación</i>	14
5.2.1 <i>Hidrólisis de residuos sólidos: optimización del proceso</i>	14
5.2.1.1 <i>Hidrólisis de residuos sólidos: oxícrqueo</i>	16
5.2.2 <i>Desarrollo de un agente curtiente a partir de residuos sólidos - prueba piloto</i>	17
5.2.3 <i>Medición del tamaño de partícula y del punto isoeléctrico</i>	17
5.2.4 <i>FTIR</i>	17
5.2.5 <i>Comparación del recurtiente desarrollado y comercial en el proceso de RTE</i>	17
5.2.6 <i>Análisis del rendimiento del recurtiente desarrollado en la fabricación de cueros</i>	17
5.2.7 <i>Análisis de las características de resistencia mecánica y propiedades organolépticas.</i>	19
5.2.8 <i>Calculo de costos de escalamiento de la planta</i>	19

5.3	<i>Costo total anual</i>	20
6.	Resultados	26
6.1	<i>Preparación de las muestras</i>	26
6.2	<i>Hidrólisis de residuos sólidos: optimización del proceso</i>	26
6.3	<i>Desarrollo de un agente curtiente a partir de Raspa y Pelo: una prueba a escala piloto</i>	30
6.4	<i>Caracterización del producto</i>	32
6.5	<i>FTIR El espectro FTIR del agente de recurtido desarrollado</i>	32
6.6	<i>Comparación del recurtiente desarrollado y comercial en el proceso acabado en Humado.</i>	36
6.7	<i>Análisis del comportamiento del recurtiente desarrollado en la fabricación de pieles</i>	37
	Conclusiones	40
	Agradecimientos	41
	Bibliografía	42
	Anexos	44

Introducción

La industria del cuero ocupa un papel importante en la economía mundial, con un valor comercial estimado de US \$ 100 mil millones por año [1], [2]. Sin embargo, los procesos químicos y mecánicos involucrados en la fabricación de cuero dan como resultados contaminantes ambientales y de salud pública de alto impacto [1–4].

La tecnología de procesamiento de cuero ha evolucionado naturalmente de una práctica tradicional a una actividad industrial. La industria del cuero contribuye sustancialmente a la contaminación del medio ambiente.

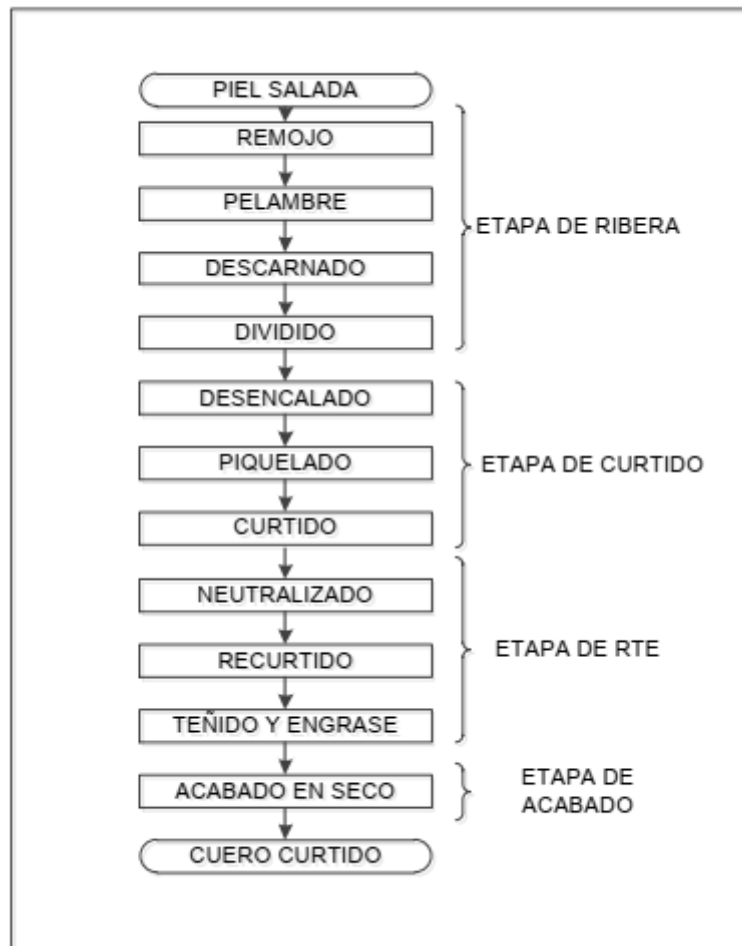


Figura 1.1 Proceso general de curtido de pieles.

El proceso de fabricación del cuero genera cantidades sustanciales de desechos sólidos, líquidos y gaseosos (Tabla 1). Acorde a Gunter [3] se determinó la cantidad de residuos que se generan en el proceso de curtido (ver Tabla 1). Los resultados muestran que, por cada 1000 kg de piel vacuna en estado salado, procesada se convierte solo el 26%, mientras que en términos de colágeno el aprovechamiento de esta proteína como material cuero es solamente 50%. Con estos resultados se muestra la baja eficiencia en el

proceso de producción de cuero, además de mostrar el potencial de aprovechamiento de los residuos, y el área de oportunidad para reducir la carga contaminante y hacer frente a la disposición de los desechos sólidos.

Tabla 1.1 Residuos sólidos del procesamiento de piel vacuna salada.

	Cantidad de residuo (kg)
Sólidos no curtidos	
Carnazas (tejido adiposo y restos de carne)	200
Recortes de piel depilada	100
Sólidos curtidos	
Descarnes curtidos con sales de cromo (III), no utilizables	110
Virutas de cromo, residuo de la operación de rebajado para la igualación del espesor del cuero	125
Recortes de cuero curtido con sales de cromo (III)	20
Polvo del esmerilado de la superficie del cuero semiterminado	2
Recortes de cuero semiterminado	32

Nota: basado en una tonelada de piel vacuna salada con peso promedio de 36kg/piel.

Los desechos sólidos de la industria del curtido son inevitables en la actualidad. Esto se debe a que el procesamiento del cuero se asocia principalmente con la purificación de una piel multicomponente para obtener una sola proteína, el colágeno. La naturaleza intrínseca de los pasos de procesamiento del cuero y la naturaleza de los productos químicos empleados también son responsables de la generación de cierta cantidad de desechos sólidos. La mayoría de estos desechos se eliminan mediante vertederos o procesos de incineración, aunque la reutilización efectiva es muy deseable, ya que los métodos de eliminación implican pérdidas económicas y ambientales.

La curtición al cromo en combinación con otros productos curtientes sirve como un tratamiento único para fabricar una amplia variedad de artículos. La estabilización de la proteína frente a la descomposición y las propiedades conferidas como lo son: la plenitud, tacto, elasticidad, finura de flor etc., permiten que siendo la piel un subproducto de la industria de la carne, se convierta en materia prima para la industria del curtido. El 85% de todo el cuero producido en el mundo es basado en curtición al cromo. Otros agentes curtientes polifuncionales de peso molecular medio que tienen la capacidad de reaccionar con más de una molécula de colágeno pueden ser: metales como aluminio, circonio y titanio así como extractos de curtientes vegetales, aldehídos, sintanes y aceites pesados. Aunque se han llevado a cabo un gran número de investigaciones con otros materiales, sin embargo, una fuerte investigación ha realizado nuevos productos para sustituir al cromo, no se ha encontrado o parece poco probable que se encuentre un remplazo satisfactorio para este ya que las propiedades que brinda no las proporciona ningún otro material [4], [5].

El cromo está unido al colágeno por más de un mecanismo. Sin embargo, todo el cromo unido contribuye a un equilibrio que determina la estabilidad térmica del cuero resultante. La propiedad intrínseca de las sales de cromo de poder penetrar en los espacios interfibrilares hace al cromo un producto preferido para el curtidor ya que esta característica tiene como resultado una reducción sustancial en el tiempo de proceso y una mejor calidad de producto terminado.

La mayoría de los desechos de curtiembres y otros productos de cuero contienen cantidades significativas de cromo, que está presente exclusivamente como sales de Cr(III). La producción de cuero curtido al cromo se realiza exclusivamente con Cr (III), generalmente en forma de sulfato crómico trivalente básico $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ [6]. Este proceso depende de la capacidad única del Cr(III) para formar complejos de coordinación estables, cinéticamente inertes, que pueden unir y reticular las fibras proteicas ocultas (colágeno).

La búsqueda de soluciones tecnológica para los residuos de cuero ha llevado una amplia investigación. Debido a que las pieles curtidas son demasiado gruesas para la mayoría de los propósitos, se dividen con una máquina similar a una sierra de cinta horizontal. Después de dividir, el grosor de la piel debe ser uniforme en todas partes. Esto se logra con una máquina de raspar utilizada en la línea de proceso. Las cuchillas de corte helicoidales nivelan el grosor total para cumplir con las especificaciones exactas y abren la estructura de fibra para mejorar la respuesta al procesamiento químico posterior. Tales desechos de raspado que contienen cromo de cuero azul húmedo ascienden a más del 10% en función del peso seco de la piel. Las virutas de cromo constituyen el 75% de los desechos sólidos que contienen cromo en el proceso de fabricación del cuero. Se ha estimado que se podrían generar alrededor de 0.8 millones de toneladas de virutas de cromo por año a nivel mundial. Estos residuos en su mayoría se eliminan en vertederos. Sin embargo, la descarga directa no se acepta en muchos países debido al contenido de cromo [7]. Cuando las virutas de cromo se exponen en contacto con agua, el cromo es liberado en el agua en una concentración por encima del límite de concentración máxima permitida (5 mg/L definida por la Agencia de Protección Ambiental de EE. UU). La recuperación de cromo de estos desechos es necesaria por razones de protección ambiental y económicas. Los costos relacionados con la introducción gradual de tecnologías limpias en la industria del cuero podrían compensarse en cierta medida mediante el procesamiento de desechos de cuero (no solo de curtiembres sino también de otras industrias de procesamiento de cuero) en materias primas, que podrían utilizarse en otras industrias [8].

1. Problemática

La industria curtidora a lo largo de la historia ha tomado las pieles que son un subproducto de la industria cárnica y las ha transformado en cuero dando un producto de valor agregado. La durabilidad, resistencia, belleza y confort son características preferidas del cuero, lo que ha impulsado su gran demanda en todo el mundo. El proceso de curtido al cromo consiste en una serie de pasos donde se generan cantidades significativas de subproductos y desechos. Estos desechos son principalmente sólidos y líquidos lo que representa actualmente un problema ambiental importante si no tienen un manejo adecuado, por lo tanto, la industria se encuentra en el foco de las autoridades ambientales, los ambientalistas y la sociedad. Durante el procesamiento de las pieles para convertirlas en cuero, estas se tratan con productos químicos de origen mineral o vegetal los cuales reticulan las fibras del colágeno para formar un material estable e imputrescible. En el proceso de curtido se lleva a cabo una serie de operaciones de reducción de tamaño, ajuste de espesor lo que da como resultado la generación de desechos proteínicos curtidos. Los desechos de pelo desechados son predominantemente vertidos en vertederos. Esto solo da como resultado un problema ambiental para otra zona ambiental.

Por lo tanto, se necesita el desarrollo de nuevas tecnologías para la utilización completa de los desechos de las curtidorías. Por otro lado, el recurtido es uno de los procesos unitarios en la fabricación del cuero que mejora la homogeneidad del cuero aumentando así el valor de corte del cuero final.

Los recurtientes usados actualmente se basan predominantemente en el producto de condensación de fenol (y sus derivados), urea y melamina con formaldehído (Covington, 2011). Sin embargo, el uso de formaldehído y la presencia del mismo en el cuero, incluso a un nivel de 50 ppm, se está convirtiendo en un gran motivo de preocupación para los fabricantes de cuero (Marsal et al., 2017). La conciencia del consumidor y las normas legales que obligan a las industrias químicas del cuero a buscar un agente recurtiente alternativo sin sustancias tóxicas.

