



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE

ESCUELA DE INGENIERIA

**LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA  
DENTRO DE UN EXTRACTOR CON UN  
LECHO EMPACADO AFECTAN LA  
EXTRACCIÓN DE SEMILLAS  
OLEAGINOSAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO**

**CHRISTOPHER ANDRÉS LORCA CÁCERES**

Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería

Profesor supervisor

**JOSÉ MANUEL DEL VALLE**

Santiago de Chile, (Abril, 2018)

© MMXVIII, Christopher Lorca



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE

ESCUELA DE INGENIERIA

**LOS GRADIENTES DE TEMPERATURA  
DENTRO DE UN EXTRACTOR CON UN  
LECHO EMPACADO AFECTAN LA  
EXTRACCIÓN DE SEMILLAS  
OLEAGINOSAS CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO**

**CHRISTOPHER ANDRÉS LORCA CÁCERES**

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores

**JOSÉ MANUEL DEL VALLE LLADSER**

**ROBERTO IVAN CANALES MUÑOZ**

**GONZALO ALEXIS NUÑEZ MONTOYA**

**JOSE LUIS ALMAZAN CAMPILLAY**

Santiago de Chile, (Abril, 2018)

*A mis padres, hermanos, pareja y amigos*

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer sinceramente a todas las personas que directa o indirectamente han sido parte de esta tesis y de todo lo que conlleva el magister y el pregrado de ingeniería UC.

Las primeras personas que pienso al escribir estas palabras son mis padres por todo el apoyo y cariño que a lo largo de los años han demostrado para que con mis hermanos podamos, en un futuro cercano, ser profesionales.

Luego pienso en mi pareja Betzabé, que me ha soportado en todos los altos y bajos durante ya casi 7 años. Además, agradecerle encarecidamente por corregir en el primer borrador la ortografía y redacción.

Quiero agradecer a todas aquellas personas que han estado conmigo en las buenas y malas, así como a mis compañeros del LEMaB y amigos durante toda esta etapa.

Por último, pero no por eso menos importante, quiero dar las gracias al profesor José M. del Valle por invitarme a trabajar a mediados del año 2014 a su grupo, y enseñarme diferentes cualidades para la vida profesional.

Este trabajo fue financiado por Fondecyt (proyecto 115-0623).

*Life before death  
Strength before weakness  
Journey before destination*

## ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>RESUMEN</b> .....	xiii
<b>1 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA</b> .....	3
<b>2.1 Fluidos supercríticos y sus aplicaciones en extracción de matrices biológicas</b> .....	3
<b>2.2 Propiedades físicas de los lechos empacados</b> .....	8
<b>2.2.1 Forma y tamaño de partícula</b> .....	8
<b>2.2.2 Densidad</b> .....	9
<b>2.2.3 Porosidad</b> .....	10
<b>2.3 Transferencia de calor en un lecho empacado y el caso particular en fluidos supercríticos</b> .....	12
<b>2.3.1 Transferencia de calor entre el fluido y el sólido</b> .....	13
<b>2.4 Transferencia de masa en fluidos supercríticos</b> .....	19
<b>3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	22
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	23
<b>4.1 Preparación y caracterización de la muestra</b> .....	23

4.2	Equipos e instrumentalización .....	24
4.3	Procedimiento experimental .....	27
4.4	Diseño experimental .....	28
4.5	Cálculos .....	29
5.	RESULTADOS .....	31
5.1	Gradientes de temperatura en medio modelo .....	32
5.2	Gradientes de temperatura en semillas oleaginosas pelletizadas .....	36
5.3	Rendimiento de extracción de semillas oleaginosas pelletizadas .....	38
6.	DISCUSIÓN .....	40
7.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTUROS .....	46
	NOMENCLATURA .....	47
	REFERENCIAS .....	49
	ANEXO 1: CALIBRACIÓN DE TERMOCUPLAS .....	56
	ANEXO 2: PRETRATAMIENTO DE SEMILLAS .....	57
	ANEXO 3: TEMPERATURAS ORIGINALES PARA EXPERIENCIAS CON ESFERAS DE VIDRIO .....	59
	ANEXO 4: TEMPERATURAS ORIGINALES PARA EXPERIENCIAS CON SEMILLAS PELLETIZADAS .....	62
	ANEXO 5: PROPIEDADES DEL CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO A LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	64

**ANEXO 6: COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR ENTRE LAS  
PARTÍCULAS Y EL CO<sub>2</sub> A LA ENTRADA DEL EXTRACTOR..... 65**

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Algunos rangos de valores de propiedades gases, líquidos y fluidos supercríticos.....	4
<b>Tabla 4.1</b> Diseño experimental de los diferentes sustratos.....	28
<b>Tabla 5.1</b> Propiedades físicas de los distintos sustratos utilizados.....	31
<b>Tabla A5.1</b> Propiedades físicas del CO <sub>2</sub> supercrítico a las condiciones de operación usadas en éste trabajo .....	64
<b>Tabla A6.1</b> Estimación del coeficiente de transferencia de calor entre las partículas y el CO <sub>2</sub> supercrítico a la entrada del extractor con lecho empacado.....	65

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2-1.</b> Diagrama Presión <i>versus</i> Temperatura para CO <sub>2</sub> .....	5
<b>Figura 2-2.</b> Diagrama de una planta supercrítica de extracción de sólidos.....	7
<b>Figure 2-3:</b> Estructura de una partícula porosa en un lecho empacado.....	10
<b>Figure 2-4.</b> Componentes de la transferencia de calor en un sistema de lecho empacado por el que circula un fluido.....	13
<b>Figure 2-5.</b> Datos experimentales de transferencia de calor en estado estacionario y no estacionario.....	16
<b>Figure 4-1.</b> Diseño esquemático de los componentes, tuberías e instrumentación utilizados en los experimentos de gradientes de temperatura con CO <sub>2</sub> -SC.....	25
<b>Figure 4-2.</b> Diseño esquemático del extractor de Thar Technologies y la posición de las termocuplas tipo K utilizadas.....	26
<b>Figura 5-1.</b> Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de esferas de vidrio en experiencias de calentamiento.....	32
<b>Figura 5-2.</b> Balance de energía para experimentos de calentamiento con esferas de vidrio.....	34

<b>Figura 5-3.</b> Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento .....	35
<b>Figura 5-4.</b> Balance de energía para experimentos de enfriamiento con esferas de vidrio .....	36
<b>Figura 5-5.</b> Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de semillas oleaginosas pelletizadas en experiencias de calentamiento .....	37
<b>Figura 5-6.</b> Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de semillas oleaginosas pelletizadas en experiencias de enfriamiento .....	38
<b>Figura 5-7.</b> Rendimiento acumulado en función del consumo específico de solvente y la temperatura .....	39
<b>Figura A1-1.</b> Calibración de las cinco termocuplas.....	56
<b>Figura A2-1.</b> Semillas de arándano rojo previo al pretratamiento.....	57
<b>Figura A2-2.</b> Pellet de semillas de arándano rojo.....	58
<b>Figura A3-1.</b> Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de calentamiento....	59

<b>Figura A3-2.</b> Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento.....	60
<b>Figura A3-3.</b> Temperatura de entrada del CO <sub>2</sub> ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento.....	61
<b>Figura A3-4.</b> Temperatura de entrada del CO <sub>2</sub> ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de calentamiento.....	61
<b>Figura A4-1.</b> Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con semillas pelletizadas en experiencias de enfriamiento	62
<b>Figura A4-2.</b> Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$ °C) en función del tiempo, para experimentos con semillas pelletizadas en experiencias de calentamiento	63

## ABSTRACT

Typically, SuperCritical (SC) carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) extraction of oilseeds assumes single particle size and shape, constant temperature and pressure, and plug-type flow pattern of CO<sub>2</sub> in the packed bed. These ideal condition assumptions may not apply industrially unlike at laboratory scale. Particularly, temperature gradients may develop within a packed bed due to differences in temperature between the vessel wall and the CO<sub>2</sub> feed developed during vessel loading and unloading. Even small changes in temperature may modify the physical properties of CO<sub>2</sub> thus affecting the extraction rate of oilseeds. The objective of this work was to study the effect of temperature profiles on local properties of the substrate and SC-CO<sub>2</sub> within an extraction vessel, and the extraction rate and yield of oil from pelletized seeds. Cranberry (*Vaccinium oxycoccus*) seeds were treated in flat D-type pellet mill and manually cut to generate cylindrical pellets of 4 mm diameter and 4 mm height. In addition, spherical glass beads of 3 mm diameter were used as model system. Experiments were carried out in a jacketed 1-dm<sup>3</sup> (inner diameter = 7.6 cm) extraction vessel: heating experiments had the extractor's wall and packed bed (initially) at 60 °C and the CO<sub>2</sub> feed at 40 °C, whereas cooling experiments had the extractor's wall and packed bed (initially) at 40 °C and the CO<sub>2</sub> feed at 60 °C. Oilseed pellets or glass beads were used as the substrate, and the bed temperature was monitored in five positions. Cumulative extraction plots of oil yield versus specific solvent consumption were constructed when using oilseed pellets, and additional control isothermal experiments (40 or 60 °C) were carried out in this case. All experiments were performed at 48 MPa for up to 4 h feeding 40 g/min of SC-CO<sub>2</sub>. In heating experiments, temperatures within the packed bed ranged from ca. 46 °C near the CO<sub>2</sub> inlet to ca. 57-59 °C in all other positions with a maximum near the vessel wall and a minimum near the axis, both far from the entrance. In cooling experiments, on the other hand, temperatures within the packed bed ranged from ca. 48 °C near the CO<sub>2</sub> inlet to ca. 41-44 °C in all other positions (a minimum at the vessel wall and a maximum at

the axis, both far from the CO<sub>2</sub> entrance). These results applied for the two materials, with larger temperature fluctuations and slower attainment of steady state conditions using oilseed pellets than glass beads, which may be due to the improved packing homogeneity and thermal properties of the glass beads. System temperature was more affected by the vessel wall than the CO<sub>2</sub> feed because the steel and glass beads or oilseeds pellets act as reservoir of heat that is conducted fast through the vessel and its solid material content. Extraction rate and yield increases ca. 20% as temperature increases from 40 to 60 °C possibly due to the increase in the solubility of the oil in SC-CO<sub>2</sub> at a pressure above the solubility crossover (ca. 31 MPa). Cumulative extraction curves for heating and cooling experiments were intermediate between the two isothermal experiments. The extraction rate was completely determined by the wall temperature initially, and the cumulative extraction curve deviated slightly thereafter as affected by the CO<sub>2</sub> feed temperature, with differences with the isothermal curve at the wall temperature limited to about 8%.

Keywords: Temperature gradient; High pressure vessel; Heat transfer; Packed bed; Supercritical CO<sub>2</sub>.

## RESUMEN

Típicamente, la extracción de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) SuperCrítico (SC) de semillas oleaginosas asume un tamaño y forma de partícula única, temperatura y presión constantes, y un patrón de flujo tipo tapón de CO<sub>2</sub> en el lecho empacado. Estos supuestos de condiciones ideales pueden no aplicarse industrialmente, a diferencia de lo que ocurre a escala de laboratorio. Particularmente, los gradientes de temperatura pueden desarrollarse dentro de un lecho empacado debido a las diferencias de temperatura entre la pared del extractor y el CO<sub>2</sub> alimentado durante la carga y descarga del extractor. Incluso los pequeños cambios de temperatura pueden modificar las propiedades físicas del CO<sub>2</sub>, afectando así a la velocidad de extracción de las semillas oleaginosas. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de los perfiles de temperatura sobre las propiedades locales del sustrato y CO<sub>2</sub>-SC dentro de un extractor, y la velocidad de extracción y rendimiento del aceite de semillas pelletizadas. Las semillas de arándano (*Vaccinium oxycoccus*) fueron tratadas en un molino de pellets plano tipo D y cortadas manualmente para generar pellets cilíndricos de 4 mm de diámetro y 4 mm de altura. Además, esferas de vidrio esféricas de 3 mm de diámetro se utilizaron como sistema modelo. Los experimentos se llevaron a cabo en un extractor de 1-L enchaquetado (diámetro interno = 7,6 cm): los experimentos de calentamiento tuvieron la pared del extractor y el lecho de relleno (inicialmente) a 60 °C y la alimentación de CO<sub>2</sub> a 40 °C, mientras que los experimentos de enfriamiento tenían la pared del extractor y el lecho empacado (inicialmente) a 40 °C y la alimentación de CO<sub>2</sub> a 60 °C. Las semillas oleaginosas pelletizadas o las esferas de vidrio se utilizaron como, y la temperatura del lecho fue monitoreada en cinco posiciones. Curvas de extracción acumulativa de rendimiento de aceite *versus* consumo específico de solvente se calcularon cuando se utilizaron pellets de semillas oleaginosas, y adicionalmente, experimentos isotérmicos de control (40 o 60 °C) se llevaron a cabo en este caso. Todos los experimentos fueron realizados a 48 MPa hasta por 4 horas alimentando 40 g/min de

CO<sub>2</sub>-SC. En experimentos de calentamiento, las temperaturas dentro del lecho empacado tenían un rango desde aprox. 46 °C cerca de la entrada de CO<sub>2</sub> hasta aprox. 57-59 °C en todas las demás posiciones con un máximo cercano a la pared del extractor y un mínimo próximo al eje, ambos alejados de la entrada. En experimentos de enfriamiento, por otra parte, las temperaturas dentro del lecho empacado oscilaron entre aprox. 48 °C cerca de la entrada de CO<sub>2</sub> a aprox. 41-44 °C en todas las demás posiciones (un mínimo en la pared del recipiente y un máximo en la entrada de CO<sub>2</sub>, ambos alejados de la entrada). Estos resultados se aplicaron para los dos materiales, con una mayor fluctuación de temperatura y obtención más lenta de condiciones de estado estacionario utilizando pellets de semillas oleaginosas que esferas de vidrio, que pueden deberse a la mejora de la homogeneidad de empaque y las propiedades térmicas de las esferas de vidrio. La temperatura del sistema se vio más afectada por la pared del extractor que la alimentación de CO<sub>2</sub> porque el acero y esferas de vidrio o semillas oleaginosas pelletizadas actúan como reservorio de calor. Calor que es conducido rápidamente a través del extractor y el material sólido que contiene. La velocidad de extracción y el rendimiento aumenta aprox. un 20% a medida que la temperatura aumenta de 40 a 60 °C posiblemente debido al aumento de la solubilidad del aceite en CO<sub>2</sub>-SC a una presión superior al cruce de solubilidades (aprox. 31 MPa). Las curvas de extracción acumulativas para los experimentos de calentamiento y enfriamiento fueron entre las curvas de experimentos isotérmicos. La velocidad de extracción fue determinada completamente por la temperatura de la pared inicialmente, y la curva de extracción acumulativa se desvió ligeramente afectada por la temperatura de alimentación de CO<sub>2</sub>, con diferencias limitadas a un 8% respecto de la curva isotérmica a la misma temperatura de la pared.

Palabras Claves: Gradiente de temperatura; Extractor de alta presión; Transferencia de calor; Lecho empacado; CO<sub>2</sub> supercrítico.

## 1 INTRODUCCIÓN

La comunidad científica ha sido testigo de grandes avances en la Extracción con Fluidos SuperCríticos (EFSC) de lípidos de varias semillas oleaginosas en las últimas cuatro décadas (del Valle y de la Fuente, 2006). La necesidad de producir aceites vegetales de alta calidad, sin trazas de solventes orgánicos convencionales como el hexano, impulsó avances en la EFSC, especialmente usando CO<sub>2</sub> como solvente porque no es corrosivo, inflamable, ni reaccionante, y es inocuo (del Valle & de la Fuente, 2006; Temelli, 2009).

Las simulaciones matemáticas pueden ser de utilidad para estimar el costo de producción del aceite vegetal en plantas de EFSC, el cual es de suma importancia al decidir si aplicar esta tecnología comercialmente (del Valle, 2015). Los supuestos usuales aplicados en las simulaciones matemáticas de la extracción con CO<sub>2</sub> SuperCrítico (CO<sub>2</sub>-SC) para semillas oleaginosas incluyen los siguientes (Sovová, 1994; Goto *et al.*, 1996; Reverchon & Marrone, 2001; del Valle *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2009): 1) partículas de tamaño único y con la misma forma; 2) patrón de flujo tipo tapón del CO<sub>2</sub>-SC que pasa por el recipiente de extracción; y, 3) propiedades físicas constantes del CO<sub>2</sub>-SC dentro del recipiente.

