



Revista AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales:
Investigación, desarrollo y práctica

Volúmen 1, número 4, año 2008 ISSN 0718-378X
PP

AGLOMERADO DE VIRUTAS DE CUERO PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS

Agglomerate of leather shavings: Thermal and Mechanical Properties

Schneider Alfredo
Flores Hugo
Gunst Eduardo
Rodi Eduardo

ABSTRACT

This paper has the purpose of reporting the activity of the tanning industry in the country and its environmental impacts, with emphasis on the solid wastes known as "Wet Blue Shavings". To add value to these wastes, this paper propose the production of an agglomerate to be employed as thermal insulator, using the shavings as load and the product of their hydrolysis as agglomerate. The purpose is to collect experimental data about the influence of the ratio load/adhesive used and the effect of the material moisture contents on its suitability as insulator. To this purpose, tensile and thermal conductivity tests were carried out under different conditions and their results and conclusions are related herewith.

SUBJECT: III – INDUSTRIAL WASTES – Oral Presentation

Key words: Agglomerate – Leather – Physical Properties

AIDIS

III-Schneider-Argentina-001

AGLOMERADO DE VIRUTAS DE CUERO PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS

Autores:

Schneider, Alfredo¹; Flores, Hugo²; Gunst, Eduardo³; Rodi, Eduardo⁴

¹Profesor Adjunto Ordinario – Facultad de Ingeniería Química, U. N. L.; Área Operaciones Unitarias. Director Proyecto Residuos de Curtiembre – Recuperación y valorización de “Virutas de Wet Blue”. Participó en varios proyectos vinculados con la contaminación y el medio ambiente. Como profesional independiente: proyecto, conducción de obra y puesta en marcha de distintas plantas de tratamiento de efluentes.

²Jefe de Trabajos Prácticos – Facultad de Ingeniería Química, U. N. L.; Área de Operaciones Unitarias. Integrante Proyecto Residuos de Curtiembre – Recuperación y valorización de “Virutas de Wet Blue”. Participó en varios proyectos vinculados con la contaminación y el medio ambiente. Profesor Titular – FIGMA – Universidad Católica de Santa Fe.

³Jefe de Trabajos Prácticos – Facultad de Ingeniería Química, U. N. L.; Área de Operaciones Unitarias y de Control de Procesos. Vice-director Planta Piloto Facultad de Ingeniería Química, U.N.L Integrante Proyecto Residuos de Curtiembre – Recuperación y valorización de “Virutas de Wet Blue”. Participó en varios proyectos vinculados con la contaminación y el medio ambiente. Desempeño profesional en distintas industrias de procesos.

⁴Jefe de Trabajos Prácticos – Facultad de Ingeniería Química, U. N. L.; Área de Operaciones Unitarias. Integrante Proyecto Residuos de Curtiembre – Recuperación y valorización de “Virutas de Wet Blue” Participó en varios proyectos vinculados con la contaminación y el medio ambiente.

Facultad de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Litoral

Dirección: Santiago del Estero 2654 – (3000)-Santa Fe

Teléfono: 0342 – 4571160

Fax: 0342 – 4571162

E – mail: aschneid@fiqus.unl.edu.ar

Resumen:

Se reseña la actividad de la industria curtidora del país y el impacto ambiental que ella produce, poniendo énfasis en los residuos sólidos conocidos como “Virutas de Wet Blue”, motivo del trabajo. Para valorizar las mismas se proyecta elaborar un aglomerado para ser utilizado como aislante térmico, usando como carga las virutas, y como aglomerante el producto de hidrólisis de las mismas. Se plantea obtener información experimental sobre influencia que tienen la relación carga / adhesivo utilizada y la humedad del material sobre

la aptitud del material como aislante. Para tal fin se llevan a cabo ensayos de tracción y de medición de conductividad térmica en distintas condiciones, informándose los resultados y conclusiones obtenidas de los mismos.

