

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

**ESCUELA TECNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE
TELECOMUNICACIÓN**

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA



**SEPARACIÓN DE AROMAS EN ETAPAS DEL PROCESADO DE
ZUMOS DE FRUTAS Y BEBIDAS**

Memoria de tesis para optar al grado de Doctor

Directoras de Tesis:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Dra. Ane Miren Urtiaga Mendía

Presentada por la Ingeniera Química:

Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2008

BLOQUE II

Aplicación de Tecnologías de Separación para la Obtención de Bebidas Parcialmente Desalcoholizadas

Capítulo 6.

Desalcoholización Parcial. Destilación Osmótica

*“Si seguimos haciendo lo que estamos haciendo, seguiremos consiguiendo lo que estamos
consiguiendo”*

Stephen Covey, escritor estadounidense (1932)

El vino es uno de las bebidas alcohólicas más consumidas mundialmente y uno de los productos más característicos e importantes en España y en general en la cuenca mediterránea (Belitz & Grosch, 1987; Doering, 2004). Además, el vino es una de las bebidas alcohólicas más complejas que existe y es en su aroma en donde reside parte de esta complejidad (Ortega, 2001). La industria vinícola realiza grandes esfuerzos para optimizar la producción de ciertos aromas considerados como “deseables” (por ejemplo con toques a cereza, a chocolate, a vainilla, etc.) y minimizar la producción de aquellos “no deseables”, algunos de los cuales se presentan a continuación tal y como se conocen con sus términos en inglés: “wet dog”, “plastic”, “rotten egg”, etc. (López et al., 2007). En este sentido, el contenido en alcohol afecta de manera muy importante a la calidad de las cualidades sensoriales del vino ya que influye sobre la acidez, astrigencia y volatilidad de los compuestos aromáticos (Mermelstein, 2000). El grado de madurez de la uva da lugar a un contenido de azúcar que influye sobre el grado de fermentación y de alcohol que se alcanza. El ajuste del contenido de etanol entre un 1-2 % v/v suele ser una práctica habitual en la industria del vino. Además, actualmente se ve incrementada la demanda de bebidas con un contenido alcohólico reducido o nulo (Pickering, 2000) debido a una serie de factores sociológicos tales como motivos de seguridad vial y/o de salud, como por ejemplo la cerveza y en menor medida el vino. Todo esto ha hecho, que en los últimos años, los productores de bebidas alcohólicas busquen soluciones para reducir el contenido en etanol de sus productos.

1. Tecnologías de separación. Estudio de antecedentes

Las diferentes prácticas enológicas modernas, como es el caso de la desalcoholización de vinos a presión y temperatura reducida, modifican estas propiedades aromáticas de forma muy acusada, haciendo que el producto no sea aceptable sensorialmente (Ortega, 2001).

El método más habitual empleado para llevar a cabo la desalcoholización es la evaporación. Cuando la desalcoholización se lleva a cabo mediante esta tecnología se produce la pérdida de parte de los componentes aromáticos. En ciertos trabajos (Carbonell, 1992) se ha trabajado sobre la recuperación de los aromas aplicando rectificación en columna, sin embargo, esta tecnología supone un alto coste energético y, como se ha visto para el caso de la producción de zumos concentrados, puede dañar la calidad aromática.

En la Tabla 6.1. se ha recogido una recopilación bibliográfica sobre los estudios y patentes encontrados en la bibliografía acerca de tecnologías de desalcoholización aplicada a diferentes tipos de bebidas.

Algunos de los métodos para producir vinos con contenido de alcohol reducido o ajustado más empleados por los productores de vino, sobre todo en los Estados Unidos, han sido la Spinning Cone Column (SSC) (Makarytchev et al., 2004; Sykes et al, 1992) y la Osmosis Inversa (OI) (Bui et al., 1986; Chinaud et al., 1991; Girard et al., 1991 y 1994; Pickering, 2000).

Tabla 6.1. Literatura sobre tecnologías de desalcoholización aplicadas a diferentes bebidas fermentadas.

Referencia	Bebida	Tecnología
Bui et al. 1986	Vino	Osmosis inversa
Salvador, 1988	Vino	Evaporación relámpago Rectificación en columna
Girard & Cuenat, 1990	Vino y sidra	Osmosis inversa
Alcaina, 1991	Vino	Pervaporación
Anglerot, 1991	Cerveza y concentrados de aroma de cerveza	Adsorción en zeolitas, desorción térmica combinada con destilación
Chinaud et al., 1991	Vino	Ósmosis inversa
Melero, 1991	Mosto fermentado de forma controlada	Rectificación en columna
Lee et al., 1991	Vino	Pervaporación
Sykes et al., 1992	—	Spinning Cone Column
Friedrich, 1993	Vino	Osmosis inversa
Zander & Heuser, 1993	Cerveza	Evaporación
Girard et al., 1994	Vino, cerveza y sidra	Osmosis inversa
Morell, 1995	Vino	Pervaporación
Antonelli et al., 1996	Vino rojo y blanco	Extracción mediante nieve de CO ₂
Karlsson & Trägårdh, 1996	Bebidas alcohólicas	Pervaporación
Michaels et al., 1996	Bebidas fermentadas	Pertracción evaporativa (o destilación osmótica)
Hogan et al., 1998	Bebidas con alcohol	Destilación osmótica
Gómez-Plaza et al., 1999	Vino	Destilación a vacío (sistema industrial)
Harders & Sykes, 1999	Procesado de alimentos y bebidas	Spinning Cone Column y otras configuraciones de columnas de destilación
Iborra, 2000	Sidra	Pervaporación
Pickering, 2000	Vino	Procesos térmicos: destilación a vacío o a presión atmosférica, evaporación, concentración por congelación Procesos basados en membranas: diálisis y ósmosis inversa Adsorción sobre resinas o silica gel Extracción con disolventes orgánicos o fluidos supercríticos
Zufall & Wackerbauer, 2000a	Cerveza	Diálisis
Zufall & Wackerbauer, 2000b	Cerveza	Evaporación
Ortega, 2001	Vino	Desalcoholización a presión y temperatura reducidas
Pilipovic & Riverol, 2005	Bebidas alcohólicas	Osmosis inversa
Lawson, 2006	Vino	Spinnig Cone column, evaporación, Osmosis inversa
Takács et al., 2007	Vino	Pervaporación

La tecnología de SCC consiste en una columna de contacto líquido-gas, es decir, una columna de destilación, pero que emplea la fuerza centrífuga para mejorar el proceso (Mermelstein, 2000). Se hace pasar vapor de agua a baja presión que extrae los componentes volátiles que son condensados y recogidos a la salida de la columna. En el caso de la desalcoholización del vino mediante SCC, los aromas se retiran en una primera etapa a una temperatura de 26-28°C y en una segunda etapa a mayor temperatura (33-35°C) se retira el etanol. Los aromas son añadidos posteriormente al producto desalcoholizado. Este proceso resulta largo y caro. La OI tiene el problema de que no sólo es el etanol el que pasa a través de la membrana, sino también el agua, lo que hace necesaria un posterior ajuste del contenido de agua para diluir el vino desalcoholizado. Además, se requieren unas presiones de operación muy altas que hacen que se encarezca el proceso. En la Tabla 6.1. también se observa una importante contribución al estudio de la Pervaporación (PV) aplicada a la desalcoholización de bebidas alcohólicas. Los resultados del análisis sensorial al aplicar algunas de estas tecnologías, como la destilación a vacío y la OI a la desalcoholización del vino, han encontrado que estas tecnologías reducen considerablemente el contenido en aromas “afrutados” (Fischer et al. 1996). La tecnología basada en membranas conocida como Destilación Osmótica (DO) se ha presentado como novedosa y muy prometedora para reducir el contenido en alcohol de bebidas sin apenas alterar sus propiedades organolépticas (Hogan et al., 1993; Michaels et al., 1998).

1.1. Destilación Osmótica

La DO se denomina también “destilación con membranas isoterma” o “pertracción evaporativa”. Es un proceso de separación basado en membranas en el que una fase líquida, generalmente una disolución acuosa, que contiene uno o más compuestos volátiles se pone en contacto por una de las superficies de la membrana microporosa cuyos poros no son mojados por el líquido y en la superficie opuesta se pone en contacto

un segundo líquido que tampoco moja la membrana, también normalmente una disolución acuosa. En esta segunda fase, los compuestos volátiles son solubles. De esta forma, la membrana actúa como un espacio de vapor a través del cual cualquier componente volátil puede migrar mediante convección o difusión. La fuerza impulsora del transporte es la diferencia de presión de vapor de los componentes entre las dos fases líquidas. Su principal ventaja reside en su capacidad de concentrar solutos a altos niveles a bajas temperaturas y presiones, con mínimo daño térmico o mecánico y mínimas pérdidas de dichos solutos (Hogan et al., 1998).

En la actualidad, la aplicación de esta tecnología más minuciosamente evaluada y que está próxima a ser comercializada ha sido la concentración de zumos de frutas y verduras (Alves & Coelho, 2006; Cassano et al., 2004). El objetivo en este proceso es la eliminación de agua de la alimentación. Para ello se emplea una disolución salina en el otro lado de la membrana. En general, las disoluciones que se desean concentrar contienen bajas concentraciones de solutos no volátiles de medio a alto peso molecular (azúcares, polisacáridos, sales de ácidos carboxílicos, proteínas, etc.) que tienen baja actividad osmótica y por tanto la presión de vapor del agua en estas disoluciones es muy próxima a la del agua pura. Por tanto, si la disolución que actúa como receptora contiene una alta concentración de solutos no volátiles de alta actividad osmótica, la presión de vapor del agua será baja. Esto favorece una rápida transferencia de vapor de agua a través de la membrana.

Una de las ventajas más importantes es que esta tecnología permite conseguir la concentración de los zumos mediante eliminación selectiva del agua minimizando la pérdida de los aromas o fragancias presentes (Drioli et al., 2006). Si la concentración se lleva a cabo a baja temperatura, la presión de vapor de estos componentes (relativas a la del agua) se reduce sustancialmente, siendo así baja la fuerza impulsora para su transporte transmembrana. Además, las solubilidades de los compuestos lipofílicos es mucho menor en disoluciones salinas concentradas que en agua pura y por tanto la volatilidad de los aromas en la salmuera es mucho más alta que en la alimentación. Adicionalmente, los

pesos moleculares de estos compuestos son mucho mayores que los del agua y por tanto su permeabilidad a través de la membrana es mucho más lenta. El resultado final es que las pérdidas aromáticas de la alimentación son insignificantes.

Existe una planta piloto para esta aplicación localizada en Mildura y en Melbourne, Australia. Las instalaciones de Melbourne consisten en una planta híbrida con unas etapas de pretratamiento de ultrafiltración y ósmosis inversa y una sección de destilación osmótica formada por dos módulos de membranas Liqui-Cel de 19.2 m² y una sola etapa de evaporación de la salmuera. Ésta planta piloto ha sido diseñada por Zenon Environmental (Burlington, Ont.).

Otra aplicación potencialmente importante de la destilación osmótica es la separación selectiva de un soluto volátil de una disolución acuosa. Aquí, el soluto de interés es evaporado de la alimentación, transportado por difusión a través de los poros de la membrana y condensado en el líquido del otro lado de la membrana. El líquido que sirve como fase extractante es habitualmente agua pura o una disolución que contiene una concentración mínima del soluto a ser transferido. Tal y como se ha mencionado previamente, la aplicación más importante de esta tecnología que está siendo evaluada es la eliminación de etanol de bebidas fermentadas como el vino y la cerveza (Hogan et al., 1993; Michaels et al., 1998). Esta tecnología reduce el grado de etanol con una pérdida mínima de aromas o fragancias debido a: i) el etanol es el componente más volátil del vino y la especie que más rápidamente difunde a través de la membrana; ii) la presión de vapor de los aromas es baja y por tanto su flujo también lo es, y iii) las solubilidades de los compuestos aromáticos en disoluciones agua/etanol son mucho mayores que en agua pura.

1.2. Objetivo

Como se ha indicado anteriormente en esta sección, se está llevando a cabo un importante esfuerzo investigador para buscar alternativas que permitan reducir el contenido en alcohol de las bebidas fermentadas mediante tecnologías que empleen temperaturas suaves para evitar la degradación y/o pérdida de los aromas.

Del estudio de antecedentes mostrado en el apartado 1 se ha determinado que la tecnología de Destilación Osmótica presenta notables ventajas para ser aplicada a la reducción del contenido de etanol de bebidas alcohólicas.