La temperatura del CO<sub>2</sub>-SC cambia dentro de un recipiente de extracción o extractor cuando hay diferencias de temperatura entre la pared del extractor y el CO<sub>2</sub>-SC, por ejemplo, durante la fase de carga (compresión) (Zabot *et al.*, 2014) o descarga (descompresión) del extractor (Richter *et al.*, 2015) (efecto Joule-Thompson). Estos cambios de temperatura, aunque sean pequeños, modifican las propiedades físicas del CO<sub>2</sub> (densidad, viscosidad, difusividad) y afectan la velocidad de extracción de las semillas oleaginosas. Por ejemplo, hay grandes diferencias en la solubilidad de CO<sub>2</sub> para un pequeño cambio en la temperatura; la ecuación de del Valle *et al.* (2012) predice que la solubilidad en aceite a 480 bar aumenta de 16,2 a 22,2 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub> cuando la temperatura aumenta de 40 a 60 °C.

Hasta donde se conoce, nadie ha intentado analizar el efecto de los gradientes de temperatura dentro del extractor sobre la cinética de la EFSC. Debido a la complejidad de la dinámica de la transferencia de calor y masa durante la descompresión posterior a la EFSC de sustratos biológicos, Richter *et al.* (2017) recomendaron el uso de medios modelo para recopilar información sobre estos fenómenos.

Es por lo señalado anteriormente, que el objetivo de esta tesis, es determinar experimentalmente si los gradientes de temperatura realmente afectan la cinética de extracción de semilla oleaginosa, y ser un punto de partida para el desarrollo de un programa de simulación, que incluya factores de transferencia de masa y calor para EFSC con variaciones de temperatura dentro del extractor.

Esta tesis se estructura a continuación con una revisión bibliográfica seguida de la hipótesis del trabajo y objetivos, metodología, resultados, discusión, y conclusiones y trabajo futuro.

## **2 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA**

Esta sección está separada en cuatro partes. La subsección 2.1, introduce al lector a los fluidos supercríticos, sus ventajas como solvente para procesos de separación y los avances en aplicaciones industriales de extracción. La subsección 2.2, revisa brevemente las ecuaciones fundamentales para caracterizar lechos empacados (densidad y porosidad). La subsección 2.3, cubre la transferencia de calor en lechos empacados; revisando las propiedades que la describen, las ecuaciones fundamentales, y el avance de las investigaciones sobre transferencia de calor en fluidos supercríticos en lechos empacados. Finalmente, la subsección 2.4, revisa un modelo de transferencia de masa que se aplica actualmente para describir la extracción de aceite con fluidos supercríticos. Aún cuando se presentan las ecuaciones fundamentales de transferencia de calor y masa, el modelamiento de los resultados va más allá de los alcances de este trabajo.

### **2.1 Fluidos supercríticos y sus aplicaciones en extracción de matrices biológicas**

Una sustancia pura es considerada en su condición supercrítica si su temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ) están por sobre los valores críticos ( $T_c$  y  $P_c$ , respectivamente). En condiciones supercríticas ( $T > T_c$  y  $P > P_c$ ) las propiedades termofísicas (e.g., densidad) y de transporte (e.g., conductividad térmica, viscosidad, y autodifusividad) pueden variar fuertemente con pequeñas modificaciones de presión y temperatura, produciendo efectos diferentes en solutos y reactivos dentro de condiciones de estado vecinas (Brunner, 2005).

Un fluido supercrítico tiene dos regiones distinguibles, una donde las propiedades son similares a las de un líquido y otra en que son similares a las de un gas. Al no existir una interfase definida, estas regiones están delimitadas por la línea pseudocrítica (coincidente con el calor específico máximo local) la cual pasa a través del punto crítico (Piro *et al.*, 2011). La Tabla 2.1 lista valores característicos de propiedades relevantes

como densidad, viscosidad, y difusividad para gases, líquidos, o estado supercrítico (Brunner, 2005).

**Tabla 2.1** Algunos rangos de valores de propiedades gases, líquidos y fluidos supercríticos, recuperado de Brunner *et al.* (2005)

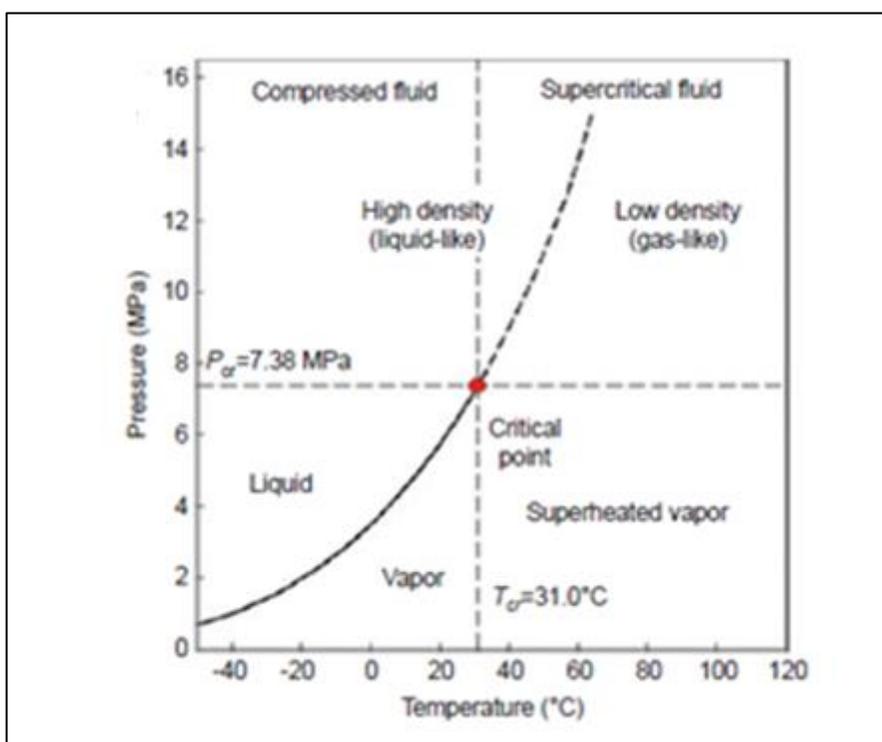
Estado del fluido	Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	Difusividad (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Viscosidad (g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Gas			
p = 1 atm, T= 15-30 °C	(0,6-2,0) × 10 <sup>-3</sup>	0,1-0,4	(0,6-2,0) × 10 <sup>-4</sup>
Líquido			
p = 1 atm, T= 15-30 °C	0,6-1,6	(0,2-2,0) × 10 <sup>-5</sup>	(0,2-3,0) × 10 <sup>-2</sup>
Fluido supercrítico			
p = p <sub>c</sub> ; T ≈ T <sub>c</sub>	0,2-0,5	0,7 × 10 <sup>-3</sup>	(1,0-3,0) × 10 <sup>-4</sup>
p = 4p <sub>c</sub> ; T ≈ T <sub>c</sub>	0,4-0,9	0,2 × 10 <sup>-3</sup>	(3,0-9,0) × 10 <sup>-4</sup>

Por el amplio rango de propiedades que presentan los FSC, desde mediados del siglo XX las EFSCs cobraron gran relevancia en el desarrollo de las tecnologías de separación (del Valle y Aguilera, 1999). La EFSC puede considerarse como un proceso de separación con parentesco con la destilación (en donde la separación de solutos depende de las diferencias de presión de vapor) a alta presión, y con la extracción con solventes líquidos convencionales (separación basada en las interacciones soluto/solvente) para alta temperatura (Hoyer, 1985).

Sahena *et al.* (2009) señalan que el método de extracción con fluidos supercríticos en algunos casos es muy ventajoso y amigable con el medio ambiente en comparación con el uso de solventes convencionales. Hoy en día, la posibilidad de extraer y fraccionar

aceites (de plantas y animales) y aceites esenciales, recibe gran interés debido a la directa aplicación en industrias de alimentos y farmacéuticas para desarrollar productos de alto valor agregado (Reverchon, 1997).

Para la extracción de aceites y compuestos lipofílicos desde matrices vegetales con fluidos supercríticos, el CO<sub>2</sub> destaca por sobre los otros fluidos supercríticos debido a su bajo punto crítico, en especial su temperatura crítica (30,98 °C y 73,8 bar, Figura 2-1) comparado con otros fluidos como el agua (373,9 °C y 221 bar) y el hexano (234,5 °C y 30,2 bar), lo que lo hace ideal para compuestos termolábiles.



**Figura 2-1.** Diagrama Presión *versus* Temperatura para CO<sub>2</sub> (Pioro et al., 2011). (—) Línea de saturación; (•) punto crítico; (----) línea pseudocrítica; (-----) línea isocórica e isotérmica.

Otra de las ventajas del CO<sub>2</sub>-SC para la extracción de aceites son su inocuidad, tener baja corrosividad o reactividad, y bajo costo (del Valle y Aguilera, 1999). Además, el CO<sub>2</sub>-SC tiene características que le permiten solvatar numerosos compuesto debido a su baja polaridad, de no polar a moderadamente polar. Para compuestos de mayor polaridad, la adición de un cosolvente adecuado puede facilitar la extracción (Medina, 2012).

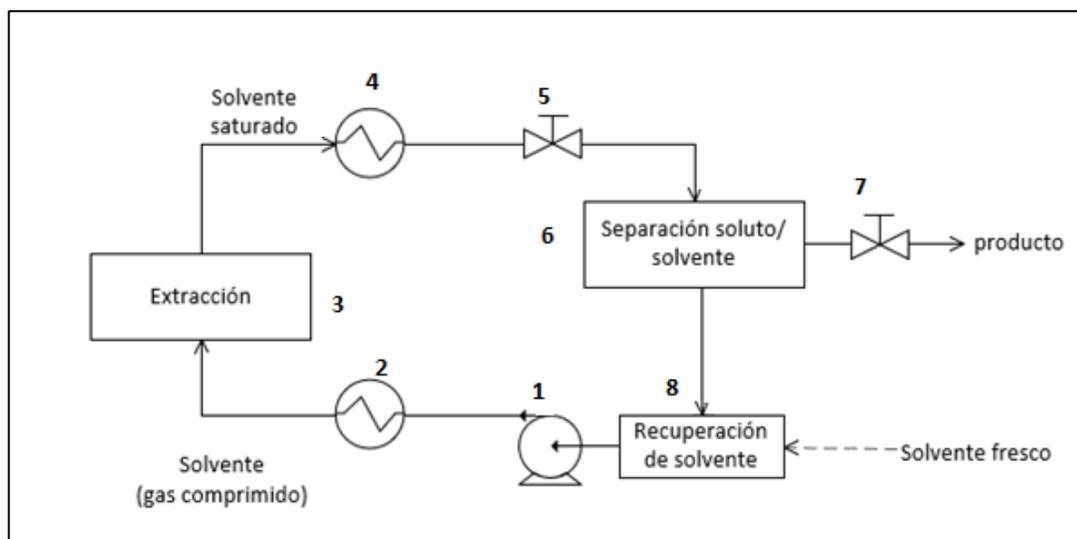
Como proponen del Valle y Aguilera (1999) y Brunner (2005), algunas de las características extractivas del CO<sub>2</sub>-SC más importantes son las siguientes:

1. El poder disolvente para los compuestos de bajo peso molecular es alto y disminuye al aumentar el peso molecular.
2. El CO<sub>2</sub>-SC tiene alta afinidad con compuestos orgánicos oxigenados de peso molecular medio.
3. Los ácidos grasos libres y sus glicéridos presentan baja solubilidad;
4. El agua tiene una baja solubilidad (<0,5% p/p) a temperaturas bajo los 100 °C.
5. Las proteínas, polisacáridos, azúcares, y sales minerales son insolubles.
6. El CO<sub>2</sub>-SC, es capaz de separar compuestos que son menos volátiles, tienen un peso molecular más alto, y/o son más polares, a medida que aumenta la presión.

Debido a sus cualidades como solvente, hace ya más de cuatro décadas la aplicación industrial del CO<sub>2</sub>-SC fue utilizado industrialmente para la descafeinización de granos de café. Hoy en día existen una gran variedad de matrices vegetales que se pueden extraer con CO<sub>2</sub>-SC y que pueden ser interesantes tanto en la industria alimentaria como en la industria química. Algunos de los compuestos más comunes extraídos con CO<sub>2</sub>-SC, según estudios de del Valle & Aguilera (1999), Sahena *et al.* (2009), y de Melo *et al.* (2014) son entre otros los siguientes:

1. Ácidos grasos y triglicéridos de palma, pino, y onagra, entre otros.
2. Alcoholes grasos de naranja coreana.
3. Tocoferoles y tocotrienoles de aceituna, soya, girasol, y trigo.
4. Fitoesteroles de maíz, eucalipto, morera, y calabaza.
5. Con ayuda de cosolventes, flavonoides de caléndula, pino, pistacho, y uva.

En forma industrial, el CO<sub>2</sub>-SC puede ser usado de diferentes formas. Los procesos de extracción más relevantes que define Brunner (2005) son equipos utilizados para la extracción desde matrices solidas como muestra la Figura 3-2. El proceso presenta zonas donde se ajustan las condiciones de operación al calentar, enfriar, y presurizar el CO<sub>2</sub> para hacerlo fluir a través del lecho. Posteriormente, se descomprime y calienta la mezcla para separar el disolvente del soluto, y en algunos casos, el CO<sub>2</sub> se condensa luego de la extracción para almacenarlo como líquido saturado en un ciclo de recuperación de solvente. La extracción de materiales sólidos se realiza en procesos de lotes, el que considera tiempos de reacondicionamiento para reemplazar el sustrato extraído por uno nuevo.



**Figura 2-2.** Diagrama de una planta supercrítica de extracción de sólidos, adaptado de Brunner *et al.* (2005). Leyenda: (1) bomba de solvente; (2) intercambiador de calor; (3) extractor de alta presión; (4) intercambiador de calor; (5) válvula reguladora de presión; (6) separador solvente-soluto; (7) válvula de recolección de soluto extraído; (8) ciclo de recuperación de solvente

## 2.2 Propiedades físicas de los lechos empacados

Un lecho empacado es un volumen de materiales porosos obtenidos al cargar las partículas de uno o varios materiales en un recipiente de paredes rígidas o flexibles (Singh *et al.*, 2010). Éstos, se han usado ampliamente en la ingeniería química por más de cinco décadas por proporcionar mayor superficie específica de contacto, que es de gran utilidad en operaciones unitarias de transferencia de calor y masa (Thadani & Peebles, 1966; Benyahia & O'Neill, 2005). Además, para la extracción con fluidos supercríticos lo más común es cargar los extractores con lechos empacados de partículas pequeñas (evitando el apelmazamiento). Las propiedades de las partículas y el lecho empacado usado en este trabajo serán descritas a continuación.

### 2.2.1 Forma y tamaño de partícula

La forma, tamaño, y distribución de tamaño de partícula dentro de un recipiente son los parámetros más importantes para la caracterización de los lechos empacados que los conforman. Para diferentes tipos de partículas irregulares, no existe un solo método para determinar el tamaño de partícula o dimensión característica. Existen diversas técnicas estadísticas como son el diámetro de Ferret, Martin, dimensión máxima, diámetro de Stokes, entre otros (McCabe *et al.*, 1993). Para los procesos de transferencia de calor y masa, el tamaño de partícula más relevante es el diámetro medio de volumen-superficie (o diámetro de Sauter).

El diámetro de Sauter, es definido como el diámetro de una esfera que tiene la misma relación de volumen a área superficial que la partícula de interés. Existen variados métodos para calcular este diámetro, pero el más útil, es utilizando el descriptor de forma  $\lambda$ , que relaciona el factor de forma del volumen ( $\lambda_v$ ) y de la superficie de la partícula ( $\lambda_s$ ) con su diámetro (McCabe *et al.*, 1993). Las ecuaciones (1-3) muestra la derivación de esta relación.

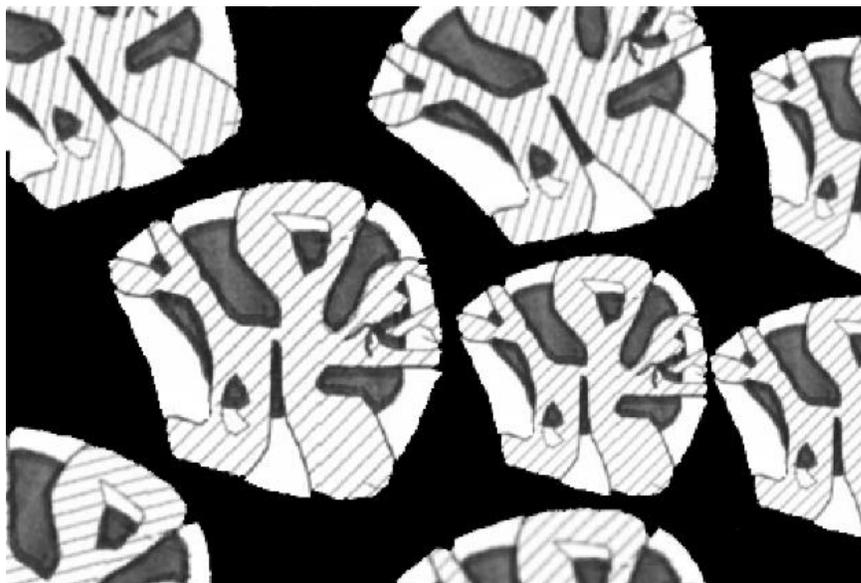
$$\lambda_v = \frac{6V_p}{\pi d_p^3} \quad (1)$$

$$\lambda_s = \frac{S_p}{\pi d_p^2} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{\lambda_v}{\lambda_s} = \frac{6V_p}{S_p d_p} \quad (3)$$

### 2.2.2 Densidad

Para una misma masa de partículas, es posible determinar diferentes densidades dependiendo de la definición del volumen en que está contenida la muestra. Para un lecho empacado de partículas porosas, Mauguet *et al.* (2005) distinguen tres densidades y volúmenes, mostrados en la Figura 2-3: la densidad y volumen ocupado por el material sólido  $\rho_s$  y  $V_s$ , la densidad y el volumen ocupado por la partícula  $\rho_p$  y  $V_p$  (es decir, el volumen del sólido incluido el volumen ocupado por los poros), y densidad y volumen aparente  $\rho_b$  y  $V_b$  (es decir, volumen de las partículas y sus poros más el espacio interpartícula).



