PROJECTE FI DE GRAU

GRAU EN ENGINYERIA QUÍMICA

EXTRACCIÓ DE COMPOSTOS FENÒLICS PROCEDENTS DE RESIDUS DE PELL D'AMETLLA

MIREIA TEIXIDÓ SOLÉ
Tutors: Mª Dolors Álvarez
Fernando Carrillo
Convocatòria: Juny 2017
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)
Escola ESEIAAT

AGRAÏMENTS

Voldria agrair als meus tutors Dolors Álvarez i Fernando Carrillo, i al Robert, per ajudar-me i guiar-me durant la realització del treball, transmetre'm coneixements i per posar a la meva disposició el laboratori i el material necessari per a dur a terme aquest projecte.

Agrair a l'empresa Joan Escoda S.A. per proporcionar-me la pell d'ametlla necessària pel treball.

Agrair a la Queralt, la Sílvia i la Irene, per aguantar les meves queixes, donar-me forces per continuar i estar sempre al meu costat.

Agrair la meva família per tot el seu suport, i en especial a la meva germana Anna, a la meva àvia Neus, i sobretot al meu avi Manel, que des de allà on sigui es sentiria orgullós de mi.

M'agradaria agrair especialment als meus pares, per tenir paciència amb mi, aguantar-me i animar-me a seguir en tot moment, i sobretot pel seu suport incondicional i per creure en mi.

INDEX

AGRAÏMENTS 2

INDEX 3

INTRODUCCIÓ 9

OBJECTIUS 10

1 FONAMENT TEÒRIC 11

1.1 FRUITS SECS. AMETLLA 11

1.2 POLIFENOLS 14

1.3 APROFITAMENT EN LA INDUSTRIA ALIMENTÀRIA. ECONOMIA CIRCULAR 17

1.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE 18

1.5 ESPECTROSCOPIA IR 20

2 EXTRACCIÓ DE POLIFENOLS. DETERMINACIÓ QUANTITATIVA I QUALITATIVA 23

2.1 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL 23

2.2 RECEPCIÓ DE MOSTRES, ASSECAT I TRITURACIÓ 24

2.3 EXTRACCIÓ DE POLIFENOLS 27

2.4 DETERMINACIÓ QUANTITATIVA DELS POLIFENOLS 28

2.5 DETERMINACIÓ QUALITATIVA DELS POLIFENOLS 36

2.5.1 POSADA EN MARXA DEL ROTAVAPOR 36

2.5.2 ANÀLISI PER IR 39

2.5.2.1 ESPECTRES IR DE LES MOSTRES PROCEDENTS DELS EXTRACTES 5 I 6 40

2.5.2.2 INTERPRETACIÓ DELS ESPECTRES 43

2.6 CONCLUSIONS 54

3 DISSENY I COSTOS DE PLANTA 55

3.1 DISSENY 55

3.1.1 DADES EXPERIMENTALS NECESSÀRIES PEL DISSENY 55

3.1.2 BALANÇOS DE MASSA 58

3.1.3 BALANÇOS D'ENERGIA 67

3.1.4 DIMENSIONAT DELS EQUIPS 69

3.2 COSTOS **75**
3.2.1 COSTOS DE CAPITAL 75
3.2.2 COSTOS DE PRODUCCIÓ 79
3.2.3 ANÀLISI DE RENDIBILITAT. CASH FLOW 82

4 CONCLUSIONS **87**

5 FUTURES MILLORES **88**

6 ANNEXES **89**

6.1 ANNEX A **89**

6.2 ANNEX B **91**

BIBLIOGRAFIA **92**

Índex de taules

Taula 1. Taula nutricional de l'ametlla 13
Taula 2. Primer mètode d'assecat: pes de la pell i humitat 25
Taula 3. Recull de % d'humitat i els seus errors 25
Taula 4.Porporcions màssiques i condicions per a l'obtenció dels extractes 28
Taula 5. Preparació mostres recta de calibratge àcid gàl·lic 29
Taula 6. Lectura absrobància mostres recta de calibratge àcid gàl·lic a 750nm 31
Taula 7. Preparació mostres extracte 32
Taula 8. Recull de les concentracions i absorbàncies de les mostres dels extractes 33
Taula 9. Càlcul de la concentració en mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell en els extractes 34
Taula 10. Pressions i temperatures per al metanol 38
Taula 11. Dades extractes 5 i 6 en rotavapor 38
Taula 12. Preparació de les pastilles per IR 39
Taula 13. Interpretació dels espectres IR dels extractes 5 i 6 48
Taula 14.Determinació absorció de la pell en la mostra 2 56
Taula 15.Determinació absorció de la pell en la mostra 5 56
Taula 16.Determinació absorció de la pell en la mostra 6 56
Taula 17. Recull de dades del % absorció i la seva desviació estàndard 57
Taula 18. Corrents de l'extractor 60
Taula 19. Recull dels valors de les variables de l'extractor 63
Taula 20. Recull dels valors de les variables del cristal·litzador 64
Taula 21.Recull dels valors de les variables de la centrífuga 66
Taula 22.Recull dels valors de les variables del procés 67
Taula 23. Resum de les dades dimensionades dels equips 75
Taula 24. Càlcul del cost de capital 77
Taula 25. Valors de CFA en els diferents anys de funcionament de la planta 85

Taula 26. Propietats del dissolvent 90

Índex de gràfics

Gràfic 1. Recta de calibratge d'àcid gàl·lic a 750nm 31
Gràfic 2. Recta de calibratge d'àcid gàl·lic a 726nm 32
Gràfic 3. Espectre IR mostra E5 1% 41
Gràfic 4. Espectre IR mostra E6 1% 41
Gràfic 5.Espectre IR mostra G 1% 42
Gràfic 6. Espectre IR mostra E5 2% 42
Gràfic 7. Espectre IR mostra E6 2% 43
Gràfic 8. Espectre IR mostra G 0,5% 43
Gràfic 9. Cash flow de la planta dissenyada 83

Índex de figures

Figura 1. Superfície, rendiment i producció de les provincies de Catalunya [1] 11
Figura 2. Anatomia de l'ametlla [3] 11
Figura 3. Tegument i germen de l'ametlla [4] 12
Figura 4. Reacció de l'amigdalina [4] 13
Figura 5. Estructura de flavonoide [7] 14
Figura 6. Classificació dels flavonoides 15
Figura 7. Estructures Flavanol, Antocianidina, Flavona, Flavonol [7] 15
Figura 8. Estructura catecol [8] 15
Figura 9. Estructures Catequina, Quercitina i Diosmetina [7] 16
Figura 10. Estructura flavan-3-ol [10] 16
Figura 11. Regions ultravioleta i visible de l'espectre [18] 19
Figura 12. Procediment experimental 24
Figura 13. Mecanisme d'acció del reactiu Folin-Ciocalteu [26] 29
Figura 14. Variables de pressió i temperatura per a diferents substàncies en rotavapor [28] .. 38
Figura 15. Fórmula del grup fenol [30] 44
Figura 16. Fórmula del polifenol àcid tannic [31] 44
Figura 17. Espectre IR del fenol [32] 44
Figura 18. Fórmula de l'àcid oleic [33] 45
Figura 19. Espectre IR de l'àcid oleic [34] 45
Figura 20. Fórmula de l'àcid linoleic [35] 45
Figura 21. Espectre IR de l'àcid linoleic [36] 46
Figura 22. Fórmula de l'àcid palmític [37] 46
Figura 23. Espectre IR de l'àcid palmític [38] 46
Figura 24. Diagrama de blocs del procés 58
Figura 25. Diagrama de blocs de l'extractor 59
Figura 26. Diagrama de blocs del cristal·litzador 63
Figura 27. Diagrama de blocs de la centrífuga 65
Figura 28. Esquema per al calcul dels costos de capital 76

Figura 29. Exemple de cash flow 82

Índex d'imatges

Imatge 1. Pell del fruit de l'ametlla a l'estufa a 60ºC 24
Imatge 2. Pell del fruit de l'ametlla davant del radiador 26
Imatge 3. Pell del fruit de l'ametlla a temperatura ambient 26
Imatge 4. Pell del fruit de l'ametlla florida 26
Imatge 5. Procediment obtenció de l'extracte (d'esquerra a dreta: pesada pell mòlta, ultrasons, repòs, centrífuga) 28
Imatge 6. Mostres de la recta de calibratge d'àcid gàl·lic 30
Imatge 7. Muntatge del dispositiu rotavapor 37
Imatge 8. Funcionament, el baló amb la mostra i mostra sòlida 39
Imatge 9. Procediment per a realitzar la pastilla 40

Índex d'equacions

Equació 1. Exemple del càlcul de la concentració de les mostres patrons d'àcid gàl·lic 30
Equació 2. Recta de calibratge a 750nm 33
Equació 3. Càlcul de la concentració de la mostra de l'extracte 1 33
Equació 4. Càlcul dels mg d'àcid gàl·lic equivalent presents en 1 ml d l'extracte analitzat 35
Equació 5. Càlcul dels mg d'àcig gàl·lic equivalent en el total de l'extracte 35
Equació 6. Quantitat d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell d'ametlla 35
Equació 7. Compliment de rebuig 57
Equació 8. Q experimental d'anàlisi de dades estadístiques 58
Equació 9. Càlcul Q experimental per a les dades analitzades 58
Equació 10. Càlcul per al rebuig de la dada analitzada 58
Equació 11. Cabal de refinat en funció de l'alimentació en l'extractor 60
Equació 12. Càlcul del cabal de refinat en l'extractor 60
Equació 13. Balanç de massa global de l'extractor 60
Equació 14. Càlcul del cabal de extracte en l'extractor 60
Equació 15. Relació addicional 61
Equació 16. Càlcul de la composició de polifenols en el corrent 3 61
Equació 17. Balanç de massa de polifenols en l'extractor 61
Equació 18. Càlcul de la composició de polifenols en el corrent 1 61
Equació 19. Balanç de components en el corrent 1 61
Equació 20. Càlcul de la concentració de pell en el corrent 1 61
Equació 21. Balanç de massa de la pell en l'extractor 61
Equació 22. Càlcul de la composició de pell en el corrent 4 62
Equació 23. Balanç de components en el corrent 4 62
Equació 24. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 4 62
Equació 25. Balanç de components en el corrent 3 62
Equació 26. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 3 62
Equació 27. Balanç de massa del dissolvent en l'extractor 62

Equació 28. Comprovació dels resultats 63
Equació 29. Cabal del corrent 6 64
Equació 30. Balanç de massa del dissolvent en el cristal·litzador 64
Equació 31. Càlcul del cabal del corrent 5 64
Equació 32. Balanç global del cristal·litzador 64
Equació 33. Comprovació dels resultats 64
Equació 34. Variable addicional en la centrífuga 65
Equació 35. Variable addicional reduïda en la centrífuga 66
Equació 36. Balanç de components en el corrent 8 66
Equació 37. Càlcul de la composició de pell en el corrent 8 66
Equació 38. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 8 66
Equació 39. Balanç de pell en la centrífuga 66
Equació 40. Càlcul del cabal del corrent 8 66
Equació 41. Càlcul del cabal del corrent 7 66
Equació 42. Cabal del corrent 5 68
Equació 43. Calor latent del dissolvent (veure ANNEX A) 68
Equació 44. Calor del dissolvent en el cristal·litzador 68
Equació 45. Energia del calor del dissolvent 68
Equació 46. Calor latent del vapor d'aigua 68
Equació 47. Càlcul de la quantitat de vapor d'aigua 69
Equació 48. Càlcul de l'aigua de refrigeració 69
Equació 49. Cabal del corrent 1 70
Equació 50. Cabal del corrent 2 70
Equació 51. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A) 70
Equació 52. Densitat de la pell 70
Equació 53. Densitat dels polifenols 70
Equació 54. Equació pel càlcul del volum 70
Equació 55. Càlcul del cabal de polifenols en el corrent 1 70
Equació 56. Càlcul del cabal de pell en el corrent 1 71
Equació 57. Càlcul del cabal del dissolvent en el corrent 2 71
Equació 58. Cabal total en l'extractor 71
Equació 59. Conversió d'unitats 71
Equació 60. Càlcul del volum de l'extractor 71
Equació 61. Equació pel càlcul de la longitud 71
Equació 62. Cabal en el corrent 3 72
Equació 63. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A) 72
Equació 64. Densitat dels polifenols 72
Equació 65. Càlcul del cabal de dissolvent en el corrent 3 72
Equació 66. Càlcul del cabal de polifenols en el corrent 3 72
Equació 67. Cabal total del cristal·litzador 73
Equació 68. Càlcul del volum del cristal·litzador 73
Equació 69. Càlcul de la longitud del cristal·litzador 73
Equació 70. Calor de la centrífuga [42] 73
Equació 71. Velocitat de les partícules sòlides en la centrífuga [42] 73
Equació 72. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A) 74

Equació 73. Densitat de la pell 74
Equació 74. Diàmetre de la pell 74
Equació 75. Viscositat del dissolvent (veure ANNEX A) 74
Equació 76. Càlcul de la velocitat de les partícules sòlides en la centrífuga 74
Equació 77. Cabal del corrent 7 74
Equació 78. Canvi d'unitats del cabal del corrent 7 74
Equació 79. Càlcul de la superfície de la centrífuga 75
Equació 80. Càlcul del diàmetre de la centrífuga 75
Equació 81. Càlcul dels equips [42] 76
Equació 82. Costos de producció 79
Equació 83. Dissolvent necessari anual 79
Equació 84. Càlcul del cost del metanol 79
Equació 85. Càlcul del cost del HCl 79
Equació 86. Cost de les matèries primeres 80
Equació 87. Càlcul cost de l'aigua de refrigeració 80
Equació 88. Càlcul cost del vapor d'aigua 80
Equació 89. Cost dels serveis 80
Equació 90. Cost dels residus 80
Equació 91. Inversió de capital fix 81
Equació 92. Operaris per torn 81
Equació 93. Operaris en la planta 81
Equació 94. Cost anual de mà d'obra 81
Equació 95. Costos de producció de la planta 81
Equació 96. Flux de caixa acumulat 83
Equació 97. Ingressos anuals de polifenols 84
Equació 98. Ingressos anuals de polifenols per a la planta dissenyada 84
Equació 99. Depreciació 84
Equació 100. Preu de venda dels polifenols 84
Equació 101. Índex de rendibilitat 85
Equació 102. Benefici brut anual 85
Equació 103. Índex de rendibilitat per a la planta dissenyada 86
Equació 104. Proporció de metanol en el dissolvent 90
Equació 105. Proporció d'àcid clorhídric en el dissolvent 90
Equació 106. Càlcul de la massa molar del dissolvent o mescla 90
Equació 107. Càlcul de la quantitat de dissolvent necessari 91

INTRODUCCIÓ

La pell d'ametlla és un residu del qual se'n vol obtenir un subproducte, els polifenols. Aquest treball consta de l'extracció de polifenols del residu de pell d'ametlla, aconseguint un subproducte viable per a portar al mercat.

Uns objectius han estat marcats, els quals es volen complir separant el treball en dos grans grups: l'anàlisi experimental al laboratori i el disseny de planta.

Les dues parts van precedides d'uns fonaments teòrics, en els quals es troba la informació necessària per contextualitzar al lector sobre les substàncies que apareixen i les proves que es realitzen durant el treball.

L'anàlisi experimental inclou la preparació de la matèria primera, així com el procediment d'extracció dels polifenols. Es determinen els polifenols quantitativament i qualitativament, mitjançant espectrofotòmetres ultravioleta-visibles i infraroig, respectivament. S'analitzen en tots els casos els resultats obtinguts.

En el disseny de planta es dimensionen els equips necessaris per a dur a terme l'extracció de polifenols industrialment. Es realitzen balanços de massa i energia mitjançant diagrames de blocs per a dimensionar dels equips. S'inclouen en aquesta part els costos, tant els costos de capital com els costos de producció anuals per al funcionament de la planta. Es realitza a més un anàlisi de rendibilitat per avaluar la viabilitat del procés i el retorn de la inversió en el disseny i funcionament de la planta.

Finalment s'obtenen unes conclusions comunes i s'analitzen les possibles optimitzacions per a futures realitzacions del projecte.

OBJECTIUS

Aquest treball té per objectiu principal l'obtenció de polifenols a partir de pell d'ametlla com a matèria primera. Aquest gran objectiu n'abasta de més concrets, a nivell experimental i a nivell industrial.

A nivell concret, experimentalment es vol assegurar que la pell d'ametlla conté polifenols, i quantificar aquests per a la seva extracció, observant al mateix temps la certesa de les fonts bibliogràfiques consultades. És important també diagnosticar si és apta (o no) l'extracció dels polifenols i la seva dificultat. D'aquesta manera determinar si és possible seguir el treball portant els resultats a la indústria.

Industrialment es vol aprofitar un residu, la pell d'ametlla, per a obtenir un subproducte per portar al mercat, els polifenols. D'aquesta manera es porta la recerca del laboratori a escala industrial, dissenyant una planta preliminar d'obtenció de polifenols a partir de les dades recollides. Es vol aconseguir que sigui rentable l'aprofitament dels residus i obtenir beneficis a través de la venda dels polifenols com a subproducte. En definitiva, fer que la planta per a l'obtenció dels polifenols sigui viable.

Finalment, a partir d'un estudi econòmic es vol obtenir el preu de venda del subproducte.

1 FONAMENT TEÒRIC

1.1 FRUITS SECS. AMETLLA

L'ametlla és un fruit sec força conegut, igual que les nous. Abans però de detallar-ne informació, es contextualitzen algunes dades generals dels fruits secs corresponents a l'any 2012. [1]

- Consum: l'ametlla constitueix un 14% de la composició de la despesa de fruita seca per càpita a Espanya en l'any 2014. Aquest % a Catalunya és del 12%.
- Superfície: Catalunya és el novè país mundial en superfície d'ametllers, amb 39.860 hectàrees, que signifiquen un 2,4% de la superfície del món.
- Producció: Estats Units i Espanya són els principals països mundials en producció d'ametlla, essent un 37% i 11% respectivament. Catalunya ocupa la 19ª posició, produint 18.028 tones. Respecte a Espanya, Catalunya representa un 8% de la seva producció. I pel que fa a Catalunya, Tarragona és la província que produeix més tones d'ametlla.

AMETLLA (CLOSCA) 2013	SUPERFÍCIE EN PLANTACIÓ REGULAR					RENDIMENT		PRODUCCIÓ
	SUPERFÍCIE TOTAL			EN PRODUCCIÓ		SECÀ	REGADIU	
	SECÀ	REGADIU	TOTAL	SECÀ	REGADIU			
	ha	ha	ha	ha	ha	kg/ha	kg/ha	Tones
Barcelona	853	1	854	851	1	374	1.462	320
Girona	28	0	28	28	0	595	-	17
Lleida	15.130	1.902	17.032	15.130	1.902	261	646	5.178
Tarragona	18.990	2.009	20.999	18.952	1.993	272	815	6.779
Catalunya	**35.001**	**3.912**	**38.913**	**34.961**	**3.896**			**12.294**

Font: DARP. Superfícies, rendiments i produccions dels conreus agrícoles. Provincials. Any 2013.

Figura 1. Superfície, rendiment i producció de les provincies de Catalunya [1]

L'ametlla és el fruit que prové de l'ametller, i el seu nom és Prunus amygdalus, comunament conegut com ametlla [2] . La família a la qual pertany és la família de les rosàcies. La seva forma és de llàgrima aplanada de uns 1-2cm de llargària, i el seu aspecte és una closca de color marró clar. El fruit de l'ametlla consta de vàries parts, les quals es poden observar en la següent figura.

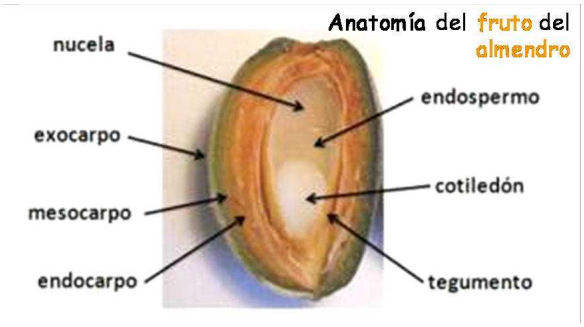


Figura 2. Anatomia de l'ametlla [3]

El tegument és la part de l'ametlla que protegeix la llavor o germen. Quan es parla de la pell de l'ametlla en el treball es refereix al tegument. S'ha treballat únicament amb aquesta part en tot el projecte.

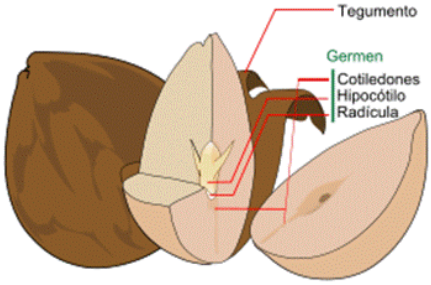


Figura 3. Tegument i germen de l'ametlla [4]

Hi ha dues classes d'ametlles: les ametlles amargues i les ametlles dolces, corresponent al seu sabor. [4]

Les ametlles amargues no són comestibles, ja que consten de la seva amargor com un mecanisme de defensa per evitar que els depredadors es mengin l'ametlla de la planta. Aquesta amargor és deguda a la amigdalina, un diglucòsid cianogènic. L'amigdalina es degrada per l'enzima beta-glucosidasa amigdalina hidrolasa, donant lloc a la prunasina, un monoglucòsid cianogènic, i glucosa. La prunasina és degradada per la prunasina hidrolasa per donar lloc a glucosa i mandelonitril. El producte final de la degradació és cianur i el benzaldehid, que és el que li dóna a l'ametlla l'amargor.

Per tant, les ametlles són amargues degut a la formació de cianur tòxic, tal i com es pot observar en les reaccions de la següent figura. El contingut de cianur en l'ametlla és de 200-400mg per cada 100g de fruit, el qual no afecta l'organisme humà en petites quantitats.

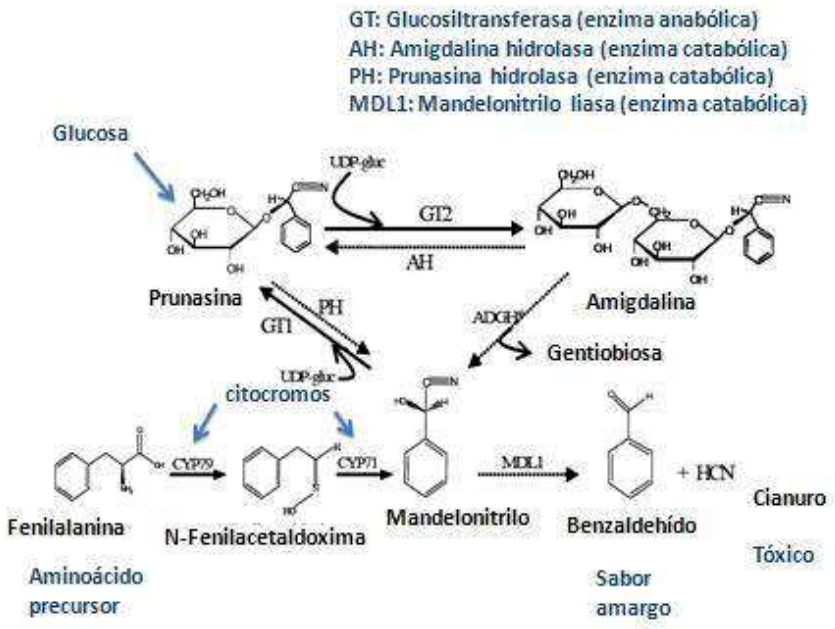


Figura 4. Reacció de l'amigdalina [4]

Apart del cianur, es genera amigdalina, que fa que l'ametlla sigui verinosa. L'amigdalina en contacte amb la saliva allibera àcid cianhídric.

L'ametlla amarga no és comestible, tot i que s'utilitza en algunes begudes alcohòliques com l'Amaretto, típic italià.