Durante la estancia breve llevada a cabo en el *Institut National de la Recherche Agronomique, INRA/AgroParisTech* (Thiverval-Grignon, Francia) se procedió a estudiar la aplicabilidad de la tecnología de Destilación Osmótica (DO) para llevar a acabo la desalcoholización parcial del vino, con el objetivo de no alterar sus propiedades organolépticas características.

Un módulo de fibras huecas comercial de membranas microporosas de polipropileno ha sido el empleado para llevar a cabo este estudio. En este caso se analiza el efecto de la reducción del contenido en alcohol sobre la pérdida de aromas empleando una disolución de alimentación de vino modelo. Se ha desarrollado un modelo matemático que describe tanto el transporte de etanol como el de aromas a través de la membrana. El modelo se ha validado con una disolución de vino real que ha sido sometida a una evaluación sensorial.

A continuación se procederá a presentar los resultados obtenidos durante dicho análisis.

2. Trabajo experimental

Los experimentos de desalcoholización de vino se llevaron a cabo empleando una disolución modelo. La composición de la disolución modelo se seleccionó en base a su aparición real en vinos (Flanzy, 1998) y fue confirmada por expertos enólogos. La disolución empleada como agente de extracción ha sido agua destilada.

2.1. Equipo experimental

El equipo experimental empleado durante los experimentos se muestra de forma esquemática en la Figura 6.1. El equipo experimental está compuesto por un módulo o contactor de membranas de fibras huecas de polipropileno (PP) (Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5 in. x 8 in., 1.4 m², Celgard).

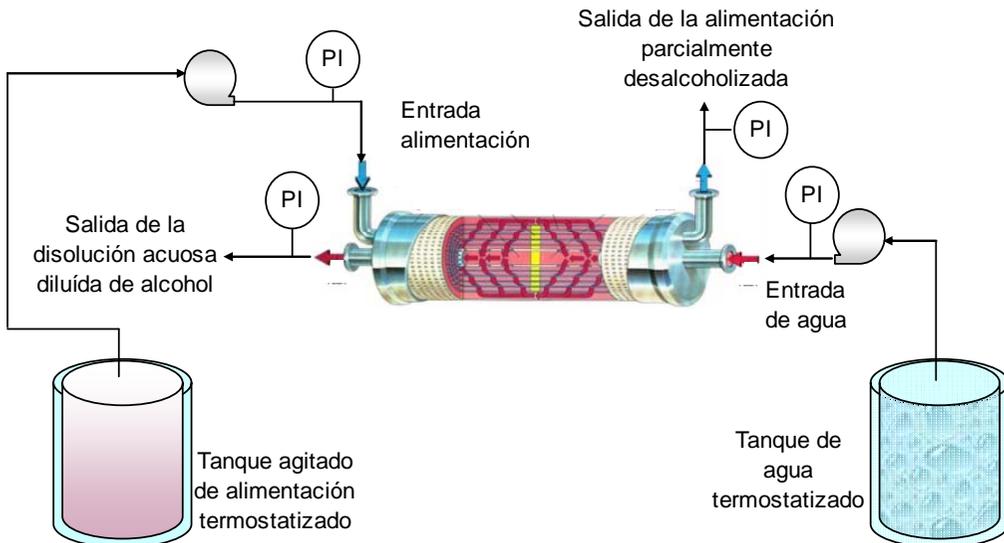


Figura 6.1. Diagrama del equipo experimental de Destilación Osmótica con contactor de membranas Liqui-Cel®.

Durante los experimentos las disoluciones de alimentación y de agente de extracción se mantuvieron en sendos tanques encamisados. A través de las camisas de los tanques se hacía pasar un fluido (agua) a 25°C para mantener constante la temperatura de operación de ambas disoluciones durante los experimentos. Se trabajó haciendo circular la alimentación a través de la carcasa y el agente extractante a través de las fibras, sin que ninguna de las dos disoluciones fueran recirculadas a los tanques. Se mantuvieron las presiones de entrada y salida del módulo aproximadamente constantes a 0.40 y 0.35 bar para la alimentación y en 0.55 y 0.50 bar para el caso de la disolución extractante. La sobrepresión en el lado del extractante evita que la alimentación pase a través de la membrana.

Se tomaron muestras de alimentación y extractante a la salida del módulo periódicamente. Para proceder a los análisis de la concentración de etanol se tomaban 5 mL y para los análisis de compuestos aromáticos se muestreaban 25 mL de la fase extractante y 20 mL de la alimentación.

2.2. Equipo y métodos de análisis

En este apartado se procederá a describir los sistemas y métodos de análisis utilizados para medir las concentraciones de etanol y aromas presentes en las disoluciones alimentación y extractante durante los experimentos y también el método empleado para obtener los valores de coeficientes de partición o volatilidad de los aromas. Por último se indicará como se ha procedido a llevar a cabo el análisis sensorial practicado a la disolución de vino real.

El contenido de etanol se determinó mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (high performance liquid chromatography, HPLC) con fase móvil. Los aromas se midieron con cromatografía de gases con detector de espectrómetro de masas acoplado (MS-GC). Los aromas fueron aislados mediante microextracción en fase sólida (SPME) en

espacio de cabeza. Puesto que en la fibra de SPME se pueden dar lugar a efectos de competencia de adsorción entre el etanol y los aromas, el contenido de etanol debe ser ajustado a un 5% v/v antes de proceder al análisis de aromas. Esto implica que el contenido en etanol debe ser conocido previamente y por tanto se analiza primero.

2.2.1. Análisis de etanol

Las muestras tanto de la fase alimentación como extractante se diluyen en un factor 1:10 añadiendo agua ultrapura mili-Q. El volumen de muestra inyectado al equipo de HPLC (P680 HPLCPump, Dionex) es de 20 μL . Este equipo está acoplado a un detector de refractometría (410 Differential Refractometer, WatersTM) y se encuentra equipado con una columna de intercambio iónico AMINEX HPX-87H, de Bio-Rad (300 mm \times 7.8 mm). El análisis se llevó a cabo en condiciones isotermas a 35°C de temperatura. La fase móvil empleada fue ácido sulfúrico 0.01N circulando a 0.6 mL min^{-1} . Como patrón interno se empleó ácido propiónico. Las áreas de los picos se midieron mediante el empleo del software de integración Chromeleon. Se hicieron tres repeticiones de cada muestra en viales diferentes.

2.2.2. Análisis de aromas

Una vez determinado el contenido de etanol, para analizar la concentración de aromas se procede a homogeneizar la concentración de etanol en cada muestra al 5% v/v como se indicó previamente. Para el caso de la disolución de alimentación, se diluye el contenido de etanol mediante el empleo de una disolución de ácido tartárico con una concentración de 10 g L^{-1} y posteriormente se ajustó el pH a 3.5 con una disolución de hidróxido sódico (NaOH) 2.5N. Para la disolución de la fase de extracción, el contenido en etanol se ajusta añadiendo etanol absoluto. A los viales de cromatografía (de 10 mL de capacidad) se les añade 1.00 \pm 0.01g de cloruro sódico (NaCl). Se toman 5 mL de cada disolución ya ajustada

en etanol que son introducidos en viales preparados con la sal. Para completar la preparación de las muestras se añaden 10 μL de una disolución de patrón interno de octanol y undecanoato de etilo a cada vial. Los viales se almacenan a 4°C hasta que se procede a su análisis.

Tabla 6.2. Parámetros característicos del método de extracción sobre la fibra de SPME y el método analítico de GC-MS para los componentes aromáticos para las fases alimentación y extracción.

		Parámetro	Valor
Método de extracción SPME		Temperatura de incubación (°C)	40
		Tiempo de extracción (min)	20
		Tiempo de desorción (min)	1
Método de análisis GC-MS	 inyector	Modo de inyección	Splitless
		Temperatura (°C)	250
		Gas portador	He
		Tipo de control de flujo	Flujo constante
		Flujo (mL min^{-1})	1.3
	Horno	Temperatura inicial (°C)	50
		Tiempo mantenida la Temp. inicial (min)	1
		Calentamiento hasta una temperatura (°C) (rampa 1)	190
		Velocidad de calentamiento rampa 1 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	10
		Temperatura final (°C) (rampa 2)	230
		Tiempo mantenida la Temp.final (min)	1
		Velocidad de calentamiento rampa 2 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	20.0
	Detector	Temperatura (°C)	280

El equipo empleado para la determinación de los aromas es un cromatógrafo de gases HP 6890 de Agilent con un detector de espectrometría de masas acoplado MSD 5973 también de la casa Agilent. Se instaló una columna capilar HP-INNOWAX, Agilent ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\mu\text{m}$). La extracción de los aromas presentes en el espacio de cabeza del vial se

hizo mediante el empleo de una fibra de SPME de polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 μ m de Supelco. Para realizar esta extracción, la fibra se insertó en un muestreador automático CombiPal, CTC Analytics. Para la extracción de los aromas se procede a someter a la muestra a un período de incubación, adsorción y posterior desorción. Una vez que los aromas son desorbidos de la fibra de SPME éstos son inyectados en el puerto de inyección del GC. El método empleado para la extracción y empleado en el MS- GC para analizar los compuestos aromáticos se detalla en la Tabla 6.2.

2.2.3. Determinación de los coeficientes de reparto líquido-vapor

Puesto que en el sistema a estudiar se produce un equilibrio líquido-vapor, es necesario conocer cual es el equilibrio de reparto de los compuestos entre las fases líquida y vapor, para después poder modelar el sistema. Los coeficientes de reparto de la mezcla se determinan aplicando el método phase ratio variation, PRV, que resulta un método fiable de determinación de los valores de reparto L-V para las mezclas de agua/etanol de la alimentación y para el agua en la fase de extracción (Athes et al., 2004). Se analizaron los coeficientes de reparto para disoluciones de la mezcla de aromas en agua pura y en una mezcla etanol/agua al 13 %v/v de etanol como disolvente. Para ello se prepararon 4 viales de 22.4 mL con un volumen de disolución en fase líquida variable de 0.05; 0.20; 0.50 y 2.00 mL en cada uno y por duplicado y se almacenaron a 25°C durante 8 horas hasta que se alcanzó el equilibrio L-V. Una vez alcanzado el equilibrio, se tomaron 2 mL del espacio de cabeza de los viales y se inyectaron a una columna INNOWAX (30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) instalada en un equipo de cromatografía de gases (HP 6890) acoplado a un detector de ionización de llama (FID). El método de análisis se recoge en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Parámetros característicos del método analítico de GC-FID para la determinación de los coeficientes de reparto L-V de los aromas en agua y mezclas agua/etanol al 13% v/v mediante el método PRV.

	Parámetro	Valor
Inyector	Modo de inyección	Splitless
	Velocidad de inyección ($\mu\text{L s}^{-1}$)	100
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	250
	Gas portador	He
	Tipo de control de flujo	Flujo constante
	Flujo (mL min^{-1})	8
Horno	Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	50
	Tiempo mantenida la Temp. inicial (min)	1
	Calentamiento hasta una temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (rampa 1)	190
	Velocidad de calentamiento rampa 1 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	10
	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$) (rampa 2)	230
	Tiempo mantenida la Temp. final (min)	1
	Velocidad de calentamiento rampa 2 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)	20.0
Detector	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	300
	Gas makeup	N_2/Aire
	Flujo de N_2 (mL min^{-1})	35
	Flujo de aire (mL min^{-1})	350
	Flujo de H_2 (mL min^{-1})	30

2.2.4. Procedimiento de análisis sensorial

Para proceder al análisis sensorial se empleó un panel de 31 jueces carentes de entrenamiento previo. Se aplicó un método de discriminación (tipo prueba triangular) para detectar la existencia de diferencias de sabor perceptibles entre una muestra de vino

control o blanco de la variedad de uva Merlot al 13.35 %v/v de contenido de etanol y la muestra de vino parcialmente desalcoholizado mediante la tecnología de DO hasta un 11.3 %v/v de etanol.

Este ensayo de discriminación se describe a continuación. Se presentan tres muestras simultáneamente en tres vasos a temperatura ambiente a cada juez. De las tres muestras, dos son idénticas. Para limpiar el paladar entre muestras se les facilita a los jueces galletas sin sal y agua a temperatura ambiente. Se pide detectar la muestra diferente de las tres probadas y se determina el número de respuestas correctas dadas por el panel de jueces. De acuerdo a la metodología establecida por la norma ISO, DP 4120 (ISO, Sensory analysis, 1983) para un panel de 31 jueces, se determina que la diferencia entre las muestras es significativo, es decir, los jueces diferenciaron adecuadamente la muestra diferente, si el número de respuestas correctas es superior a 16, lo que supone que estadísticamente hay una probabilidad de error menor del 5%, $p < 0.05$.