**Figura 2-3.** Estructura de una partícula porosa en un lecho empacado, adaptado de Hinz y Eggers (1996). El corte esquemático muestra el aceite o agua dentro de los poros (■), el volumen de poros (□), el volumen del sólido (▨) y el espacio interpartícula (■)

### 2.2.3 Porosidad

La porosidad es una propiedad definida como la fracción de volumen de espacios ocupado por el desplazamiento de un fluido y el volumen total de la partícula. Mauguet *et al.* (2005) definen la porosidad intrapartícula ( $\epsilon_i$ ) como la fracción de volumen de una partícula que no está ocupada por un sólido. La porosidad interpartícula ( $\epsilon_e$ ) es definida, como la fracción del volumen del lecho empacado no que no está ocupado por partículas. La porosidad aparente ( $\epsilon_b$ ) se refiere a la fracción del volumen aparente que no está ocupado por un material sólido (Mauguet *et al.*, 2005). Generalmente, la porosidad del lecho alcanza un valor constante cuando la razón entre el diámetro de partícula ( $d_p$ ) y el diámetro del recipiente ( $D$ ) es menor a 0,1. Para partículas pequeñas, los modelos descritos por Roblee (1958), Thadani & Peebles (1966), Dixon (1988), y

Benyahia & O'Neill (2005) para porosidad de lechos empacados de cilindros, es siempre menor a los de esferas. También, los modelos predicen una fracción vacía de lecho máxima en las cercanías de las paredes del recipiente.

La porosidad como tal, puede ser calculada como relaciones entre densidades (Mauguet *et al.*, 2005). Asumiendo que la masa de fluido que se encuentra en los poros es muy pequeña, la porosidad intrapartícula, ecuación (4), y la porosidad interpartícula, ecuación (5), son calculadas como función de las densidades:

$$\varepsilon_i = \frac{V_p}{V_s} = 1 - \frac{\frac{m_s}{\rho_s}}{\frac{m_p}{\rho_p}} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (4)$$

$$\varepsilon_e = 1 - \frac{\frac{m_p}{\rho_p}}{V_g} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (5)$$

La porosidad aparente, es calculada utilizando la correlación propuesta por Dixon (1988) para esferas en la ecuación (6a) y cilindros en la ecuación (6b):

$$\varepsilon_b = \begin{cases} 0.4 + 0.05 \frac{d_p}{D} + 0.412 \left( \frac{d_p}{D} \right)^2, & \frac{d_p}{D} \leq 0.5, \\ 0.528 + 2.464 \left( \frac{d_p}{D} - 0.5 \right), & 0.5 \leq \frac{d_p}{D} \leq 0.526, \\ 1 - 0.667 \left( \frac{d_p}{D} \right)^3 \left( \frac{2d_p}{D} - 1 \right)^{-0.5}, & 0.526 \leq \frac{d_p}{D} \end{cases} \quad y \quad (6a)$$

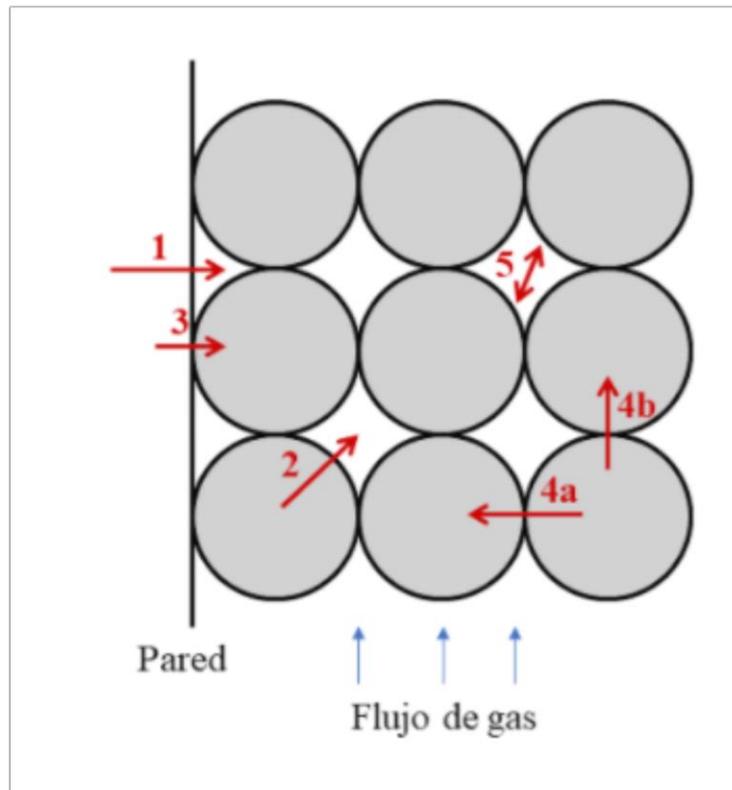
$$\varepsilon_b = \begin{cases} 0.36 + 0.1 \frac{d_p}{D} + 0.7 \left( \frac{d_p}{D} \right)^2, & \frac{d_p}{D} \leq 0.6, \\ 0.677 - 9 \left( \frac{d_p}{D} - 0.625 \right), & 0.6 \leq \frac{d_p}{D} \leq 0.7, \\ 1 - 0.763 \left( \frac{d_p}{D} \right)^2, & 0.7 \leq \frac{d_p}{D} \end{cases} \quad y \quad (6b)$$

### 2.3 Transferencia de calor en un lecho empacado y el caso particular en fluidos supercríticos

La transferencia de calor a través de un medio poroso, ha sido ampliamente estudiada desde los primeros trabajos de Darcy (Slimi *et al.*, 1998). La necesidad de entender el funcionamiento de la transferencia de calor en un medio poroso, ha llevado a investigadores a plantear ecuaciones que describen la transferencia de calor entre el fluido circulante y el medio poroso, así como definir distintos números adimensionales que facilitan la descripción del mecanismo de transferencia de calor para un lecho empacado. Adeyanju y Manohar (2009) describen los mecanismos más importantes para este tipo de sistemas, ejemplificados en la Figura 2-4:

1. Convección entre la pared y el fluido
2. Convección entre las partículas y el fluido
3. Conducción entre la pared y la partícula
4. Conducción entre las partículas
5. Mezcla del fluido

Las siguientes subsecciones describirán la transferencia de calor entre las partículas y el fluido, y la transferencia de calor por las paredes de un extractor como factores más relevantes en la transferencia de calor en lechos empacados.



**Figura 2-4.** Componentes de la transferencia de calor en un sistema de lecho empacado por el que circula un fluido, adaptado de Adeyanju & Manohar (2009).

### 2.3.1 Transferencia de calor entre el fluido y el sólido

La transferencia de calor para el fluido y el sólido se puede determinar de la ecuación diferencial de energía, ecuación (7a) para el fluido, y ecuación (7b) para el sólido, descrita por varios autores (Dixon & Cresswell, 1979; Slimi *et al.*, 1998; Amiri *et al.*, 1995; Laguerre *et al.*, 2007) para problemas en un extractor que contiene un medio poroso.

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = -\frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial T_f}{\partial z} + \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r (\kappa_f^{eff})_r \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( (\kappa_f^{eff})_z \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - B_i^* (T_f - T_s) \right], y \quad (7a)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\alpha_s}{\alpha_f} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right) + \frac{\kappa_f}{(1 - \varepsilon) \kappa_s^{eff}} Bi^* (T_f - T_s) \right], \quad (7b)$$

donde los terminos diferenciales representan la diferencia de temperatura como fuerza motriz respecto al tiempo y la posición;  $\varepsilon$  la porosidad del lecho;  $\alpha_f$  y  $\alpha_s$  la difusividad termica del fluido y del sólido. Los valores de  $\kappa^{eff}$  representan la conductividad efectiva del fluido circulante en las cercanías del lecho empacado o del mismo lecho. Estas conductividades han sido estudiadas desde mediados de la década de 1930, cuando se propuso una correlación para el flujo de calor en material granulado (Schuman y Voss, 1934). Tiempo después, Wakao y Kaguei (1982) con datos experimentales, desarrollaron una correlación empírica, ecuaciones (8a)-(8b)-(8c), que relaciona números adimensionales y los modelos propuestos por Dixon y Cresswell (1978). Estos utilizaron los componentes estáticos de conductividad efectiva expresados con las conductividades térmicas individuales de las fases y las porosidades del sistema para el desarrollo de la correlación.

$$(\kappa_f^{eff})_r = \varepsilon \kappa_f + 0,1 (Pr_f Re) \kappa_f \quad (8a)$$

$$(\kappa_f^{eff})_z = \varepsilon \kappa_f + 0,5 (Pr_f Re) \kappa_f \quad (8b)$$

$$\kappa_s^{eff} = (1 - \varepsilon) \kappa_s \quad (8c)$$

El termino  $Bi^*$ , ecuación (9), representa al número de Biot modificado que es utilizado para relacionar la transferencia de calor por conducción y por convección en la superficie (e interior) de la partícula porosa (Slimi *et al.*, 1998).

$$Bi^* = \frac{h_{fs} a_{fs} H^2}{\kappa_f} \quad (9)$$

donde  $a_{fs}$  es el área de intercambio entre el fluido y la superficie de la partícula [ecuación (10a) para esferas de diámetro  $d_p$ , y ecuación (10b) para cilindros de diámetro

$d$  y alto  $l$ ],  $\kappa_f$  es la conductividad térmica del fluido,  $H$  es la altura del recipiente cilíndrico, y  $h_{fs}$  es el coeficiente de transferencia de calor convectivo, ecuación (11), entre el fluido y el sólido, que está relacionado con el número adimensional de Nusselt.

$$a_{fs} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (10a)$$

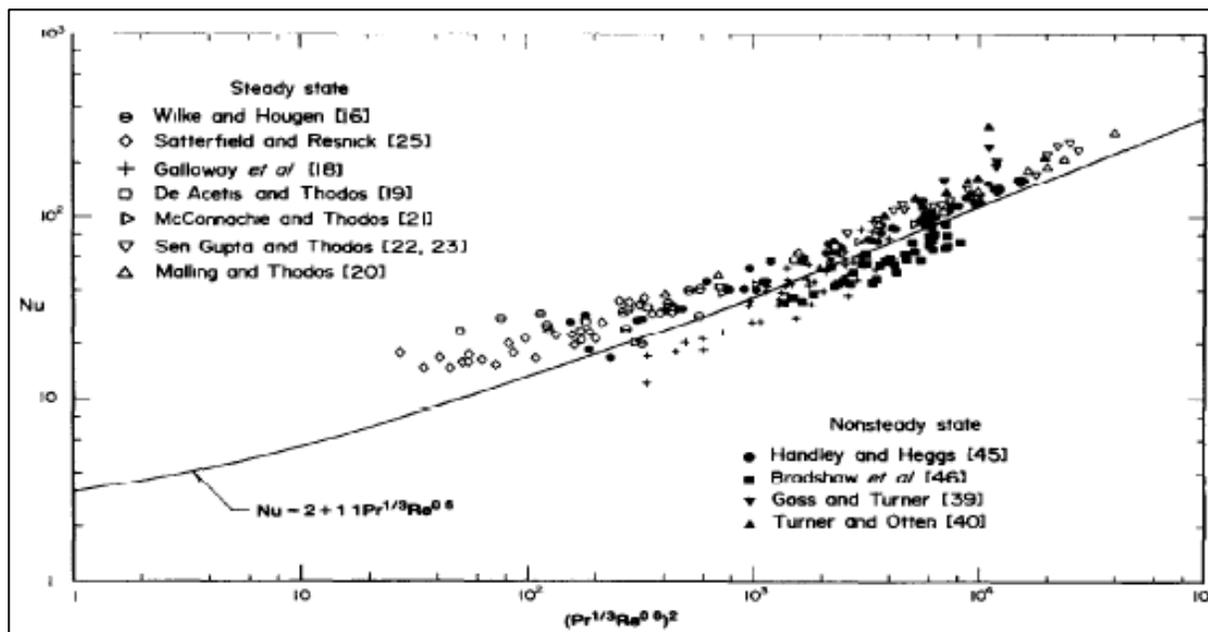
$$a_{fs} = \frac{4(d + l)(1 - \varepsilon)}{dl} \quad (10b)$$

$$h_{fs} = \frac{Nu_{fs}\kappa_f}{d_p} \quad (11)$$

Para facilitar el cálculo del coeficiente de transferencia de calor, Wakao *et al.* (1978), propusieron una correlación ajustada de Nusselt para lechos empacados, ecuación (12), tomando en cuenta datos experimentales mostrados en la Figura 2-5.

$$Nu_{fs} = 2 + 1,1Re^{0,6}Pr^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

donde  $Re$  ( $= \frac{u\rho d_p}{\mu}$ ), y  $Pr$  ( $= \frac{c_p\mu}{\kappa}$ ) son los números adimensionales de Reynolds y Prandtl, respectivamente ( $\rho$ ,  $\mu$ ,  $c_p$ , and  $\kappa$  son la densidad, viscosidad, calor específico, y conductividad térmica del fluido, mientras que  $u$  es la velocidad superficial del fluido).



**Figura 2-5.** Datos experimentales de transferencia de calor en estado estacionario y no estacionario, adaptado de Wakao *et al.* (1978); ( — ) Ajuste de la correlación propuesta.

Para el caso específico de los fluidos supercríticos, Guardo *et al.* (2006) analizaron la transferencia de calor entre las partículas y fluido circulante en un lecho de relleno usando *Computational Fluid Dynamics* (CFD), para modelar reactores de lecho fijo. Estos autores simulaban las mismas condiciones de Guardo *et al.* (2004) con 44 esferas, donde un 5% de las partículas fueron superpuestas para evitar problemas de convergencia y tener puntos de contacto reales dentro de un extractor. Además, asumieron una temperatura constante dentro de las partículas y un régimen de flujo que oscilaba entre  $0,33 < Re < 3300$ .

Guardo *et al.* (2006) identificaron que la transferencia de calor de fluidos supercríticos a través de un lecho empacado se debía a la convección natural, ecuación (13a), y convección forzada, ecuación (13b), combinada en el flujo laminar. Además, modificaron las correlaciones de Wakao y Kaguei (1982), y las compararon con valores

experimentales obtenidos de Stüber *et al.* (1996) para proponer una correlación específica para fluidos supercríticos para determinar el coeficiente de transferencia de calor ( $h_{fs}$ ) por medio de  $Nu$ , ecuación (13c), donde  $Nu_0$  es utilizado como número de referencia (por ejemplo,  $Nu_0 = 2$ ) y  $Gr$  es el número de Grashof ( $= \frac{g\beta(T_w - \bar{T})L^3}{\nu^2}$ ).

$$Nu_{\text{natural}} = Nu_0 + 0,001(GrPr)^{0,33}Pr^{0,244} \quad (13a)$$

$$Nu_{\text{forzado}} = 0,269Re^{0,88}Pr^{0,3} \quad (13b)$$

$$Nu - Nu_0 = |Nu_{\text{forzado}} \pm (Nu_{\text{natural}} - Nu_0)| \quad (13c)$$

La mayoría de los estudios sobre transferencia de calor en fluidos supercríticos, se relacionan con la convección en flujo natural o forzado a través de tuberías o secciones anulares (Cheng & Schulenberg, 2001). Todos los trabajos coinciden que la transferencia de calor en fluidos supercríticos es mayor que en líquidos o gases por sus propiedades termofísicas (Pioro & Duffey, 2007). Además, se sabe que, la transferencia de calor se puede ver deteriorada por fuerzas boyantes, aceleraciones de flujo, y variaciones significativas en las propiedades termofísicas, pero aun así, la transferencia de calor es mayor que en líquidos o gases debido a los coeficientes de transferencia de calor convectivo o forzado que alcanzan los fluidos supercríticos (Yoo, 2013).

