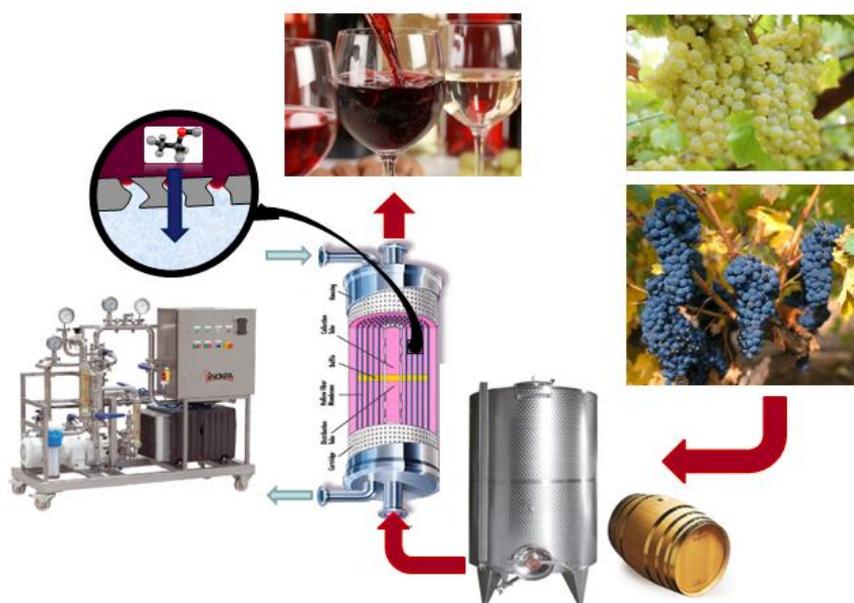


UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍAS QUÍMICA Y BIOMOLECULAR

GRUPO PROCESOS AVANZADOS DE SEPARACIÓN



***CONTRIBUCIÓN AL PROCESO DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LA
TECNOLOGÍA DE PERTRACCIÓN EVAPORATIVA PARA EL AJUSTE
DEL GRADO ALCOHÓLICO DE VINOS BLANCOS Y TINTOS***

Memoria de tesis para optar al grado de Doctor

Directoras de Tesis:

Presentado por el Ingeniero Químico:

Dra. Inmaculada Ortiz Uribe

Albert Barceló Compte

Dra. Nazely Diban Gómez

Santander, Abril 2017

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL SECTOR DEL VINO EN ESPAÑA	9
1.1.1 PRODUCCIÓN Y CONSUMO	9
1.1.2 EXPORTACIÓN	13
1.2 LA UVA: MORFOLOGÍA, PRODUCCIÓN Y MADURACIÓN	15
1.3 ELABORACIÓN DE VINOS BLANCOS, ROSADOS, TINTOS Y ESPUMOSOS	21
1.3.1 VINIFICACIÓN VINO BLANCO	21
1.3.2 VINIFICACIÓN VINO ROSADO	22
1.3.3 VINIFICACIÓN VINO TINTO	23
1.3.4 VINIFICACIÓN VINO ESPUMOSO	24
1.4 NECESIDAD DE LA DESALCOHOLIZACIÓN EN EL SECTOR VINÍCOLA	25
1.4.1 PROBLEMÁTICAS DEL SECTOR. EFECTOS DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN LA VITICULTURA Y AUMENTO DEL GRADO ALCOHÓLICO	25
1.4.2 MERCADO DE LOS VINOS CON BAJO GRADO ALCOHÓLICO	30
1.5 TÉCNICAS DE DESALCOHOLIZACIÓN	33
1.5.1 LA PERTRACCIÓN EVAPORATIVA	46
1.6 OBJETIVOS	49
1.7 REFERENCIAS	51

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 VINOS UTILIZADOS COMO ALIMENTACIÓN	61
2.1.1 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LOS VINOS	61
2.1.2 SELECCIÓN DE LOS AROMAS CARACTERÍSTICOS DE LOS VINOS	68
2.1.3 DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LOS VINOS	72
2.2 ESTUDIO EXPERIMENTAL: PERTRACCIÓN EVAPORATIVA	76
2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL	78
2.2.2 EXPERIMENTOS Y MODO DE OPERACIÓN	85

2.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL: ADSORCIÓN DE AROMAS EN EL MÓDULO DE MEMBRANA	91
2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS	93
2.4.1 CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LAS FASES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE	93
2.4.2 CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LAS FASES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE	95
2.4.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO LÍQUIDO-VAPOR EN FASE ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE	104
2.4.4 OTROS PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL VINO	109
2.5 ANÁLISIS SENSORIAL DE VINOS DESALCOHOLIZADOS MEDIANTE PERTRACCIÓN EVAPORATIVA	119
2.5.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS VINOS UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS SENSORIAL	119
2.5.2 CATA DE LOS VINOS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	121
2.6 REFERENCIAS	124

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEPARACIÓN MEDIANTE SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

3.1 ANÁLISIS TEÓRICO DEL PROCESO DE REDUCCIÓN ALCOHÓLICA DEL VINO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA PE	131
3.1.1 DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS HIDRÓFOBAS DE POLIPROPILENO	132
3.1.2 COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE MATERIA	134
3.1.2.1 RESISTENCIA AL TRANSPORTE DE MATERIA EN LAS PELÍCULAS LÍQUIDAS DE LA FASE ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE	136
3.1.2.2 RESISTENCIA EJERCIDA POR LA MEMBRANA AL TRANSPORTE DE MATERIA	137
3.1.3 BALANCES DE MATERIA EN EL MÓDULO Y EN LOS TANQUES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE	140
3.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO	144
3.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO	144
3.2.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL TRANSPORTE MATERIA EN EL MÓDULO DE PE	151

3.2.2.1 ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES DEL PROCESO DE SEPARACIÓN MEDIANTE SIMULACIÓN	151
3.2.2.2 VALIDACIÓN EXPERIMENTAL	166
3.3 EVALUACIÓN DE ESTRATEGIAS DE PROCESO	181
3.4 ANÁLISIS SENSORIAL VINOS DESALCOHOLIZADOS	185
3.5 REFERENCIAS	193
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL	
4.1 ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA	199
4.1.1 DEFINICIÓN DEL OBJETIVO Y EL ALCANCE	200
4.1.2 INVENTARIO DEL CICLO DE VIDA	205
4.1.3 EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CICLO DE VIDA	206
4.1.4 INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS	211
4.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD AL VOLUMEN DE VINO A TRATAR Y VOLUMEN DE LA FASE EXTRACTANTE	218
4.2.1 DETERMINACIÓN DEL MÍNIMO VOLUMEN DE FASE EXTRACTANTE EN PLANTA PILOTO	219
4.2.2 ESTUDIO DE SENSIBILIDAD AL VOLUMEN DE VINO A TRATAR	222
4.2.3 ESTUDIO ECONÓMICO	227
4.3 REFERENCIAS	231
CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	235
APÉNDICES	
CÓDIGO DE ASPEN CUSTOM MODELER DE LA TECNOLOGÍA DE PE	245
PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES Y DE DIVULGACIÓN	257

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EL SECTOR DEL VINO EN ESPAÑA

1.1.1 PRODUCCIÓN Y CONSUMO

Los orígenes de la vid se remontan al periodo que va desde el año 6000 a. C. al año 5000 a. C. en el área comprendida entre Grecia y Mesopotamia. Sin embargo, es en la zona del Cáucaso y Asia Menor dónde se inicia la civilización del viñedo y la producción de vino. A partir de allí, se extiende primeramente hacia la costa de Siria y Palestina, y posteriormente a Egipto y Túnez. Más tarde se introduce en Italia y Francia, y finalmente entra en la Península Ibérica (Siglos I-V d. C.). Los fenicios son los principales responsables de la comercialización del vino, mediante ánforas de barro cocido, y de la extensión del cultivo de la vid por toda la cuenca del mar mediterráneo. Una vez introducido el cultivo de la vid en la Península Ibérica, son los romanos quiénes continuaron con la producción de vino desde zonas costeras hacia el resto de territorio español. A pesar de las distintas civilizaciones que han convivido en España durante toda su historia (Celtas, Fenicios, Griegos, Cartagineses, Visigodos, Romanos, Moros, Bárbaros y Cristianos) el cultivo de la vid no ha cesado hasta el día de hoy (*Hidalgo, 2003*).

En la última década, España se ha convertido en uno de los grandes productores mundiales de vino y primer país exportador en términos de volumen. Según datos de la *International Organisation of Vine and Wine* (OIV), presentados en la Figura 1.1, la producción mundial de vino en el año 2013 se situó alrededor de unos 278.6 millones de hectolitros, siendo Italia, España y Francia los principales productores con 44.9, 42.7 y 42 millones de hectolitros, respectivamente.

Producción Mundial de Vino					
Fuente: Datos OIV; elaboración OeMv					
Datos (miles hl)	2010	2011	2012	Prev. 2013	% s/ total
Italia	48.525	42.772	43.816	44.900	16,1%
España	35.353	33.397	31.123	42.700	15,3%
Francia	44.381	50.764	41.059	42.016	15,08%
Otros UE	28.117	30.238	25.417	34.584	12,4%
Total UE	156.376	157.171	141.415	164.200	58,9%
EEUU	20.887	19.187	20.510	22.000	7,9%
Argentina	16.250	15.473	11.778	14.984	5,4%
Chile	8.844	10.464	12.554	12.800	4,6%
Australia	11.420	11.180	12.315	12.456	4,5%
Total No UE	108.724	109.629	109.585	114.400	41,1%
TOTAL MUNDO	264.495	267.413	254.671	278.600	100,0%

Figura 1.1 Producción mundial de vino. Adaptado del *Observatorio Español del Mercado del Vino*.

De la producción de vino en la Unión Europea, un 62% de destina a vinos de calidad producidos en regiones determinadas (*CE 1898/2006*) y la parte restante va destinada a vinos de mesa (*Ley 24/2003*). Las características principales de los vinos de mesa y los vinos de calidad producidos en regiones determinadas son las siguientes:

- Vino de mesa: es el vino procedente de variedades de uva de vinificación autorizadas, con un grado alcohólico no inferior al 8.5% vol. y un grado alcohólico no superior al 15% vol. Su contenido en acidez no será inferior a 3.5 g/L de ácido tartárico (*Hidalgo, 2003*).

- Vinos de calidad producidos en regiones determinadas (vcprd): son los vinos que teniendo en cuenta su tradición, se elaboran en una zona delimitada, con unas variedades determinadas, fijando unos sistemas de cultivo y métodos de vinificación, que respondan a un análisis y evaluación organoléptica (*Hidalgo, 2003*).

Dentro de estos vinos se encuentran los siguientes niveles:

- Vinos de calidad con indicación geográfica.

- Vinos con denominación de origen.

- Vinos con denominación de origen calificada.

- Vinos de pago.

En cuanto al consumo, en la Figura 1.2 se presentan datos de consumo mundial de vino por países. Estados Unidos en el año 2013 se convirtió en el mayor consumidor mundial de vino con un volumen de 29.1 millones de hectolitros (*OIV, 2013*). Por otro lado, países como China, Australia y Reino Unido experimentaron un ligero descenso, mientras que Argentina y Alemania aumentaron en consumo, tal y como se puede apreciar en la Figura 1.2. Países tradicionalmente consumidores de vino como Francia, Italia y España, entre 2012 y 2013, sufrieron un descenso de 2.5, 0.8 y 0.2 millones de hectolitros, respectivamente.

Consumo Mundial de Vino (miles de hl)				
Fuente: Datos OIV; elaboración OeMv				
País	2012	2013	Var. %	
			2012/13	% s/ total
Francia	30.269	28.181	-6,90%	11,81%
Italia	22.633	21.795	-3,70%	9,13%
Alemania	20.000	20.300	1,50%	8,50%
Reino Unido	12.801	12.738	-0,49%	5,34%
España	9.300	9.100	-2,15%	3,81%
Resto UE-27*	27.130	27.072	-0,21%	11,34%
Total UE-27	122.133	119.186	-2,41%	49,93%
EEUU	29.000	29.145	0,50%	12,21%
China	17.477	16.815	-3,79%	7,04%
Argentina	10.051	10.337	2,85%	4,33%
Australia	5.375	5.289	-1,60%	2,22%
Resto No UE	60.230	57.600	-4,37%	24,13%
Total No UE	122.133	119.186	-2,41%	49,93%
TOTAL MUNDO	243.000	238.700	-1,77%	100,0%

* UE-27: Alemania, Austria, Bélgica, Bulgaria, Chipre, Dinamarca, Eslovaquia, Eslovenia, España, Estonia, Finlandia, Francia, Grecia, Hungría, Irlanda, Italia, Letonia, Lituania, Luxemburgo, Malta, Países Bajos, Polonia, Portugal, Reino Unido, República Checa, Rumanía y Suecia.

Figura 1.2 Consumo mundial de vino. Adaptado del *Observatorio Español del Mercado del Vino*.

El sector del vino en España es de gran importancia, tanto por su valor económico como por la población que ocupa. En el año 2000, el sector vitivinícola representó un 4.93% del PIB (*Recasens 2003*). En este sentido, España es el país con mayor extensión de viñedo del mundo, disponiendo de un total de 1.023.000 hectáreas destinadas al cultivo de la vid, lo que representa un 30% de la superficie total de la UE y un 13.4% del total mundial.

El 97% de las uvas españolas se destina a vinificación, mientras que el resto se utiliza para uvas de mesa y pasas. Castilla y la Mancha es la comunidad autónoma con mayor extensión de viñedo, 463.912 hectáreas, seguida de Extremadura, 83.055 hectáreas, Valencia, 65.068 hectáreas, Castilla y León, 63.732 hectáreas. Después de estas comunidades autónomas se encuentran en extensión de viñedo Cataluña, La Rioja, Aragón, Galicia, Murcia y Andalucía.

Las diversas zonas geográficas, junto con sus características climáticas y edafológicas, permiten la producción de vinos con particularidades distintas. Entre las regiones vitivinícolas, se encuentran un total de 87 zonas de producción de vinos de calidad producidos en regiones determinadas, de los cuales 68 son con Denominación de Origen, 2 con Denominación de Origen Calificada, 6 son Vinos de Calidad con Indicación Geográfica y 14 son Vinos de Pago (*CE 1898/2006*). En la Figura 1.3, se presenta un mapa de las denominaciones de origen protegidas de los vinos de España.



Figura 1.3. Mapa de las Denominaciones de origen protegidas de vinos de España. Adaptado del *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2015*.

Según datos publicados por la OIV (2013), en el 51% de las regiones españolas vitivinícolas se producen vinos tintos y rosados, mientras que en el 49% restante vinos blancos. Las variedades de uva más comunes son las siguientes: Airén (23.5%), Tempranillo (20.9%), Bobal (7.5%), Garnacha Tinta, Monastrell, Macabeo y Palomino. De estas variedades, la Tempranillo, Bobal, Garnacha tinta y Monastrell, proceden de uva tinta. Mientras que las variedades Airén, Macabeo y Palomino proceden de uva blanca.

En el sector enológico se encuentran un total de 4000 bodegas que elaboran vinos tranquilos, espumosos y de licor. La mayoría son pequeñas bodegas de origen familiar y/o cooperativas agrarias, sin embargo, coexisten entre ellas grandes empresas con más de 100 millones de euros de facturación como las siguientes: Freixenet, J. García Carrión, Codorniu, Arco Wine Invest Group, Grupo Domecq Bodegas, Grupo Miguel Torres S.A., Félix Solís Avantis y Grupo Faustino. Estos grupos empresariales se encuentran presentes en la mayoría de denominaciones de origen (DO) españolas. La Denominación de Origen Calificada (DOCa) Rioja tiene registrado el mayor número de bodegas de vinos de calidad (826), seguida de la DO Cava (419), DO Ribera del Duero (286), DO La Mancha (256), DO Cataluña (203), DO Penedés (187) y DO Rías Baixas (181) (*Observatorio Español del Mercado del Vino, 2014*).

1.1.2 EXPORTACIÓN

En cuanto a la exportación, España se ha convertido en el principal proveedor mundial de vino y mosto con 21.7 millones de hectolitros a un precio medio de 1.17 euros por litro, sin embargo, es el tercer país en términos de valor. Francia e Italia superan España con precios promedio de vino de 5.30 y 2.50 euros por litro. Tras los grandes productores europeos, se encuentran Chile, Australia y Estados Unidos (*Observatorio Español del Mercado del Vino, 2014*).

En la Figura 1.4, se presenta una evolución en los últimos años de las exportaciones españolas de vino, junto con el precio promedio de este producto en el exterior. A partir de los datos suministrados por el *Observatorio Español del Mercado del Vino (2014)*, se puede apreciar un crecimiento de las exportaciones en términos de volumen (19.3%), sin embargo, en términos de valor descienden un 2.7%, cayendo el precio promedio del vino español a 1.17 euros por litro.

	1995	2000	2005	2011	2012	2013	int. Oct 2014	% var. 2013/12
Milli €								
DO envasado	261,6	586,8	735,7	923,3	1.007,7	1.082,8	1.112,7	7,5%
DO granel	55,0	47,3	39,2	43,6	45,4	49,1	33,6	8,0%
Sin DO envasado	43,5	125,6	170,8	370,8	423,5	424,9	395,9	0,3%
Sin DO granel	69,7	144,4	217,0	387,0	424,3	498,5	471,0	17,5%
Espumoso	120,5	228,3	289,7	384,9	419,4	458,6	417,9	9,3%
Aromatizado	28,2	29,3	39,9	57,0	69,2	80,1	81,5	15,7%
De licor	176,4	91,8	83,3	58,7	59,0	59,3	62,3	0,6%
De aguja	5,6	2,4	5,0	10,1	18,2	23,4	24,7	28,5%
TOTAL VINOS	760,6	1.255,9	1.580,6	2.235,3	2.466,9	2.676,8	2.599,7	8,5%
Milli l.								
DO envasado	132,8	202,8	257,0	312,5	338,6	346,3	347,6	2,3%
DO granel	105,8	66,4	74,7	68,4	63,4	53,4	40,5	-15,8%
Sin DO envasado	69,5	139,6	219,5	429,4	463,4	356,7	378,6	-23,0%
Sin DO granel	175,2	330,8	696,2	1.172,0	943,1	844,7	1.179,5	-10,4%
Espumoso	48,1	71,6	108,7	155,1	158,2	160,6	168,4	1,6%
Aromatizado	39,8	45,5	61,4	68,7	64,4	63,1	69,5	-2,1%
De licor	90,8	39,3	30,2	25,4	23,2	18,7	19,2	-19,2%
De aguja	13,0	6,4	2,1	11,4	17,7	20,1	20,8	13,6%
TOTAL VINOS	675,0	902,4	1.450,0	2.243,0	2.072,0	1.863,7	2.224,0	-10,1%
€/l								
Do envasado	1,97	2,89	2,86	2,96	2,98	3,13	3,20	5,0%
DO granel	0,52	0,71	0,52	0,64	0,72	0,92	0,83	28,3%
Sin DO envasado	0,63	0,90	0,78	0,86	0,91	1,19	1,05	30,3%
Sin DO granel	0,40	0,44	0,31	0,33	0,45	0,59	0,40	31,2%
Espumoso	2,50	3,19	2,66	2,48	2,65	2,86	2,48	7,7%
Aromatizado	0,71	0,64	0,65	0,83	1,07	1,27	1,17	18,1%
De licor	1,94	2,34	2,75	2,31	2,54	3,16	3,24	24,6%
De aguja	0,43	0,38	2,32	0,88	1,03	1,17	1,19	13,1%
TOTAL VINOS	1,13	1,39	1,09	1,00	1,19	1,44	1,17	20,6%

Figura 1.4. Exportaciones españolas de vino. Adaptado del *Observatorio Español del Mercado del Vino*.

Por lo tanto, se observa que en el año 2014, aumenta el volumen de vino exportado pero disminuye el precio medio. Este hecho se atribuye al aumento de las ventas de productos económicos como los vinos a granel.

Los vinos de granel lideran claramente las exportaciones en volumen, suponiendo un 46.2% del volumen total exportado. No obstante, su evolución en valor es negativa registrándose una caída del precio medio del 34.7%, hasta los 39 céntimos por litro.

En cuanto a los vinos envasados, su evolución es positiva, tal y como puede observarse en la Figura 1.4. Dentro de esta categoría, se encuentran por un lado los vinos con DO y los vinos sin DO. Los vinos envasados con DO representan un 42.8% de la facturación total de las exportaciones y un 15.6% del volumen total. Concretamente, estos vinos crecen en precio un 3.6%, hasta los 1.112,7 millones de euros, pero caen en volumen un 0.6%, hasta los 347.6 millones de litros. Los vinos envasados sin DO son los que peor evolución presentan al caer un 18.3% en precio y un 11.3% en volumen.

Finalmente, en cuanto al resto de productos, las exportaciones de vino espumoso presentan un crecimiento del 4.9% en volumen, hasta los 168.4 millones de litros, mientras que un descenso del precio medio del 11.4% hasta los 2.48 euros por litro, reduciendo su facturación en un 7.1%, hasta los 417.9 millones de euros. Las ventas de vinos aromatizados y de aguja han experimentado una evolución positiva, mientras que los vinos de licor crecen en precio pero caen en volumen.

Los principales mercados de los vinos españoles en el año 2014 fueron Rusia, Francia, Alemania, Reino Unido, Portugal y China. Según datos del *Observatorio Español del Mercado y del Vino*, en el año 2014, para estos países se concluyen los siguientes puntos:

- Rusia: exportaciones de 91.3 millones de litros, con un precio medio de 46 céntimos por litro inferior respecto el año 2013.
- Francia: primer destino de los vinos españoles con un volumen de 493.6 millones de litros, a un precio de 50 céntimos por litro, inferior a la media, ocupando la tercera plaza del ranking en valor (245.8 millones de euros).
- Alemania: líder en términos de valor, con 374.9 millones de euros, con un precio promedio de 1.04 euros por litro. En volumen, se mantiene como segundo destino con 359.1 millones de litros, aumentando un 15.6%.
- Reino Unido: mercado no enfocado para vinos a granel, con un precio medio de 2.14 euros por litro, situándose como segundo cliente en valor (340.7 millones de euros) y cuarto en volumen (158.9 millones de litros).

- Portugal: aumenta sus compras de vino español en un 60.6%, fundamentalmente de vino a granel, hasta situarse en los 212.3 millones de litros, ocupando la tercera plaza en volumen. A pesar de registrar una caída del precio medio del 32.6% hasta los 45 céntimos por litro, aumenta la facturación en un 8.4% hasta los 95.5 millones de euros.
- China: aumento en volumen que alcanza los 48.3 millones de litros

1.2 LA UVA: MORFOLOGÍA, PRODUCCIÓN Y MADURACIÓN

Según la OIV en la Resolución 18/73 el vino es, exclusivamente, la bebida resultante de la fermentación alcohólica, completa o parcial, de uvas frescas, estrujadas o no, o de mosto de uva. Su contenido en alcohol adquirido no puede ser inferior al 8.5% vol., y no superior al 15% vol. con una tolerancia de 0.5% vol., según Reglamento CE nº606/2009.