3. Resultados

Para estudiar la viabilidad de la aplicación de la DO a la reducción parcial (2% v/v) del contenido de etanol en el vino, inicialmente, se emplearon disoluciones de alimentación sintéticas para llevar a cabo los experimentos y desarrollar el modelo matemático. Un último experimento de desalcoholización parcial mediante DO con vino real fue realizado con la finalidad de llevar a cabo la validación del modelo y un análisis sensorial que indicara la viabilidad de la operación. Se llevó a cabo el estudio de la influencia de los caudales de circulación de las disoluciones tanto de alimentación como de extractante tal y como se muestra en la Tabla 6.4. y de la variación de la concentración de etanol, Tabla 6.5.

Las concentraciones de las disoluciones empleadas como alimentación se muestran en la Tabla 6.5. Las disoluciones modelo se prepararon empleando una disolución de ácido tartárico al 1 % w/w, consiguiendo un pH de 3.5 mediante ajuste con hidróxido sódico 2.5N. De las diferentes referencias de concentraciones de aromas presentes en vinos encontradas, se seleccionó la que presentaba unos valores de concentración más altos (Francis & Newton, 2005) para asegurar que las moléculas de aroma fueran detectadas de forma significativa durante la etapa de análisis. La variación de las concentraciones en los aromas se debe al error cometido al preparar grandes volúmenes de alimentación.

Tabla 6.4. Condiciones de operación de caudal.

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Vino real
Caudal de vino, $Q_f \times 10^6 (\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	5.5	5.4	5.6	5.4	1.7	5.8
Caudal de agua, $Q_s \times 10^6 (\text{m}^3 \text{s}^{-1})$	8.7	8.8	9.6	7.6	5.0	8.1
Relación de caudales $\frac{Q_f}{Q_s}$	0.63	0.62	0.58	0.72	0.33	0.71
Re_f	5.18	5.24	5.75	4.54	3.00	5.80
Re_s	0.156	0.155	0.160	0.156	0.048	0.156

Tabla 6.5. Composición de la alimentación en los experimentos 1-5 y en el caso con vino real.

Componente		Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Vino real
Etanol (%v/v)		13.02±0.12	10.78±0.09	13.32±0.26	12.88±0.05	13.39±0.35	13.35±0.28
Compuestos aromáticos alimentación $C_f \times 10^3$ (g kg ⁻¹)	Acetato de etilo	-	-	28.0±1.9	53.8±1.9	53.1±0.4	27.2±0.6
	Isoamil acetato	-	-	2.1±0.1	4.3±0.1	4.9±0.1	0.36±0.02
	Isoamil alcohol	-	-	398.8±9.1	390.8±9.1	348.2±2.2	162.2±2.5
	Hexanoato de etilo	-	-	0.52±0.02	0.68±0.02	0.58±0.01	0.11±0.01
	Octanoato de etilo	-	-	0.28±0.02	0.35±0.02	0.26±0.01	0.12±0.02
	Linalol	-	-	1.06±0.03	1.15±0.02	1.01±0.03	0.069±0.003
	2-feniletil acetate	-	-	0.55±0.05	0.96±0.05	1.05±0.02	0.038±0.002
	2-feniletanol	-	-	17.6±0.6	23.3±0.5	20.4±0.6	28.8±0.4

3.1. Resultados del método PRV

Los coeficientes de reparto entre el aire y el agua (extractante) y el aire, H_s^i , y la mezcla agua/etanol (alimentación), H_f^i , se determinaron experimentalmente mediante el método PRV que se ha explicado anteriormente. Para calcular los valores de ambos parámetro a partir de los valores de áreas de picos obtenidos en el análisis de GC se emplea la siguiente ecuación desarrollada por Ettre & Kolb (1993):

$$\frac{I}{A^i} = m \frac{I}{H^i} + m \frac{V_{gas}}{V_{liq}} \quad (\text{Ecuación 7.1})$$

Donde A^i es el área detectada para cada componente i en el GC-FID, V_{gas} es el volumen de gas y V_{liq} el volumen de líquido que están contenidos en el vial, y m es una constante. Representando los valores de I/A^i frente a V_{gas}/V_{liq} se pueden obtener los valores de los coeficientes de reparto de la pendiente y la ordenada en el origen. Los resultados de los análisis de GC-FID se representan para el agua y para el agua/etanol al 13 %v/v en las Figuras 6.2. y 6.3.

Las propiedades fisico-químicas de los compuestos aromáticos y los resultados de los valores para los valores de coeficientes de reparto en las fases alimentación y extractante calculados mediante el método PRV se recogen en la Tabla 6.6.

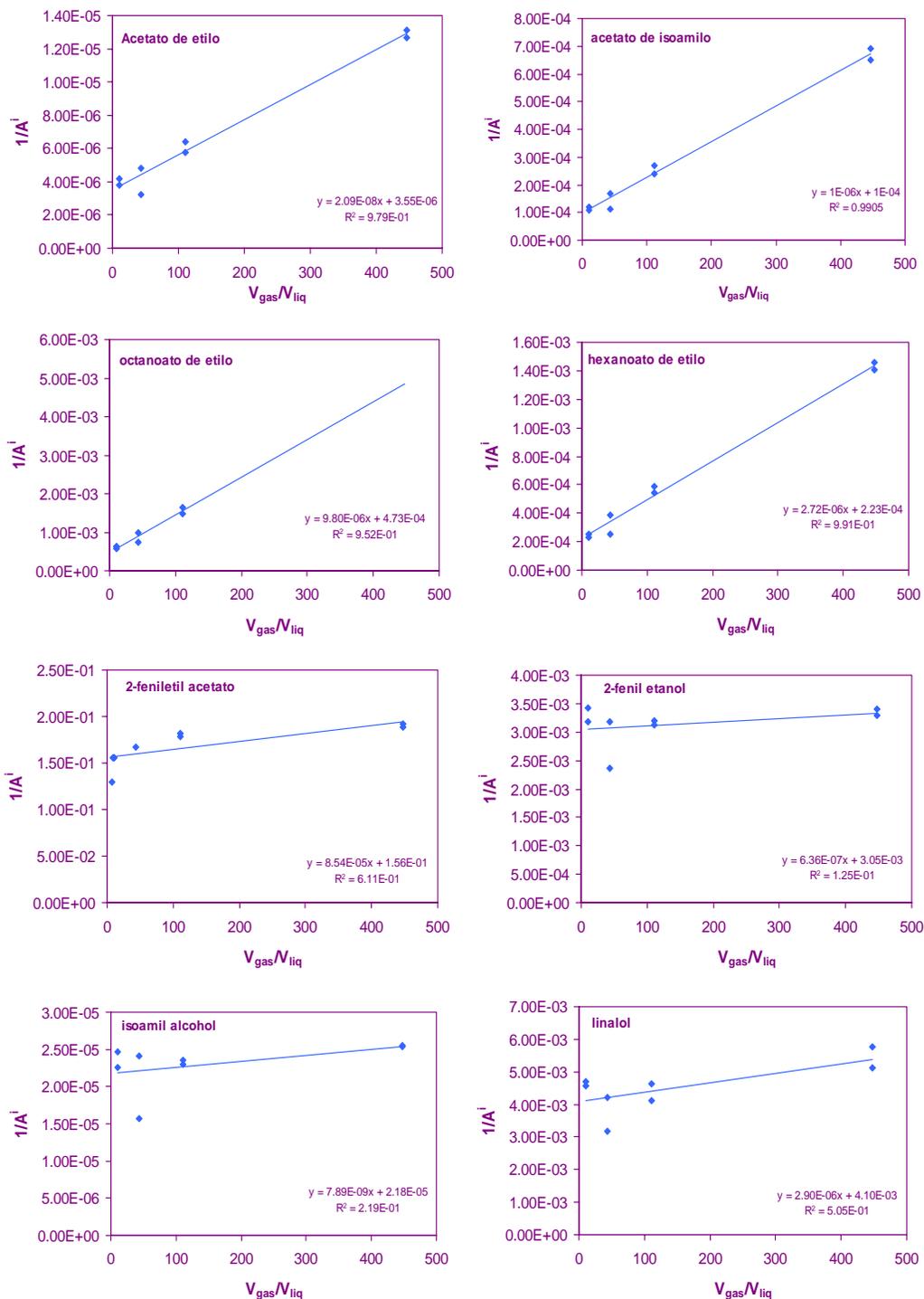


Figura 6.2. Resultados de $1/A^i$ frente a V_{gas}/V_{liq} para el análisis de PRV para la disolución de agua pura.

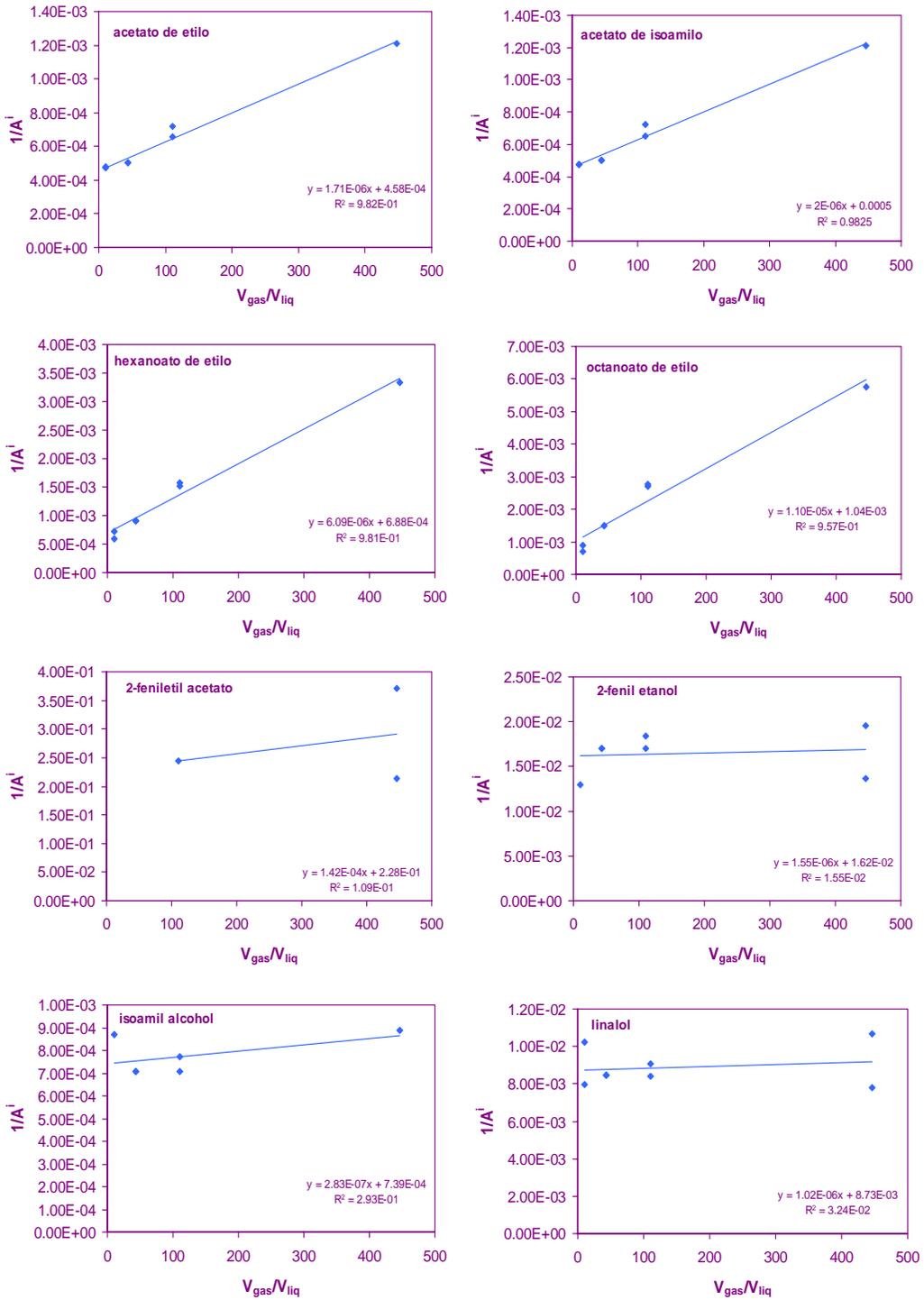


Figura 6.3. Resultados de $1/A^i$ frente a V_{gas}/V_{liq} para el análisis de PRV para la disolución de agua/etanol al 13% v/v de etanol

Tabla 6.6. Propiedades físico-químicas de los aromas. H_a^i es el coeficiente de partición fase extractante (agua)/aire y H_f^i es el coeficiente de reparto alimentación (vino)/aire.

