

## Annex C. Càlculs experimentals

### Sumari

<b>C.1. GLOSSARI</b>	<b>37</b>
<b>C.2. INTRODUCCIÓ</b>	<b>39</b>
<b>C.3. CÀLCULS EXPERIMENTALS</b>	<b>41</b>
C.3.1. Càlculs de la planta pilot	41
C.3.1.1. Dimensions de l'extractor	42
C.3.1.2. Velocitat del diòxid de carboni a l'extractor	42
C.3.1.3. Dimensions del separador	43
C.3.1.4. Velocitat del diòxid de carboni al separador	43
C.3.2. Solubilitat del greix en diòxid de carboni	44
C.3.3. Determinació del contingut d'aigua de la pell	46
C.3.3.1. Determinació del contingut d'aigua inicial	46
C.3.3.2. Determinació del contingut d'aigua final	48
C.3.4. Determinació del contingut de greix de la pell	48
C.3.4.1. Determinació del contingut de greix inicial	48
C.3.4.2. Determinació del contingut de greix final	49
C.3.5. Determinació del rendiment d'extracció	50
C.3.5.1. Determinació del rendiment d'extracció en condicions subcrítics i supercrítics	50
C.3.5.2. Determinació del rendiment en funció de la pressió d'extracció, el cabal de diòxid de carboni i el contingut d'aigua inicial de la pell	51
C.3.5.3. Determinació del rendiment en funció del temps d'extracció	53
C.3.5.4. Resum de resultats	54
C.3.5.5. Determinació de les condicions òptimes d'extracció	56
<b>C.4. CONCLUSIONS</b>	<b>57</b>
<b>C.5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>59</b>
C.5.1. Referències bibliogràfiques	59
C.5.2. Bibliografia complementària	59





## C.1. Glossari

Col·lecció de símbols que apareixen a l'annex i explicació del seu significat:

<b>C</b>	Solubilitat del greix en diòxid de carboni [kg greix/kg CO <sub>2</sub> ]
<b>D</b>	Diàmetre [m]
<b>D<sub>can</sub></b>	Diàmetre de la canonada [m]
<b>D<sub>ext</sub></b>	Diàmetre de l'extractor [m]
<b>D<sub>sep</sub></b>	Diàmetre del separador [m]
<b>L</b>	Longitud [m]
<b>L<sub>ext</sub></b>	Longitud de l'extractor [m]
<b>L<sub>sep</sub></b>	Longitud del separador [m]
<b>Q</b>	Cabal [m <sup>3</sup> /s]
<b>S</b>	Superfície [m <sup>2</sup> ]
<b>S<sub>can</sub></b>	Superfície de la canonada [m <sup>2</sup> ]
<b>S<sub>ext</sub></b>	Superfície de l'extractor [m <sup>2</sup> ]
<b>S<sub>sep</sub></b>	Superfície del separador [m <sup>2</sup> ]
<b>t</b>	Temps [s]
<b>u</b>	Velocitat [m/s]
<b>u<sub>ext</sub></b>	Velocitat a l'extractor [m/s]
<b>u<sub>sep</sub></b>	Velocitat al separador [m/s]
<b>V</b>	Volum [m <sup>3</sup> ]
<b>V<sub>ext</sub></b>	Volum de l'extractor [m <sup>3</sup> ]
<b>V<sub>sep</sub></b>	Volum del separador [m <sup>3</sup> ]



---

<b>W</b>	Quantitat de greix per unitat de volum [kg greix/m <sup>3</sup> ]
<b>η</b>	Rendiment [%]



## C.2. Introducció

L'annex C presenta els càlculs experimentals detallats que s'han efectuat al llarg del projecte. Aquests engloben dels càlculs de la planta pilot, el càlcul de la solubilitat del greix en diòxid de carboni, els càlculs del contingut d'aigua i greix de la pell utilitzada per a la realització dels experiments, els càlculs dels experiments en sí, etc.

En definitiva, constitueixen tots els càlculs necessaris per a determinar les millors condicions d'operació del procés d'extracció proposat (desgreixatge amb diòxid de carboni dens), que serviran per a establir les condicions òptimes de funcionament per a la simulació d'una planta d'extracció de greix de pell animal a nivell industrial.





## C.3. Càlculs experimentals

Els càlculs experimentals fan referència a la planta pilot de desgreixatge i les proves que s'hi han dut a terme al llarg de la realització del projecte. Per a poder efectuar les proves, cal conèixer els paràmetres més importants de la planta pilot, les característiques del solvent que hi circula, etc. També cal determinar com es duu a terme el càlcul del rendiment del procés experimentat, així com d'altres variables relacionades: el contingut d'aigua i el contingut de greix de les mostres de pell.

### C.3.1. Càlculs de la planta pilot

Els càlculs de la planta pilot inclouen bàsicament l'extractor i el separador (equips principals del dispositiu experimental). Es calcula el seu volum i la velocitat amb la qual hi circula el diòxid de carboni. A continuació s'observa una fotografia de la planta pilot utilitzada per a la realització de les proves experimentals (figura C.1).