Por lo tanto, la industria del cuero se enfrenta a un problema grave de residuos sólidos aunado al uso de agentes de recurtido a base de sustancias peligrosas en el cuero final, centran hoy en día a las investigaciones mundiales en el concepto de eliminación de residuos integrando al mismo tiempo la posibilidad de considerar un producto de desecho como materia prima secundaria en lugar de verterlo en un relleno sanitario. La valorización de residuos puede permitir la obtención de materiales sostenibles que se utilizarán en sustitución de recursos naturales finitos lo que promueve una economía circular.. Estos residuos curtidos son dispuestos en tiraderos ocasionando un impacto al medio ambiente. El presente trabajo aborda el diseño y desarrollo de un proceso sustentable para la recuperación y aprovechamiento de estos desechos para su posible aplicación como un producto de valor en el mismo proceso de fabricación del cuero durante la etapa de recurtido.

2.Marco teorico

Los desechos de cuero pueden recuperarse y procesarse a escala industrial para generar productos de valor agregado, que pueden surgir como una actividad comercial importante por sí mismos, al tiempo que eliminan las exigencias ambientales de la industria de procesamiento de cuero. Sundar y colaboradores [9] proporcionan una evaluación crítica de varias metodologías de gestión de residuos y la aplicación de productos recuperados(ver Figura 2). Las crecientes preocupaciones medioambientales plantean un nuevo desafío para los químicos del cuero, que exigen una investigación y un desarrollo renovados para facilitar el sustento de la industria tradicional. La generación de bioproductos industriales y el desarrollo de aplicaciones biomédicas para algunos de ellos garantizaría una mayor rentabilidad para la fabricación de cuero o conduciría al desarrollo de nuevos modelos económicos exclusivamente para el procesamiento de residuos[2].

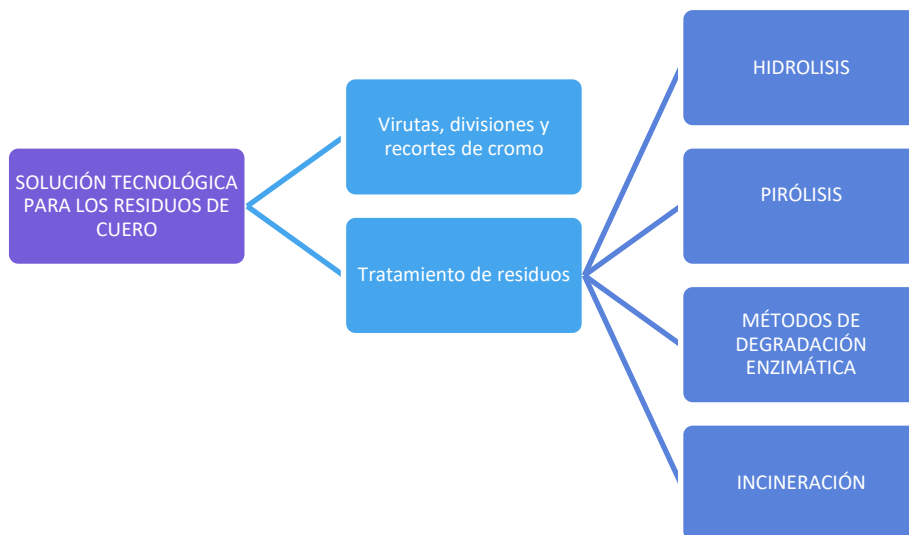


Figura 2.1. Soluciones tecnológicas propuestas para los residuos del cuero().

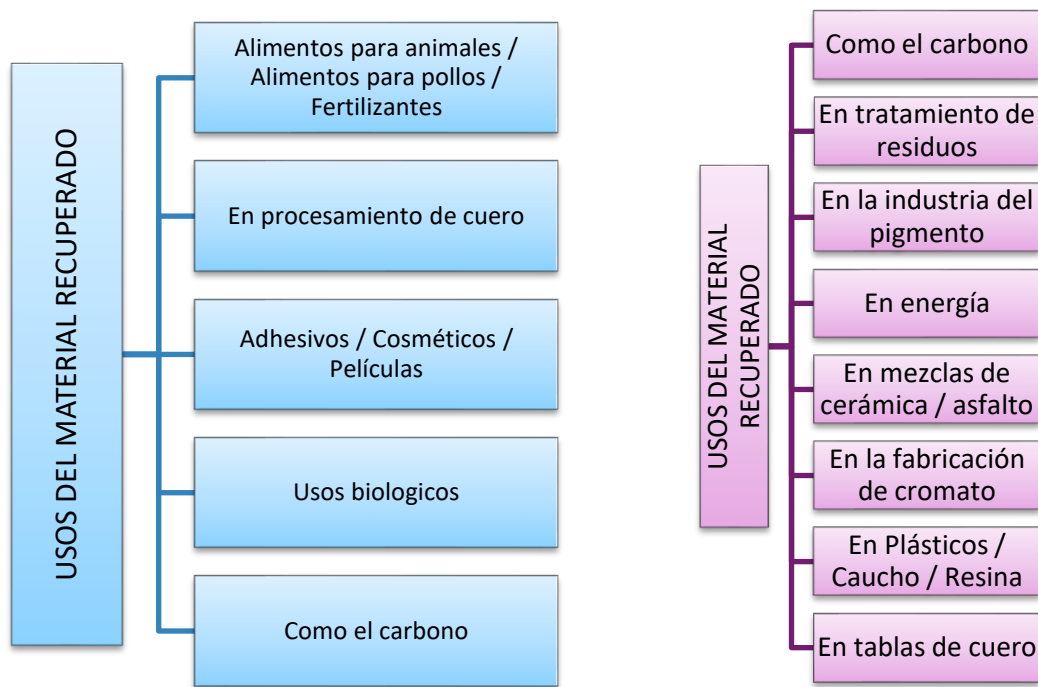


Figura 2.2 Principales usos dados al material sólido recuperado [9].

Los desechos de cuero pueden recuperarse aplicando una nueva tecnología limpia como oxicroqueo y procesarse a través del diseño de un proceso a escala industrial para generar productos de valor agregado.

2.1 Economía circular

El concepto de economía circular presenta una gran relevancia en la evolución de la economía global como una alternativa a la economía lineal que ha sido principalmente adoptada en el pasado. Ésta última, basada en el uso de recursos fósiles no renovables (petróleo, carbón y gas natural), consiste en un flujo lineal que implica la producción de bienes a partir de recursos vírgenes, su uso y la consecuente generación de desechos inutilizables. En contraste, la economía circular se ajusta al futuro manejo de los recursos globales ya que reduce la producción de materia prima optimizando sus rendimientos en la manufactura de productos más reutilizables y disminuyendo la generación de residuos, lográndose esto último también a través de su revalorización e implementación a nuevos procesos de producción (Liguori y Faraco, 2016; Garlapati et al., 2020).

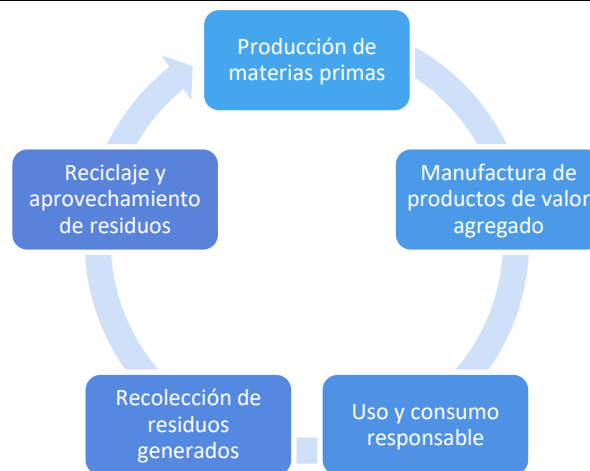


Figura 3. Modelo de economía circular

De manera paralela, las metodologías de intensificación de procesos se orientan al desarrollo de técnicas y equipos que logren mejoras substanciales en manufactura y procesamiento, reducciones en la relación tamaño de equipo/capacidad de producción, en el consumo de energía y en la producción de desperdicios, encontrando en estos puntos su convergencia con los objetivos de la economía circular (Avraamidou et al., 2019).

En este sentido, la producción sustentable de bioturboquina a partir de alcoholes obedece los cometidos de la economía circular pues permite aprovechar los desechos lignocelulósicos generados por la industria agrícola i) sin la necesidad de acudir a los recursos fósiles como material de partida, ii) otorgándole un uso a tales residuos en lugar de desperdiciarlos, iii) obteniendo una gama de productos de interés mediante su procesamiento y iv) dándole un nuevo uso a los residuos generados en el procesamiento de la biomasa (Garlapati et al., 2020).

El oxicraqueo es un proceso alternativo para la conversión de hidrocarburos en compuestos orgánicos oxigenados de menor peso molecular, el cual propone una vía de reacción en un medio acuoso con temperaturas bajas (170-230°C) y presiones intermedias (500-750 psi) (ver figura 1) [10]. Previamente se ha estudiado la reacción de oxicraqueo en hidrocarburos pesados como asfáltenos, arenas bituminosas y coque de petróleo, Nashat [11] analizó el proceso de oxicraqueo mostrando una equivalencia con la hidrólisis alcalina, basado en este hecho se puede considerar este proceso para la conversión de los desechos del cuero en un producto de valor. Además se ha reportado que el proceso de oxicraqueo, se ha propuesto para la recuperación de metales, lo que contribuye en gran medida a la solución de la recuperación de cromo [11]

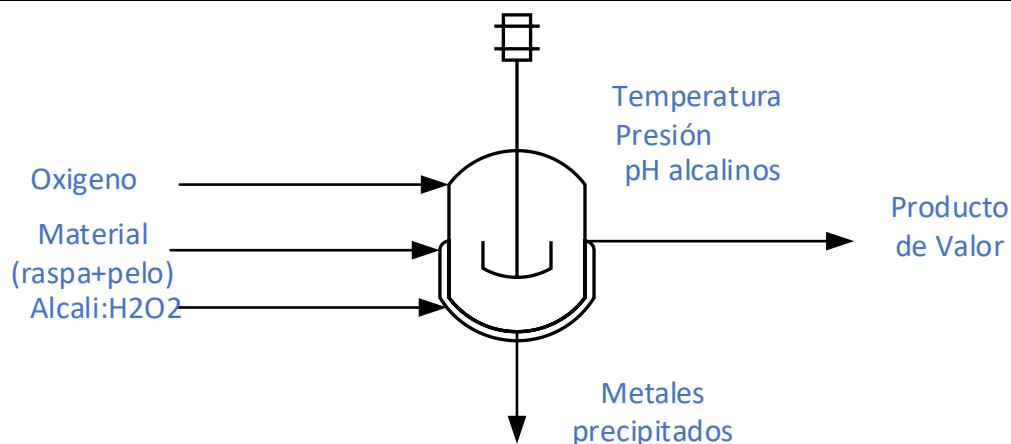


Figura 2.4. Proceso de oxicroqueo propuesto para raspa y Pelo [12].

El diseño de procesos da como resultado un conjunto de tareas que incluye el análisis y síntesis de la concepción, la construcción y el arranque de un proceso en estudio. Los equipos dentro del proceso, llamados objetos tecnológicos, forman parte de un grupo de tareas que se denominan acciones tecnológicas, las cuales no se dan de forma aislada, sino que se concentran en operaciones y procesos.

Los procesos de separación y reacción son objetos tecnológicos. Como tales, se puede decir que son de las acciones más importantes y complejas de la industria química. A través de ellos se obtiene la separación y transformación de la materia, respectivamente, teniendo un impacto significativo en el costo anual total de la planta. Dentro del estudio el uso de una simulación permite obtener el comportamiento de un sistema complejo a diferentes casos o situaciones que resultan difíciles de observar en la realidad y así investigar los detalles de su construcción a un tiempo razonable, sin riesgo y a bajo costo.

La tendencia de la industria química hacia un desarrollo sostenible involucra que se deben producir bienes y servicios de calidad con la menor utilización de materias primas y energía, y disminuyendo la emisión de gases contaminantes a la atmósfera.