El racimo de la uva está formado por dos partes bien diferenciadas: una parte leñosa denominada raspón y los granos llamados bayas. En los granos se diferencia la piel u hollejo, las pepitas o semillas y la pulpa, conformando un tejido frágil cuya ruptura proporciona el zumo o mosto. El mosto se obtiene mecánicamente por estrujado o presión de las uvas (Peynaud, 1996). En la Figura 1.5 se presenta un corte esquemático de un grano de uva.

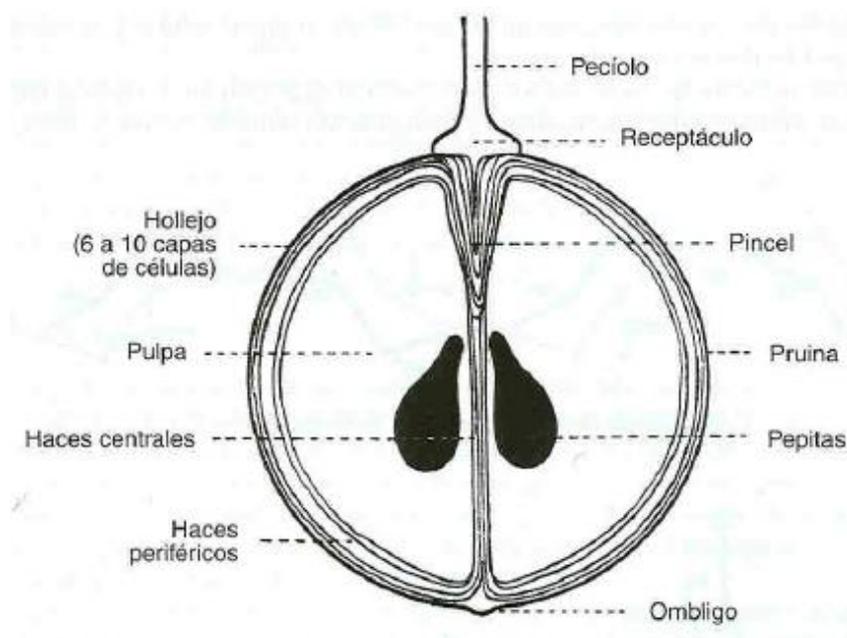


Figura 1.5. Corte esquemático de un grano de uva, adaptado de Peynaud 1996.

Las transformaciones que sufre la uva hasta su maduración se dividen en cuatro períodos, los cuales se presentan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Transformaciones de la uva hasta su maduración		
Período	Etapa fisiológica	Observaciones
Herbáceo	Entre la floración y el cuajado del fruto	La uva es de color verde y presenta una consistencia dura
Envero	Coloración. Las uvas blancas evolucionan de una tonalidad verde hacia amarilla, mientras que las tintas de un verde a un rojo oscuro	El grano se engorda y adquiere elasticidad. El azúcar aumenta de forma repentina
Maduración	Entre el envero y la cosecha de la uva	La uva se engorda acumulando azúcar en la pulpa y perdiendo acidez
Sobremaduración	La uva permanece demasiado tiempo en la cepa	El fruto consume sus reservas, perdiendo agua (deshidratación) y concentrándose.

Los principales fenómenos de la maduración de la uva son los siguientes (*Tullio de Rosa, 1998, Flanzy, 2003, y Foulonneau, 2004*):

- Engrosamiento del grano de uva.

El grano aumenta de volumen y peso hasta el final de este período. En el grano se acumulan azúcares, procedentes de la madera y las hojas, ácidos orgánicos, procedentes de las raíces y las hojas, aminoácidos, procedentes de las hojas y formados en el fruto, y materias minerales procedentes del suelo y absorbidas por las raíces. Una vez maduro, su grosor puede variar según condiciones externas como la circulación de agua en la planta.

- Acumulación de azúcares.

Se almacenan azúcares en el grano de uva, en forma de glucosa y fructosa, de diversos orígenes. Por un lado, reservas acumuladas en la cepa (raíces, troncos, sarmientos) contienen azúcares reductores, sacarosa y almidón, y por otro lado, reservas formadas diariamente en las hojas, gracias a la fotosíntesis. La cantidad de azúcares formados por la fotosíntesis y acumulados en la uva depende de la exposición al sol durante el período de maduración. Los climas cálidos son los que producen uvas más ricas en azúcar, y en consecuencia, unos vinos con un contenido en etanol más elevado.

- Disminución de los ácidos.

Los principales ácidos orgánicos de la uva son el ácido tartárico y el ácido málico. Estos ácidos proceden tanto de las raíces como de las hojas.

Su contenido disminuye durante la maduración debido principalmente a la combustión que se produce en el proceso de respiración de la uva. Sin embargo, existen otros procesos de disminución de estos ácidos como la transformación del ácido málico en azúcar en las etapas finales del proceso de maduración. Por otro lado, existe una relación entre el agua retenida en el subsuelo y la acidez de la uva. En suelos que retienen la humedad, la maduración se retrasa y los ácidos málico y tartárico de la uva son más abundantes. Mientras que en tierras muy permeables, la uva madura rápidamente y es menos ácida.

- Formación de taninos y coloración del fruto.

Durante el envero, los granos de uva verdes pierden su clorofila y se colorean acumulando los antocianos, compuestos fenólicos responsables del color, tanto de la uva como del vino. Esta coloración exige una determinada energía solar. Las uvas tintas no adquieren buen color más que en climas cálidos. El empleo de abonos y el aumento del rendimiento producen uvas con un contenido menor en antocianos. A parte de los antocianos, durante el transcurso del proceso de maduración, también se acumulan otros compuestos fenólicos como los taninos. Los taninos se encuentran en las siguientes partes de la uva: pepitas (65%), raspón (22%), hollejo (12%) y pulpa (1%). Las condiciones climáticas también influyen en la concentración de los taninos, siendo vinos más tánicos aquellos que se producen en climas cálidos. El punto de máxima concentración de taninos y antocianos se denomina madurez fenólica.

- Formación de los aromas.

Las sustancias odoríferas se encuentran en las células de las capas del hollejo y siguen una evolución similar a los azúcares durante la maduración. En una primera fase, se produce un rápido incremento de los aromas varietales hasta un período de ralentización. A continuación, los aromas varietales vuelven a crecer hasta alcanzar su máxima concentración. Este punto se define como madurez aromática. Finalmente, los aromas decrecen, mientras que el contenido en azúcares sigue creciendo y la acidez, disminuyendo. El punto de máxima concentración de azúcares se conoce como madurez industrial.

Por lo tanto, el estado de maduración de la uva condiciona la calidad y el tipo de vino obtenido, convirtiéndose en una de las etapas claves de la vinificación. En la maduración del racimo intervienen otros factores que afectan tanto a la cantidad de vendimia cosechada (producción), como a la calidad del racimo. Estos factores se reúnen en los siguientes grupos: factores permanentes, factores variables, factores accidentales y factores modificables (Hidalgo, 2003). Los factores permanentes, variables, accidentales y modificables que influyen en la maduración de la uva se resumen en las Tablas 1.2, 1.3, 1.4 y 1.5, respectivamente.

Tabla 1.2 Factores permanentes que influyen en la maduración de la uva	
Clima*	<ul style="list-style-type: none"> a) Cálido: producen vendimias ricas en azúcares y pobres en acidez. Se adaptan mejor las variedades de uva tinta. b) Frío: producen vendimias pobres en azúcares y ricas en acidez. Se adaptan mejor las variedades de uva blanca.
Suelo*	<ul style="list-style-type: none"> a) Arcillosos: retrasan la maduración de la uva. b) Arenosos: adelantan la maduración de la uva. c) Calizos: producen vinos aromáticos, de gran bouquet y finura. d) Pedregosos: aseguran una mejor permeabilidad del agua, una mejor aireación del suelo y actúan de acumulador térmico mejorando la maduración.
Variedad de uva*	<ul style="list-style-type: none"> a) 1ª época (Agosto): Pinot, Chardonnay, etc. b) 2ª época (Septiembre): Cabernet sauvignon, Merlot, Syrah, Tempranillo, etc. c) 3ª época (Octubre): Cariñena, Garnacha, etc.
Densidad de plantación*	<ul style="list-style-type: none"> a) Óptima: racimos más pequeños, con mayor relación superficie de hollejo por unidad de volumen, dando vinos más aromáticos y con mayor extracto. b) Elevada: difícil mecanización, menor aprovechamiento de la insolación debido a abundantes sombreados entre hojas y mayor riesgo de contraer enfermedades criptogámicas generadas por una falta de ventilación y humedad.
Sistemas de conducción*	<ul style="list-style-type: none"> a) Conducción en vaso: formas libres, bajas y sin apoyos. Se utilizan en zonas de clima cálido, con elevada luminosidad y sin posibilidad de riego. b) Conducción en espaldera y parrales: formas altas apoyadas, con podas más largas, utilizadas en zonas de climas más fríos, de mayor humedad y empleando variedades más vigorosas y con mayor producción.

*Adaptado de Hidalgo, 2003.

Tabla 1.3 Factores variables que influyen en la maduración de la uva	
Temperatura*	<ul style="list-style-type: none"> a) <10°C: el desarrollo del racimo es difícil. Las temperaturas bajas tienden a formar menos compuestos fenólicos. b) >30°C: eliminación por combustión de cantidades notables de ácido málico, pudiendo frenar la fotosíntesis, impidiendo una adecuada maduración. Favorecen la acumulación de azúcares en otras partes de la planta distintas al fruto y se inhibe la síntesis de compuestos fenólicos. c) 25°C: temperatura ideal. Si durante la maduración existe una alternancia entre temperaturas altas y bajas entre las horas del día y de la noche, la acumulación de antocianos y taninos se ve favorecida. En el caso de la acumulación de aromas varietales, son convenientes temperaturas bajas y maduración lenta y prolongada.
Iluminación*	<ul style="list-style-type: none"> a) La cantidad de iluminación que precisa un viñedo esta en relación a su superficie foliar equilibrada con la producción. En la captación de la energía luminosa por parte del viñedo, intervienen factores como disposición del viñedo, orientación, sistemas de conducción y poda.
Humedad*	<ul style="list-style-type: none"> a) Período herbáceo: la planta debe tener bastante agua para el desarrollo del racimo. Una pluviometría óptima es aquella que se encuentra comprendida entre 350-600 mm anuales. b) Envero: es importante disponer de una cantidad suficiente de agua para ajustar la presión osmótica de los tejidos vegetales y permitir la síntesis, transporte y acumulación de los compuestos formados en el grano de uva. c) Maduración: una cierta sequía o estrés hídrico producen uvas con mayor concentración en aromas, antocianos y taninos.

*Adaptado de *Hidalgo, 2003*.

Tabla 1.4 Factores accidentales que influyen en la maduración de la uva	
Plagas*	Ataque de insectos, ácaros y nematodos.
Enfermedades*	Ataque de hongos (criptogámicos), bacterias y/o virus.
Accidentes meteorológicos*	Heladas de invierno, heladas de primavera, granizo, vientos, inundaciones, etc.

*Adaptado de *Hidalgo, 2003*.

1.5 Factores modificables que influyen en la maduración de la uva	
Poda*	<ul style="list-style-type: none"> a) Poda invernal: ajuste del número de yemas. b) Aclareo de frutos: eliminación de una cierta cantidad de vendimia para equilibrar la cantidad de uva con la superficie foliar. c) Despunte: supresión de las extremidades de los pámpanos en crecimiento a finales de la floración, disminuyendo la competencia de nutrientes entre el brote y los racimos. d) Deshojado: eliminación de las hojas sobrantes respecto de la producción mejorando las condiciones de aireación e iluminación de los racimos, aumentando la maduración de los mismos y la concentración en compuestos fenólicos.
Riego*	<ul style="list-style-type: none"> a) Durante la época de parada invernal y hasta el envero, el viñedo precisa de humedad suficiente para desarrollarse, sin embargo, durante la maduración la disponibilidad debe limitarse.
Labores de cultivo*	<ul style="list-style-type: none"> a) Son los distintos trabajos aplicados al terreno del viñedo, destinados a facilitar la acumulación de agua en el subsuelo, evitar su pérdida por evaporación o por consumo espontáneo por las malas hierbas y mejorar la aireación del terreno.

*Adaptado de *Hidalgo, 2003*.

1.3 ELABORACIÓN DE VINOS BLANCOS, ROSADOS, TINTOS Y ESPUMOSOS.

Los principales vinos españoles que se encuentran en el mercado son vinos blancos, rosados, tintos y espumosos (*Observatorio Español Mercado del Vino, 2017*). A continuación, se presenta un breve resumen del esquema general de vinificación para cada tipo de vino.

1.3.1 VINIFICACIÓN VINO BLANCO

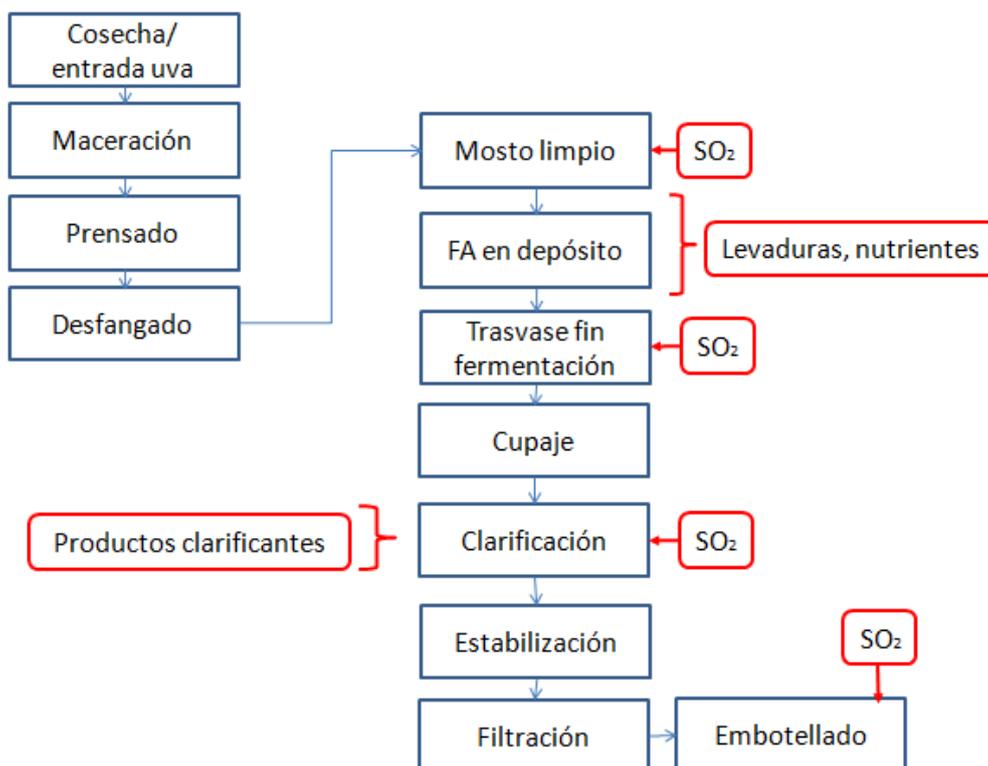


Figura 1.6. Esquema general de vinificación del vino blanco (Adaptado de *Peynaud 1996*). FA: fermentación alcohólica, FML: fermentación maloláctica.

En la Figura 1.6 se presenta un esquema general de la vinificación de un vino blanco. Tras la llegada de la vendimia a la bodega, ésta se descarga en una tolva de recepción y se transporta directamente a la prensa. La uva es prensada obteniendo el mosto. El mosto procedente del prensado es desfangado, con el objetivo de eliminar restos de tierra, polvo y hollejos. A continuación, el mosto limpio se encuba en depósitos de acero inoxidable para realizar la fermentación alcohólica, llevada a cabo por las levaduras.

En algunos vinos, sobre todo en los blancos de calidad, la fermentación alcohólica se puede realizar en bodega, con una posterior fermentación maloláctica (degradación del ácido málico en ácido láctico), realizada por bacterias, y crianza (*batonnage*).

Una vez finalizadas ambas fermentaciones, se trasiega el vino y se realizan las distintas mezclas (cupajes) con otros vinos. Es necesaria una clarificación para eliminar partículas en suspensión como levaduras, bacterias y fragmentos de células procedentes de la uva. Finalmente, se realiza una estabilización para eliminar sustancias inestables, se filtra el vino y se embotella. En todo el proceso de elaboración, se utiliza dióxido de azufre como antioxidante (Foulonneau, 2004).

1.3.2 VINIFICACIÓN VINO ROSADO

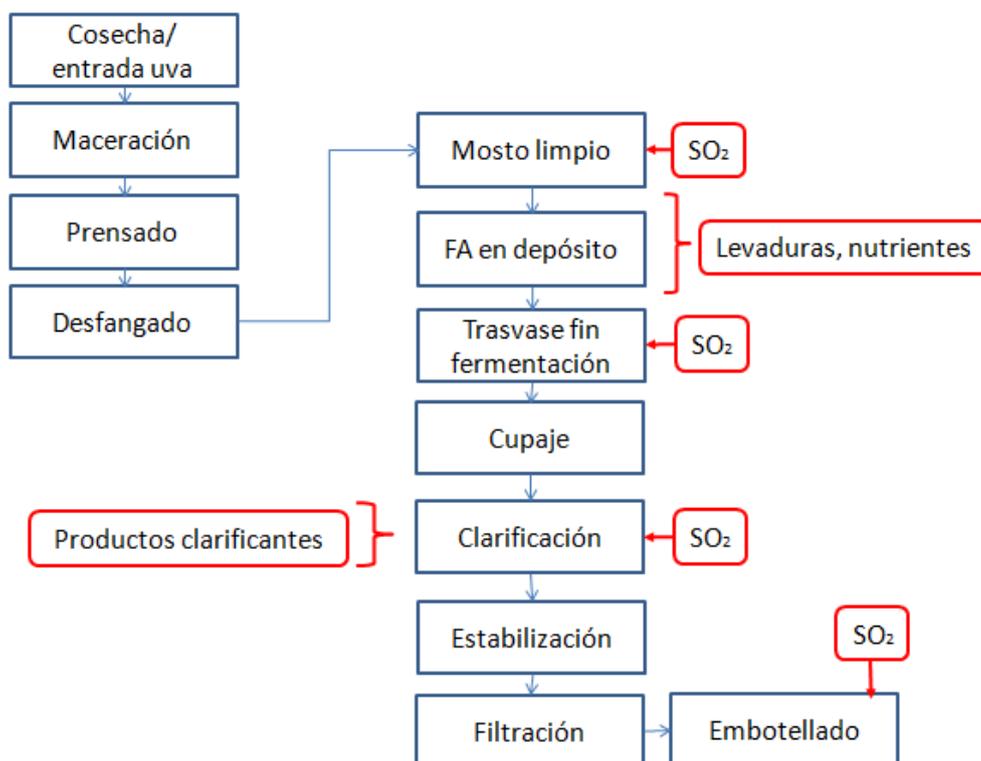


Figura 1.7. Esquema general de vinificación de vinos rosados (Adaptado de Peynaud 1996). FA: fermentación alcohólica.

En la Figura 1.7 se presenta un esquema general de la vinificación de vinos rosados. La vendimia de uva tinta entra en la bodega y se descarga en una tolva de recepción. Un ligero estrujado de la uva permite obtener una parte del mosto, el cual se deja en contacto con el hollejo en un proceso de maceración durante unas 2-4 horas. El objetivo de este proceso es la extracción del color característico de los vinos rosados. A continuación, se realiza el prensado.

A partir de aquí, la vinificación sigue los mismos pasos que un vino blanco, tal y como se ha presentado en la Figura 1.6.

En primer lugar, una eliminación de los fangos (desfangado) para la obtención del mosto limpio. En segundo lugar, la inoculación de la levadura que permite realizar la fermentación alcohólica. Una vez finalizada la fermentación, se trasiega el vino y se realiza la mezcla (cupaje) con otros vinos. Finalmente, son necesarios los procesos de clarificación y estabilización, previo al embotellado del vino. En todo el proceso de elaboración, se utiliza dióxido de azufre como antioxidante (Foulonneau, 2004).

1.3.3 VINIFICACIÓN VINO TINTO

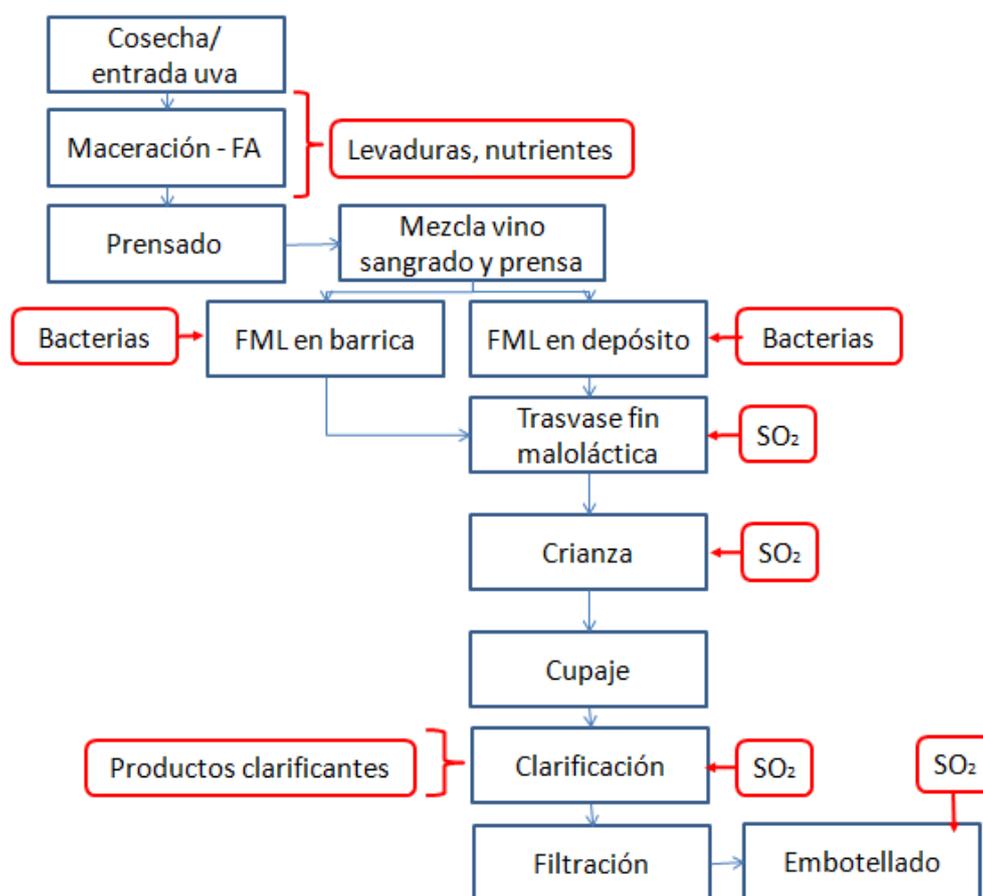


Figura 1.8. Esquema general de vinificación de vinos tintos (Adaptado de Peynaud 1996). FA: fermentación alcohólica, FML: fermentación maloláctica.