Fig. C.1 – Fotografia de la planta pilot

Per a dur a terme aquests càlculs, s'utilitzen les equacions (Eq. C.1; Eq. C.2):

$$V = S \cdot L = \pi \cdot (D/2)^2 \cdot L \quad (\text{Eq. C.1})$$

$$u = Q / S \quad (\text{Eq. C.2})$$



on:  $V = \text{volum [m}^3\text{]}$                        $S = \text{superfície [m}^2\text{]}$                        $L = \text{longitud [m]}$   
 $D = \text{diàmetre [m]}$                        $u = \text{velocitat [m/s]}$                        $Q = \text{cabal [m}^3\text{/s]}$

### C.3.1.1. Dimensions de l'extractor

Es coneixen les dimensions de l'extractor de la planta pilot (figura C.2) per mitjà dels fulls d'especificacions de la instal·lació pilot del laboratori [4] i l'aplicació de l'equació (Eq. C.1):

$$L_{\text{ext}} = 0,19 \text{ m}$$

$$D_{\text{ext}} = 3,66 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$V_{\text{ext}} = S_{\text{ext}} \cdot L_{\text{ext}} = \pi \cdot (D_{\text{ext}} / 2)^2 \cdot L = \pi \cdot (3,66 \cdot 10^{-2} / 2)^2 \cdot (0,19) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$



Fig. C.2 – Extractor

### C.3.1.2. Velocitat del diòxid de carboni a l'extractor

Coneixent les dimensions de l'extractor i el cabal de gas que hi circula (mitjançant la regulació del cabal que dona la bomba del circuit), es determina la velocitat del diòxid de carboni a l'extractor per mitjà de l'aplicació de l'equació (Eq. C.2):

$$S_{\text{ext}} = \pi \cdot (3,66 \cdot 10^{-2} / 2)^2 = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\text{Per a } Q = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}:$$

$$u_{\text{ext}} = Q / S_{\text{ext}} = (2,78 \cdot 10^{-7}) / (1,05 \cdot 10^{-3}) = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$$





### C.3.1.3. Dimensions del separador

Es coneixen les dimensions del separador de la planta pilot (figura C.3) per mitjà dels fulls d'especificacions de la instal·lació pilot del laboratori [4] i l'aplicació de l'equació (Eq. C.1):

$$L_{\text{sep}} = 10,19 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$D_{\text{sep}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$V_{\text{ext}} = S_{\text{ext}} \cdot L_{\text{ext}} = \pi \cdot (D_{\text{ext}} / 2)^2 \cdot L = \pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-2} / 2)^2 \cdot (10,19 \cdot 10^{-2}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$



Fig. C.3 – Separador

### C.3.1.4. Velocitat del diòxid de carboni al separador

Coneixent les dimensions de la canonada que enllaça l'extractor i el separador de la planta pilot i el cabal de gas que hi circula (és el mateix que circula per l'extractor), es determina la velocitat del diòxid de carboni a l'entrada del separador per mitjà de l'aplicació de l'equació (Eq. C.2):

$$D_{\text{can}} = 1/8 \text{ polzades} = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{Relació } D_{\text{ext}} / D_{\text{can}} = (3,66 \cdot 10^{-2}) / (3,18 \cdot 10^{-3}) = 11,53$$

$$S_{\text{can}} = \pi \cdot (3,18 \cdot 10^{-3} / 2)^2 = 7,92 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$\text{Per a } Q = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{h} = 2,78 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}:$$

$$u_{\text{sep}} = Q / S_{\text{can}} = (2,78 \cdot 10^{-7}) / (7,92 \cdot 10^{-6}) = 3,51 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$



### C.3.2. Solubilitat del greix en diòxid de carboni

La solubilitat del greix en diòxid de carboni és la quantitat de greix extret per quilogram de diòxid de carboni consumit. En una operació d'extracció, el càlcul de la solubilitat es realitza aplicant l'equació (Eq. C.3):

$$C = \frac{V \cdot W}{Q \cdot t} \quad (\text{Eq. C.3})$$

on:  $V$  = volum d'extracció [ $\text{m}^3$ ]

$W$  = quantitat de greix per volum d'extracció [ $\text{kg greix}/\text{m}^3$ ]

$Q$  = cabal de diòxid de carboni [ $\text{kg CO}_2/\text{h}$ ]

$t$  = temps d'extracció [ $\text{h}$ ]

$C$  = solubilitat del greix en diòxid de carboni [ $\text{kg greix}/\text{kg CO}_2$ ]

Cal tenir present que el volum d'extracció i la quantitat de greix per volum d'extracció són constants al llarg dels experiments. Pel què fa al cabal de diòxid de carboni, s'ha calculat la solubilitat per a un cabal d' $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{h}$ . Per tant,  $V$ ,  $Q$  i  $W$  prenen els valors següents:

$$V = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$Q = (1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ CO}_2/\text{h}) \cdot (825,34 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ CO}_2) = 825,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2/\text{h}$$

$$W = (500 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ pell}) \cdot (0,14 \text{ kg greix}/\text{kg pell}) = 70 \text{ kg greix}/\text{m}^3$$