3. Antecedentes

La industria de curtido de pieles en México ha crecido progresivamente en estos últimos años en la León gto, en donde está más enfocada la producción de cuero para zapato y automotriz. El cuero es la materia prima utilizada en la elaboración de distintos productos como suelas, calzado, prendas de vestir, carteras, billeteras, revestimiento para autos y muebles, entre otros; caracterizado por su alta resistencia y reconocimiento (Gordillo y Toledo, 2013). El proceso de curtido es el proceso mediante el cual se convierte las pieles de los animales bovinos en cuero, se lleva a cabo en varias etapas: ribera, curtición, recurtición y acabado (CIATEC, 2008). Actualmente, este proceso sigue generando problemas ambientales para las empresas de la región de León gto, por el consumo excesivo de agua, generación de residuos líquidos con presencia de sulfuros, sales de cromo, elevados niveles de DQO, DBO y sólidos suspendidos que son descargados en muchos casos sin previo tratamiento al sistema de alcantarillado (Gordillo y Toledo, 2013). Por otro lado, los residuos sólidos como el pelo, descarnado, carnaza, cebo, viruta y polvo de pulida ocupan un porcentaje de generación considerable, representa el 60% del peso inicial sobre pieles procesadas. Los residuos sólidos y semisólidos no reciben una adecuada gestión y son dispuestos en el relleno sanitario autorizado por el municipio. El residuo de raspa y pelo sólido obtenido de la etapa de raspado y apelambrado respectivamente representa el 16% de generación total de residuos sólidos en el proceso de curtido CIATEC (2008), generando aproximadamente 4.26 kg del residuo (raspa+pelo)/pieza de piel procesada.

En la etapa del pelambre se genera pelo sólido proveniente de la depilación química de las pieles, por lo general se obtiene 1 kg de pelo por piel depilada en un proceso con recuperación de pelo (Guzmán y Luján, 2010).

El residuo pelo es un subproducto que está constituido casi al 100% por la proteína más abundante en el planeta, es decir, la queratina. Este residuo en muchos casos es incinerado o biodegradado en vertederos municipales sin previo tratamiento, generando un agotamiento en la vida útil de los mismos (Emmer y Campo, 2014).

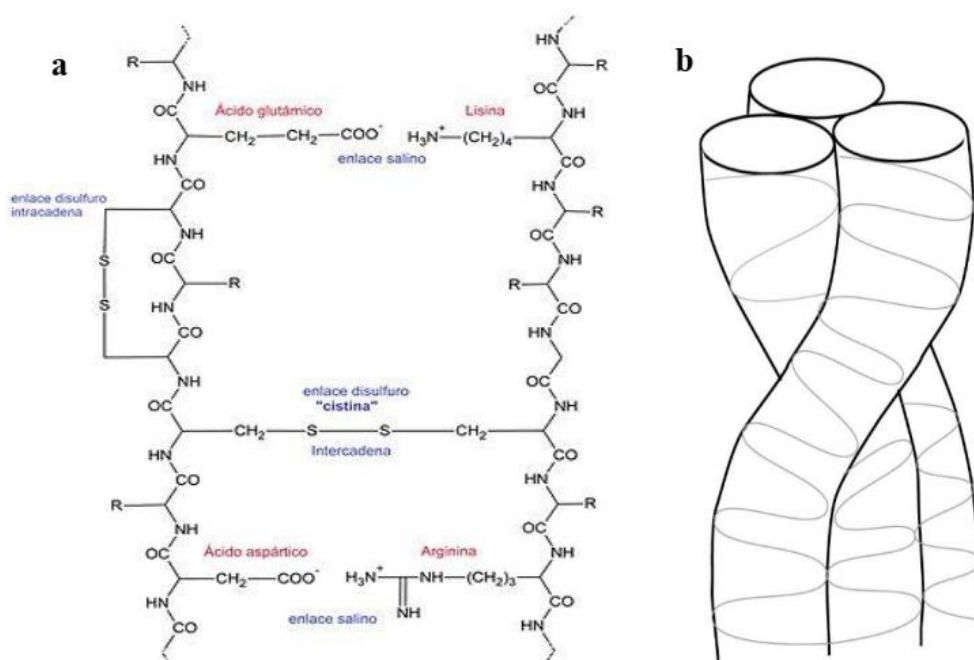


Figura 3.1 a) Algunas interacciones intermoleculares de queratina, b) tres α -helices estabilizadas por puentes de disulfuro (Gacen,1964).

Tabla 3.1. Residuos Sólidos del proceso de curtido (CIATEC,2008)

Residuo	Cantidad kg/cuero	Porcentaje
Descarne	5.67	22.68
Carnaza y recorte en cal	5.10	20.4
Pelo	2.26	9.04
Raspa	0.71	2.84
Recortes de piel salada	0.44	1.76
Recortes en Azul	0.54	2.16
Desorille de cuero en costra	0.34	1.36
Polvo de pulida	0.043	0.172

Según Cantera (2009), los residuos de curtiembre pueden tener tres vías de disposición: descarga en rellenos sanitarios cumpliendo con la legislación respecto a límites de lixiviabilidad, venta del residuo como material de desecho, y por último, valorización del residuo para generar materias primas y/o productos para mercados nuevos y/o existentes. Esta última estrategia de disposición se enmarca en nuevos enfoques de gestión de residuos, como producción más limpia, economía sostenible y economía circular, entre otros.

El hidrolizado de queratina está siendo aplicado en la ingeniería de tejidos como matriz para el crecimiento celular (Reichl, 2009) y como andamios para injerto óseo (Hamasaki et al., 2008). La industria cosmética utiliza hidrolizado de queratina como aditivo en aceites, champús, acondicionador y otros productos para el cabello (Barba et al., 2008). Los hidrolizados se usan para producir polímeros

biodegradables (Vasconcelos et al., 2008; Barone, 2007) y se aplican en la etapa de recurtido durante el procesamiento del cuero (Costa et al., 2011). Otra aplicación importante en el campo de la agricultura es como fertilizante orgánico foliar (Vega, 2014). Este tipo de fertilizante es un nutriente orgánico de rápida absorción por las plantas que proporciona una equilibrada y óptima relación entre péptidos de cadena corta, péptidos de cadena larga y aminoácidos. Actúa como bioactivador entre las sustancias que intervienen en numerosas reacciones metabólicas relacionadas con los procesos de germinación, crecimiento vegetativo y desarrollo del fruto (Agroquímicos, 2016). En el caso de la fertilización de cultivos de maíz, el requerimiento de nutrientes por tonelada de grano es de aproximadamente: 22 kg N /ha; 8.2 kg P/ha; 23 kg K/ha; 6.3 kg Ca /ha; 3.5 kg Mg/ha; 2.5 kg S/ha; 0.15 kg Fe/ha; 0.11 kg Mn/ha; 0.056 kg Zn/ha; 0.018 kg Cu/ha; 0.025 kg B/ha (Gaspar y Tejerina, 2007). Este tipo de nutrientes pueden ser aportados a través de la aplicación de fertilizantes orgánicos enriquecidos con minerales.

4. Objetivos

4.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar un proceso sustentable para el aprovechamiento del residuo raspa y pelo para la obtención de un recurtiente de valor en la industria curtidora.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Caracterizar la materia prima raspa y pelo para determinar las propiedades físicas y químicas.
2. Realizar un diseño de experimentos para obtener las condiciones óptimas de reacción del proceso.
3. Escalar el proceso para llevar a cabo pruebas experimentales nivel piloto.
4. Diseñar un proceso a nivel simulación para obtener los balances de masa y energía requeridas en el proceso.
5. Evaluar técnica, económica y ambientalmente el proceso diseñado para obtener la rentabilidad.

5. Metodología

5.1 Caracterización de materia prima

Se utilizó el método I.U.C/8, SLC. 8: 1996 [18], Método 8 BS 1309 [19] y DIN 53 309 [20]. El fundamento del método consiste en determinar el óxido de cromo en las cenizas del cuero por oxidación con ácido perclórico y titulación iodométrico del cromo hexavalente.

El método a seguir es el siguiente:

- a) Pesar entre 1 ± 0.1 g de cuero en crisoles de porcelana.
- b) Poner a calcinar el cuero en el crisol en un mechero de bunsen, en campana
- c) de extracción hasta que deje de desprender humos blancos.
- d) Pasar las cápsulas a la mufla a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 h.
- e) Enfriar las cápsulas en el desecador por 20 min.
- f) Pasar las cenizas de la cápsula a un matraz Erlenmeyer de 500 ml.
- g) Adicionar 10 ml de ácido perclórico y 5 ml de ácido sulfúrico.
- h) Colocar en el mechero bunsen a flama baja hasta observar la oxidación de cromo, por el cambio de color a naranja-roja con presencia de humos blancos y retirar para dejar enfriar.
- i) Adicionar 200 ml de agua, perlas de ebullición y poner a hervir en el mechero.
- j) Precaución tiende a proyectarse el contenido del matraz.
- k) Retirar del mechero y dejar enfriar a temperatura ambiente.
- l) Adicionar 20 ml de yoduro de potasio al 10 % y mantener en la obscuridad.
- m) Valorar con tiosulfato de sodio 0.1 N y usar indicador de almidón al 1%.
- n) Registrar el volumen hasta el cambio de vire de azul-negro a incoloro.
- o) Valorar el tiosulfato con yoduro de potasio y yodato de potasio para conocer su normalidad (b) y registrar el volumen de tiosulfato consumido (c).

Cálculos:

$$\text{porcentaje de óxido de cromo} = \frac{\text{Normalidad del tiosulfato}(c) * m, l \text{ gastados } (b) * 0.02533}{\text{Peso de cuero } (a)} * 100$$

5.1.1 Determinación de la humedad Determinación de material volátil (humedad, etc), con el Método I.U.C /5 SLC 3: 1966 [21]. Método 3 BS 1309: 1974 [22] y DIN 53 304 [23].

Procedimiento:

- a) Poner a peso constante cápsulas de porcelana por triplicado para cada muestra.
- b) Pesar cada cápsula. Registrar peso(a) y tarar.
- c) Pesar aproximadamente 3 g de raspa (b)
- d) Secar en estufa a 102 ± 2 °C por 5 horas
- e) Dejar enfriar en desecador por 30 min.
- f) Pesar cápsula con muestra
- g) Repetir desde el secado hasta que la muestra no pierda más del 0.1 % de la masa de la muestra. Registrar peso (c).

Cálculos

$$\text{Humedad} = \frac{\text{Peso cápsula con muestra seca (c)} - \text{peso de cápsula vacía (a)}}{\text{Peso de raspa (b)}} * 100 \quad (5.1)$$

5.2 Metodología de experimentación

Se obtuvieron residuos sólidos de la curtiduría. Los residuos se lavaron para eliminar las impurezas. Los residuos sólidos lavados se remojaron en agua hasta que alcanzaran un contenido de humedad aproximadamente de 65% p/p y se utilizaron como materia prima para la preparación de un recurtiente. El ácido sulfúrico, el hidróxido de sodio y el peróxido de hidrógeno. Se utilizaron como productos químicos de grado analítico para la parte de análisis y los productos químicos utilizados para ensayos a escala piloto se utilizaron de grado comercial.

5.2.1 Hidrólisis de residuos sólidos: optimización del proceso

Los residuos sólidos rehidratados se pretrataron con ácido o álcali o peróxido de hidrógeno alcalino antes del proceso de hidrólisis térmica. En el proceso de pretratamiento, los residuos sólidos se cortaron en trozos más pequeños y se remojaron en agua que contendrá cualquiera de los agentes de pretratamiento durante 6 h, donde la relación de residuos sólidos (peso seco) a agua se tomará 1:10. Los residuos sólidos pretratados

se hidrolizaron a 100°C durante 5 h. La metodología experimental detallada se muestra en la tabla 1. La cantidad de productos químicos ofrecidos en el proceso de hidrólisis se basó en el peso seco de los residuos sólidos.

El diseño de experimentos lo desarrolló con base al modelo Box-Behnken con 3 factores y un punto al centro. Este modelo se caracteriza por tener menos puntos de diseño que los diseños centrales compuestos, por esta razón resulta un diseño menos costo al ejecutarlo y tienen el mismo número de factores. Como parámetro fijo tuvimos el tiempo de hidrolisis que fue de 5 h para lograr una cinética confiable, las concentraciones de los reactivos químicos, se eligieron en base a la revisión bibliográfica, en ese rango se ha obtenido extracciones altas de cromo. Las variables y los niveles que se utilizaron se desglosan en la tabla.