### 2.3.3 Transferencia de calor por la pared del recipiente

El coeficiente de transferencia de calor por la pared de un lecho empacado ha sido determinado al generar analogías de transferencia de masa y transferencia de calor con números adimensionales. Yagi & Wakao (1959) estimaron el coeficiente de transferencia de calor, midiendo la tasa de disolución de un material recubierto en contacto directo con la pared. Ellos determinaron que existe una similitud entre los factores que correlacionan la transferencia de masa y calor mediante los números

adimensionales de Schmidt ( $Sc$ ) y Prandtl ( $Pr$ ). Dadas estas analogías, propusieron una correlación para determinar el coeficiente de transferencia de calor por la pared como se muestra en la ecuación (14).

$$Nu_w = \begin{cases} 0,6Pr^{\frac{1}{3}}Re^{\frac{1}{2}} & 1 \leq Re \leq 40 \\ 0,2Pr^{\frac{1}{3}}Re^{0,8} & 40 \leq Re \leq 2000 \end{cases} \quad (14)$$

Laguerre *et al.* (2007) proponen una correlación que mejora la propuesta por Yagi & Wakao (1959) a partir de datos experimentales para valores de Reynolds menores a 300, en esta correlación se considera la componente radial y axial de la temperatura de la pared (modelo de dos temperaturas) para determinar el coeficiente de transferencia de calor, ecuación (15), y no sólo la radial como en la correlación anterior.

$$Nu_w = \frac{h_w d_p}{\kappa_f} = 1,56Re^{0,42}Pr^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

Debido a la poca especificidad de las correlaciones anteriores para el uso de fluidos supercríticos, Richter *et al.* (2015) propusieron un diseño experimental en sus trabajos de descompresiones en extractores con lecho empacado, que permitiera calcular el calor transferido por las paredes de un recipiente dependiendo del número adimensional de Rayleigh ( $Ra$ ), ecuación (16). Luego, Richter *et al.* (2017) mejoraron su propuesta utilizando el número de Darcy ( $Da$ ), ecuación (17), para incluir los efectos del lecho dentro de la correlación, ecuación (18).

$$Ra = \frac{g\beta(T_w - \bar{T})L^3}{\nu\alpha} \quad (16)$$

$$Da = \frac{\zeta}{L^2} \quad (17)$$

$$Nu = 0,086Da^{-0,037}Ra^{0,357} \quad (18)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\nu$  son la difusividad térmica, el coeficiente de expansión térmico volumétrico, y la viscosidad cinemática del  $\text{CO}_2$  respectivamente, y  $\zeta$  es la permeabilidad del lecho empacado que puede ser calculada utilizando la ecuación de Carman-Kozeny (Epstein, 1989):

$$\zeta = \frac{d_p^2 \varepsilon_e^3}{150(1 - \varepsilon_e)^2} \quad (19)$$

Por la necesidad de utilizar el algoritmo de cálculo del coeficiente de transferencia de calor por la pared en fluidos supercríticos en otras situaciones, Murias *et al.* (2017) utilizaron los datos experimentales de flujo y temperatura en descompresiones para crear un modelo en Matlab® que mejora la predicción en un 20% de los valores del coeficiente de transferencia de calor (*versus* otras correlaciones). El modelo además puede ser utilizado para descompresiones de extractores de diferentes dimensiones y condiciones de operación. Debido a la dinámica compleja del proceso que Murias *et al.* (2017) analizó, es posible pensar que el método utilizado en ese modelo puede ser extrapolado a otras situaciones como la presentada en este trabajo.

#### **2.4 Transferencia de masa en fluidos supercríticos**

Un aspecto muy importante en el proceso de escalamiento de EFSC son los modelos de transferencia de masa. Estos han sido desarrollados desde hace más de 20 años, y como revisan del Valle & de la Fuente (2006), tienen diferentes utilidades y simplificaciones que dependen básicamente de la exactitud del modelo, del objetivo, y de la capacidad computacional necesaria para su resolución.

Los modelos de transferencia de masa más interesantes para la comunidad científica son los basados en ecuaciones de balance de masa para secciones diferenciales de lecho empacado (del Valle & de la Fuente., 2006). Akgerman & Madras (1994) propusieron un modelo general que describe la EFSC de soluto desde un lecho empacado. Debido a limitaciones que el modelo general presenta, principalmente porque el soluto puede ser

retenido en la matriz solida por fuerzas mecánicas o capilares, Goto et al. (1996) propusieron el modelo de “*shrinking core*” para explicar este efecto.

Las hipótesis que constituyen el modelo “*shrinking core*” según del Valle et al. (2006) son que 1) la extracción es un proceso de desorción irreversible; 2) el sustrato es una matriz esférica, porosa, donde el aceite se distribuye uniformemente en el sustrato inicialmente; 3) el sistema es isotérmico; 4) las propiedades físicas del fluido supercrítico permanecen constantes durante la extracción.

Si bien, los supuestos (3) y (4) no son realistas en nuestro trabajo y deben ser revisados, el modelo es una buena aproximación para extracciones a una temperatura y presión determinada.

El modelo “*shrinking core*” utilizado por del Valle et al. (2006) se basa en ecuaciones de transferencia de masa diferencial para un extractor, ecuación (20a), y una ecuación diferencial para la difusión en la región exterior de película de sustrato, ecuación (20b). La posición radial ( $r=r_c$ ) entre el núcleo rico en soluto de la partícula, y una región externa extraída se encuentra descrita por un balance de masa total de soluto dentro de la matriz sólida, ecuación (20c):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{U}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{3k_f(1-\varepsilon)}{R\varepsilon} (C - C_p|_R), \quad (20a)$$

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = 0, y \quad (20b)$$

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = \frac{d_p^2 k_f}{4r_c^2 C_{oil}} \left( C - C_p|_{\frac{d_p}{2}} \right), \quad (20c)$$

donde  $C$  y  $C_p$  son las concentraciones de soluto en la fase fluida y dentro de los poros de la partícula sólida, respectivamente;  $t$ , el tiempo de extracción;  $z$ , la coordenada axial del recipiente extractor;  $d_p$ , el diámetro de la partícula; y  $C_{oil}$ , el contenido inicial de aceite

en el sólido. Las condiciones iniciales y de borde que utilizan del Valle et al. (2006) son las siguientes:

$$C(z, 0) = 0 \quad (0 \leq z \leq L) \quad (21a)$$

$$r_c(z, 0) = R \quad (0 \leq z \leq L) \quad (21b)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{L,t} = 0 \quad (t \geq 0) \quad (21c)$$

$$C_p(r_c, t) = C_{sat} \quad (t \geq 0) \quad (21d)$$

$$D_e \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_R = k_f (C - C_p|_R) \quad (t \geq 0) \quad (21e)$$

donde  $L$  es el alto del lecho empacado y  $C_{sat}$  es la solubilidad termodinámica del aceite en  $\text{CO}_2$ -SC, que puede ser calculada con la ecuación de del Valle *et al.* (2012), ecuación (22), que utiliza la densidad ( $\rho$ ) en  $\text{kg m}^{-3}$ , y la temperatura en K del fluido.

$$c_{sat} = 8,07 \left( \frac{\rho}{910} \right)^{9,59 - 8,45 \left( \frac{\rho}{910} - 1 \right) - 23 \left( \frac{\rho}{910} - 1 \right)^2} \exp \left\{ -4182 \left( 1 - 259 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{313} \right) \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{313} \right) \right\} \quad (22)$$

### **3 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

La hipótesis de este trabajo es que los gradientes de temperatura a lo largo de un lecho empacado afectan las tasas de extracción de aceite de semillas oleaginosas con CO<sub>2</sub>-SC, hasta un punto que puede ser claramente discernible en extracciones industriales a gran escala.

El objetivo general del trabajo propuesto es estudiar el efecto de los perfiles de temperatura sobre las propiedades locales del sustrato y CO<sub>2</sub>-SC a lo largo de un extractor, y la tasa de extracción de aceite de semillas pelletizadas. Los objetivos específicos del trabajo fueron los siguientes:

1. Preparar y caracterizar partículas de semillas oleaginosas pelletizadas y lechos de estas partículas.
2. Determinar experimentalmente gradientes de temperatura y transferencia de calor para un extractor con CO<sub>2</sub>-SC que fluye a través de un lecho con un medio modelo (perlas de vidrio) o un lecho de oleaginosas pelletizadas.
3. Determinar experimentalmente las curvas de extracción acumulativas para la extracción con CO<sub>2</sub>-SC de los lechos de pellets de semillas oleaginosas empacadas en presencia de gradientes de temperatura.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Preparación y caracterización de la muestra

Dos materiales diferentes fueron utilizados en este trabajo: esferas de vidrio y semillas oleaginosas pelletizadas. Las esferas de vidrio borosilicato de 3 mm de diámetro fueron adquiridas en un distribuidor local. Mientras que las semillas de arándano rojo, fueron amablemente suministradas por Granasur S.A (Santiago, Chile). Éstas fueron pelletizadas en un “PP85 pellet mil” (PelletPros®, Dubuque, IO) con aperturas de 4 mm. Los pellets fueron separados y tamizados (-8/+14 mesh), y cortados en trozos de 4 mm de alto (cilindros de relación alto-diámetro unitaria).

El tamaño de partículas del pellet fue medido como describe Mauguet *et al.* (2005), en el cual el diámetro de Sauter  $d_p$ , fue calculado como muestra la ecuación (3) de la sección 2.2.1 con un descriptor de forma unitario.

Un picnómetro de gas Ultrapyc 1200 (Quantachrome®, Boynton Beach, Fl) fue utilizado para medir la densidad real del sólido ( $\rho_s$ ). En el caso de la densidad de la partícula ( $\rho_p$ ), ésta fue calculada como la razón entre el peso y el volumen de la partícula.

La densidad aparente ( $\rho_b$ ), fue definida como la razón entre el peso del sustrato cargado y el volumen vacío del extractor descrito en la sección 4.2 durante el empaque.

Por otro lado, la porosidad interpartícula ( $\varepsilon_i$ ) e intrapartícula ( $\varepsilon_e$ ) fue descrita por Mauguet *et al.* (2005) como muestran las ecuaciones (4) y (5) del capítulo 2, y la porosidad total ( $\varepsilon_T$ ), es definida por este mismo autor como una relación entre las porosidades interpartícula e intrapartícula como muestra la ecuación (23):

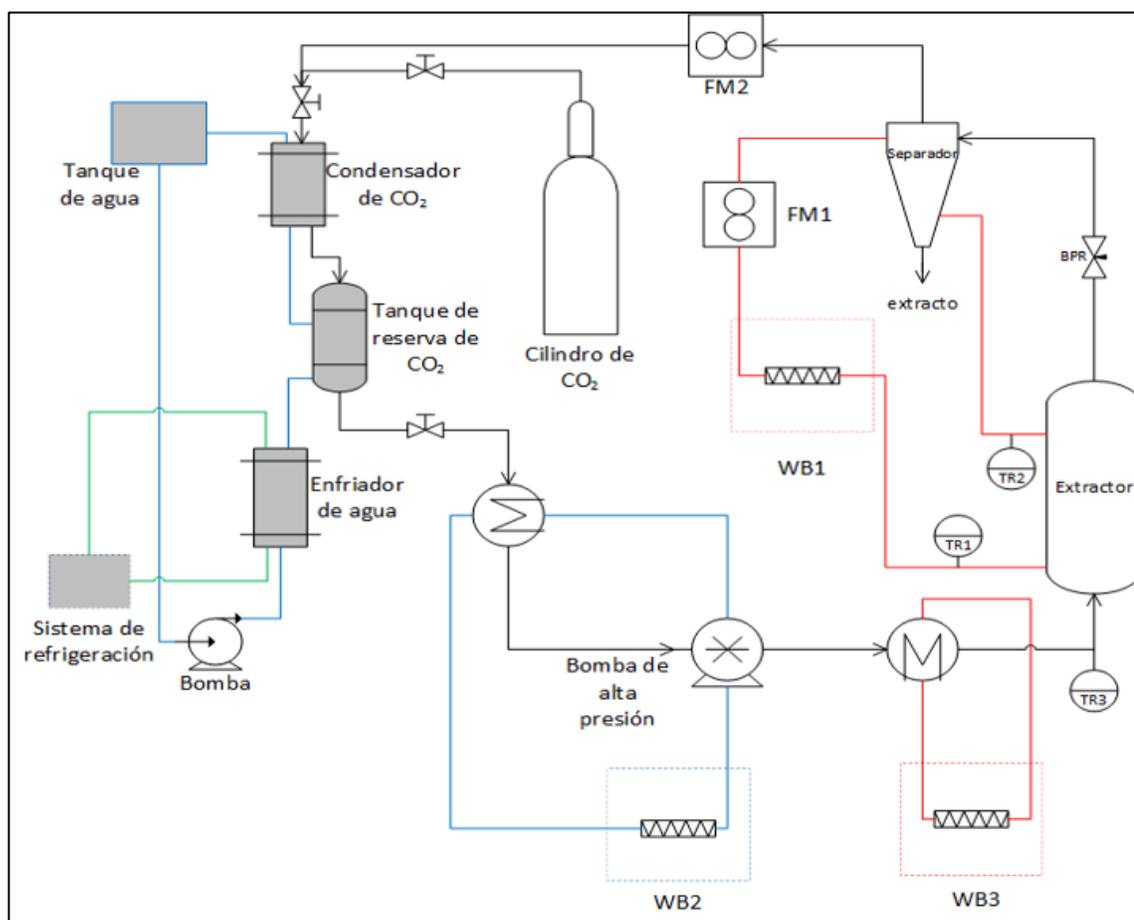
$$\varepsilon_T = \varepsilon_e + \varepsilon_i(1 - \varepsilon_e) \quad (23)$$

## 4.2 Equipos e instrumentalización

El equipamiento utilizado en este estudio, para desarrollar gradientes de temperatura es mostrado en la Figura 4-1. Un extractor de alta presión de 1 L Thar Technologies (Pittsburgh, PA) fue conectado a una válvula reguladora de presión (BPR por sus siglas en inglés) para regular flujo de CO<sub>2</sub> hacia un recipiente de fondo cónico utilizado como separador (Eurotechnica GmbH, Bargtheide, Germany), mientras que el flujo de CO<sub>2</sub> fue medido por un flujómetro (FM2). Luego, el CO<sub>2</sub> fluye desde el separador y cilindro de CO<sub>2</sub> (Algilal 2, Air Liquide S.A.) a través de un sistema de enfriamiento utilizado para condensar el gas. Posteriormente, el CO<sub>2</sub> líquido es almacenado en un estanque de reserva a -2 °C. Una bomba p50 (Thar Technologies, PA) impulsa y presuriza el CO<sub>2</sub> almacenado en el estanque de reserva hacia el extractor, cerrando el ciclo.

Para regular las condiciones de operación, a través de un baño termoregulado (WB1), circula agua que pasa por la chaqueta del extractor y por la chaqueta del separador. La entrada y salida del agua por la chaqueta del extractor fue medido con dos termocuplas tipo K (TR1 and TR2), y su flujo fue medido con un rotámetro estándar de agua (FM1). Además, se utilizaron dos baños de circulación de agua para acondicionar el CO<sub>2</sub> entre el tanque de reserva y el extractor.

El primero de estos baños de circulación (WB2), refrigeró tanto el cabezal del pistón de la bomba, como la tubería de CO<sub>2</sub> entre la bomba y el tanque de reserva, para garantizar la presencia de CO<sub>2</sub> líquido en la entrada de la bomba.



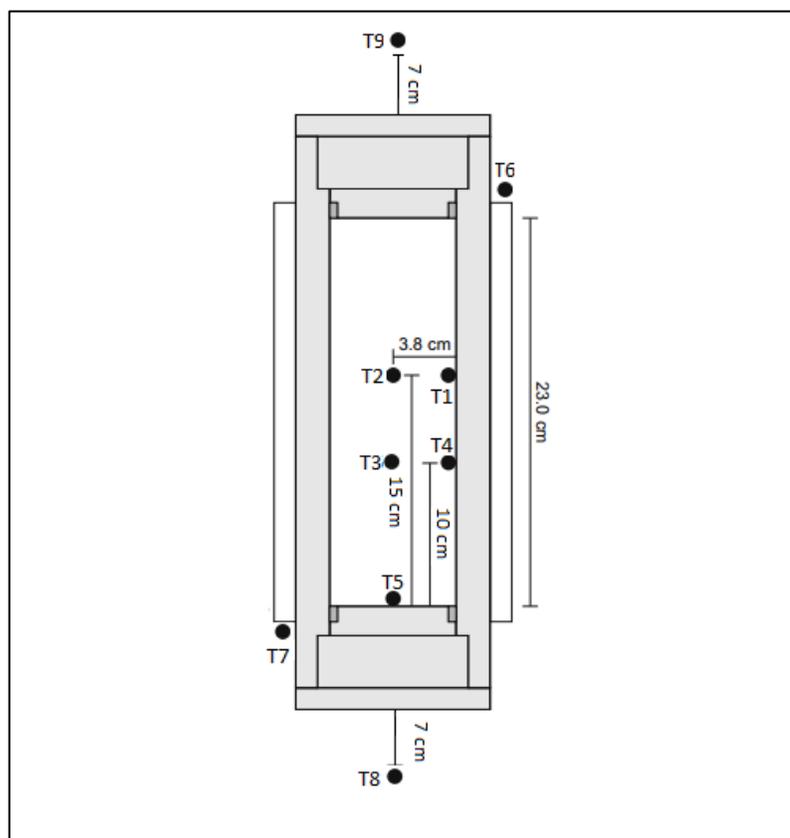
**Figura 4-1.** Diseño esquemático de los componentes, tuberías e instrumentación utilizados en los experimentos de gradientes de temperatura con CO<sub>2</sub>-SC. (—) Flujo de CO<sub>2</sub>; (—) flujo de agua caliente; (—) flujo de agua fría; (—) flujo de gas refrigerante.