#### NOTES

- 1 El volum correspon a l'extractor de la planta pilot, en el qual s'han realitzat totes les proves.
- 2 La densitat del diòxid de carboni ( $825,34 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ CO}_2$ ) i la densitat de la pell ( $500 \text{ kg}/\text{m}^3 \text{ pell}$ ) s'han extret de bibliografia consultada.
- 3 El contingut de greix ( $0,14 \text{ kg greix}/\text{kg pell}$ ) està calculat en l'apartat C.3.4.1 d'aquest annex.



Si se suposa que el diòxid de carboni surt de l'extractor saturat en greix durant els 30 primers minuts d'extracció, la solubilitat inicial és la següent:

$$C_{\text{inicial}} = \frac{(2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3) \cdot (70 \text{ kg greix} / \text{m}^3)}{(825,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2 / \text{h}) \cdot (0,5 \text{ h})} = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ kg greix} / \text{kg CO}_2$$

Si es considera el temps d'extracció total (temps en el qual s'ha extret el 100% del greix), ja no es pot suposar que el diòxid de carboni surti de l'extractor saturat en greix, ja que cada minut que passa queda menys greix per a extreure.

Es considera que, a partir dels 30 primers minuts, la quantitat de greix extret per quilogram de diòxid de carboni consumit va disminuint, fins a arribar a zero en el moment que s'ha extret tot el greix. Per tant, la solubilitat final al cap de 90 minuts d'extracció (temps necessari per a extreure pràcticament la totalitat del greix) és la següent:

$$C_{\text{final}} = \frac{(2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3) \cdot (70 \text{ kg greix} / \text{m}^3)}{(825,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2 / \text{h}) \cdot (1,5 \text{ h})} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ kg greix} / \text{kg CO}_2$$

Els experiments realitzats en la planta pilot han tingut una durada de 60 minuts. Prenent aquest valor com a temps mig d'extracció, es determina la solubilitat mitjana del greix en diòxid de carboni:

$$C_{\text{mitjana}} = \frac{(2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3) \cdot (70 \text{ kg greix} / \text{m}^3)}{(825,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2 / \text{h}) \cdot (1 \text{ h})} = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ kg greix} / \text{kg CO}_2$$

El valor obtingut per a la solubilitat mitjana representa la solubilitat del greix en diòxid de carboni en les condicions descrites anteriorment. La solubilitat real del greix en diòxid de carboni és sempre la mateixa, però com que el diòxid de carboni no es manté saturat en greix al llarg de tot el temps d'extracció, la solubilitat, aparentment, disminueix amb el temps.



### C.3.3. Determinació del contingut d'aigua de la pell

#### C.3.3.1. Determinació del contingut d'aigua inicial

Per a determinar el contingut d'aigua inicial de la pell, s'ha suposat que aquest és el mateix tant en gruix com en superfície, ja que a la realitat no varia gaire i, per tant, es pot considerar una suposició vàlida.

S'ha pres una mostra representativa de la pell d'un xai d'Islàndia (amb el qual s'han realitzat tots els experiments). S'ha pesat i s'ha introduït a l'estufa a 70 °C. Cada 15 minuts s'ha tret la mostra de pell de l'estufa per a pesar-la. Tot seguit s'ha tornat a introduir a l'estufa i així successivament. En el moment que la mostra ha tornat a pesar el mateix que la vegada anterior, s'ha donat per finalitzada l'operació.

Les dades experimentals obtingudes es mostren en la taula C.1:

TEMPS [min]	0	15	30	45	60	75	90	105	120
PES MOSTRA x 10 <sup>3</sup> [kg]	8,2	6,1	5,2	4,4	4,0	3,8	3,7	3,6	3,6

Taula C.1 – Dades experimentals

A partir del pes inicial i el pes final de la mostra, s'ha determinat el contingut d'aigua inicial de la pell, segons l'equació (Eq. C.4):

$$\text{Contingut d'aigua}_{t=0\text{min}} [\%] = \frac{(\text{Pes mostra}_{t=0\text{min}} [\text{kg}]) - (\text{Pes mostra}_{t=120\text{min}} [\text{kg}])}{(\text{Pes mostra}_{t=0\text{min}} [\text{kg}])} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.4})$$

$$\text{Contingut d'aigua}_{t=0\text{min}} = \frac{(8,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}) - (3,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg})}{(8,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg})} \cdot 100 = 56\%$$

Per tant, el contingut d'aigua inicial de la pell de la que disposem en el laboratori, sense haver-li realitzat cap tipus de tractament, és del 56%. A partir d'aquest valor, si es desitja una pell per a realitzar un experiment amb un contingut d'aigua menor, caldrà assecar-la a l'estufa durant un cert temps, que es calcularà tot seguit.