Compuesto aromático	Número CAS	M^i Peso molecular (g mol ⁻¹)	ρ^i Densidad (kg m ⁻³)	Log Kow ^{ab} a 25 °C	H_f^i (Pa m ³ mol ⁻¹) a 25 °C	H_a^i (Pa m ³ mol ⁻¹) a 25 °C	Solubilidad en agua ^c (mg L ⁻¹) a 25 °C
Acetato de etilo	141-78-6	88.10	902	0.86	14.60	9.25	29930
Acetato de isoamilo	123-92-2	130.18	870	2.26	32.55	20.35	1070
Isoamil alcohol	123-51-3	88.14	800	1.26	0.90	0.41	41.580
Hexanoato de etilo	123-66-0	144.21	869	2.83	30.24	21.94	308.7
Octanoato de etilo	106-32-1	172.26	868	3.81	51.36	26.28	33.39
Linalol	78-70-6	154.25	861	3.38	1.61	0.37	683.7
2-feniletil acetato	103-45-7	164.20	1030	1.49	1.24	1.09	710.8
2-feniletanol	60-12-8	122.16	1020	1.57	0.52	0.24	21990

3.2. Resultados para el etanol

Los resultados de la evolución con el tiempo de la concentración de etanol en las fases alimentación y extractante para los Experimentos 1-5 descritos anteriormente se recogen en la Figura 6.4.

En la Figura 6.5. se muestran los valores experimentales de flujo parcial de etanol y de porcentaje de reducción del contenido de etanol en la fase de alimentación para cada experimento (incluido el caso de vino real).

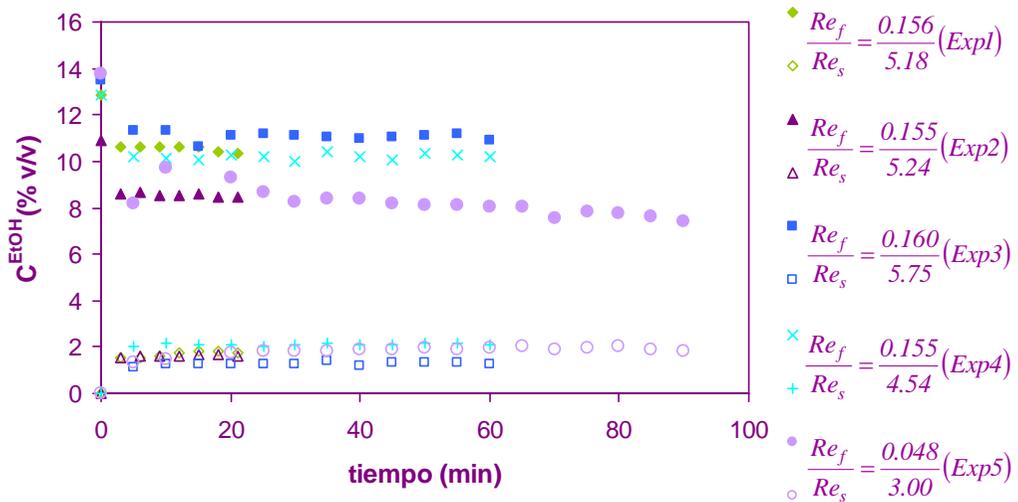


Figura 6.4. Resultados de la evolución con el tiempo de la concentración de etanol en las fases alimentación (f) y extractante (s) para los experimentos 1 a 5.

En los Experimentos 1 y 2 la disolución de alimentación se preparó sin añadir la fracción aromática. El contenido de etanol se modificó (aproximadamente 13 y 10 % v/v, respectivamente para cada experimento) manteniendo constante las condiciones fluidodinámicas de ambas fases alimentación y extractante. En ambos casos el % v/v de reducción del contenido de etanol es similar, indicando, que el sistema es independiente de la concentración inicial de etanol en la alimentación en el rango de concentraciones

estudiado cuando no se modifican las condiciones de caudal de circulación para ambas fases.

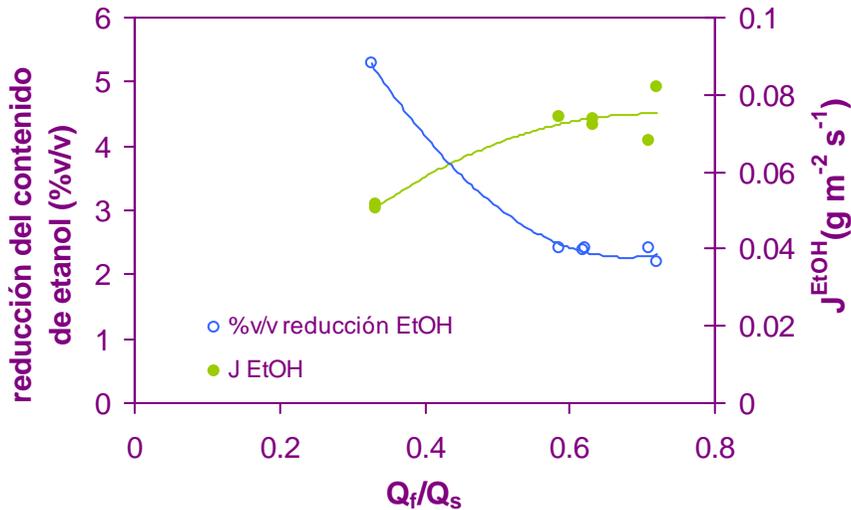


Figura 6.5. Flujos parciales del etanol y % v/v de reducción del contenido de etanol en la alimentación entre la entrada y la salida del módulo con la variación de la relación Q_f/Q_s .

En la Figura 6.5. se observa que los datos de flujo de etanol frente a la relación de caudales en el rango de $0.58 < Q_f/Q_s < 0.72$ permanecen prácticamente constantes y el mismo efecto se produce para los valores de % de reducción del contenido de etanol, que alcanzan una región de valores plana en el rango de caudales mencionado. Esto indica una baja influencia de las condiciones fluidodinámicas sobre la resistencia al transporte de materia. Los valores de flujo de etanol normalizados con el área efectiva de contacto, J^{EtOH}/A_e , se encuentran en este estudio que están comprendidos entre $0.036-0.06\ g\ m^{-2}\ s^{-1}$, que son del mismo orden que los que encontró Barbe et al. (1998) en un módulo de membranas de PP (Celgard, 2500) para etanol, con un flujo normalizado de $0.036\ g\ m^{-2}\ s^{-1}$.

Para el Experimento 5 en donde se trabaja en condiciones de caudal de circulación más bajas ($Q_f/Q_s = 0.33$), se observa que el flujo de etanol cae, indicando una mayor

resistencia al transporte de materia a través de la membrana, sin embargo el % v/v de etanol reducido aumenta desde aproximadamente un 2% v/v hasta un 5% v/v y como se observa en la Figura 6.4. la concentración de etanol cae en la alimentación de forma más acusada que para los Experimentos 1-4. Mientras que el flujo de etanol es 1.4 veces menor para el Experimento 5 que para el resto, el tiempo de residencia de la alimentación en el módulo es 3.4 veces más largo, lo que hace que se transfiera más cantidad de etanol desde la alimentación hasta la fase extractante.

3.3. Resultados para los compuestos aromáticos

La evolución con el tiempo de la concentración de los aromas durante los Experimentos 3-5 se representan en la Figura 6.6. En ella se puede observar que, al igual que sucede con el etanol, la concentración de los aromas en la fase alimentación durante el Experimento 5 ($Q_f/Q_s=0.33$), cae más acusadamente que en los otros dos casos. En la Tabla 6.7. se muestran los resultados de flujos parciales obtenidos para cada compuesto aromático i tanto para los Experimentos 3-5 con disoluciones sintéticas como para el caso del experimento con vino real, así como el % de masa de aromas que se pierde durante la operación de DO, es decir, la cantidad de aroma que pasa de la fase de alimentación a la fase extractante mediante evaporación y difusión. En algunos casos (hexanoato y octanoato de etilo) se ha observado ciertas pérdidas de aromas, que pueden estar comprendidas entre un 2-3% adicional, que pueden ser atribuidas a fenómenos de adsorción de los compuestos sobre la membrana de PP y que se han obviado en los cálculos de % pérdidas. Este fenómeno se discutirá más adelante.

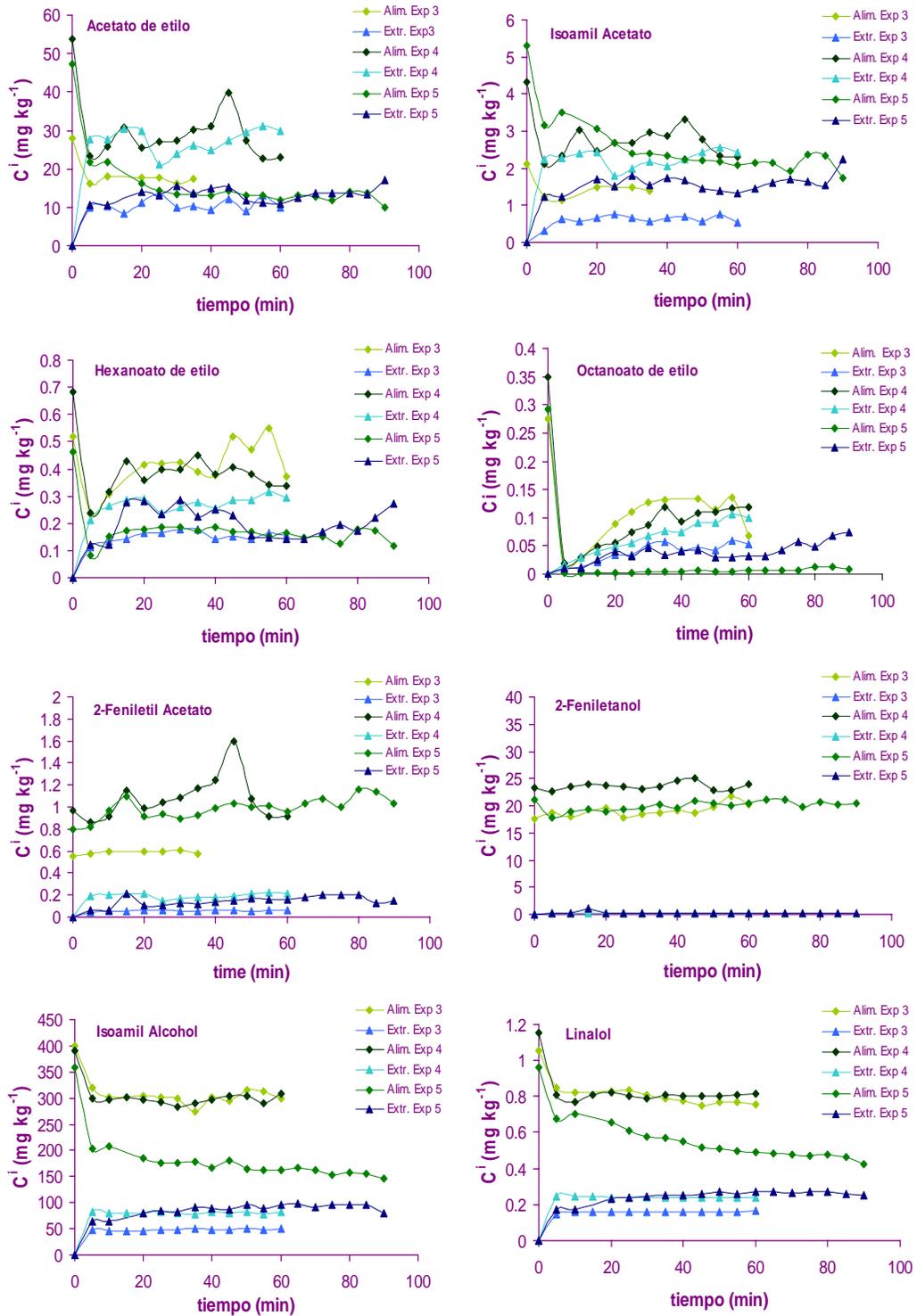


Figura 6.6. Evolución de la concentración experimental de aromas con el tiempo para los Experimentos 3-5.