El segundo de los baños de agua de circulación (WB3), calienta tanto el intercambiador de calor, como la tubería entre la bomba y el extractor, para acondicionar la entrada de CO<sub>2</sub>.

El extractor y el sistema de refrigeración, fueron aislados térmicamente con Aeroflex® MSR (Samutpraan, Tailandia) de 19 mm de espesor.

La Figura 4-2 muestra el extractor utilizado en este trabajo, la chaqueta del extractor está instrumentada con dos termocuplas 1/32'' tipo K (T6 y T7), del mismo modo, cinco termocuplas 1/32'' tipo K (T1 a T5), fueron colocadas libremente desde el fondo del extractor y dos termocuplas 1/32'' tipo K (T8 y T9) fueron colocadas en la línea de entrada y salida del CO<sub>2</sub> para medir la temperatura fuera del extractor .

Todos los sensores de temperatura fueron conectados a un Multicon v.2.23.0 (Eurothecnica GmbH, Barteheide, Germany) *data logger* (no mostrado en la Figura 4-2).



**Figura 4-2.** Diseño esquemático del extractor de Thar Technologies y la posición de las termocuplas tipo K utilizadas. T1 a T5 termocuplas dentro del extractor; T6 y T7 termocuplas de la entrada y salida de la chaqueta; T8 Y T9 termocuplas en la línea de entrada y salida del CO<sub>2</sub>

### 4.3 Procedimiento experimental

Los experimentos de gradientes de temperatura, consisten en cargar el recipiente de extracción con medio modelo o semillas oleaginosas pelletizadas y hacer fluir a través del lecho CO<sub>2</sub> a diferentes condiciones de operación, dependiendo del experimento. Al iniciar el experimento, se ajustaban tres baños termorregulados a la temperatura de operación. El baño utilizado para enfriar era ajustado a -5 °C, mientras que los dos baños termorregulados utilizados para calentar eran ajustados a 40 o 60 °C dependiendo de si eran experimentos de enfriamiento, calentamiento, y si la temperatura de alimentación del CO<sub>2</sub> coincidía o no con la de la superficie del extractor.

Posteriormente, se ajustaba el flujo de la bomba a 40 g/min hasta llegar a una presión de 480 bar. Alcanzada esta presión, la bomba era detenida y se ecualizaba la temperatura interna del extractor durante 2 h o hasta que la diferencia de temperatura interna fuera menor a 0,1 °C durante 5 min. Después de transcurrido ese tiempo de estabilización de la temperatura interna del extractor, se daba reinicio al flujo de la bomba a 40 g/min.

Las temperaturas del CO<sub>2</sub> que fluía a través de la tubería, en varias posiciones dentro del extractor, y de entrada y salida del agua que circulaba por la chaqueta, eran medidas cada segundo. El flujo de CO<sub>2</sub> y el flujo de agua caliente por la chaqueta del extractor, fue registrado manualmente cada minuto.

Con respecto al aceite extraído en experimentos con semilla pelletizada, éste fue recolectado y masado manualmente cada 5 min durante la primera hora, luego, cada 15 min durante la segunda hora, y finalmente cada 30 min durante las últimas dos horas. Todas las propiedades termofísicas del CO<sub>2</sub> (densidad, energía interna, entalpía) fueron estimadas en función de la temperatura y presión usando *NIST Database* (Lemmon, *et al.*, 2007).

#### 4.4 Diseño experimental

El efecto de la temperatura inicial del CO<sub>2</sub>, del sustrato, y de las paredes del extractor, fue estudiado en extracciones a 480 bar. La Tabla 4.1, lista las condiciones de operación y el material para cada extracción. Dos condiciones fueron elegidas para “extracción” en medio modelo, las que consistían en experimentos de “enfriamiento” (el CO<sub>2</sub> se enfriaba a medida que pasaba a través del lecho empacado) con una temperatura inicial del extractor de 40 °C y del CO<sub>2</sub> de 60 °C, y experimentos de “calentamiento” (el CO<sub>2</sub> se calentaba a medida que pasaba a través del lecho empacado) con una temperatura inicial del extractor de 60 °C y del CO<sub>2</sub> de 40 °C.

Para los experimentos de extracción de semillas oleaginosas pelletizadas cuatro condiciones fueron elegidas: dos condiciones de temperatura homogénea donde la pared del extractor y el CO<sub>2</sub> se encontraban a 40 o 60° C, y las mismas condiciones de operación de los experimentos con medio modelo (calentamiento y enfriamiento).

**Tabla 4.1** Diseño experimental de los diferentes sustratos

Experimentos	Temperatura (°C)		Sustrato	
	Chaqueta	Entrada CO <sub>2</sub>	Esferas de vidrio	Semillas pelletizadas
Control a baja temperatura	40	40	-	✓
Control alta temperatura	60	60	-	✓
Enfriamiento de superficie	40	60	✓	✓
Calentamiento de superficie	60	40	✓	✓

#### 4.5 Cálculos

Para simplificar el análisis de los gradientes de temperatura debido a la gran variabilidad de los datos experimentales mostrados en los Anexos (por la calibración de los instrumentos y el tiempo de muestreo), se procedió a hacer uso de las medias móviles de los valores de la temperatura. Para esto, se determinó en Excel® el tiempo necesario para que la temperatura completara un ciclo de variación, y se procedió a calcular el valor medio de la temperatura para cada instante usando la ecuación (24).

$$X_{t-\frac{s}{2}} = \frac{1}{s} \sum_{i=t-s}^t Y_i, t \geq s, \quad (24)$$

donde  $X_t$  es el valor estimado en el tiempo  $t$ ,  $Y$  es el valor medido en un instante y  $s$  es el tiempo necesario para un ciclo.

Luego de determinar los valores medios de temperatura (utilizados para el posterior análisis) para cada instante, estos son utilizados para conocer la energía que es transferida-recibida por el sistema.

La energía del sistema debe considerar que todo calor transferido es recibido por el mismo sistema, y éste es compuesto por el flujo de calor del CO<sub>2</sub> ( $\dot{q}_f$ ), el flujo de calor del agua que circula por la chaqueta ( $\dot{q}_a$ ), el flujo de calor del lecho empacado ( $\dot{q}_s$ ) y el flujo de calor del acero de la pared del extractor, que considera las paredes y ambas tapas del extractor ( $\dot{q}_w$ ). El balance de energía se calcula usando la ecuación (25):

$$\dot{q}_f + \dot{q}_a + \dot{q}_s + \dot{q}_w = 0 \quad (25)$$

donde

$$\dot{q}_f = F_f c_{pf} \Delta T_f \quad (25a)$$

$$\dot{q}_a = F_a c_{pa} \Delta T_a \quad (25b)$$

$$\dot{q}_s = \frac{m_s c_{ps} (\bar{T}_{t-1} - \bar{T}_t)}{\Delta t} \quad (25c)$$

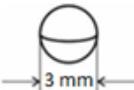
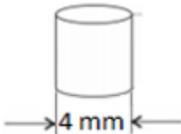
donde  $F_f$  y  $c_{pf}$  son el flujo y el calor específico del  $\text{CO}_2$  durante la extracción, y  $\Delta T_f$  es la diferencia de temperatura entre la entrada del  $\text{CO}_2$  y la temperatura estimada de salida del  $\text{CO}_2$ .  $F_a$  y  $c_{pa}$  son el flujo y calor específico del agua que circula por la chaqueta, y  $\Delta T_a$  es la diferencia de temperatura del agua entre la entrada y salida de la chaqueta. El termino  $m_s c_{ps} (\bar{T}_{t-1} - \bar{T}_t)$ , se refiere al calor sensible transferido por el lecho empacado de masa  $m_s$  a las temperaturas medias dentro del extractor  $\bar{T}_{t-1}$  y  $\bar{T}_t$  respectivamente. El termino  $\dot{q}_w$ , no será directamente calculado, sino que será estimado a partir del balance global de energía, ecuación (27).

## 5. RESULTADOS

Los resultados fueron divididos en tres subsecciones: la Sección 5.1 describe la evolución de la temperatura para “extracciones” con medio modelo; la Sección 5.2 describe los gradientes de temperatura dentro del lecho para extracciones de un lecho empacado con semillas de arándano rojo pelletizado; y la Sección 5.3 describe las curvas de extracción de aceite para cada una de las condiciones de operación utilizadas en este trabajo.

La Tabla 5.1 lista las propiedades físicas de los sustratos utilizados. Aunque los sustratos pelletizados tienen mayor diámetro equivalente ( $d_p$ ) que las esferas de vidrio, ambos materiales tienen dimensiones características mucho mayor que el diámetro ( $D$ ) del extractor ( $19,0 \leq D/d_p \leq 25,3$ ), lo que define al material empacado como uno homogéneo (Thadani & Peebes, 1966).

**Tabla 5.1** Propiedades físicas de los distintos sustratos utilizados

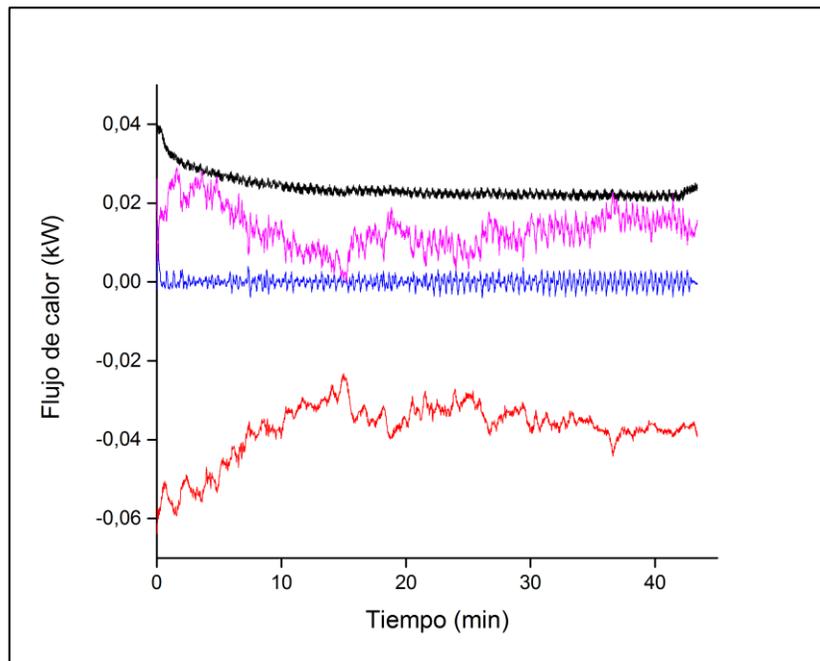
Propiedades físicas	Esfera de vidrio	Semilla pelletizada
Tamaño y forma		
Densidad del sólido ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2490	1319
Densidad de partícula ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2490	1133
Densidad aparente ( $\text{kg m}^{-3}$ )	1423	537
Porosidad intrapartícula (-)	0.00	0.14
Porosidad Interpartícula (-)	0.42	0.52
Porosidad total (-)	0.42	0.59
Conductividad térmica ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	1.2	0.22
Calor específico ( $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	0.84	1.81
Difusividad térmica ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )	$4.04 \times 10^{-7}$	$9.38 \times 10^{-8}$



**Figura 5-1.** Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de esferas de vidrio en experiencias de calentamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 40 °C y chaqueta a 60 °C)

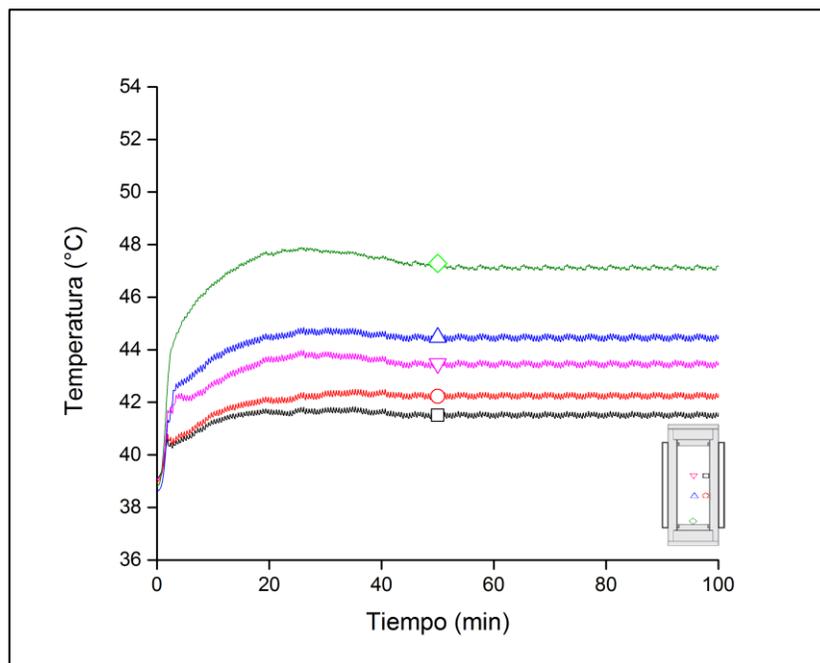
Por su parte, la temperatura más cercana a la entrada de CO<sub>2</sub> (T5) también presenta tres etapas en el transcurso de la extracción, pero estas son de muy distinta naturaleza que las otras cuatro. La temperatura desciende rápidamente en la primera etapa debido a la entrada de fluido frío. En la segunda etapa, la temperatura disminuye lentamente en una zona de transición, hasta alcanzar el estado pseudo estacionario final (tercera etapa), apreciándose una forma similar a las curvas de funciones  $f(x) = x^{-1}$

La Figura 5-2 muestra el flujo de calor para los distintos elementos que componen el balance de energía (CO<sub>2</sub>, esferas de vidrio, agua, y extractor), para experiencias de calentamiento. La pérdida de calor del agua (0,05 kW aproximadamente) es la más relevante ya que controla la transferencia de calor hacia el sistema, siendo el CO<sub>2</sub> la corriente que gana mayoritariamente ese calor (0,03 kW en estado estacionario). El sustrato y las paredes del extractor actúan como resistencias a la transferencia de calor, recibiendo aproximadamente 0,01 kW de calor desde el agua, siendo un tercio del calor que el agua le transfiere al CO<sub>2</sub>.



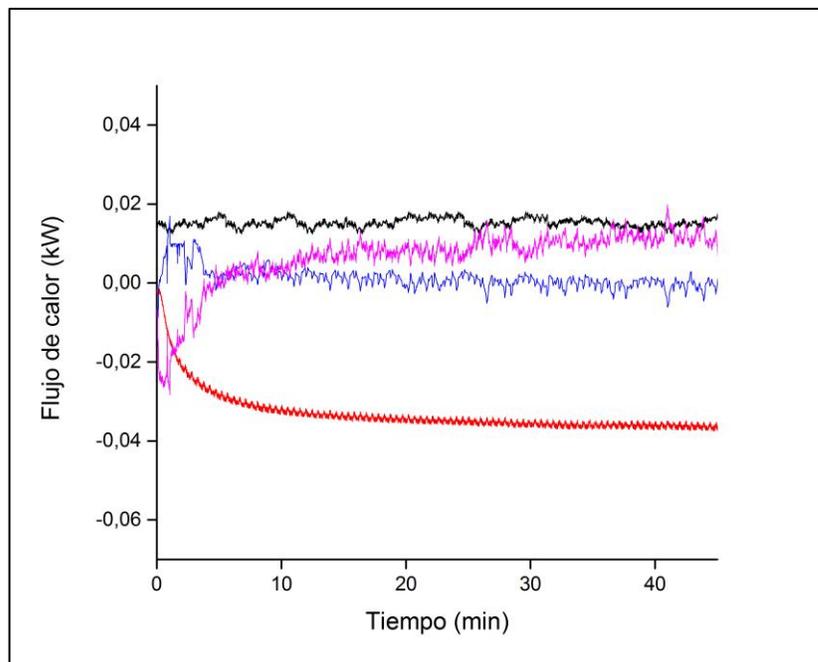
**Figura 5-2.** Balance de energía para experimentos de calentamiento con esferas de vidrio. (—) Calor transferido por el CO<sub>2</sub>; (—) calor transferido por el sustrato; (—) calor transferido por la pared del extractor; (—) calor transferido por el agua de calentamiento.