El càlcul del contingut d'aigua de la pell en funció del temps passat a l'estufa a 70 °C és, segons l'equació (Eq. C.5):

$$\text{Contingut d'aigua}_t [\%] = \frac{(\text{Pes mostra}_t [\text{kg}]) - (\text{Pes mostra}_{t=120\text{min}} [\text{kg}])}{(\text{Pes mostra}_t [\text{kg}])} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.5})$$

Els resultats obtinguts, representats gràficament en la figura C.4, són els següents:

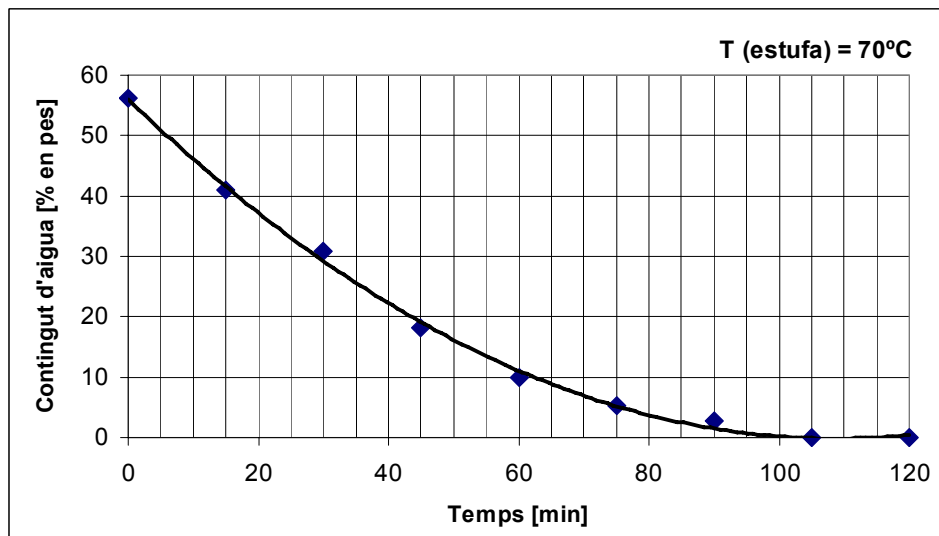


Fig. C.4 – Contingut d'aigua versus temps a l'estufa a 70 °C

En la figura C.4 s'observa que el temps necessari per a deshidratar completament una mostra de pell seria d'uns 100 minuts aproximadament. En el disseny d'experiments que es presenta en l'apartat C.3.5.2 d'aquest annex, el contingut d'aigua inicial de la pell és una de les tres variables que prenen valors diferents en la realització de les proves.

La il·lustració del contingut d'aigua de la pell en funció del temps passat a l'estufa a 70 °C ha servit per a determinar el temps necessari per a tenir una mostra de pell amb un cert contingut d'aigua. Per exemple, per aconseguir un contingut d'aigua del 20%, cal que la pell passi 43,6 minuts a l'estufa a 70 °C. Precisament, 56% i 20% corresponen als valors de la variable *contingut d'aigua inicial de la pell* establerta en el disseny d'experiments.



### C.3.3.2. Determinació del contingut d'aigua final

Per a determinar el contingut d'aigua final de la pell, és a dir, després d'haver-se realitzat l'extracció en la planta pilot, s'ha introduït a l'estufa a 70 °C una part de la mostra experimentada. Aplicant la mateixa metodologia i les mateixes suposicions que en l'apartat anterior, s'ha determinat el contingut d'aigua final de cada mostra que ha estat desgreixada en la planta pilot.

#### NOTES

- 1 Totes les mostres de pell experimentades s'han conservat en les mateixes condicions ambientals: dins la nevera a 5 °C de temperatura.
- 2 Els resultats obtinguts es poden observar en l'apartat C.3.5.3 d'aquest annex, en el qual es mostra un resum de tots els resultats de cadascuna de les proves incloses en el disseny d'experiments.

### C.3.4. Determinació del contingut de greix de la pell

#### C.3.4.1. Determinació del contingut de greix inicial

Per a determinar el contingut de greix inicial de la pell, s'ha suposat que aquest és el mateix tant en gruix com en superfície. Tot i que a la realitat el contingut de greix de la pell varia en gruix i en superfície, s'ha fet aquest supòsit per tal de simplificar els càlculs.

S'ha pres una mostra de la pell del xai d'Islàndia segons les normes ISO 2418:2002 [1] i ISO 4044:1977 [2], que determinen com localitzar les millors zones de presa de mostres de la pell d'un animal i com preparar i posar a punt aquestes mostres per a ser experimentades, respectivament. S'ha aplicat a aquesta mostra la norma ISO 4048:1977 [3]. El procediment establert en aquesta norma internacional consisteix en preparar una mostra de pell, pesar-la i pressionar-la dins d'un cartutx d'extracció. Tot seguit es pesa un matràs de 250 ml totalment sec, en el qual s'hi han afegit unes pedres Pómez per a evitar una ebullició turbulent.