Tabla 5.1 variables del Diseño de experimentos

Variable	Nivel				
	bajo		Medio		Alto
	-1		0		1
Tratamiento ácido: RS:H ₂ SO ₄ (peso en gramos)	100:1	100:2.5	100:5	100:7.5	100:10
Tratamiento ácido: RS:NaOH (peso en gramos)	100:1	100:2.5	100:5	100:7.5	100:10
Tratamiento alcalino- H ₂ O ₂ RS:X:H ₂ O ₂ (peso en gramos)	100:X:2.5	100:X:5.0	100:X:7.5	100:X:10	100:X:15

*X-cantidad de álcali optimizada.

Se realizaron los experimentos que arrojó el diseño de experimentos, la variable de salida fue el grado de hidrolisis.

La eficiencia de hidrólisis o el grado de hidrólisis se calculará según la Ec. (1). Todos los experimentos se realizarán por triplicado y se comparó un valor medio del grado de hidrólisis con el fin de optimizar las condiciones del proceso para una hidrólisis eficaz.

$$GH(\%) = \frac{PIRS - PRSS}{PIRS} * 100 \tag{5.2}$$

donde GH-Grado de hidrólisis, PIRS-Peso inicial de los residuos sólidos, PRSS-Peso de los residuos sólidos solubles (después de la hidrólisis).

Los datos se ingresaron al programa que está diseñado para hacer un análisis estadístico de datos utilizando gráficos que expliquen su distribución, intervalos de confianza, análisis de regresión, entre otras herramientas. El análisis de datos nos dio las condiciones óptimas con las cuáles se obtuvo el máximo porcentaje de extracción de cromo, analizando el comportamiento por medio de una superficie de respuesta.

5.2.1.1 Hidrólisis de residuos sólidos: oxicroqueo.

La comparación de los resultados se realizaron las hidrolisis a partir del parámetro óptimo de hidrolisis con ácido, base, agua oxigenada.

La incorporación de oxígeno a la reacción incrementa el grado de hidrolisis permitiendo la disminución de los reactivos para lograr resultados similares.

Tabla 5.2 Diseño de experimentos para proceso oxicroqueo.

Prueba de Oxicroqueo	Temperatura (°C)	Presión (psia)
Prueba 1	200	250
Prueba 2	215	250
Prueba 3	230	250

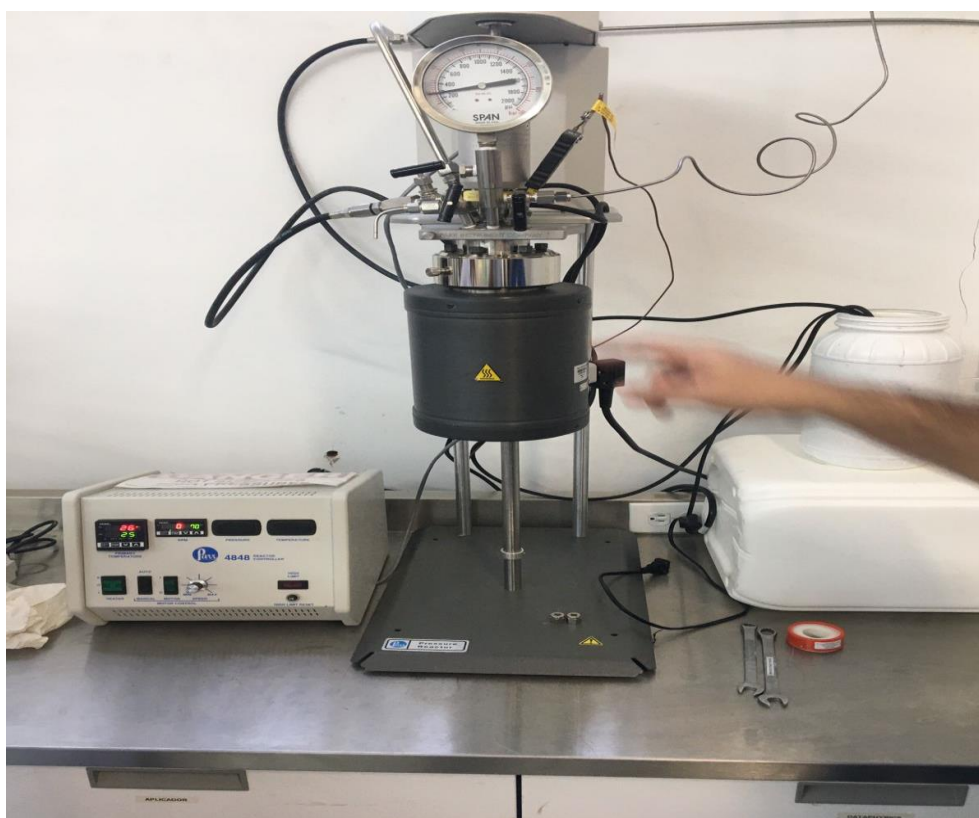


Figura 5.1 Reactor de oxicroqueo para pruebas a alta presión y temperatura.

5.2.2 Desarrollo de un agente curtiente a partir de residuos sólidos - prueba piloto.

Se remojaron 100 kg de compuestos sólidos (raspa(50kg) y pelo(50kg)) rehidratados (humedad 65% p/p) en 300 l de agua que contendrá 2.6 kg de hidróxido de sodio y 3.5 kg de peróxido de hidrógeno. Enseguida, la mezcla se agitó mecánicamente durante 6 h. Los residuos sólidos se hidrolizaron a una temperatura de 100 °C durante 5 h. La muestra hidrolizada se enfrió y se centrifugó para eliminar los materiales insolubles. El pH del sobrenadante se ajustó a 8.5 usando ácido orgánico y luego se sometió a un proceso de secado por pulverización (temperatura de entrada: 140 ° C y temperatura de salida: 90 ° C). El producto secado por pulverización se utilizó como agente recurtiente en el procesamiento del cuero. Los senderos a escala piloto se replicarán cinco veces y se analizará la eficiencia del producto en el procesamiento del cuero.

5.2.3 Medición del tamaño de partícula y del punto isoeléctrico

Se utilizó el instrumento Zetasizer nano ZS para medir el diámetro hidrodinámico (tamaño de partícula) del producto desarrollado y se usó el mismo instrumento para medir el punto isoeléctrico donde se pudo medir el potencial zeta de la muestra a diferentes pH. El pH al cual la potencial zeta se vuelva cero se tomará como punto isoeléctrico.

5.2.4 FTIR

Los grupos funcionales del producto desarrollado se analizó mediante la técnica de espectroscopia FTIR. El espectro de FTIR se registrará en la región de 4000–400 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro PerkinElmer donde se utilizará KBr como estándar. El espectro se obtuvo en un modo de transmisión con una resolución de 4 cm^{-1} .

5.2.5 Comparación del recurtiente desarrollado y comercial en el proceso de RTE

Se llevó a cabo cuatro ensayos diferentes del proceso en Húmedo, con el fin de estudiar el efecto único del recurtiente desarrollado sobre el cuero y comparar el mismo con un recurtiente proteínico (polipéptido) comercial mezclado con un agente curtiente a base de condensado de fenol. Se neutralizó convencionalmente (pH: 5.2) un lado de cueros en Wet Blue que tuvo un espesor de aproximadamente 1.1 mm cortados a lo largo de la espina dorsal. Partes del cuero se tratará con un porcentaje diferente, es decir, 2, 4, 8, 16% p/p de agente de recurtido comercial y las mitades de la derecha correspondientes se tratarán con un agente de recurtido desarrollado. La formulación detallada del proceso se muestra en la Tabla 1. Los cueros tratados con un agente de recurtido comercial y desarrollado se someterán a la medición de las características de resistencia mecánica.

5.2.6 Análisis del rendimiento del recurtiente desarrollado en la fabricación de cueros

Para evaluar los efectos del recurtiente desarrollado en la fabricación de cueros, se cortarán 10 cueros wet-blue con un grosor de 1.1-1.2 mm a lo largo de la columna vertebral. Las mitades izquierda y derecha se

agruparán por separado y se anotarán sus pesos. Las mitades izquierdas se tratarán con una combinación de diferentes agentes de recurtido comerciales (control), mientras que las mitades derechas se tratarán con una combinación de agentes de recurtido comercial y desarrollado (experimento). La Formulación detallada del proceso se da en la Tabla 2.

Tabla 5.3. Formulación para comparación de un recurtiente comercial y el que se desarrollara en el proceso RTE.

Materia prima cuero en wet-blue (1.1 mm de grosor)			
Lavado			
Agua	100%	20min, drenar	
Neutralizado			
Agua	100%		
Neutralizante ()	1%	60min, pH 5.2 Drenar/Lavar	
Recurtido		Recurtido	
Agua		Agua	100%
Recurtiente(proteinico) Polipéptido comercial mezclado con un agente curtiente a base de condensado de fenol	X% (X=2,4,8,16%) 60min	Recurtiente desarrollado	Y% (Y=2,4,8,16%) 60min
Engrase			
Agua	10%	Agua	10%
Sintético	6% 2x30min+30min	Sintético	6% 2x30min+30min
Fijado			
Acido Fórmico	1% 30min	Acido Fórmico	1% 30min
Acido Fórmico	1% 30min	Acido Fórmico	1% 30min
Control pH 3.5-3.7			

Tabla5.4. Formulación de proceso para la fabricación de cuero.

Proceso/químicos	%	Tiempo	Observaciones
Lavado			
Agua	100	20min	Drenar
Neutralizado			
Agua	100		
Neutralizante marca	100	60min	pH 5.2, drenar y lavar
RTE			
Agua	100		

Acrílico	2	20min	
Recurtiente (X o Y)	8	45min	
Fenólico	3		
syntan	2	30min	
Colorante Acido (azul)	2	45min	Revisar atravesado
Aceite sintético	4		
Aceite Semisintético	4	60min	
Fijado			
Acido Fórmico	1%	30min	
Acido Fórmico	1%	30min	Agotamiento
			Secado de cuero en costra.

X: polipéptido comercial mezclado con un agente curtiente a base de condensado de fenol.

Y: Recurtiente desarrollado.

5.2.7 Análisis de las características de resistencia mecánica y propiedades organolépticas.

Las muestras de cuero que se obtendrán de los diferentes ensayos de curtido a realizar se someterán a diversas mediciones de las características de resistencia mecánica. Se obtendrán muestras para medición de tensión (IUP 6, 2000), resistencia al desgarro (IUP 8, 2000), carga de grieta de grano (IUP 12, 2002) y distensión según el procedimiento estándar (IUP 2, 2000) seguido de un acondicionamiento durante 24 h. a 25°C y 65% de HR (IUP 1 y IUP 3, 2002). Las propiedades organolépticas tales como plenitud, redondez, firmeza de flor, suavidad e intensidad de color de los cueros de control y experimentales se evaluarán a mano y con un examen visual de una persona con experiencia en el campo de la fabricación de cuero. Cada propiedad organoléptica se calificará en una escala del 1 al 10, donde un punto más alto indicará mejor las propiedades.

5.2.8 Calculo de costos de escalamiento de la planta

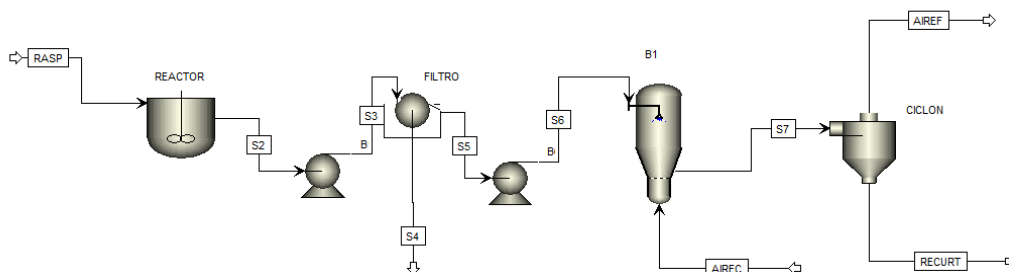


Figura 5.2 Proceso para la obtención de recurtiente formulado a escala industrial.