Tabla 6.7. Flujos parciales de los componentes aromáticos i y porcentajes de pérdidas observadas después de los experimentos de desalcoholización parcial en disoluciones siméticas y en el vino real. Exp 3 y 4 y en vino real, se reduce un 2% v/v el contenido de etanol de la alimentación y en el Exp 5 se reduce un 5% v/v.

Compuesto aromático	Exp 3			Exp 4			Exp 5			Vino real	
	$J^i \times 10^6$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	% pérdidas									
Acetato de etilo	59	38.5	140	48.2	50	65.2	54	37.4			
Isoamil acetato	2.4	31.3	8.9	38.6	4.5	51.8	0.7	34.9			
Isoamil alcohol	530	24.2	500	23.9	298	50.9	118	13.7			
Hexanoato de etilo	0.6	29.3	1.6	45.8	0.5	65.5	0.2	33.0			
Octanoato de etilo	1.0	57.5	1.3	68.4	0.5	98.1	0.5	67.8			
Linalol	1.4	24.6	1.9	30.3	0.7	41.8	0.05	14.5			
2-feniletil acetate	0.5	9.7	1.5	20.3	0.7	20.1	0.03	13.6			
2-fenil etanol	0	0	1.6	0.9	0.2	5.6	0	0			

Los compuestos aromáticos son muy volátiles, pero tal y como se muestra en la Tabla 6.6, el rango de volatilidad es amplio dependiendo del compuesto. Por ejemplo, para el caso de dos compuestos que tienen volatilidades extremas, como son el 2-feniletanol y el octanoato de etilo, el compuesto menos y más volátil respectivamente, se puede observar en la Tabla 6.7. que las pérdidas observadas para cada uno de estos compuestos son muy diferentes. Para el 2-feniletanol ($H_f^i = 0.24 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$) los % de pérdidas varían entre 0.9 y 5.6 % al modificar las condiciones de caudal de circulación de las fases entre valores de Q_f/Q_s de 0.58 a 0.33, mientras que para el octanoato de etilo ($H_f^i = 26.28 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$), para este mismo cambio se observan pérdidas entre el 57.5 y 98.1 %. Durante el Experimento 5 se observan una pérdidas de aromas muy importantes, coincidiendo con el caso de una reducción del contenido de etanol de un 5 %v/v. En este caso, la pérdida aromática supera para la mayor parte de los aromas el 50% y como se ha indicado para el octanoato de etilo, este compuesto prácticamente desaparece de la alimentación.

Los porcentajes de pérdidas aromáticas observados por Ali et al. (2003) durante la aplicación de DO en concentración en azúcar de zumos variaban entre un 37-73 % a diferentes condiciones de operación y empleando un módulo de iguales características al empleado en este trabajo. Estos datos están de acuerdo con los resultados presentados en este trabajo. Evaluando la retención de aromas en una planta piloto de DO de fibras huecas de membranas de PP empleada para concentrar zumo de naranja, Shaw et al. (2001) observaron que para el acetato de etilo, el hexanoato de etilo, el octanoato de etilo y el linalol, los % de pérdidas fueron un 40, 40, 61.1 y 22.5 % respectivamente.

3.3.1. Resultados del análisis sensorial

En cuanto al vino real, en la Tabla 6.7 se observa que la pérdida aromática es de un orden de magnitud similar a la que se produjo en el Experimento 3 puesto que las condiciones hidrodinámicas de ambos experimentos fueron muy similares. La evaluación de la prueba triangular, anteriormente explicada, tuvo como resultado que 14 de los 31 jueces identificó la muestra diferente correctamente, mientras que el resto no pudo identificarla (17 respuestas incorrectas). Esto indica que la probabilidad de error en la determinación de la muestra correcta es mayor del 5% ($p > 0.05$) (ISO, Sensory análisis, 1983) y que por tanto la diferencia entre las muestras no es apreciable.

A pesar de que la pérdida de aromas que se ha mostrado en la Tabla 6.7 en la muestra de vino real, la evaluación sensorial ha determinado que no se han encontrado diferencias significativas entre la muestra de vino control (de la variedad de uva Merlot al 13.35% v/v) y la muestra parcialmente desalcoholizada (al 11.3% v/v).

En el caso de que se requiriese una reducción del contenido de etanol mayor del 2% v/v, el porcentaje de pérdidas de aromas sería mayor, tal y como se ha visto para el caso del Experimento 5 (Tabla 6.7.). Esta pérdida aromática probablemente de lugar a un vino con propiedades sensoriales muy diferentes al vino patrón. Por tanto, si se necesita reducir el contenido de etanol hasta un 8% v/v en lugar de un 11% v/v, se necesitaría proceder a una evaluación sensorial específica.

4. Modelo matemático

La DO es un proceso que se vale de una membrana hidrófoba microporosa para separar uno o varios componentes repartidos en diferentes concentraciones entre las dos disoluciones acuosas que circulan entre ambos lados de la membrana. La presión de operación se mantiene por debajo de la presión de penetración del líquido en los poros de la membrana para evitar que la membrana se moje con el líquido. De esta forma en el interior de los poros de la membrana se origina un espacio de aire (air gap). La fuerza impulsora que origina el transporte de los compuestos volátiles de un lado a otro de la membrana es la diferencia de presiones de vapor parciales de dichos solutos entre las fases alimentación y extractante, que en el sistema bajo estudio son el vino y el agua respectivamente. En la Figura 6.7. se muestra una representación esquemática del mecanismo de transporte de materia que tiene lugar a través de la membrana microporosa.

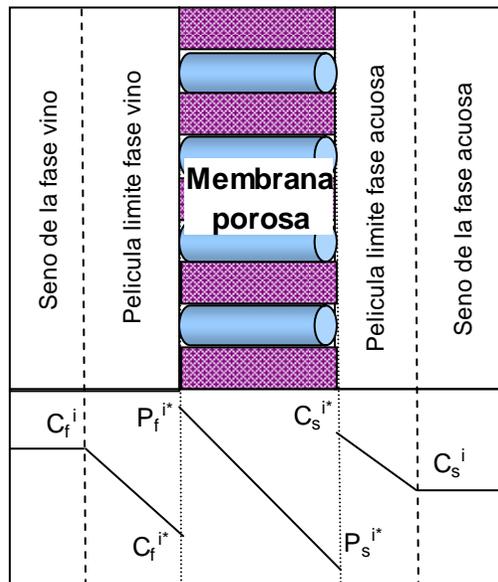


Figura 6.7. Esquema del mecanismo de transporte a microescala a través de la membrana.

La expresión clásica para expresar el flujo parcial del componente i , J^i , a través de la membrana durante la operación de DO es:

$$J^i = K_G^i (p_f^i - p_s^i) \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

donde p_f^i es la presión de vapor parcial del componente i en la alimentación o vino, p_s^i es la presión de vapor parcial del componente i en la fase extractante o agua y K_G^i es el coeficiente global de transporte de materia del componente i a través de la membrana. La Ecuación 6.1 se puede expresar como:

$$J^i = K_G^i (a_f^i P_{sat}^i(T_f) - a_s^i P_{sat}^i(T_s)) \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

en donde a_f^i y a_s^i representan la actividad del componente i en la fase vino y agua respectivamente y P_{sat}^i es la presión de vapor del componente i a la temperatura de la alimentación (T_f) y de la fase extractante (T_s). Cuando la temperatura en ambas fases es la misma $P_{sat}^i(T_f) = P_{sat}^i(T_s) = P_{sat}^i$, y la Ecuación 6.2 queda:

$$J^i = K_G^i P_{sat}^i (a_f^i - a_s^i) \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

Las actividades se pueden expresar como $a^i = \gamma^i x^i$ para cada fase, con γ^i el coeficiente de actividad y x^i la fracción molar en fase líquida para cada componente i . Los coeficientes de actividad de los componentes para las mezclas agua/etanol son desconocidos normalmente y los métodos que permiten obtenerlos no son siempre fiables. Sin embargo, los coeficientes de reparto líquido-vapor pueden ser obtenidos experimentalmente como se ha mostrado anteriormente de forma fiable y por tanto, son estos coeficientes de reparto los que se consideraran en la hipótesis de transporte que se propone.

Tal y como se ha visto en la Figura 6.7, se propone una hipótesis de resistencias en serie para calcular el flujo parcial de cada componente, J^i , a través de la membrana. Se consideran tres fenómenos de resistencia al transporte de materia: 1) resistencia al transporte de materia en la película líquida de la alimentación, 2) resistencia al transporte de materia en la membrana a través de los huecos de aire de los poros, y 3) resistencia al transporte de materia en la película líquida de la fase extractante.

Para los aromas, tal y como se ha dicho antes, entre las fases alimentación y aire y entre el aire y la fase extractante se considera un reparto o distribución L-V de los componentes i mediante los coeficientes de reparto, H_f^i y H_s^i para las fases alimentación y extractante respectivamente, calculados mediante el método *PRV* (Athes et al., 2004). De esta forma, la expresión para el flujo parcial de los aromas se puede expresar como:

$$J^i = K_G^i \left(\frac{\rho_f}{M^i} H_f^i C_f^i(z) - \frac{\rho_s}{M^i} H_s^i C_s^i(z) \right) \quad (\text{Ecuación 6.4})$$

Tanto H_f^i como H_s^i se consideraron constantes a lo largo del módulo. M^i es el peso molecular del componente i y ρ_f y ρ_s son las densidades de las corrientes alimentación y extractante respectivamente. La expresión del coeficiente global de transporte de materia, K_G^i , viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{A_e K_G^i} = \frac{H_f^i}{A_f M^i k_f^i} + \frac{1}{A_{lm} K_m^i} + \frac{H_s^i}{A_s M^i k_s^i} \quad (\text{Ecuación 6.5})$$

En este caso k_f^i y k_s^i son los coeficientes de transferencia de materia del componente i ($\text{g Pa}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) en las películas líquidas en los lados de alimentación y extractante y K_m^i (m s^{-1}) en la membrana.

Para el etanol ($i = \text{EtOH}$), el coeficiente de reparto en las fases alimentación y extractante son iguales, $H_f^{EtOH} = H_s^{EtOH} = H^{EtOH}$, y por tanto la expresión de su flujo parcial se puede simplificar como sigue:

$$J^{EtOH} = k_G^{EtOH} (C_f^{EtOH}(z) - C_s^{EtOH}(z)) \quad (\text{Ecuación 6.6})$$

y

$$\frac{I}{A_e K_G^{EtOH}} = \frac{I}{A_f k_f^{EtOH}} + \frac{I}{A_{lm} H^{EtOH} K_m^{EtOH}} + \frac{I}{A_s k_s^{EtOH}} = \frac{R_f}{A_f} + \frac{R_m}{A_{lm}} + \frac{R_s}{A_s} \quad (\text{Ecuación 6.7})$$

siendo R_f , R_m y R_s las resistencias al transporte de materia para la alimentación, la membrana y la fase extractante, respectivamente.

El balance de materia a lo largo del módulo para las fases líquidas de los lados de la alimentación y del extractante son:

a) Para el lado de la alimentación:

$$\frac{Q_f}{A_e} \rho_f L \frac{dC_f^i(z)}{dz} = -J^i \quad (\text{Ecuación 6.8})$$

b) Para el lado de la fase extractante:

$$\frac{Q_s}{A_e} \rho_s L \frac{dC_s^i(z)}{dz} = J^i \quad (\text{Ecuación 6.9})$$

Donde C_f^i y C_s^i es la concentración del componente i en las disoluciones de alimentación y extractante respectivamente, A_e es el área de membrana efectiva de contacto, que en este trabajo se expresa como el valor de área externa de las fibras huecas,

z es la coordenada axial local del módulo, L es la longitud total del contactor y Q_f y Q_s son los caudales de circulación de las fases alimentación y extractante.