El muntatge està format per un extractor Soxhlet, un matràs d'extracció, una manta calefactorsa i un refrigerant. El cartutx amb la pell s'introdueix en l'extractor, mentre que en el matràs s'hi addicionen uns 200 ml de diclorometà. Es posa en marxa el refrigerant i la manta calefactorsa del matràs. Al cap d'uns minuts, el diclorometà comença a bullir i es vaporitza cap al cos extractor, on extreu el greix de la pell de dins el cartutx.



Després de 30 passades del diclorometà pel cos extractor (extracció en continu), es destil·la el diclorometà del matràs, que conté l'extracte (el greix). El matràs s'asseca a 102 °C a l'estufa durant quatre hores. Tot seguit es deixa refredar i finalment es pesa.

La diferència entre el pes final i l'inicial del matràs correspon a la quantitat de greix inicial de la mostra de pell. Per tant, el contingut de greix inicial de la pell es calcula a partir de l'equació (Eq. C.6):

$$\text{Contingut de greix}_{\text{inicial}} [\%] = \frac{(\text{Pes matràs}_{\text{inicial}} [\text{kg}]) - (\text{Pes matràs}_{\text{final}} [\text{kg}])}{(\text{Pes mostra}_{\text{inicial}} [\text{kg}])} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.6})$$

$$\text{Contingut de greix}_{\text{inicial}} = \frac{(0,10657 \text{ kg}) - (0,10591 \text{ kg})}{(0,00473 \text{ kg})} \cdot 100 = 14\%$$

### C.3.4.2. Determinació del contingut de greix final

Per a determinar el contingut de greix final de la pell, també s'ha suposat que aquest és el mateix tant en gruix com en superfície. Aplicant la mateixa metodologia i les mateixes suposicions que en l'apartat anterior, s'ha determinat el contingut de greix final de cada mostra que ha estat desgreixada en la planta pilot.

#### NOTES

- 1 Totes les mostres de pell experimentades s'han conservat en les mateixes condicions ambientals: dins la nevera a 5 °C de temperatura.
- 2 Els resultats obtinguts es poden observar en l'apartat C.3.5.3 d'aquest annex, en el qual es mostra un resum de tots els resultats de cadascuna de les proves incloses en el disseny d'experiments.



### C.3.5. Determinació del rendiment d'extracció

#### C.3.5.1. Determinació del rendiment d'extracció en condicions subcrítiques i supercrítiques

Abans de realitzar el disseny d'experiments, s'han fet algunes proves per a determinar quines són les millors condicions de funcionament: condicions subcrítiques o condicions supercrítiques.

El punt crític del diòxid de carboni, que és el solvent del procés, es troba en els 31 °C de temperatura i els 73 bar de pressió. Partint d'aquestes dades, s'han realitzat quatre experiments: dos en condicions de funcionament subcrítiques i dos en condicions de funcionament supercrítiques.

El rendiment d'extracció ( $\eta$ ) de cadascun dels experiments realitzats s'ha calculat a partir de l'equació (Eq. C.7):

$$\eta[\%] = \frac{(\text{Contingut de greix inicial}[\%]) - (\text{Contingut de greix final}[\%])}{(\text{Contingut de greix inicial}[\%])} \cdot 100 \quad (\text{Eq. C.7})$$

Els quatre experiments s'han realitzat sota les mateixes condicions de contingut d'aigua inicial de la pell (56%), contingut de greix inicial (14%), temps d'extracció (1 h) i cabal de diòxid de carboni (1 l/h). S'han variat les pressions i les temperatures per tal d'aconseguir condicions de funcionament subcrítiques o supercrítiques, tal com s'observa en la taula C.2:

NÚM. EXPERIMENT	TEMPERATURA [°C]	PRESSIÓ [bar]	CONDICIONS	RENDIMENT [%]
1	40	120	Supercrítiques	75,8
2	40	100	Supercrítiques	57,2
3	30	100	Subcrítiques	82,6
4	30	80	Subcrítiques	37,5

Taula C.2 – Condicions supercrítiques versus subcrítiques





Els valors de temperatura estudiats han estat de 30 °C i 40 °C (el màxim de 40 °C que la pell pot suportar sense fer-se malbé és el valor limitant superior). Pel què fa a les pressions, s'han estudiat els valors de 120, 100 i 80 bar.

Per a explicar els resultats de la taula, cal dir que primerament s'han realitzat els experiments 2 i 3. S'han comparat els rendiments obtinguts per a condicions de funcionament subcrítics (30 °C, 100 bar) i supercrítics (40 °C, 100 bar). Els valors de la taula mostren que en condicions subcrítics de funcionament s'obté un rendiment molt més elevat (82,6% respecte a 57,2%).