Les ametlles dolces són les ametlles comestibles, i les més conegudes. D'aquestes es troben les de closca dura i les de closca tova. Les de closca tova són que les que es cultiven principalment a Califòrnia, mentre que les de closca dura són les varietats espanyoles o portugueses. Les varietats espanyoles més conegudes són la Marcona i la Desmayo. [5]

L'ametlla aporta una gran quantitat de nutrients. Aquests es troben molt concentrats degut a la baixa presència d'aigua en la seva composició, la qual correspon a proteïnes, carbohidrats, vitamines, minerals i greixos saludables. A més, es coneguda per ser rica en fibra dietètica, que li aporta un efecte laxant. En la següent figura es pot observar la taula nutricional de l'ametlla.[6]

Taula 1. Taula nutricional de l'ametlla

Taula nutricional per 100g d'ametlla	(g)
Calories	**630**
Greixos	**50,6**
Dels quals, greixos saturats	3,8
Dels quals, greixos monoinsaturats	32,2
Dels quals, greixos poliinsaturats	12,5

Taula nutricional per 100g d'ametlla	(g)
Hidrats de carboni	**16,9**
Dels quals, sucres	4,9
Fibra alimentària	**10,4**
Proteïnes	**21,9**
Sal	**0**
Calci	**0,248**
Ferro	**0,275**
Magnesi	**0,0043**
Fòsfor	**0,474**

En la pell de l'ametlla o tegument s'han detectat compostos fenòlics, concretament algunes proantocianidines (procianidines, propelargonidines i prodelfinidines).

1.2 POLIFENOLS

Els flavonoides són el grup més conegut de polifenols. Són compostos de baix pes molecular que comparteixen esquelet comú de difenilpirans, formats per dos anells de fenil (A i B) lligats a través d'un anell C de pirà (heterocíclic). Els àtoms de carboni en els anells C i A es numeren del 2 al 8, i els de l'anell B del 2 al 6, tal i com es mostra en la Figura 5. L'activitat dels flavonoides com antioxidants depèn de les propietats redox dels grups hidroxifenòlics, i de la relació estructural entre les diferents parts de l'estructura química. Aquesta estructura bàsica permet una multitud de patrons de substitució i variacions de l'anell C. [7]

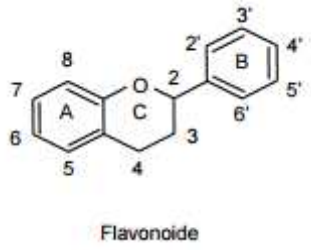


Figura 5. Estructura de flavonoide [7]

A continuació s'han classificat els flavonoides en funció de les seves característiques estructurals.

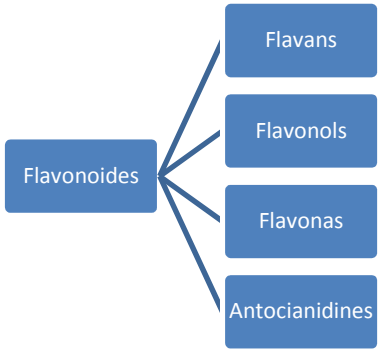


Figura 6. Classificació dels flavonoides

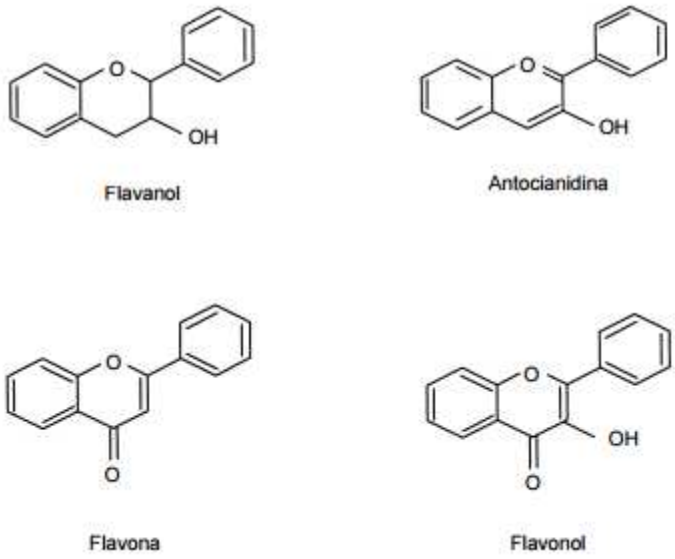


Figura 7. Estructures Flavanol, Antocianidina, Flavona, Flavonol [7]

Per a la seva funció, existeixen tres característiques estructurals importants:

1. La presència de l'estructura catecol en l'anell B.

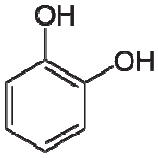


Figura 8. Estructura catecol [8]

2. La presència d'un doble enllaç en la posició 2,3.
3. La presència de grups hidroxils en les posicions 3 i 5.

A continuació es mostren tres exemples que compleixen alguna o més d'una de les característiques nombrades.

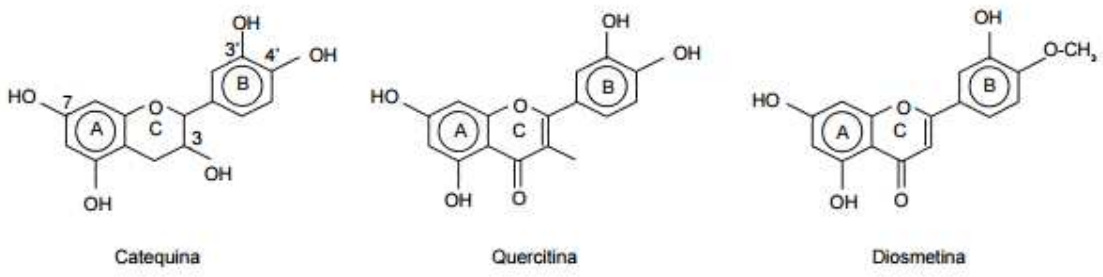


Figura 9. Estructures Catequina, Quercitina i Diosmetina [7]

La catequina compleix la primera característica, la quercitina les compleix totes tres, i la diosmetina compleix la segona.

Els flavonoides es troben en fruites, verdures, llavors i flors, i també a la cervesa, vi, te verd, te negre i soja.

De tots els flavonoides identificats, un 5000 aproximadament, els que més destaquen són els següents:

- Citroflavonoides
- Isoflavonoides
- Proantocianidinas
- Antocianidinas
- Àcid elàgic
- Kaemferol

El flavonoide que s'extreu de la pell de l'ametlla és la proantocianidina. Les proantocianidines o tanins condensats són oligòmers i polímers de flavan-3-ol distribuïts en el regne vegetal. Segons B. Bartolomé et al. en la patent 2311403200701616 [9] interessen tres tipus de proantocianidines (procianidines, propelargonidines i prodelfinidines) segons les unitats de flavon-3-ol que contenen. En la següent figura es pot observar la molècula del fravan-3-ol.

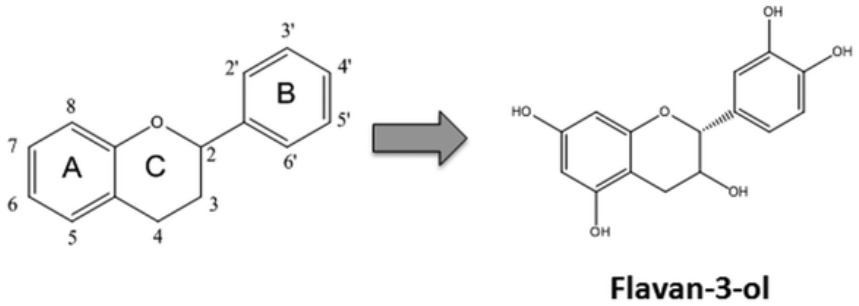


Figura 10. Estructura flavan-3-ol [10]

1.3 APROFITAMENT EN LA INDUSTRIA ALIMENTÀRIA. ECONOMIA CIRCULAR

Actualment, la pell d'ametlla és un residu que majoritàriament s'utilitza com a adob. Potencialment, aquest residu procedent de la industria alimentària podria aprofitar-se de diferents maneres, com per exemple reciclar les matèries primeres, convertir-les en productes útils de major valor com a subproductes o com a matèries primeres per altres industries, o fins i tot utilitzar aquest residu com a alimentació després d'un tractament biològic. En particular, la bioconversió de residus de processat alimentari està rebent un increment d'atenció degut al fet que aquests assumptes residuals representen un possible i utilitzable recurs per a la conversió en productes útils. [11]

En aquest treball s'explora la possibilitat de producció de nous tipus de productes alimentaris multifuncionals, com són els polifenols continguts en la pell d'ametlla. I concretant més, es desenvolupa un disseny de planta per a dur-ho a terme.

El procediment d'obtenció consisteix en una primera separació dels greixos de la pell i una posterior extracció dels polifenols. Tant els polifenols com els greixos són matèries primeres per a moltes empreses de cosmètica, alimentària i farmacèutica.[12][13][14]

D'aquesta manera, la pell d'ametlla que es considera un rebuig, pot passar a ser un subproducte per altres empreses. Si se n'extreuen els polifenols i se'n separen els greixos, s'aconsegueixen dos subproductes per portar al mercat.

Aquest aprofitament de recursos és la base de l'economia circular. Aquesta resulta ser un sistema d'aprofitament de recursos que es centra en la reducció, reutilització i reciclatge dels elements. [15]

Actualment el funcionament és l'economia lineal, el qual consisteix en extreure, produir o fabricar, utilitzar i tirar, sense aprofitar els residus. S'està observant l'esgotament dels recursos naturals i els combustibles fòssils, degut a l'extracció massiva per a cada producte que es fabrica [16]. Apareix l'economia circular proposant un nou model de societat utilitzant i optimitzant els stocks i fluxos de materials, energia i residus, i tenint com a objectiu principal l'eficiència de l'ús dels recursos. D'aquesta manera, els residus de uns es converteixen en els recursos d'uns altres: conversió dels residus en matèries primeres. Per això el producte ha de ser dissenyat per a ser deconstruït. [17] D'aquesta manera es reduirien els residus urbans, fins a un 65% menys per l'any 2030. Per a que les empreses acceptin fabricar productes reutilitzables, aquestes volen de tornada els seus productes, per tant ja no els vendrien, sinó que els llogarien. [16]

L'economia circular es tracta d'una millora tant per l'usuari com per les empreses. Per a les empreses, els surt molt més econòmic reutilitzar els recursos que crear-los de nou, fent així que es puguin baixar els preus per al consumidor. L'economia circular no només es tracta d'aportar millores econòmiques, sinó també socials i mediambientals. [15]

A continuació s'exposen deu bases de l'economia circular:

- El residu es converteix en recurs. Si és biodegradable torna a la natura i si no ho és, es reutilitza.
- El segon ús, el qual consisteix en re introduir en el circuit econòmic els productes que ja no corresponen a les necessitats inicials dels consumidors.
- La reutilització, tant del residu sencer com de les seves parts, per a la formació de nous productes.
- Reparar els productes per tal que es puguin usar una segona vegada.
- Reciclar els materials que es troben en els residus.
- La valorització: aprofitar energèticament els residus que no es poden reciclar.
- Economia de la funcionalitat: eliminar la venta de productes per implantar un sistema de lloguer de béns, d'aquesta manera quan el producte hagi acabat la seva funció principal, aquest torni a l'empresa per a ser desmuntat i reutilitzat.
- Energia de fonts renovables: eliminació dels combustibles fòssils per produir el producte, reutilitzar i reciclar.
- La eco-concepció: considera els impactes ambientals al llarg del cicle de vida d'un producte i els integra des de la seva concepció.
- Ecologia industrial i territorial: establiment d'un model d'organització industrial en un mateix territori caracteritzat per una gestió optimitzada dels stocks i dels fluxos de materials, energia i serveis.

1.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

Un dels primers mètodes físics que es va aplicar a l'anàlisi quantitatiu i a la determinació d'estructures va ser l'espectroscopia d'absorció ultravioleta i visible. Tot i que la l'espectroscopia infraroja és la més idònia per l'anàlisi qualitatiu i estructural, la ultravioleta visible supera la resta de mètodes òptics d'anàlisi pel que fa al anàlisi quantitatiu. És també una tècnica auxiliar útil per a l'aclariment d'estructures. A continuació es pot observar una figura que indica les longituds d'ona de l'espectre electromagnètic corresponents a les regions ultravioleta i visible. [18]

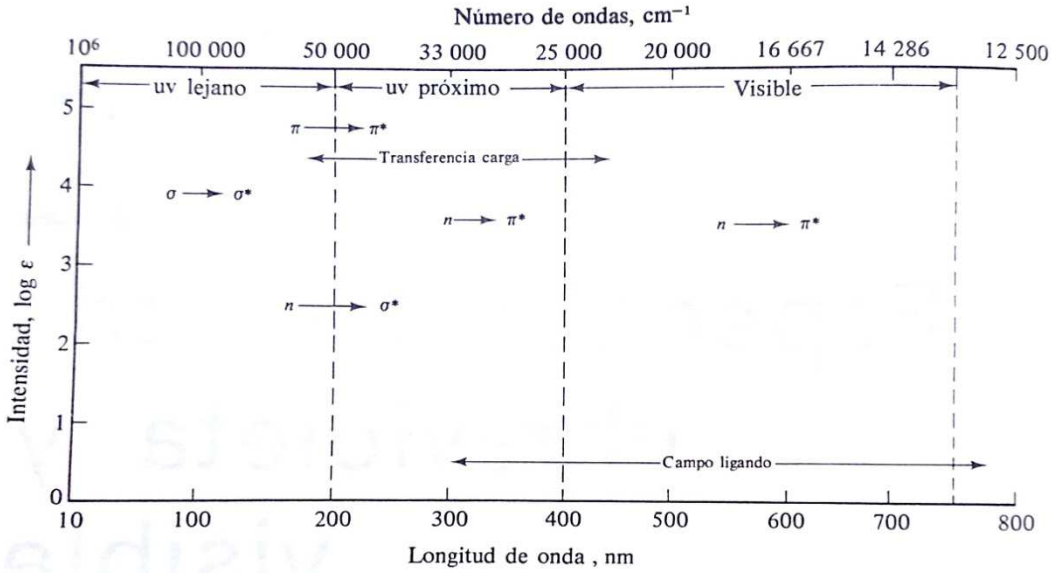


Figura 11. Regions ultravioleta i visible de l'espectre [18]

La regió ultravioleta es divideix en ultravioleta llunyà o de buit (de 10 a 200 nm) i ultravioleta proper (de 200 a 400 nm). L'ultravioleta de buit és així nombrada degut a que l'oxigen absorbeix just per sota de 200nm i és precís eliminar-lo del espectrofotòmetre. La divisió entre les regions ultravioleta proper i visible és degut principalment a raons fisiològiques, ja que l'ull humà és capaç de percebre les radiacions de longitud d'ona per sobre de 400nm.

Les radiacions ultravioleta i visible tenen en comú que l'absorció en les dues regions provoca l'excitació dels electrons a nivells d'energia superiors. Per excitar el electrons fortament units es requereix, en general, fotons energètics (de longitud d'ona curta), mentre que els electrons units inestablement (deslocalitzats) poden excitar-se amb radiació de longitud d'ona més llarga.

L'aparell utilitzat en aquest treball és un espectrofotòmetre Ultravioleta-visible UV-1800 de la casa Shimadzu. Aquest és sofisticat degut a tenir un monocromador enlloc de filtres. El monocromador permet una variació contínua al escollir la longitud d'ona i fer un escombrat en una zona àmplia de longituds d'ona. A més, el sistema de detecció que posseeix l'espectrofotòmetre, normalment de fototubs o fotomultiplicadors, és el més sensible que existeix.

Tots els espectrofotòmetres tenen tres components bàsics:

- La **font d'energia radiant**.
- **Filtre** o **monocromador** per aïllar una banda estreta d'energia radiant. Aquest va associat a un sistema òptic que proporciona un feix de llum de radiació paral·lel i el dirigeix al detector.

- **Detector** per mesurar l'energia radiant transmesa a través de la mostra. Porta associat un sistema de lectura que tradueix la resposta del detector.

La mostra en dissolució es sol col·locar darrere del monocromador i just davant del detector.

En aquest treball s'ha utilitzat l'espectroscopia UV-visible per tal de determinar quantitativament els polifenols presents en la pell d'ametlla, i considerar posteriorment en el disseny de planta si és viable portar-ho a la indústria.

1.5 ESPECTROSCOPIA IR

La regió de l'espectre infraroig es troba a continuació de la zona visible cap a longituds d'ona superiors. Les vibracions i rotacions moleculars es poden produir per l'absorció de radiació en aquesta regió. [19]

L'espectre infraroig és el més útil per a la determinació qualitativa. Degut a que els espectres violeta i visibles de la majoria de substàncies són relativament amplis i poc característics, els espectres infrarojos són molt més detallats. La certesa en la identificació està directament relacionada amb el nombre total d'identitats espectrals, com poden ser, punts d'inflexió, màxims i mínims, que existeixen entre la substància investigada i una substància patró de composició coneguda. [18]

L'espectroscopia infraroja s'ha convertit en un instrument indispensable com a font de dades estructurals de substàncies orgàniques. S'utilitza de forma rutinària en l'estudi de materials desconeguts, tant en brut com en estat pur, per obtenir dades sobre grups funcionals i altres característiques estructurals. També per determinar la presència o absència de grups funcionals específics en una mescla de reacció. [20]

Molts agrupaments funcionals de les molècules orgàniques mostren vibracions característiques, a les que corresponen bandes d'absorció en regions definides del espectre infraroig. Aquestes variacions moleculars estan circumscrites en gran part al grup funcional i no abasten la resta de la molècula. D'aquesta forma es poden identificar aquests grups funcionals per la seva banda d'absorció.[19]

L'espectre infraroig d'una substància orgànica és característic de la mateixa; s'observen de seguida variacions pronunciades quan la substància està contaminada per quantitats apreciables d'impureses. Els espectres característics de diferents substàncies poden ser útils per aconseguir-ne informació, i també sobre velocitats de reacció i constants d'equilibri.[20]

A continuació es citen algunes premisses fonamentals per establir la utilitat de l'espectroscopia infraroja en la determinació de dades estructurals:

1. Les substàncies orgàniques presenten freqüències de grup característiques en la regió infraroja.
2. L'espectre d'absorció d'una substància donada és, en general, específica per aquesta, i només aquesta substància.

3. L'espectre d'absorció de mescles és generalment additiu, això significa la suma dels espectres individuals dels components.
4. La intensitat d'una banda d'absorció està relacionada amb la concentració de la substància que absorbeix la radiació incident.

Aquestes observacions es poden descriure millor si es relacionen amb l'estructura molecular. Els enllaços que mantenen la carcassa molecular i les masses dels constituents estan relacionats de tal manera que la molècula absorbeix radiació del feix incident d'una freqüència, que correspon a una de les seves freqüències normals de vibració. Per aquest motiu, les bandes d'absorció d'un espectre infraroig apareixen en freqüències que corresponen a les de vibració de la molècula considerada. Aquestes freqüències depenen també de les relacions interrelacionals espacials dels àtoms continguts en la unitat molecular.[20]

En una molècula amb centre de simetria, totes aquelles vibracions que resulten simètriques respecte d'un centre de simetria són inactives en l'infraroig, ja que en aquest cas no varia el moment dipolar. En canvi, aquelles vibracions que no resulten simètriques respecte d'un centre de simetria sí són actives. [19]

Els espectres moleculars poden ser de tres classes: espectres de rotació, de vibració i electrònics. Els espectres de rotació es generen per l'absorció de fotons per part de les molècules, amb la conversió completa de l'energia del fotó en energia de rotació molecular. Els espectres de vibració apareixen quan l'absorció d'energia radiant produeix canvis en l'energia de la vibració molecular. [20]

Segons els tipus de vibració, es distingeixen: [19]

- Vibracions de tensió: on varien les distàncies d'enllaç
- Vibracions de deformació (en el pla i fora del pla): on varien els angles d'enllaç, romanent pràcticament constants les longituds d'enllaç

I en una classificació de simetria, es pot diferenciar:

- Vibracions simètriques (s): es produeixen amb retenció de la simetria molecular
- Vibracions antisimètriques (as): es produeixen amb pèrdua d'un o més elements de simetria
- Vibracions degenerades (e): vibracions vàries, que degut al mateix contingut energètic, absorbeixen a la mateixa freqüència i condueixen a una única banda d'absorció

L'espectre IR es compon de dues regions: per sobre de 1500 cm^{-1} es troben les bandes d'absorció assignables a agrupaments funcionals aïllats, mentre que la regió per sota de 1500 cm^{-1} conté moltes bandes que caracteritzen a la molècula com a tal. Aquesta zona es denomina regió de l'empremta dactilar.[19]

Els tres components bàsics que caracteritzen a tots els espectrofotòmetres moderns són: [20]

- Una **font de radiació infraroja**, que subministra la il·luminació incident sobre la mostra que s'estudia.
- Un **monocromador**, que dispersa l'energia radiant en les seves moltes freqüències i després, per una sèrie d'obertures, selecciona la banda estreta de freqüències que incideix sobre el detector.
- El **detector**. Aquest transforma l'energia de la banda de freqüències en una senyal elèctrica, que s'amplifica el suficient per ser registrada.

En aquest treball s'ha utilitzat l'espectroscopia infraroja per a determinar qualitativament la presència de polifenols en la pell d'ametlla. S'ha usat per a dur-ho a terme un espectrofotòmetre infraroig IS-10 de la casa Nicolet.

2 EXTRACCIÓ DE POLIFENOLS. DETERMINACIÓ QUANTITATIVA I QUALITATIVA

2.1 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

L'objectiu de la part experimental d'aquest treball és extreure polifenols de la pell del fruit de l'ametlla i determinar-ne el rendiment. Per assolir aquest objectiu s'ha fet una recerca bibliogràfica trobant diversos articles i patents relacionats amb l'extracció de polifenols de la pell d'ametlla i que han servit de base per a la realització d'aquest treball.

Investigadors del *Consejo Superior de Investigacions Científicas (CSIC)* publiquen al 2010 una patent d'invenció on es recullen diferents mètodes d'extracció de polifenols de la pell d'ametlla [9]. La patent es centra en l'extracció de proantocianidines, que són un subgrup dels polifenols, i explica diferents mètodes d'extracció que desenvolupa a través de diferents exemples. L'exemple en el qual s'ha centrat aquest treball és l'exemple 1 de la patent, el qual procedeix a extreure els polifenols mitjançant assecat, trituració, extraccions successives amb una solució extractora i evaporació del dissolvent mitjançant rotavapor.

Ignacio Garrido et al, publiquen diversos articles en els que s'estudien diferents solucions extractores [21][22], determinant amb quina s'obtenen millors resultats de rendiment d'extracció de polifenols. Els autors utilitzen el mètode descrit per Singleton i Rossi[23]i anomenat Follin-Denis o Folin-Ciocalteu per la determinació quantitativa de polifenols expressats com àcid gàl·lic equivalent.

En base a la recerca bibliogràfica i atenent a la disponibilitat d'equips, s'ha dut a terme l'extracció de polifenols de la pell d'ametlla i se n'ha fet una determinació quantitativa del contingut d'aquests en la pell així com una determinació qualitativa del contingut dels extractes. A la Figura 12 es pot veure un esquema del procediment seguit que s'explica amb detall en els apartats següents.

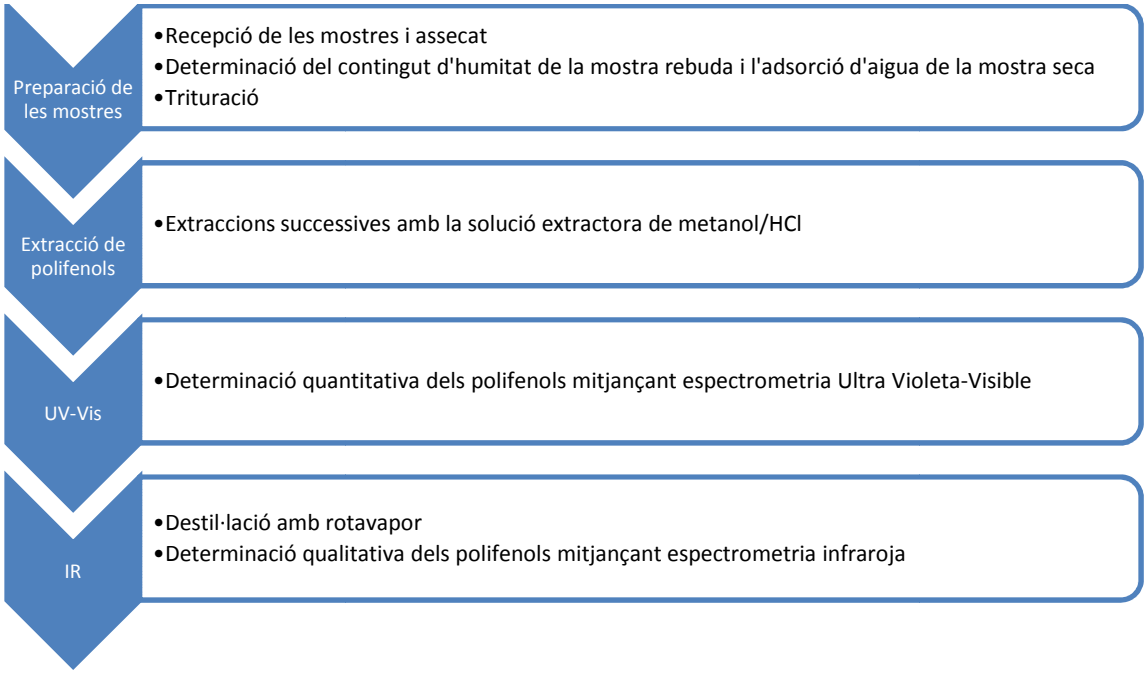


Figura 12. Procediment experimental

2.2 RECEPCIÓ DE MOSTRES, ASSECAT I TRITURACIÓ

La mostra de pell del fruit de l'ametlla va ser proporcionada per l'empresa Joan Escoda S.A. per tal de poder realitzar el treball. Aquesta pell era humida degut al procés d'escaldat realitzat per extreure-la del fruit. Per a poder realitzar el procés d'extracció de polifenols és necessari que la mostra estigui seca i triturada.