TEMA: III – RESIDUOS INDUSTRIALES – Presentación Oral

Palabras claves: Aglomerado – Cuero – Propiedades Físicas

INTRODUCCIÓN

Algunos números sobre la industria curtidora argentina, como los 13 millones de pieles que se curten anualmente, o la participación con el 12 % en el comercio mundial de cueros, justifican se la considere como industria de alto impacto; en lo económico, por la cantidad de divisas que moviliza, y en lo social, por la cantidad y calidad de trabajo que genera en forma directa e indirecta.

El rendimiento en cuero de las pieles procesadas es solamente del 50 % en peso, por lo que también son industrias de Alto Impacto Ambiental.

Considerando un peso promedio por piel de 24 kg., el total procesado anualmente asciende a 312.000 toneladas. Sólo la mitad es transformada en cuero, siendo el resto, 156.000 toneladas, eliminados como residuos, ya sean sólidos, gaseosos o disueltos y/o en suspensión, en el efluente líquido de la planta. Como el proceso se realiza por vía húmeda, su caudal es como mínimo 4 veces el peso de las pieles curtidas.

Los números son elocuentes; y si además se considera la concentración de la producción impuesta por economía de escala, resulta evidente la necesidad de incorporar nuevos métodos y tecnologías para su tratamiento, justificando los importantes esfuerzos humanos y materiales que hoy se realizan en esta dirección.

Dentro de los residuos eliminados como sólidos, una fracción importante, aproximadamente el 25%, corresponde a las virutas de cuero producidas por las máquinas “Rebajadoras” cuyo objetivo es uniformar el espesor del cuero, a esta altura del proceso ya dividido y con una curtición primaria, que por su aspecto y color se lo denomina Wet Blue, y a las virutas se las conoce como “Virutas de Wet Blue”.

Una curtiembre que procesa 5.000 pieles, genera aproximadamente 12 toneladas de viruta, las que deben manejarse en forma adecuada. Están compuestas principalmente por el complejo colágeno - cromo, por lo que la legislación vigente en el país determina su disposición final en reservorios especiales, lo que significa un costo adicional y obviamente constituye un problema no resuelto.

Lo expuesto alienta la ejecución del proyecto de Investigación y Desarrollo “Aislante Térmico a partir de Virutas de Cuero” que da marco al presente trabajo.

En él se propone desarrollar un aglomerado aprovechando la baja conductividad térmica del cuero, y el poder adhesivo de las “colas” producto de la hidrólisis del colágeno; generando un material apto para ser usado como un aislante térmico, utilizando como carga las virutas y como adhesivo los productos de su hidrólisis, previa recuperación por extracción de pequeñas cantidades de péptidos, lo que contribuirá a mejorar la ecuación económica de la propuesta.

El aglomerado deberá reunir ciertas propiedades mecánicas y tener una conductividad térmica baja para poder ser utilizado como un material aislante.

Ambas propiedades dependen de un número importante de variables, entre las que se destacan la relación y tipo de carga y adhesivos utilizados, la humedad del material y el proceso de elaboración entre otros.

El alcance del presente trabajo es obtener información experimental que permita una primera aproximación del comportamiento del material.

OBJETIVOS

Obtener información experimental preliminar del aglomerado que permita visualizar su aptitud para ser utilizado como material aislante térmico; y la influencia que tiene sobre la conductividad térmica y las propiedades mecánicas del mismo la relación carga / adhesivo utilizada, y la humedad del material al momento del ensayo.

METAS

- Ensayos de conductividad térmica
Determinación de la conductividad térmica del aglomerado variando: relación carga / adhesivo utilizada, humedad del material en ensayo y temperatura promedio de la experiencia.
- Ensayos de tracción
Determinación de la tensión de rotura por tracción del aglomerado variando: relación carga / adhesivo utilizada, humedad del material en ensayo y temperatura promedio de la experiencia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materia prima:

Virutas de cuero (Wet Blue)

Composición : Humedad: 55 a 60% p/p; Cr₂O₃: 4,3 % p/p; N – Khejdall: 14,5% p/p

Distribución de tamaño: mayor de 4,8 mm: 30 – 34%; entre 1,7 y 4,8 mm: 30 – 35 %; entre 1,2 y 1,7 mm: 5 – 10 %; menor de 1,2 mm: 20 – 25 %

Aglomerante:

El adhesivo se obtiene por hidrólisis de virutas de cuero, según el procedimiento descrito en Técnica Operatoria.