Per tal d'esbrinar si augmentant la pressió en condicions supercrítics es podria assolir un rendiment igual o millor que el 82,6% obtingut en condicions subcrítics, s'ha realitzat l'experiment 1 (40 °C, 120 bar). S'ha comprovat que l'augment de pressió dona lloc a un augment del rendiment d'extracció, però no s'aconsegueix assolir un rendiment més elevat que l'obtingut en condicions subcrítics.

A partir dels resultats anteriors, s'ha decidit optar per les condicions subcrítics de funcionament. S'ha provat de disminuir la pressió fins als 80 bar (experiment 4), però el rendiment d'extracció ha caigut fins al 37,5%. Per tant, cal mantenir la pressió a 100 bar per a obtenir un rendiment de més del 80% en condicions subcrítics de funcionament.

### **C.3.5.2. Determinació del rendiment en funció de la pressió d'extracció, el cabal de diòxid de carboni i el contingut d'aigua inicial de la pell**

El disseny d'experiments s'ha dissenyat, per tant, en condicions subcrítics de funcionament, segons les conclusions extretes en l'apartat anterior. S'ha realitzat un disseny d'experiments factorial amb les variables a dos nivells. Aquest és un dels sistemes més utilitzats en la indústria i és del tipus  $2^n$ , on  $n$  correspon al número de variables que intervenen en l'experimentació. Els valors corresponents als dos nivells es codifiquen assignant al nivell baix el valor – i al nivell alt el valor +.

S'ha realitzat el disseny a partir de la variació de tres variables: la pressió d'extracció, el cabal de diòxid de carboni i el contingut d'aigua inicial de la pell. Per tant, el número d'experiments ve donat per l'equació (Eq. C.8):

$$\boxed{\text{Núm.Experiments} = 2^n = 2^3 = 8} \quad (\text{Eq. C.8})$$

on:  $n$  = número de variables



En la taula C.3 es mostren els nivells estadístics del disseny d'experiments:

VARIABLES	NIVELL BAIX (-)	NIVELL ALT (+)
Pressió d'extracció [bar]	100	120
Cabal de diòxid de carboni [l/h]	1	2
Contingut d'aigua inicial de la pell [%]	20	60

Taula C.3 – Nivells estadístics del disseny d'experiments

No s'ha considerat la variació de la temperatura ni del temps d'extracció en aquest disseny d'experiments.

Pel què fa a la temperatura, el màxim de 40 °C que la pell pot suportar sense fer-se malbé ha estat el causant de la decisió de mantenir-la fixa a 30 °C (temperatura superior a l'ambiental, la qual cosa afavoreix un augment del rendiment d'extracció, però sense arribar al límit indicat). A més, temperatures de 40 °C combinades amb pressions de 100 i 120 bar donen lloc a condicions de funcionament supercrítiques, que no són favorables per a l'obtenció de rendiments d'extracció elevats, com s'ha observat en l'apartat anterior.

Quant al temps d'extracció, s'ha fixat un interval de temps d'una hora per a totes les proves incloses en el disseny d'experiments. La variable temps i la seva influència sobre el rendiment d'extracció, no inclosa en aquest disseny d'experiments, s'analitza en el següent apartat.

El rendiment d'extracció ( $\eta$ ) de cadascun dels experiments realitzats s'ha calculat a partir de l'equació (Eq. C.7).

#### NOTES

- 3 Totes les mostres de pell experimentades s'han conservat en les mateixes condicions ambientals: dins la nevera a 5 °C de temperatura.
- 4 Els resultats obtinguts es poden observar en l'apartat C.3.5.3 d'aquest annex, en el qual es mostra un resum de tots els resultats de cadascuna de les proves incloses en el disseny d'experiments.



### C.3.5.3. Determinació del rendiment en funció del temps d'extracció

El temps d'extracció no és una variable considerada en el disseny d'experiments de l'apartat anterior. És per això que s'han realitzat paral·lelament una sèrie de proves que il·lustren la relació entre el rendiment i el temps d'extracció, deixant inalterades, en aquest cas, la resta de variables (pressió d'extracció, cabal de diòxid de carboni i contingut d'aigua inicial).

S'han realitzat quatre proves en les mateixes condicions de pressió d'extracció (120 bar), cabal de diòxid de carboni (2 l/h) i contingut d'aigua inicial (56%). Només s'han variat els temps d'extracció, que han estat de 15, 30, 45 i 60 minuts.