Es realitzen tres mètodes d'assecat de la mostra a fi de determinar la millor manera pel posterior emmagatzematge.

Primer mètode: Estufa

El primer mètode per assecar la mostra és introduir aquesta a una estufa a 60ºC. Es deixa la mostra a l'estufa durant 45 hores i posteriorment s'emmagatzema per a trituració amb una trituradora domèstica.

Imatge 1. Pell del fruit de l'ametlla a l'estufa a 60ºC

Per tal de determinar la humitat de la pell es pesen amb precisió al voltant de 17 grams de la pell humida i es col·loquen en una estufa a 60ºC mesurant la pèrdua de pes que experimenta la mostra transcorregudes 20 i 45 h observant que el pes es manté constant.

Així mateix, es deixa la mostra de pell seca a temperatura ambient 48 hores més i es torna a pesar per tal de determinar la quantitat d'aigua que absorbeix degut a la humitat ambiental. A continuació es mostra una taula on es recullen totes aquestes dades.

Taula 2. Primer mètode d'assecat: pes de la pell i humitat

Assecat 1	Pell humida (0h)	Pell seca estufa (20h)	Humitat pell % (20h)	Pell seca estufa (45h)	Humitat pell % (45h)	Pell seca estufa (45h) i T ambient (48h)	Humitat pell en T ambient %
Tara (g)	46,673	46,673		46,673		46,673	
Tara + pell (g)	64,130	54,141	57,221	54,138	57,238	54,482	4,608
Pell (g)	17,457	7,468		7,465		7,809	

Tal i com es pot observar en la taula, la variació de pes que experimenta la pell humida deixant-la 20 o 45 h dins l'estufa a 60ºC és menyspreable. Per tant, es pot considerar constant l'assecament de la pell del fruit de l'ametlla a partir de 20 hores a l'estufa.

S'ha analitzat estadísticament els errors indeterminats, mitjançant el llibre conegut com Skoog West Holler, *Fundamentos de Química Analítica* [24], i els apunts de l'assignatura d'Anàlisi Química [25]. Els resultats són els següents:

Taula 3. Recull de % d'humitat i els seus errors

%Humitat	S% humitat
57,22	0,01
57,24	0,01
4,61	0,03

<u>Segon mètode: Radiador</u>

En aquest segon mètode d'assecament de la mostra, es prova deixar-la a temperatura ambient però davant d'un radiador. Es va considerar que d'aquesta manera s'assecava també però a major temps que amb l'estufa.

Imatge 2. Pell del fruit de l'ametlla davant del radiador

Passades 24 hores s'observa que la mostra no està del tot seca i es trasllada a l'estufa a 60ºC per tal d'acabar-la d'assecar i evitar així la seva descomposició o degradació. 24 hores més tard es treu de l'estufa i s'emmagatzema per a trituració.

Tercer mètode: Temperatura ambient

Finalment es deixa la mostra a temperatura ambient per anar-se assecant poc a poc. Es vol comprovar si és necessari d'una estufa per tal d'assecar la mostra o simplement a temperatura ambient es pot assecar.

Imatge 3. Pell del fruit de l'ametlla a temperatura ambient

S'observa que passades 24 hores aquesta mostra s'ha florit. Es descarta aquesta mostra i s'arriba a la conclusió que aquest no és un bon mètode per tal d'assecar la pell.

Imatge 4. Pell del fruit de l'ametlla florida

Finalment, observant tots tres mètodes es veu que les mostres que no van estar assecades directament a l'estufa van començar a degradar-se (es van florir) cosa que cal tenir molt en compte en l'apartat del disseny de planta ja que s'haurà de tenir cura de fer un assecat ràpid a

la recepció de la pell. Un cop seca es pot emmagatzemar, i agafarà un 4,6% d'humitat però l'anàlisi visual demostra que no s'inicien processos de descomposició i/o degradació.

En base als resultats es pot afirmar que assecant a 60ºC durant mínim 20h s'aconsegueix una mostra prou seca i estable que és apte per l'extracció de polifenols. Per a una futura optimització s'hauria de provar temps d'estada de la mostra a l'estufa menors i a diferents temperatures i observar si el rendiment d'extracció de polifenols es veu afectat ja sigui per la temperatura o pel temps d'estada a l'estufa. Per fer l'extracció i determinació quantitativa i qualitativa de polifenols en pell d'ametlla s'utilitzarà la mostra assecada a l'estufa durant 20h a 60ºC i triturada posteriorment.

2.3 EXTRACCIÓ DE POLIFENOLS

Per aconseguir l'extracte de la pell de l'ametlla es segueix el procediment descrit per B. Bartolomé et alen la patent d'invenció "Extractos fenólicos de piel de almendra conteniendo procianidinas, propelargonidinas y prodelfinidinas, y su procedimiento de obtención".[9] Concretament el procediment descrit en l'exemple 1, el qual consisteix en posar en contacte la pell d'ametlla seca i mòlta amb una dissolució extractora composta per una barreja metanol: HCl (1000:1 v/v), deixant la mescla a ultrasons durant 15 minuts i a repòs duran 15 més. Finalment centrifugar la mescla i retirar-ne el sobrenedant. Repetir així el procediment dues vegades més per a realitzar tres extraccions successives en total, ajuntant els diversos sobrenedats. Per a saber les proporcions de pell i solució extractora s'agafen les dades publicades per I. Garrido et al.[21]. S'escull aquest mètode degut a la disponibilitat d'equipament i el rendiment de l'extracció.

I. Garrido et al. posen a prova diferents dissolucions extractores, com ara metanol/HCl (1000:1 v/v), metanol/aigua (50:50 v/v) i acetona/aigua (50:40 v/v) entre d'altres. Els autors conclouen que una de les dissolucions extractores que presenta millors resultats és la dissolució metanol/HCl (1000:1 v/v).Per aquest motiu s'opta per utilitzar aquesta per a l'extracció de polifenols en aquest treball.

Futurs estudis en aquesta línia podrien assajar altres solucions extractores com ara acetona/HCl (1000:1) o/i Acetona/aigua (80:20 v/v) que també han donat bons resultats. [21]

En aquest treball, es realitza el procediment d'obtenció d'extractes sis vegades, és a dir, s'obtenen 6 extractes. Es divideixen aquests en dos grups per a fins diferents.

Per als quatre primers extractes es manté la relació de 0,05 grams de pell mòlta en 30mL de solució extractora total, fent-se un anàlisi quantitatiu de polifenols a tots aquests extractes mitjançant espectrofotometria Ultravioleta-Visible (veure apartat 2.4).

Per als extractes 5 i 6, es pesen aproximadament 0,5g de pell mòlta i 300mL de solució extractora total, i es destinen aquests extractes per a la determinació qualitativa de polifenols en la mostra (veure apartat 2.5).

A continuació es mostra una taula amb les proporcions màssiques i condicions per a l'obtenció de tots els extractes citats.

Taula 4.Porporcions màssiques i condicions per a l'obtenció dels extractes

EXTRACTES	Massa mostra (g)	Volum solució extractora (ml)[1]	Temps ultrasons (min)	Temps repòs (min)	Tapat / Destapat	Centrifugació / Filtració
Extracte 1	0,0500	10	15	15	Destapat	Centrifugació
Extracte 2	0,0503	10	15	15	Destapat	Centrifugació
Extracte 3	0,0500	10	15	15	Destapat	Centrifugació
Extracte 4	0,0500	10	30	15	Tapat	Centrifugació
Extracte 5	0,5010	100	15	15	Tapat	Centrifugació
Extracte 6	0,5005	100	45	0	Tapat	1. Filtració i 2.Centrifugació

[1] Es realitzen 3 extraccions successives, de cada una el volum de solució extractora indicat a la taula.

Imatge 5. Procediment obtenció de l'extracte (d'esquerra a dreta: pesada pell mòlta, ultrasons, repòs, centrífuga)

2.4 DETERMINACIÓ QUANTITATIVA DELS POLIFENOLS

Per a la determinació quantitativa dels polifenols es segueix el mètode descrit per I. Garrido [21] i [22] que es basa en el mètode descrit per Singleton i Rossi [23]anomenat Folin-Ciocalteu o Folin-Denis. El mètode Folin-Ciocalteu es basa en l'oxidació en medi bàsic dels grups hidroxils dels fenols pel reactiu de Folin-Ciocalteu.

L'assaig Folin-Ciocalteu s'utilitza com a mesura del contingut en compostos fenòlics totals en productes vegetals. Es basa en que els compostos fenòlics reaccionen amb el reactiu Folin-Ciocalteu, a pH bàsic, donant lloc a una coloració blava susceptible a ser determinada espectrofotomètricament a 750nm. Aquest reactiu conté una mescla de wolframat sòdic i

molibdat sòdic en àcid fosfòric i reacciona amb els compostos fenòlics presents en la mostra. L'àcid fosfomolibdotungstic (format per les dues sals en el medi àcid), de color groc, al ser reduït pels grups fenòlics dóna lloc a un complex de color blau intens, la intensitat del qual és la que es mesura per avaluar el contingut en polifenols. [26] Es mostra aquest mecanisme en la Figura 13.

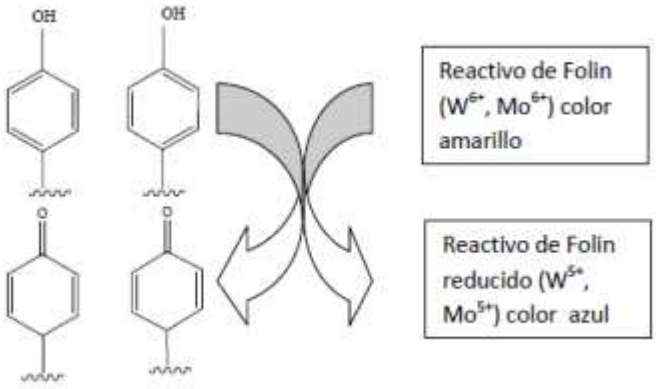


Figura 13. Mecanisme d'acció del reactiu Folin-Ciocalteu [26]

El mecanisme de la reacció resulta ser una reacció redox, per la qual cosa es pot considerar també com un mètode de mesura de l'activitat antioxidant total.

L'oxidació dels polifenols presents en la mostra causa l'aparició d'una coloració blavosa que presenta un màxim d'absorció a 750nm, i que es quantifica per espectrofotometria en base a una recta patró d'àcid gàl·lic. [26]

Per realitzar la recta patró o recta de calibratge es preparen les següents dissolucions:

- 100 mL de dissolució aquosa d'àcid gàl·lic de 1000 ppm
- 100 mL de dissolució aquosa d'àcid gàl·lic de 100 ppm a partir de l'anterior
- 100 mL de dissolució aquosa d'àcid gàl·lic de 10 ppm a partir de l'anterior
- 100 mL de dissolució aquosa d'àcid gàl·lic de 1 ppm a partir de l'anterior
- 1 L de Dissolució de Carbonat Sòdic de 75g/L

A continuació, en matrassos aforats de 50 mL, es col·loquen les quantitats de dissolució d'àcid gàl·lic (de 1 ó 10 ppm), reactiu Folin i Carbonat sòdic que es mostren a laTaula 5, enrasant en tots els cassos amb aigua destil·lada fins aforament.

Taula 5. Preparació mostres recta de calibratge àcid gàl·lic

Patrons	Volum de dissolució Àc. Gàl·lic 1 ppm (ml)	Volum de dissolució Àc. Gàl·lic 10 ppm (ml)	Volum de Reactiu Folin (ml)	Volum de dissolució Na_2CO_3 75g/L(ml)	Concentració Àc. Gàl·lic Patró(ppm)
Patró 1	0	0	1	20	0,00

Patrons	Volum de dissolució Àc. Gàl·lic 1 ppm (ml)	Volum de dissolució Àc. Gàl·lic 10 ppm (ml)	Volum de Reactiu Folin (ml)	Volum de dissolució Na_2CO_3 75g/L(ml)	Concentració Àc. Gàl·lic Patró(ppm)
Patró 2	2	0	1	20	0,04
Patró 3	4	0	1	20	0,08
Patró 4	6	0	1	20	0,12
Patró 5	8	0	1	20	0,16
Patró 6	0	1	1	20	0,20
Patró 7	0	2	1	20	0,40
Patró 8	0	3	1	20	0,60
Patró 9	0	6	1	20	1,20

Imatge 6. Mostres de la recta de calibratge d'àcid gàl·lic

A la imatge es pot observar la coloració blava corresponent al complex format per reducció de l'àcid fosfomolibdotúngstic pels grups fenol.

El càlcul de la concentració d'àcid gàl·lic en cada patró es realitza de la següent manera:

$$\frac{2\ ml \cdot \frac{1\ mg\ \text{Àc.}G}{1000\ m\ L}}{0{,}050\ L\ matràs} = 0{,}04\ \frac{mg\ \text{Àc.}G}{1\ L} = 0{,}04\ ppm\ \text{Àc.}G\text{àl} \cdot lic$$

Equació 1. Exemple del càlcul de la concentració de les mostres patrons d'àcid gàl·lic

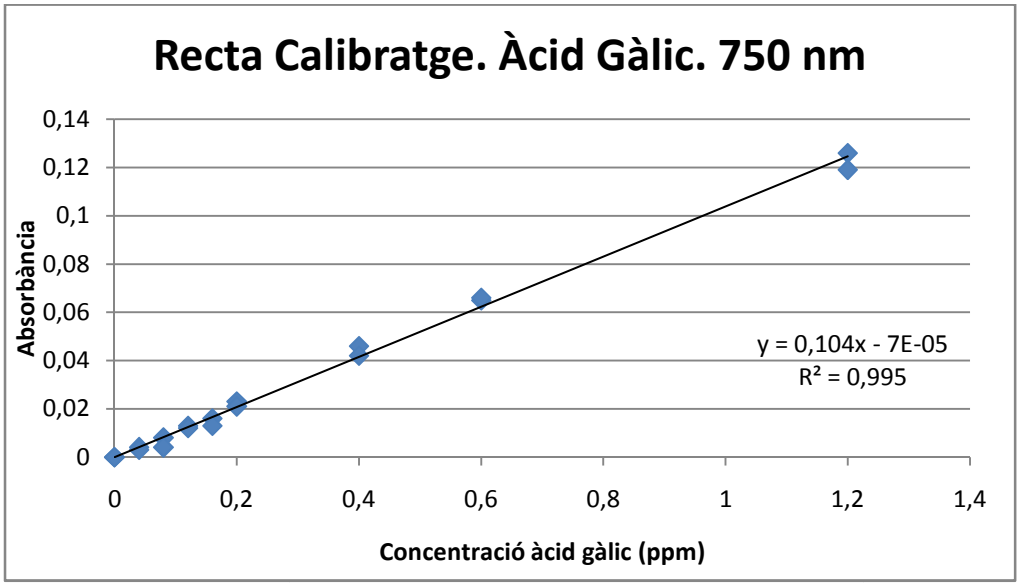
Es mostra, a títol d'exemple, el càlcul realitzat per determinar la concentració d'àcid gàl·lic corresponent al patró 2, la concentració de la resta de patrons es realitza de forma anàloga.

Les diferents dissolucions patró es deixen en repòs durant 1 h i es mesura la seva absorbància a 750nm amb un espectrofotòmetre Ultravioleta-Visible UV-1800 de la casa Shimadzu.

Per tal de determinar si les dades obtingudes són reproduïbles, aquest procediment es fa per duplicat, preparant dues dissolucions diferents de cada dissolució patró i mesurant la seva absorbància a 750nm.A la Taula 6 es poden veure els resultats obtinguts i al Gràfic 1 la representació gràfica de les dades així com l'equació que relaciona l'absorbància amb la concentració de polifenols expressada en mg/L d'àcid gàl·lic.

Taula 6. Lectura absrobància mostres recta de calibratge àcid gàl·lic a 750nm

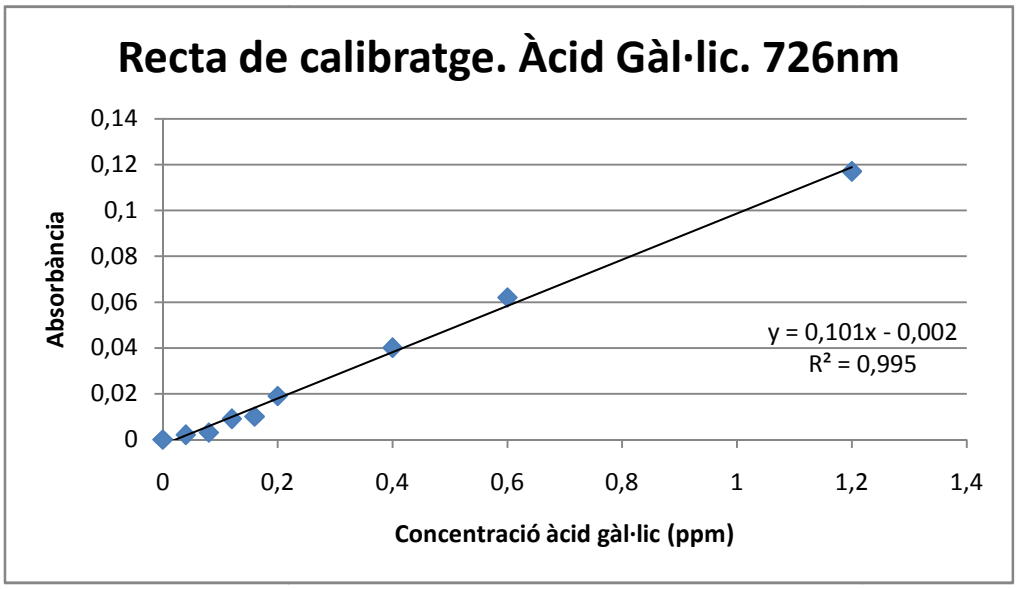
Mostra	Concentració mostra (ppm)	Absorbància a 750nm
Patró 1	0,00	0,000
	0,00	0,000
Patró 2	0,04	0,004
	0,04	0,003
Patró 3	0,08	0,008
	0,08	0,004
Patró 4	0,12	0,013
	0,12	0,012
Patró 5	0,16	0,016
	0,16	0,013
Patró 6	0,20	0,023
	0,20	0,021
Patró 7	0,40	0,046
	0,40	0,042
Patró 8	0,60	0,065
	0,60	0,066
Patró 9	1,20	0,126
	1,20	0,119



Gràfic 1. Recta de calibratge d'àcid gàl·lic a 750nm

Es va voler comprovar que la longitud d'ona de màxima absorció de radiació era 750 nm, i per això es va fer l'espectre d'absorció d'un dels patrons preparats, observant que el màxim d'absorció no es troba a 750nm, sinó a 726nm. Es va mesurar doncs l'absorció de radiació dels patrons a 726nm, tal com es mostra al

Gràfic 2, observant que no hi ha diferències significatives entre ambdues equacions que relacionen l'absorbància amb la concentració de polifenols expressada en mg/L d'àcid gàl·lic.



Gràfic 2. Recta de calibratge d'àcid gàl·lic a 726nm

Es decideix, doncs utilitzar la longitud d'ona de 750 nm tal com s'especifica en la bibliografia consultada[21] i [22].

Per a determinar el contingut de polifenols als diferents extractes descrits a l'apartat 2.3, cal afegir a 1 mL dels diferents extractes, els mateixos reactius (reactiu Folin i Carbonat sòdic) que s'han afegit als patrons d'Àcid Gàl·lic. Procedint de igual manera a com s'ha preparat la recta de calibratge.(veure Taula 7)

Taula 7. Preparació mostres extracte

EXTRACTES	Mostra extracte (ml)	Reactiu Folin (ml)	Na_2CO_3 (ml)
Extracte 1	1	1	20
Extracte 2	1	1	20
Extracte 3	1	1	20
Extracte 4	1	1	20
Extracte 5	1	1	20

EXTRACTES	Mostra extracte (ml)	Reactiu Folin (ml)	Na_2CO_3 (ml)
Extracte 6	1	1	20

Una vegada s'han deixat les mostres una hora en repòs, se'n llegeix l'absorbància a 750nm. Els resultats es troben en la Taula 8.

Per a calcular la concentració d'àcid gàl·lic equivalent de cada mostra és necessari interpolar els valors d'absorbància a la recta de calibratge. A continuació es mostra un exemple del càlcul de la concentració de la mostra de l'extracte 1. El càlcul per a la resta de mostres es fa de la mateixa manera.

L'equació de la recta de calibratge és la següent, on Y correspon al valor llegit d'absorbància, i X a la concentració de la mostra en ppm d' àcid gàl·lic equivalent.

$$y = 0{,}104 \cdot x - 7 \cdot 10^{-5}$$

Equació 2. Recta de calibratge a 750nm

$$0{,}077 = 0{,}104 \cdot x - 7 \cdot 10^{-5} \ \rightarrow x = 0{,}741 \ ppm \ d'àcid \ gàl \cdot lic \ equivalent$$

Equació 3. Càlcul de la concentració de la mostra de l'extracte 1

Taula 8. Recull de les concentracions i absorbàncies de les mostres dels extractes

EXTRACTES	Concentració mostra (ppm)	Absorbància a 750nm
Extracte 1	0,741	0,077
Extracte 2	0,780	0,081
Extracte 3	0,847	0,088
Extracte 4	0,837	0,087
Extracte 5	0,549	0,057
Extracte 6	0,712	0,074

Ara que ja es coneix la concentració d'àcid gàl·lic equivalent de cada mostra dels extractes, es pot calcular la concentració però expressada en mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell d'ametlla seca triturada.

Taula 9. Càlcul de la concentració en mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell en els extractes

Mostra	Concentració mostra (ppm=mg/L)	Volum del matràs (L)	Pes mostra (mg) en 1 ml d'extracte	Quantitat solució extractora (ml)	Mostra en quantitat de solució extractora (30 o 300 en cada cas) (mg)	Pes pell seca (g)	mg Àc. Gàl·lic equivalent/g pell	S
Extracte 1	0,741	0,05	0,0371	30	1,112	0,0500	**22**	2
Extracte 2	0,780	0,05	0,0390	30	1,169	0,0503	**23**	2
Extracte 3	0,847	0,05	0,0423	30	1,270	0,0500	**25**	2
Extracte 4	0,837	0,05	0,0419	30	1,256	0,0500	**25**	2
Extracte 5	0,549	0,05	0,0274	300	8,231	0,5010	**16**	No correspon
Extracte 6	0,712	0,05	0,0356	300	10,683	0,5005	**21**	No correspon

Nota: No correspon: No s'ha calculat ja que aquests dos extractes no s'han utilitzat per l'anàlisi quantitatiu, sinó per l'anàlisi qualitatiu.