Marco Teórico:

La conductividad térmica y las propiedades mecánicas del aglomerante dependen de una serie de variables, como ser: tipo y tamaño de la carga, adhesivo, relación carga / aglomerante, procedimiento de elaboración del aglomerado, contenido de humedad y temperatura del ensayo.

El objetivo del presente trabajo es obtener información experimental exploratoria de la aptitud del aglomerado para ser utilizado como aislante térmica, y la dependencia de esta propiedad con la relación carga / adhesivo y la humedad de la muestra. Estas variables se han fijado en base a experiencias previas y dificultades detectadas en la elaboración del material y tienen como referencia el siguiente marco teórico.

Carga:

Las propiedades del aglomerado dependen del tipo y tamaño de la carga. Se utilizan Virutas de Wet Blue, de las que se descartó por tamizado la fracción superior a 3 mm.

Adhesivo:

Se elabora a partir de la hidrólisis de las virutas. El tipo de péptidos obtenido, y por ende el poder adhesivo de la “Cola” es muy sensible a las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. Para obtener un producto de características similares, y así poder comparar los resultados obtenidos en las distintas experiencias, se estableció una rutina de trabajo, descripta en Técnica Operatoria.

Reacción:

Se ha tomado como referencia la hidrólisis de la piel vacuna, donde la unidad esencial del colágeno está constituida por tres cadenas de polipéptidos que aparecen entrelazadas formando una triple hélice, constituyendo una unidad macromolecular denominada tropo – colágeno.

El proceso para transformar la proteína en gelatina o “cola” (adhesivo) consiste esencialmente en la hidrólisis de los enlaces covalentes no peptídicos para despolimerizar las unidades de multicadenas de la piel; luego una hidrólisis de algunos enlaces peptídicos y finalmente la desorganización de los enlaces que forman la triple hélice.

En general la hidrólisis del colágeno de la piel puede representarse por la siguiente ecuación:



Esta reacción idealmente permitiría extraer ese colágeno de la matriz sólida de la piel. A diferencia de los procesos más comunes de producción de colas o gelatinas a partir de la piel, la matriz del cuero (piel curtida), contiene cromo con un estado de oxidación III positivo, formando un complejo hexavalente muy estable uniendo la estructura helicoidal del colágeno, por lo tanto para separar al cromo del mismo y producir la hidrólisis son necesarias condiciones más enérgicas que para la piel sin curtir, lo que reduce el peso molecular promedio del colágeno extraído.

pH:

La hidrólisis puede llevarse a cabo en medio ácido o básico. En medio alcalino, se opera con valores de pH entre 13 y 14, donde se produce el siguiente equilibrio:



que mantiene parte del Cr(III) solubilizado. El rango de pH de mayor insolubilidad del Cr(OH)_3 está entre 8 y 8,5 . Si la hidrólisis se lleva a cabo en medio ácido, (H_2SO_4 1N) puede oxidarse parte del Cr(III) a Cr(VI) (soluble) lo que no es deseable debido a su toxicidad.

Temperatura:

Su elevación aumenta el grado de hidrólisis, disminuye el peso molecular del hidrolizado y aumenta la velocidad de reacción. Trabajando a valores cercanos a la ebullición la velocidad de reacción es unas cien veces superior que a temperatura ambiente. Si se opera a valores altos de temperatura, para aumentar la velocidad de reacción, también se incrementa el proceso de oxidación del Cr(III), por ello los riesgos de tener un producto y efluentes con Cr(VI) son mayores en este caso.

Neutralización:

Luego de la hidrólisis es necesario enfriar y neutralizar el exceso de reactivo para detener la reacción y seguir con las otras etapas del proceso. Si se lleva la solución a valores de pH igual a 8, se forma Cr(OH)_3 totalmente estable e insoluble.