En la Figura 1.8, se presenta un esquema general de la vinificación de vinos tintos. La uva entra en a la bodega, y mediante el proceso de despalillado, se separa el raspón de los granos de uva. Una vez retirado el raspón, los granos de uva son ligeramente estrujados y la pasta resultante se introduce en depósitos de fermentación, juntamente con las levaduras.

La fermentación alcohólica se realiza al mismo tiempo que el proceso de maceración, es decir, a medida que avanza la degradación de los azúcares para la producción de etanol, el vino

extrae del hollejo de las uvas los compuestos fenólicos (antocianos y taninos), responsables del color y gusto.

Una vez finalizada la fermentación, se separa la parte líquida (vino sangrado) y se prensan las pieles obteniendo el vino de prensa. El vino sangrado (mayor calidad) y el vino de prensa (menor calidad), pueden mezclarse o no, según los criterios de calidad del elaborador.

A continuación, se realiza la fermentación maloláctica dónde las bacterias lácticas transforman el ácido málico en ácido láctico. Desde un punto de vista organoléptico, el ácido málico, es un ácido astringente, mientras que el ácido láctico es menos astringente y con mayor untuosidad. Todos los vinos tintos sufren la fermentación maloláctica. Una vez finalizada esta segunda fermentación, en el caso de los tintos de crianza y reserva se introduce el vino en barrica durante un tiempo determinado (6 meses, 1 año, 2 años) según el tipo de vino. En el caso de los vinos tintos jóvenes la etapa de crianza no se realiza. A continuación, se realiza el cupaje con otros vinos, se clarifica la mezcla y se embotella (*Foullonneau, 2004*).

1.3.4 VINIFICACIÓN VINO ESPUMOSO

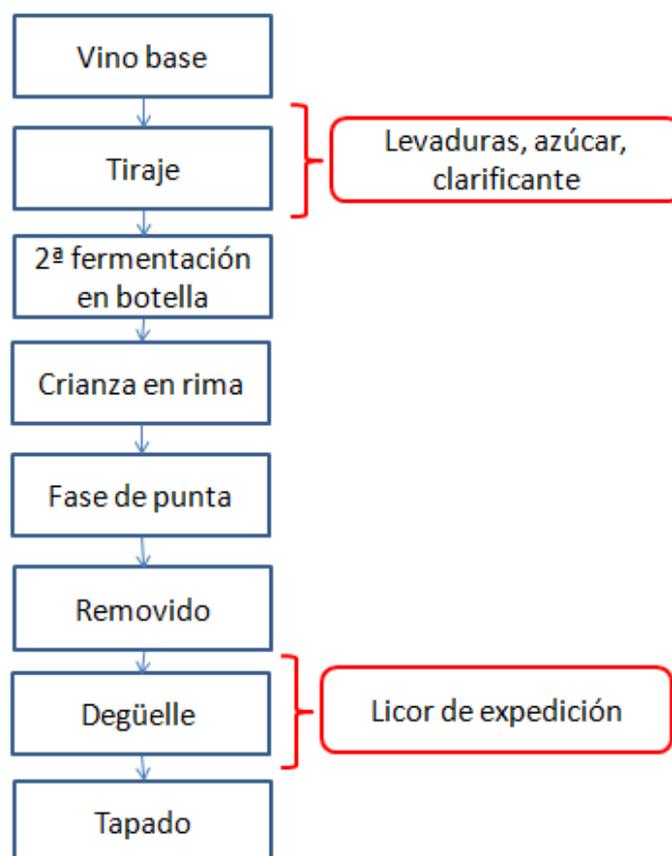


Figura 1.9. Esquema general de vinificación de cava (Adaptado de *Peynaud 1996*).

En la Figura 1.9, se presenta el esquema general de la vinificación de un vino espumoso (cava). Se inicia el proceso mediante un vino base cava, obtenido a partir de uva blanca y/o tinta, siguiendo los esquemas generales de vinificación para vinos blancos y rosados presentados en las Figuras 1.6 y 1.7, respectivamente.

A continuación, se realiza una mezcla entre el vino base, levadura, azúcar y clarificante. Esta mezcla se denomina tiraje y se embotella. Las botellas se tapan con obturador y tapón corona y se dejan en posición horizontal, un mínimo de 9 meses, en las cavas a temperatura controlada. Durante este período, en la botella tiene lugar la segunda fermentación (toma de espuma) y maduración del cava. Después de esta etapa, las botellas se ponen en punta dónde las levaduras muertas (heces) provenientes de la segunda fermentación caen y se depositan en el cuello de la botella (fase de punta y removido).

Finalmente, en la operación del degüelle se eliminan las heces, se añade el licor de expedición (dióxido de azufre y azúcar) y se realiza el tapado mediante tapón de corcho (Foulonneau, 2004).

1.4 NECESIDAD DE LA DESALCOHOLIZACIÓN EN EL SECTOR VINÍCOLA

1.4.1 PROBLEMÁTICAS DEL SECTOR. EFECTOS DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN LA VITICULTURA Y AUMENTO DEL GRADO ALCOHÓLICO

El Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC, 1995), predijo en el año 1995 que el clima planetario sufriría grandes cambios durante el siglo XXI como consecuencia de la acumulación de dióxido de carbono y otros gases efecto invernadero (Henricsson et al. 2005 y Crowley, 2000). En este sentido, la concentración de CO₂ ha pasado de 315 ppm en 1958 a ser en la actualidad de 370 ppm, y se prevé llegar a una concentración superior a las 500 ppm antes de finalizar el siglo XXI (Crowley, 2000 y IPCC, 1995).

Actualmente, las evidencias de la afectación del cambio climático en el clima planetario son irrefutables (Carter et al. 1991, Curch, 2001, Henricsson et al. 2005, IPCC, 1995, Murdiyarsa, 2000 y Stainforth et al. 2005).

Por un lado, la temperatura media del planeta aumentó 0.6°C durante el siglo XX y su evolución es positiva hacia otro grado centígrado más en el año 2050 (IPCC, 1995).

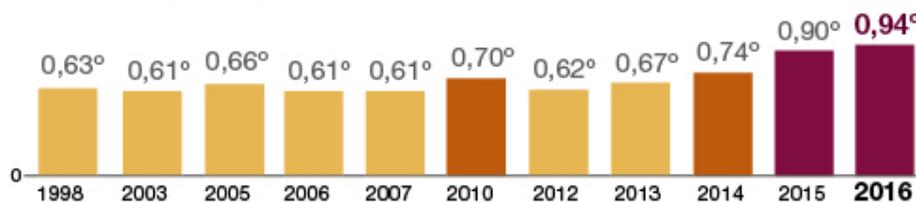


Figura 1.10. Desviación de la temperatura en aquellos años con temperatura más alta desde 1998. Adaptado de *National Oceanic and Atmospheric Administration*.

En la Figura 1.10 se puede observar el incremento de la temperatura durante el período de 1998 a 2016. Se trata de datos medios referidos al conjunto del planeta, por lo tanto, los efectos del cambio climático pueden acentuarse aún más en determinadas zonas, especialmente en las zonas cálidas. En el caso de la Península Ibérica, el aumento de las temperaturas medias durante el siglo XX fue de 1.5°C, y está previsto que éstas aumenten por encima de la media mundial (*IPCC, 1995*).

Por otro lado, el cambio climático está produciendo un reparto heterogéneo de precipitaciones, aumentando el estrés hídrico en ciertos cultivos. Se han registrado precipitaciones más intensas durante las estaciones otoño-invierno, mientras que se reducen significativamente las precipitaciones durante el verano (*García-Escudero, 2013*).

Ante esta nueva situación, la viticultura no se encuentra inmune, y como consecuencia del calentamiento global del planeta se están desplazando las zonas de cultivo de la vid. El desplazamiento de los límites septentrionales de producción vitícola, se ha determinado un ritmo de 10 a 30 Km en dirección norte hasta el año 2020. Un ejemplo resultante de esta situación es la plantación de viñedos en zonas del sur de Inglaterra para la elaboración de vinos durante la última década (*Kenny et al. 1993*).

En cuanto a zonas tropicales y subtropicales, las dificultades de la viticultura se verán agravadas, mientras que en regiones septentrionales y de influencia atlántica, el cultivo de la vid podría aumentar en producción y calidad. Las zonas de cultivo de la vid más afectadas, en cuanto a cambio climático, corresponden a regiones cálidas de influencia mediterránea, como Italia, Sur de Francia, Cataluña, Valencia, Islas Baleares, Aragón, Castilla la Mancha y Andalucía.

Los principales problemas en la viticultura causados por el cambio climático como el aumento de las temperaturas y estrés hídrico afectan la etapa de maduración de la uva y el ciclo anual de la vid.

En primer lugar, las consecuencias del cambio climático relativas al proceso de maduración son las siguientes: merma en la producción de uva debida a la disminución del peso de la baya y del racimo, contención en el crecimiento de superficie foliar disminuyendo la actividad fotosintética de la planta, y sobreexposición de hojas y racimos incrementando la respiración y evapotranspiración. Estos factores pueden afectar la cosecha de la uva desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo (García-Escudero, 2013).

Sin embargo, la variación del ciclo anual de la vid es la causante de uno de los principales problemas a que se enfrenta el sector enológico hoy en día: el desajuste entre la madurez industrial y la madurez fenólica. La madurez industrial se considera el momento en que la uva alcanza el máximo contenido en azúcares o mínimo de ácidos, mientras que la madurez fenólica está relacionada con el contenido en antocianos y taninos, compuestos responsables del color, aroma y gusto del vino, y se define como la madurez óptima para la elaboración de vinos de calidad (Zamora 2003).

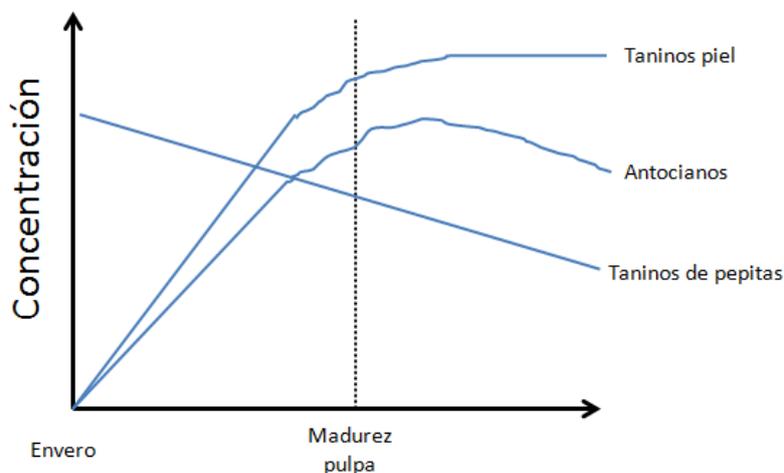


Figura 1.11. Esquema general de la maduración de las distintas partes de la uva. Adaptado de Ribéreau-Gayon 1999.

Por lo tanto, la maduración de la uva no es un proceso de acumulación de azúcares y degradación de ácidos (maduración industrial), sino que también participan otras partes de su morfología como las pieles y las pepitas, dónde se encuentran los antocianos y taninos (maduración fenólica) (Zamora, 2003 y 2002). A medida que la uva madura, la concentración en taninos de la piel aumenta, evolucionando organolépticamente de taninos verdes a taninos

maduros, y la concentración en taninos procedentes de las pepitas disminuye debido a su lignificación (*Ribéreau-Gayon et al. 1998, Kondoutakis et al. 2011*). En la Figura 1.11 se muestra un esquema general de la evolución de la concentración de taninos y antocianos durante la etapa de maduración de la uva.

En las zonas vitivinícolas de clima cálido, el aumento de las temperaturas está causando un adelanto de la floración y ampliación del período activo vegetativo de la vid. Concretamente, por cada 1°C de aumento de temperatura, se adelantan los estados fisiológicos entre cinco y diez días (*García-Escudero, 2013*).

Como consecuencia, se acortan los distintos períodos de transformación de la uva hasta la maduración, la cual se inicia de forma precoz. Esta circunstancia es la causante del desequilibrio entre la madurez industrial y fenólica, constituyendo una de las principales problemáticas a las que se enfrenta actualmente la industria enológica.

Las consecuencias del desajuste entre la madurez industrial y fenólica en mostos y vinos son las siguientes:

- Aumento del contenido de azúcares en la uva y del grado alcohólico en los vinos. La mayoría de los vinos tintos de calidad españoles tienen una concentración de etanol entre 14-15% vol. A medida que prospere el cambio climático se prevé un mayor aumento del contenido alcohólico (*Jones et al. 2005, Zamora, 2005*).
- Disminución de la acidez, fundamentalmente del ácido málico, debida a la mayor combustión asociada al exceso de temperatura y exposición de racimos. Esta nueva situación conduce a la producción de vinos con pH más elevados, planos, frágiles, con mayor tendencia a la oxidación (evolución), reduciendo su período óptimo de consumo.

El aumento del grado alcohólico de los vinos, sobretodo en el caso de los tintos, se ha producido en la mayoría de zonas vitivinícolas españolas. En las Figuras 1.12 y 1.13 se muestra la evolución del grado alcohólico durante los últimos años en los vinos de la Denominación de Origen Calificada la Rioja y de la Denominación de Origen Ribera del Duero, respectivamente. En las Figuras 1.12 y 1.13, se puede observar un aumento promedio de 1º alcohólico en los vinos durante los últimos 10 años.

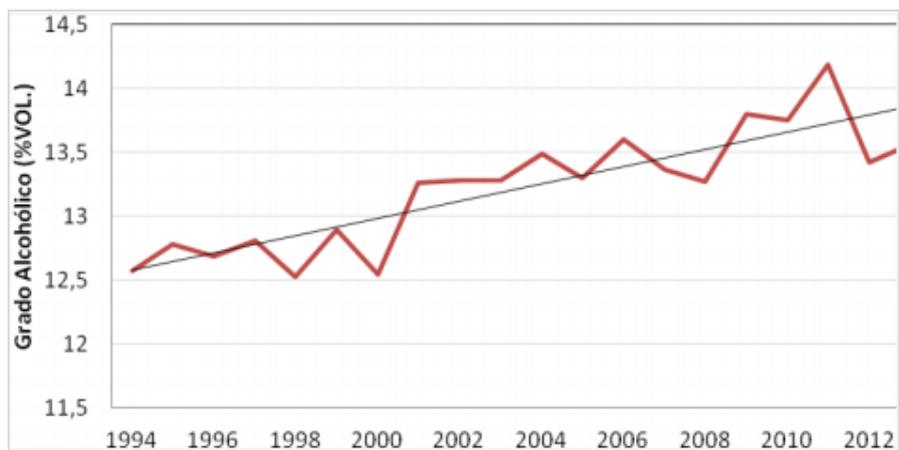


Figura 1.12. Evolución con los años del grado alcohólico en los vinos de la Denominación de origen Calificada Rioja (*Adaptado de DOC la Rioja*).

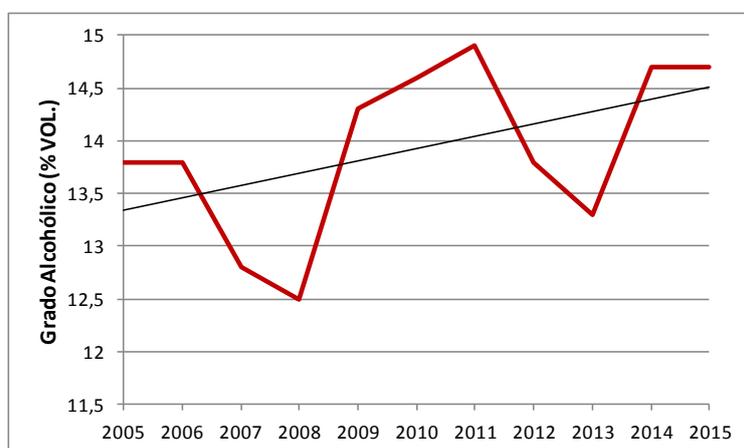


Figura 1.13. Evolución con los años del grado alcohólico en los vinos de la Denominación de Origen Ribera del Duero (*Adaptado de DO Ribera del Duero*).

Teniendo en cuenta esta problemática, la fecha óptima de vendimia se ha convertido en una de las decisiones más importantes en el sector enológico (*Zamora, 2002*).

Por un lado, cosechar la uva sin conseguir el estado de maduración fenólica óptimo, provoca una producción de vino con un grado alcohólico no excesivo, manteniendo la acidez. Sin embargo, es un vino pobre en color y estructura, destacando en notas astringentes, amargas y de verdor aromático. El resultado es un vino no apreciado desde el punto de vista organoléptico por el mercado. Se trata de vinos con aromas herbáceos y pocos taninos maduros, con lo que el vino pierde estructura, complejidad y armonía, y en el caso de los vinos tintos, puede reducirse la capacidad de envejecimiento en barrica (*Kondoutakis et al. 2011, Llandy et al. 2008*).

Y por otro lado, cosechar la uva en el estado de maduración fenólica óptimo, aumentando las características de color, aroma y estructura, y produciendo vinos desde un punto de vista organoléptico aceptado por el mercado. No obstante, el principal inconveniente, en este caso, es la elaboración de un vino con un grado alcohólico excesivo.

1.4.2 MERCADO DE LOS VINOS CON BAJO GRADO ALCOHÓLICO

El mercado actual de los vinos, especialmente el anglosajón, que es el que tradicionalmente marca la pauta, valora sobre todo aquellos vinos de gran concentración y armonía, especialmente en el caso de los vinos tintos. Con el objetivo de conseguir simultáneamente vinos complejos y armónicos, es indispensable trabajar con una uva que posea un nivel de madurez aromática y fenólica elevado (*Zamora, 2003*).

No obstante, en las condiciones climáticas actuales, el sector enológico se ve obligado a buscar una cierta sobremaduración de la uva para poder elaborar vinos como los descritos, lo que conlleva el inconveniente de obtener grados alcohólicos excesivamente elevados. Por esta razón, el grado medio de los vinos tintos españoles ha aumentado continuamente durante los últimos años, y también por este motivo, la mayor parte de los vinos tintos de alta expresión elaborados sobrepasan los 14 grados de alcohol.

En otras zonas vitivinícolas mundiales también se ha detectado esta misma tendencia. En Australia, el grado alcohólico de los vinos ha aumentado en los últimos 20 años, de 12.5% vol. a 13% vol. para los vinos blancos, y de 12.4% vol. a 14.4% vol. para los vinos tintos (*Godden et al. 2010*). En el sur de Francia se ha producido un incremento del 11% vol. al 13-14% vol. Finalmente, en California, se han detectado aumentos de la concentración de etanol de los vinos de 12.5% vol. a 14.8% vol. (*OIV, 2013*).

En el apartado anterior, se ha señalado el cambio climático como el principal responsable de la aceleración de la maduración de la uva, y con ello, del aumento de la acumulación de azúcares como sustrato para la formación de etanol. Desde un punto de vista organoléptico, los elevados grados alcohólicos tienen un efecto negativo tanto en la calidad del producto, como en nuestra salud (*Le Berre et al. 2007*).

El etanol, como componente mayoritario del vino, influye en la viscosidad y cuerpo del vino (*Pickering et al. 1998*), y en nuestras percepciones de atributos como acidez, dulzor, astringencia, aromas y sabor (*Martin and Pangborn, 1970, Fischer and Noble, 2004, Robinson et al. 2009*). Como consecuencia, los grados alcohólicos elevados en el vino dan sensaciones

más cálidas y pesadas, enmascarando los principales aromas debido a un incremento de la solubilidad de los compuestos volátiles del vino (*Robinson et al. 2009* y *Pineau et al. 2007*).

Por lo tanto, resulta evidente que desde un punto de vista sensorial una concentración elevada de etanol presente inconvenientes en la calidad de un vino, a los cuales, deben añadirse los siguientes inconvenientes de mercado:

- Algunos países gravan fiscalmente los vinos de alta graduación.
- El exceso de etanol puede afectar la calidad del aroma especialmente si la temperatura de servicio no es la adecuada.
- La presencia de un alto grado en la etiqueta suele desanimar a ciertos consumidores.
- La implantación del carné de conducir por puntos reduce el consumo de bebidas alcohólicas.
- Las campañas publicitarias de un consumo moderado de alcohol.

En cuanto al consumo, el contenido de etanol de los vinos reflejado en la etiqueta de la botella, se ha convertido en uno de los factores de compra por parte de muchos consumidores, juntamente con la variedad de uva, denominación de origen y elaborador. 4 de cada 10 consumidores de vinos se fijan en el valor del contenido de etanol en la etiqueta (*Wine Intelligence, 2014*).

Teniendo en cuenta este escenario, muchos elaboradores como Bodegas Torres, Grupo Matarromera, Freixenet, Codorniu, entre otros, han empezado a producir una nueva gama de vinos con una graduación alcohólica reducida. Los vinos de un contenido en etanol reducido, se clasifican de la siguiente forma (*Pickering 2000, Saliba et al. 2013*):

- Desalcoholizado: <0.5% vol. de etanol.
- Bajo alcohol: 0.5-1.2% vol. de etanol.
- Alcohol reducido: 1.2-5.5% vol.
- Vino bajo alcohol: 5.5-10.5% vol.

Se trata de una clasificación general que puede variar según la legislación presente en el país dónde se elabora el vino (*Pickering, 2000*).

Saliba et al. 2013 en un estudio de mercado de los vinos australianos de bajo contenido en etanol (<5.5% vol.), señalan que las preferencias por este tipo de vinos han aumentado en los últimos años, debido principalmente a razones de salud y educación vial.

Datos de la compañía *Wine Intelligence*, muestran una tendencia similar para este tipo de vinos. Concretamente, las ventas de estos vinos en Estados Unidos llegaron hasta 2.700 millones de dólares, un 33% más que en el año 2013 (*Wine Intelligence, 2014*). Por otro lado, en un sondeo a 600 consumidores habituales de vino en el Reino Unido, se llega a la conclusión de que los consumidores prefieren vinos con un contenido en etanol entre el 11% vol. y 13.5% vol., y que el 69% de ellos continuaría comprando este tipo de vinos. Los resultados de esta encuesta se presentan en la Figura 1.14.