Es mostra un exemple dels càlculs amb la mostra de l'extracte 1. Per a la resta de mostres es realitza de la mateixa manera.

$$\frac{0{,}741 mg\ \text{àc}.G}{L} \cdot 0{,}05\ L = 0{,}0371\ mg\ \text{àc}.G$$

Equació 4. Càlcul dels mg d'àcid gàl·lic equivalent presents en 1 ml d l'extracte analitzat

Aquest valor correspon a la quantitat d'àcid gàl·lic equivalent en 1 ml d'extracte perquè per a preparar la mostra s'ha agafat 1 ml d'extracte, tal i com s'ha vist a laTaula 7. La quantitat de solució extractora total utilitzada després de les extraccions successives ha estat 30ml.

$$\frac{0{,}0371\ mg\ \text{àc}.G}{1\ ml\ extracte} \cdot 30\ ml\ solució\ extractora = 1{,}112\ mg\ \text{àc}.G$$

Equació 5. Càlcul dels mg d'àcig gàl·lic equivalent en el total de l'extracte

Aquest valor correspon a la quantitat d'àcid gàl·lic equivalent present en l'extracte 1, el qual s'ha obtingut de 0,05g de pell d'ametlla seca.

$$\frac{1{,}112\ mg\ \text{àc}.G}{0{,}05\ g\ pell} = 22{,}232\ \frac{mg\ \text{àc}.G}{g\ pell}$$

Equació 6. Quantitat d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell d'ametlla

S'ha avaluat la precisió dels resultats obtinguts. La precisió de les dades és un reflex dels errors indeterminats d'una anàlisi. S'ha seguit el procediment del llibre conegut com Skoog West Holler, *Fundamentos de química analítica* [24] i els apunts d'Avaluació de dades analítiques de l'assignatura d'Anàlisi Química [25] . Així doncs s'han calculat les desviacions estàndard de les mostres, incloses en la taula anterior.

Per tant, el resultat final de polifenols obtinguts en l'extracte 2 és de 22 ± 2 mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell d'ametlla.

Tot i que s'ha determinat el contingut de polifenols expressats com a àcid gàl·lic equivalent als extractes 5 i 6, aquest resultats no s'han tingut en compte a l'hora de calcular el contingut mitjà de polifenols en la pell d'ametlla ja que durant el procés d'extracció s'han utilitzat quantitats i temps d'extracció que no han estat optimitzats per estudis previs. Cal recordar que aquets extractes s'han realitzat per tal de fer la determinació qualitativa (veure apartat 2.5)

Així doncs, per calcular el contingut mitjà de polifenols en la pell d'ametlla s'han utilitzat els resultats corresponents als extractes 1 a 4 ambdós inclosos, obtenint-ne un contingut mitjà de polifenols de 24,0 ± 2 mg d'àcid gàl·lic equivalent/g de pell d'ametlla seca, essent 2 la desviació estàndard corresponent a la concentració dels 4 extractes.

El contingut de polifenols trobat en les mostres de pell d'ametlla analitzades (24,0 ± 2 mg d'àcid gàl·lic equivalent/g de pell d'ametlla seca) és totalment concordant amb els valors obtinguts per I. Garrido et al. [22]que troben concentracions de 25,5 ± 1,6 mg d'àcid gàl·lic equivalent/g de pell d'ametlla seca procedent de l'escaldat d'ametlles varietat espanyola.

L'ametlla espanyola és molt ben coneguda pel seu sabor i qualitat, i és matèria primera també de la indústria xocolatera i torronera. Existeixen varis tipus d'ametlles, la més coneguda de les quals és la Marcona. Aquesta és típica mediterrània i està considerada la de millor qualitat del món.[27]

2.5 DETERMINACIÓ QUALITATIVA DELS POLIFENOLS

Tot i que mitjançant l'espectroscopia UV-Visible ja s'ha pogut comprovar la presència de polifenols als diferents extractes, s'ha volgut fer un anàlisi per espectrofotometria Infraroja a fi de veure si es pot identificar algun pic d'absorció característic dels grups fenòlics presents als polifenols.

Aquestes anàlisi es fan per a les mostres dels extractes 5 i 6.

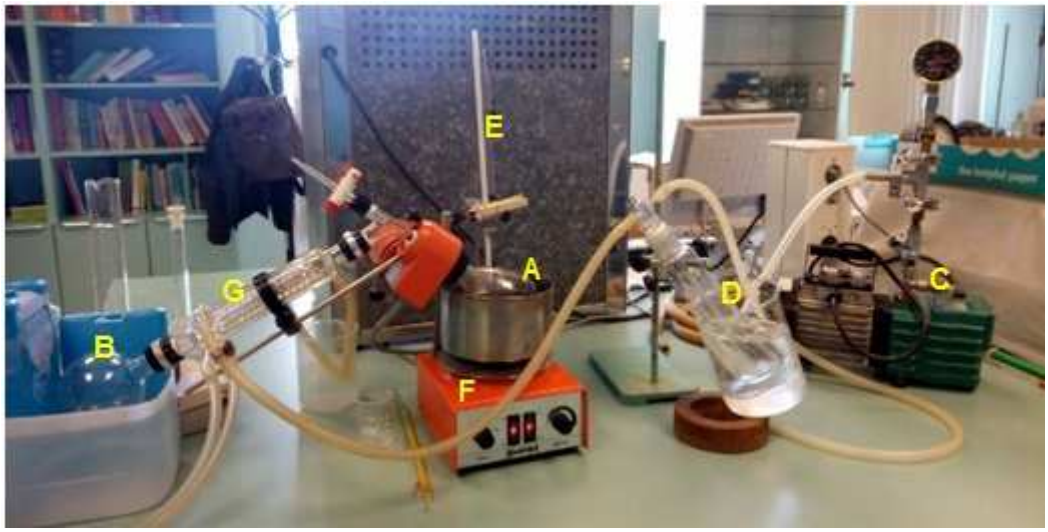
Els extractes 5 i 6 es sotmeten a una destil·lació a baixa pressió mitjançant rotavapor, dispositiu que permet la destil·lació del dissolvent dels diferents extractes sense malmetre els polifenols presents, donat que l'evaporació es realitza per sota de 40ºC. Un cop evaporat el dissolvent dels extractes, es realitza l'espectre d'infraroig de les mostres mitjançant un espectrofotòmetre infraroig IS-10 de la casa Nicolet.

2.5.1 POSADA EN MARXA DEL ROTAVAPOR

S'utilitza el dispositiu de rotavapor per a destil·lar el dissolvent dels extractes 5 i 6. En aquestes mostres hi ha present el dissolvent, que es recupera, i polifenols amb greixos de la pell de l'ametlla, que queden en la fase sòlida que s'obté. El muntatge del sistema i el procediment d'obtenció es descriuen a continuació.

El sistema que es va muntar consta de les següents parts:

- Baló (A): on s'introdueix la mostra.
- Baló (B): on es recull el dissolvent, en aquest cas, el metanol/HCl.
- Bomba (C): bomba que regula la pressió de l'experiment.
- Trampa (D): dispositiu de seguretat afegit per protegir la bomba de possibles condensacions del dissolvent fora del baló B. Consta d'un bombollejador de vidre i un vas de precipitats ple amb aigua freda i glaçons.
- Termòmetre (E)
- Vas calefactor(F)
- Serpentí (G): on es produeix la condensació gràcies a l'aigua freda que actua com a refrigerant.



Imatge 7. Muntatge del dispositiu rotavapor

Es parteix d'una quantitat coneguda de mostra dels extractes 5 i 6, 292mL i 222mL respectivament, que s'introdueixen al baló A. Aquest baló té una capacitat aproximada de 150mL, per tant es fan destil·lacions successives amb quantitats de mostra d'entre 100 i 150mL.

S'inicia el procés creant el buit en el sistema, posant en marxa la rotació i l'augment de temperatura i posant en funcionament la bomba. Les condicions de treball segons la bibliografia [9] han de ser inferiors a 40ºC, ja que es pot produir la degradació dels polifenols. Les instruccions del rotavapor marquen que per una certa temperatura, la pressió de buit de la bomba ha de ser una en concret. Es mostren a continuació en una taula algunes variables de pressió i temperatura entre 30-40ºC, extretes del gràfic que es mostra en la Figura 14.[28]

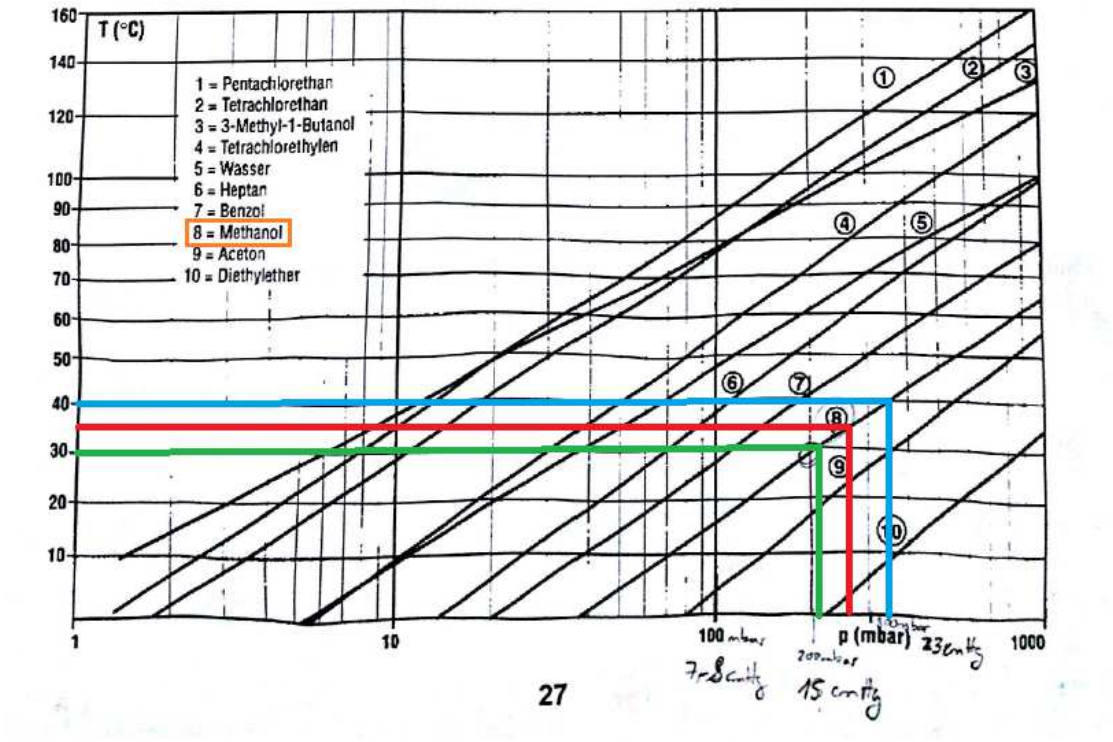


Figura 14. Variables de pressió i temperatura per a diferents substàncies en rotavapor [28]

Taula 10. Pressions i temperatures per al metanol

Temperatura (ºC)	Pressió (mbar)	Pressió (cmHg)
30	210	15,75
35	260	19,50
40	350	26,25

D'aquesta manera s'ha optat per treballar a 30ºC i 15cmHg.

Es fan petites variacions de temperatura i pressió fins a determinar les condicions òptimes per al procés. S'ha observat que si s'augmenta la temperatura, superior a 38ºC aproximadament, la condensació es produeix a la trampa, fora del baló B. Per tant, la temperatura s'ha de mantenir inferior a 38ºC i la pressió s'ha de deixar a 20cmHg, com a condicions òptimes.

Una vegada s'evapora tot el dissolvent, s'obté la part sòlida en el baló A. Aquest es deixa destapat i a l'ambient per tal d'acabar d'evaporar la petita quantitat de dissolvent que hagi pogut quedar. Per a determinar la quantitat de sòlid obtingut es pesa. A la següent taula es recullen les dades dels extractes 5 i 6 en el procés de destil·lació amb el rotavapor.

Taula 11. Dades extractes 5 i 6 en rotavapor

	Dissolució extracte (ml)	Tara baló (g)	Tara baló + mostra (g)	Mostra sòlida (g)
Extracte 5	292	112,5534	112,8211	0,2677

	Dissolució extracte (ml)	Tara baló (g)	Tara baló + mostra (g)	Mostra sòlida (g)
Extracte 6	222	112,5534	112,7348	0,1814

La mostra sòlida obtinguda correspon a polifenols i greixos de la pell de l'ametlla.

Imatge 8. Funcionament, el baló amb la mostra i mostra sòlida

2.5.2 ANÀLISI PER IR

Del sòlid obtingut de la destil·lació a baixa pressió mitjançant el rotavapor se n'extreu una part per a fer-ne l'assaig per IR o infraroig, el qual pot ajudar a determinar quines substàncies es troben en aquell sòlid.

Per a poder mesurar l'espectre IR de les mostres és necessari preparar unes pastilles que continguin la mostra i una matriu. S'utilitza com a matriu el KBr.

Per a preparar les pastilles es pesen 300mg de KBr i 3mg de mostra. El blanc es realitza únicament amb KBr. Es realitzen pastilles per a les mostres dels extractes 5 i 6 i per a l'àcid gàl·lic, ja que la interpretació dels polifenols és com a àcid gàl·lic equivalent, tal i com s'ha explicat anteriorment. S'han realitzat per duplicat però variant el contingut de la mostra en la pastilla. A continuació es mostra una taula on apareix la quantitat de cada substància per a cada pastilla i la seva proporció.

Taula 12. Preparació de les pastilles per IR

	Procedent de	Massa mostra (g)	Massa KBr (g)	Contingut de mostra en la pastilla (%)
E5 1%	Extracte 5	3,93	327,38	1,20
E6 1%	Extracte 6	3,95	301,91	1,30

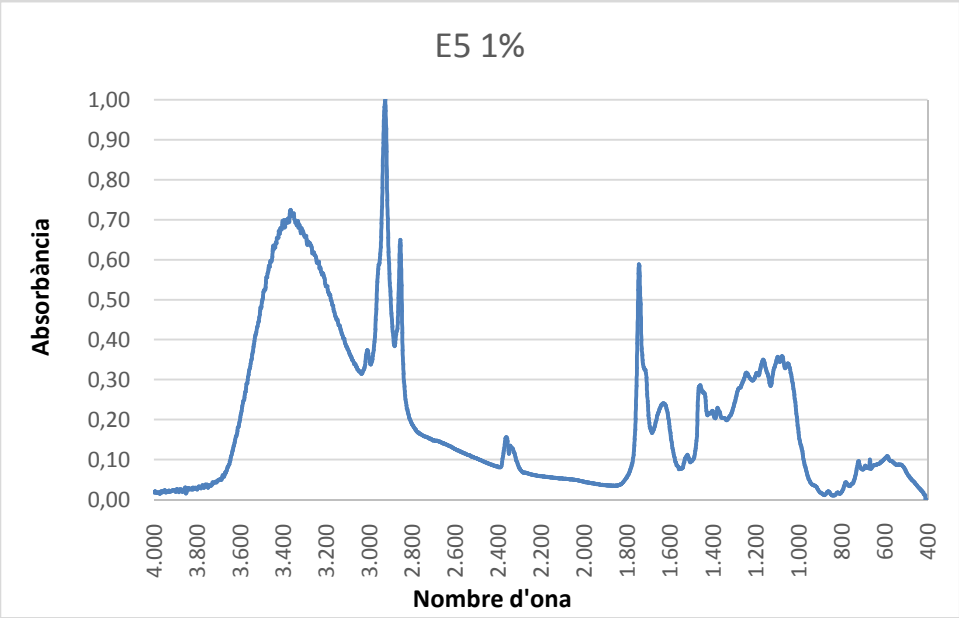
	Procedent de	Massa mostra (g)	Massa KBr (g)	Contingut de mostra en la pastilla (%)
G 1%	Àcid Gàl·lic	3,84	313,05	1,20
E5 2%	Extracte 5	5,20	297,40	1,70
E6 2%	Extracte 6	5,50	301,90	1,80
G 0,5%	Àcid Gàl·lic	1,40	303,70	0,50

El procediment per a realitzar les pastilles consisteix en pesar la quantitat determinada de KBr i/o mostra i barrejar-ho en un morter d'Àgata, fins que quedi uniforme. Una vegada es té el sòlid en pols uniforme i ben barrejat, es col·loca a la premsadora per a fer-ne la pastilla. Totes les pastilles es guarden al dessecador fins a la posterior lectura. Una vegada es tenen les pastilles, es llegeix l'espectre infraroig de cada mostra.

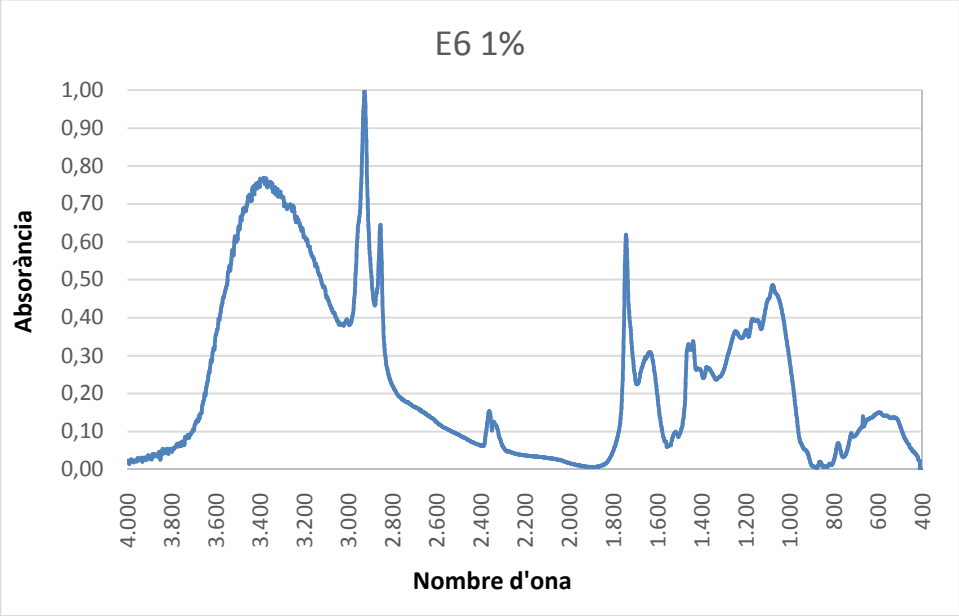
Imatge 9. Procediment per a realitzar la pastilla

2.5.2.1 ESPECTRES IR DE LES MOSTRES PROCEDENTS DELS EXTRACTES 5 I 6

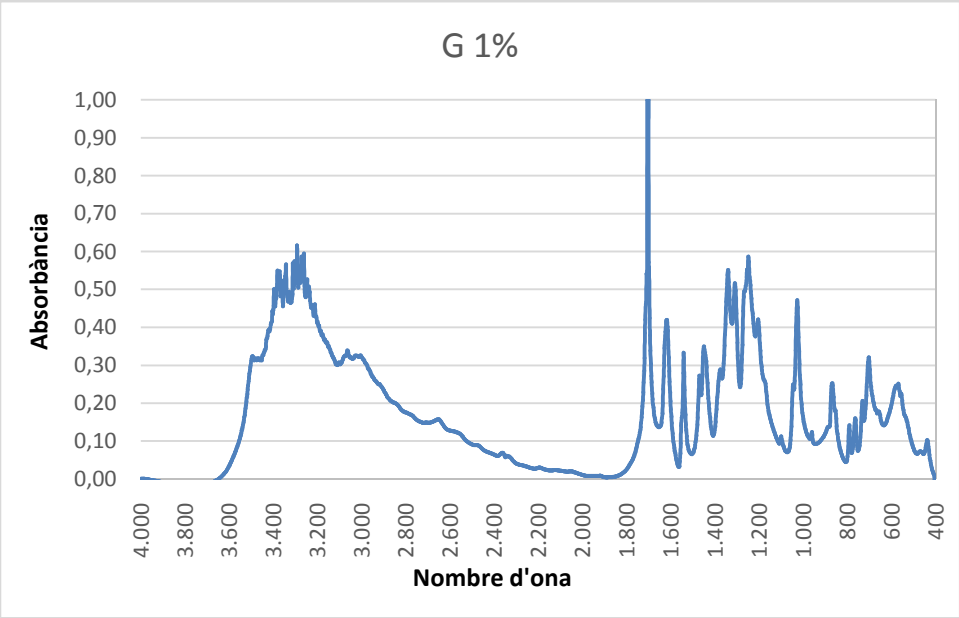
Una vegada s'han analitzat les mostres en l'espectrofotòmetre d'infraroig, de les corresponents dades se'n fa un gràfic per a la interpretació. A continuació es mostren els gràfics de totes les mostres analitzades.



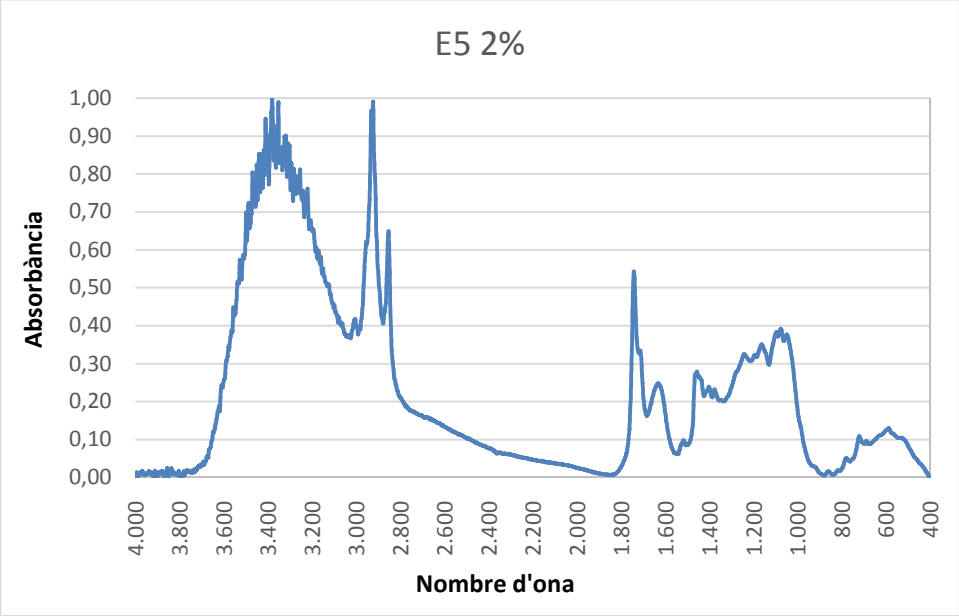
Gràfic 3. Espectre IR mostra E5 1%



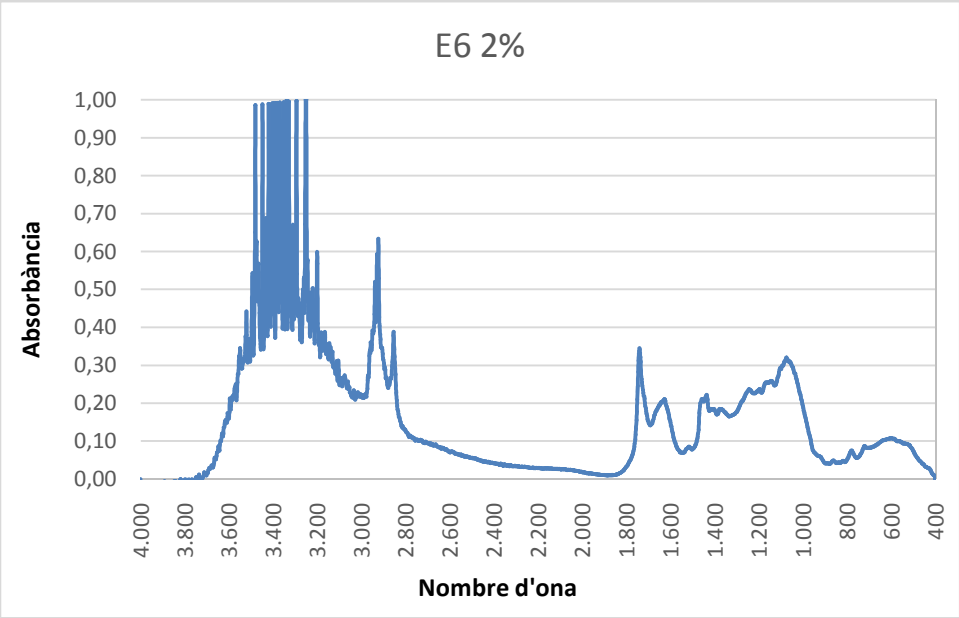
Gràfic 4. Espectre IR mostra E6 1%



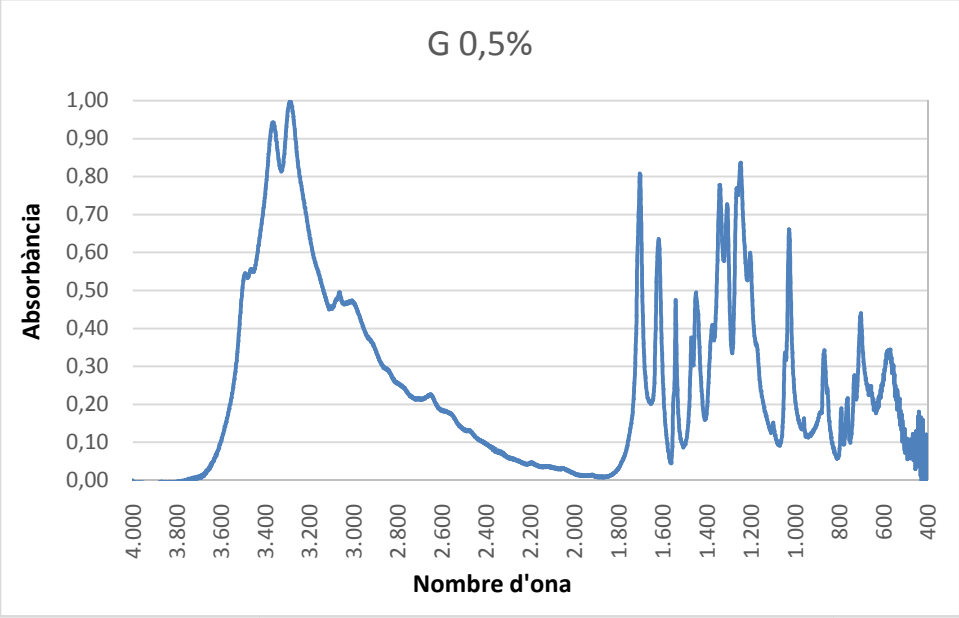
Gràfic 5.Espectre IR mostra G 1%



Gràfic 6. Espectre IR mostra E5 2%



Gràfic 7. Espectre IR mostra E6 2%



Gràfic 8. Espectre IR mostra G 0,5%

2.5.2.2 INTERPRETACIÓ DELS ESPECTRES

Els possibles candidats a estar presents en les mostres són els polifenols i els greixos que se sap que estan presents en la pell de l'ametlla. Buscant informació sobre aquests greixos [29],

s'ha trobat que els més importants en l'ametlla són l'àcid oleic, l'àcid linoleic i l'àcid palmític. A continuació es mostren les molècules anomenades i els seus espectres infrarojos.