Pel què fa al rendiment d'extracció, s'ha calculat de la mateixa forma que en els apartats anteriors, mitjançant l'aplicació de l'equació (Eq. C.7) i sabent que el contingut de greix inicial és del 14%. Els resultats obtinguts són els que es mostren en la taula C.6:

<b>NÚM. EXPERIMENT</b>	1	2	3	4
<b>TEMPS D'EXTRACCIÓ [min]</b>	15	30	45	60
<b>CONTINGUT DE GREIX FINAL [%]</b>	3,4	1,6	1,4	1,2
<b>RENDIMENT D'EXTRACCIÓ [%]</b>	75,5	88,4	89,9	91,2

Taula C.6 – Rendiments obtinguts en funció del temps

Representant gràficament els resultats, s'obté la següent corba (figura C.5):

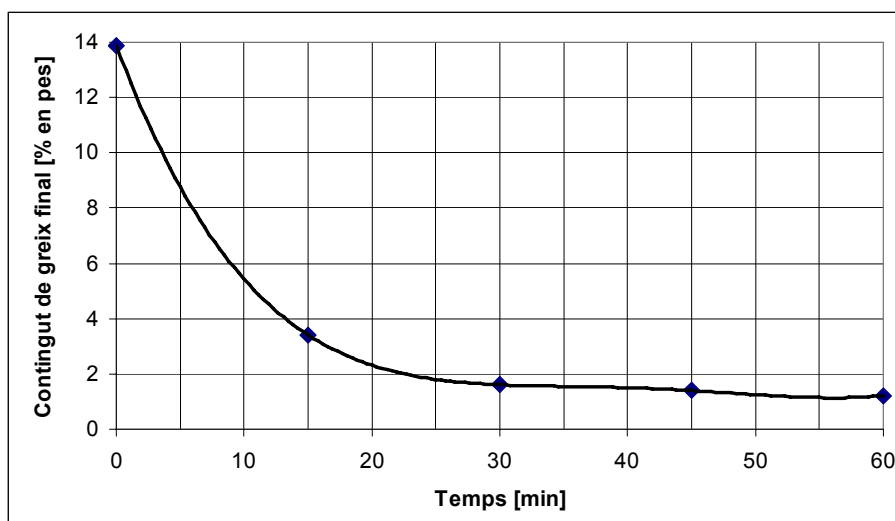


Fig. C.5 – Contingut de greix final versus temps d'extracció



A partir de la determinació del rendiment en funció del temps d'extracció es pot calcular el temps necessari per a obtenir una mostra de pell amb un contingut de greix inferior al 2%, que és el valor que s'ha considerat acceptable perquè una pell pugui ser adobada satisfactòriament, sense l'aparició de defectes per un desgreixatge insuficient [5].

Els resultats obtinguts determinen que el temps d'extracció necessari per a obtenir una mostra de pell amb un contingut de greix inferior al 2% és d'uns 22 minuts aproximadament.

#### **C.3.5.4. Resum de resultats**

El resum de resultats correspon al disseny d'experiments descrit en l'apartat C.3.5.2, en condicions de funcionament subcrítiques i sense considerar el temps d'extracció com a variable de procés (la seva influència sobre el rendiment d'extracció s'ha considerat en l'apartat anterior).

La taula resum es pot consultar a la pàgina següent (taula C.4) i en ella s'hi detallen els resultats dels càlculs més significatius, incloent-hi els explicats en apartats anteriors (contingut d'aigua inicial i final, contingut de greix inicial i final, rendiment d'extracció).



RESUM DE RESULTATS									
Núm. Experiment	Temps d'extracció [h]	Temperatura d'extracció [°C]	Pressió d'extracció [bar]	Cabal de CO <sub>2</sub> [l/h]	Contingut d'aigua inicial [%]	Contingut d'aigua final [%]	Contingut de greix inicial [%]	Contingut de greix final [%]	Rendiment d'extracció [%]
1	1	30	120	1	20	19,7	14	1,8	87,1
2	1	30	100	2	56	58,4	14	2,6	81,4
3	1	30	120	1	56	57,1	14	2,8	80,0
4	1	30	100	1	56	59,4	14	2,4	82,9
5	1	30	100	1	20	19,4	14	2,2	84,3
6	1	30	120	2	56	59,0	14	2,5	82,1
7	1	30	120	2	20	19,6	14	6,4	54,3
8	1	30	100	2	20	19,6	14	6,6	52,9

Taula C.4 – Resum de resultats del disseny d'experiments

### C.3.5.5. Determinació de les condicions òptimes d'extracció

A partir dels resultats obtinguts, s'ha dut a terme un tractament estadístic per a determinar l'efecte de cadascuna de les variables en el rendiment d'extracció, sota condicions subcrítiques de funcionament. Aquest tractament estadístic, realitzat amb el programa informàtic Minitab per part de la Marta Masferrer [6], ha donat lloc a les següents conclusions:

- Un augment de la pressió dóna lloc a un augment del rendiment d'extracció. Per tant, la pressió de 120 bar és més favorable per a aconseguir un bon rendiment que la de 100 bar.
- Un augment del contingut d'aigua inicial de la pell dóna lloc a un augment del rendiment d'extracció. Per tant, un contingut d'aigua inicial de la pell del 56% és més favorable per a aconseguir un bon rendiment que el del 20%.
- El cabal més favorable depèn de quin sigui el contingut d'aigua inicial de la pell. Si el contingut d'aigua inicial de la pell és del 20%, un cabal més petit dóna lloc a un rendiment d'extracció més elevat. Si el contingut d'aigua inicial de la pell és del 56%, el cabal pràcticament no afecta al rendiment.