La Figura 5-3 muestra el desarrollo de las medias móviles de temperatura para los experimentos de enfriamiento (CO<sub>2</sub> a 60 °C y extractor a 40 °C). Al igual que para las experiencias anteriores de calentamiento, se observan tres etapas, pero a diferencia de éstas últimas, todas las temperaturas medidas presentan un comportamiento similar. Todas las mediciones de las termocuplas muestran una primera etapa de rápido crecimiento en instantes iniciales, por el hecho de que un fluido a mayor temperatura está ingresando. Luego, este crecimiento se vuelve moderado en un estado de transición, hasta alcanzar un estado pseudo-estacionario donde la variación de las medias móviles es muy reducida (diferencias menores a 0,2 °C).



**Figura 5-3.** Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 60 °C y chaqueta a 40 °C)

La Figura 5-4 muestra las componentes de transferencia de calor para experimentos de enfriamiento. A diferencia de su contraparte de calentamiento (Figura 5-2), en etapas iniciales de “extracción”, el agua no es quien recibe toda la energía que entrega el CO<sub>2</sub>, sino que las paredes del extractor también reciben gran parte de la energía y actúan como un reservorio de calor. Posteriormente, a medida que el CO<sub>2</sub> fluye a través del extractor y entrega su energía (0,035 kW en estado estacionario), el sistema llega al equilibrio termodinámico donde tanto las paredes del extractor como el agua de enfriamiento absorben 0,016 kW de energía aproximadamente. Debido a su baja conductividad térmica ( $0,84 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  para vidrio borosilicato) el sustrato actúa como un aislante térmico, por lo que no varía significativamente su temperatura (variaciones menores a 0,3 °C), esto hace que no entregue o reciba una gran cantidad de energía (flujo de calor menor a  $\pm 0,003$  kW) en comparación con el agua y la pared del extractor.



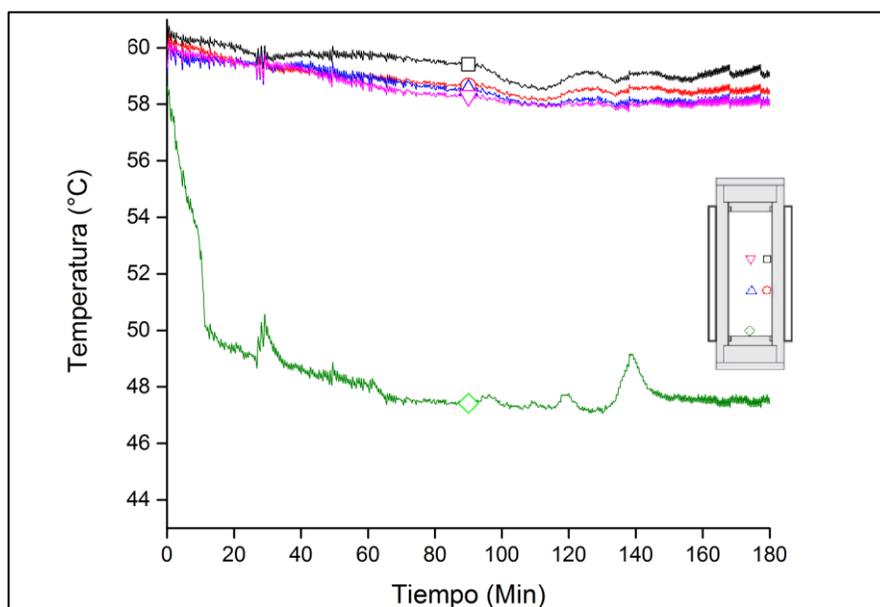
**Figura 5-4.** Balance de energía para experimentos de enfriamiento con esferas de vidrio. (—) Calor transferido por el CO<sub>2</sub>; (—) calor transferido por el sustrato; (—) calor transferido por la pared del extractor; (—) calor transferido por el agua de enfriamiento.

## 5.2 Gradientes de temperatura en semillas oleaginosas pelletizadas

La Figura 5-5 muestra un desarrollo similar al observado en experimentos de calentamiento (CO<sub>2</sub> a 40 °C y extractor a 60 °C) con esferas de vidrio. En etapas iniciales, no se aprecia un gran cambio en la temperatura para las termocuplas interiores (T1-T4), sino que se ve una estabilidad inicial con valores cercanos a la temperatura de la pared (60 °C), a diferencia con medio modelo que presenta cambios más notorios. Por su parte, la termocupla cercana a la entrada (T5), tiene el mismo comportamiento con semillas oleaginosas pelletizadas y con esferas de vidrio. Se aprecian las mismas tres etapas anteriormente descritas con una caída brusca de la temperatura media medida,

una etapa de transición lenta y un estado pseudo estacionario con variaciones menores a los 0,3 °C en promedio.

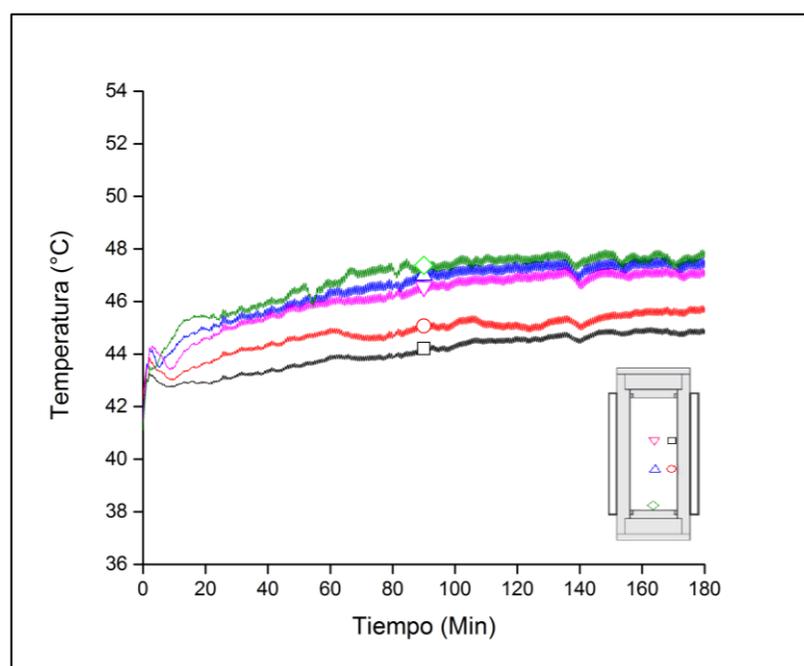
En la Figura 5.5, también se puede apreciar que el tiempo necesario para completar la primera etapa para semillas oleaginosas en experimentos de calentamiento (aproximadamente 10 minutos) es tres veces mayor que el necesario en medio modelo (3 minutos). Por otro lado, para completar la segunda etapa (tomando como referencia T5), son necesarios aproximadamente 60 minutos.



**Figura 5-5.** Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de semillas oleaginosas pelletizadas en experiencias de calentamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 40 °C y chaqueta a 60 °C)

La Figura 5-6 muestra el desarrollo de las medias móviles de temperatura en experimentos de enfriamiento para semillas oleaginosas pelletizadas. En tiempos iniciales de extracción, existe un rápido cambio en las temperaturas medidas dentro del extractor (T1-T4), donde se aprecia un brusco ascenso y descenso en los datos

muestrales antes de los 5 minutos de extracción. Luego, las temperaturas medidas suben lentamente hasta estabilizar su comportamiento y alcanzar un estado pseudo-estacionario cercano a los 100 minutos de extracción. Si bien los datos experimentales son más variables que los anteriormente descritos, tiene una tendencia similar a su par con esferas de vidrio.

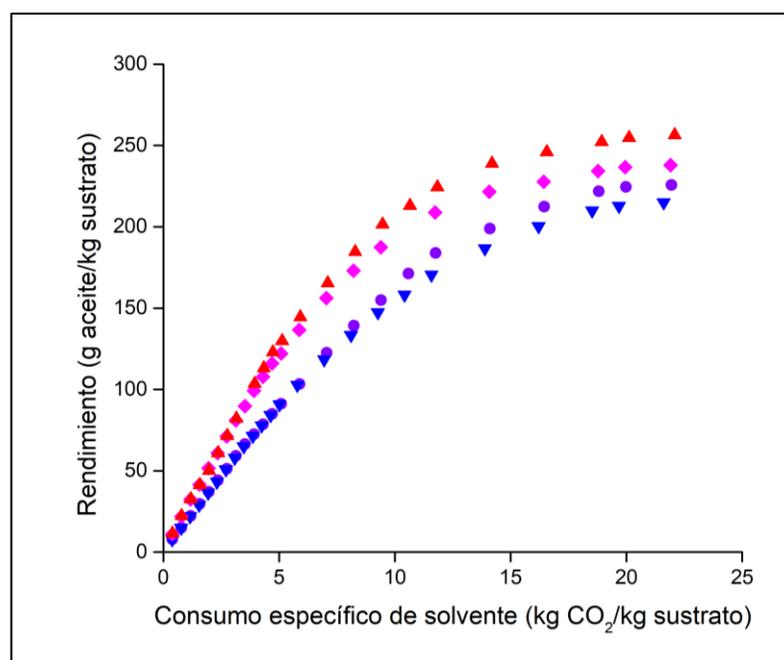


**Figura 5-6.** Cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con lecho empacado de semillas oleaginosas pelletizadas en experiencias de enfriamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 60 °C y chaqueta a 40 °C)

### 5.3 Rendimiento de extracción de semillas oleaginosas pelletizadas

La Figura 5-7 muestra el rendimiento de extracción de aceite, para semillas pelletizadas de arándano rojo en función del consumo de solvente y la temperatura. Se puede apreciar que el efecto de la temperatura en los experimentos es positivo, ya que incrementa las tasas de extracción.

La mayor temperatura de extracción usada (extractor y CO<sub>2</sub> a 60 °C), entrega los mayores rendimientos, y el aceite total recuperado es un 25,6% del total de sustrato cargado en el extractor con una solubilidad operacional de 24,8 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub>. La menor temperatura utilizada (extractor y CO<sub>2</sub> a 40 °C), entrega los menores rendimientos (21,4% de aceite), con una menor solubilidad operacional (18,5 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub>). El efecto de aumentar conjuntamente la temperatura del CO<sub>2</sub> y del extractor de 40 a 60 °C, aumenta el rendimiento de la extracción en un 19,3%. Por su parte, sólo el modificar la temperatura del CO<sub>2</sub> a la entrada del extractor, genera diferencias de 7,85% para experiencias donde la temperatura del extractor es de 60 °C y la temperatura del fluido aumenta de 40 a 60°C, y 4,98% cuando la temperatura del extractor es de 40 °C y el CO<sub>2</sub> entra a 40 o 60 °C.



**Figura 5-7.** Rendimiento acumulado en función del consumo específico de solvente y la temperatura. Leyenda: (▼) Extracción a 40 °C chaqueta y CO<sub>2</sub>; (●) extracción a 40 °C chaqueta y 60 °C CO<sub>2</sub>; (◆) extracción a 60 °C extractor y 40°C CO<sub>2</sub>; (▲) extracción a 60 °C chaqueta y CO<sub>2</sub>

## 6. DISCUSIÓN

Los resultados expuestos muestran que los gradientes de temperatura dentro de un extractor afectan directamente a las tasas de extracción de aceite de semillas oleaginosas pelletizadas con CO<sub>2</sub>-SC. Los cambios de temperatura en el lecho empacado influenciados por la pared del extractor, el sustrato, y el CO<sub>2</sub>-SC que ingresa, afectan en hasta un 20% las tasas de extracción al aumentar la temperatura de 40 a 60 °C (experiencias isotérmicas). Esta mejora se debe al aumento en la solubilidad de aceite en CO<sub>2</sub>-SC con la temperatura a presiones sobre el cruce en solubilidad (*temperature crossover*, en inglés) (310 bar, en el intervalo de 40 a 60 °C). Por sobre la presión del *temperature crossover*, un aumento en la temperatura mejora la solubilidad de aceite en CO<sub>2</sub>-SC.

La solubilidad (operacional) obtenida de la Figura 5-7 (18,5 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub> a 40 °C y 24,8 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub> a 60 °C) es concordante con los valores obtenidos para la solubilidad termodinámica (diferencia positiva de 2,0 g kg<sup>-1</sup> aceite/CO<sub>2</sub> en favor de la solubilidad operacional) por la ecuación de del Valle *et al.* (2012) para 480 bar. Esto era de esperar por dos motivos; el primero se relaciona con la etapa de ecualización previa a la extracción, en que se ajustan la temperatura y la presión a las condiciones de trabajo, y la concentración de aceite aumenta a nivel de saturación. El segundo motivo es que la velocidad del CO<sub>2</sub>-SC es baja (0,15 mm s<sup>-1</sup>) lo cual permite un gran tiempo de residencia en el extractor (20 min) en que el aceite extraído de los pellets permite mantener su concentración en los niveles de solubilidad termodinámica.

Para tiempos avanzados, las curvas de extracción de experimentos con gradientes de temperatura, que inicialmente se asemejan a una extracción isotérmica (a la temperatura de la pared del extractor, que es la temperatura inicial del CO<sub>2</sub> en el lecho empacado), se comienzan a diferenciar porque está ingresando CO<sub>2</sub>-SC fresco, que se encuentra a una temperatura diferente de la pared del extractor. En la zona de entrada del extractor, donde las condiciones del lecho empacado se ven afectadas por el CO<sub>2</sub>-SC que ingresa,

las tasas de extracción varían entre 5 a 8% positivamente (o negativamente) respecto a una extracción isotérmica en un rango de temperatura de 40 a 60 °C.

En cuanto a la transferencia de calor, los resultados corroboran que la temperatura de la pared del extractor, indistintamente del tipo de material usado como relleno en el extractor, es más importante que la temperatura del CO<sub>2</sub>-SC alimentado al extractor. Esto se aprecia claramente de analizar los datos del flujo de calor para experiencias de calentamiento (Figura 5-2) y enfriamiento (Figura 5-4), comparando los flujos de calor que son mayores en el primer caso. Esto se debe al reforzamiento (o debilitamiento) de la convección forzada asociado con el movimiento (desde abajo hacia arriba) del CO<sub>2</sub> alimentado al extractor, y por la convección natural asociada al calentamiento (o enfriamiento) del CO<sub>2</sub> por la pared, donde ambas convecciones contribuyen a la transferencia de calor.

En experiencias de calentamiento, cuando la pared del extractor está a 60 °C y el CO<sub>2</sub>-SC entra a 40 °C, se pueden apreciar las dos convecciones consideradas en la ecuación (13c) propuesta por Guardo *et al.* (2006) que apuntan en la misma dirección mejorando la transferencia global de calor.

Para la convección natural, por el hecho de que la temperatura de la pared es más alta que la temperatura del fluido (pared le transfiere calor al CO<sub>2</sub>), el fluido disminuye su densidad, y en un campo de fuerzas gravitacionales, el CO<sub>2</sub> tiende a tener un movimiento ascendente. En el caso de la convección forzada, el flujo de calor se ve determinado por la dirección del fluido. En este caso, el CO<sub>2</sub> fluye a través del lecho de abajo hacia arriba, dándole la dirección a la convección forzada.

En general cuando hay movimiento del fluido, es la convección forzada la que predomina por sobre la convección natural. En el caso de flujo de fluido a lo largo de lecho empacado donde existe un perfil de velocidades. La velocidad a lo largo de la pared es mayor que en el eje del extractor, porque la porosidad es mayor en las cercanías

de la pared (Vortmeyer & Schuster 1983). Por ello, se esperaría un reforzamiento de la convección forzada en las cercanías de la pared. Sin embargo, en nuestro experimento al utilizar bajas velocidades a lo largo del lecho, los órdenes de magnitud de la convección natural y forzada son similares ( $Nu_{\text{natural}} = 2,37$  y  $Nu_{\text{forzado}} = 3,48$ ), entregando un valor global de  $Nu$  cercano a 5,93.

En cambio, en experiencias de enfriamiento, la convección natural y forzada tienen direcciones opuestas. La pared fría provoca que el fluido descienda a lo largo del extractor por convección natural, producto del aumento en su densidad al disminuir su temperatura cuando le entrega calor a la pared. Mientras el fluido se desplaza verticalmente hacia arriba al ser alimentado en la tapa inferior del extractor, esta diferencia en la dirección de la convección entrega un valor de Nusselt global ( $Nu = 5,03$ ) menor que para experiencias de calentamiento.

Algunas de las hipótesis del trabajo se hubieran comprobado e intercambiado si se utilizaba en los experimentos una alimentación por la parte superior del extractor. Si este fuera el caso, el reforzamiento de la convección forzada se hubiera dado en experiencias de enfriamiento, ya que las situaciones anteriormente descritas se hubieran intercambiado. La mejorar en la transferencia de calor por convección sería mayor en experiencias de enfriamiento y no de calentamiento por la dirección de flujo.