Polifenols

Els polifenols estan constituïts per fenols, i per tant, pel grup fenòlic.

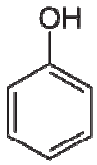


Figura 15. Fórmula del grup fenol [30]

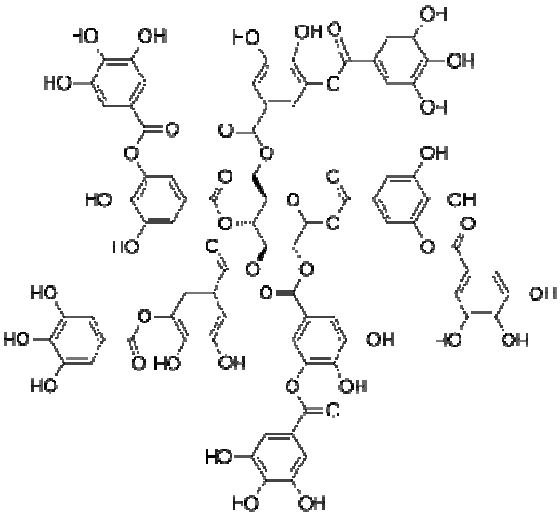


Figura 16. Fórmula del polifenol àcid tannic [31]

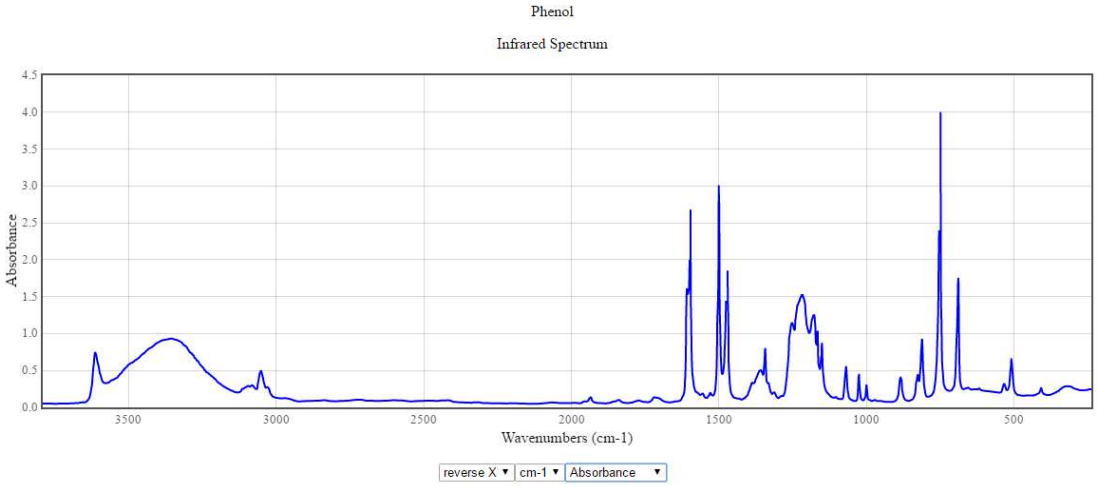


Figura 17. Espectre IR del fenol [32]

Àcid oleic

L'àcid oleic és un àcid gras o greix. Es tracta d'un alquè de 18 carbonis amb un doble enllaç al carboni 9 i format pel grup àcid carboxílic.

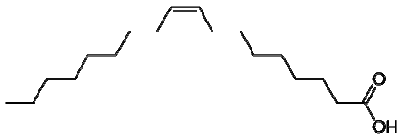


Figura 18. Fórmula de l'àcid oleic [33]

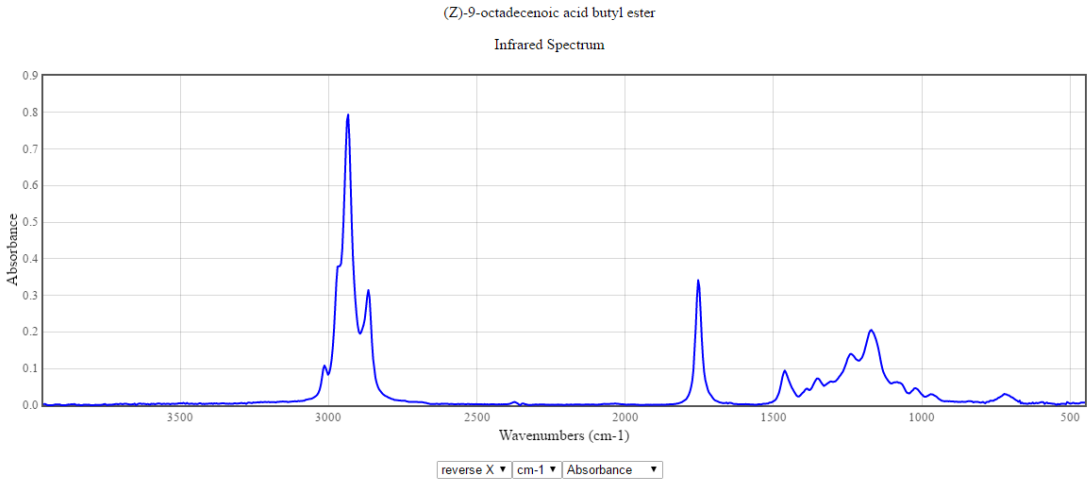


Figura 19. Espectre IR de l'àcid oleic [34]

Àcid linoleic

L'àcid linoleic és un àcid gras, de igual manera que l'àcid oleic. Aquest és un alquè format per 18 carbonis i dos dobles enllaços als carbonis 9 i 12 i per un grup àcid carboxílic.

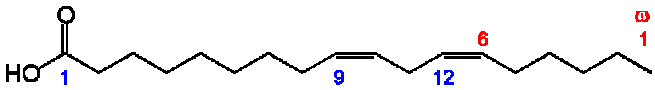


Figura 20. Fórmula de l'àcid linoleic [35]

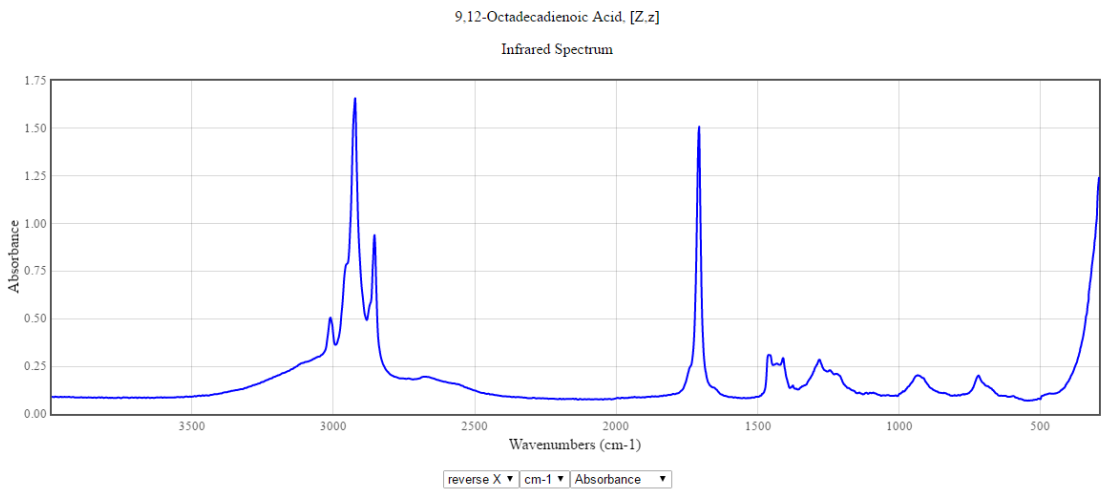


Figura 21. Espectre IR de l'àcid linoleic [36]

Àcid palmític

L'àcid palmític també és un àcid gras present a la pell de l'ametlla. Es tracta d'un alcà de 16 carbonis amb un grup àcid carboxílic.

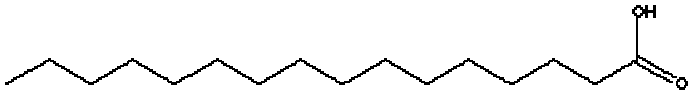


Figura 22. Fórmula de l'àcid palmític [37]

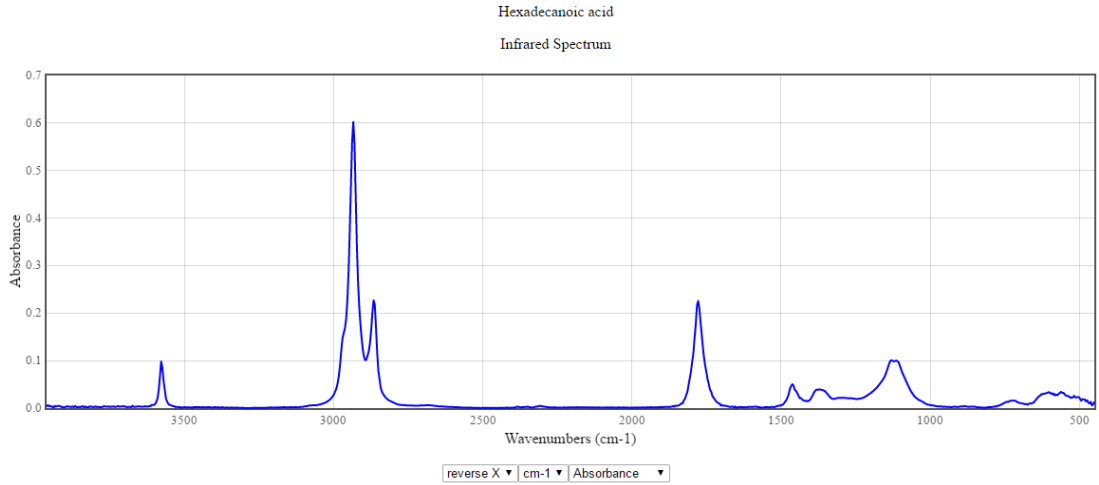


Figura 23. Espectre IR de l'àcid palmític [38]

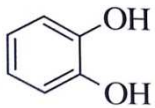
Per a interpretar les mostres s'analitzen els pics i es comparen amb els diferents candidats trobats. D'aquesta manera es pot esbrinar quin pic correspon a grup fenòlic i quin a àcid gras.

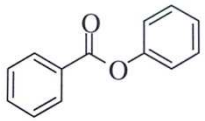
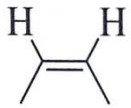
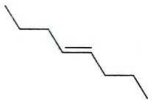
Si s'observen les mostres de cada extracte es pot arribar a veure que les mostres de l'extracte 5, E5 1% i E5 2%, són molt semblants tenint pics a les mateixes longituds d'ona, amb la diferència que la mostra E5 2% està saturada i no és apta per a interpretar. Degut a que són quasi idèntiques s'interpreta només la mostra E5 1%.

En el cas de les mostres de l'extracte 6 passa el mateix, les dues són molt semblants amb pics a les mateixes longituds d'ona, però la mostra E6 2% es troba saturada, per això s'interpreta la mostra E6 1%.

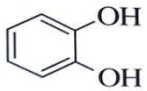
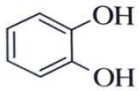
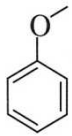
Observant a la vegada les mostres dels extractes 5 i 6, també són semblants entre elles. Si s'analitza pic per pic, coincideixen en la majoria d'ells, per aquest motiu s'interpreten a la vegada en una mateixa taula.

Taula 13. Interpretació dels espectres IR dels extractes 5 i 6

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
3400	Fenol	Alcohols i fenols	O - H st	3650 - 3200	3500 - 3200 OH polimèric	pàg. 263	Grup fenol
				3450, 1370,l 1260, 1195	-	pàg. 264	
3012	Àcid oleic, àcid linoleic	Alquens	= CH st	3040 - 3010	-	pàg. 248	Greixos
2927	Àcid oleic, àcid linoleic, àcid palmític	Alcans	C - H st	3000 - 2840	-	pàg. 245	Greixos
2858	Àcid oleic, àcid linoleic, àcid palmític	Éters. Acetals i cetals	OCH_2st	2880 - 2835	-	pàg. 264	Greixos
		Alcans	C - H st	3000 - 2840	2880 - 2830 CH_2-O éters	pàg. 245	
1745	Àcid oleic	Compostos carbonílics de cetones	C = O st	1775 - 1650	1775 - 1705 cíclica	pàg. 287	Greixos
		Compostos carbonílics d'aldehids	C = O st	1765 - 1645	1765 - 1730 alifàtic α-halogenat	pàg. 286	
		Compostos alicílics	C = C	1780 - 1610	-	pàg. 253	
		Compostos carbonílics	C = O st	1800 - 1650	-	pàg. 291	

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
		d'àcids carboxílics					
		Compostos carbonílics d'ésters	C = O st	1790 - 1650	1750 - 1735 éster alifàtic 1790 - 1740 α-halogenat	pàg. 293	
1743	Àcid oleic	Compostos carbonílics d'ésters		1743	-	pàg. 294	És possible que pertanyi a polifenols
1645	No correspon amb cap	Alquens	C = C st	1690 - 1635	1650 - 1635 $CH = CH_2$ 1660 - 1640 $C = CH_2$ 1665 - 1635 	pàg. 249	
				1650, 709	-	pàg. 250	
				1670, 968	-	pàg. 250	

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
				1682, 972, 963	-	pàg. 250	
				1645, 994, 912	-	pàg. 250	
				1647, 889, 669	-	pàg. 250	
		Compostos carbonílics d'aldehids	C = O st	1765 - 1645	1670 - 1645 ponts d'H intramolecular	pàg. 286	
		Compostos carbonílics d'àcids carboxílics	C = O st	1800 - 1650	-	pàg. 291	
		Compostos carbonílics d'ésters	C = O st	1790 - 1650	1750 - 1735 ésters alifàtics 1790 - 1740 ésters α-halogenats	pàg. 293	
1465	Àcid oleic, àcid linoleic, àcid palmític	Alcans	CH_3 δ as	1470 - 1430	-	pàg. 246	Greixos
			CH_2 δ	1475 - 1450	-		

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
1384	Fenol, àcid oleic, àcid linoleic, àcid palmític	Alcans	CH_3 δ sim	1395 - 1365	1385 $CH(CH_3)_2$ i $C(CH_3)_2$	pàg. 246	No es pot diferenciar
		Alcohols i fenols		3450, 1370,l 1260, 1195	-	pàg. 264	
1251	Fenol, àcid oleic, àcid linoleic	Alcohols i fenols		3450, 1370,l 1260, 1195	-	pàg. 264	No es pot diferenciar
		Éters, acetals i cetals	C - O - C st as	1310 - 1000	1275 - 1200 ar C-O-alCéters no cíclics	pàg. 265	
		Éters, acetals i cetals		1250, 1040	-	pàg. 266	
1176	Fenol, àcid oleic	Compostos carbonílics d'ésters	C - O st	1330 - 1050	-	pàg. 293	No es pot diferenciar

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
		Alcohols i fenols	C - O st	1260 - 970	1210 - 1100 C-OH 1275 - 1150 ar C-OH	pàg. 264	
		Hidrocarburs aromàtics	ar C - H δ ip	1250 - 950	-	pàg. 256	
		Alcans	CH_3 γ	1250 - 800	1175 - 1140 $CH(CH_3)_2$doblete	pàg. 246	
1103	Àcid palmític	Hidrocarburs aromàtics	ar C - H δ ip	1250 - 950	-	pàg. 256	Greixos
		Alcohols i fenols	C - O st	1260 - 970	1125 - 1000 CH-OH 1210 - 1100 C-OH	pàg. 264	
		Éters, acetals i cetals	C - O - C st as	1310 - 1000	1100 asimètric	pàg. 265	
		Ésters i cetones	C - O st	1330 - 1050	-	pàg. 293	
790	No correspon amb cap	Hidrocarburs aromàtics	ar C - H δ oop	900 - 650	860 - 780 1,2,3,4-tetra	pàg. 256-257	
730	Àcid oleic, àcid	Hidrocarburs	ar C - H δ oop	900 - 650	-	pàg. 256	Greixos

Pics IR: E5 1%, E6 1%(cm^{-1})	Candidats amb el mateix pic	Explicacions					Conclusió
		Grup	Dibuix	Franja IR (cm^{-1})	Subgrups	Bibliografia	
	linoleic	aromàtics					
		Alcans	CH_2 γ	770 - 720	C - $(CH_2)_n$ - C	pàg. 247	
690	Fenol	Alquens		725 - 675	-	pàg. 249	Grup fenol

ip = in the plane (dins del pla);oop = out of plane (fora del pla);δ = vibració de deformació en el pla;γ = vibració de deformació fora del pla;ar = aromàtic; st = stretching; sim = simètric;as = asimètric

En els espectres de les mostres dels extractes 5 i 6 es pot observar que apareixen bandes d'absorció característiques de grups funcionals de greixos però també de fenols o polifenols. Per tant, tot i no poder observar amb claredat les bandes d'absorció corresponents als polifenols degut ala presència de greixos, es pot afirmar que la pell de l'ametlla sí té polifenols, cosa que també s'ha observat en l'assaig quantitatiu.

Tot i que no s'ha desengreixat la pell d'ametlla prèvia a l'extracció dels polifenols, sí s'ha considerat la pell ja desengreixada en l'apartat corresponent al disseny de planta.

2.6 CONCLUSIONS

S'obtenen vàries conclusions finals d'aquesta part d'extracció de polifenols.

Una d'elles és que clarament la pell humida que arriba s'ha d'assecar de seguida, perquè sinó aquesta es floreix. L'assecament ha de ser mitjançant una estufa a uns 60ºC i 20h. Cal tenir en compte que una vegada la pell està seca, es pot emmagatzemar a temperatura ambient però absorbeix un 4,6% d'humitat.

Es pot assegurar que la solució extractora metanol/HCl (1000:1 v/v) funciona perfectament per a l'extracció de polifenols de la mostra de pell seca, i quantitativament s'obtenen iguals resultats que a l'article, ja que s'obtenen aproximadament 24 ± 2mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell seca.

Pel que fa al rotavapor cal ajustar la temperatura i la pressió per a un bon funcionament. A una temperatura inferior a 38ºC i aproximadament 20cmHg funciona correctament, però també depèn de l'aparell utilitzat. Una cosa segura és que no es pot superar la temperatura de 40ºC, ja que es produeix la degradació dels polifenols.

Referent a l'espectre infraroig, tot i no desengreixant la mostra s'observen polifenols en l'espectre. Per a una millor observació dels polifenols és recomanable desengreixar la mostra.

Degut als resultats de les determinacions quantitativa i qualitativa, es pot afirmar que sí hi ha polifenols presents a la pell de l'ametlla i que sí és possible l'extracció.

3 DISSENY I COSTOS DE PLANTA

El disseny de planta consta de dues parts, el disseny de planta pròpiament dit, i els costos que aquest aporta. En aquesta part del treball s'abasten les dues parts de forma general.

El disseny de planta és un disseny preliminar d'una planta d'obtenció de polifenols a partir de dades experimentals recollides al laboratori. Per a centrar l'objectiu en l'extracció dels polifenols, es parteix de pell ja desengreixada. Per tant, els equips necessaris per a dur a terme l'extracció són un extractor, una centrífuga i un cristal·litzador. A continuació es dimensionen aquests amb tots els càlculs necessaris.

Per altra banda, els costos cobreixen els costos de capital i els costos de producció. Aquests dos són els fonamentals per a calcular la inversió inicial i els costos anuals, respectivament. També s'ha realitzat un anàlisi de rendibilitat, un cash flow, per a determinar la recuperació de la inversió i a partir d'aquí el preu de venda del producte obtingut, els polifenols.

3.1 DISSENY

L'objectiu principal per dissenyar la planta per a dur a terme l'extracció dels polifenols és dimensionar els equips necessaris. Abans però, calen uns càlculs previs. Aquests són els balanços de massa i energia que aporten informació per al posterior dimensionat i disseny dels equips.

Abans fins i tot dels balanços, calen més dades realitzades al laboratori. Una d'elles és la mesura de l'adsorció en dissolvent de la pell seca. Es pot saber mitjançant el pes de la pell mullada.

3.1.1 DADES EXPERIMENTALS NECESSÀRIES PEL DISSENY

Per tal de dissenyar la planta és necessari conèixer el percentatge de dissolvent adsorbit per la pell de l'ametlla. Per a determinar l'adsorció en dissolvent a la pell, s'ha pesat aquesta abans i després de la preparació dels extractes en tres d'ells, els extractes 2, 5 i 6. A continuació es descriu el procediment empleat i els resultats del pes.

Per a determinar el pes de la pell molla al finalitzat tot el procés per a tenir el sobrendant de la mostra, es pesa el tub de centrífuga buit, i es pesa ple i sense sobrendant per saber el pes de la pell humida. Es pesa després de cada centrifugació, i es s'obtenen així els següents resultats:

Taula 14.Determinació absorció de la pell en la mostra 2

EXTRACTE 2			% adsorció
Pell seca (g)		0,05030	-
Pesada 1	Tub centrifugació buit (g)	19,62387	50,22
	Tub centrifugació ple (g)	19,69943	
	Pell molla (g)	0,07556	
Pesada 2	Tub centrifugació buit (g)	19,62387	105,63
	Tub centrifugació ple (g)	19,72730	
	Pell molla (g)	0,10343	

Taula 15.Determinació absorció de la pell en la mostra 5

EXTRACTE 5			% adsorció
Pell seca (g)		0,50100	-
Pesada 1	Vas de precipitats buit (g)	150,73000	257,29
	Vas de precipitats ple (g)	152,52000	
	Pell molla (g)	1,79000	
Pesada 2	Vas de precipitats buit (g)	150,73000	280,44
	Vas de precipitats ple (g)	152,63600	
	Pell molla (g)	1,90600	
Pesada 3	Vas de precipitats buit (g)	150,73000	285,63
	Vas de precipitats ple (g)	152,66200	
	Pell molla (g)	1,93200	

Cal dir que la l'extracte 6 s'ha filtrat al buit amb un embut büchner i un kitasato, i s'han utilitzat dos papers de filtre cada vegada. Es pesa el paper de filtre sec, el paper de filtre humit, i el paper de filtre humit contenint la pell d'ametlla humida, per tal de determinar l'adsorció de solució extractora en la pell. Els resultats obtinguts són els següents:

Taula 16.Determinació absorció de la pell en la mostra 6

EXTRACTE 6			% adsorció
Pell seca (g)		0,50050	-
Pesada 1	Filtre sec (g)	0,27657	227,59
	Filtre humit (g)	0,54301	
	Filtre humit + pell (g)	2,18260	
	Pell molla (g)	1,63959	
Pesada 2	Filtre sec (g)	0,28070	165,57
	Filtre humit (g)	0,51750	
	Filtre humit + pell (g)	1,84670	
	Pell molla (g)	1,32920	
Pesada 3	Filtre sec (g)	0,29440	199,28
	Filtre humit (g)	0,53150	

EXTRACTE 6		% adsorció
Filtre humit + pell (g)	2,02940	
Pell molla (g)	1,49790	

Es volen calcular també els errors produïts en la pesada de la pell segons l'anàlisi químic. Aquests errors calculats són els errors indeterminats o aleatoris. L'anàlisi dels errors s'ha fet seguint el llibre conegut com Skoog West Holler, *Fundamentos de química analítica* [24] i els apunts de l'Avaluació de dades analítiques de l'assignatura d'Anàlisi Química. [25]

S'ha avaluat la precisió dels resultats obtinguts. La precisió de les dades és un reflex dels errors indeterminats d'una anàlisi. Es mostra doncs un recull de les dades d'adsorció obtingudes i les seves desviacions estàndard.