Substituyendo las Ecuaciones 6.4 y 6.6 en la Ecuación 6.7 e integrando a lo largo de la longitud del contactor, L , se pueden obtener las expresiones de los coeficientes de transporte global para los aromas, K_G^i , y para el etanol, k_G^{EtOH} :

$$K_G^i = -\frac{Q_f}{A_e} \frac{M^i}{H_f^i - \alpha} \ln \left(\frac{H_f^i C_f^i(L)}{\alpha C_f^i(L) + (H_f^i - \alpha) C_f^i(0)} \right) \quad (\text{Ecuación 6.10})$$

$$k_G^{EtOH} = -\frac{Q_f}{A_e} \frac{1}{1 - (Q_f/Q_s)} \ln \left(\frac{(1 + \beta) C_f^{EtOH}(L)}{\beta C_f^{EtOH}(L) + C_f^{EtOH}(0)} \right) \quad (\text{Ecuación 6.11})$$

En donde $\alpha = H_s^i \frac{Q_f}{Q_s}$ y $\beta = \frac{Q_f/Q_s}{1 - Q_f/Q_s}$

Las concentraciones de aromas y etanol a la salida para las fases alimentación y extractante se calculan integrando la Ecuación 6.9 entre $z=0$ y $z=L$, siendo las condiciones de contorno $C_s^i(L)=0$ para cada componente de la mezcla.

A continuación se procederá a analizar de forma detallada los fenómenos de transporte que tienen lugar para el caso del etanol, que es el compuesto de interés en este caso. Para los aromas, el estudio de transporte se limitará a la obtención de los parámetros de transporte globales que permitan la predicción de la pérdida de los mismos durante la operación de DO para desalcoholizar parcialmente el vino.

4.1. Resistencia en la película líquida (polarización por concentración)

Los coeficientes de transporte en la película líquida en la película líquida de fluidos que circulan por el interior de las fibras en condiciones de régimen laminar como es el caso de la fase extractante, k_s^{EtOH} se calculan de forma clásica mediante la correlación de Lévêque (Lévêque, 1928). Sin embargo, los coeficientes de transporte en la película líquida de la fase que circula en la carcasa, en nuestro caso la fase alimentación, k_f^{EtOH} , se calcula mediante una expresión obtenida experimentalmente por Baudot et al. (2001) para el caso concreto de contactores Liqui-Cel® Extra-Flow 2.5 in. × 8 in. trabajando en condiciones de operación muy similares a las empleadas durante este estudio. Este trabajo a su vez se basó en estudios previos (Schöner et al., 1998; Sengupta et al., 1998) donde se asimilaba el paquete de fibras a un lecho empaquetado densamente se utilizaba el diámetro hidráulico del lecho o fibras en lugar del diámetro externo de la fibra que era lo que se hacía de forma convencional. Las expresiones para el cálculo de estos coeficientes se muestran a continuación:

- a) Para el lado de la fibra es la fase extractante (subíndice “s”) la que circula, por tanto se calcula k_s^{EtOH} :

$$Sh_s = \frac{k_s^{EtOH} d_i}{D_s^{EtOH}} = 1.62 \left(\frac{d_i}{L} Re_s Sc_s \right)^{1/3} \quad (\text{Ecuación 6.12})$$

$$Re_s = \frac{4Q_s}{\mu_s n \pi d_i} \quad (\text{Ecuación 6.13})$$

$$Sc_s = \frac{\mu_s}{D_s^{EtOH}} \quad (\text{Ecuación 6.14})$$

D_s^{EtOH} es el coeficiente de difusión molecular en la fase líquida de extractante del etanol, μ_s se refiere a la viscosidad de la fase extractante, y d_i es el diámetro interno de la fibra.

- b) Para el lado de la carcasa, circula la fase alimentación (subíndice = "f"), por tanto se obtiene el valor de k_f^{EtOH} :

$$Sh_f = \frac{k_f^{EtOH} d_h}{D_f^{EtOH}} = 0.56 Re_f^{0.62} Sc_f^{0.33} \quad (\text{Ecuación 6.15})$$

$$Re_f = \frac{\overline{v}_f \cdot d_h}{\mu_f} \quad (\text{Ecuación 6.16})$$

$$Sc_f = \frac{\mu_f}{D_f^{EtOH}} \quad (\text{Ecuación 6.17})$$

En este caso, D_f^{EtOH} es el coeficiente de difusión molecular en la fase líquida de extractante del etanol, μ_f se refiere a la viscosidad de la fase extractante, y d_h es el diámetro hidráulico, que se define como:

$$d_h = \frac{d_a^2 - d_i^2 - nd_o^2}{nd_o} \quad (\text{Ecuación 6.18})$$

En donde d_a es el diámetro del conjunto de fibras y d_o es el diámetro externo de la fibra. La velocidad superficial radial media, \overline{v}_f en la carcasa se obtiene mediante integración, y su expresión integrada queda:

$$\overline{v}_f = \frac{Q_f}{\pi L} \frac{2 \cdot \ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right)}{d_a - d_i} \quad (\text{Ecuación 6.19})$$

4.2. Resistencia en la membrana

El coeficiente de transporte del etanol a través de la membrana, K_m^{EtOH} , una vez calculados k_f^{EtOH} y k_s^{EtOH} se puede obtener despejando de la Ecuación 6.7.

El modelo de Dusty-Gas se ha empleado en la literatura recientemente para obtener de forma teórica los valores de los coeficientes de transporte de materia de los componentes que difunden a través de los poros de la membrana en fase gas (Alves & Coelho, 2004; Babu et al., 2006). Según este modelo, en el mecanismo de difusión se tienen en cuenta tanto las colisiones que se producen entre las moléculas y las paredes del poro como las que se producen entre las moléculas (Lawson & Lloyd, 1997). De acuerdo a estas suposiciones, el coeficiente de transporte en la membrana se define como:

$$K_m^{EtOH} = \frac{M^{EtOH}}{R_g T \delta} \left[\frac{l}{D_k^{EtOH}} + \frac{l}{D_{m-air}^{EtOH}} \right]^{-1} \quad (\text{Ecuación 6.20})$$

La difusividad efectiva Knudsen para el etanol es $D_k^{EtOH} = \frac{2 \varepsilon r_p}{3 \tau} \left(\frac{8 R_g T}{\pi M^{EtOH}} \right)^{1/2}$ mientras que el coeficiente de difusión molecular para un par binario de gases i en j siendo $i=etanol$ y $j=aire$), D_{m-air}^{EtOH} , es estimado con la relación de Fuller, Schettler and Giddings (Geankoplis, 1993; Perry, 2001).

4.3. Determinación de parámetros característicos del modelo de transporte

4.3.1. Parámetros de transporte de materia para el etanol

En la Figura 6.8. se muestran los valores de los coeficientes globales de transporte de materia obtenidos mediante ajuste con los datos experimentales de acuerdo la Ecuación 6.11. También se muestran las contribuciones individuales al transporte global de las

diferentes etapas en serie consideradas en el modelo mediante la representación de las resistencias a la transferencia de materia, R_f , R_m y R_s , que se calculan aplicando la Ecuación 6.7 y considerando las Ecuaciones 6.11-6.19 para poder calcular los coeficientes de transporte individuales en cada etapa, k_f^i , K_m^i y k_s^i . El valor del coeficiente de reparto del etanol, $H^{EtOH} = 0.53 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ que se ha empleado en este trabajo, ha sido obtenido por Snider & Dawson (1985).

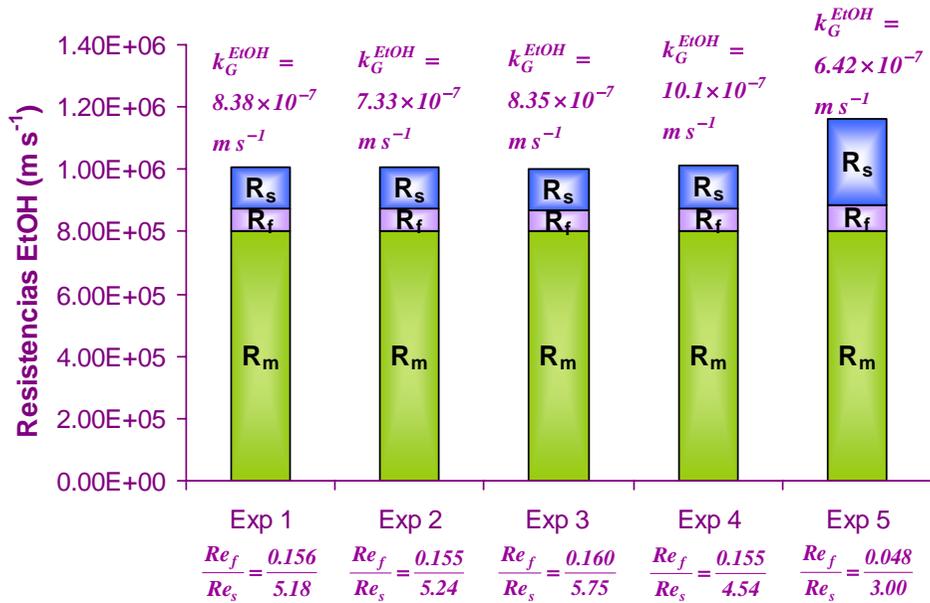


Figura 6.8. Contribución de las resistencias al transporte de materia del etanol en los Experimentos 1-5. R_f es la resistencia al transporte de materia en la película líquida del lado de la alimentación, R_m es la resistencia al transporte en la membrana y R_s es la resistencia al transporte de materia en la película líquida del lado de la fase extractante. Los valores de coeficiente global de transporte calculados mediante ajuste experimental, k_G^{EtOH} , se muestran sobre cada experimento.

Se puede observar que la contribución de los fenómenos de polarización por concentración son despreciables en comparación a la de la resistencia en la membrana, R_m , que es mayor del 80% de la contribución a la resistencia total en todos los experimentos. En el Experimento 5 se puede observar que la resistencia a la transferencia en los lados de la fase alimentación y extractante es mayor que en el resto de casos debido

a las condiciones hidrodinámicas menos favorables durante experimento (números de Reynolds menores tanto para la alimentación, Re_f como para el extractante, Re_s , ya que los caudales de circulación de las fases son más bajos). En el trabajo de Thanedgunbaworn et al. (2007) que presenta una operación de DO para concentrar disoluciones acuosas también se obtienen valores de resistencias en la membrana del orden del 95% de la resistencia total para el caso del transporte de agua a 25°C.

En la Figura 6.8., para los Experimentos 1-4, con la relación de Re_f/Re_s similar, se observa que el valor de k_G^{EtOH} es el mismo orden de magnitud, mientras que para el Experimento 5 donde el valor de Re_f/Re_s es menor, el coeficiente de transporte es más bajo. Sin embargo, como se vió previamente, aunque el coeficiente de transporte para este experimento es menor, el flujo de etanol es mayor que para los Experimentos 1-4. Tal y como se ha comentado, esto se debe a que, los caudales de circulación de las corrientes, sobre todo en el caso de la fase alimentación, dan lugar a mayores tiempos de residencia en el contactor y por tanto el flujo de etanol es mayor.

Aplicando los valores de k_G^{EtOH} presentados en la Figura 6.8, se simulan las curvas mediante el modelo matemático que se representan en la Figura 6.9. junto con los valores experimentales. Se puede observar un buen ajuste entre los valores experimentales y simulados.

De los datos experimentales, tal y como se ha mostrado en la Figura 6.8., el coeficiente de transporte del etanol en la membrana, K_m^{EtOH} , tiene un valor medio de $1.08 \times 10^{-4} \pm 0.7 \times 10^{-4} \text{ g Pa m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Aplicando la Ecuación 6.20, expresión que procede de las suposiciones del modelo de transporte Dusty-gas, se obtiene un valor de K_m^{EtOH} de $1.6 \times 10^{-4} \text{ g Pa m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, que es del mismo orden de magnitud que el calculado mediante ajuste experimental.