5.3 Costo total anual

Para **calcular** el costo total anual se estimaron los costos capitales y de operación, según la Ecuación 3.1:

$$TAC = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n C_{TM_i}}{t_{ri}} + \sum_{j=1}^m C_{ut_j}}{F_k} \quad (5.3)$$

donde:

t_{ri} : tiempo de retorno de la inversión

C_{ut_j} : costo del servicio/insumo j

F_k : flujo del producto k

n : número de unidades de proceso

m : número de servicios/insumos

k : etanol, bioturbosina

Para calcular los costos capitales, se utilizó el método propuesto por Guthrie (1969) y detallado por Turton et al. (2012).

El costo base se estimó con la Ecuación 3.2:

$$\log_{10} C_p^o = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 [\log_{10} A]^2 \quad (5.4)$$

donde:

C_p^o : costo base del equipo

K : parámetro para estimar costo base, proporcionado por Turton et al. (2012)

A : dimensión característica del equipo (área, volumen, diámetro)

El factor de corrección por presión para recipientes (reactores y columnas) se estimó con la Ecuación 3.3:

$$F_p = \frac{\frac{(P + 1)D}{2[850 - 0.6(P + 1)]} + 0.00315}{0.0063}$$

(5.5)

El factor de corrección por presión para intercambiadores de calor y bombas se estimó con la Ecuación 3.4:

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 [\log_{10} P]^2$$

(5.6)

donde:

F_p : factor de corrección por presión

C : parámetro para estimar factor de corrección por presión, proporcionado por Turton et al. (2012)

P : presión de operación, en barg

D : diámetro del equipo, en m

Para el diseño de los equipos, se consideró acero inoxidable como material de construcción. Para éste, el factor de corrección por material se especifica en la Tabla 3.1:

Tabla 5.4. Factor de corrección por material (Turton et al., 2012)

Equipo	F_m
Reactor	4
Columnas	3.1
Intercambiadores de calor	1.8
Bombas	2.3

El factor de corrección por año se calculó con el índice de costos de planta (CEPCI), tomando como base el año 2001, mediante la Ecuación 3.5:

$$UF = \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} \quad (5.7)$$

donde:

$$CEPCI_{2019} = 607.5 \text{ (Chemical Engineering, 2020)}$$

$$CEPCI_{2001} = 394 \text{ (Turton et al., 2012)}$$

El costo de módulo desnudo se estimó con la Ecuación 3.6:

$$C_{BM} = C_p^o (B_1 + B_2 F_m F_p) \quad (5.8)$$

donde:

$$B_1, B_2: \text{ parámetro para estimar factor de módulo desnudo (Turton et al., 2012)}$$

El costo total del módulo se estimó como aplicando un factor de contingencia de 1.18 (Turton et al., 2012), según la Ecuación 3.7:

$$C_{TM_i} = 1.18 C_{BM_i} \quad (5.10)$$

donde:

$$C_{TM,i}: \text{ costo total del módulo } i$$

El método de Guthrie (1969) se resume en el diagrama de flujo de la Figura 3.7.

Los costos operativos se calcularon tomando en cuenta los costos de los servicios de calentamiento y enfriamiento, la electricidad y los insumos. Estos se detallan en la Tabla 3.2:

Tabla 5.5 Costos operativos

Servicio/Insumo	Costo unitario	Referencia
Vapor de media presión	\$0.039/kg	Towler y Sinnott (2012)
Agua de enfriamiento	\$0.135/ton	Ulrich y Vasudevan (2006)
Electricidad	\$0.0681/kWh	EIA (2020)
Agua de proceso	\$1.19/ton	Statista (2020)
Ácido sulfúrico	\$117.80/ton	Argus (2020)
Hidróxido de sodio	\$117.80/ton	Argus (2020)
Peróxido de Hidrogeno	\$117.80/ton	Argus (2020)

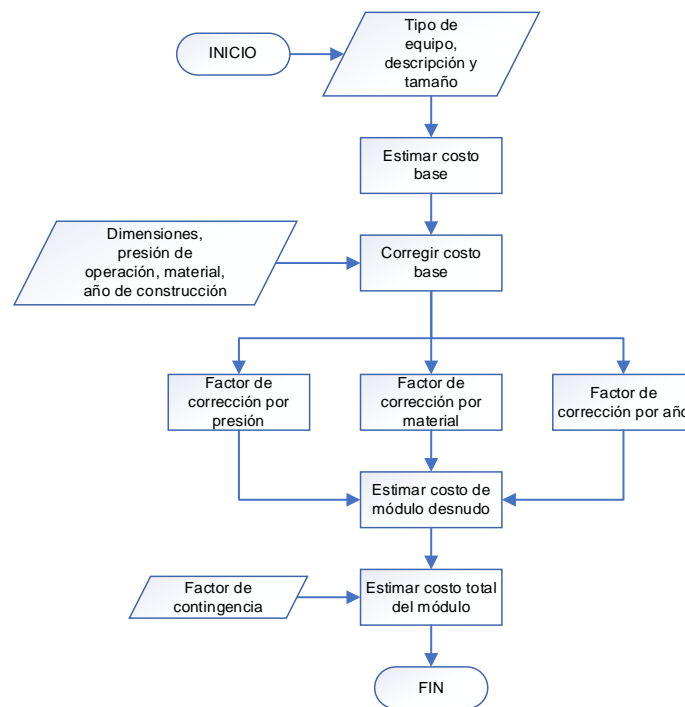


Figura 5.3. Algoritmo de cálculo de costos capitales por el método de Guthrie (1969)

Chen (2015) proporciona un algoritmo para el cálculo del consumo de vapor en este pretratamiento. Los balances de energía se describen a continuación.

- Energía para calentar

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = m_{total} (1 - \omega) c_1 (T_1 - T_0) \tag{5.11}$$

- Energía para calentar el agua

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_1 - T_0) = m_{total} \omega c_2 (T_1 - T_0) \quad (5.12)$$

- Energía de presión de mantenimiento

$$Q_3 = c_2 m_3 (T - T_1) + m_3 r \quad (5.13)$$

$$m_3 = \frac{PVM_w}{1000RT_1} \quad (5.14)$$

- Radiación del reactor

$$Q_4 = \frac{\epsilon c_0 \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 A t}{1000} \quad (5.15)$$

- Energía para calentar el tanque

$$Q_5 = m_4 c_3 (T_1 - T_0) \quad (5.16)$$

- Energía total

$$Q_{total} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (5.17)$$

- Consumo de vapor

$$m_{vap} = \frac{Q_{total}}{m_{total}(1-\omega)} \quad (5.18)$$

Donde:

A = área superficial del reactor (m^2)

c_0 = coeficiente de radiación de cuerpo negro (W/m^2K^4)

c_1 = capacidad calorífica del residuo (kJ/kgK)

c_2 = capacidad calorífica del agua (kJ/kgK)

c_3 = capacidad calorífica del material del tanque (kJ/kgK)

m_1 = masa de raspa y pelo secos (kg)

m_2 = masa de agua en material húmedo (kg)

m_3 = consumo de vapor para mantenimiento de presión (kg)

m_4 = masa del tanque (kg)

m_{total} = masa húmeda (kg)

M_w = masa molar del agua (kg/kmol)

P = presión de mantenimiento (Pa)

r = calor latente del vapor a la temperatura de saturación (kJ/kg)

t = tiempo de residencia (s)

T_0 = temperatura inicial de biomasa (K)

T_1 = temperatura final de biomasa (K)

T = temperatura del vapor saturado (K)

V = volumen del tanque (m³)

ε = emisividad del tanque

ω = humedad de la biomasa

Se utilizaron los siguientes datos de la literatura:

Capacidad calorífica (raspa)	0.46 kJ/kgK	(Shrivastav y Hussain, 2013)
Capacidad calorífica (pelo bovino)	1.03 kJ/kgK	(Mafe et al., 2015)
Capacidad calorífica (agua)	4.2 kJ/kgK	(Mafe et al., 2015)
Capacidad calorífica (acero inoxidable)	0.46 kJ/kgK	(Chen, 2015)
Humedad (raspa)	50%	(Lois-Correa et al., 2010)
Humedad (pelo)	20%	(Shinners et al., 2007)
Coefficiente de radiación de cuerpo negro	5.67 W/m ² K ⁴	(Chen, 2015)
Emisividad del acero inoxidable	0.60	(Chen, 2015)

6. Resultados 6.1 Preparación de las muestras

Las muestras de pelo y raspa fueron proporcionadas por una empresa local, en el parque industrial piel en la ciudad de León gto. Se lavaron y acondicionaron para tener una materia prima más uniforme y tener las menores variaciones en el proceso. Se molieron en un molino de mandubulas a 4000 revoluciones/min para dejar una consistencia uniforme como se muestra en la figura 6.1.



Figura 6.1 Preparación de materia.

6.2 Hidrólisis de residuos sólidos: optimización del proceso

Acorde a los resultados preliminares los residuos sólidos rehidratados (humedad: 65% p/p) contienen 26% p/p de colágeno (tipo 1) y 8% p/p de queratina (pelo) (John Sundar et al., 2011). La estructura/composición de aminoácidos del colágeno y la queratina son completamente diferentes entre sí. Mientras el colágeno tipo 1, tiene tres cadenas polipeptídicas se retuercen en una estructura helicoidal en espiral a la derecha y el peso molecular del colágeno tipo 1 es de 300 kDa (Shoulders y Raines, 2009), la queratina exhibe una estructura de hélice y el peso molecular varía de 44 a 66 kDa (Feughelman, 1997). El colágeno se estabiliza predominantemente mediante interacciones no covalentes y se conjuga con polisacárido, mientras que la queratina se estabiliza a través de un enlace disulfuro/interacción hidrófoba y se pigmenta con melanina. Por tanto, el colágeno y la queratina pueden requerir diferentes condiciones para la hidrólisis. Para optimizar la condición de hidrólisis, se emplearán tres métodos de pretratamiento diferentes y se estudiará su efecto sobre la eficiencia de la hidrólisis.



Figura. 6.2. Hidrolizados de materia prima.



Figura 6.3. Recurtiente desarrollado.

La eficacia de la hidrólisis de diferentes experimentos se da en la Tabla 3. Es evidente a partir de la Tabla 3 que el tratamiento con ácido no es eficaz para hidrolizar completamente los recortes crudos y la eficacia máxima es de aproximadamente el 67%. Puede deberse a la alta resistividad de la queratina frente al tratamiento con ácido (la estructura altamente compuesta y la presencia de una capa escamosa). La eficacia de la hidrólisis mejoró considerablemente cuando el sulfúrico se reemplazó con hidróxido de sodio y el máximo.

Tabla 6.1 Hidrólisis de raspa y pelo: optimización de procesos.

Hidrolisis Acida		Hidrolisis alcalina		Hidrolisis optimizada Alkali-H ₂ O ₂	
Muestra ID	GH(%)	Muestra ID	GH(%)	Muestra ID	GH(%)
HAC ₁	43±1	HA ₁	65±1	HAH _{2.5}	82±1
HAC _{2.5}	48±1	HA _{2.5}	72±2	HAH _{5.0}	88±1
HAC _{5.0}	53±2	HA _{5.0}	75±1	HAH _{7.5}	91±1
HAC _{7.5}	65±1	HA _{7.5}	81±1	HAH ₁₀	97±2
HAC ₁₀	67±1	HA ₁₀	82±1	HAH ₁₅	97±1

la eficiencia es de aproximadamente 82% para hidróxido de sodio al 10%. También es evidente a partir de la Tabla 7.1 que la eficacia de hidrólisis del hidróxido de sodio al 7.5% (AH_{7.5}) es similar a la del hidróxido de sodio al 10% (AH₁₀). Por lo tanto, en experimentos adicionales tanto de hidrolisis con agua oxigenada y oxicroqueo se mantuvo constante hidróxido de sodio al 7.5% y el peróxido de hidrógeno varió de 2.5 a 15% p/p. Se pudo ver en la Tabla 3 que la adición de peróxido de hidrógeno mejora la eficiencia de la hidrólisis y su máximo del 97% para peróxido de hidrógeno al 10%. No se observó ninguna mejora cuando aumentó más

del 10%. Por lo tanto, el pretratamiento de los recortes crudos con 7.5% de hidróxido de sodio y 10% de peróxido de hidrógeno es un método óptimo para una hidrólisis eficaz.