Taula 17. Recull de dades del % absorció i la seva desviació estàndard

	RECULL DE DADES	
	% adsorció	**S %ads**
	50,22	0,04
	105,63	0,04
	257,29	0,01
	280,44	0,01
	285,63	0,01
	227,59	0,01
	165,57	0,01
	199,28	0,01
Mitjana	**196,46**	**0,06**

Per a qüestions de seguretat, s'arrodoneix el valor a 200% d'absorció. Per tant, es pot concloure que la pell adsorbeix com a mitjana aproximadament un 200,00 ± 0,06 % del seu pes.

S'observa que la primera dada, corresponent a 50,22% d'adsorció podria ser discrepant, per tant es vol analitzar si es pot menysprear. Per fer-ho ha de complir que la Q experimental d'aquella dada sigui més gran que la Q crítica, es rebutja amb el grau de confiança indicat.

$$Q_{exp} > Q_{crit}$$

Equació 7. Compliment de rebuig

S'agafa una Q crítica per a un 95% de confiança. Tractant-se de 8 mostres, aquesta val 0,526.

Es calcula doncs la Q experimental, seguint les següents indicacions.

$$Q_{exp} = \frac{|x_q - x_n|}{w}$$

Equació 8. Q experimental d'anàlisi de dades estadístiques

Sent x_q el valor qüestionable, x_n el valor més pròxim, i w la dispersió de la sèrie.

$$Q_{exp} = \frac{|50{,}22 - 105{,}63|}{235{,}41} = 0{,}24$$

Equació 9. Càlcul Q experimental per a les dades analitzades

$$Q_{exp} = 0{,}24 < Q_{crit} = 0{,}526$$

Equació 10. Càlcul per al rebuig de la dada analitzada

Ja que el valor de Q experimental és inferior al crític, no es pot menysprear.

3.1.2 BALANÇOS DE MASSA

Els balanços de massa s'han realitzat mitjançant diagrames de blocs. A continuació es mostra el diagrama de blocs del procés general.

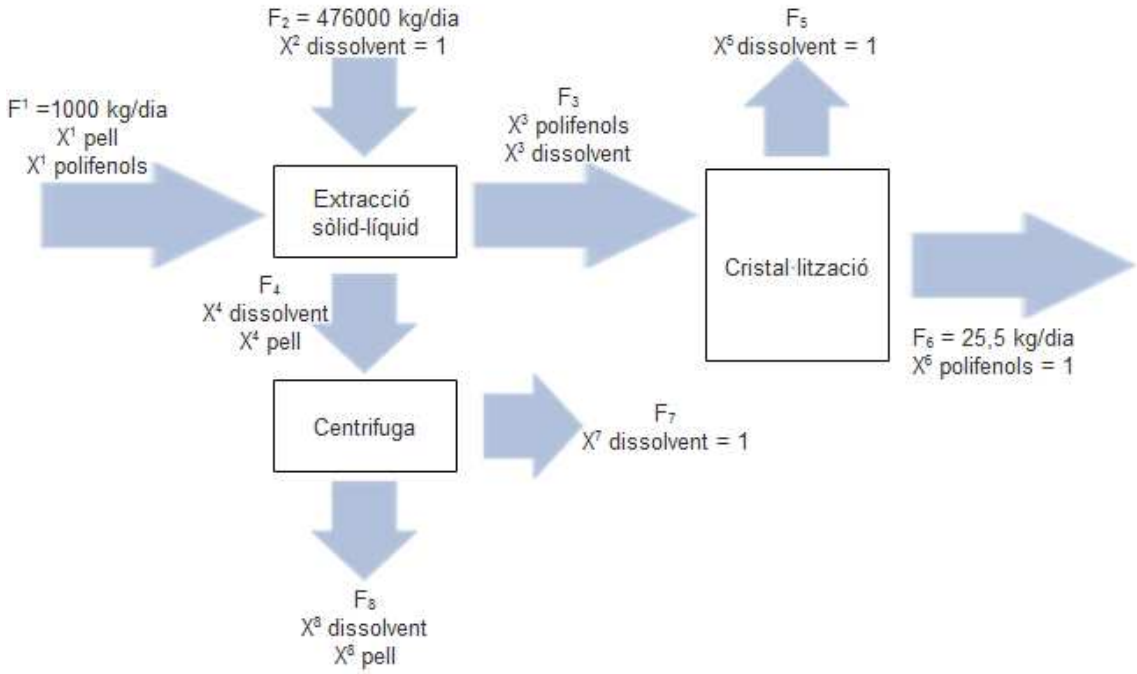


Figura 24. Diagrama de blocs del procés

S'ha realitzat tot el càlcul per a una alimentació de 1000 kg/dia de pell desengreixada contenint polifenols. Per a saber la quantitat proporcional de dissolvent per a aquesta alimentació es pot observar el càlcul a ANNEX B, resultant ser de 476000 kg/dia aproximadament.

Els polifenols que s'obtenen del cristal·litzador són purs, igual que el dissolvent obtingut tant en el cristal·litzador com en la centrífuga.

S'analitza cada bloc per separat, per a poder-ne determinar tots els cabals i components dels mateixos.

EXTRACTOR

Per a analitzar l'extractor es realitzaran balanços de massa en el diagrama de blocs. A continuació es mostra l'esquema de diagrama de blocs de l'extractor incloent totes la variables.

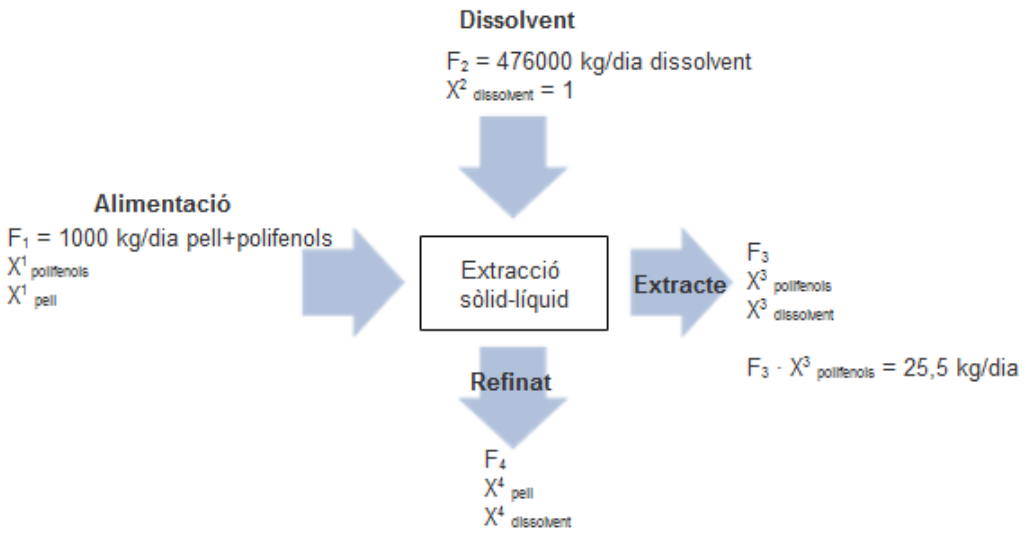


Figura 25. Diagrama de blocs de l'extractor

S'ha calculat per a una alimentació de 1000kg, el qual ha donat lloc a poder calcular el cabal de dissolvent necessari, mostrat en l'annex. El dissolvent metanol/HCl és pur, per aquest motiu la concentració d'aquest corrent referent al dissolvent és la unitat, i no apareix cap altre component.

El valor de 25,5 kg s'ha extret de l'article de I. Garrido [22], ja que aquest mostra que s'obtenen 25,5 mg de polifenols per cada gram de pell. Per tant, per 1000 kg de pell s'obtenen 25,5 kg de polifenols. Si en el cristal·litzador el dissolvent que surt és pur, significa que tots els polifenols d'entrada es troben a la sortida, i els polifenols d'entrada al cristal·litzador

corresponen a la sortida extracte de l'extracció. D'aquesta manera s'ha obtingut el valor. S'ha considerat menyspreable la quantitat de polifenols resultant a la pell després de l'extracció.

Si es recorda, en la pesada de la pell dels extractes 5 i 6 es calcula l'absorció de dissolvent de la pell, i s'agafa en aquest cas una absorció d'un 200% del seu pes. Per tant, si tota la pell es troba en el refinat després de l'extracció, es pot afirmar:

$$F_4 = 2 \cdot F_1$$

Equació 11. Cabal de refinat en funció de l'alimentació en l'extractor

Per tant,

$$F_4 = 2 \cdot F_1 = 2 \cdot 1000 = 2000\ kg\ refinat/dia$$

Equació 12. Càlcul del cabal de refinat en l'extractor

Es comença amb un balanç de massa del sistema global.

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4$$

Equació 13. Balanç de massa global de l'extractor

Es pot calcular el cabal del refinat de l'extractor, ja que el cabal de l'alimentació és conegut. I, a partir d'aquí, es troba fàcilment el cabal de l'extracte.

$$F_1 + F_2 = F_3 + F_4 \rightarrow F_3 = F_1 + F_2 - F_4$$

$$F_3 = 1000 + 476000 - 2000 = 475000\ kg\ extracte/dia$$

Equació 14. Càlcul del cabal de extracte en l'extractor

Es recullen en una taula tots els cabals de les diferents corrents.

Taula 18. Corrents de l'extractor

Corrent	Cabal	Kg/dia
Alimentació	F_1	1000
Dissolvent	F_2	476000
Extracte	F_3	475000
Refinat	F_4	2000

Ara ja que es coneixen tots els cabals, només falten per calcular les diferents composicions. Es comença fent un balanç de massa respecte als polifenols, per així trobar-ne les seves composicions en tots els corrents.

Es coneix una relació addicional, i al conèixer també el cabal de l'extracte es pot trobar la composició de polifenols.

$$F_3 \cdot X^3_{polifenols} = 25{,}5\ kg/dia$$

Equació 15. Relació addicional

$$X^3_{polifenols} = \frac{25{,}5}{F_3} = \frac{25{,}5\ kg/dia}{475000\ kg/dia} = 5{,}368 \cdot 10^{-5}$$

Equació 16. Càlcul de la composició de polifenols en el corrent 3

Fent un balanç de massa dels corrents que tenen polifenols, es troba l'ultima composició de polifenols per conèixer.

$$F_1 \cdot X^1_{polifenols} = F_3 \cdot X^3_{polifenols}$$

Equació 17. Balanç de massa de polifenols en l'extractor

$$1000 \cdot X^1_{polifenols} = 25{,}5$$

$$X^1_{polifenols} = 0{,}0255$$

Equació 18. Càlcul de la composició de polifenols en el corrent 1

Del corrent de l'alimentació es coneix el cabal i la composició dels polifenols, i es pot conèixer ràpidament la concentració en pell, ja que aquesta corrent només està formada per polifenols i pell, per tant les dues composicions han de sumar la unitat.

$$1 = X^1_{polifenols} + X^1_{pell}$$

Equació 19. Balanç de components en el corrent 1

$$X^1_{pell} = 1 - X^1_{polifenols} = 1 - 0{,}0255 = 0{,}9745$$

Equació 20. Càlcul de la concentració de pell en el corrent 1

Per a trobar les composicions de pell en les corrents restants, la qual és només la corrent del refinat, es fa un balanç de massa com el següent:

$$F_1 \cdot X^1_{pell} = F_4 \cdot X^4_{pell}$$

Equació 21. Balanç de massa de la pell en l'extractor

$$X_{pell}^{4} = \frac{F_1 \cdot X_{pell}^{1}}{F_4} = \frac{1000\ kg \cdot 0{,}9745}{2000\ kg} = 0{,}48725$$

Equació 22. Càlcul de la composició de pell en el corrent 4

Finalment, només falten per calcular les composicions del dissolvent en cada corrent. Es pot analitzar cada corrent per separat.

En el corrent del refinat, les composicions de pell i dissolvent han de sumar la unitat, per tant:

$$1 = X_{pell}^{4} + X_{dissolvent}^{4}$$

Equació 23. Balanç de components en el corrent 4

$$X_{dissolvent}^{4} = 1 - X_{pell}^{4} = 1 - 0{,}48725$$

$$X_{dissolvent}^{4} = 0{,}51275$$

Equació 24. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 4

En el corrent de l'extracte, els únics components són els polifenols i el dissolvent, per tant, les seves composicions han de sumar la unitat.

$$1 = X_{dissolvent}^{3} + X_{polifenols}^{3}$$

Equació 25. Balanç de components en el corrent 3

$$X_{dissolvent}^{3} = 1 - X_{polifenols}^{3} = 1 - 5{,}368 \cdot 10^{-5}$$

$$X_{dissolvent}^{3} = 0{,}99994632$$

Equació 26. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 3

Per a comprovar que aquests valors són correctes, es pot realitzar un balanç de massa de la composició de dissolvent.

$$F_2 \cdot X_{dissolvent}^{2} = F_3 \cdot X_{dissolvent}^{3} + F_4 \cdot X_{dissolvent}^{4}$$

Equació 27. Balanç de massa del dissolvent en l'extractor

$$476000 \cdot 1 = 475000 \cdot 0{,}99994632 + 2000 \cdot 0{,}51275$$

$$476000 = 476000$$

Equació 28. Comprovació dels resultats

Per tant, és correcte tot el procediment. Es recull una taula tots els valors trobats i coneguts de les diferents variables dels corrents presents en l'extractor.

Taula 19. Recull dels valors de les variables de l'extractor

Corrent	Variable	Valor	Unitats
Alimentació	F_1	1000	Kg/dia
	X^1 polifenols	0,0255	-
	X^1 pell	0,9745	-
Dissolvent	F_2	476000	Kg/dia
	X^2 dissolvent	1	-
Extracte	F_3	475000	Kg/dia
	X^3 polifenols	$5{,}368 \cdot 10^{-5}$	-
	X^3 dissolvent	0,99994632	-
Refinat	F_4	2000	Kg/dia
	X^4 pell	0,48725	-
	X^4 dissolvent	0,51275	-

CRISTAL·LITZADOR

Per a analitzar el cristal·litzador, s'utilitzen balanços de massa i diagrama de blocs de igual manera que en el càlcul de l'extractor. Així doncs, amb les dades conegudes es pot començar a calcular.

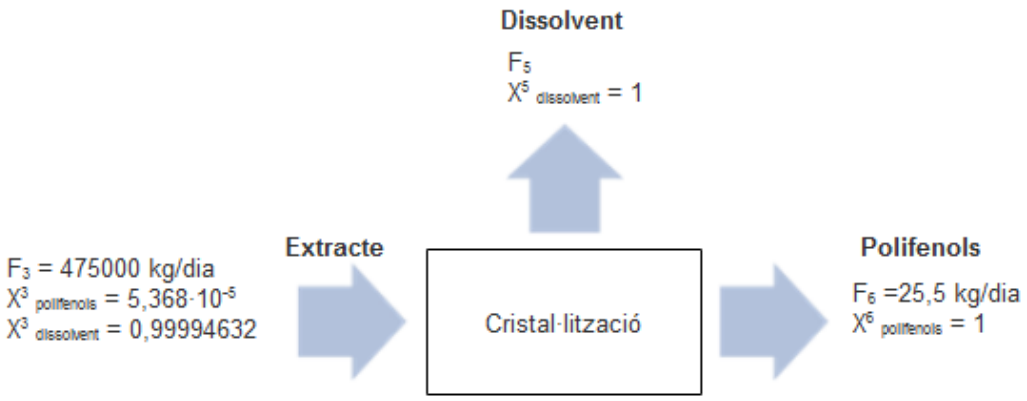


Figura 26. Diagrama de blocs del cristal·litzador

Es coneixen el cabal i les diferents composicions de la corrent d'extracte que arriba al cristal·litzador, que ja s'ha calculat. Es coneix també que amb el procés de cristal·lització s'obté dissolvent pur, metanol/HCl, que després es reutilitzarà per a l'extracció sòlid –líquid anterior, i degut a que la corrent del extracte està composta només per dissolvent i polifenols, el sòlid cristal·litzat són polifenols.

Es sap també el valor de la quantitat de polifenols cristal·litzats, una dada extreta de l'article.

$$F_6 = 25{,}5\ kg/dia$$

Equació 29. Cabal del corrent 6

Es realitza un balanç de dissolvent per a calcular la dada restant, el cabal de dissolvent evaporat.

$$F_3 \cdot X^3_{dissolvent} = F_5 \cdot X^5_{dissolvent}$$

Equació 30. Balanç de massa del dissolvent en el cristal·litzador

$$475000 \cdot 0{,}99994362 = F_5 \cdot 1$$

$$F_5 = 474974{,}5\ kg/dia$$

Equació 31. Càlcul del cabal del corrent 5

Per a comprovar els càlculs, s'utilitza el balanç global.

$$F_3 = F_5 + F_6$$

Equació 32. Balanç global del cristal·litzador

$$475000 = 474974{,}5 + 25{,}5$$

$$475000 = 475000$$

Equació 33. Comprovació dels resultats

Els càlculs són correctes.

Taula 20. Recull dels valors de les variables del cristal·litzador

Corrent	Variable	Valor	Unitats
Extracte	F_3	475000	Kg/dia

Corrent	Variable	Valor	Unitats
	X^3 dissolvent	0,99994632	-
	X^3 polifenols	$5{,}368 \cdot 10^{-5}$	-
Dissolvent	F_5	474974,5	Kg/dia
	X^5 dissolvent	1	-
Sòlid cristal·litzat	F_6	25,5	Kg/dia
	X^6 polifenols	1	-

CENTRÍFUGA

La centrífuga es calcula de igual manera que el cristal·litzador i l'extractor, utilitzant el diagrama de blocs, balanç global i balanços de massa en cada component.

El corrent d'entrada a la centrífuga correspon al corrent del refinat de la sortida de l'extractor, per tant ja es coneix el seu cabal i les seves composicions. La part líquida que es separa correspon a dissolvent. Respecte al sòlid, aquest és constituït per la pell i mullat en el dissolvent. Es considera menyspreable la quantitat de polifenols que hagin pogut quedar restants en la pell.

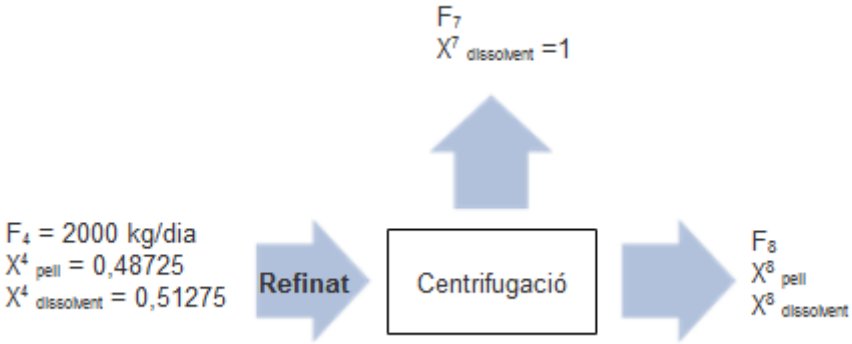


Figura 27. Diagrama de blocs de la centrífuga

Es suposa que la quantitat de dissolució per kg de pell en el corrent 8 és de 0,1. Obtenint així la segona variable necessària.

$$\frac{F_8 \cdot X^8_{dissolvent}}{F_8 \cdot X^8_{pell}} = 0{,}1$$

Equació 34. Variable addicional en la centrífuga

Combinant un balanç en el corrent 9 i la variable addicional s'obté:

$$X^8_{dissolvent} = 0{,}1 \cdot X^8_{pell}$$

Equació 35. Variable addicional reduïda en la centrífuga

$$1 = X^8_{pell} + X^8_{dissolvent}$$

Equació 36. Balanç de components en el corrent 8

$$1 = X^8_{pell} + 0{,}1 \cdot X^8_{pell}$$

$$X^8_{pell} = 0{,}9091$$

Equació 37. Càlcul de la composició de pell en el corrent 8

Per tant, també es pot saber:

$$X^8_{dissolvent} = 1 - X^8_{pell} = 1 - 0{,}9091 = 0{,}0909$$

Equació 38. Càlcul de la composició de dissolvent en el corrent 8

Fent un balanç de pell:

$$F_4 \cdot X^4_{pell} = F_8 \cdot X^8_{pell}$$

Equació 39. Balanç de pell en la centrífuga

$$F_8 = \frac{F_4 \cdot X^4_{pell}}{X^8_{pell}} = \frac{2000\,\frac{kg}{dia} \cdot 0{,}48725}{0{,}9091} = 1071{,}94 kg/dia$$

Equació 40. Càlcul del cabal del corrent 8

I així, del balanç global:

$$F_7 = F_4 - F_8 = 2000 - 1071{,}94 = 928{,}06\ kg/dia$$

Equació 41. Càlcul del cabal del corrent 7

Si es recullen totes les dades:

Taula 21.Recull dels valors de les variables de la centrífuga

Corrent	Variable	Valor	Unitats
Refinat	F_4	2000	Kg/dia

Corrent	Variable	Valor	Unitats
	X^4 pell	0,48725	-
	X^4 dissolvent	0,51275	-
Dissolució	F_7	928,06	Kg/dia
	X^7 dissolvent	1	-
Sòlid	F_8	1071,94	Kg/dia
	X^8 dissolvent	0,0909	-
	X^8 pell	0,9091	-

Finalment, es mostra en la taula següent el valor de totes les corrents del sistema.

Taula 22.Recull dels valors de les variables del procés

Corrent	Variable	Valor	Unitats
Alimentació	F_1	1000	Kg/dia
	X^1 pell	0,9745	-
	X^1 polifenols	0,0255	-
Dissolvent	F_2	476000	Kg/dia
	X^2 dissolvent	1	-
Extracte	F_3	475000	Kg/dia
	X^3 dissolvent	0,99994632	-
	X^3 polifenols	$5,368 \cdot 10^{-5}$	-
Refinat	F_4	2000	Kg/dia
	X^4 pell	0,48725	-
	X^4 dissolvent	0,51275	-
Dissolvent	F_5	474974,5	Kg/dia
	X^5 dissolvent	1	-
Sòlid cristal·litzat	F_6	25,5	Kg/dia
	X^6 polifenols	1	-
Dissolució	F_7	928,06	Kg/dia
	X^7 dissolvent	1	-
Sòlid	F_8	1071,94	Kg/dia
	X^8 pell	0,9091	-
	X^8 dissolvent	0,0909	-

3.1.3 BALANÇOS D'ENERGIA

En els balanços d'energia s'ha calculat el calor que aporta el dissolvent a la sortida del cristal·litzador, l'energia del mateix i les quantitats de vapor d'aigua i de refrigeració.