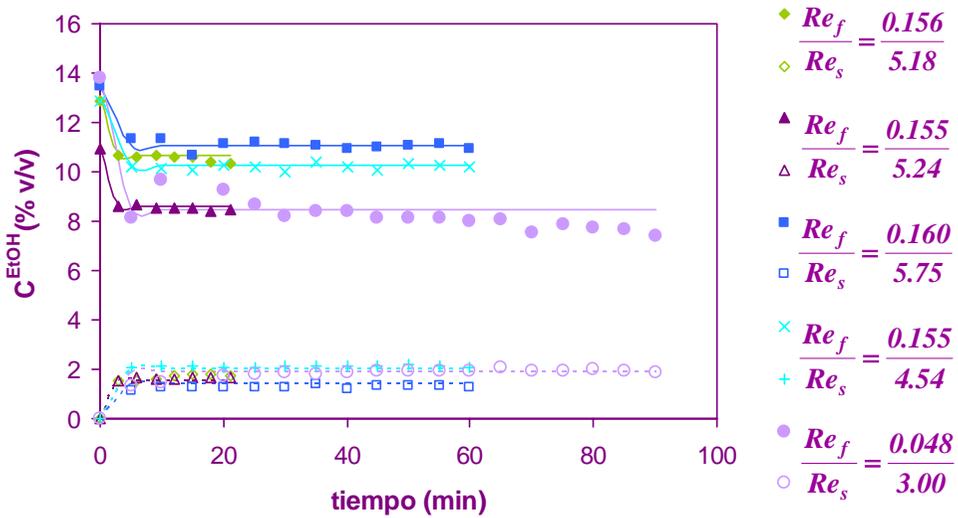


Figura 6.9. Curvas experimentales y simuladas de la evolución con el tiempo de la concentración de etanol en las fases alimentación (f) y extractante (s) para los Experimentos 1-5.

4.3.2. Parámetros de transporte de materia para los aromas

Para los compuestos aromáticos, tal y como se ha hecho para el caso del etanol, se determina el valor del coeficiente global de transporte, K_G^i , de acuerdo a la Ecuación 6.10 para los Experimentos 3-5 y para el caso del vino real. Los valores de los coeficientes globales de transporte se recogen en la Tabla 6.8.

Los valores de K_G^i encontrados en este trabajo, son del mismo orden de magnitud que los presentados por Ali (2004) durante el estudio de la aplicación de la DO para concentrar zumos de frutas. En la Tabla 6.8. se aprecia que al aumentar los valores de Re_f/Re_s , los coeficientes de transporte aumentan como era de esperar, aunque realmente, los valores son muy próximos entre sí y no se observa una correlación real con los caudales de operación, lo que indica una fuerte presencia de resistencia en la membrana. Tampoco se

aprecia una clara dependencia entre los valores de K_G^i y las propiedades físico-químicas de los compuestos aromáticos indicadas en la Tabla 6.6., en concreto con los valores de coeficientes de reparto, H_f^i y H_s^i . Esto puede deberse a la interacción opuesta entre diferentes propiedades sobre las influencias al mecanismo de transporte, es decir, mientras que los valores altos de solubilidad en agua de los compuestos favorece el transporte, las bajas volatilidades lo limita. Así por ejemplo, se puede ver en la Tabla 6.8, que los valores de K_G^i son más altos para los alcoholes que para los ésteres, lo que indica que es posible que la afinidad de los compuestos aromáticos por el etanol, compuesto que se transporta mayoritariamente, tenga cierta influencia sobre el mecanismo de transporte de los aromas.

Tabla 6.8. Valores de los coeficientes globales de transporte de materia para los componentes i (aromas). Los Experimentos 3,4 y con vino real se realiza una desalcoholización parcial de un 2% v/v, mientras que para el Experimento 5 se reduce un 5% v/v el contenido de etanol.

Compuesto aromático	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Vino real
	$K_G^i \times 10^5$ (g.Pa ⁻¹ .m ⁻² .s ⁻¹)	$K_G^i \times 10^5$ (g.Pa ⁻¹ .m ⁻² .s ⁻¹)	$K_G^i \times 10^5$ (g.Pa ⁻¹ .m ⁻² .s ⁻¹)	$K_G^i \times 10^5$ (g.Pa ⁻¹ .m ⁻² .s ⁻¹)
Acetato de etilo	2.53	4.01	2.09	2.48
Isoamil acetato	1.30	1.85	0.88	1.57
Isoamil alcohol	26.8	35.8	32.0	17.2
Hexanoato de etilo	3.23	2.17	1.12	1.45
Octanoato de etilo	3.27	3.65	1.03	17.4
Linalol	85.6	218	75.5	38.5
2-feniletil acetate	3.95	6.05	3.68	8.66
2-fenil etanol	15.7	2.55	2.70	0

En la Figura 6.10 se representan las curvas simuladas y experimentales de la evolución con el tiempo de la concentración de aromas para el Experimento 4 que se ha seleccionado como caso de ejemplo, en donde se produce una reducción del contenido de etanol en la alimentación de un 2% v/v. Los datos son simulados aplicando los valores de K_G^i que se han presentado en la Tabla 6.8 para el experimento a tratar. Los datos de

concentración que se obtienen mediante la simulación con el modelo matemático planteado confirman los valores de las pérdidas de aromas que se habían calculado experimentalmente y que se han mostrado en la Tabla 6.7. Sin embargo, estudiando más detalladamente los fenómenos que se observan en la Figura 6.10, se marca una mayor pérdida de concentración para el compuesto octanoato de etilo. Esto se debe a que tiene un fuerte carácter hidrófobo que le proporciona una gran afinidad por la membrana y una alta volatilidad que permite que pase fácilmente a través del hueco de aire que hay en los poros de la membrana. Esta hidrofobicidad es la responsable también del fenómeno inicial de adsorción en la membrana que se observa en el inicio de la operación y que se ha comentado anteriormente. Este fenómeno se puede apreciar en el brusco descenso inicial de la concentración del compuesto en la fase alimentación que más tarde, hacia los 40 minutos de operación, aumenta y se equilibra. El hecho que lo que tiene lugar es una adsorción, se confirma debido a que entre las corrientes de alimentación y extractante a la salida del módulo, no se cuadra el balance de materia, indicando que parte del aroma queda en el contactor. Una vez que se alcanza el estado semi-estacionario en la corriente de alimentación, el modelo matemático planteado empieza a predecir el comportamiento experimental. Un fenómeno similar se encuentra para el hexanoato de etilo, en donde una ligera adsorción del compuesto en la membrana de PP tiene lugar durante los aproximadamente primeros 15 minutos de operación. El fenómeno para este compuesto es menos acusado ya que su hidrofobicidad es menor que para el caso del octanoato de etilo.

Para los compuestos de 2-feniletil acetato y 2-feniletanol, en la alimentación no se aprecia una variación significativa de la concentración. Sin embargo, en la fase extractante se detecta concentración de estos compuestos aunque de forma débil, por lo que un leve transporte de materia de dichos compuestos debe tener lugar a través de la membrana. El hecho de que no parezca que la concentración de estos compuestos disminuya en la alimentación puede ser ocasionado por un efecto de compensación entre composiciones, es decir, que la disminución del contenido de etanol compense la concentración final de estos compuestos medida.

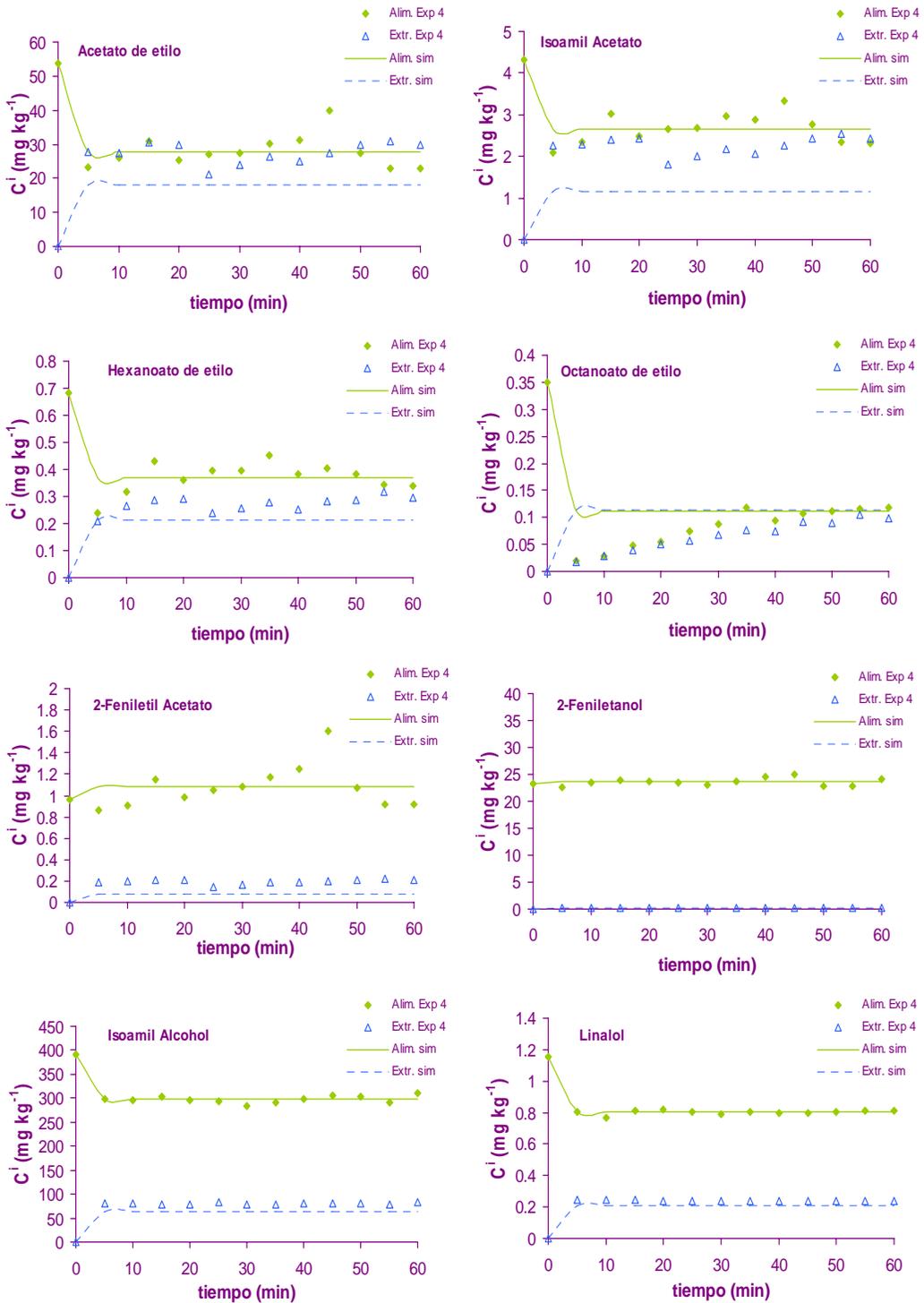


Figura 6.10. Curvas experimentales y simuladas de la evolución con el tiempo de la concentración de los aomras en las fases alimentación (f) y extractante (s) para el Experimento 4.

De forma general, se puede decir que el modelo matemático planteado de resistencias en serie ajusta adecuadamente los datos experimentales de la evolución de la concentración de los aromas, tal y como se puede observar en la Figura 6.10, exceptuando los casos de octanoato y hexanoato de etilo, para los que se debería incluir en el modelo la presencia de un fenómeno de adsorción que el modelo presentado no tiene en cuenta.

Los valores de K_G^i mostrados en la Tabla 6.8 para el Experimento realizado con vino real son muy próximos a los del Experimento 3, realizado en condiciones similares de caudales de circulación, lo que valida la aplicabilidad del modelo matemático desarrollado con las muestras sintéticas. Se pueden observar ciertas diferencias en los valores de K_G^i entre el experimento con vino real y el Experimento 3 para el octanoato de etilo, el linalol y el 2-feniletil acetato. Para esos compuestos, su concentración en la disolución de alimentación es mucho más baja en el caso real que en la disolución modelo y es posible que el error de análisis haya sido mayor, dando lugar a una desviación mayor en el cálculo de los coeficientes de transporte.