Teniendo en cuenta este escenario, se llega a la conclusión que en los últimos años está aumentando la tendencia de los consumidores hacia productos con un contenido en etanol ajustado (11-13.5% vol.).

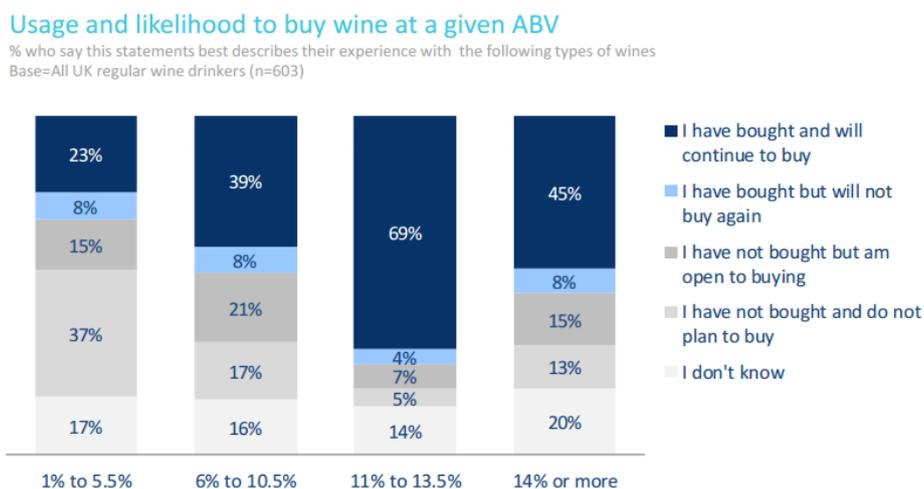


Figura 1.14. Probabilidad de comprar vino según el grado alcohólico de la etiqueta. Adaptado de *Wine Intelligence, 2014*.

Finalmente, en cuanto a los elaboradores de vino, sobre todo aquellas bodegas que destinan su producción al exterior, el aumento del grado alcohólico en los vinos provoca un incremento de los impuestos de exportación. En el caso de exportar al Reino Unido, el impuesto promedio es de un 45% del precio de la botella, sin embargo, para vinos que superan los 15º alcohólicos, el impuesto aumenta un 60% del precio de la botella (*Wilkinson et al. 2013*).

Delante de este nuevo escenario producido por el cambio climático, afectando tanto a la calidad de los vinos, como a las preferencias de los consumidores, la industria enológica se ha marcado como principal reto para los próximos años la disminución del grado alcohólico de los vinos (*OIV, 2013*). En este sentido, con el objetivo de reaccionar frente la problemática existente, el sector enológico demanda técnicas de desalcoholización que permitan obtener vinos equilibrados, frescos y adecuados a las demandas del mercado.

1.5 TÉCNICAS DE DEALCOHOLIZACIÓN

La reducción del contenido de etanol del vino se ha convertido en uno de los desafíos a afrontar por parte de la viticultura y la enología en los próximos años, con el objetivo de preservar la calidad del vino, aportar soluciones a la industria enológica y garantizar el consumo de vino (OIV, 2013).

En este sentido, ante la presente problemática la *International Organisation of Vine and Wine* (OIV) revisó en el año 2012 las prácticas enológicas para la reducción del grado alcohólico en los vinos, presentando las siguientes nuevas resoluciones: OIV-ECO 432-2012 y OIV-ECO 433-2012 para la desalcoholización parcial y/o total de vinos, y OIV-OENO 394A-2012 y OIV-OENO 394B-2012, para la corrección del grado alcohólico en los vinos.

En cuanto a la corrección (ajuste) del grado alcohólico en los vinos, se fija como grado de desalcoholización máximo el 20% vol. del contenido inicial de etanol del vino, debiendo ser el grado alcohólico final superior al 8.5% vol. (OIV, 2012).

En la actualidad, las formas directas de atacar el problema del exceso de etanol en los vinos se centran en tres alternativas. En primer lugar, se han encontrado estrategias de cultivo de la vid que permiten reducir la acumulación de azúcares en la uva. En segundo lugar, existen técnicas microbiológicas que permiten modificar la ruta metabólica del azúcar obteniendo otros subproductos distintos al etanol durante la fermentación alcohólica del mosto. Finalmente, en tercer lugar, se encuentran las técnicas de separación de azúcar y etanol en mostos y vinos, respectivamente. Estas últimas alternativas son las más ampliamente utilizadas por el sector enológico.

a) Técnicas de cultivo

El objetivo de las técnicas de cultivo es la reducción de la acumulación de azúcares en la uva, entre las cuales destacan las siguientes: selección específica de variedades y clones, aumento del rendimiento de producción, selección de técnicas de riego, sistemas de poda y reducción de la actividad fotosintética.

La mayoría de estas técnicas se encuentran en fase de investigación y desarrollo (Novello et al. 2013, Jakab et al. 2013, Bordenave et al. 2013 y Stoll et al. 2013), y sus ventajas e inconvenientes se presentan en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6. Técnicas de cultivo para la reducción de la acumulación de azúcares en la uva			
Técnica	Ventajas	Inconvenientes	Bibliografía
Aumento de la producción	Aumento del rendimiento por cepa, aumento del vigor (vegetación) de las vides.	Disminución compuestos fenólicos y calidad de la uva.	<i>Kliewer y Dokoozlian 2005</i>
Selección técnicas de riego	Aplicación de riego desde el envero hasta la cosecha de la uva.	Consumo de agua. Riego prohibido en algunas DO.	<i>Fernandez et al. 2013</i>
Sistemas de poda	Poda invernal mínima, aumentando el número de brotes por cepa.	Disminución sustancias fenólicas. El sector es reacio a abandonar los sistemas tradicionales de poda.	<i>Clingeffer, 2007 y Novello et al. 2013</i>
Selección específica de variedades y clones	Se ha iniciado la selección específica de variedades y clones para la reducción de azúcares con un óptimo sabor y aroma.	No existen aplicaciones industriales.	<i>Clingeffer, 2007 y Zecca et al. 2013</i>
Reducción actividad fotosintética	Deshojado severo (6 hojas por brote) después del cuajado de la uva.	Disminución compuestos fenólicos y calidad de la uva.	<i>Balda y Martinez de Toda, 2011, Lanari et al. 2013</i>

b) Técnicas microbiológicas

Las estrategias microbiológicas para la reducción de los niveles de etanol en los vinos actúan sobre las rutas metabólicas del azúcar, desviando una proporción de este compuesto para la producción de otros subproductos distintos al etanol (*Kutyna et al. 2010*).

La mayoría de estas técnicas se encuentran en fase de desarrollo y el principal inconveniente que presentan es la aparición de sustancias no deseadas desde un punto de vista organoléptico como acetaldehído, 2-3-butanodiol y ácido glucónico (*Tilloy et al. 2013, Bely et al. 2013 y Bauer et al. 2013*).

En la Tabla 1.7, se presentan las ventajas e inconvenientes de las principales aplicaciones microbiológicas utilizadas actualmente para la disminución de la concentración de etanol en los vinos.

Tabla 1.7. Técnicas microbiológicas para la reducción de etanol en vino			
Técnica	Ventajas	Inconvenientes	Bibliografía
Ingeniería evolutiva	Levaduras <i>Saccharomyces cerevisiae</i> no modificadas genéticamente con baja producción de etanol.	Obtención compuestos no deseados: acetaldehído y 2,3-butanodiol.	<i>Tilloy et al. 2013</i> y <i>Varela et al. 2012</i>
Uso de levaduras no convencionales	Híbridos de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> y <i>Saccharomyces uvarum</i> . No <i>Saccharomyces</i> : <i>Candida zemplinina</i> y <i>Torulasporea delbrueckii</i>	Baja reducción de etanol, producción compuestos no deseados: compuestos de azufre y aumento acidez volátil.	<i>Marullo et al. 2006</i> , <i>Le Jeune et al. 2007</i> , <i>Tofalo et al. 2012</i> , <i>Bely et al. 2013</i>
Tratamiento de glucosa oxidasa	Reducción de etanol en mosto durante la fermentación alcohólica	Producción ácido glucónico y necesidad de aplicar grandes cantidades de oxígeno.	<i>Cadiere et al. 2011</i> y <i>2012</i>

c) Técnicas de separación

Las técnicas de separación permiten realizar mediante procesos de transferencia de materia tanto la reducción del contenido de azúcares en los mostos de uva, como la disminución del grado alcohólico de los vinos.

Todos estos procesos de separación, de acuerdo a las normas OIV-OENO 373A-2010 y OIV-OENO 373-B-2010, deben cumplir con los siguientes puntos:

- Los vinos y mostos tratados deben seguir las definiciones y límites marcados por la OIV.
- Las técnicas no se utilizan para realizar actos fraudulentos.
- Las fracciones tratadas y no tratadas mediante dichas técnicas enológicas únicamente pueden mezclarse entre ellas.
- Todas las técnicas deben cumplir con el código *OIV International Code of oenological practices*.

Las técnicas de separación aceptadas por la OIV son las siguientes: técnicas de destilación y técnicas de membrana (*Ruf, 2013*). Dentro de los procesos de destilación se encuentra la columna de conos rotatorios, como la tecnología más ampliamente utilizada en el sector enológico. Por otro lado, como técnicas de membrana destacan las siguientes tecnologías: nanofiltración, ultrafiltración, pervaporación, ósmosis inversa y pertracción evaporativa.

Técnicas de destilación

Columna de conos rotatorios

Descripción

La columna de conos rotatorios (SCC) tiene numerosas aplicaciones en el sector alimentario, como la recuperación de aromas, elaboración de concentrados y desalcoholización total de vinos. En el caso del vino, puede operar a media fermentación alcohólica sin requerimiento de clarificación o estabilización del vino (Wright and Pyle, 1996).

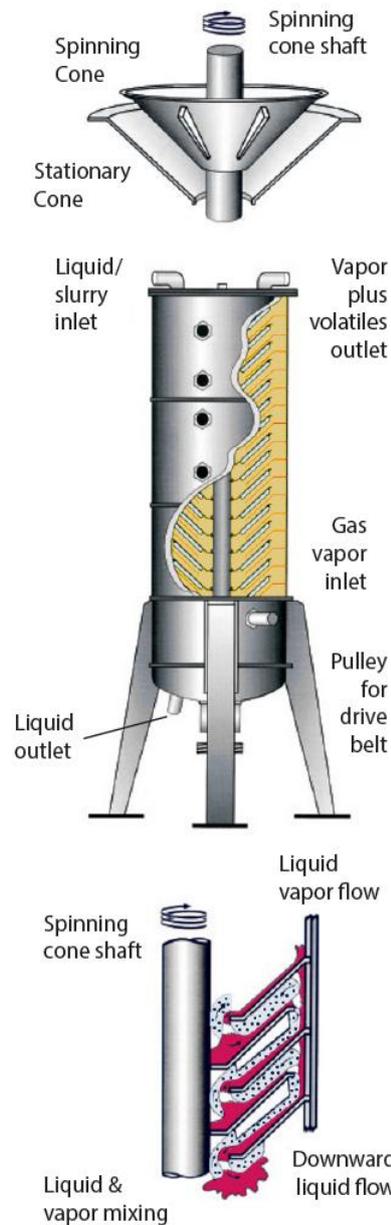


Figura 1.15. Columna de conos rotatorios. Adaptado de Conetech 2017.

En la Figura 1.15, se presenta una imagen de una columna de conos rotatorios (*Conetech*[®]). Se trata de una columna de acero inoxidable vertical con un eje central giratorio. La columna está compuesta por 40 conos invertidos, de los cuales 20 conos giratorios están conectados al eje de rotación y 20 conos fijos se encuentran anclados a la pared de la columna.

El procedimiento de reducción de etanol en una columna de conos rotatorios es el siguiente: el vino se introduce por la parte superior de la columna y fluye a través de la superficie del primer cono fijo, saliendo luego por la parte inferior de dicho cono y depositándose en el cono rotatorio que se encuentra justamente debajo (*Pyle, 1994*).

La fuerza centrífuga del cono rotatorio crea una fina capa de vino que se desplaza suavemente hacia arriba sobre la parte superior del cono. El vino cae de nuevo sobre el cono fijo que se encuentra debajo, y el ciclo se repite hasta que el vino alcanza la parte inferior de la columna. El vino completa dos pasadas de 20 segundos a través de la columna de conos rotatorios (*Conetech, 2017*).

A medida que el vino baja por primera vez a través de la columna, el vapor de baja temperatura, creado por las condiciones de vacío, se eleva desde la parte inferior de la columna, atravesando la superficie de la capa fina de vino y extrayendo el 100% de los aromas volátiles del vino en forma de concentrado líquido. El concentrado fluye hacia un tanque de almacenamiento. Las condiciones de operación de esta primera etapa son las siguientes: 0.04 atm y 26-28°C (*Belisario-Sánchez et al. 2009*). Como resultado, en esta primera etapa se obtiene un vino desaromatizado.

En la segunda etapa, se introduce el vino desaromatizado en columna siguiendo el mismo procedimiento que en la primera etapa. No obstante, en este caso, al pasar el vino desaromatizado por la columna se elimina el etanol a una temperatura de 38°C. Finalmente, la fracción aromática separada en la primera etapa es mezclada con el vino desalcoholizado.

La SCC trabaja en condiciones de vacío, por lo tanto, los compuestos volátiles del vino son transferidos a elevada presión de vacío y temperaturas moderadas (26-28°C para los aromas y 38°C para el etanol). Del tratamiento de vino mediante SCC se obtienen dos corrientes: un vino desalcoholizado y como subproducto una corriente con concentración elevada de etanol (50% vol). Esta corriente puede ser revalorizada tanto desde un punto de vista energético como material (*Margallo et al. 2015*). A continuación, se presentan las principales ventajas e inconvenientes de la tecnología de SCC para la reducción del contenido de etanol en los vinos.

Ventajas

- Desalcoholización parcial o total de vinos.
- Recuperación de la mayor parte de los aromas del vino.
- Otras aplicaciones: eliminación de dióxido de azufre de mostos sulfitados y reducción de la acidez volátil.
- Eliminación de malos olores y defectos del vino como: acetato de etilo, acetaldehído, TCA (2,4,6-tricloroanisol), 4-etilfenol y 4-etilguayacol.
- Posibilidad de revalorización energética y material de los subproductos de operación.

Inconvenientes

- Elevados costes de operación e inversión inicial.
- Necesidad de elevados volúmenes de vino para ser viable a escala industrial.
- Las condiciones de trabajo (temperaturas y presión de vacío) influyen negativamente sobre la calidad organoléptica del vino.

Técnicas de membrana

Las tecnologías de membrana se han convertido en una herramienta muy útil para el sector enológico debido a su portabilidad, dimensiones y temperaturas de trabajo (Catarino *et al.* 2007). Actualmente, en la industria enológica los procesos de membrana se utilizan en las etapas de filtración de mostos y/o vinos.

Los procesos de membrana para la desalcoholización de vinos se basan en el flujo de etanol desde una fase alimentación (mayor concentración en etanol) hacia una fase extractante (menor concentración en etanol). La diferencia de concentraciones entre ambas fases, permite la generación de una fuerza impulsora responsable del flujo de transporte de materia.

Las fuerzas impulsoras varían según la técnica de membrana utilizada y son las siguientes:

- Presión transmembranal: ósmosis inversa y nanofiltración.
- Diferencial de presión parcial: pervaporación y pertracción evaporativa.

En la Tabla 1.8, se presentan los procesos de membrana más utilizados para la desalcoholización de vinos.

Tabla 1.8. Técnicas de membrana para la reducción del azúcar en mosto y etanol en vino					
Proceso de separación	Rango de poro	Mecanismo de separación	Fuerza impulsora	Aplicaciones	Referencias
Nanofiltración	0.5-5nm	Tamizado	Presión	Control concentración azúcar. Reducción etanol	<i>Cuperus and Nijhuis, 1993 y Echavarría et al. 2011</i>
Ósmosis inversa	0.1-1nm	Transferencia a través de una membrana semipermeable por presión	Presión transmembranal	Control concentración azúcar. Reducción etanol	<i>Catarino et al. 2007</i>
Pertracción evaporativa	0.03-0.5µm	Transferencia compuestos volátiles	Diferencia presión parcial	Reducción etanol	<i>Diban et al. 2013, 2008</i>
Pervaporación	**	Evaporación parcial	Diferencia presión parcial	Reducción etanol y recuperación aromas	<i>Hogan et al. 1998</i>

**membrana no porosa

Ósmosis inversa

Descripción

La ósmosis inversa (RO) fue la primera tecnología comercializada para la reducción de etanol en bebidas alcohólicas (*Meier, 1992*), y actualmente, es la técnica de membrana más utilizada en el sector enológico para la reducción de la concentración de etanol en los vinos.

En la Figura 1.16 se presenta un equipo de RO para la desalcoholización de vinos de la empresa Michael Paetzold.



Figura 1.16. Equipo RO de la empresa *Michael Paetzold*.

El proceso de ósmosis inversa consiste en la aplicación de elevadas presiones de trabajo, concretamente 60 - 80 bares, sobre el vino a desalcoholizar, a través de una membrana semipermeable hidrófila. El fenómeno de transporte de materia se basa en la transferencia de compuestos de bajo peso molecular, como el etanol, a través de una membrana semipermeable. La fuerza impulsora de este proceso es la diferencia de presión transmembranal entre el retenido (mayor concentración de etanol) y el permeado (menor concentración de etanol).

Las membranas de RO disponen de un tamaño de poro entre 0.1-1 nm y las más ampliamente utilizadas para la reducción del etanol están formadas a base de acetato y triacetato de celulosa. Estos polímeros tienen elevada permeabilidad al agua y etanol, y alta retención de compuestos de elevado peso molecular como proteínas, polifenoles y azúcares (*Catarino et al. 2007*).

El resultado de esta operación es la obtención de dos corrientes: un permeado que contiene agua y etanol, y un retenido que contiene el vino desalcoholizado.

La metodología de operación para esta tecnología se describe a continuación. En primer lugar, el vino es precalentado a una temperatura de 22-25°C, antes de entrar al módulo de membrana, para favorecer el flujo de etanol (*Aldaco et al. 2014*).

En segundo lugar, las elevadas presiones de trabajo (60-80 bar) conllevan un incremento de la temperatura en la superficie de la membrana, precisando el uso de equipos auxiliares como intercambiadores de calor.

Uno de los principales problemas de esta tecnología, es que no solamente el etanol atraviesa la membrana, sustancias de bajo peso molecular, como el agua, fluyen juntamente con el etanol del retenido al permeado. Se obtiene una corriente de permeado con una concentración de etanol entre 0.7-1.5% vol. Como consecuencia, los componentes del vino en el retenido se concentran por efecto volumen.

Finalmente, el agua eliminada del retenido debe volverse añadir al vino separando previamente el agua del etanol (permeado) mediante otros procesos como: destilación, contactores de membrana o pervaporación (*Massot et al. 2008*).

A continuación, se presentan las principales ventajas e inconvenientes de la tecnología de RO.

Ventajas

- Desalcoholización parcial de vino.
- Reducción de la acidez volátil.

Inconvenientes

- Elevado consumo energético debido a las altas presiones de trabajo (*Margallo et al. 2015*).
- Pérdida de compuestos aromáticos debido a las elevadas presiones de trabajo y precalentamiento del vino (*Meillon et al. 2010, 2009*).
- Necesidad de trabajar con vinos previamente filtrados, lo que comporta una pérdida en sus componentes volátiles.
- En el permeado es necesario separar el agua del etanol mediante otros procesos (destilación, contactores de membrana) para devolver el agua al retenido.
- La polarización de la concentración es una consecuencia inevitable de los procesos de separación mediante membranas, creando una resistencia adicional al flujo de etanol (*Cuperus and Nijhuis, 1993*).

- No es viable industrialmente para la producción de bebidas con bajo contenido en etanol debido al coste de producción y al elevado consumo energético (*Pilipovik and Riverol, 2005*)
- Inversión inicial elevada.
- La osmosis inversa aplicada a mostos es una técnica muy costosa debido a que para la eliminación de un 1% vol. de etanol se necesita reducir el volumen total de mosto un 7%, precisando de una etapa previa de filtrado.

Nanofiltración

Descripción

La nanofiltración es una técnica de membrana que puede utilizarse tanto para la reducción del contenido de azúcares del mosto de uva, como para la reducción del contenido de etanol del vino. El mecanismo de transporte de materia es similar a la ósmosis inversa, no obstante, en la nanofiltración, el tamaño de poro es mayor (0.5-5 nm), requiriendo menores presiones de trabajo (30 bar) con mayor permeabilidad de solutos (*Gonçalves et al. 2013*).

En cuanto a la reducción del contenido de azúcar, la nanofiltración del mosto de uva, conlleva la obtención de un retenido de mayor concentración en azúcares, y un permeado de concentración inferior de azúcares (*García-Martín et al. 2010*). En la industria enológica, se encuentran procedimientos que combinan una etapa de ultrafiltración seguida de un tratamiento por nanofiltración (Proceso *Redux* propuesto por *Vaslin Bucher*) para la disminución del contenido de azúcares del mosto.

En la primera operación, correspondiente a la etapa de ultrafiltración, en el retenido se conservan todo el conjunto de macromoléculas y compuestos fenólicos del mosto, y el permeado se introduce en un módulo de membranas de nanofiltración. La retención de la ultrafiltración y el permeado de la nanofiltración se mezclan y constituyen un mosto con una concentración inferior de azúcares. En el proceso *Redux* propuesto por *Vaslin Bucher* se consigue reducir la concentración de azúcares de un mosto de 250 g/L a 224 g/L, tal y como puede observarse en la Figura 1.17 (*Moutounet, 2007*).