Concentración:

En cuanto a la concentración de reactivos, valores superiores a 1N disminuyen el peso molecular de manera importante, mientras que concentraciones menores dan buenos pesos moleculares siempre que la temperatura no sea muy alta pero la velocidad disminuye mucho. Por ello se escoge trabajar con una concentración igual a 1 N

Tamaño de partículas:

Tiene importancia en los procesos difusivos internos, y por lo tanto en la velocidad de reacción. Se descartaron por tamizado las partículas mayores de 3 mm.

Poder adhesivo:

El mismo está relacionado con el peso molecular y en consecuencia con las condiciones operativas de obtención. Pesos moleculares entre 10.000 y 20.000 dan colas de buena adherencia y una rigidez adecuada para estructuras semi rígidas (sería lo deseable para éste caso), mientras que pesos moleculares de 40.000 dan adhesivos flexibles aptos para cintas adhesivas, pesos moleculares mayores son usados en gelatinas, mientras que valores muy pequeños dan productos quebradizos con escaso o nulo poder adhesivo.

Resumiendo, y como una solución de compromiso, se trabaja en hidrólisis básica, a temperaturas cercanas a la ebullición, utilizando como reactivo Na(OH) 1 N, enfriando la solución y neutralizando con H₂SO₄ hasta pH igual a 8, hidrolizando virutas de un tamaño de partículas menor o igual a los 3 mm.

Relación carga / adhesivo:

Como parámetro de referencia, se establecieron las siguientes relaciones: 1 : 1 y 1 : 1,5 (expresadas como kg de sólido seco de la carga, virutas, a kilos de sólido seco del adhesivo, cola).

Procedimiento de elaboración:

Tanto las propiedades mecánicas como térmicas dependen de la cantidad de aire ocluido en el material, y por lo tanto del procedimiento utilizado en la formación del mismo, el que se ha normalizado para hacer comparable la información obtenida en las distintas experiencias.

En consecuencia, se ha definido que el material será moldeado en forma de media caña para los ensayos de conductividad térmica y en forma de probeta para los de tracción; vibrando el molde durante el llenado y finalmente comprimiendo.

El comportamiento esperado sería que, a mayor cantidad de aire ocluido, mayor capacidad aislante (disminución de la conductividad), menor resistencia mecánica y menor densidad.

Humedad:

Se sabe que para este tipo de colas, un aumento de humedad disminuye el poder adhesivo, y además incrementaría la conductividad térmica del material.

En la definición de humedad del producto final deberá tenerse en cuenta el grado de rehidratación sufrido en contacto con el medio ambiente.

Ensayos de tracción:

Se realizarán siguiendo procedimientos estándar

Ensayos de conductividad térmica:

El cálculo de la conductividad térmica a partir de los datos experimentales se hizo considerando conducción unidireccional (dirección radial), despreciando los efectos de borde. Esta simplificación se justifica dada la relación longitud / espesor de la probeta.

La ecuación de cálculo resulta:

$$k = [Q / (T_i - T_e)] \times \ln (r_e / r_i) / 2 p L \quad \text{Ec (3)}$$

La potencia transferida es suministrada a través de un resistencia eléctrica, y se calcula por la siguiente ecuación:

$$Q = V \times I \quad \text{Ec (4)}$$

Técnicas y equipos de medición:

pH: Las mediciones de pH se llevaron a cabo con un pHmetro digital manual Hanna.

Sólidos secos: El peso de sólido seco se obtuvo por método gravimétrico, en estufa a 104°C hasta pesada constante.

Tamiz: Tyler 6 mallas (diámetro de partícula: 3,327 mm)

Ensayo de tracción: Las pruebas de resistencia a la tracción tuvieron lugar en un dinamómetro de péndulo Frank, capacidad máxima 100 kg; precisión 0,05 kg.

Ensayo de conductividad: El equipo cuenta con una resistencia eléctrica de forma cilíndrica de 22 mm de diámetro y 150 mm de largo.