Nomenclatura

a	Coefficiente de actividad	(mol mol ⁻¹)
A^i	Área de pico del componente i del análisis PRV	(m ²)
A_e	Area efectiva de contacto de membrana	(m ²)
A_f	Area de contacto en el exterior de la fibra	(m ²)
A_{lm}	Area de contacto media logarítmica	(m ²)
A_s	Area de contacto en el interior de la fibra	(m ²)
C	Concentración	(g kg ⁻¹)
D	Coefficiente de difusión molecular en fase líquida	(m ² s ⁻¹)
d_a	Diámetro del conjunto de fibras del contactor	(m)
d_i	Diámetro interno de la fibra	(m)
d_h	Diámetro hidráulico del lecho de fibras	(m)
D_k	Coefficiente de difusión Knudsen	(m ² s ⁻¹)
D_{m-air}	Coefficiente de difusión molecular en fase gas (aire)	(m ² s ⁻¹)
d_o	Diámetro externo de la fibras del contactor	(m)
H	Coefficiente de reparto	(Pa m ³ mol ⁻¹)
J	Flujo parcial	(g m ⁻² s ⁻¹)
k	Coefficiente de transferencia de materia	(m s ⁻¹)
K	Coefficiente de transferencia de materia	(g m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹)
Q	Caudal	(m ³ s ⁻¹)
L	Longitud total del módulo	(m)
m	Constante Ecuación 7.1	(-)
M	Peso molecular	(g mol ⁻¹)
n	Número de fibras del contactor	(-)
P	Presión parcial	(Pa)
P_{air}	Presión parcial de aire	(Pa)
P_{sat}	Presión de vapor	(Pa)
R	Resistencia a la transferencia de materia	(s m ⁻¹)
R_g	Constante de los gases ideales	(J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Re	Número de Reynolds	(-)
r_p	Radio del poro de la membrana	(m)
Sc	Número de Schmidt	(-)
Sh	Número de Sherwood	(-)
T	Temperatura	K
V_{gas}	Volumen de gas en el vial, metodo PRV	(m ³)
\bar{v}_f	Velocidad superficial radial media	(m s ⁻¹)
V_{liq}	Volumen de líquido en el vial, metodo PRV	(m ³)
x	Fracción molar	(mol mol ⁻¹)
z	Coordenada axial del módulo	(m)

Letras griegas

α	$H_s^i \frac{Q_f}{Q_s}$	(-)
β	$\frac{Q_f/Q_s}{1 - Q_f/Q_s}$	(-)
δ	Espesor de la membrana	(m)
ε	Porosidad de la membrana	(-)
γ	Coefficiente de actividad	(-)
μ	Viscosidad	(Pa s)
ρ	Densidad	(kg m ⁻³)
τ	Tortuosidad	(-)

Superíndices

<i>EtOH</i>	etanol	
<i>i</i>	Componente	

Subíndices

<i>G</i>	Global	
<i>m</i>	Membrana	
<i>f</i>	Vino o fase alimentación	
<i>s</i>	Agua o fase extractante	

Acrónimos

<i>DO</i>	Destilación Osmótica
<i>FID</i>	Flame Ionization Detector
<i>GC</i>	Gas chromatography
<i>HPLC</i>	High performance liquid chromatography
<i>MS</i>	Mass Spectrometer
<i>OI</i>	Osmosis inverse
<i>PDMS</i>	Polidimetilsiloxano
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PRV</i>	Phase Ratio Variation

<i>PV</i>	Pervaporación
<i>SCC</i>	Spinning Cone Column
<i>SPME</i>	Solid Phase Micro Extraction

Bibliografía

Antonelli, A., Carnacini, A., Marignetti, N. & Natali, N. *Pilot scale dealcoholization of wine by extraction with solid carbon dioxide.* Journal of Food Science 61(5) (1996) 970-972.

Alcaina, I. *Optimización del proceso de desalcoholización de vinos por pervaporación: caracterización y selección de membranas compuestas.* Tesis Doctoral, Departamento de ingeniería química y nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, 1991.

Ali, F. *Etude des transferts de composés d'arôme au cours de la concentration par évaporation osmotique.* PhD Diss., Ecole Nationale des Industries Agricoles et Alimentaires (ENSIA), Montpellier, France (2004).

Ali, F., Dornier, M., Duquenoy, A. & Reynes, M. *Evaluating transfers of aroma compounds during the concentration of sucrose solutions by osmotic distillation in a batch-type pilot plant.* Journal of Food Engineering 60 (2003) 1-8.

Alves, V.D. & Coelho, I.M. *Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study.* Journal of Food Engineering 74 (2006) 125-133.

Athes, V., Peña y Lillo, M., Bernard, C., Perez-Correa, R. & Souchon, I. *Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures.* Journal of Agricultural & Food Chemistry 52 (2004) 2021-2027.

Babu, B.R., Rastogi, N.K. & Raghavarao, K.S.M.S. *Mass transfer in osmotic membrane distillation of phycocyanin colorant and sweet-lime juice.* Journal of Membrane Science 272 (2006) 58-69.

Barbe, A.M., Bartley, J.P., Jacobs, A.L. & Johnson, R.A. *Retention of volatile organic flavour/fragrance components in the concentration of liquid foods by osmotic distillation.* Journal of Membrane Science 145 (1998) 67-75.

Baudot, A., Flourey, J. & Smorenburg, E. *Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor,* AIChE Journal 47 (2001) 1780-1793.

Belitz, H.D. & Grosch, W. *Food Chemistry.* Springer Verlag, Berlin, New York, 1987.

Bui, K., Moulin, D.R. & Galzy, P. *A reverse osmosis for production of low ethanol content wine.* American Journal of Enology & Viticulture 37 (4) (1986) 297-300.

Cassano, A., Jiao, B. & Drioli, E. *Production of concentrated kiwifruit juice by integrated membrane process.* Food Research International 37 (2004) 139-148.

Carbonell, I. *Recuperación de aromas del desitlado del vino. Aplicación a la obtención de bebidas de contenido alcohólico inferior a un grado.* Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, Departamento de Medicina preventiva y salud pública, Universidad de Valencia, España, 1992.

Chinaud, N., Broussous, P. & Ferrari, G. *Application de l'osmose inverse à la désalcoolisation des vins.* Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin 25(4) (1991) 245-250.

Doering, W.F. *World wine production and trade update.* Wines & Vines, September 2004.

Drioli, E., Criscuoli, A. & Curcio, E. *Membrane contactors: fundamentals, applications and potentialities.* Elsevier, Amsterdam, 2006.

Ettre, L.S. & Kolb, B. *Determination of gas-liquid partition coefficients by aromatic equilibrium headspace-gas chromatography utilizing phase ratio variation methodology.* Chromatographia 35 (1993) 73-84.

Fisher U, Berger RG, Hakansson A, Noble AC. *The impact of dealcoholization on the flavor of wine—relating concentration of aroma compounds to sensory data using PLS analysis.* In: Taylor AJ, Mottram DS, eds. Flavour science: recent developments. 8th Weurman Flavour Research Symposium. Cambridge, United Kingdom: Royal Science of Chemistry (1996) 335–338.

Flancy, C. *Oneologie—fondements scientifiques et technologiques,* Tec & Doc Lavoisier, Paris, 1998.

Francis, I.L. & Newton, J.L. *Determining wine aroma from compositional data.* Australian Journal of Grape & Wine Research 11 (2005) 114-126.

Friedrich, C. *Dealcoholization of wine by reverse osmosis – Auran combines dealcoholization with 'wine culture'.* Process Magazine 1082 (1993) 22-24.

Geankoplis, C.J. *Transport processes and unit operations.* 3rd ed., PTR Prentice Hall, New Jersey, 1993.

Girard, J.-M. & Cuenat, P. *Method for partial dealcoholization of wine and/or cider and device for implementing such method.* US Patent nº 4,963,381 (1990).

Girard, J.-M., Duriaux, A., Cuenat, P. & Jaccard, M. *Dealcoholizing method.* US Patent nº 5,324,435 (1994).

Gomez-Plaza, E., Martinez-Cutillas, A., Lopez-Nicolas, J.M. & Lopez-Roca, J.M. *Dealcoholization of Wine. Behaviour of the aroma components during the process.* Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie 32 (1999) 384-386.

Harders, T. & Sykes, S. *Comparison of a Spinning Cone Column and other distillation columns.* Food Australia 51(10) (1999) 469.

Hogan, P.A., Canning, R.P., Peterson, P.A., Johnson, R.A. & Michaels, A.S. *A New Option: Osmotic Distillation.* Chemical Engineering Progress, July 1998.

Iborra, A. *Bebidas de bajo contenido alcohólico a partir de sidra. Estudio del comportamiento de la fracción aromática en el proceso de desalcoholización por pervaporación.* Tesis Doctoral, Departamento de ingeniería química y nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, 2000.

ISO, Sensory Analysis. *Methodology. Triangular test (ISO-DP4120),* International Organization for Standardization, Geneva, 1983.

Karlsson, H.O.E., & Trägårdh, G. *Applications of pervaporation in food processing.* Trends in Food Science & Technology 7 (1996) 78-83.

Lawson, J.A. *Low-alcohol, low-calorie wine.* US Patent nº 20,060,246,196-A1 (2006).

Lawson, K.W. & Lloyd, D.R. *Membrane Distillation.* Journal of Membrane Science 124 (1997) 1-25.

Lee, E.K.L., Kalyani, V.J. & Matson, S.L. *Production of low-ethanol beverage by membrana extraction.* US Patent nº 5,013,436 (1991).

Lévêque, M.A. *Les lois de la Transmission de Chaleur par Convection.* Annales des Mines 34 (1928) 201-239.

López, R., Lapeña, A.C., Cacho, J. & Ferreira, V. *Quantitative determination of wine highly volatile sulfur compounds by using automated headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-pulsed flame photometric detection. Critical study and optimization of a new procedure.* Journal of Chromatography A 1143 (2007) 8-15.

Makarytchev, S.V., Languish, T.A.G. & Fletcher, D.F. *Mass transfer analysis of spinning cone columns using CFD*. Chemical Engineering Research & Design 82 (6) (2004) 752-761.

Melero, R. *Obtención de bebidas de bajo contenido alcohólico por fermentación controlada de mosto y desalcoholización en columna de rectificación*. Tesis Doctoral, Departamento de química analítica, Universidad de Valencia, 1991.

Mermelstein, N.H. *Removing Alcohol from Wine*. Food Technology 54(11) (2000) 89-92.

Michaels, A.S., Canning, R.P. & Hogan, P. *Methods for dealcoholization employing perstraction*. US Patent nº5,817,359 (1998).

Morell, M.J. *Desalcoholización del vino por pervaporación. Optimización de las variables del proceso y puesta a punto de las técnicas analíticas*. Tesis Doctoral, Departamento de ingeniería química y nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, 1995.

Ortega, M. *La incidencia de la enología moderna en el aroma del vino*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Departamento de Biotecnología y ciencia de los alimentos, Universidad de Burgos, España, 2001.

Perry, R.H. *Chemical Engineers' Handbook*. 7th ed. McGraw-Hill, New York, 1997.

Pickering, G.J. *Low- and reduced-alcohol wine: a review*. Journal of Wine Research 11 (3) (2000) 129-144.

Pilipovic, M.V. & Riverol, C. *Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis*. Journal of Food Engineering 69(4) (2005) 437-441.

Salvador, M.D. *Obtención de vinos de bajo contenido alcohólico. Estudio Tecnológico del proceso de elaboración*. Tesis Doctoral, Instituto de agroquímica y tecnología de los alimentos de Valencia (C.S.I.C.), Universidad de Valencia, 1988.

Schöner, P., Plucinski, P., Nitsch, W. & Daiminger, U. *Mass transfer in the shell side of cross flow fiber modules*. Chemical Engineering Science 53 (1998) 2319-2326.

Shaw, P.E., Lebrun, M., Dornier, M., Ducampo, M.N., Courel, M., Reynes, M. *Evaluation of concentrated orange and passion fruit juices prepared by osmotic evaporation*. Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie-Food Science And Technology 34(2) (2001) 60-65.

Sengupta, A., Peterson, P.A., Miller, B.D., Scheneider, J. & Fulk, C.W. *Large-scale application of membrane contactors for gas transfer from or to ultrapure water.* Separation & Purification Technology 14 (1998) 189-200.

Snider, J.R. & Dawson, G.A. *Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data.* Journal of Geophysical Research 90D (1985) 3797-3805.

Sykes, S.J., Casimir, D.J. & Prince, R.G.H. *Recent advances in spinning cone column technology.* Food Australia 44(10) (1992) 462-464.

Takács, L., Vatai, G. & Korány, K. *Production of alcohol free wine by pervaporation.* Journal of Food Engineering 78(1) (2007) 118-125.

Thanedgunbaworn, R., Jiratananon, R. & Nguyen, M.H. *Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fibre module.* Journal of Food Engineering 78 (2007) 126-135.

Zander, J. & Heuser, A. *Dealcoholization of beer according to the falling film principle.* Brauwelt International IV (1993) 374-376.

Zufall, C. & Wackerbauer, K. *The dealcoholization of beer by dialysis – influencing beer quality by process engineering.* Monatsschrift fuer Brauwissenschaft 53(9/10) (2000) 164-179.

Zufall, C. & Wackerbauer, K. *Process engineering parameters for the dealcoholization of beer by means of falling film evaporation and its influence on beer quality.* Monatsschrift fuer Brauwissenschaft 53(7/8) (2000) 124-137.