6.3 Obtención del Recurtiente a partir del proceso de oxicraqueo

Tomando como base las menores cantidades puesta en la hidrolisis del proceso oxidativo con agua oxigenada HAH2.5 se tomaron como base para realizar el proceso de oxicraqueo, esto con el fin de observar una diferencia a las condiciones trabajadas normalmente en la aplicación del proceso.

La tabla 7.4 muestra el comportamiento de las pruebas realizadas bajo las mismas condiciones del proceso con agua oxigenada y hidróxido de sodio a condiciones normales de operación. Se observa en esta grafica una fuerte hidrolisis del material, alcanzando conversiones altas de hidrolizado de 99% de conversión, lo que supone una fuerte poder de conversión de la técnica, comparando las conversiones a mayor temperatura. La adición de oxígeno el incremento de temperatura favorecen una mayor conversión, por lo que la temperatura y las presiones del sistema ayudan a incrementar la eficiencia de la hidrolisis,

Tabla 6.2 Resultados de avance de proceso de oxicraqueo a diferentes temperaturas.

Tiempo (min)	Temperatura °C				
	200	±	215	±	230
0	0		0		0
15	18.6	3	21.6	8	35.1
30	45.8	5	57.8	5	64.1
60	62.6	3	70.8	7	96.1
90	80.1	4	94.9	5	99.1

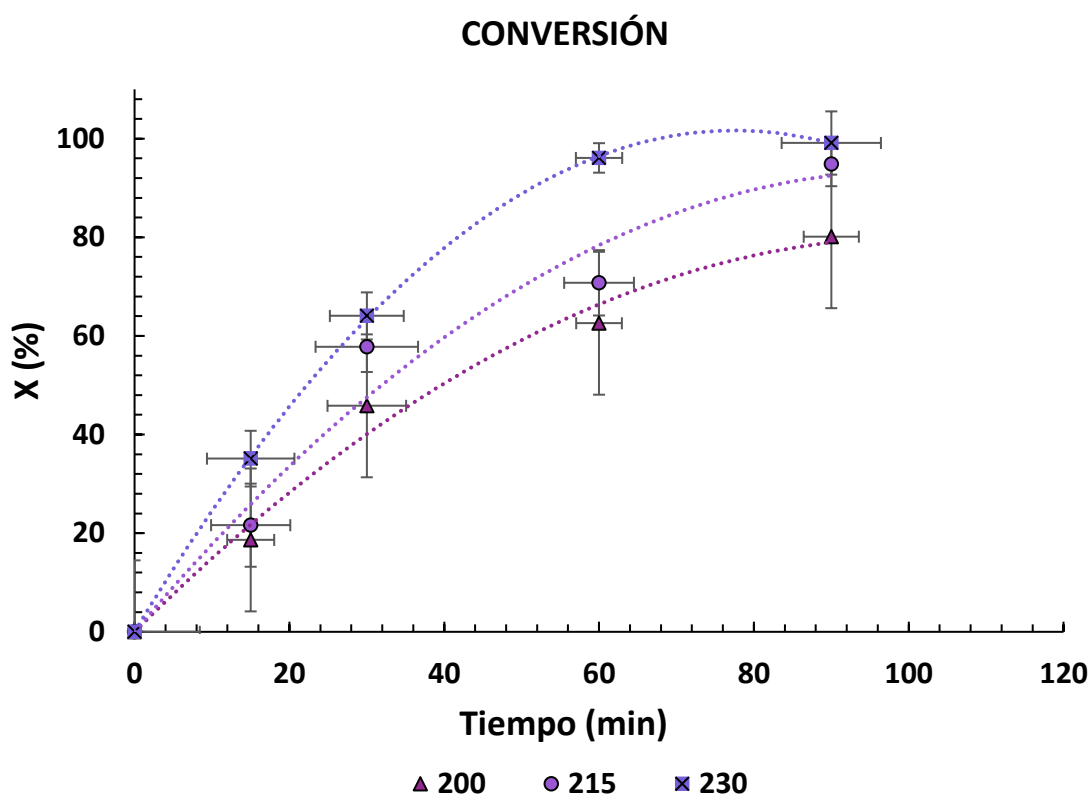


Figura 6.4. Hidrólisis de Raspa y pelo por medio de oxicroqueo.

6.4 Desarrollo de un agente curtiente a partir de Raspa y Pelo: una prueba a escala piloto

Con los resultados preliminares de la hidrólisis se determinará cuál de los pretratamientos es un método eficaz para hidrolizar completamente la raspa y pelo. Por lo tanto, el proceso se pretende ampliar aún más a nivel piloto (lote de 10 kg) y validar. La eficiencia de la hidrólisis del ensayo a escala piloto (lote de 10 kg) será similar a la del laboratorio (lote de 1 g). Se sabe que un proceso de pretratamiento oxida el pigmento de melanina incrustado en la matriz fibrilar y hace que el cabello sea vulnerable al ataque térmico (Korytowski y Sarna, 1990). Además, también oxida el aminoácido cistina a ácido cisteico (Robbins y Clarence, 2012), el mecanismo de reacción se muestra en la Fig. 3. En las condiciones alcalinas se espera que el producto sea rico en grupo funcional sulfónico. Mientras que el colágeno sufrirá un hinchamiento osmótico y los haces de fibras tenderán a dividirse debido a la presión osmótica inducida dentro de la matriz. Se espera que la división de fibras aumente el área de superficie, lo que hará que el colágeno sea propenso a la hidrólisis. Por lo tanto, bajo el tratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino, tanto el colágeno como la queratina se desestabilizarán y el tratamiento térmico posterior descompondrá las cadenas polipeptídicas en fragmentos más pequeños. Los fragmentos hidrolizados son ricos en grupos funcionales amino, carboxilo y ácido sulfónico que están representados en la Fig. 3. Acorde a Sathish et al (2019) el uso de peróxido de hidrógeno en el proceso de pretratamiento tendrá varias ventajas como (a) un color más claro del producto que ampliará la aplicación del producto en todos tipo de artículos de tonos pastel, (b) generará el grupo sulfónico que asegurará las interacciones químicas entre el producto y la matriz del cuero, (c) peróxido de hidrógeno

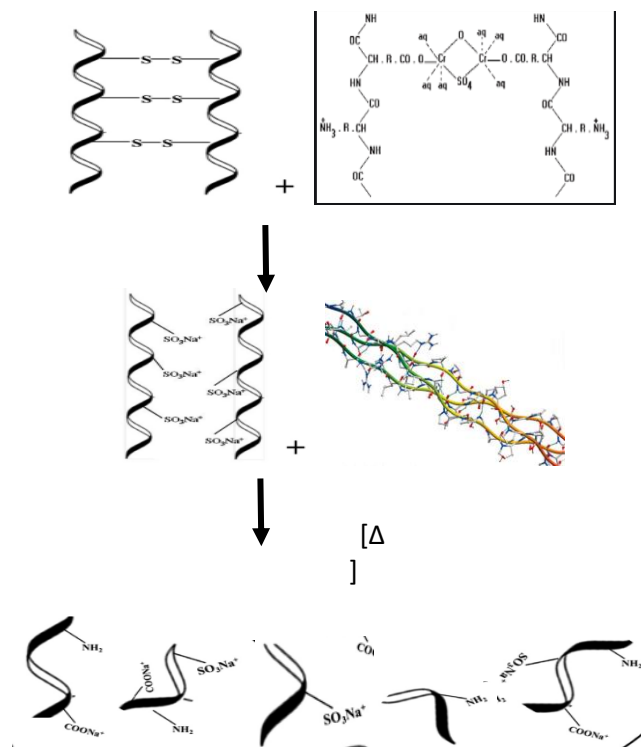
oxidado en oxígeno y agua, el producto hidrolizado se enfriará centrifugado para eliminar la grasa y otros materiales insolubles. El pH de la solución se ajustará a 8.0-8.5 y se someterá a secado por pulverización. El polvo seco se utilizará como recurtiente en la fabricación de cuero.



Figura 6.5. Recurtiente proteínico comercial.

6.5 Caracterización del producto

El producto a desarrollar se espera obtener en polvo con un contenido de humedad de alrededor del 5% p/p. El contenido de cenizas es una característica importante de cualquier agente de recurtido que también determina que tan verde(ambientalmente) es el producto. Es un hecho bien conocido que el tratamiento de aguas residuales que contienen carga de salinidad es uno de los mayores problemas asociados con la industria del cuero y los agentes de recurtido también significativamente.



Mezcla de polipéptidos a base de colágeno y queratina con grupo sulfónico

Figura. 6.6 Hidrólisis de raspa y pelo en condiciones de oxidación. Adaptado de (3)

Contribuyendo a la carga de salinidad. Para desarrollar un recurtiente amigable con el medio ambiente, se debe tener en cuenta el contenido de cenizas del producto, hoy en día todos los fabricantes de productos químicos del cuero están bajo presión para desarrollar agentes de recurtido bajos en sal. Se espera que el producto desarrollado sea rico en contenido orgánico y libre de sustancias peligrosas.

Para comprender mejor el comportamiento de la solución del producto desarrollado, se analizarán la carga y el tamaño del producto en diferentes condiciones de pH. Evidenciando la carga del recurtiente (aniónico o catiónico) y el potencial neto, lo que se conoce como punto isoeléctrico. El IEP del producto juega un papel importante en el proceso de fijación.

6.6 FTIR El espectro FTIR del agente de recurtido desarrollado

Espectro se muestra en la Figura 7.7, evidencia que, a partir de los resultados obtenidos, que el agente de recurtido desarrollado sea rico en grupos funcionales amino, carboxilo y sulfónico.

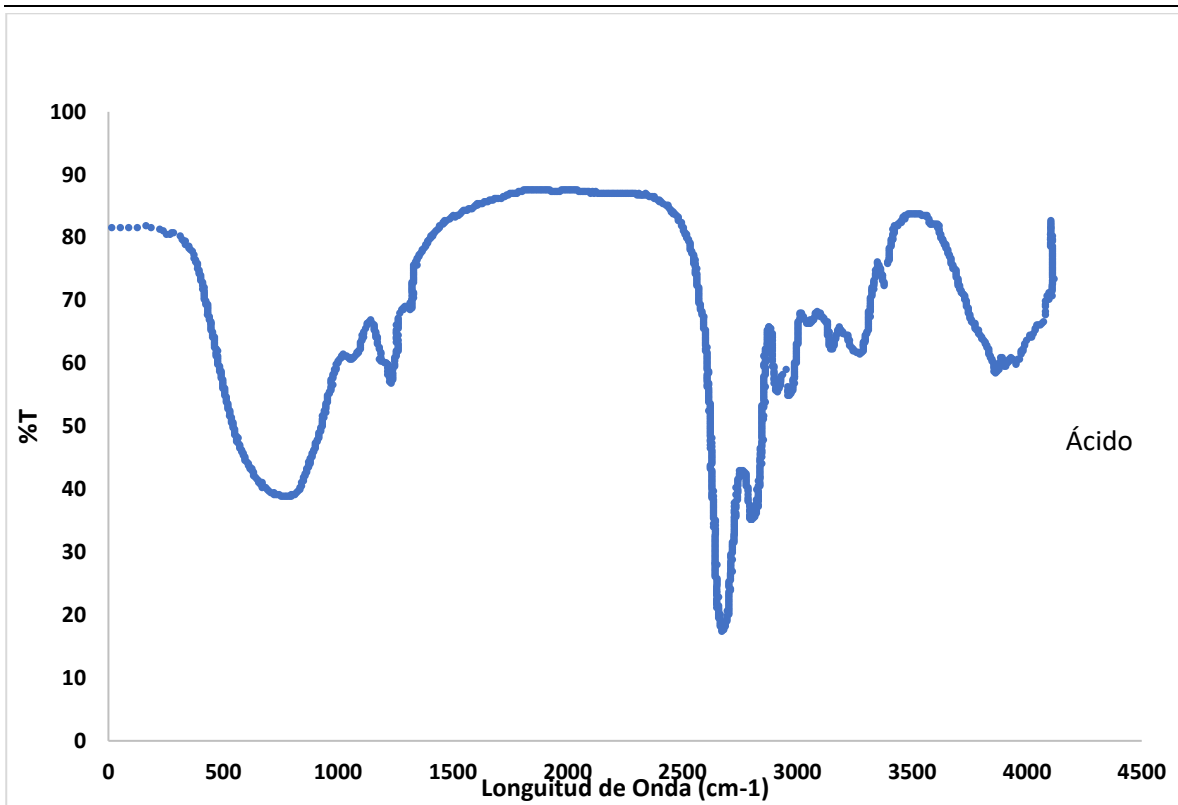


Figura 6.7. Espectro FTIR del agente de recurtido.