Per tant, segons les conclusions anteriors el millor rendiment d'extracció s'aconsegueix amb la combinació següent (taula C.5):

VARIABLES	NIVELL	VALOR
Pressió d'extracció [bar]	Alt (+)	120
Cabal de diòxid de carboni [l/h]	Baix (-)	1
Contingut d'aigua inicial de la pell [%]	Alt (+)	56

Taula C.5 – Combinació òptima de variables

A partir de les condicions òptimes d'extracció determinades per a la planta pilot, es podran calcular les condicions òptimes d'extracció per al disseny d'una planta de desgreixatge amb CO<sub>2</sub> dens a nivell industrial.



## C.4. Conclusions

Els càlculs experimentals han permès caracteritzar la planta pilot amb la qual s'han dut a terme tots els experiments. A més, s'han calculat propietats importants, tant del solvent com de l'extracte del procés d'extracció, com ara la velocitat amb la qual circula el diòxid de carboni a l'extractor i al separador o la solubilitat del greix en diòxid de carboni.

També s'han realitzat càlculs sobre la pell utilitzada per a realitzar els experiments: pell de xai provinent d'Islàndia, amb un contingut inicial de greix del 14% en pes i un contingut inicial d'aigua del 56% en pes.

S'han pogut observar les dades experimentals obtingudes en els experiments preliminars al disseny experimental: les proves en condicions subcrítiques i en condicions supercrítiques. A partir dels rendiments calculats per a ambdues, s'ha arribat a la conclusió que les condicions de funcionament subcrítiques donen lloc a rendiments d'extracció més elevats que les condicions de funcionament supercrítiques.

Tot seguit s'ha realitzat el disseny d'experiments i s'han presentat les dades experimentals obtingudes. S'ha calculat el rendiment d'extracció de cadascun dels experiments gràcies a l'aplicació d'una norma internacional per a determinar la quantitat de greix extret en la planta pilot (i, per tant, el rendiment d'extracció). A partir dels resultats obtinguts, s'han decidit les condicions òptimes d'extracció, que no s'han pres simplement escollint l'experiment que ha donat lloc a un rendiment d'extracció més elevat, sinó que s'ha triat amb l'ajuda d'un tractament estadístic dels resultats.

Finalment, s'ha realitzat una última sèrie d'experiments per tal de veure l'efecte del temps sobre el rendiment d'extracció.

En general, els càlculs resultants de l'experimentació en planta pilot han donat lloc a uns resultats que es podran utilitzar per a dissenyar una planta de desgreixatge amb diòxid de carboni a pressió a nivell industrial.







## C.5. Bibliografia

### C.5.1. Referències bibliogràfiques

- [1] AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN ISO 2418:2002. *Cuero. Ensayos químicos, físicos, mecánicos y de solidez. Localización de la zona de toma de muestras*. Madrid, 2003.
- [2] AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN ISO 4044:1977. *Cuero. Preparación de muestras para ensayos químicos*. Madrid, 1999.
- [3] AENOR, Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN ISO 4048:1977. *Cuero. Determinación de materias solubles en diclorometano*. Madrid, 1999.
- [4] CLAVIER, J. Y. *Manuels d'installation opératoire et de maintenance. Pilot d'extraction par fluide supercritique SFE 200*. Champigneulle, Rapport 96 R 493, 1996.
- [5] FATJÓ, SANTIAGO. Comunicació personal. Santiago Fatjó, S. L., Polígon Industrial Malloles, Sant Llorenç Desmunts, A 18, 08500 Vic, juny – juliol de 2006.
- [6] MASFERRER, MARTA. Comunicació personal. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 23 d'octubre de 2006.

### C.5.2. Bibliografia complementària

- [7] CUERONET. Comunitat de la indústria del cuir a l'Amèrica Llatina. Tècnica del cuir.  
[<http://www.cueronet.com/tecnicacuero.htm>, 23 d'octubre de 2006].
- [8] FISQ. Fitxes internacionals de seguretat química.  
[<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/Introducci.htm>, 23 d'octubre de 2006].
- [9] MARSAL, A., [et al.]. *Application of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction technology on the recovery of natural fat from the sheepskin degreasing process. Journal of Supercritical Fluids*. Núm. 18, 2000, p. 65-72.



- [10] MARSAL, A., [et al.]. *Supercritical CO<sub>2</sub> extraction as a clean degreasing process in the leather industry*. *Journal of Supercritical Fluids*. Núm. 16, 2000, p. 217-223.
- [11] McHUGH, M., KRUKONIS, V. *Supercritical Fluid Extraction*. Boston, Butterworth Heinemann Editions, 1994.
- [12] PRAT, A., [et al.]. *Métodos estadísticos. Control y mejora de la calidad*. Barcelona, Edicions UPC (Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona), 2000.
- [13] SHAPIRO, H. N., MORAN, M. J. *Fundamentos de termodinámica técnica*. Vol. 2. Barcelona, Editorial Reverté, S. A., 1999, p. 613-620.