Por otra parte, si se quisiera eliminar el efecto de la convección natural en nuestro trabajo, el aumentar la velocidad con la que fluye el  $\text{CO}_2$  (independiente de su dirección), significa una exacerbación de la convección forzada a lo largo del extractor, lo que reduce significativamente la contribución de la convección natural en la transferencia de calor.

En cuanto al efecto del sustrato utilizado, si se compara el mismo tipo de experimento, el efecto en los gradientes de temperatura es muy notorio. Principalmente por diferencias entre las propiedades intrínsecas de los materiales, entre ellos la conductividad térmica

( $0,22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para semillas pelletizadas y  $1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para esferas de vidrio) y el calor específico ( $1,81 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para semilla pelletizada y  $0,84 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para esferas de vidrio) (Tabla 5-1).

Al comparar la difusividad térmica, que es la capacidad para transmitir calor, y el calor necesario para aumentar una unidad de temperatura. Para semilla pelletizadas la difusividad térmica es  $93,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  y para esferas de vidrio  $404 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Lo anterior significa que las semillas pelletizadas al tener menor difusividad térmica dificultan más la transferencia de calor que las esferas de vidrio y, además, necesitan más energía por unidad de masa para aumentar 1 K su temperatura. Por lo anterior, las semillas pelletizadas actúan como un aislante térmico en comparación con las esferas de vidrio, y esto se aprecia en instantes iniciales de extracción, donde la temperatura en posiciones interiores del extractor cambia en menor medida para lecho vegetal que para esferas de vidrio (comparar Figura 5-1 y Figura 5-5 para calentamiento o Figura 5-3 y Figura 5-6 para enfriamiento).

Cabe destacar que, en datos de temperatura *versus* tiempo de semillas oleaginosas pelletizadas se aprecia más ruido que en los con esferas de vidrio. Esto se debe a que los pellets son una estructura más frágil y deformable que pueden cambiar de tamaño y forma (efecto asociado a la diferencia en forma y tamaño del material empacado). Además, la porosidad para semillas oleaginosas es mayor que en esferas de vidrio (0,59 para semillas oleaginosas, y 0,4 para esferas de vidrio), esto generar perturbaciones al momento de medir temperatura por la distribución de empaque del lecho en las cercanías de la pared y el tamaño que tienen los materiales. Por ambos efectos, se generan mayores distorsiones al medir la temperatura con semillas oleaginosas pelletizadas que con esferas de vidrio.

En relación con el lecho empacado, una limitación de los experimentos es el uso de un material de diferente geometría y tamaño. En la práctica, se hubieran reducido parte de

las diferencias asociadas a las propiedades físicas si se utilizaban materiales similares, pero es complejo adquirir cilindros macizos de vidrio de tamaño pequeño o el generar pellets de tamaño más pequeño, lo que hubiera acentuado el trabajo previo para la preparación del lecho.

En cuanto a la modelación de los datos experimentales, estos van más allá del objetivo de este trabajo y queda propuesto como trabajo futuro. Para la modelación, los autores creen que se debe generar un algoritmo que incluya la dinámica de transferencia de calor dentro del extractor para determinar la temperatura local dependiendo de la temperatura de alimentación del CO<sub>2</sub>-SC y de la pared del extractor. Para dinámicas de transferencia de masa, se debe modificar el modelo “*shrinking core*” descrito en la subsección 2.4, y calcular todas las propiedades que afecta la temperatura (previamente determinada) de forma local (solubilidad, difusividad efectiva, y coeficiente de película).

Si bien, el modelo se puede complejizar al utilizar los valores de temperatura en cada instante y posición para calcular todas las propiedades del CO<sub>2</sub>-SC, los autores apuntan a que una simplificación útil del modelo sería considerar el campo de temperaturas locales dentro del extractor en estado estacionario, y utilizar dicha distribución de temperatura en el modelo de transferencia de masa.

Como se mencionó anteriormente, un trabajo similar a éste nunca se ha realizado, y en la práctica, es complejo controlar de forma industrial que la temperatura del CO<sub>2</sub> y del extractor sean iguales. Además, es difícil asegurarse que al sistema se le ha dado suficiente tiempo para alcanzar el equilibrio térmico. Por esto, las diferencias de un 5 a 8% en los rendimientos de extracción presentados en este trabajo, pueden explicar las diferencias experimentales de otros trabajos, por el hecho de que estos no alcanzaban un equilibrio térmico inicial. Adicionalmente, como recomienda Zabet *et al.* (2014), para alcanzar el equilibrio térmico para un extractor de 1 L, se debe dejar equalizar una hora el extractor cargado con CO<sub>2</sub> a las condiciones de operación. Por ello, mientras más

grande es el tamaño del extractor, más difícil se vuelve el control de la temperatura y el tiempo de ecualización térmica es mayor, algo que muchas veces la industria no tiene.

Por todo lo anterior, los resultados experimentales de nuestro trabajo pueden utilizarse para validar un modelo de transferencia de masa que incorpore gradientes de temperatura, que será de utilidad al momento de calcular los rendimientos de extracción a nivel industrial para grandes extractores.

## 7. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTUROS

El presente trabajo cumplió los objetivos propuestos. Se observó que los gradientes de temperatura formados para ambos materiales dentro de un extractor son claramente discernibles, y estos dependen de las características del sustrato y las condiciones operacionales. Por su parte, una pequeña variación en la temperatura tanto del CO<sub>2</sub> como la del extractor afectan visiblemente las cinéticas de extracción de semillas oleaginosas pelletizadas. Siendo predominante en todos los casos, la temperatura del extractor más que la temperatura de entrada del CO<sub>2</sub>.

Por lo anterior, se puede concluir que el efecto térmico de la chaqueta del extractor y el material empacado tienen mayor influencia que el CO<sub>2</sub> entrante en dinámicas de extracción. Este hecho, puede ser de ayuda en aplicaciones industriales para enfocar esfuerzos en el control de temperatura dentro del extractor, más que en la temperatura que posee el CO<sub>2</sub> que ingresa al sistema.

Los trabajos futuros en este tema deben centrarse en la realización de un modelo matemático que incluya transferencia de calor y masa ajustados a las dinámicas mostradas en este trabajo. Una sección del modelo debe ser realizada para determinar los efectos térmicos en un lecho empacado, y predecir la temperatura dentro de un extractor que posee diferencias de temperatura interna. Con dicha predicción, la siguiente sección del modelo, debe modificar las rutinas existentes de transferencia de masa en EFSC para que incluyan en el cálculo de las propiedades del CO<sub>2</sub> y difusividad efectiva, la variación de temperatura dentro del extractor en posiciones radiales y axiales.

## NOMENCLATURA

### Letras latinas

a	Área intercambio de calor ( $m^2$ )
Bi	Número adimensional de Biot ()
C	Concentración de aceite
$c_p$	Calor específico ( $kJ\ kg^{-1}K^{-1}$ )
Da	Número adimensional de Darcy
$D_e$	Difusividad efectiva ()
$d_p$	Diámetro de partícula (m)
Gr	Número adimensional de Grashoff ()
H	Altura extractor (m)
h	Coefficiente de transferencia de calor convectivo ( $W\ m^{-2}\ K^{-1}$ )
k	Coefficiente de película ( $m\ s^{-1}$ )
l	Largo (m)
Pr	Número adimensional de Pradtl ()
Re	Número adimensional de Reynolds ()
S	Superficie ( $m^2$ )
T	Temperatura (K)
t	Tiempo (s)
u	velocidad ( $m\ s^{-1}$ )
V	Volumen ( $m^3$ )

### Letras griegas

$\lambda$	Factor de forma ()
$\mu$	Viscosidad cinemática (Pa s)
$\nu$	Viscosidad cinemática ( $m^2\ s^{-1}$ )
$\kappa$	Conductividad térmica ( $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ )
$\rho$	Densidad ( $kg\ m^3$ )

$\varepsilon$	Porosidad ( )
$\beta$	Coefficiente expansión volumétrica ( $K^{-1}$ )
$\alpha$	Difusividad térmica ( $m^2 s^{-1}$ )
$\zeta$	Permeabilidad lecho empacado ( )

### Superíndice

eff	efectiva
-----	----------

### Subíndice

a	Agua
b	Aparente
e	Intrapartícula
f	Fluido-sólido
forzado	Componente forzada del número de Nusselt
fs	Fluido-sólido
i	Interpartícula
natural	Componente natural del número de Nusselt
p	partícula
s	Sólido
sat	Saturación
v	volumen
w	Pared del extractor

## REFERENCIAS

- Adeyanju, A. A., & Manohar, K. (2009). Theoretical and experimental investigation of heat transfer in packed beds. *Research Journal of Applied Sciences*, 4, 166-177.
- Akgerman, A., & Madras, G. (1994). Fundamentals of solids extraction by supercritical fluids. In *Supercritical Fluids-Fundamentals for Applications*, Springer, Dordrecht, Netherlands.
- Amiri, A., Vafai, K., & Kuzay, T. M. (1995). Effects of boundary conditions on non-Darcian heat transfer through porous media and experimental comparisons. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 27, 651-664.
- Benyahia, F., & O'Neill, K. E. (2005). Enhanced voidage correlations for packed beds of various particle shapes and sizes. *Particulate Science and Technology*, 23, 169-177.
- Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: Technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, 67, 21-33.
- Cheng, X., & Schulenberg, T. (2001). Heat transfer at supercritical pressures: Literature review and application to an HPLWR. Forschungszentrum, Karlsruhe, Germany.
- de Melo, M. M. R., Silvestre, A. J. D., & Silva, C. M. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 115-176.
- del Valle, J. M. (2015). Extraction of natural compounds using supercritical CO<sub>2</sub>: Going from the laboratory to the industrial application. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96, 180-199.
- del Valle, J. M. & Aguilera, J. M. (1999). Revisión: Extracción con CO<sub>2</sub> a alta presión. Fundamentos y aplicaciones en la industria de alimentos. *Food Science and Technology*

*International*, 5, 1–24.

del Valle, J. M., & de la Fuente, J. C. (2006). Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46, 131–160.

del Valle, J. M., de la Fuente, J. C., & Uquiche, E. (2012). A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 67, 60-70.

del Valle, J. M., Germain, J. C., Uquiche, E., Zetzl, C., & Brunner, G. (2006). Microstructural effects on internal mass transfer of lipids in prepressed and flaked vegetable substrates. *The Journal of Supercritical Fluids*, 37, 178–190.

Dixon, A. & Cresswell, D. (1979). Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. *AIChE Journal*, 25, 663–676.

Dixon, A. G. (1988). Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 705–708.

Epstein, N. (1989). On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, 44, 777-779.

Fiori, L., Basso, D., & Costa, P. (2009). Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the “broken and intact cells” and the “shrinking-core” models. *The Journal of Supercritical Fluids*, 48, 131–138.

Goto, M., Roy, B. C., & Hirose, T. (1996). Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 9, 128–133.

Guardo, A., Coussirat, M., Larrayoz, M. A., Recasens, F., & Egusquiza, E. (2004). CFD flow and heat transfer in nonregular packings for fixed bed equipment design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7049-7056.

Guardo, A., Coussirat, M., Recasens, F., Larrayoz, M. A., & Escaler, X. (2006). CFD study on particle-to-fluid heat transfer in fixed bed reactors: Convective heat transfer at low and high pressure. *Chemical Engineering Science*, 61, 4341-4353.

Hinz, T., & Eggers, R. (1996). Determination of porosity and particle size of natural bulk materials using image analysis. *Molecular Nutrition & Food Research*, 40, 116-124.

Hoyer, G. G. (1985). Extraction with supercritical fluids: Why, how, and so what. *Chemtech*, 15, 440-448.

Laguerre, O., Ben Amara, S. Ben, & Flick, D. (2006). Heat transfer between wall and packed bed crossed by low velocity airflow. *Applied Thermal Engineering*, 26, 1951-1960.

Lemmon, E.W., Huber, M.L. & McLinden, M.O., 2007. NIST standard reference database 23: mini-reference fluid thermodynamic and transport properties (REFPROP), version 9.0.

Mauguet, M. C., Montillet, A., & Comiti, J. (2005). Macrostructural characterization of granular activated carbon beds. *Journal of materials science*, 40, 747-755.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*. New York, NY: McGraw-Hill.

Medina, I. (2012). Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids. *Journal of Chromatography A*, 1250, 124-140.

Murias, M. S., del Valle, J. M., & Núñez, G. A. (2017). Mathematical simulation of heat and mass transfer during controlled depressurization of supercritical CO<sub>2</sub> in extraction vessels. *The Journal of Supercritical Fluids*, 122, 43-51.

- Perrut, M., Clavier, J. Y., Poletto, M., & Reverchon, E. (1997). Mathematical modeling of sunflower seed extraction by supercritical CO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 430-435.
- Pirola, I., & Duffey, R. B. (2007). Heat-Transfer Enhancement at Supercritical Pressures. New York, NY: ASME Press.
- Pirola, I., Mokry, S., & Draper, S. (2011). Specifics of thermophysical properties and forced-convective heat transfer at critical and supercritical pressures. *Reviews in Chemical Engineering*, 27, 191-214.
- Reverchon, E. (1997). Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *The Journal of Supercritical Fluids*, 10, 1-37.
- Reverchon, E., & Marrone, C. (2001). Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils. *The Journal of Supercritical Fluids*, 19, 161-175.
- Richter, E. A., del Valle, J. M., & Núñez, G. A. (2015). Thermodynamic properties of CO<sub>2</sub> during controlled decompression of supercritical extraction vessels. *The Journal of Supercritical Fluids*, 98, 102-110.
- Richter, E. A., Murias, M. S., & del Valle, J. M. (2017). Heat transfer and venting rate during controlled decompression of supercritical extraction vessels. *The Journal of Supercritical Fluids*, 120, 275-284.
- Roblee, L. H. S., Baird, R. M., & Tierney, J. W. (1958). Radial porosity variations in packed beds. *AIChE Journal*, 4, 460-464.
- Sahena, F., Zaidul, I. S. M., Jinap, S., Karim, A. A., Abbas, K. A., Norulaini, N. A. N., & Omar, A. K. M. (2009). Application of supercritical CO<sub>2</sub> in lipid extraction—a review. *Journal of Food Engineering*, 95, 240-253.
- Schumann, T. E. W., & Voss, V. (1934). Heat flow through granulated material. *Fuel*,

13, 249–256.

Singh, H., Saini, R. P., & Saini, J. S. (2010). A review on packed bed solar energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1059-1069.

Slimi, K., Ben Nasrallah, S., & Fohr, J. P. (1998). Transient natural convection in a vertical cylinder opened at the extremities and filled with a fluid saturated porous medium: validity of Darcy flow model and thermal boundary layer approximations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41, 1113–1125.

Sovová, H. (1994). Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub> - I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, 49, 409–414.

Stüber, F., Vázquez, A.M., Larrayoz, M.A., Recasens, F., 1996. Supercritical fluid extraction of packed beds: external mass transfer in upflow and downflow operation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 3618–3628.

Temelli, F. (2009). Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 583-590.

Thadani, M.C., & Peebles, F. N. (1966). Variation of local void fraction in randomly packed beds of equal spheres. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 5, 265-268.

Vortmeyer, D., & Schuster, J. (1983). Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. *Chemical Engineering Science*, 38, 1691-1699.

Wakao, N., & Kaguei, S. (1982). *Heat and Mass Transfer in Packed Beds*. New York, NY: Gordon and Breach Science Publishers. Inc.

Wakao, N., Kaguei, S., & Funazkri, T. (1978). Effect of fluid dispersion coefficients particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering*

*Science*, 34, 325–336.

Yagi, S., & Wakao, N. (1959). Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds. *AIChE Journal*, 5, 79-85.

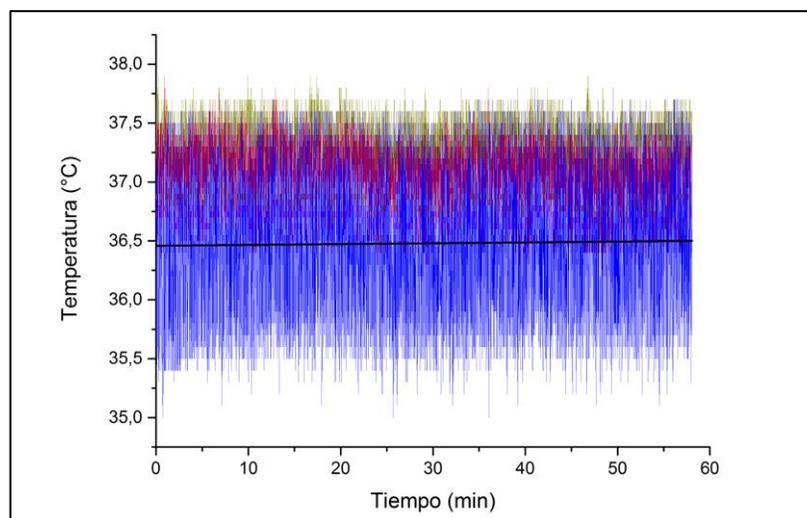
Yoo, J.Y. (2013). The turbulent flows of supercritical fluids with heat transfer. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 45, 495-525.