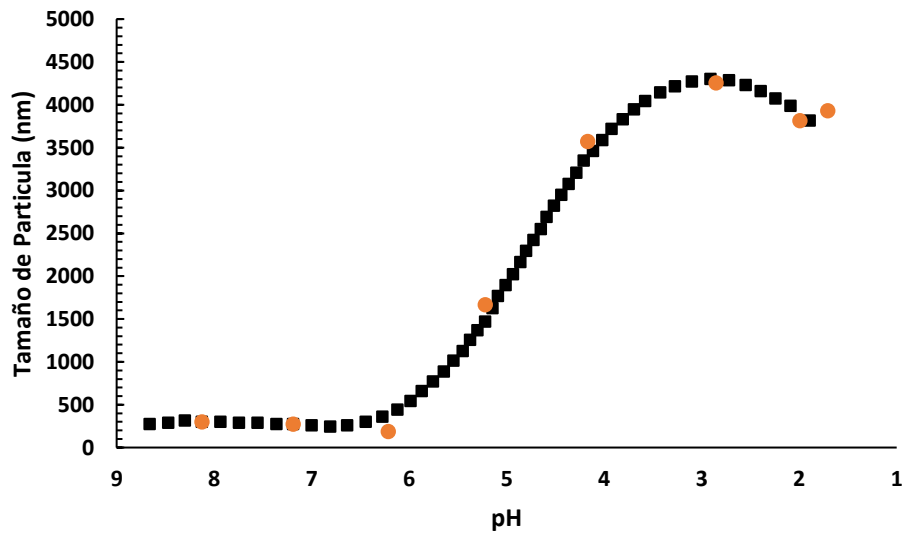


Figura 6.8. Promedio de tamaño de partícula del agente recurtiente a diferentes pH.

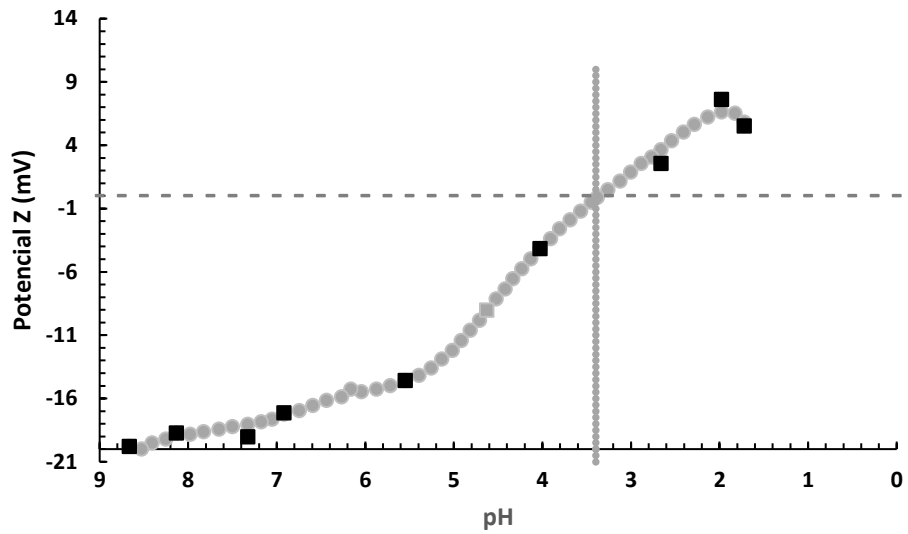
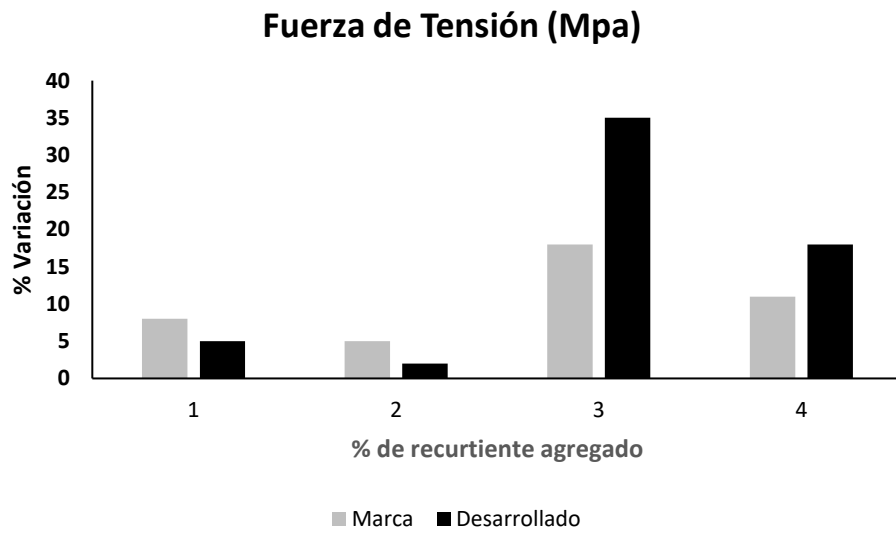


Figura 6.9. Potencial Z del recurtiente desarrollado a diferentes pH.



Resistencia al Desgarre (max carga N)

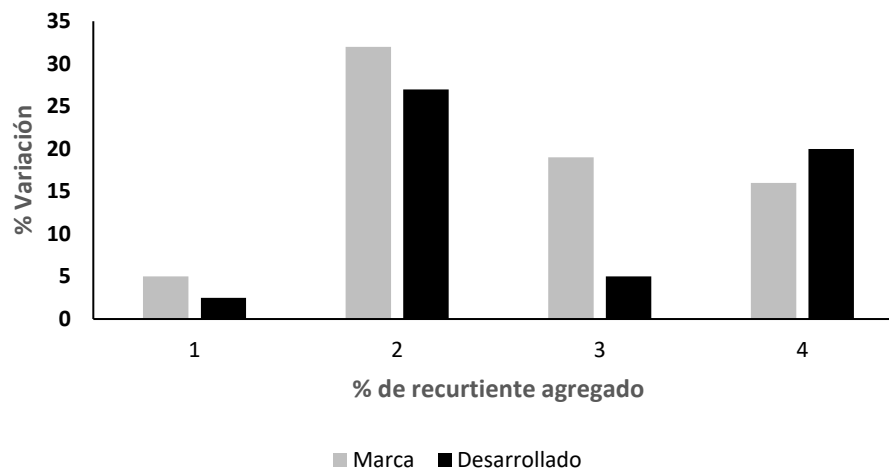


Figura 6.10. Resistencias de recurtiendes.

Tabla 6.2. Experimento de control de parámetros

Experimento de control de parámetros	Control	Experimentos
Resistencia a la tracción (MPa)	20 ± 1	26 ± 2
Alargamiento a la rotura (%)	49 ± 2.6	54 ± 1
Resistencia al desgarro (N / mm)	47 ± 1.9	58 ± 3
Resistencia al agrietamiento del grano (kg)	21 ± 2	27 ± 1
Distensión en la grieta del grano (mm)	7.6 ± 0.8	7.6 ± 2

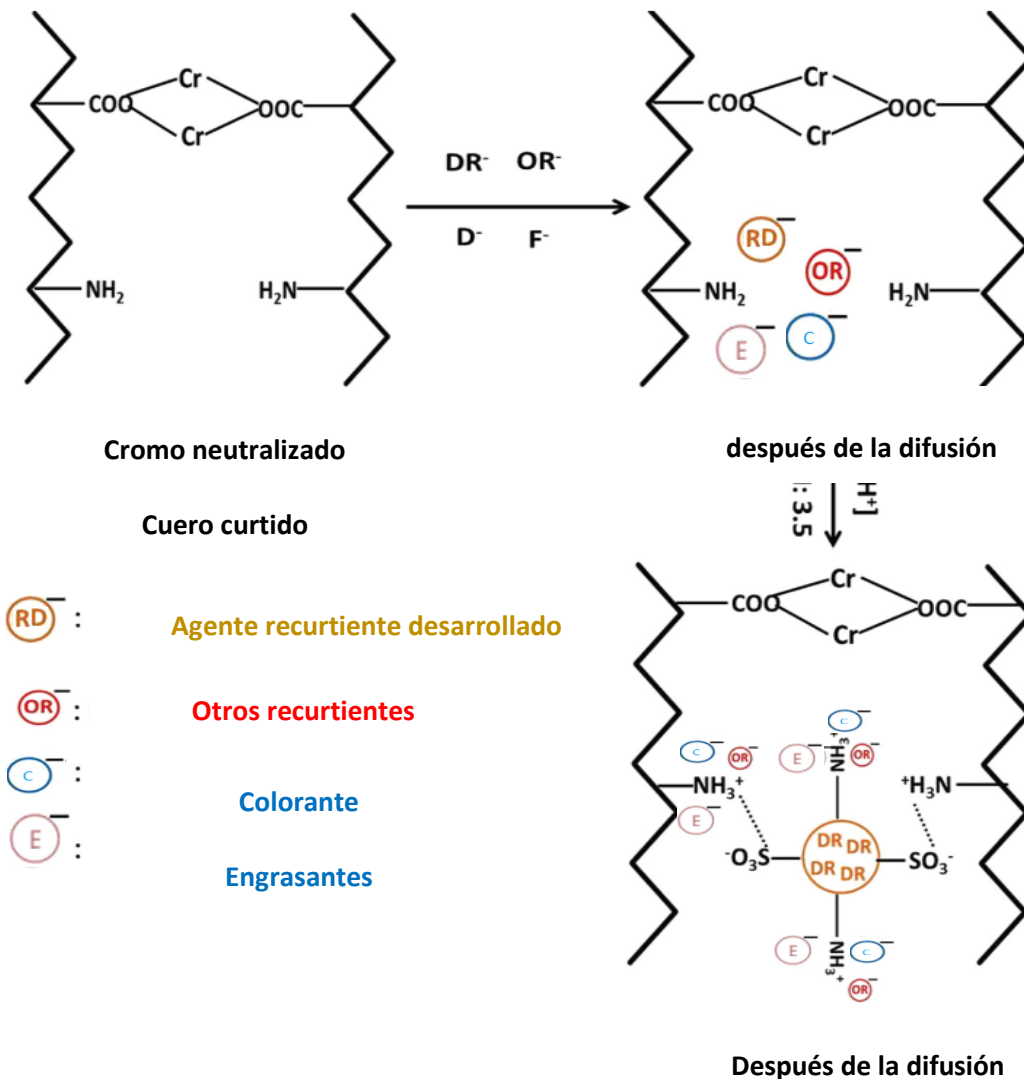


Fig. 6.11. Desempeño del recurtiente desarrollado en el proceso de RTE (3).