CALOR DEL DISSOLVENT

El dissolvent canvia d'estat per evaporar-se, a 35ºC, i se'n vol calcular la calor. Per poder calcular aquesta calor és necessari saber-ne el cabal, el qual s'ha calculat amb el balanç de massa anterior, i la calor latent.[39]

$$F_5 = 474974{,}5\ kg/dia$$

Equació 42. Cabal del corrent 5

$$\lambda_{dissolvent} = 1103{,}31 \frac{KJ}{kg}$$

Equació 43. Calor latent del dissolvent (veure ANNEX A)

D'aquesta manera, el calor és el següent:

$$q_{dissolvent} = m_{dissolvent} \cdot \lambda_{dissolvent} = 474974{,}5\ kg/dia \cdot 1103{,}31 \frac{KJ}{kg} = 524044115{,}6\ KJ/dia$$

Equació 44. Calor del dissolvent en el cristal·litzador

CÀLCUL DE L'ENERGIA

L'energia necessària es calcula a partir del calor del dissolvent.

$$524044115{,}6 \frac{KJ}{dia} \cdot \frac{1\ dia}{24\ hores} \cdot \frac{1\ KW}{3600\ \frac{KJ}{hora}} = 6065{,}33\ KW$$

Equació 45. Energia del calor del dissolvent

VAPOR D'AIGUA PER ESCALFAR

Falta saber la quantitat de vapor d'aigua per escalfar el dissolvent perquè aquest s'evapori. S'utilitza vapor d'aigua saturat a 100ºC, del qual es busca el seu calor latent. [40]

$$\lambda_{vapor\ d'aigua} = 540 \frac{kcal}{kg} \cdot \frac{4{,}184\ KJ}{1\ kcal} = 2259{,}36\ \frac{KJ}{kg}$$

Equació 46. Calor latent del vapor d'aigua

La calor transmesa és la mateixa.

$$q_{dissolvent} = q_{H_2O}$$

$$q_{H_2O} = m \cdot \lambda$$

$$524044115{,}6\frac{KJ}{dia} = m \cdot 2259{,}36\frac{KJ}{kg}$$

$$m = 231943{,}61\ kg/dia$$

Equació 47. Càlcul de la quantitat de vapor d'aigua

Per tant, es necessita aquesta quantitat diària de vapor d'aigua per escalfar el dissolvent en el cristal·litzador.

AIGUA DE REFRIGERACIÓ

Per tal de condensar el dissolvent evaporat en el cristal·litzador, és fer passar necessari aigua de refrigeració en un bescanviador. D'aquesta manera el dissolvent es refreda. La calor del dissolvent i la de l'aigua és la mateixa. Es necessita el calor específic de l'aigua a 60ºC. [41]

$$q_{dissolvent} = 524044115{,}6\ KJ/dia$$

$$q_{dissolvent} = q_{H_2O}$$

$$Cp_{aigua\ a\ 60ºC} = 4{,}185\frac{KJ}{kg \cdot K}$$

$$q_{H_2O} = m \cdot Cp \cdot \Delta T$$

$$524044115{,}6\ KJ/dia = m \cdot 4{,}185\frac{KJ}{kg \cdot K} \cdot (60 - 20)K$$

$$m = 3130490{,}54\ kg\ aigua\ de\ refrigeració/dia$$

Equació 48. Càlcul de l'aigua de refrigeració

Ja es coneix la quantitat d'aigua de refrigeració diària necessària.

3.1.4 DIMENSIONAT DELS EQUIPS

Amb les dades obtingudes dels balanços de massa i energia es poden dimensionar els equips. Es dimensiona cada equip per separat.

EXTRACTOR

Es vol calcular la capacitat de l'extractor, el volum. Per fer-ho és necessari saber el cabal que passa per l'equip i les seves propietats. Per tant, el cabal d'alimentació calculat en el balanç de

massa conté pell i polifenols, i el cabal de dissolvent només dissolvent. Són necessàries les densitats de tots els components per tal de determinar el cabal en unitats de m^3/dia. El càlcul d'aquestes densitats es troba en ANNEX A.

$$F_1 = 1000 \frac{kg}{dia} pell + polifenols$$

Equació 49. Cabal del corrent 1

$$F_2 = 476000 \frac{kg}{dia} dissolvent$$

Equació 50. Cabal del corrent 2

$$\rho_{dissolvent} = 792{,}398 \ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 51. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A)

$$\rho_{pell} = 1138{,}6 \ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 52. Densitat de la pell

$$\rho_{polifenols} = 1694 \ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 53. Densitat dels polifenols

Es vol calcular doncs el volum, per a un temps de residencia de 1 hora.

$$V = \frac{Q}{t_R}$$

Equació 54. Equació pel càlcul del volum

Es calcula el cabal de polifenols en la corrent F1 per a unitats de m^3/dia, amb la seva densitat.

$$Q_{F_1 polifenols} = \frac{F_1 \cdot X^1_{polifenols}}{\rho_{polifenols}}$$

$$Q_{F_1 polifenols} = (1000 \cdot 0{,}0255) \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1 \ m^3}{1694 \ kg} = 0{,}015 \frac{m^3}{dia}$$

Equació 55. Càlcul del cabal de polifenols en el corrent 1

Es calcula de la mateixa manera per a la pell.

$$Q_{F_1 pell} = \frac{F_1 \cdot X^1_{pell}}{\rho_{pell}}$$

$$Q_{F_1 pell} = (1000 \cdot 0{,}9745)\frac{kg}{dia} \cdot \frac{1\ m^3}{1138{,}6\ kg} = 0{,}86\ \frac{m^3}{dia}$$

Equació 56. Càlcul del cabal de pell en el corrent 1

I es calcula també el cabal del dissolvent.

$$Q_{F_2 dissolvent} = \frac{F_2 \cdot X^2_{dissolvent}}{\rho_{dissolvent}}$$

$$Q_{F_2} = 476000\frac{kg}{dia} \cdot \frac{1\ m^3}{792{,}398\ kg} = 600{,}71\frac{m^3}{dia}$$

Equació 57. Càlcul del cabal del dissolvent en el corrent 2

Finalment el cabal total és el següent:

$$Q_{total} = 600{,}71 + 0{,}015 + 0{,}86 = 601{,}6\frac{m^3}{dia}$$

Equació 58. Cabal total en l'extractor

Es converteix de m^3/dia a m3/hora, ja que per calcular el volum les unitats del temps de residència són hores.

$$601{,}6\frac{m^3}{dia} \cdot \frac{1\ dia}{24\ hores} = 25{,}07\frac{m^3}{h} \approx 25{,}1\frac{m^3}{h}$$

Equació 59. Conversió d'unitats

I finalment es calcula el volum de l'extractor.

$$V = \frac{Q}{t_R} = \frac{25{,}1\frac{m^3}{h}}{1\ h} = 25{,}1\ m^3$$

Equació 60. Càlcul del volum de l'extractor

CRISTAL·LITZADOR

Per a dimensionar el cristal·litzador es calcula la longitud. Es realitza mitjançant el volum.

$$longitud = \frac{V}{\pi \cdot r^2}$$

Equació 61. Equació pel càlcul de la longitud

És necessari doncs calcular primer el volum, i es realitza de la mateixa que per l'extractor. Per tant, és necessari saber el cabal en kg/dia i les densitats dels components.

S'utilitza el cabal d'entrada, i al haver només un, es calcula doncs només per un cabal.

$$F_3 = 475000 \frac{kg}{dia} dissolvent + polifenols$$

Equació 62. Cabal en el corrent 3

$$\rho_{dissolvent} = 792{,}398 \ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 63. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A)

$$\rho_{polifenols} = 1694 \ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 64. Densitat dels polifenols

Es calcula el cabal del dissolvent en el corrent F3 per a unitats de m3/dia, per tant és necessària la densitat del dissolvent.

$$Q_{F_3 dissolvent} = \frac{F_3 \cdot X^3_{dissolvent}}{\rho_{dissolvent}}$$

$$Q_{F_3 dissolvent} = (475000 \cdot 0{,}99994632) \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1 \ m^3}{792{,}398 \ kg} = 599{,}41 \ \frac{m^3}{dia}$$

Equació 65. Càlcul del cabal de dissolvent en el corrent 3

I també el cabal dels polifenols en la mateixa corrent.

$$Q_{F_3 polifenols} = \frac{F_3 \cdot X^3_{polifenols}}{\rho_{polifenols}}$$

$$Q_{F_3 polifenols} = (475000 \cdot 5{,}368 \cdot 10^{-5}) \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1 \ m^3}{1694 \ kg} = 0{,}015 \frac{m^3}{dia}$$

Equació 66. Càlcul del cabal de polifenols en el corrent 3

D'aquesta manera, s'obté el cabal total en m^3/dia.

$$Q_{total} = 599{,}41 + 0{,}015 = 599{,}43 \frac{m^3}{dia}$$

$$599{,}43\,\frac{m^3}{dia}\cdot\frac{1\,dia}{24\,h}=24{,}98\,\frac{m^3}{h}\approx 25\,m^3/h$$

Equació 67. Cabal total del cristal·litzador

Es suposa en aquest un temps de residència també de 1 hora. Per tant, el volum del cristal·litzador és el següent:

$$V=\frac{Q}{t_R}=\frac{25\,\frac{m^3}{h}}{1\,h}=25\,m^3$$

Equació 68. Càlcul del volum del cristal·litzador

Es suposa un diàmetre de 2 metres, per tant el radi és de 1 metre. Així es calcula la longitud de l'equip.

$$longitud=\frac{V}{\pi\cdot r^2}=\frac{25\,m^3}{\pi\cdot(1\,m)^2}=7{,}96\,m$$

Equació 69. Càlcul de la longitud del cristal·litzador

CENTRÍFUGA

Es vol saber el diàmetre de la centrífuga, i per fer-ho es calcular primer la superfície, seguint el procediment descrit en el Sinnott[42]per a dimensionar aquest equip. El valor de sigma utilitzat és el mateix que l'àrea transversal de l'equip. Per tant es pot aplicar la següent equació:

$$Q=2\cdot u_g\cdot\sum$$

Equació 70. Calor de la centrífuga [42]

On Q correspon al cabal del líquid de circulació en m^3/s, u_g a la velocitat terminal de les partícules sòlides decantades sota graveta en m/s, i ∑ o sigma és igual al valor del volum.

Per a calcular la velocitat de les partícules es realitza de la següent manera:

$$u_g=\frac{\Delta P\cdot ds^2\cdot g}{18\cdot\mu}$$

Equació 71. Velocitat de les partícules sòlides en la centrífuga [42]

On Δρ correspon a la diferència de densitats entre el sòlid i el líquid, en kg/m^3, d_s correspon al diàmetre de les partícules sòlides en metres, μ a la viscositat del líquid en $N\cdot s/m^2$ i g a l'acceleració gravitacional, corresponent a 9,81 m/s^2.

Per tant, es necessiten trobar tots aquests paràmetres per a poder aplicar la fórmula anterior.

$$\rho_{dissolvent} = 792{,}398\ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 72. Densitat del dissolvent (veure ANNEX A)

$$\rho_{pell} = 1138{,}6\ \frac{kg}{m^3}$$

Equació 73. Densitat de la pell

Es suposa el diàmetre de la pell de 10 µm.

$$diàmetre\ de\ la\ pell\ (ds) = 10\ \mu m = 10 \cdot 10^{-6} m$$

Equació 74. Diàmetre de la pell

$$\mu_{mescla} = 0{,}00059131\ Pa \cdot s$$

Equació 75. Viscositat del dissolvent (veure ANNEX A)

Tenint tots els paràmetres es pot calcular la velocitat de les partícules sòlides.

$$u_g = \frac{\Delta P \cdot ds^2 \cdot g}{18 \cdot \mu}$$

$$u_g = \frac{(1138.6 - 792{,}398)\frac{kg}{m^3} \cdot (10 \cdot 10^{-6})^2 m^2 \cdot 9{,}81\ m/s^2}{18 \cdot 0{,}00059131\ Pa \cdot s} = 3{,}191 \cdot 10^{-5}\ m/s$$

Equació 76. Càlcul de la velocitat de les partícules sòlides en la centrífuga

Tenint la velocitat ja es pot aplicar la primera equació, però primer cal tenir el cabal en unitats de m^3/dia, i per això s'utilitza la densitat.

$$F_7 = 928{,}06 \frac{kg}{dia}$$

Equació 77. Cabal del corrent 7

$$Q = 928{,}06 \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1\ m^3}{792{,}398\ kg} = 1{,}1712 \frac{m^3}{dia}$$

Equació 78. Canvi d'unitats del cabal del corrent 7

Ara ja es pot calcular la superfície de la centrífuga.

$$Q = 2 \cdot u_g \cdot \sum$$

$$\Sigma = \frac{Q}{2 \cdot u_g} = \frac{1{,}1712 \frac{m^3}{dia} \cdot \frac{1\,dia}{24\,h} \cdot \frac{1\,h}{3600\,s}}{2 \cdot 3{,}191 \cdot 10^{-5} m/s} = 0{,}212\,m^2$$

Equació 79. Càlcul de la superfície de la centrífuga

I a partir de la superfície, i considerant una centrífuga circular, s'obté el diàmetre.

$$\pi \cdot r^2 = 0{,}212\,m^2 \;\rightarrow r = 0{,}26\,m \;\rightarrow D = 0{,}52\,m$$

Equació 80. Càlcul del diàmetre de la centrífuga

A continuació es mostra una taula amb el recull de les dades calculades en el dimensionament dels diferents equips. En aquells espais on no apareix cap valor significa que no s'ha calculat per aquell equip.

Taula 23. Resum de les dades dimensionades dels equips

EQUIP	Cabal (m^3/dia)	Temps de residència (h)	Volum (m^3)	Superfície (m^2)	Longitud (m)	Diàmetre (m)
Extractor	601,6	1	25,1	-	-	-
Cristal·litzador	599,43	1	25	-	7,96	-
Centrífuga	1,17	-	-	0,212	-	0,52

3.2 COSTOS

Per a estimar de forma acurada els costos que comporta el disseny d'una planta com la dimensionada, es divideixen aquests costos en dos: costos de capital i costos de producció.

Els costos de capital són la inversió que ha de fer l'empresa per posar en marxa el procés productiu, tenint en compte l'equipament necessari, conjuntament amb les instal·lacions, les despeses, els honoraris, entre altres termes que s'exposen a continuació.

Els costos de producció corresponen als costos anuals que té l'empres, referit a les matèries primeres, serveis i altres termes que es detallen en l'apartat dels costos de producció.

3.2.1 COSTOS DE CAPITAL

Els costos de capital s'han dividit en diferents subgrups, tot seguint l'esquema de la següent figura. [43]

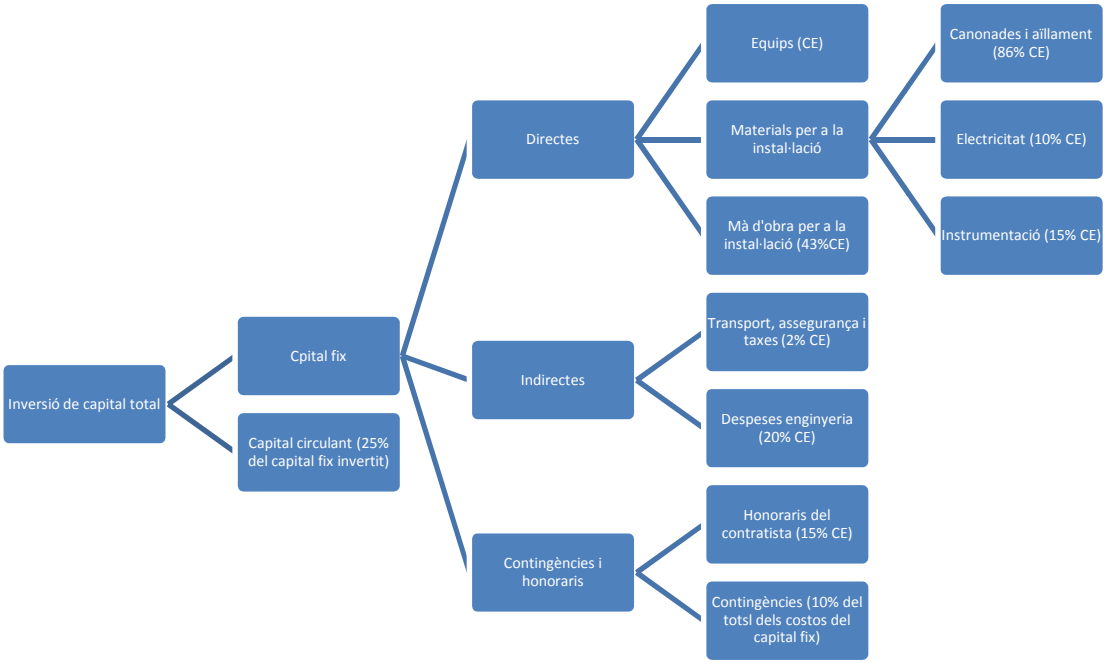


Figura 28. Esquema per al calcul dels costos de capital

La majoria d'ells corresponent a un cert percentatge del cost del equips (CE). Aquest s'han calculat seguint el llibre de Sinnott, Ray. *Diseño en Ingeniería Química*, en el capítol 6.3 Estimació de costos de capital. [42] Per a cada equip apareixen unes variables (S, a, b, n) que s'introdueixen a la següent fórmula.

$$CE = a + b \cdot S^n$$

Equació 81. Càlcul dels equips [42]

Les variables a, b, n, es troben tabulades en el llibre. S en canvi, correspon a la unitat de mida calculada en l'apartat 3.1.4 on es dimensionen els equips. S correspon a un criteri diferent segons l'equip que s'utilitza. En el cas de la centrífuga S correspon al diàmetre en metres, en el cristal·litzador correspon a la longitud del mateix en metres, i en l'extractor, a la capacitat o volum en m^3.

A continuació es mostra una taula en la que apareixen els costos de capital ja calculats, tot seguint les indicacions anteriors.

Taula 24. Càlcul del cost de capital

1.COST CAPITAL

1.1. CAPITAL FIX Suposició: **$ 925.000,00**

1.1.1. Directe **$ 1.025.654,07**

1.1.1.1. Equip (CE) **$ 403.800,81**

	S	a	b	n	CE
Centrífuga	0,52	50000	423000	0,7	$ 317.634,88
Cristal·litzador	7,96	8400	11300	0,8	$ 67.803,07
Extractor	25,1	5000	1400	0,7	$ 18.362,87

1.1.1.2. Materials **$ 448.218,90**

	%	%·CE
Canonades i aïllament	0,86	$ 347.268,70
Electricitat	0,1	$ 40.380,08
Instrumentació	0,15	$ 60.570,12

1.1.1.3. Mà d'obra per a la instal·lació **$ 173.634,35**

	%	%·CE
Mà d'obra	0,43	$ 173.634,35

1.1.2. Indirecte **$ 88.836,18**

	%	%·CE
Transport, taxes	0,02	$ 8.076,02
Enginyeria	0,2	$ 80.760,16

1.1.3. Contingències i honoraris

	%	%·CE
Honoraris contratista	0,15	**$ 60.570,12**

Total de capital fix	**$ 1.175.060,37**

	%	%·total capital fix
Contingències	0,1	**$ 117.506,04**

1.2. CAPITAL CIRCULANT	**$ 231.250,00**

INVERSIÓ DE CAPITAL TOTAL	$ 1.523.816,41

Per tant, el cost de capital total a invertir és de $ 1.523.816,41 que cal passar a euros. S'utilitza un convertidor de divises online [44] , el resultat del qual és 1.358.981,65 € de cost de capital.

3.2.2 COSTOS DE PRODUCCIÓ

Per a establir els costos de producció, s'ha utilitzat una fórmula que simplifica el procés, ja que es tracta d'un disseny preliminar.

La següent fórmula inclou els termes de matèries primeres, serveis necessaris, residus obtinguts, inversió de capital fix i mà d'obra.

$$CTP = 1{,}23 \cdot (MP + U + R) + 0{,}183 \cdot I_F + 2{,}73 \cdot MO$$

Equació 82. Costos de producció

Es calculen els diferents termes per separat i posteriorment s'introdueixen a la fórmula per a obtenir el resultat dels costos de producció.

Matèries primeres

La pell s'aconsegueix de l'aprofitament dels residus, per tant, no hi ha cost per aquesta matèria primera. S'han de calcular doncs el costos del dissolvent, els reactius del qual són metanol i àcid clorhídric.

El preu del metanol és de 1200$/ton [45] , i el de l'àcid clorhídric de 300$/ton [46] . La proporció de metanol i HCl en el dissolvent és de 0,999 i 0,001 respectivament, tal i com es calcula a ANNEX A.

Hi ha recirculació de les corrents F_5 i F_7, per tant, el que no es re circuli és el que s'haurà de comprar de matèria primera anual.

$$476000 - F_5 - F_7 = 476000 - 474974{,}5 - 928{,}06 = 97{,}44 \approx 100\ kg/dia$$

Equació 83. Dissolvent necessari anual

Es calcula doncs el preu de metanol i HCl per a tenir 100 kg de dissolvent, que és la quantitat que no es re circula, sinó que es queda amb la pell.

$$Cost\ metanol: 100\ kg \cdot 0{,}999 \cdot \frac{1\ ton}{1000\ kg} \cdot \frac{365\ d}{1\ any} = 36{,}464 \frac{ton}{any} \cdot 1200 \frac{\$}{ton} = 43756{,}64 \frac{\$}{any}$$

Equació 84. Càlcul del cost del metanol

$$Cost\ HCl: 100\ kg \cdot 0{,}001 \cdot \frac{1\ ton}{1000\ kg} \cdot \frac{365\ d}{1\ any} = 0{,}0365 \frac{ton}{any} \cdot 300 \frac{\$}{ton} = 10{,}95\ \frac{\$}{any}$$

Equació 85. Càlcul del cost del HCl

$$MP = 43756{,}64 + 10{,}95 = 43767{,}59 \frac{\$}{any}$$

Equació 86. Cost de les matèries primeres

Serveis

Per a calcular els servies necessaris, també s'ha utilitzat el llibre de Sinnott. Ray, *Diseño en Ingeniería Química*, el capítol 6.4 Estimació dels costos de producció i els ingressos. [42] S'ha calculat doncs els costos de l'aigua de refrigeració i del vapor d'aigua.

Per tal de calcular el cost de l'aigua de refrigeració s'ha utilitzat el cabal trobat en l'apartat 3.1.3

$$3130490{,}54 \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1\ ton}{1000\ kg} \cdot \frac{2{,}60\ lliura\ esterlina}{1000\ ton} \cdot \frac{1{,}2898\ \$}{1\ liura\ esterlina} \cdot \frac{365\ dies}{1\ any} = 3831{,}78 \frac{\$}{any}$$

Equació 87. Càlcul cost de l'aigua de refrigeració

Per al vapor d'aigua també s'ha utilitzat el valor corresponent calculat en l'apartat 3.1.3, i el valor del llibre calculat a baixa pressió, aproximant a 6 lliures esterlines.

$$231943{,}61 \frac{kg}{dia} \cdot \frac{1\ ton}{1000\ kg} \cdot \frac{6\ libra\ esterlina}{1\ ton} \cdot \frac{1{,}2898\ \$}{1\ lliura\ esterlina} \cdot \frac{365\ d}{1\ any} = 10205{,}4 \frac{\$}{any}$$

Equació 88. Càlcul cost del vapor d'aigua

$$U = 3831{,}78 + 655162{,}3 = 658994{,}08 \frac{\$}{any}$$

Equació 89. Cost dels serveis

Residus

No es produeixen residus, ja que el dissolvent es re circula i la pell es dóna com a adob.

$$R = 0$$

Equació 90. Cost dels residus

Inversió de capital fix

La inversió del capital fix s'ha calculat anteriorment a l'apartat 3.2.1 Costos de Capital.

$$I_F = 403800{,}82\ \$/any$$

Equació 91. Inversió de capital fix

Mà d'obra

Pel terme dels costos de mà d'obra també s'ha seguit el llibre de Sinnott. Ray, *Diseño en ingeniería química*, el capítol 6.4 Estimació dels costos de producció i els ingressos, en el que fa referència als costos de mà d'obra. [42]

Primer cal classificar el producte que es tracta, el qual correspon a fluids sòlids en processos continus, per tant, si es segueix el llibre, es necessiten 3 operaris per torn i 1 per cada secció. Hi ha només una secció.

$$3 + 1 = 4\frac{operaris}{torn}$$

Equació 92. Operaris per torn

Hi ha un total de 4,5 torns.

$$4{,}5\ torns \cdot 4\frac{operaris}{torn} = 18\ operaris$$

Equació 93. Operaris en la planta

$$18\ operaris \cdot 40000\frac{\$}{any} = 720000\frac{\$}{any}$$

Equació 94. Cost anual de mà d'obra

COST TOTAL DE PRODUCCIÓ

Finalment, es poden introduir tots els termes a la fórmula anterior Equació 82. Costos de producció.

$$CTP = 1{,}23 \cdot (MP + U + R) + 0{,}183 \cdot I_F + 2{,}73 \cdot MO$$

$$CTP = 1{,}23 \cdot (43767{,}59 + 658994{,}08 + 0) + 0{,}183 \cdot 403800{,}82 + 2{,}73 \cdot 720000$$

$$CTP = 2.903.892{,}4\frac{\$}{any}$$

Equació 95. Costos de producció de la planta

Per acabar, es converteixen els dòlars a euros [44] , i s'obté que els costos de producció ascendeixen a 2.589.314,93 €.