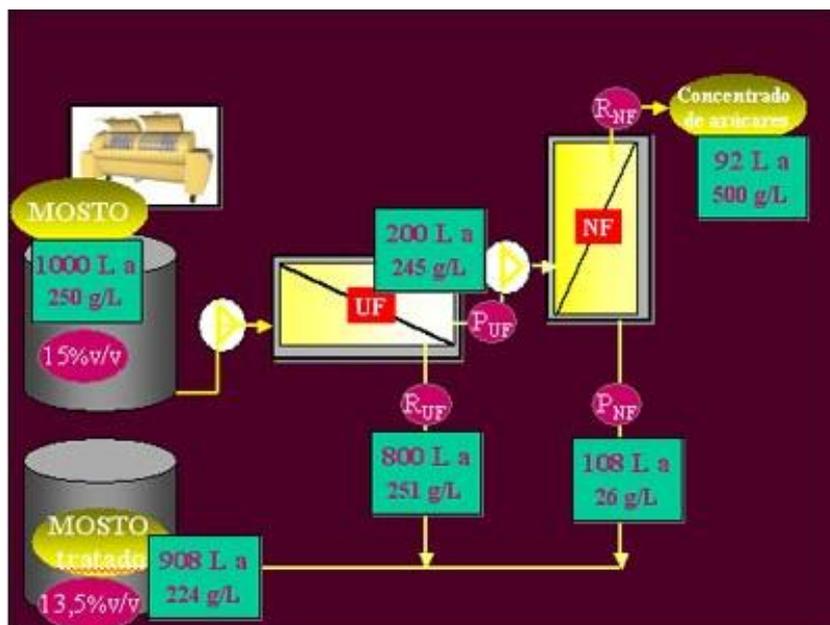


Figura 1.17. Procesos de ultrafiltración y nanofiltración para la disminución de la concentración de azúcares en mostos de uva. Adaptado de *Moutounet, 2007*.

Las principales ventajas e inconvenientes de la tecnología de nanofiltración son los siguientes:

Ventajas

- Se obtienen vinos con más fruta, fresca y redondez, al trabajar en mosto y no en vino.
- Reducción de la acidez volátil.

Inconvenientes

- Consumo energético.
- Disminución de la concentración de antocianos debido a la adsorción en el módulo de membrana (*Gonçalves et al. 2013*).

Pervaporación

Descripción

La pervaporación es una técnica de separación que consiste en la separación de un compuesto volátil, mediante su solubilización en una membrana no porosa seguido de la evaporación parcial.

El transporte de materia en esta tecnología se basa en la adsorción/solubilización de los compuestos volátiles en la membrana y su difusión a través de la misma, bajo la influencia de una fuerza impulsora, mecanismo conocido como *Solución-Difusión*. En el permeado, otro gas o condiciones de vacío, se produce la desorción de los compuestos de la membrana y éstos son arrastrados hasta su condensación final. La fuerza impulsora de este proceso es la diferencia de presión parcial de los compuestos volátiles a ambos lados de la membrana.

La composición de la membrana determina la solubilidad y por lo tanto la selectividad del proceso de transferencia de materia. Las membranas más utilizadas son de características hidrofílicas o hidrófobas.

En cuanto a las membranas hidrofílicas como las de acetato de celulosa y materiales de alcohol polivinílico, tienen como inconveniente el flujo de agua a través de ellas. Sin embargo, las membranas hidrófobas de polidimetilsiloxano, polioctilmetilsiloxano y/o politrimetilsilipropano favorecen el flujo de sustancias orgánicas (*Catarino et al. 2009*).

En los dos tipos de membranas, a presencia de compuestos aromáticos en el vino se reduce al disminuir la concentración de etanol. La permeabilidad de las membranas hidrófilas es elevada al agua, intermedia al etanol y baja para los compuestos aromáticos. Sin embargo, si el permeado contiene vapor de agua el flujo de agua a través de la membrana se reduce manteniendo el flujo de etanol.

Las membranas hidrófobas son las más utilizadas en la desalcoholización debido a que el flujo de etanol es mayor que el flujo de agua (*Brüschke, 1990*).

Las variables que mayor efecto tienen sobre el proceso de pervaporación son las siguientes: presión de permeado, concentración de la alimentación, resistencia a la transferencia de materia ejercida en el proceso y temperatura (*Karlsson et al. 1995*). Las temperaturas de operación para la eliminación de etanol son superiores a 30°C (*Tan et al. 2005, Takacs et al. 2007*).

Esta tecnología se ha utilizado para extraer compuestos aromáticos de bebidas y puede ser aplicada al vino, como una etapa de concentración de aromas, previa a la desalcoholización mediante otros procesos (*Catarino and Mendes, 2011*).

En la Figura 1.18 se presenta el equipo de pervaporación de la marca JUCLAS.



Figura 1.18. Equipo de pervaporación de JUCLAS.

Las ventajas e inconvenientes de la pervaporación para la desalcoholización de vino son las siguientes:

Ventajas

- Desalcoholización parcial o total del vino.
- Recuperación de aromas del vino (*Catarino et al. 2011*).

Inconvenientes

- Elevadas temperaturas de trabajo que repercuten negativamente en la calidad del vino.
- Altos costes de operación.

1.5.1 LA PERTRACCIÓN EVAPORATIVA

Las metodologías existentes y presentadas anteriormente tienen un nicho en el mercado, sin embargo, la tecnología de pertracción evaporativa es una opción que no precisa tratar al vino a alta presión como en el caso de la ósmosis inversa y la nanofiltración, ni a alta temperatura como la columna de conos rotatorios y la pervaporación. Estos factores la convierten en una técnica competitiva industrialmente a nivel de costes y organolépticamente más respetuosa con la matriz del vino.

Descripción

La pertracción evaporativa (en adelante PE), también conocida como destilación osmótica, es una técnica de membrana prometedora para la reducción del contenido en etanol de los vinos. La PE opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, minimizando así el consumo energético respecto de otros métodos de desalcoholización, como la ósmosis inversa y la columna de conos rotatorios (*Margallo et al. 2015*).

El proceso de PE se basa en la transferencia de compuestos volátiles, como es el caso del etanol, entre dos fases acuosas (alimentación y extractante) a través de un módulo de membrana. La fuerza impulsora es el gradiente de presión de vapor de los compuestos volátiles entre las fases alimentación y extractante.

El módulo de membrana es un contactor de fibras huecas hidrófobas, el cual, evita el contacto entre ambas fases. El vino circula por un lado de la membrana, mientras que por el otro lado de la membrana circula agua en contracorriente. La diferencia de presión parcial de los componentes volátiles entre ambas fases genera la fuerza impulsora necesaria para realizar la transferencia de materia de la fase alimentación a la fase extractante (*Diban et al. 2013*).

Por lo tanto, los compuestos volátiles se evaporan de la fase alimentación, atraviesan la membrana mediante difusión en la fase gas contenida en los poros y a continuación se disuelven en la fase extractante, creando de esta manera el máximo gradiente impulsor a través de la membrana. El proceso se pararía una vez conseguido el equilibrio entre ambas fases (*Hogan et al. 1998*).

En la Figura 1.19, se presenta un equipo de desalcoholización de la empresa INOXPA mediante PE.



Figura 1.19. Equipo de pertracción evaporativa de la empresa INOXPA.

Ventajas

- Desalcoholización parcial de vinos.
- El etanol es el compuesto volátil del vino con mayor concentración y por lo tanto el que más rápidamente atravesará la membrana.
- La presión de vapor de los aromas es menor y por lo tanto el flujo a través de la membrana también.
- El proceso de PE no conlleva cambios significativos en cuanto a compuestos fenólicos (antocianos y taninos), color, acidez total y volátil (*Lisanti et al. 2013*).
- Impacto sensorial aceptable sobre las propiedades organolépticas del vino (*Diban et al. 2008*).
- Versatilidad. Doble uso de gran importancia en enología: control del oxígeno disuelto en el vino y regulación de CO₂. La PE permite la reducción de la concentración de

oxígeno disuelto en el vino, evitando la oxidación y aumentando el período óptimo de consumo. Por otro lado, permite aumentar la concentración de CO₂ en el vino. Es conocida la importancia del CO₂ como agente refrescante a nivel sensorial. En algunos vinos blancos la adición de hasta 1 g/L de dióxido de carbono es una práctica habitual antes del embotellado.

Inconvenientes

- El módulo de membranas está constituido a base de polipropileno, polímero altamente hidrófobo. Como consecuencia de ello, podría generarse cierta afinidad a la adsorción de determinados compuestos aromáticos del vino (*Diban et al. 2008*).
- Disminución de la concentración de aromas del vino. El desarrollo de un modelo matemático que describa el comportamiento del etanol y de los compuestos aromáticos del vino y permita seleccionar las condiciones de operación más favorables al proceso se considera una herramienta estratégica para el diseño y posterior escalado industrial del proceso de PE para la desalcoholización de vinos.
- Desde un punto de vista industrial, se recomienda minimizar el consumo de agua, utilizada como extractante (*Margallo et al. 2015*).

1.6 OBJETIVOS

El sector enológico se plantea la necesidad de mejorar las características organolépticas de sus vinos. Uno de los principales componentes del vino que afecta, por un lado, la calidad del producto final, y por otro lado, las preferencias por parte de los consumidores, es el contenido en etanol.

El grado alcohólico de los vinos ha aumentado en los últimos años. Los principales factores de este incremento significativo son el cambio climático y la demanda por parte del mercado de vinos con mayor contenido aromático y fenólico. Teniendo en cuenta este escenario, la industria enológica ha desarrollado diversas técnicas de desalcoholización, entre las cuales, las más utilizadas son la SCC y la RO. Los principales inconvenientes de estas técnicas son su elevado consumo energético debido a las condiciones de trabajo empleadas y el efecto negativo sobre las cualidades organolépticas de los vinos.

En este sentido, se presenta la tecnología de PE como una técnica alternativa para la desalcoholización de vinos en la que el consumo energético se reduce notablemente debido a que opera a temperatura ambiente y presión atmosférica. Por lo tanto, la PE es un procedimiento con menor impacto sobre las cualidades organolépticas de los vinos. No obstante, la disminución de la concentración de los compuestos aromáticos del vino representa el principal inconveniente.

Tras la exposición de la situación general, el objetivo general de la presente tesis doctoral es contribuir y facilitar la industrialización de la tecnología de PE para la reducción del grado alcohólico en vinos blancos y tintos mediante la generación de conocimiento en el diseño óptimo y cambio de escala de la tecnología.

Para la consecución del objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Análisis teórico y desarrollo de un modelo matemático que permita predecir el comportamiento de la unidad de membranas expresado como grado de desalcoholización y pérdida del contenido aromático, que incluye,
 - o Identificación de los fenómenos que intervienen en la desalcoholización, mediante contactores de membrana y los parámetros característicos.
 - o Planteamiento de los balances de materia y energía a las distintas unidades del sistema.

- Estudio de la influencia de las variables de operación sobre el flujo de etanol y aromas del vino mediante simulación y seleccionar las condiciones que permitan minimizar la pérdida de compuestos aromáticos dado un grado de desalcoholización objetivo.

- Análisis de las condiciones industriales en la desalcoholización de vinos blancos y tintos que incluye,
 - Determinar los aromas impacto de las principales variedades de vino blanco y tinto españolas propensas a elevados grados alcohólicos.

 - Determinar (experimentalmente cuando sea necesario) los parámetros cinéticos y de equilibrio para la descripción del comportamiento de la tecnología: coeficientes de reparto y coeficientes de transporte de materia.

 - Evaluar experimentalmente la influencia de las variables de operación y de las estrategias de proceso sobre el flujo de etanol y aromas y sobre la calidad organoléptica de los vinos y validar experimentalmente el modelo matemático a escala piloto con el conjunto óptimo de variables de operación.

 - Analizar el cambio de escala de la tecnología de pertracción evaporativa desde el punto de vista organoléptico, medioambiental y económico.

1.7 REFERENCIAS

Aldaco, R.; Diban, N.; Margallo, M.; Barceló, A.; Ortiz, I.; Irabien, I.; Environmental sustainability assessment of an innovative process for partial dealcoholization of wines, in: Proceedings of the 9th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food. 2014. Sector. ISBN: 978-0-9882145-7-6, pp.21-30.

Balda, P.; Martinez De Toda, F. Delaying berry ripening process through leaf are to fruit ratio decrease. Proceedings of "17th International Symposium of the Giesco", September 2011, Asti-Alba, Italy, 579- 582.

Bauer, F.; Rossouw, D.; Franken, J. Finding novel carbon skins in *S. cerevisiae*. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

Belisario-Sánchez, Y.Y.; Taboada Rodríguez, A.; Martín Iniesta, F.; López Gómez, A.; Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57, 6770-6778.

Bely, M.; Renault, P.; Silva, T.; Masneuf-Pomarède, I.; Albertin, W.; Moine, V.; Coulon, J.; Sicard, D.; Vienne, D.; Marullo, P. Non-conventional yeasts and alcohol levels reduction. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

Bordenave, L.; Dai, Z.; Lusson, A.; Ollat, N.; Delro, S. Vines accumulating less sugars. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

Brüschke, H.E.A. Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation. *Desalination*, 1990, 77 (0), 323-330.

Cadière, A.; Ortiz-Julien, A.; Camarasa, C.; Dequin, S. Evolutionary engineered *Saccharomyces cerevisiae* wine yeast strains with increased in vivo flux through the pentose phosphate pathway. *Metab. Eng.* 2011,13 , 263-271.

Cadière, A.; Aguera, E.; Caillé, S.; Ortiz, A.; Dequin, S. Pilot-scale evaluation the enological traits of a novel, aromatic wine yeast strain obtained by adaptive evolution. *Food Microbiol.*, 2012, 32 , 332-337.

Carter, T. R.; Parry, M. L.; Porter, J. H. Climatic change and future agroclimatic potential in Europe. *Int. J. Climatol.*, 1991, 11, 251-269.

Catarino, M.; Mendes, A. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.*, 2011. 12(3), 330-337.

Catarino, M.; Mendes, A.; Madeira, L. M.; Ferreira, A. Alcohol removal from beer by reverse osmosis. *Sep. Sci. Technol.*, 2007, 42 (13), 3011-3027.

Catarino, M.; Ferreira, A.; Mendes, A. Study and optimization of aroma recovery from beer by pervaporation. *J. Membrane Sci.*, 2009, 341 (1– 2), 51-59 .

Church, J.A. How fast are sea levels rising. *Science*, 2001, 294, 802-803.

Claude Flanzky. *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. AMV Ediciones. 2ª Edición. 2003

Clingeffer P.R. Viticultural practices to moderate wine alcohol content. *Proceedings ASVO Seminar: Towards best practice through innovation in winery processing*. Tanunda (SA), Australia, 2007.

Conetech, 2017. <http://www.conetech.com/>

Crowley, T.J. Causes of climate change over the past 1000 years. *Science*, 2000, 289, 270-277.

Cuperus, F. P.; Nijhuis, H. H. Applications of membrane technology to food processing. *Trends Food Sci. Tech.*, 1993, 4 (9), 277-282.

Denominación de Origen Calificada Rioja <http://es.riojawine.com/es/>

Denominación de Origen Ribera del Duero <https://riberadelduero.es/>

Diban, N.; Athes, V.; Magali, B.; Souchon, I.; Ethanol and aroma compounds transfer study for a partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *J. Membrane Sci.*, 2008, 311, 136-146.

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urriaga, A.; Ortiz, I. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Echavarría, A. P.; Torras, C.; Pagán, J.; Ibarz, A. Fruit juice processing and membrane technology application. *Food Eng. Rev.*, 2011, 3 (3-4), 136-158.

Fernández, O.; Sánchez, S.; Rodríguez, L.; Lissarrague, J.R. Effects of different irrigation strategies on berry and wine composition on Cabernet sauvignon grapevines grown in Madrid (Spain). *Ciência e Técnica Vitivinícola*, Volume 28, *Proceedings 18th International Symposium GIESCO*, 2013, 112-117.

Fischer, U.; Noble A.C. The effect of ethanol, catechin, concentration, and pH on sourness and bitterness of wine. *Am. J. Enol. Viticult.*, 1994, 45(1), 6-10.

Foulonneau, C. *Guía práctica de la vinificación*. AMV Ediciones. 1ª Edición. 2004

García-Escudero, E. Incidencia de las variaciones climáticas en el cultivo de la viña. *ACE Revista de Enología*, 2013.

http://www.acenologia.com/cienciaytecnologia/variaciones_climaticas_cultivo_cienc0613.htm

García-Martín, N.; Perez Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; González-Huerta, C.; Mihnea, M.; Gonzalez Sanjosé, M.L.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A.; Sugar reduction in musts with

nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 76, 158-170.

Godden, P.; Muhlack, R. Trends in the composition of Australian wine, 1984-2008. *Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, 2010, 558, 4761 .

Gonçalves, F.; Ribeiro, R.; Neves, L.; Lemperle, T.; Lança, M.; Ricardo da Silva, J.; Laureano, O. Alcohol reduction in wine by nanofiltration. Some comparisons with reverse osmosis. *Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.*

Henricsson, C.; de Jesus Ferreira M.C.; Hedfalk, K.; Elbing, K.; Larsson, C.; Bill R.M.; Norbeck, J.; Hohmann, S.; Gustafsson, L. Engineering of a novel *Saccharomyces cerevisiae* wine strain with a respiratory phenotype at high external glucose concentrations. *Appl. Envir. Microbiol.* 2005, 71: 6185-6192. 10.1128/AEM.71.10.6185-6192.2005

Hidalgo, J. *Tratado de Enología. Tomo I. Ediciones MundiPrensa. 2003. Madrid*

Hogan, P. A.; Canning, R. P.; Peterson, P. A.; Johnson, R. A.; Michaels, A. S. A new option: osmotic distillation. *Chemical and Engineering Progress*, 1998, 49 .

Intergovernmental Panel on Climate Change. <http://www.ipcc.ch/index.html>

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012. <http://www.oiv.int>

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2013. <http://www.oiv.int>

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 394A-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 394B-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 432-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 433-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2010, Resolution OIV-OENO 373A-2010

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2010, Resolution OIV-OENO 373B-2010

International Organisation of Vine and wine (OIV), Definición 18/73.

Jakab, G.; Csikasz-Krizsics, A.; Hartman, B.; Werner, J.; Kozma, P. Vineyards adaptation and varieties: The effect of varieties, clones and rootstocks on must sugar content. *Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.*

Jones, G.V.; White, M.A.; Cooper, O.R. Climate change and global wine quality *Climatic Change*, 2005, 73:319-343.

JUCLAS, 2017. <https://www.vason.com/index.cfm/es/>

Karlsson, H.O.E.; Loureiro, S.; Trägårdh, G. Aroma compound recovery with pervaporation-temperature effects during pervaporation of a muscat wine. *J. Food Eng.*, 1995, 26 (2), 177-191.

Kenny, G. H.; Harrison, P. A. The effects of climate variability and change on grape suitability in Europe. *J. Wine Res.*, 1993, 4, 163-183.

Kliewer, W.M.; Dokoozlian, N.K. Leaf area/crop weight ratios of grapevines: influence on fruit composition and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2005, 56, 170-181.

Kontoudakis, N.; Esteruelas, M.; Fort, F.; Canals, J.M.; De Freitas, V.; Zamora, F.; Influence of the heterogeneity of grape phenolic maturity on wine composition and quality. *Food Chem.*, 2011, 124, 767-774.

Kutyna, D.R.; Varela, C.; Henschke, P.A.; Chambers, P.J.; Stanley, G.A. Microbiological approaches to lowering ethanol concentration in wine. *Trends Food Sci. Technol.*, 2010, 21, 293-302.

Lanari, V.; Lattanti, T.; Borghesi, L.; Silvestroni, O.; Paliotti, A. Post-Veraison Mechanical Leaf Removal Delays Berry Ripening on 'Sangiovese' and 'Montepulciano' Grapevines. *Acta Hort.*, 2013, 978, 327-333.

Le Berre, E.; Atanasova, B.; Langlois, D.; Etiévant, P.; Thomas-Danguin, T.; Impact of ethanol on the perception of wine odorant mixtures. *Food Qual. Prefer.*, 2007, 18, 901-908.

Le Jeune, C.; Lollier, M.; Demuyter, C.; Erny, C.; Legras, J.L.; Aigle, M.; Masneuf-Pomarède, I. Characterization of natural hybrids of *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces bayanus* var. *uvarum*. *FEMS Yeast Research*. 2007, 7, 540-549.

Ley 24/2003, de 10 de julio 2003, de la Viña y del Vino.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Genoveses, A.; Piombino, P.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technol.*, 2013, 6 (9), 2289-2305.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Moio, L.; Partial dealcoholisation of red wines, sensory and composition quality. Alcohol level reduction in Wine. *Oenoviti International Network*. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

Llaudy, M.C.; Canals, R.; Canals, J.M.; Zamora, F. Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in a wine simulated macerations. *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, 226:337-344.

Margallo, M.; Aldaco, R.; Barceló, A.; Diban, N.; Ortiz, I.; Irabien, A.; Life cycle assessment of technologies for partial dealcoholisation of wines. *SPC*, 2015, 29-39.

Martin, S.; Pangborn, R.M. Taste interaction of ethyl alcohol with sweet, salty, sour and bitter compounds. *J. Sci. Food Agr.*, 1970, 21, 653-655.

Marullo, P.; Bely, M.; Masneuf-Pomarède, M.; Pons, M.; Aigle, M.; Dubourdiou, D. Breeding strategies for combining fermentative qualities and reducing off-flavor production in a wine yeast model. *FEMS Yeast Research*, 2006, 6, 268-279.

Massot, A.; Mietton-Peuchot, M.; Peuchot, C.; Milisic, V. Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking. *Desalination*, 2008, 231 (1– 3), 283-289.

Meier, P. M. The reverse osmosis process for wine dealcoholization. *The Australian and New Zealand Grapegrower and Winemaker*, 1992, 348, 9-10.

Meillon, S.; Dugas, V.; Urbano, C.; Schlich, P. Preference and acceptability of partially dealcoholized white and red wines by consumers and professionals. *Am. J. Enol. Vinic.*, 2010, 61 (1), 42-52.

Meillon, S.; Urbano, C.; Schlich, P. Contribution of the Temporal Dominance of Sensation (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially dealcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 2009, 20, 490-499.

Michael Paetzold Equipment. <http://michaelpaetzold.com/es/productos/osmoseur>.

Ministerio Alimentación, Agricultura y Medio Ambiente. 2015. <http://www.mapama.gob.es/ca/>

Moutounet, M.; Bes, M.; Escudier, J. Las tecnologías de elaboración de vinos con bajo nivel de etanol. *ACE Revista de Enología*. 2007 <http://www.acenologia.com/ciencia84.htm>

Murdiyarso, D. Adaptation to climatic variability and change: Asian perspectives on agriculture and food security. *Environ. Monit. Ass.*, 2000, 61, 123-131.

Novello, V.; Palma, L. Viticultural strategy to reduce alcohol levels in wine. *Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.*

Observatorio Español del Mercado del Vino. <http://www.oemv.es/esp/-oemv.php>

Peynaud, E. *Enología práctica. Conocimiento y elaboración del vino*. Ediciones Mundi Prensa. 3ª Edición. 1996

Pickering, G.J.; Heatherbell, D.A.; Vanhanen, L.P.; Barnes, M.F. The effect of ethanol concentration on the temporal perception of viscosity and density in white wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1998, 3:306-318.

Pickering, G.J. Low and reduced alcohol wine: a review. *J. Wine Res.*, 2000, 11, 129-144.