Es alimentado a través de un varivolt que permite graduar al diferencia de potencial aplicada, y por lo tanto efectuar ensayos con distintas potencias disipadas. Cuenta con un voltímetro y un amperímetro, lo que permite calcular el flujo de calor, y además con dos termómetros de contacto, que se ubican en la mitad de la longitud del aislante, en las caras interna y externa, siendo la distancia entre ambas conocida (el espesor del material).

Permite el ensayo de aislantes con forma de cilindro hueco, es decir del tipo media caña, ampliamente utilizados en el aislamiento de cañerías.

El espesor del aislante, al igual que la temperatura media del ensayo están limitados por la temperatura máxima admisible de la resistencia (aproximadamente 320°C), y por la conductividad térmica del material en análisis.

Temperatura: Termómetro digital Altronik; rango de trabajo 0 – 200°C; sensibilidad 0,5°C

Intensidad: Amperímetro; rango de trabajo 0 – 1 A; sensibilidad 0,01 A

Diferencia de Potencial: Tester; rango de trabajo: 0 – 100 V; sensibilidad 1 V

Rutina de trabajo:

Selección de virutas:

Por tamizado, partículas menores de 3 mm

Hidrólisis:

La hidrólisis de las virutas de cuero se llevó a cabo por un procedimiento estandarizado. Se trabajó en medio alcalino (pH = 11,3), llevándolo a ebullición durante 1 hora. Finalizado se lleva a pH 8.5 con H₂SO₄ se separa por centrifugación y el líquido se lleva a pH 6-7.

Preparación del aglomerado:

Relación carga / adhesivo: 1 : 1 y 1: 1,5

Moldeado: Vibración diez minutos – Presión 0,1 kg / cm²

Secado: Estufa (temperatura 102°C; peso constante)

Molde para ensayo de conductividad térmica: Media caña; longitud: 250 mm; diámetro interior: 22 mm; diámetro exterior: 45 mm

Molde para ensayo de tracción: Probeta plana; sección de rotura 15 mm por 15 mm;

Ensayos de tracción:

Se mide la sección crítica de la probeta, luego fija al dispositivo de sujeción de modo tal que el eje del esfuerzo coincida con el de la probeta, y monta en la máquina de ensayo. La experiencia comienza cargando lentamente (aproximadamente 10 kg. por minuto) en forma continua hasta rotura y con la carga máxima obtenida (de rotura) se calcula la tensión máxima que soporta la probeta dividiendo la carga (kg) por la sección de la misma (mm²)

Ensayos de conductividad:

Se monta el aislante y termómetros en las posiciones predeterminadas, suministra la energía eléctrica a través del varivolt con diferencia de potencial establecida, estabiliza el sistema (aproximadamente cuatro horas) hasta lectura de temperaturas constante y miden las temperaturas interna y externa, diferencia de potencial aplicado e intensidad de corriente.

RESULTADOS

Se indican en las Tablas adjuntas: N° 1: Ensayos de Rehidratación; N° 2: Ensayos de Tracción; N° 3: Conductividad Térmica

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados se desprende:

La propuesta de elaborar un material aglomerado utilizando como carga virutas de cuero, y como adhesivo las colas obtenidas por hidrólisis de las mismas es factible.

Los valores de conductividad térmica determinados experimentalmente (0,03 – 0,04 W / m °C) para el material seco son del orden de la magnesia 85% (0,034 W / m °C), aislante muy utilizado.

La capacidad aislante del adhesivo sería mayor que la de las virutas, al resultar la conductividad térmica del material menor, cuanto mayor es la cantidad de cola.

Se verifica una aumento de la conductividad térmica con el incremento de la humedad del material o la temperatura promedio del ensayo, concordante con la tendencia prevista.

La carga de ruptura a la tracción (500.000 a 1.700.000 N / m²) es compatible con un material de construcción.

La resistencia a la tracción es muy sensible a la humedad del material, disminuyendo para la muestra rehidratada a valores del orden del 30% de los obtenidos para el aglomerado seco.

La rehidratación observada es importante, del orden del 15%.

Por la antedicho se puede concluir que dados los valores de conductividad térmica y ruptura a la tracción del aglomerado, sería factible su utilización como un aislante térmico.