3.2.3 ANÀLISI DE RENDIBILITAT. CASH FLOW

Per a realitzar un anàlisi de rendibilitat s'utilitza el cash flow o flux de caixa, a partir del qual es pot estimar l'any de recuperació de la inversió i inici d'obtenció de beneficis. Aquest es pot representar gràficament, tenint com a coordenades els anys i el cost corresponent en cada cas. S'ha seguit el procediment fixant-se en els apunts de l'Anàlisi Econòmic de l'assignatura de Enginyeria de Processos Químics i Biotecnològics. [43] A continuació es mostra l'exemple seguit.

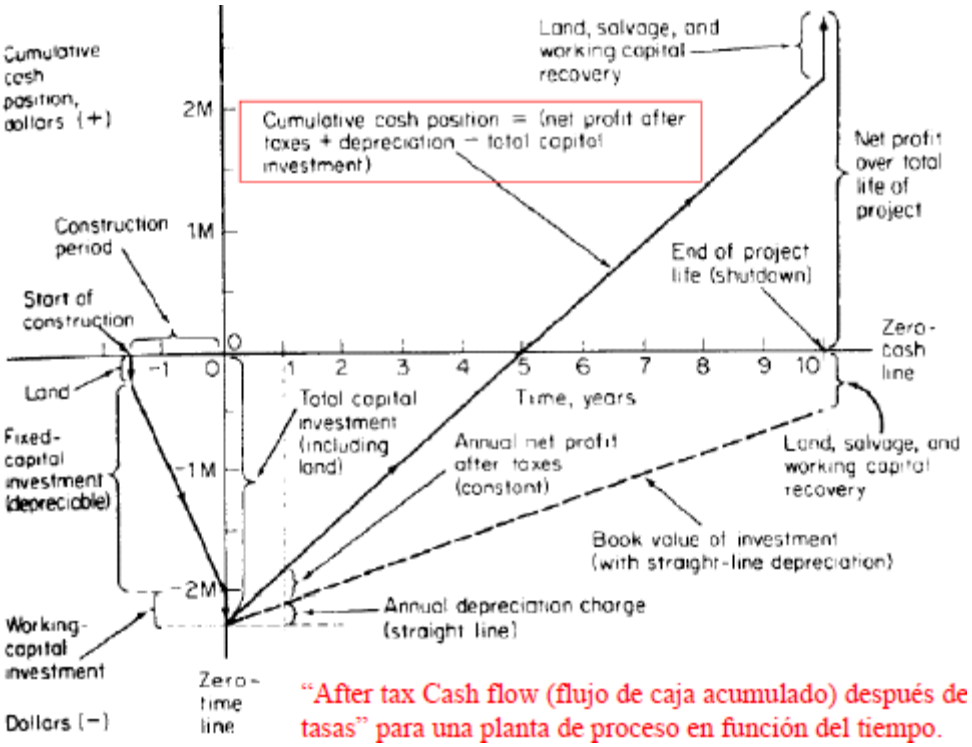


Figura 29. Exemple de cash flow

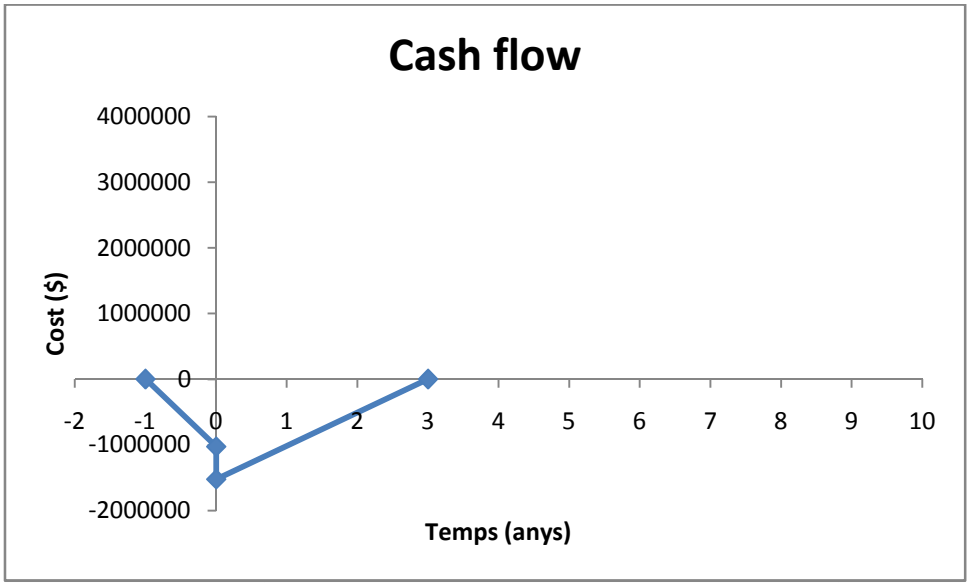
Per a la seva representació gràfica es segueixen els següents passos:

1. Es dicta l'any de construcció, el qual serà negatiu. S'ha estimat la construcció de la planta a tractar en aquest treball per a l'any -1. Inicialment no es té cap cost, per tant es parteix de coordenades (-1 , 0).
2. S'introdueix el valor del capital fix, corresponent als costos directes calculats en l'apartat 3.2.1 dels costos de capital. Aquest valor correspon a $ 1.025.654,07. Degut a que es tracta de una inversió, és negatiu per a l'empresa. Es situa a l'any 0, ja que a

partir de la inversió és quan es comença a produir i a obtenir beneficis per recuperar aquesta inversió. Per aquests motius les coordenades són (0 , -1.025.654,07).

3. S'ha de tenir en compte la inversió del capital circulant, el qual correspon a $ 1.523.816,41 que s'ha calculat en els costos de capital 3.2.1. Aquest es situa també a l'any 0, i és negatiu degut a ser una inversió, de igual manera que en el punt anterior. Les seves coordenades són (0 , -1.523.816,41).
4. A partir del punt 3 es comença a produir i a obtenir beneficis. Aquests beneficis però no seran positius fins que no es recuperi la inversió inicial. Es vol recuperar aquesta inversió passats 3 anys del funcionament de la planta. Per tant, recuperar la inversió significa cash flow de 0, i situat en l'any 3. Les coordenades són (3 , 0).
5. A partir d'aquí els beneficis ja van creixent. Per a calcular els beneficis obtinguts passats 10 anys, es pot allargar la recta del gràfic.
6. Finalment es produeix la recuperació del cabal circulant, als 10 anys. Per tant, al valor de cost en el gràfic als 10 anys, se li suma (verticalment en el gràfic) el cabal circulant, que correspon a: $1.523.816{,}41 - 1.025.654{,}07 = \ \$\,498.162{,}34$

S'ha realitzar el gràfic per als punts 1-3, que és de on es coneixen les dues coordenades.



Gràfic 9. Cash flow de la planta dissenyada

Es vol obtenir a partir d'aquí el preu de venda dels polifenols. Per a obtenir-ho es segueix la fórmula del flux de caixa acumulat.

$$CFA = [(Z - CTP) - (Z - CTP) \cdot t] + \ d - I$$

Equació 96. Flux de caixa acumulat

On:

- Z correspon als ingressos anuals de les vendes dels polifenols, corresponent a la següent interpretació:

$$Z = \frac{kg\ polifenols}{any} \cdot \frac{\$}{kg}$$

Equació 97. Ingressos anuals de polifenols

Es sap la quantitat corresponent de polifenols obtinguda, extreta de l'apartat 3.1.2.

$$Z = 25{,}5 \frac{kg\ polifenols}{dia} \cdot \frac{365\ dies}{1\ any} \cdot PV \frac{\$}{kg} = 9307{,}5 \cdot PV \frac{\$}{any}$$

Equació 98. Ingressos anuals de polifenols per a la planta dissenyada

- CTP correspon al valor dels costos totals de producció, calculats en l'apartat 3.2.2.
- t correspon a les taxes, les quals s'aplica un 20% ja que corresponen a les taxes estatals.
- d correspon a la depreciació. Es calcula a partir dels costos directes de l'apartat 3.2.1 de costos de capital, i reduint-los fins a un 10% als 10 anys de funcionament de la planta.

$$d = \frac{\$\ (1.025.654{,}07 - 102.565{,}41)}{10\ anys} = 92.308{,}87 \frac{\$}{any}$$

Equació 99. Depreciació

- I correspon a la inversió de capital circulant, sent de $ 1.523.816,41 calculada en l'apartat 3.2.1 de costos de capital.

Es vol aconseguir un retorn de la inversió als 3 anys, és a dir un flux de caixa acumulat de 0 a l'any 3 de funcionament de la planta. A partir d'aquí es pot aplicar la fórmula del flux de caixa acumulat per obtenir el preu de venda dels polifenols.

$$0 = 3\ anys \cdot \left[\left(9307{,}5 \frac{kg}{any} \cdot PV \frac{\$}{kg} - 2.903.892{,}4 \frac{\$}{any}\right) - \left(9307{,}5 \frac{kg}{any} \cdot PV \frac{\$}{kg} - 2.903.892{,}4 \frac{\$}{any}\right) \cdot 0{,}2\right] + 92.308{,}87 \frac{\$}{any} \cdot 3anys - 1.523.816{,}41\ \$$$

$$PV = 367{,}8141 \frac{\$}{kg\ polifenols}$$

Equació 100. Preu de venda dels polifenols

Si es converteix el preu de polifenols a euros, s'obté que el preu de venda d'aquests és de 328,39 € / kg de polifenols.

Per a trobar diferents fluxos de caixa o cash flow en els diferents anys de funcionament de la planta, s'aplica la mateixa fórmula Equació 96. Flux de caixa acumulat variant l'any. D'aquesta manera s'obtenen els resultats següents:

Taula 25. Valors de CFA en els diferents anys de funcionament de la planta

Any	CFA
1	$ - 1.015.877,67
2	$ - 507.938,93
3	$ 0
4	$ 507.938,54
5	$ 1.015.877,28
6	$ 1.523816,02
7	$ 2.031.754,76
8	$ 2.539.693,5
9	$ 3.047.632,24
10	$ 3.555.570,98

Si es busquen els diferents fluxos de caixa en el gràfic anterior Gràfic 9. Cash flow de la planta dissenyada, es pot observar que coincideixen els valors amb els trobats numèricament a partir de la fórmula.

Per acabar es calcula l'índex de rendibilitat, el qual segueix la següent fórmula:

$$ROI = \frac{S \cdot (1 - t)}{I}$$

Equació 101. Índex de rendibilitat

Els valors de t i I són els mateixos que pel flux de caixa acumulat. S també apareix en el flux de caixa acumulat, correspon a la diferència entre els ingressos anuals de les vendes de polifenols i els costos totals de producció.

$$S = Z - CTP = 9307{,}5\frac{kg}{any} \cdot 367{,}8141\frac{\$}{any} - 2.903.892{,}4\frac{\$}{any} = 519.537{,}34\frac{\$}{any}$$

Equació 102. Benefici brut anual

Fent que l'índex de rendibilitat sigui:

$$ROI = \frac{519.537{,}34 \frac{\$}{any} \cdot (1 - 0{,}2)}{1.523.816{,}4\ \$} = 0{,}273\ \approx 27{,}3\%$$

Equació 103. Índex de rendibilitat per a la planta dissenyada

Si s'analitza aquest resultat, es pot classificar en que correspon a grans projectes. Per tant, es pot concloure que es tracta d'un procés viable en la indústria.

4 CONCLUSIONS

Per a concloure aquest treball es vol comprovar el compliment dels objectius inicials.

A nivell experimental, es pot afirmar que sí hi ha polifenols presents en la pell d'ametlla, ja que s'ha pogut determinar qualitativament amb l'espectrosopia infraroja. Per altra banda, quantitativament, mitjançant l'espectrosopia ultravioleta-visible, s'ha observat un elevat nombre de polifenols, concretament de 24 ± 2mg d'àcid gàl·lic equivalent per gram de pell d'ametlla seca, obtenint valors iguals als resultats de les fonts bibliogràfiques.

La solució extractora metanol/HCl (1000:1) funciona perfectament per a l'extracció de polifenols de la pell d'ametlla seca, fent així que sigui apte el procés per a dur-ho a terme. Per tant, és possible portar-ho a la indústria.

En el disseny de planta s'han observat però quantitats molt elevades d'aigua de refrigeració i vapor d'aigua, fent pensar que es podria utilitzar un altre refrigerant i aportar calor d'una manera diferent.

Pel que fa als costos es consideren correctes. En l'anàlisi de rendibilitat s'ha calculat el temps de 3 anys per a recuperar la inversió inicial, i obtenir beneficis a partir d'aquest temps. D'aquesta manera es recupera la inversió en un termini curt, fent que sigui rentable el procés.

El preu de venda de polifenols obtingut és de 328,39 €/kg, i es considera raonable per al mercat.

Per tant, sí es pot aprofitar el residu de pell d'ametlla i extreure'n polifenols per vendre'ls com a subproducte a altres indústries.

Finalment, es pot concloure que s'han assolit els objectius inicials i s'han afegit a més dades i observacions considerables a tenir en compte tant si es repeteix el procediment experimental com si es duu a terme el disseny de planta.

5 FUTURES MILLORES

Per a optimitzar el procés es poden dir vàries objeccions, tant de la part experimental com del disseny de planta.

Pel que fa a la secada i emmagatzematge de la pell d'ametlla inicialment, es poden provar diferents temps d'estada de la mostra a l'estufa i diferents temperatures. D'aquesta manera es pot trobar un funcionament òptim, ja que la temperatura i temps trobats són correctes però possiblement no són els més òptims.

En l'extracció dels polifenols, es pot comprovar el procediment amb la solució extractora acetona/HCl (1000:1)/aigua (80:20 v/v), ja que l'article consultat la presenta com la millor per a obtenir polifenols.

Per a obtenir polifenols purs en la determinació quantitativa es pot utilitzar la pell d'ametlla desengreixada, d'aquesta manera no apareixeran greixos cristal·litzats amb els polifenols després de la destil·lació mitjançant rotavapor. En el cas de la determinació qualitativa, també és millor desengreixar primer la mostra, per així observar clarament els pics característics dels polifenols en l'espectre infraroig.

De cara al disseny de planta, es podria optimitzar disminuint la quantitat de dissolvent, ja que les quantitats tractades són molt grans. Es podria també buscar altres refrigerants i maneres d'escalfar el dissolvent, pel mateix motiu de que les quantitats que es necessiten són elevades. A més es podrien implementar equips comercials.

L'estudi econòmic es podria ajustar amb dades reals, fent-lo d'aquesta manera més correcte.

I finalment, no s'ha tingut en compte en el treball però es podrien comercialitzar dos productes més, apart dels polifenols. Per una banda greixos amb antioxidants, i per l'altre greixos sense antioxidants. Els greixos també són útils en les indústries alimentària i cosmètica, i es podrien aprofitar ja que s'obtenen al desengreixar la pell.

6 ANNEXES

6.1 ANNEX A

En el transcurs del treball es parla de dissolvent, el qual està constituït per metanol i àcid clorhídric en proporcions 1000:1 respectivament. Per tal de realitzar els diversos càlculs és necessari saber les diferents propietats del dissolvent, que no deixa de ser una mescla.

Tenint les propietats de cada reactiu per separat, i sabent la proporció de cada un en la mescla, es poden calcular les propietats o característiques de la mescla, el dissolvent.

A continuació es mostra una taula on es recullen totes aquestes dades.

Taula 26. Propietats del dissolvent

Components mescla	Proporció	Composició de cada component (%)	Composició de cada component (tant per 1)	Massa molar (g/mol)	Densitat (kg/m3)	Cp (J/mol·K)	Viscositat (Pa·s)	Calor latent (KJ/kg)
Metanol	1000	99,9001	0,9990	32,04	792	80,8	0,00059	1104
HCl	1	0,0999	0,0010	36,46	1190	29,1	0,0019	414
Mescla	1001	100,0000	1,0000	32,0444	792,398	80,748	0,00059131	1103,31069

És necessari calcular primer la composició de cada component en la mescla. Sabent que la proporció és de 1000:1, llavors:

$$X_{metanol} = \frac{1000}{1000+1} = 0{,}999$$

Equació 104. Proporció de metanol en el dissolvent

$$X_{HCl} = \frac{1}{1000+1} = 0{,}001$$

Equació 105. Proporció d'àcid clorhídric en el dissolvent

Es mostra a continuació un exemple de com s'han realitzat els càlculs. Per l'exemple es calcula la massa molar, però s'ha calculat de la mateixa manera per a la resta de propietats.

$$M_{mescla} = M_{metanol} \cdot X_{metanol} + M_{HCl} \cdot X_{HCl}$$

$$M_{mescla} = 32{,}04 \cdot 0{,}999 + 36{,}46 \cdot 0{,}001 = 32{,}0444\ g/mol$$

Equació 106. Càlcul de la massa molar del dissolvent o mescla

6.2 ANNEX B

En aquest apartat es calcula la quantitat de dissolvent necessari en l'extractor per a 1000 kg/dia d'alimentació.

Si es recorda de l'apartat 2.3 d'extracció dels polifenols, per cada 0,5 de pell calen 300ml de solució extractora. Per tant, per cada 1000 kg:

$$1000\ kg\ pell \cdot \frac{300\ ml\ dissolvent}{0{,}0005\ kg\ pell} \cdot \frac{1\ l}{1000\ ml} \cdot \frac{1\ dm^3}{1\ l} \cdot \frac{1\ m^3}{1000\ dm^3} \cdot \frac{792{,}398\ kg\ dissolvent}{1\ m^3} = 475439\ kg\ dissolvent$$

Equació 107. Càlcul de la quantitat de dissolvent necessari

En els càlculs s'agafa el valor de 476000 kg/dia.

BIBLIOGRAFIA

[1] S. General, “Fruita seca,” 2014.

[2] “Almendra.”

[3] “Anatomia de la almenda.” [Online]. Available: http://www.gastrosoler.com/almendra anatomia.jpg.

[4] “Almendro, almendras.” [Online]. Available: http://www.gastrosoler.com/pagina_nueva_170.htm.

[5] S. L. Interempresas Media, “Almendra - Tipos y variedades.” [Online]. Available: http://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Tipos-variedades-Almendra.html.

[6] “Propiedades de las almendras,” *Muy en forma*.

[7] S. Martínez-Florez, J. González-Gallego, J. M. Culebras, and M. J. Tuñón, “Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes,” *Nutr. Hosp*, vol. 17, no. 6, pp. 271–278, 2002.

[8] “Catecol.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/e/ed/Brenzcatechin.svg/150px-Brenzcatechin.svg.png.

[9] B. Bartolomé Sualdea, M. Monagas Juan, I. Garrido Lafuente, R. Lebrón Aguilar, M. C. Gómez-Cordovés de la Vega, J. C. Quintela Fernández, E. De la Fuente García, and A. Jara García-Navas, “Extractos fenólicos de piel de almendra conteniendo procianidinas, propelargonidinas y prodelfinidinas, y su procedimiento de obtención.,” 2 311 403 200701616, 2007.

[10] “Flavan-3-ol.” [Online]. Available: http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2015/FO/c4fo00647j/c4fo00647j-f1_hi-res.gif.

[11] G. Laufenberg, B. Kunz, and M. Nystroem, “Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementations,” pp. 167–198, 2003.

[12] “Materias primas para la industria cosmética.” [Online]. Available: http://sonntagrote.com/Materia-Prima-Cosmetica/.

[13] “Materias primas para la industria alimenticia.” [Online]. Available: http://sonntagrote.com/Materia-Prima-Alimenticia/.

[14] “Materias primas para la industria farmacéutica.” [Online]. Available: http://sonntagrote.com/Materia-Prima-Farmaceutica/.

[15] “¿En qué consiste la economía circular? | Sostenibilidad para todos.” [Online]. Available: http://www.sostenibilidad.com/desarrollo-sostenible/en-que-consiste-la-economia-circular/.

[16] “Economía Circular: descubre lo que es antes de que reviente el Planeta.” [Online]. Available: https://www.youtube.com/watch?v=Lc4-2cVKxp0.

[17] "Economía Circular | economiacircular.org." [Online]. Available: http://economiacircular.org/wp/?page_id=62.

[18] E. D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*. 1990.

[19] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica*. Nueva York, 1995.

[20] R. T. Conley, *Espectroscopia infrarroja*. 1979.

[21] I. Garrido, "Extracción de antioxidantes a partir de subproductos del procesado de la almendra," *Grasas y Aceites*, vol. 58, no. 2, pp. 130–135, 2007.

[22] I. Garrido, M. Monagas, C. Gómez-Cordovés, and B. Bartolomé, "Polyphenols and antioxidant properties of almond skins: Influence of industrial processing," *J. Food Sci.*, vol. 73, no. 2, 2008.

[23] V. L. Singleton and J. A. Rossi, "COLORIMETRY OF TOTAL PHENOLICS WITH ACID REAGENTS," p. 15.

[24] D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentos de Química Analítica 1*, Reverté, S. 1997.

[25] M. D. Álvarez del Castillo, "AVALUACIÓ DE DADES ANALÍTIQUES," pp. 1–27.

[26] E. García, I. Fernández, and A. Fuentes, "Determinación de polifenoles totales por el método de Folin- Ciocalteu," pp. 2–8, 2015.

[27] B. A. & and I. Nuts, "Ametlla espanyola | Borges Agricultural & Industrial Nuts." [Online]. Available: https://borges-bain.com/ca/productes/industrial/ametlla/ametlla-espanyola/. [Accessed: 31-May-2017].

[28] I. Heidolph, "Instrucción Manual Rotavapor VV Micro," 2006.

[29] C. Hernández and A. Mieres Pitre, "EXTRACCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LÍPIDOS PRESENTES EN EL MESOCARPO Y ALMENDRA DEL FRUTO DE LA PALMA COROZO (Acrocomia aculeata)."

[30] "Phenol formula." [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8b/Phenol2.svg/1200px-Phenol2.svg.png.

[31] "polyphenol." [Online]. Available: https://www.google.es/search?q=polyphenol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwio0P7b4_HTAhXJAcAKHUfvBpEQ_AUICigB&biw=1280&bih=670#imgrc=JIzABEEd3Dt4rM: [Accessed: 15-May-2017].

[32] Http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C108952&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC, "Phenol."

[33] Wikipedia, "Oleic acid." [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b1/Oleic-acid-based-on-xtal-1997-2D-skeletal.png.

[34] Http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C142778&Mask=80, "Oleic acid, butyl

ester.”

[35] Wikipedia, “Linoleic Acid.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/70/LAnumbering.png.

[36] Http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C60333&Mask=80, “Linoleic acid.”

[37] Wikipedia, “Palmitic acid.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/52/Palmiticacid.png.

[38] Http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57103&Mask=80, “Hexadecanoic acid.”

[39] F. W. Sears, M. W. Zemansky, and H. D. Young, *University physics*. Addison-Wesley Pub. Co, 1982.

[40] “El Calor Latente | La Guía de Química.” [Online]. Available: http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/el-calor-latente.

[41] “Calor específico del agua entre 0 ° C y 100 ° C,” p. 497.

[42] R. Sinnott and G. Towler, *Diseño en ingeniería química*. 2012.

[43] F. Carrillo, “Tema 5_Análisis Económico.pdf.” .

[44] “XE: Tipo de cambio (USD/EUR) Dólar estadounidense a Países miembro de la zona del euro.” [Online]. Available: http://www.xe.com/es/currencyconverter/convert/?Amount=1523816,41&From=USD&To=EUR.

[45] “Catálogo de fabricantes de Industrial Metanol.” [Online]. Available: https://spanish.alibaba.com/g/industrial-methanol-price.html.

[46] “Catálogo de fabricantes de Ácido Clorhídrico.” [Online]. Available: https://spanish.alibaba.com/g/hydrochloric-acid-price.html.