Zabot, G.L., Moraes, M.N., Petenate, A.J., & Meireles, M.A.A. (2014). Influence of the bed geometry on the kinetics of the extraction of clove bud oil with supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 93, 56–66.

**ANEXOS**

### ANEXO 1: CALIBRACIÓN DE TERMOCUPLAS

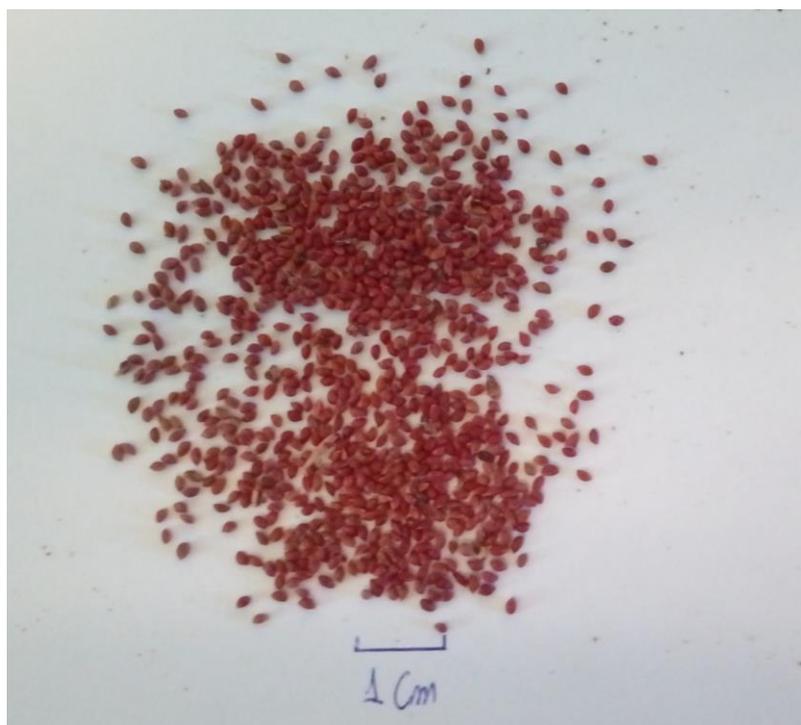
Para comprobar si todas las termocuplas fueron calibradas y leen los mismos valores, se compararon en un baño a temperatura homogénea antes de montar el dispositivo experimental. Todas las termocuplas se sumergieron en un baño de calentamiento a una temperatura que osciló entre 35,5 y 37,5 °C. Estas estaban conectadas al Multicon *data logger* que registraba los datos cada segundo. El resultado de las temperaturas se muestra en la Figura A1-1. En la figura se puede ver que todas las termocuplas tienen el mismo comportamiento y oscilan en el mismo rango de temperatura, siendo la temperatura promedio la más relevante ya que es la que identifica el valor del baño de calentamiento



**Figura A1-1.** Calibración de las cinco termocuplas. Leyenda: (—) temperatura promedio para todas las termocuplas tipo K

## ANEXO 2: PRETRATAMIENTO DE SEMILLAS

Las Figuras A2-1 y A2-2 muestran las semillas utilizadas en este trabajo antes y después del pretratamiento respectivamente. La pelletización se utiliza para generar un sustrato de dimensiones características reguladas y unitarias, y como efecto secundario ayuda al romper la pared vegetal de la semilla y deja más disponible el aceite que ésta contiene.



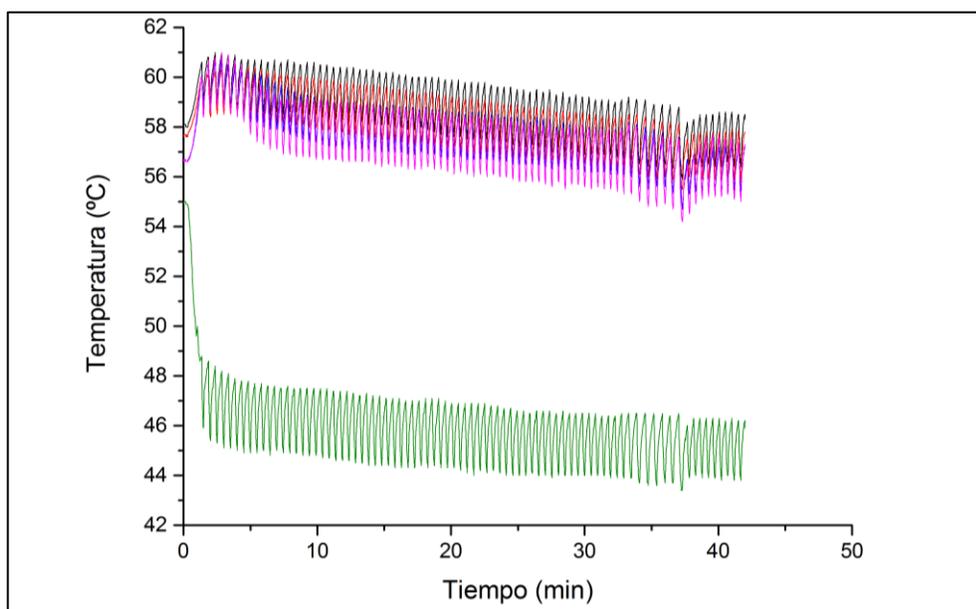
**Figura A2-1.** Semillas de arándano rojo previo al pretratamiento



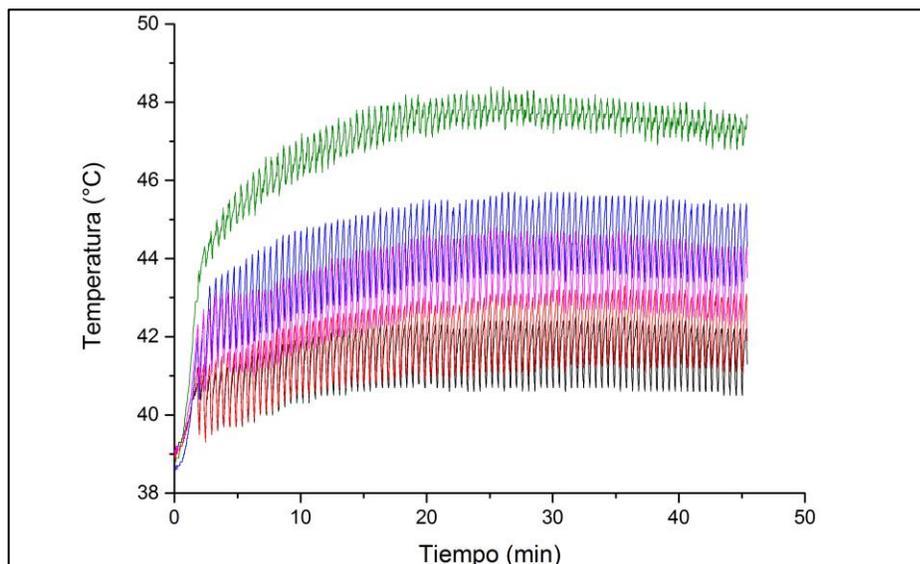
**Figura A2-2.** Pellet de semillas de arándano rojo

### ANEXO 3: TEMPERATURAS ORIGINALES PARA EXPERIENCIAS CON ESFERAS DE VIDRIO

Las Figuras A3-1 y A3-2 muestran los datos tomados por el Multicon *data logger* para extracciones con esferas de vidrio. Debido a la variabilidad de los datos tomados, fue necesario utilizar las medias móviles para el análisis.

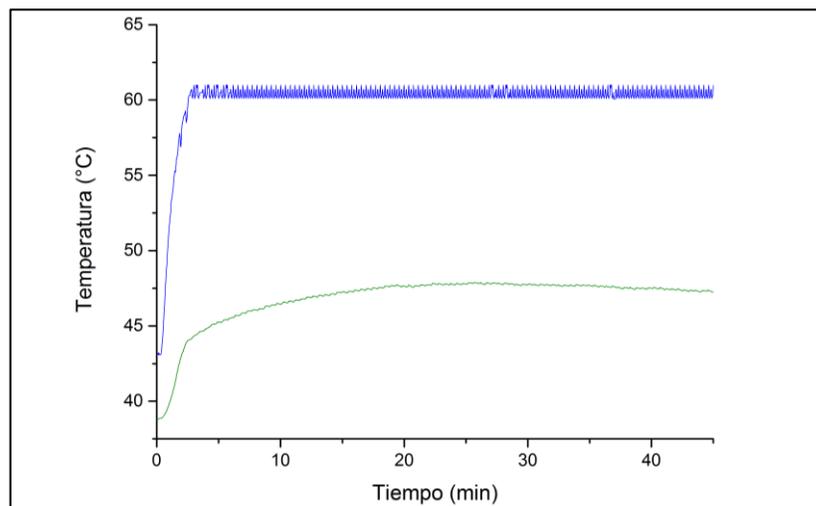


**Figura A3-1.** Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de calentamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 40 °C y chaqueta a 60 °C)

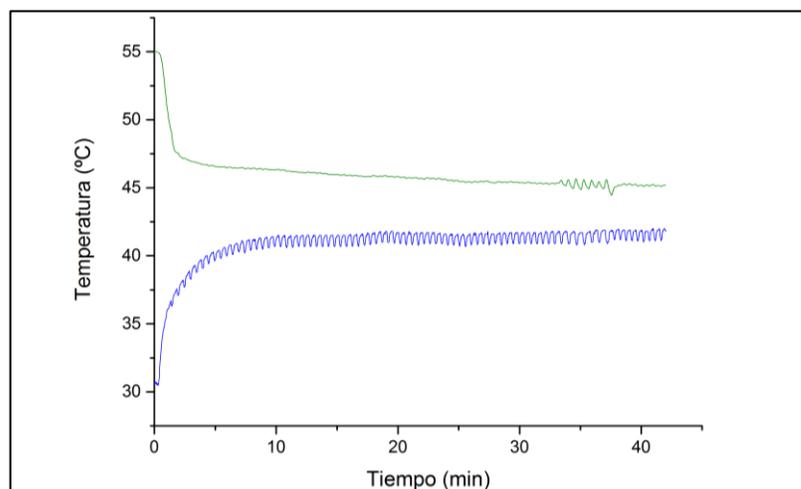


**Figura A3-2.** Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 60 °C y chaqueta a 40 °C)

La Figura A3-3 y A3-4 verifica la temperatura del CO<sub>2</sub> antes y después de la tapa inferior del extractor, donde la temperatura “T8” es previa a la entrada y la temperatura “T5” es la más cercana a la cara interna de la tapa del extractor. Con esto, nos aseguramos de que el CO<sub>2</sub> ingresa a la temperatura elegida en el diseño experimental. Esto nos muestra que la tapa del extractor es el primer punto donde la chaqueta actúa como reservorio de calor y controla la temperatura final de extracción.



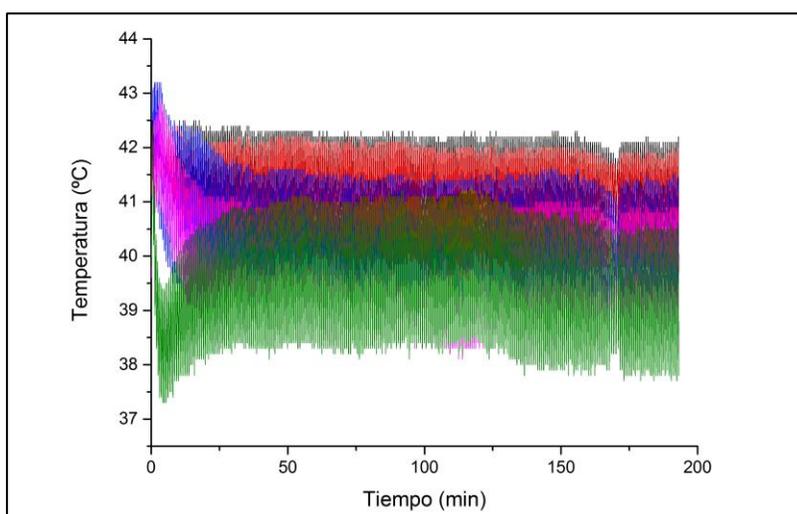
**Figura A3-3.** Temperatura de entrada del CO<sub>2</sub> ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de enfriamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 60 °C y chaqueta a 40 °C). (—) temperatura previa a la tapa (T8); (—) temperatura inmediatamente después de la tapa del extractor (T5)



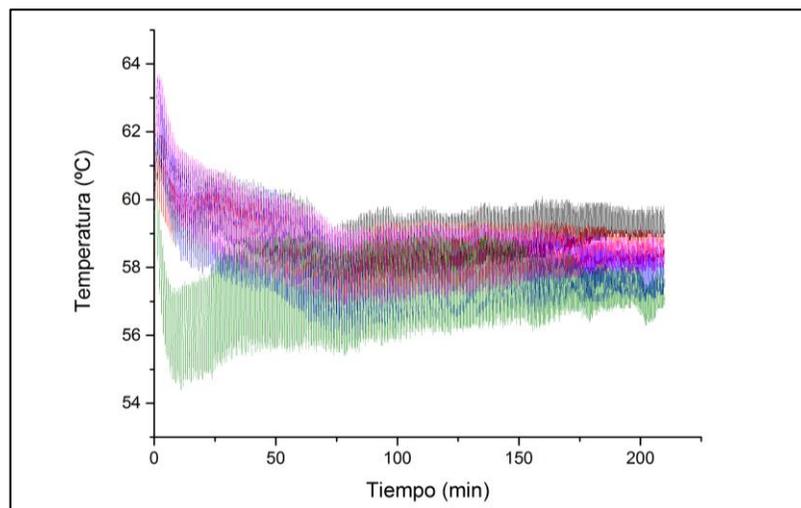
**Figura A3-4.** Temperatura de entrada del CO<sub>2</sub> ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con esferas de vidrio en experiencias de calentamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 40 °C y chaqueta a 60 °C). (—) temperatura previa a la tapa (T8); (—) temperatura inmediatamente después de la tapa del extractor (T5)

#### ANEXO 4: TEMPERATURAS ORIGINALES PARA EXPERIENCIAS CON SEMILLAS PELLETIZADAS

Las Figuras A3-1 y A3-2 muestran los datos tomados por el Multicon *data logger* para extracciones con esferas de vidrio. Debido a la variabilidad de los datos tomados, fue necesario utilizar las medias móviles para el análisis.



**Figura A4-1.** Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con semillas pelletizadas en experiencias de enfriamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 60 °C y chaqueta a 40 °C)



**Figura A4-2.** Datos originales de cambios en la temperatura ( $\pm 0.1$  °C) en función del tiempo, para experimentos con semillas pelletizadas en experiencias de calentamiento (entrada del CO<sub>2</sub> a 40 °C y chaqueta a 60 °C)

## ANEXO 5: PROPIEDADES DEL CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO A LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

**Tabla A5.1** Propiedades físicas del CO<sub>2</sub> supercrítico a las condiciones de operación usadas en éste trabajo

Propiedades físicas	40 °C and 48 MPa	60 °C and 48 MPa
Densidad ( $\rho$ , kg/m <sup>3</sup> × 10 <sup>-3</sup> )	0.985	0.927
Coefficiente expansión térmica ( $\beta$ , K <sup>-1</sup> × 10 <sup>5</sup> )	3.194	3.003
Viscosidad ( $\mu$ , mPa s)	0.115	0.097
Calor específico ( $c_p$ , kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	1.765	1.768
Conductividad térmica ( $k$ , W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0.126	0.113
Numero adimensional de Prandtl* ( $Pr$ , -)	1.613	1.514
Difusividad térmica ( $\alpha$ , m <sup>2</sup> /s × 10 <sup>8</sup> )	7.281	6.913
Difusividad de aceite ( $D_{12}$ , m <sup>2</sup> /s × 10 <sup>9</sup> )	2.514	3.086

**ANEXO 6: COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE CALOR ENTRE LAS  
PARTÍCULAS Y EL CO<sub>2</sub> A LA ENTRADA DEL EXTRACTOR**

**Tabla A6.1** Estimación del coeficiente de transferencia de calor entre las partículas y el CO<sub>2</sub> supercrítico a la entrada del extractor con lecho empacado

Parametro	Esferas de vidrio		Semilla pelletizada	
	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento
$Re$ (-)	5.06	4.27	6.35	6.05
$Gr \times 10^9$ (-)	6.52	5.52	6.52	5.52
$Gr / Re^2 \times 10^8$ (-)	2.54	3.07	1.61	1.51
$Nu_{CF}$ (-)	3.17	3.48	3.46	3.80
$Nu_{CN}$ (-)	2.77	2.37	2.77	2.37
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	220	211	173	171