Pilipovik, M. V.; Riverol, C. Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. *J. Food Eng.*, 2005, 69 (4), 437-441.

Pyle, L. Processed foods with natural flavour: The use of novel recovery technology. *Nutrition & Food Science*, 1994, 94 (1), 12-14.

Pineau, B.; Barbe, JC; Van Leeuwen, C.; Dubourdieu, D. Examples of perceptive interactions involved in specific "Red- " and "Black- berry" aromas in red wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 57, 3702- 3708.

Recasens, M. Economía vitivinícola en el siglo XXI. *ACE Revista de Enología*. 2003. http://www.acenologia.com/ciencia63_01.htm

Reglamento CE 1898/2006. Protección de las indicaciones geográficas y de las denominaciones de origen de los productos agrícolas y alimenticios.

Reglamento (CE) nº 606/2009. Categorías de productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, Y. 1999. Phenolic Compounds. Handbook of enology, Vol 2 The chemistry of wine, Stabilization and treatments. Ed. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.

Ribéreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Doneche, B.; Lonvaud, A.; Glories, Y. *Traité d’Oenologie*. 2. 1998. Ed. Dunod, París.

Robinson, A.L.; Ebeler, S.; Heymann, H.; Boss, P.K.; Solomon, P.S.; Trengove, R.D. Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components influence aroma compound headspace partitioning. *J. Agr. Food Chem.*, 2009, 57, 10313-10322.

Ruf, J.C. OIV rules and implications concerning reduction of alcohol levels. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d’Ornon, France, 2013.

Saliba, A.; Ovington, L.; Moran, C.C.; Bruwer, J. Consumer attitudes to low alcohol wine: an Australian sample. *Wine and Viticulture Journal*, 2013a, 28, 58-61.

Saliba, A.; Ovington, L.; Moran, C.C. Consumer demand for low- alcohol wine in an Australian sample. *Int. J. Wine Res.*, 2013b, 5, 1-8

Stainforth, D.A.; Aina, T.; Christensen, C.; Collins, M.; Faull, N.; Frame, D.J.; Kettleborough, J.A.; Knight, S.; Martin, A.; Murphy, J.M.; Piani, C.; Sexton, D.; Smith, L.A.; Spicer, L.A.; Thorpe, A.J.; Allen, M.R. Uncertainty in predictions of the climate response to rising levels of greenhouse gases. *Nature*, 2005, 433, 403-406.

Stoll, M.; Stoeber, V.; Tittmann, S. Viticultural practices to match future challenges. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d’Ornon, France, 2013.

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

Tan, S.; Li, L.; Xiao, Z.; Wu, Y.; Zhang, Z. Pervaporation of alcoholic beverages — the coupling effects between ethanol and aroma compounds. *J. Membrane Sci.*, 2005, 264 (1– 2), 129-136.

Tilloy, V.; Cadiere, A.; Ehsani, M.; Dequin, S. Microbiological strategies to reduce alcohol levels in wines. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d’Ornon, France, 2013.

Tofalo, R.; Schirone, M.; Torriani, S.; Rantsiou, K.; Cocolin, L.; Perpetuini, G.; Suzzi, G. Diversity of *Candida zemplinina* strains from grapes and Italian wines. *Food Microbiology*, 2012, 29, 18-26.

Tullio De Rosa. *Tecnología de los vinos blancos*. Ediciones Mundi-Prensa. 1998

Varela, C.; Kutyna, D.R.; Solomon, M.R.; Black, C.A.; Borneman, A.; Henschke, P.A.; Pretorius, I.S.; Chambers, P.J. Evaluation of gene modification strategies for the development of low-alcohol- wine yeasts. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2012, 78, 6068-6077.

Vaslin Bucher, 2017. <http://www.buchervaslin.com/>

Verhoef, A.; Figoli, A.; Leen, B.; Bettens, B.; Drioli, E.; Van der Bruggen, B. Performance of a nanofiltration membrane for removal of ethanol from aqueous solutions by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 2008, 60(1):54-63

Wilkinson, K.; Jiranck, V. Wine of reduced alcohol content: Consumer and society demand vs industry willingness and ability to deliver. *Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.*

Wine Intelligence, 2014. <http://www.wineintelligence.com/>

Wright, A. J.; Pyle, D. L. An investigation into the use of the spinning cone column for in situ ethanol removal from a yeast broth. *Process Biochem.*, 1996, 31 (7), 651-658.

Zamora, F. 2003. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos.* AMV ediciones y Mundi-Prensa. Madrid.

Zamora, F. La madurez fenólica. Un tema abierto. *Enólogos*, 2002, 18, 24-28.

Zamora, F. Las manoproteínas; origen e interés enológico. *Enólogos*, 2005, 39, 28-31.

Zecca, O.; Valentini, S.; Domeneghetti, D. Comparison of six Gamay noir clones in a high altitude environment. *Ciência e Técnica Vitivinícola, Volume 28, Proceedings 18th International Symposium GIESCO, 2013, 800-804.*

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 VINOS UTILIZADOS COMO ALIMENTACIÓN

2.1.1 DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DE LOS VINOS

Los vinos utilizados como alimentación en este trabajo son vinos monovarietales, es decir, vinos que provienen de una variedad de uva (vid) específica. La clasificación tradicional empieza por dividir las vides en productoras de uvas blancas y/o tintas, y las subdivide, según las uvas sean susceptibles de vinificación o destinadas a uvas de mesa. Dentro de las uvas blancas y tintas, las variedades de uva se clasifican de la siguiente forma: variedades autóctonas y variedades cosmopolitas. En este sentido, los vinos empleados como fase alimentación en los distintos experimentos de PE y adsorción, se han elaborado por separado a partir de uvas blancas y tintas provenientes de variedades autóctonas y/o cosmopolitas.

Las variedades autóctonas son aquellas variedades de uva que se cultivan tradicionalmente en regiones vitivinícolas específicas donde se encuentran perfectamente adaptadas, desde un punto de vista edafológico y climático. La principal ventaja que presenta la utilización de estas variedades es la producción de vinos característicos y diferenciales. En el caso de variedades autóctonas blancas se encuentran albariño, macabeo, xarel·lo, parellada y garnacha blanca, mientras que garnacha tinta, tempranillo, cariñena y monastrell, son representativas de variedades tintas autóctonas. Por otro lado, las variedades cosmopolitas corresponden a aquellas variedades de uva que por sus características de calidad, producción y aceptación en el mercado, se han extendido por todas las regiones vitícolas importantes del mundo: Italia, Francia, España, Estados Unidos, Argentina, Chile, Australia y Nueva Zelanda. Las variedades chardonnay, syrah, cabernet sauvignon y merlot son algunos ejemplos. Los vinos de estas últimas variedades destacan por las características organolépticas propias de la variedad, por encima, de las características organolépticas fruto del suelo y el clima de la región (*Freixenet 2017*).

La validación experimental del tratamiento de PE, la evaluación de la adsorción de los aromas del vino en el módulo de membranas y el análisis sensorial de vinos desalcoholizados, se ha llevado a cabo mediante el uso de 8 vinos distintos en variedades de uva, cosechas, regiones y elaboradores. Las variedades utilizadas son cultivadas en las principales zonas vitivinícolas españolas (la Rioja, Ribera del Duero, Priorato, la Mancha, Penedès, Somontano, Cariñena) y se encuentran perfectamente adaptadas en el territorio, estando presentes en la mayoría de vinos blancos, tintos y cavas de calidad que existen en el mercado.

Además, dependiendo de la región, son variedades propensas a producir vinos con una graduación alcohólica media-alta (11.5-15.5% vol.).

Vinos blancos

a) Xarel·lo (B1)

El Xarel·lo es una variedad de uva blanca autóctona localizada mayoritariamente en la zona del Penedès (Barcelona). Las uvas de Xarel·lo son redondas, grandes, de piel gruesa, formando unos racimos medianos no muy compactos, tal y como se puede observar en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Racimo de la variedad autóctona de uva blanca Xarel·lo.

Las cepas de esta variedad son vigorosas y adaptables a la mayoría de suelos, desde el nivel del mar hasta los 300 metros de altitud. Sus características de producción son variables según las condiciones climáticas del año. Esta variedad produce unos vinos consistentes, equilibrados, ligeramente ácidos, con una graduación de 11-12° alcohólicos. Los vinos de Xarel·lo se utilizan como vinos base para la elaboración de cava. Sin embargo, el Consejo Regulador del Cava (Denominación de Origen Cava) limita el grado alcohólico de los vinos base cava, siendo no aptos para cava aquellos vinos base que superen los 11.5° alcohólicos (*Consejo Regulador del Cava, 2017*).

El vino de Xarel·lo empleado en la fase alimentación, ha sido elaborado como vino base cava por Freixenet (Sant Sadurní d'Anoia, Barcelona) en la cosecha 2012 (DO Cava). Freixenet es una empresa líder mundial en la producción de cava, con un volumen total de producción alrededor de 60.000.000 millones de botellas al año. Sus productos más emblemáticos son los reconocidos Cordon Negro y Carta Nevada. A nivel de comercialización, un 90% de la producción se destina a la exportación, destacando en países como Alemania, Reino Unido, Japón y Estados Unidos. El Grupo Freixenet dispone

de bodegas en las principales regiones vitivinícolas del mundo, entre las cuales destacan: Priorato, la Rioja, Ribera del Duero, Rías Baixas, la Champagne, Argentina, Australia y California.

b) Garnacha blanca (B2)

La Garnacha Blanca es una variedad de uva blanca autóctona localizada en varias zonas vitícolas españolas como Priorato, Montsant, Terra Alta, Navarra y la Rioja. Se produce en cepas de vigor medio, dando unos racimos pequeños, redondos y compactos. Durante el proceso de maduración, el color de la uva evoluciona de un amarillo-ámbar a un amarillo-dorado. Se trata de una variedad adaptable a toda clase de suelos con un rendimiento medio de producción. Los vinos de garnacha blanca son característicos por su baja acidez y elevada graduación alcohólica (entre 12-14° alcohólicos), siendo vinos de paladar suave, y aptos para un envejecimiento en barrica.



Figura 2.2. Racimo de la variedad autóctona de uva blanca de Garnacha Blanca.

El vino de Garnacha Blanca ha sido elaborado por la Cooperativa Agrícola Falset – Marçà (Denominación de Origen Montsant, Tarragona) en la cosecha 2012. La Cooperativa Agrícola Falset – Marçà fue fundada el año 1917 y actualmente cultiva unas 250 hectáreas de viñedo, entre las cuales destacan variedades como la garnacha tinta, cariñena, cabernet sauvignon y garnacha blanca. Su producción anual es de 900.000 botellas y 700.000 litros de vino, los cuales se comercializan a granel. En este sentido, el 60-70% de su producción se destina a la exportación.

c) Chardonnay (B3)

El Chardonnay es una variedad de uva blanca cosmopolita cultivada especialmente en las zonas del Penedès (Barcelona) y Costers del Segre (Lérida). Las cepas de Chardonnay son cepas vigorosas que producen racimos pequeños y compactos, con uvas redondas de piel

fina. Un ejemplo de un racimo de Chardonnay se presenta en la Figura 2.3. Es posible cultivar esta variedad en suelos pendientes y no muy fértiles, sin embargo, su rendimiento de producción es bajo. Los vinos de Chardonnay se pueden destinar, tanto para la elaboración de vinos blancos, como para la elaboración de vinos base cava. Son vinos equilibrados, finos y muy aromáticos, con una graduación alcohólica media - alta (10.5-12.5° alcohólicos).



Figura 2.3. Racimo de la variedad cosmopolita de uva blanca Chardonnay.

El vino de Chardonnay ha sido elaborado como vino blanco base cava por la bodega Freixenet en la cosecha 2011 (DO Cava).

Vinos tintos

a) Cabernet sauvignon (T1)

El Cabernet Sauvignon es una variedad de uva tinta cosmopolita de origen francés producida mayoritariamente a nivel español en las zonas del Penedès (Barcelona) y en Costers del Segre (Lérida). En cuanto a sus características varietales, son racimos de tamaño pequeño que provienen de cepas muy vigorosas. Las uvas son redondas con piel de gran consistencia. En la Figura 2.4 se puede observar un racimo de Cabernet Sauvignon. Se cultiva en la mayoría de suelos, incluso en pobres, con bajas capacidades de producción. Los vinos de Cabernet Sauvignon destacan por su excelente calidad, color, graduación alcohólica media (13-14.5° alcohólicos) y capacidad de envejecimiento en barrica.

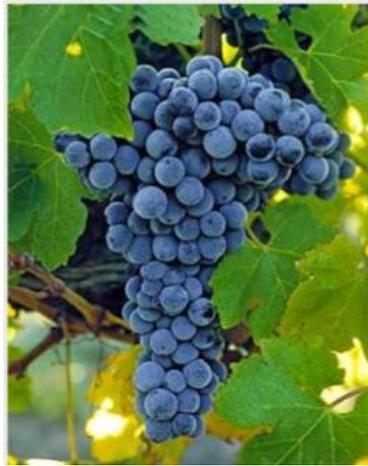


Figura 2.4. Racimo de la variedad cosmopolita de uva tinta de Cabernet Sauvignon.

El vino de Cabernet Sauvignon ha sido elaborado por la bodega Segura Viudas (Grupo Freixenet) en la cosecha 2013 (DO Cataluña).

La bodega Segura Viudas fue fundada en el año 1954 y actualmente produce un total de 15.000.000 de botellas anuales, entre cava, vino blanco, rosado y tinto. Un 40% de sus productos se comercializa a nivel nacional, mientras que el 60% restante se destina a exportación. Segura Viudas dispone de 50 hectáreas de viñedo propio, en la región del Penedès, repartidas entre las siguientes variedades: macabeo, xarel·lo, parellada, chardonnay, cabernet sauvignon, garnacha tinta y tempranillo. En cuanto a la elaboración de vinos tintos, destacan líneas de productos como el Mas Aranyó y René Barbier Roble, todos ellos envejecidos en barricas de roble francés y americano.

b) Garnacha tinta (T2 y T3)

La Garnacha Tinta es una variedad de uva tinta autóctona localizada mayoritariamente en las zonas de Priorato, Cariñena, Somontano y la Rioja. Los racimos de esta variedad son muy compactos y de tamaño medio - pequeño. Las uvas son medianas y redondas, con una piel muy fina, y producidas en cepas muy vigorosas. La variedad es adaptable a toda clase de suelos, aunque se muestra sensible a la falta de magnesio. Su rendimiento de producción es medio. Los vinos de garnacha tinta son vinos aromáticos, finos, de baja acidez y color. Es una variedad con una elevada graduación alcohólica (14-15.5º alcohólicos).



Figura 2.5. Racimo de la variedad autóctona de uva Garnacha tinta.

Se han utilizado dos vinos de garnacha tinta de productores y regiones vitivinícolas distintas. Por un lado, el vino T2 elaborado por la bodega Segura Viudas (Grupo Freixenet) en la cosecha 2013 (DO Cataluña). Por otro lado, el vino T3 elaborado por la bodega Celler el Masroig (Tarragona), perteneciente a la Denominación de Origen Montsant, en la cosecha 2013. El Celler el Masroig es una bodega ubicada en la comarca del Priorato, provincia de Tarragona, con aproximadamente 500 hectáreas de viñedo pertenecientes a la Denominación de origen Montsant. La bodega funciona como una cooperativa y sus socios aportan cada año unos 2.5 millones de kg de uva repartidos entre cariñena, tempranillo y garnacha tinta. Las principales líneas de productos son vinos tintos jóvenes y un 60% de su comercialización se destina al exterior.

c) Tempranillo (T4)

El Tempranillo es una variedad de uva tinta autóctona presente en la mayoría de vinos de Ribera del Duero, Castilla la Mancha, la Rioja y Cataluña. Los racimos provienen de cepas vigorosas, y son de tamaño medio, compacto y alargado. Las uvas son redondas con piel de consistencia media. La variedad es adaptable a la mayoría de los suelos, sin embargo, es preferible cultivarla en terrenos soleados. Las uvas de tempranillo producen unos vinos equilibrados, de color estable pero poco intenso. La graduación alcohólica es muy variada entre 10-14º alcohólicos, según la región vitivinícola. Son vinos de calidad aptos para envejecer en barrica. En la Figura 2.6 se muestra un racimo de Tempranillo.



Figura 2.6. Racimo de la variedad autóctona de uva tinta Tempranillo.

El vino de Tempranillo ha sido elaborado por la Cooperativa Agrícola Falset - Marçà en la cosecha 2015 (DO Montsant).

d) Cariñena (T5)

La Cariñena es una variedad de uva tinta autóctona localizada en las zonas vitícolas de Tarragona, Priorato, la Rioja y Cariñena. Se produce en cepas vigorosas, dando lugar a racimos de tamaño medio, compacto y de forma cónica. Las uvas son redondas, con piel gruesa y consistente.

Esta variedad puede ser cultivada en la mayoría de suelos, sin embargo, prefiere los terrenos frescos y fértiles, dando un buen rendimiento de producción. Los vinos de cariñena son vinos astringentes, muy aptos para envejecer en barrica, con una graduación alcohólica media – alta (13.5-15.5° alcohólicos). En la Figura 2.7 se muestra un racimo de Cariñena.



Figura 2.7. Racimo de la variedad autóctona de uva tinta Cariñena.

El vino de Cariñena ha sido elaborado por la Vinícola del Priorat (Gratallops, Tarragona) en la cosecha 2012.

La bodega Vinícola del Priorat agrupa desde el año 1991 las cooperativas de varias poblaciones de la comarca del Priorato. Dispone de 210 hectáreas de viñedo, siendo la bodega con más capacidad de producción de la Denominación de Origen Calificada Priorat. La Vinícola del Priorat elabora vinos blancos y tintos mediante las siguientes variedades de uva: garnacha tinta, cariñena, merlot, syrah y cabernet sauvignon, como variedades tintas, y macabeo y garnacha blanca, como variedades blanca. Su producto más reconocido es el vino de crianza tinto Onix, con una producción anual de 250.000 botellas. Además, produce 250.000 botellas más a terceros y vende un total de 200.000 litros a granel.

2.1.2 SELECCIÓN DE LOS AROMAS CARACTERÍSTICOS DE LOS VINOS

El aroma del vino puede ser atribuido a una gran variedad de moléculas que provienen de distintas familias químicas como ésteres, aldehídos, cetonas, terpenos, norisoprenoides, ácidos, alcoholes y compuestos de azufre. Una forma clásica de agrupar los aromas del vino es diferenciando Aromas Primarios, Secundarios y/o Terciarios.

Los aromas primarios o también denominados varietales son aquellos que se encuentran en la materia prima, es decir, provienen directamente de la uva, concretamente, de su piel. Un ejemplo típico es la variedad moscatel, debido a que los aromas de los vinos elaborados a partir de ella son idénticos a los presentes en la uva. Los terpenos son las moléculas responsables de los aromas primarios y contribuyen al aroma del vino gracias a sus notas florales. Estos aromas predominan en vinos jóvenes. Moléculas como el linalool, α -terpineol, β -citronelol y el ácido geránico representan la familia de los aromas terpénicos (*Lisanti et al. 2013*).

Los aromas secundarios son aquellos aromas desarrollados durante el transcurso de la fermentación alcohólica. Son los más abundantes en todos los vinos, predominando en vinos jóvenes y cavas, y siendo una base aromática importante de los vinos de crianza. Como aromas secundarios se encuentran ésteres, alcoholes y ácidos, siendo los ésteres los aromas secundarios más representativos debido a su bajo umbral de detección, y por lo tanto, fácil percepción. Los ésteres recuerdan aromas de frutas, como por ejemplo, el acetato de isoamilo que recuerda a plátanos y el octanoato de etilo a piña. (*Escudero et al. 2007, Ferreira et al. 2000*). Los alcoholes, como el alcohol isoamílico y el β -feniletil alcohol contribuyen en la base

aromática del vino aportando notas herbáceas, balsámicas y florales. Los ácidos, como los ácidos hexanoico, octanoico y decanoico, formados enzimáticamente durante la fermentación, se atribuyen a notas rancias y queso (*San-Juan et al. 2011*).

La concentración de los aromas secundarios viene determinada por tres factores:

- I) El estado de maduración de la uva. Cuanto más azúcar tenga la uva en el momento de la cosecha, más aromas secundarios aparecerán en el vino.
- II) El tipo de levadura seleccionado para realizar la fermentación. La levadura, aparte de consumir el azúcar presente en el mosto para producir etanol y dióxido de carbono (fermentación alcohólica), también asimila el nitrógeno del mosto produciendo alcohol isoamílico. Este último proceso, se conoce como fermentación nitrogenada. A continuación, el alcohol isoamílico producido, se hidroliza en medio ácido generando los ésteres.
- III) Condiciones de fermentación como temperatura y aireación.

Finalmente, los aromas terciarios son aquellos desarrollados tras el envejecimiento de los vinos, ya sea en madera, botella o en ambos. Estos aromas predominan en los vinos de crianza, y ejemplo de ellos son el benzaldehído, el furfural y el cinamato de etilo (*Pineau et al. 2009, Ferreira et al. 2000*). Se trata de nuevas sustancias sintetizadas o transformadas durante el proceso de evolución de los aromas primarios y secundarios. En este caso, se distinguen dos tipos de aromas terciarios:

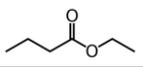
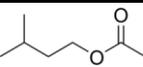
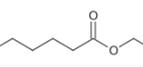
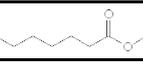
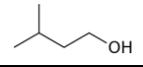
- Aromas de oxidación o crianza en bodega: se producen cuando el vino está en contacto con el aire o en la micro-oxigenación del vino en bodega. Se identifican por olores a frutos secos, ahumados, tostados y madera.
- Aromas de reducción o crianza en botella: suelen producirse por transformaciones de los aromas primarios debido al envejecimiento o por extracción de los taninos y aldehídos de las bodegas y sintetizados posteriormente en ausencia de oxígeno dentro de la botella.

Fuera de la clasificación anterior, se encuentran los aromas que se asocian a defectos en los vinos como los fenoles 4-etilfenol y 4-etilguaiacol, responsables de aromas a cuadra y animal, y producidos por la levadura *Brettanomyces/Dekkera* genus (*Chattonet et al. 1992*).

Teniendo en cuenta la amplia gama de aromas del vino, se han seleccionado 4 aromas que representan compuestos aromáticos activos de los vinos utilizados como alimentación en los experimentos de PE, adsorción y análisis sensorial de vinos desalcoholizados. Un compuesto aromático es activo cuando su valor de actividad aromática, conocido como OAV, es mayor que 1. El parámetro OAV es el cociente entre la concentración del compuesto aromático y el umbral de percepción de este compuesto (Cacho et al. 2006).