6.7 Comparación del recurtiente desarrollado y comercial en el proceso acabado en Humado.

Las propiedades físicas y organolépticas del cuero utilizado para diferentes aplicaciones varían entre sí. En la fabricación de cuero, se utilizó agentes de recurtido de diferente naturaleza para lograr las propiedades deseables con respecto al producto final. Con el fin de conocer las propiedades conferidas por el recurtiente desarrollado, se llevaron a cabo 4 diferentes experimentos con porcentaje variable de recurtiente desarrollado y se compararon con el recurtiente comercial de base proteínica (polipéptidos). Se analizaron las características de resistencia mecánica del cuero tratado con recurtientes desarrollados y las variaciones porcentuales con respecto al recurtiente comercial figura 1.5. Los resultados muestran claramente que el agente de recurtido desarrollado mejorara las propiedades organolépticas sin afectar las características de resistencia.

6.8 Análisis del comportamiento del recurtiente desarrollado en la fabricación de pieles

Si bien el recurtiente desarrollado mejora las características de resistencia organoléptica y mecánica, se consideró necesario estudiar la compatibilidad del producto con otros auxiliares en el proceso de acabado en húmedo. Con el fin de estudiar el efecto sinérgico, el agente de recurtido desarrollado se empleará en la fabricación de 4 cueros junto con otros agentes de recurtido (experimento) donde se utilizará como control el recurtiente proteínico (polipéptido) comercial mezclado con un recurtido a base de condensado fenólico.

Los resultados muestran en todos los aspectos, el rendimiento del recurtiente desarrollado en la fabricación de cuero sea superior al del recurtiente comercial. En ese caso, uno podría preguntarse "¿qué hace que el producto funcione mejor"? Aquí, se intenta abordar la pregunta anterior en base al conocimiento obtenido sobre la naturaleza del producto y su efecto sobre el cuero final. Para comprender la parte del mecanismo, es importante tener conocimientos sobre el proceso de acabado en húmedo. Inicialmente, el cuero curtido al cromo con carga positiva se neutraliza para asegurar la difusión completa de los productos químicos postcurtido con carga negativa. Después de la difusión, la matriz se invierte nuevamente a carga positiva reduciendo el pH, lo que a su vez favorece la fijación de los auxiliares de acabado en húmedo difundidos con la matriz del cuero a través de la interacción electrostática. El resultado de FTIR confirmará la presencia de grupos funcionales amino y sulfónico. Por lo tanto, el agente de recurtido desarrollado se podrá difundir en la matriz neutralizada como otros productos químicos en el acabado en húmedo. Cuando el pH del sistema de RTE se reduce a 3.5-3.7 (fijación), el tamaño de partícula del recurtiente llena los poros de manera más eficaz que el recurtiente comercial. Además, Vale la pena señalar que desarrolló, el producto también contiene un grupo amino que también se protonará durante la fijación como un grupo amino similar de la matriz del cuero. Por lo tanto, los productos químicos en el proceso de acabado en húmedo con carga negativa tienden a interactuar tanto con la matriz del cuero como con el agente de recurtido desarrollado (Fig. 7). La agregación de colorantes en la superficie del agente de recurtido desarrollado aumentaría el número de moléculas de colorante en el área de superficie definida, lo que a su vez mejoraría la intensidad del colorante. Por lo tanto, el agente de recurtido desarrollado actúa como un intermedio que tiene la capacidad de unirse a la matriz del cuero y también proporciona sitios de reacción para que se unan otros productos químicos en el proceso de acabado en húmedo. Además, los auxiliares de acabado en húmedo no agotados reaccionan con el recurtiente desarrollado y forman un precipitado que se puede eliminar fácilmente.

Planta piloto.

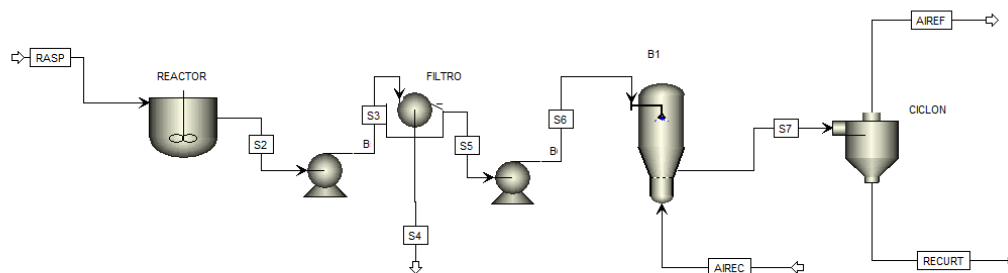


Figura 6.12 Diagrama de flujo del proceso diseñado para el HCQ.

Los resultados de la simulación de la planta piloto en el software Aspen Plus, son mostrados en la tabla 11.1. Los balances de masa y energía son calculados para la obtención de 1000 kg de recurtiente HCQ. Las cantidades de energía necesarias para el secado del hidrolizado son de gran importancia para el proceso, la cantidad de agua contenida en el hidrolizado es un factor determinante para la economía del proceso. Los resultados obtenidos en la experimentación fueron optimizados para alcanzar la mayor conversión de los productos a hidrolizados. El producto obtenido esta listo para su embazado y distribución.

Tabla 6.2. Blance de masa y energía del proceso diseñado del recurtiente HCQ.

	UNIDAD	RASP	AIREC	S4	AIREF	RECURT
TEMPERATURA	°C	35	180	35	90	25
PRESIÓN	Bar	1	2	2	2	2
FRACCION MASA VAPOR		1	0	1	0	1
FRACCION MASA LIQUIDO		0	0	0	0	0
FRACCION MASA SOLIDO		1	0	1	0	1
ENTALPIA MASICA	kJ·kg ⁻¹	1368.25	5893.11	6850.23	2589.33	2568.22
DENSIDAD MASICA	kg·m ⁻³	0.982	0.1115	0.985	0.125	0.25
FLUJO ENTALPIA	kW	1236.24	1456.78	3455.5	4890.0	13756.11
FLUJO MASICO	kg·h ⁻¹	600	1200	1560	1350	1000
AGUA	kg·h ⁻¹	1200	0	400	800	0
AIRE	kg·h ⁻¹	0	2800	0	2850	0
RASPA+PELO	kg·h ⁻¹	1200	0	0	0	0
RESIDUO	kg·h ⁻¹	0	0	200	0	0
C	kg·h ⁻¹	0	200	10	0	0
CO2	kg·h ⁻¹					
N ₂	kg·h ⁻¹	0	2184	0	0	0
H ₂	kg·h ⁻¹	0	0	0	10	0
O ₂	kg·h ⁻¹	0	250	0	245	0
NaOH	kg·h ⁻¹	80	0	0	0	0
H ₂ O ₂	kg·h ⁻¹	50	0	0	0	0

Basado en el balance de masa y energía se obtienen los costos de los equipos necesarios para llevar a cabo la producción a escala piloto de recurtiente, la tabla 11.2 muestra los costos de los principales equipos del proceso, donde el mayor costo de inversión es el del reactor, seguido del evaporador. Estos costos se toman como punto de inversión para la construcción de la planta piloto.

Tabla 6.2 Costo de equipos diseñados del proceso para la obtención de recurtiente HCQ.

Equipo	Costo Inversión
Reactor	\$ 125,000.00
Bomba	\$ 12,500.00
Filtro	\$ 4,500.00
Ciclón	\$ 68,000.00
Evaporador	\$ 98,000.00

Para los costos aproximados de elaboración de recurtiente de Colágeno-Queratina, se toma como base el punto experimental optimo encontrado. La Tabla 6.3 muestra los costos aproximados de los insumos calculados.

En la Tabla 6.3 se muestra el costo parcial estimado para la elaboración de 1000 kg de recurtiente de Colágeno-Queratina (HCQ).

Tabla 6.3 Costo parcial de elaboración de recurtiente.

Insumos	Cantidad	Precio (USD)
Hidróxido de sodio	80 kg	80.12
Peróxido de hidrogeno	50 kg	50.15
Raspa	600 kg	-
Pelo	400 kg	-
Agua (\$1.19 m ³)	1.5m3	1.79
Energía (0.11 KWh)	8 hr	88

Total \$220.06

El costo de elaboración del recurtiente ronda los 0.22 USD/kg dejando un costo en pesos aproximado de 4.84 pesos/kg. Este precio de venta del recurtiente basado en la producción anual de 1000 ton/año, y considerando la inversión de los equipos, dejaría una recuperación de la inversión de 2.3 años, con lo que se alcanza una rentabilidad del proceso adecuada.

Conclusiones

Los principales problemas ambientales de los residuos sólidos generados por la industria curtidora pueden resolverse en un enfoque de economía circular. Se encontró la factibilidad de convertir los residuos de pelo y raspa en un producto que se puede incorporar a la cadena de suministro. Se desarrolló un recurtiente amigable con el medio ambiente a partir de la valorización de residuos sólidos de curtidería. El recurtiente mostró propiedades similares en propiedades físicas y organolépticas con los recurtientes proteínicos (polipéptido) del mercado, con un costo de 0.22 \$/kg con lo que se puede recuperar la inversión en un periodo de 2.3 años, en comparación con el recurtiente proteínico de costo aproximado de 1.70 USD/kg de un costo en el mercado de . El escalamiento y el enfoque tratado constituye un modelo de economía circular eficiente para el sector del cuero, ya que el producto se desarrollará a partir de desechos sólidos de curtidería y se reutilizará en la fabricación de cuero.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente el apoyo y asesoría brindada por parte de mi asesor el Dr. Martin Calvillo y Yolanda Nieto Urroz, quién me dirigió en el desarrollo de este trabajo.

Al Centro de Innovación Aplicada a Tecnologías Competitivas (CIATEC), que me dio las facilidades para seguir preparándome académicamente.

A mi familia, mi esposa, que me acompañaron en este camino, y me dieron la oportunidad de crecer profesionalmente.

A mis amigos que siempre estuvieron a mi lado para escucharme, ayudarme y aconsejarme.

Bibliografía

- [1] B. F. Giannetti, F. Agostinho, L. C. Moraes, C. M. V. B. Almeida, and S. Ulgiati, "Multicriteria cost-benefit assessment of tannery production: The need for breakthrough process alternatives beyond conventional technology optimization," *Environ. Impact Assess. Rev.*, vol. 54, pp. 22–38, 2015.
- [2] J. Hu, Z. Xiao, R. Zhou, W. Deng, M. Wang, and S. Ma, "Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model," *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 2–3, pp. 221–228, 2011.
- [3] R. Gunter, "Material balance in leather processing. 1995," *UNIDO US/RAS/92/120*.
- [4] X. Huang, L. Jiao, X. Liao, and B. Shi, "Adsorptive removal of as(III) from aqueous solution by Zr(IV)-loaded collagen fiber," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 15, pp. 5623–5628, 2008.
- [5] J. Sundar and C. Muralidharan, "Total salinity elimination during preservation of animal skins: a sustainable approach through benign alternatives," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 32, pp. 32891–32901, 2019.
- [6] J. Soler, "Curtido," pp. 1–7.
- [7] S. K. Mukherjee, G. Chakraborty, S. Biswas, G.K., and Basu, "Chromium tanned leather and its environmental impact," *J. Indian Leather Technol. Assoc.*, vol. 55, 2005.
- [8] F. Langmaier, J. Šivarová, K. Kolomaznik, and M. Mládek, "Curing of urea-formaldehyde adhesives with collagen type hydrolysates under acid condition," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 76, no. 3, pp. 1015–1023, 2004.
- [9] V. J. Sundar, J. Raghavarao, C. Muralidharan, and A. B. Mandal, "Recovery and utilization of chromium-tanned proteinous wastes of leather making: A review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 22, pp. 2048–2075, 2011.
- [10] A. D. Manasrah, G. Vitale, and N. N. Nassar, "Catalytic oxy-cracking of petroleum coke on copper silicate for production of humic acids," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 264, p. 118472, 2020.
- [11] A. D. Manasrah, N. N. Nassar, and L. C. Ortega, "Conversion of petroleum coke into valuable

products using oxy-cracking technique,” *Fuel*, vol. 215, no. December 2017, pp. 865–878, 2018.

- [12] F. Minas, B. S. Chandravanshi, and S. Leta, “Chemical precipitation method for chromium removal and its recovery from tannery wastewater in Ethiopia,” *Chem. Int.*, vol. 3, no. 4, pp. 291–305, 2017.

Anexos