La relación de carga / adhesivo a utilizar sería 1 / 1,5, valores en donde se obtuvieron los mejores resultados de las propiedades térmicas y mecánicas en análisis.

La humedad tiene un efecto negativo al aumentar la conductividad térmica y la carga admisible, por lo que el material debe ser seco, y arbitrarse las medidas para impedir su rehidratación.

Por último, cabe recordar que el alcance del presente es exploratorio, y sus conclusiones tienen como objetivo fijar el rango de trabajo para futuras experiencias.

TABLA I: RESULTADOS ENSAYOS DE REHIDRATACIÓN

Probetas

Relación carga / aglomerante	q [días]	X _i	X _f	Aire ambiente
1 / 1	25	0	0,167	15°C; 75%
1 / 1,5	25	0	0,179	15°C; 75%
1 / 2	22	0	0,188	14°C; 70%

Media caña

Relación carga / aglomerante	q [días]	X _i	X _f	Aire ambiente
1 / 1	25	0	0,032	15°C; 75%
1 / 1,5	25	0	0,081	15°C; 75%

TABLA II: RESULTADOS ENSAYOS RESISTENCIA MECÁNICA

Relación carga / aglomerante	X	s _r
1 / 1	0	Entre 411.900 y 931.700
1 / 1,5	0	Entre 1.314.150 y 1.794.700
1 / 2	0	Entre 912.000 y 1.235.700
1 / 1 (rehidratada)	0,167	259.788
1 / 1,5 (rehidratada)	0,179	599.200

TABLA III: RESULTADOS ENSAYOS CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Relación carga / aglomerante	Humedad	Q	DT	k	T _{pr}
1 / 1	0	4,00	60	0,0416	59,0
1 / 1	0	9,00	125	0,0449	114,5
1 / 1,5	0	2,00	41	0,0304	56,6
1 / 1,5	0	2,75	53	0,0324	72,5
1 / 1	0,032	3,60	22	0,1020	63,0
1 / 1	0,032	6,00	28	0,1337	86,0
1 / 1,5	0,081	4,00	43	0,0580	54,5
1 / 1,5	0,081	6,75	76	0,0554	78

Aclaración: Humedad 0 significa que los ensayos fueron llevados a cabo con muestra secada a estufa

NOMENCLATURA:

I: Intensidad de corriente [A]

k: Conductividad térmica del aislante [W / m °C]

L: Longitud de la probeta [m]

Q: Calor disipado [W]

r_e: Radio exterior de la probeta [m]

r_i: Radio interior de la probeta [m]

T_e: Temperatura cara externa del aislante [°C]

T_i : Temperatura cara interna del aislante [°C]

T_{pr} : Temperatura promedio del aislante [°C]

V : Diferencia de potencial [V]

X : Contenido de humedad del sólido [kg agua / kg sol. seco]

X_f : Contenido de humedad final del sólido [kg agua / kg sol. seco]

X_i : Contenido de humedad inicial del sólido [kg agua / kg sol. seco]

q : Tiempo de rehidratación

s_r : Tensión de rotura del material [N / m²]

BIBLIOGRAFÍA

American Society for Testing and Materials; (1993) “*Standards Test Methods for Thermal Conductivity of Solids by Means of the Guarded – Comparative – Longitudinal Heat Flow Technique*”; Philadelphia P A

Geankoplis, G.; (1993); “*Transport Process and Unit Operations*”; Editorial Prentice Hall.

Hoinacki, E.; Vergilio Moreira, M.; Kiefer, C.; (1994); “*Manual Básico de Processamento do couro*”; Centro Tecnológico do Couro SENAI/RS – Porto Alegre.

Landrock, Arthur H.; (1985); “*Adhesives technology handbook*”, Ed. Noyes, New Jersey.

Morrison, R.; Boyd, N.; (1985); “*Química Orgánica*”; Fondo Educativo Interamericano – Méjico.

Wards, A. G.; Courts, A.; (1977); “*The Science and Technology of Gelatine*”; Ed. Academic Press.