Escudero et al. 2004, Ferreira et al. 2002 y 2000, establecen que tras el análisis de la fracción aromática del vino, el número de odorantes activos del vino, es decir, el número de compuestos con concentraciones superiores a su valor umbral, es de 20 compuestos aromáticos, entre los cuales destacan: octanoato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, butirato de etilo y alcohol isoamílico. Estos compuestos constituyen la base aromática del vino. Se trata de aromas secundarios generados durante la fermentación alcohólica como subproducto de las levaduras.

Dentro de esta clasificación se encuentran otros compuestos aromáticos activos como terpenos, ácidos y aldehídos, los cuales no se consideran aromas representativos de la fase alimentación debido a que su concentración no varía significativamente ($p < 0.05$) en la desalcoholización de vinos mediante PE (Lisanti et al. 2013). Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos aromáticos butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas de los compuestos aromáticos								
	PM	^b S	^{b,d} log K _{ow}	^c Presión vapor 25°C (hPa)	^a Concentración media en vinos (µg/L)	^a Umbral detección (µg/L)	^a Olor	Molécula
Butirato de etilo	116	4913	1.77	17.00	35.3	15	Frambuesa	
Acetato de isoamilo	130	1733	2.25	23.05	553	30	Plátano	
Hexanoato de etilo	144	483	2.83	27.49	282	14	Fruta fresca	
Octanoato de etilo	172	54	3.81	39.29	358	5	Piña	
Alcohol isoamílico	88	41580	1.26	0.29	147207	30000	Vegetal	

PM: peso molecular (g/mol), S: solubilidad en agua 25°C, ^a Valores estimados por Ferreira et al. 2000, ^b Hansch et al. 1982, ^c Espinosa Díaz et al. 1999, ^d Log del coeficiente de partición octanol (o) y agua (w) (log K_{ow} es representativo del carácter hidrófobo).

En la Tabla 2.2, se presenta la concentración de los compuestos aromáticos analizados en los vinos utilizados como alimentación, junto con su valor de actividad aromática (OAV). La concentración de estos compuestos fue determinada por cromatografía de gases (SPME) en el Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona), tal y como se especifica en el Apartado 2.4.2.

Tabla 2.2. Concentración media de los aromas (C) y OAV en los vinos utilizados como alimentación									
		Vino							
Aroma		B1	B2	B3	T1	T2	T3	T4	T5
Butirato de etilo	C (mg/L)	0.01 ±0.00	0.01 ±0.00	0.015 ±0.003	0.02 ±0.00	0.015 ±0.001	0.012 ±0.004	0.48 ±0.00	0.69 ±0.02
	OAV	0.7	0.6	1	1	1	0.8	32	46
Acetato de isoamilo	C (mg/L)	7.35 ±0.21	0.30 ±0.01	0.22 ±0.04	0.02 ±0.00	0.03 ±0.001	0.024 ±0.001	0.27 ±0.05	0.59 ±0.01
	OAV	245	10	7	0.6	1	0.08	9	20
Hexanoato de etilo	C (mg/L)	0.95- 1.13	0.14 ±0.01	0.12 ±0.02	0.33 ±0.01	0.47 ±0.06	0.059 ±0.008	0.26- 0.30	0.34 ±0.001
	OAV	68-81	10	8	23	34	2	19-21	24
Octanoato de etilo	C (mg/L)	0.86- 1.75	0.44 ±0.05	0.42 ±0.01	0.29 ±0.07	0.18 ±0.05	0.056 ±0.001	0.57- 5.36	0.21 ±0.004
	OAV	172- 350	88	84	58	36	11	114- 1072	42
Alcohol isoamílico	C (mg/L)	26.50 ±0.51	15.59 ±0.42	22.60 ±0.58	211.4 ±0.2	139.42 ±0.84	59.73 ±0.15	4.59 ±0.41	4.96 ±0.14
	OAV	0.9	0.5	0.7	7	5	2	0.1	0.2

Como se muestra en la Tabla 2.2, se han detectado diferencias importantes en la concentración inicial de octanoato de etilo y más ligeras en la de hexanoato de etilo para un mismo vino (B1 y T4) utilizado en experimentos distintos. Dichas diferencias se pueden atribuir a la elevada volatilidad de este compuesto y/o a la oxidación durante su almacenaje debida a la absorción de oxígeno en bombeos y trasiegos (Castellari et al. 2006, Silva et al. 2002).

2.1.3 DESCRIPCIÓN CUANTITATIVA DE LOS VINOS

Los vinos son caracterizados analíticamente en las instalaciones del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona). Se han determinado las siguientes propiedades analíticas de los vinos: grado alcohólico, dióxido de azufre libre (SO₂ libre), dióxido de azufre total (SO₂ total), pH, acidez total, acidez volátil, índice de polifenoles totales e intensidad colorante (suma de absorbancias a 420, 520 y 620 nm). Estos parámetros se han determinado siguiendo la metodología presentada en el Apartado 2.4. Un análisis cuantitativo para cada vino se presenta en la Tabla 2.3.

Una vez obtenida la caracterización básica de los vinos, éstos son analizados sensorialmente por el panel de cata entrenado del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset – Tarragona) formado por 10 jueces. El objetivo del análisis sensorial es determinar si los vinos utilizados como alimentación son aptos desde un punto de vista organoléptico para la realización de los experimentos de PE e adsorción. Los atributos del vino evaluados en una escala de 0 a 5, de menor a mayor intensidad, fueron los siguientes: Tonalidad, Intensidad de color, Intensidad aromática, Fruta roja, Fruta confitada, Fruta fresca, Fruta tropical, Cítricos, Especiado, Balsámico, Vegetal, Flores, Mineral, Volumen, Acidez, Intensidad tánica, Madurez tánica, Calidez, Graso, Amargor y Valoración global. En la Figuras 2.8 y 2.9, se recoge el valor promedio proporcionado por todos los jueces en cada atributo y vino analizado.

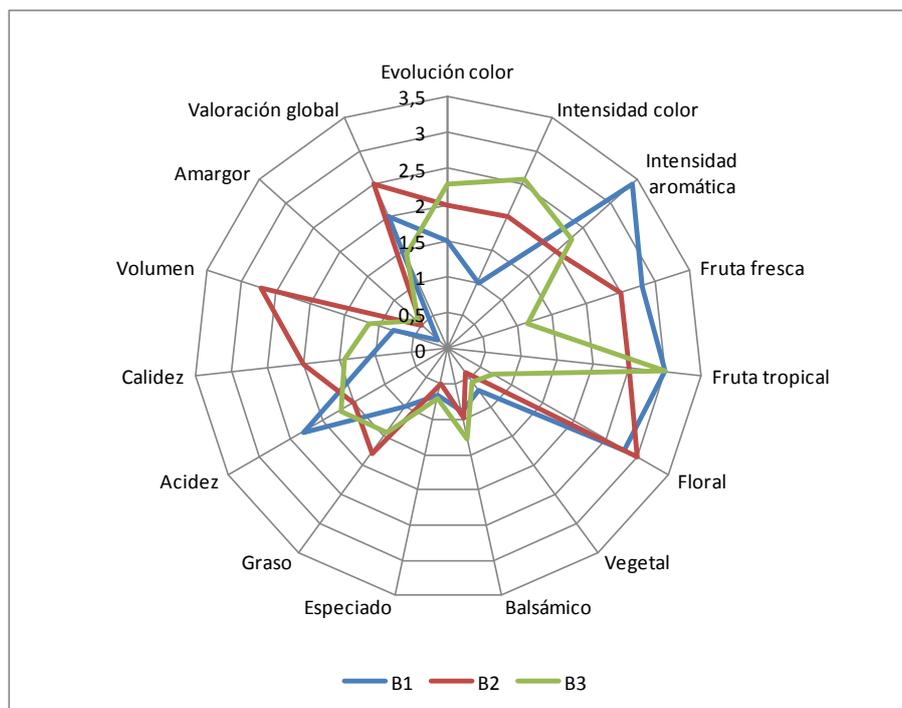


Figura 2.8. Análisis sensorial de los vinos blancos B1, B2 y B3 utilizados como alimentación.

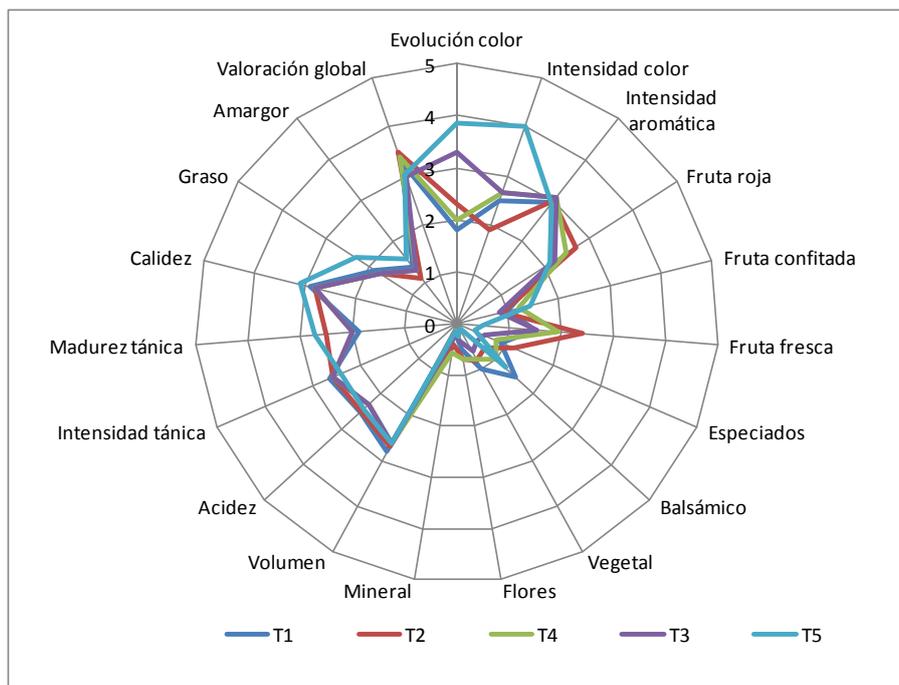


Figura 2.9. Análisis sensorial de los vinos tintos T1, T2, T3, T4 y T5 utilizados como alimentación.

Los vinos blancos de Xarel-lo (B1), Garnacha Blanca (B2) y Chardonnay (B3), tienen un perfil sensorial totalmente distinto a los vinos tintos de Cabernet Sauvignon (T1), Garnacha Tinta (T2 y T3), Tempranillo (T4) y Cariñena (T5), tal y como se puede observar en las Figuras 2.8 y 2.9.

Los primeros son vinos blancos pálidos, brillantes y transparentes con una intensidad de color baja. Su tonalidad deriva hacia un color amarillo-verde, resaltando así su juventud. Aromáticamente, el vino de Xarel-lo (B1) es el más intenso de los vinos blancos, destacando las notas correspondientes a fruta fresca, fruta tropical y floral. El vino de Garnacha blanca (B2) es similar al vino de Xarel-lo (B1) pero con menor intensidad desde un punto de vista olfativo. El vino de Chardonnay (B3) es característico por su aroma a fruta tropical, tal y como se puede observar en la Figura 2.8. Desde un punto de vista gustativo, también son vinos distintos. Los vinos B1 y B3, tienen menor contenido de etanol que el vino B2, sin embargo, disponen de mayor acidez. Esto se atribuye a que los vinos B1 y B3 han sido elaborados como vinos base para la elaboración de cavas. Sin embargo, el vino B2, con un contenido de etanol más elevado, ha sido elaborado como vino blanco. Se trata de un vino con más cuerpo, mayor volumen y más graso (untuosidad), tal y como se ha observado en el análisis sensorial.

A nivel general, a partir del análisis sensorial de los tres vinos blancos (B1, B2 y B3), se concluye que son vinos blancos sin defectos, a nivel olfativo disponen de atributos aromáticos superiores a 2.5 de intensidad, lo que significa que son vinos aromáticos, y desde un punto de

vista gustativo, los atributos acidez y calidez para cada vino, se encuentran entre valores próximos de intensidad (1-2), siendo equilibrados gustativamente. Por lo tanto, el panel concluye que son vinos aptos desde un punto de vista organoléptico.

Por otro lado, los 5 vinos tintos utilizados como alimentación, Cabernet Sauvignon (T1), los dos vinos de Garnacha Tinta (T2 y T3), Tempranillo (T4) y Cariñena (T5) tienen un perfil aromático similar con ligeras diferencias en algunos atributos propias de la variedad y del proceso de elaboración. Son vinos que poseen una intensidad de color media, con una tonalidad de color cereza-azul, excepto para el vino de Cariñena, que posee más evolución de color, debido a que es un vino tinto de crianza.

En cuanto al aroma, tienen una intensidad aromática media, con valores de intensidad próximos a 3, por lo tanto, son vinos aromáticos. En este caso, predominan las notas de frutas rojas y frescas, acompañadas por aromas cítricos, balsámicos y vegetales.

En el paladar, vuelven a salir los aromas de la nariz, sobre todo las frutas, por vía retro nasal. Se trata de vinos equilibrados en calidez (alcohol), volumen, acidez e intensidad tánica debido a que los valores de intensidad obtenidos en estos atributos para cada vino se encuentran entre 2 y 3. La calidez y el graso son ligeramente superiores para el vino de Cariñena (T5) debido a su mayor concentración en etanol. Teniendo en cuenta estos resultados, los vinos T1, T2, T3, T4 y T5, son vinos aptos desde un punto de vista organoléptico.

Tabla 2.3. Características analíticas de los vinos utilizados como alimentación								
	B1	B2	T1	T2	T4	B3	T3	T5
Grado alcohólico (% v/v)	11.5	13.9	14.1	14.0	13.4	12.3	14.5	15.5
SO ₂ libre (mg/L)	12	20	30	32	28	15	35	22
SO ₂ total (mg/L)	53	72	58	62	50	120	83	48
pH	3.05	3.35	3.38	3.31	3.43	3.00	3.43	3.44
Acidez total (g ácido tartárico/L)	7.11	5.63	5,31	5.73	5.50	8.40	5.73	5.30
Acidez volátil (g ácido acético/L)	0.15	0.25	0.35	0.43	0.39	0.30	0.43	0.74
Índice de polifenoles totales (IPT)	3.94	7.67	51.20	56.70	60.30	6.00	58.40	73.70
A ₄₂₀ (tonalidad amarilla)	0.056	0.063	3.17	2.99	3.06	0.054	3.10	5.99
A ₅₂₀ (tonalidad roja)	-	-	4.25	4.12	4.39	-	4.25	8.78
A ₆₂₀ (tonalidad azul)	-	-	0.80	0.78	0.83	-	0.75	1.86
Intensidad colorante	0.056	0.071	8.22	7.89	8.28	0.054	8.10	16.60

Tal y como se muestra en la Tabla 2.4 todos los vinos han sido sujetos a alguna prueba de desalcoholización con PE. Sin embargo, sólo en algunos de estos experimentos se ha determinado analíticamente la evolución de los compuestos etanol y aromas y por tanto sólo esos han podido usarse para la validación del modelo. El resto de experimentos se han empleado para llevar a cabo un análisis sensorial del efecto de la PE sobre el vino desalcoholizado. Todos los experimentos se realizan por duplicado. El procedimiento seguido en cada experimento se describe en los Apartados 2.2, 2.3 y 2.5, respectivamente.

Tabla 2.4. Vinos utilizados como alimentación en las pruebas de desalcoholización con PE			
Vino	Variedad	PE	Adsorción
B1	Xarel-lo	✓ (validación modelo)	×
B2	Garnacha blanca	✓ (validación modelo)	×
T1	Cabernet sauvignon	✓ (validación modelo)	×
T2	Garnacha tinta	✓ (validación modelo)	×
T4	Tempranillo	✓ (validación modelo)	✓
B3	Chardonnay	✓ (solo para análisis sensorial)	×
T3	Garnacha tinta	✓ (validación modelo y análisis sensorial)	×
T5	Cariñena	✓ (solo para análisis sensorial)	×

2.2 ESTUDIO EXPERIMENTAL: PERTRACCIÓN EVAPORATIVA

El calentamiento global está afectando el cultivo de la vid, provocando un desequilibrio entre la madurez alcohólica y fenólica de la uva. Como consecuencia, por un lado, ha aumentado el grado alcohólico en los vinos, y por otro lado, ha disminuido la acidez total, provocando una mayor tendencia a la oxidación y reducción del periodo de consumo de los vinos. En el año 2013, la OIV, mediante las resoluciones OENO-394-2012 y OENO-499-2013, permite técnicas de membrana como la pertracción evaporativa, tanto para la desalcoholización, así como para la gestión de O₂ y CO₂ en enología.

La PE se presenta como una técnica innovadora y prometedora para solventar la problemática creciente en torno a los elevados grados alcohólicos de los vinos y a su vez disminuir el consumo energético de las técnicas de desalcoholización más comúnmente utilizadas en la industria enológica. Es una tecnología que consta de una membrana hidrofóbica que separa dos fases: una fase alimentación (vino) y una fase extractante (agua). Las características hidrofóbicas de la membrana permiten establecer un gradiente de presión de vapor a través de los huecos de aire formados en los poros de la membrana. La fuerza impulsora es la diferencia de presión parcial de los componentes volátiles entre ambas fases.

Por lo tanto, el proceso de eliminación de etanol, conlleva una evaporación en la fase vino, difusión en fase gas a través de la membrana y condensación en la fase agua. El proceso se realiza a temperatura ambiente y presión atmosférica, y no conlleva cambios significativos en el vino en cuanto a compuestos fenólicos, color, pH, acidez total y volátil, produciendo un

impacto aceptable sobre las propiedades sensoriales (*Gambutí et al. 2011, Liguori et al. 2013 y Diban et al. 2008*).

En el caso de gestión de gases (O_2 y CO_2) en enología, la aplicación de PE puede realizarse en dos procesos: eliminación del oxígeno disuelto del vino y carbonatación del vino. En la reducción del oxígeno disuelto, la fase extractante no es agua, sino que se aplica vacío. Esto conlleva la generación de un gradiente impulsor que permite la reducción del oxígeno disuelto en el vino, evitando la oxidación y evolución del perfil aromático, aumentando el período de consumo del vino.

En el caso de la carbonatación, en la fase extractante se inyecta una corriente de dióxido de carbono que genera un gradiente impulsor, de tal forma que se disuelve el dióxido de carbono en el vino. Esto produce un aumento de la acidez en el vino, dando más sensación de frescor. El proceso de carbonatación se utiliza para la producción de vinos de aguja.

En este sentido, INOXPA en el año 2013 introdujo en el sector el prototipo industrial que se encuentra actualmente en el mercado bajo la marca registrada y patentada con el nombre de *WineBrane*[®] (INOXPA) (Figura 2.10). Se trata de un equipo versátil que permite realizar 3 operaciones de gran interés enológico: desalcoholización, eliminación de oxígeno disuelto y carbonatación. Este equipo de PE se ha comercializado para la gestión de gases en enología (O_2 y CO_2), en zonas vitivinícolas como Ribera del Duero y Alemania. En cuanto a la aplicación de la tecnología *WineBrane*[®] para la desalcoholización de vinos, actualmente INOXPA está en fase de introducción de esta tecnología en el mercado tanto a nivel nacional como internacional.

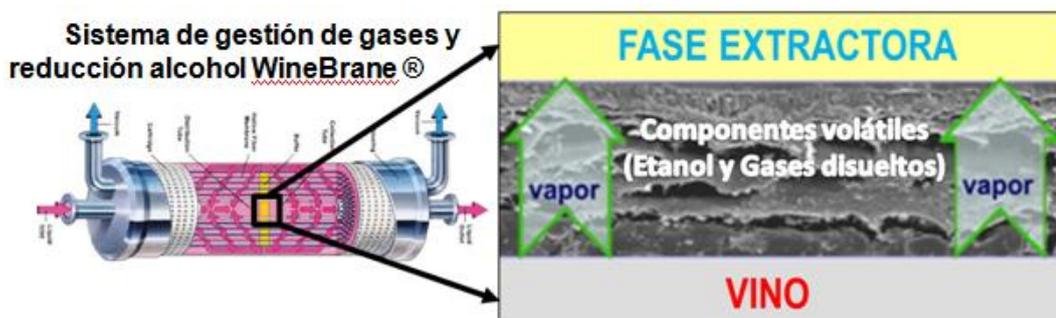


Figura 2.10. Tecnología WineBrane[®] INOXPA.

2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Para el estudio experimental de desalcoholización parcial de vino se emplea la técnica de PE utilizando la instalación ubicada en el Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona) suministrada por la empresa INOXPA (Gerona). La Figura 2.11 muestra una fotografía del equipo experimental. En trabajos previos se ha llevado a cabo la desalcoholización de vinos mediante el uso de este equipo (Diban et al. 2013, Barceló et al. 2013 y 2012).



Figura 2.11. Fotografía del equipo de desalcoholización parcial de vino.

El diagrama de flujo de la planta de desalcoholización parcial mediante PE se presenta en la Figura 2.12.

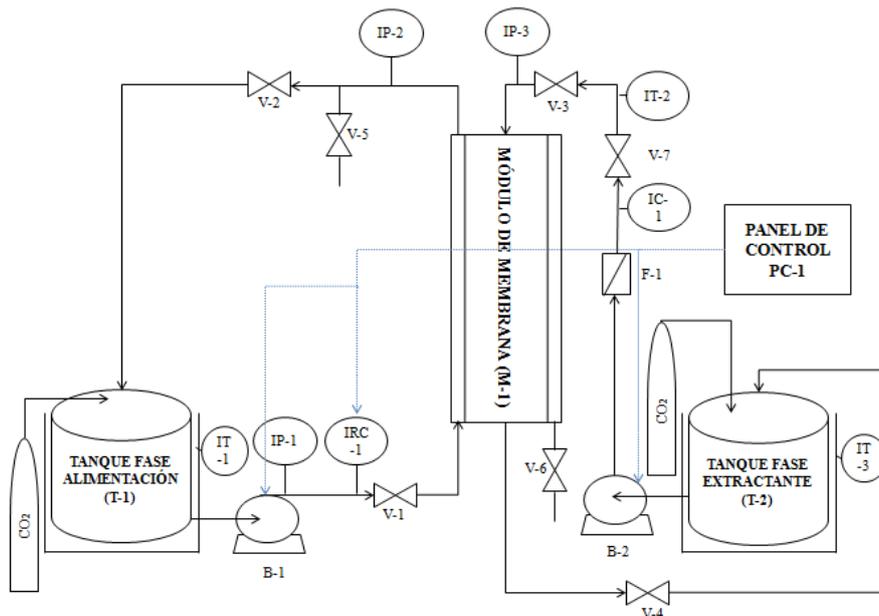


Figura 2.12. Diagrama de flujo de la planta de desalcoholización mediante PE.

La planta consta de las siguientes partes:

1) Módulo o contactor de membranas de fibras huecas

El módulo o contactor de membranas de fibras huecas de la marca *Liqui-Cel* modelo *4x28 Extra Flow X50* es de la casa Celgard (Figura 2.13). Se encuentra en disposición vertical dentro de una carcasa cilíndrica de acero inoxidable de 114 x 790 mm. Las características del módulo se encuentran en la Tabla 2.5.

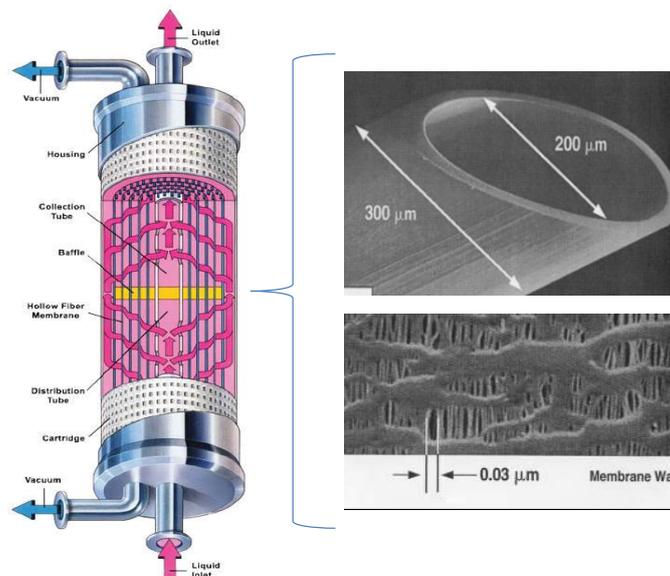


Figura 2.13. Módulo o contactor de membranas de fibras huecas *Liqui-Cel 4x28 Extra Flow X50*. Detalle de la microscopía mostrando las dimensiones de la fibra hueca y la estructura porosa de su superficie.

Tabla 2.5. Características del contactor de membrana	
Proveedor	Celgard
Tipo	Liqui-Cel 4x28 Extra Flow X50
Material de las fibras	Polipropileno
Número de fibras	32500
Porosidad	40%
Tortuosidad	2.25
Espesor de la fibra	30 µm
Diámetro externo de la fibra	300 µm
Diámetro interno de la fibra	220 µm
Diámetro del poro	0.03 µm
Área efectiva	19.3 m ²
Longitud	63 cm

2) Tanques para la fase alimentación y fase extractante

Las fases alimentación y extractante son almacenadas en tanques cilíndricos de acero inoxidable (Albrigi®). En las instalaciones del Parque Tecnológico del Vino – VITEC, se dispone de tanques de acero inoxidable del siguiente volumen: 100 L, 200 L, 500 L y 1000 L. El tanque T-1 corresponde a la fase alimentación, mientras que el tanque T-2 alberga la fase extractante.

En la parte inferior de los tanques se encuentra una entrada y /o salida regulada por una válvula de mariposa, con conexiones adaptadas a las tuberías de la planta. Por otro lado, a media alzada se encuentra un grifo para la extracción de muestras durante el transcurso del proceso, y una entrada y/o salida que permite adaptar un agitador mecánico para asegurar la homogeneización completa del líquido en los tanques.

Es necesario el control de la temperatura en ambas fases, por lo que los depósitos disponen de una doble camisa de acero inoxidable conectada a un circuito de líquido refrigerante (mezcla agua/etilenglicol). Un indicador de temperatura informa sobre la temperatura en cada tanque.



Figura 2.14. Tanque de acero inoxidable para las fases alimentación y/o extractante.

3) Bombas para las fases alimentación y extractante



Figura 2.15. Bomba lobular rotatoria monobloc (TLS) de Inoxpa (Gerona).



Figura 2.16. Bomba B-1 de la fase alimentación.

La bomba B-1 de la fase alimentación es una bomba lobular rotatoria monobloc (TLS). De desplazamiento positivo y diseño sanitario, la bomba es apta para manejar fluidos en la industria alimentaria. Consiste en dos rotores de forma lobular ubicados dentro de un cuerpo que giran sincronizados sin que exista contacto entre ellos. Al girar los rotores, los espacios entre el lóbulo y el cuerpo se llenan, y se transporta un volumen fijo de producto hacia el lado de la impulsión. La Figura 2.16 muestra una imagen de la bomba B-1. Las especificaciones de este equipo se presentan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Especificaciones Bomba B-1	
Proveedor	INOXPA
Materiales	AISI 316L y AISI 314L
Caudal máximo	5 m ³ /h
Presión máxima	12 bar
Temperatura máxima de trabajo	120 °C
Velocidad máxima	950 rpm
Presión diferencial máxima	7 bar

En la Figura 2.17, aparece la bomba B-2, utilizada en este caso para la fase extractante. Se trata de una bomba con engranajes de ruedas helicoidales y ha sido suministrada por Getriebebau Nord. El caudal máximo de trabajo de esta bomba es de 1000 L/h.



Figura 17. Bomba B-2 de la Fase Extractante.

4) Indicadores de temperatura

La planta de desalcoholización dispone de tres indicadores de temperatura (IT) suministrados por Termo-Metal S.A. (Figura 2.18). Se trata de termómetros bimetálicos con un rango de medida de 0-100°C y una precisión de 2%. Estos indicadores de temperatura se encuentran en los tanques alimentación (T-1) y extractante (T-2), y en la corriente de la fase extractante antes de la entrada del líquido en el módulo de membrana.

En la Tabla 2.7, se indican las especificaciones técnicas de estos termómetros.



Figura 2.18. Indicadores de temperatura de la planta de desalcoholización.

Tabla 2.7. Especificaciones de los termómetros (IT)	
Diámetro nominal	100mm
Caja	Acero inoxidable (AISI-304)
Montura	Sistema bayoneta, cierre rápido, acero inoxidable (AISI-304)
Junta de montura	Goma sintética
Aguja	Centrada y compensada, ajustable al cero mediante tornillo situado a la parte posterior de la caja
Esfera	Antirreflectante con cifras negras sobre fondo blanco
Racor	Deslizante y giratorio de 3 piezas en acero inoxidable (AISI-316) y con rosca de ½" NPT
Inmensor	Acero inoxidable (AISI-316). Presión máxima admisible sin vaina de protección de 40Kg/cm ²

5) Indicadores de presión

En la planta de desalcoholización se encuentran 3 indicadores de presión. Los indicadores IP-1 e IP-2 en la fase alimentación, y el indicador IP-3 en la fase extrantante.

Se trata de manómetros con muelle tubular, modelo 232.50, con medida de presión mecánica. Tienen un rango de medida de 0 a 10 bares y son suministrados por WIKA (Figura 2.19).

La información de estos indicadores es importante sobre todo a la hora de fijar una mayor diferencia de presión entre la fase alimentación y la fase extractante. Esto se consigue manipulando el caudal de ambas corrientes y el grado de apertura de la válvula V-1. Mayor sobrepresión en la fase alimentación favorece la transferencia de etanol hacia la fase extractante.



Figura 2.19. Indicadores de presión de la planta de desalcoholización.

6) Indicadores y reguladores de caudal



Figura 2.20. Indicador de caudal de la fase alimentación IRC-1.

El indicador y regulador de caudal IRC-1 situado en la corriente de la alimentación (Figura 2.20) es un indicador digital de caudal que se encuentra conectado al Panel de Control PC-1 de la planta de PE. El panel de control PC-1 permite regular de forma manual el caudal suministrado por la bomba B-1 de la fase alimentación.

El indicador de caudal IC-1 de la fase extractante es un medidor de caudal de área variable (TECFLUID, Serie PT). Este caudalímetro consta de un tubo cónico y un flotador, tal y como se presenta en la Figura 2.21. El caudal ascendente empuja el flotador hasta un punto de equilibrio definido por el área que se obtiene entre el flotador y el tubo. Este principio de medida se denomina de área variable. El punto de equilibrio, depende del peso del flotador, del empuje del fluido y del área libre de paso, la cual, es proporcional al caudal. Cada posición del flotador corresponde a un caudal indicado en la escala impresa sobre el tubo de medida. El caudal de la corriente se regula mediante la válvula V-7.



Figura 2.21. Indicadores de caudal de la fase extractante.

7) Panel de control

La planta de desalcoholización dispone de un Panel de Control (PC-1). Se utiliza para poner en marcha las bombas de la corriente alimentación (B-1) y extractante (B-2). Por otra parte, permite regular manualmente el caudal de la fase alimentación (IRC-1). En la Figura 2.22 se muestra una fotografía del Panel PC-1 .



Figura 22. Panel de control PC-1 de la planta de desalcoholización.

8) Otros accesorios: bombonas de CO₂ y filtro de agua en la fase extractante

La planta dispone de otros accesorios para su correcto funcionamiento. Ambas fases son agitadas durante el transcurso del proceso. Es por ello, que se inyecta una corriente de CO₂ en la parte superior de los tanques durante el proceso de desalcoholización. Esto sirve para evitar la absorción de oxígeno del aire en el vino y en el agua, y así prevenir la oxidación de los aromas.

Por otra parte, la corriente de extractante pasa por el filtro (F-1) para reducir la dureza del agua antes de su entrada en el módulo y así evitar depósitos de carbonato cálcico en el sistema de tuberías.



Figura 2.23. Filtro de agua F-1.

2.2.2 EXPERIMENTOS Y MODO DE OPERACIÓN

Una vez caracterizados analíticamente y sensorialmente los vinos utilizados como alimentación y seleccionados los compuestos aromáticos más representativos (acetato de isoamilo, butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico), se llevan a cabo los experimentos de PE. Dichos experimentos se realizan por duplicado para cada vino.

En la Tabla 2.8 se muestra la codificación de los experimentos de PE llevados a cabo y las condiciones de operación utilizadas, así como el % etanol (grado de desalcoholización objetivo) perseguido.

La legislación vigente de la OIV, mediante la norma 144/2013, establece como límite de desalcoholización un 20% vol. del contenido inicial de etanol en vino. Teniendo en cuenta que el contenido de etanol inicial de los vinos en los experimentos de PE es distinto (Tabla 2.8), esto conllevaría varios grados de desalcoholización máximos según el vino, los cuales estarían entre 2.3 y 3.1% vol.

Como criterio común, se establece un grado de desalcoholización objetivo del 2% vol. excepto para el vino B1 que es de 1.5% vol. La razón por la cual el grado de desalcoholización objetivo del vino B1 es 1.5% vol. es debido a que este vino se ha elaborado como vino base cava. En los estándares de calidad del proveedor (Freixenet, Sant Sadurní d'Anoia, Barcelona) no se admiten vinos base cava con una concentración de etanol inferior al 10% vol. Teniendo en cuenta que la concentración inicial de etanol en el vino B1 es de 11.5% vol., el grado de dealcoholización objetivo para este vino es del 1.5% vol.

Tabla 2.8 Condiciones de operación experimentos de PE realizados con recirculación de las corrientes alimentación y extractante y a una T^a controlada de 15 °C para ambas fases

Exp.	PE-1		PE-2		PE-3		PE-4		PE-5		PE-6		PE-7		PE-8	
VINO	B1		B2		B3		T1		T2		T3		T4		T5	
FASE	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
V (L)	75	50	75	35	75	50	75	35	75	35	650	500	100	35	40	20
Q (L/h)	600	600	300	300	600	600	300	300	300	300	1000	300	850	250	500	200
ΔP (bar)	1	0.4	1.2	0.5	1	0.4	1.2	0.5	1.2	0.5	1	0.5	0.8	0.5	1	0.5
pH	3.05	7.00	3.35	3.35	3.00	7.00	3.38	3.38	3.31	3.31	3.43	3.43	3.43	3.43	3.44	3.44
t (min)	20	20	60	60	10	10	60	60	60	60	300	300	60	60	6	6
A (m ²)	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3	19.3
EtOH _i (%vol.)	11.5	-	13.9	-	12.3	-	14.1	-	14.0	-	14.5	-	13.4	-	15.5	-
EtOH _{min} (% vol.)	9.2	-	11.2	-	9.8	-	11.3	-	11.2	-	11.6	-	10.7	-	12.4	-
GD _{obj} (% vol.)	1.5	-	2	-	2	-	2	-	2	-	2	-	2	-	2	-

Exp.: Experimento, V: volumen, Q: caudal, ΔP : diferencia presión entrada y salida módulo, t: tiempo de operación, A: área de membrana, EtOH_i: % etanol inicial, EtOH_{min}: %etanol mínimo según OIV, GD_{obj}: grado de desalcoholización objetivo.

Mediante estos experimentos se pretende estudiar la influencia de las variables de operación sobre el flujo de etanol y aromas. Además, se emplearán para validar el modelo presentado en el Apartado 3.1 y buscar las condiciones que permitan minimizar la transferencia de compuestos aromáticos dado un grado de desalcoholización objetivo.

Las variables de operación evaluadas experimentalmente son las siguientes:

- Concentración inicial etanol y aromas en la fase alimentación.
- Relación de volúmenes alimentación / extractante.
- Caudales de las fases alimentación y extractante
- pH de la fase extractante.

Adicionalmente a los experimentos anteriores, se ha evaluado la influencia de la forma de operación de desalcoholización mediante PE sobre la calidad aromática de los vinos. Para ello, se han planteado experimentos usando dos estrategias de proceso distintas. Por un lado, la desalcoholización directa, es decir, un tratamiento del volumen total de vino hasta conseguir el grado alcohólico objetivo.

Y por otro lado, la desalcoholización en dos etapas: desalcoholización con PE y mezcla. En la primera etapa, se trata una fracción del volumen total de vino y se disminuye su grado alcohólico mediante PE por debajo del grado alcohólico objetivo. Finalmente, en la segunda etapa, se mezcla la fracción desalcoholizada con la otra fracción de volumen de vino no tratada hasta conseguir el grado alcohólico objetivo. Con la evaluación de la segunda estrategia de proceso, se pretende minimizar las pérdidas aromáticas (*Ferrarini et al. 2013*). Las condiciones experimentales se recogen en la Tabla 2.9

Tabla 2.9. Condiciones de operación de los experimentos de PE para la evaluación de las estrategias de proceso				
Experimento	PE-6D		PE-6M	
Vino	T3		T3	
Estrategia proceso	Directa		Mezcla	
Fase	Vino	Agua	Vino	Agua
Volumen (L)	650	500	650	500
Temperatura (°C)	15	15	15	15
Caudal (L/h)	1000	300	1000	300
ΔP (bar)	1	0,5	1	0,5
pH	3.43	3.43	3.43	3.43
Modo de operación	Recirculación		Recirculación	
Tiempo de operación (min)	120		300	
Área de membrana (m ²)	19.3		19.3	
Etanol _{inicial} (% vol.)	14.5	-	14.5	-
Etanol _{objetivo} . (% vol.)	12.5	-	10.5	-
Vino final	100% vino desalcoholizado		50% vino inicial + 50% vino desalcoholizado	

Finalmente, con algunos de los experimentos de PE se utilizan para validar desde un punto de vista organoléptico la implantación de esta tecnología. Los análisis sensoriales son realizados por el Panel de Cata del Parque Tecnológico del Vino – VITEC y se encuentran detallados en el Apartado 2.5.

Antes de iniciar el tratamiento de PE, es necesaria una limpieza de la planta siguiendo el protocolo establecido por el suministrador, INOXPA (Gerona).

En primer lugar, se hace circular agua de red por ambas fases durante 5 minutos. En segundo lugar, se preparan dos disoluciones de NaOH al 1% v/v en el tanque de la fase alimentación y en el tanque de la fase extractante. Para ello, 0.5L de NaOH (Panreac®) al 100% v/v se disuelven en 50 L de agua. Las disoluciones de NaOH se recirculan durante 10 minutos por el circuito de la fase alimentación y extractante. A continuación, se vacía la planta y se prepara una disolución de ácido cítrico al 2% v/v. 16.7g de ácido cítrico (Panreac®) se disuelven en 50L de agua en el tanque de la fase alimentación y en el tanque de la fase extractante. Esta disolución se recircula durante 10 minutos por ambos circuitos.

Finalmente, se conecta agua de red en las dos fases y se hace circular durante un tiempo de 10 minutos. Este procedimiento de limpieza se realiza entre repeticiones de un mismo vino y entre los vinos a utilizar.

El modo de operación en los experimentos de PE es el mismo para cada vino. Se inicia el experimento haciendo circular 20L de vino por el circuito de la fase alimentación. Este volumen de vino no se utiliza y se retira del sistema. A continuación, se prepara la fase extractante. Para ello, se añade el volumen de agua de red en el tanque T-2, especificado en la Tabla 2.8 para cada vino. Se ajusta el valor de pH de la fase extractante, mediante la utilización de ácido cítrico (Panreac®) a los valores presentados en las Tabla 2.8. A continuación, se conecta la agitación del tanque junto con el sistema de refrigeración a una temperatura controlada de 15°C. Finalmente, se conecta una corriente de CO₂ (Abello Linde) para inertizar la cámara de aire en la parte superior del tanque.

Por otro lado, se prepara la fase alimentación. Se llena el depósito T-1 con el volumen de vino especificado en la Tabla 2.8. Se conecta la agitación del tanque junto con la refrigeración a una temperatura controlada de 15 °C. Se conecta una corriente de CO₂ (Abello Linde) igual que en el tanque de extractante. Se extraen dos muestras de 150mL de vino del tanque de la fase alimentación para la determinación de la concentración de etanol y de compuestos aromáticos (Apartados 2.4.1 y 2.4.2). Se tapan las muestras y se guardan en una cámara frigorífica a temperatura controlada de 11 °C previo a su análisis.

La fase alimentación circula por la carcasa del módulo, mientras que la fase extractante circula por el interior de las fibras de polipropileno. Se trabaja en modo recirculación de ambas corrientes. En la corriente de la fase alimentación, se abren las válvulas V-1 y V-2, y se conecta la bomba B-1. Se regula el caudal y la presión de esta corriente a los valores presentados en la Tabla 2.8, mediante el regulador e indicador de caudal IRC-1, los indicadores de presión IP-1 y IP-2, y el grado de apertura de la válvula V-1. Para hacer circular la fase extractante se abren las válvulas V-3 y V-4 y se conecta la bomba B-2. Se regula el caudal y la presión de esta fase mediante el grado de apertura de la válvula V-7, el indicador de caudal IC-1 y el indicador de presión IP-3. Los valores de caudal y presión se encuentran en la Tabla 2.8. En este momento, se inicia el tiempo de operación de los experimentos de PE.

Se extraen muestras de 150mL de las fases alimentación y extractante (tanques T-1 y T-2) durante el tiempo de operación marcado para cada experimento de PE.

Las muestras son almacenadas en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 11 °C previo a su análisis. Se determina la concentración de etanol y de los siguientes compuestos aromáticos: butirato de etilo, acetato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico.

Una vez transcurrido el tiempo de operación, se vacían ambas fases y se realiza una limpieza de la planta. Se vuelve a repetir el experimento de PE renovando las fases alimentación y extractante.

2.3 ESTUDIO EXPERIMENTAL: ADSORCIÓN DE AROMAS EN EL MÓDULO DE MEMBRANAS

En trabajos anteriores (*Diban et al. 2013, Diban et al. 2008*) se ha observado una disminución de la concentración de ciertos aromas, como el hexanoato y octanoato de etilo, en la fase vino mayor de la esperada por los fenómenos de transporte atribuidos a la tecnología de PE. Las fibras del módulo *Liqui-Cel 4X28 Extra Flow X50*, utilizado en el proceso PE, están constituidas a base de polipropileno, polímero altamente hidrófobo. Una de las hipótesis propuestas para explicar este fenómeno es la posible adsorción de estos aromas en el módulo de membranas debido a la afinidad que los compuestos aromáticos hidrófobos como los ésteres etílicos pueden tener hacia la membrana.

El objetivo del estudio experimental de adsorción de los aromas hexanoato de etilo y octanoato de etilo es determinar la cantidad de masa de aroma adsorbida en el módulo de membranas. Para ello, en los experimentos de adsorción se utiliza el vino T4. Las características analíticas y sensoriales del vino T4 se encuentran en el Apartado 2.1.3.

De la misma forma que en los experimentos de PE, se inician los experimentos de adsorción mediante la limpieza de la planta siguiendo el protocolo establecido por INOXPA (Gerona) y presentado en el Apartado 2.2.2. Los experimentos se realizan por duplicado para cada vino siguiendo la misma metodología de operación.

En primer lugar, se hacen circular 20L de vino por el circuito de la fase alimentación. Este volumen de vino no se utiliza y se retira del sistema. A continuación, se llena el tanque de la fase alimentación T-1 con 100L de vino. En este caso, no se trabaja con la fase extractante. Se bombea vino del tanque T-1 hacia el módulo de membranas mediante la bomba B-1. En el momento en que la tubería de la salida del módulo se encuentra llena de vino, se para la bomba B-1 y se cierran las válvulas V-1, V-2 y V-5. De esta forma, se consigue llenar todo el volumen del módulo de membranas con vino.

Se deja el vino en el módulo durante el tiempo de operación establecido en la Tabla 2.10. Se recogen distintas muestras de 150mL de vino dentro del tiempo de operación, abriendo la válvula V-6. Las muestras, previo a su análisis, son almacenadas en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 11°C.

De las muestras obtenidas se determina la concentración de hexanoato de etilo y octanoato de etilo. Se repite la prueba renovando el vino de la fase alimentación.

Las condiciones de operación de los experimentos de adsorción utilizando como alimentación el vino T4 aparecen en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10. Condiciones de operación de los experimentos de adsorción	
Vino	T4
Volumen de vino en el módulo (L)	4.2
Temperatura (°C)	18
Tiempo de operación (min)	60
Área de membrana (m ²)	19.3
Etanol (% vol.)	13.4
Hexanoato de etilo (mg/L)	0.30
Octanoato de etilo (mg/L)	5.36

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.4.1 CONCENTRACIÓN DE ETANOL EN LAS FASES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La determinación de la concentración de etanol en las muestras de vino y agua de las fases alimentación y extractante sigue la metodología establecida en el Reglamento CEE nº 2627 / 90. Con este método, se obtiene el grado alcohólico (% v/v de etanol) de las muestras a una temperatura de 20°C.

El método de análisis se basa en la destilación de la muestra, junto con la medida posterior de la densidad absoluta del destilado mediante una balanza hidrostática. A partir de la densidad absoluta del destilado, se obtiene el grado alcohólico de la muestra.

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

Se utilizan los siguientes equipos y reactivos suministrados por el Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona):

- Destilador de grado alcohólico (Gibertini®): este equipo se presenta en la Figura 2.24. Permite destilar la muestra de vino y/o agua y obtener un destilado, el cual se introduce a la balanza hidrostática para obtener el grado alcohólico de la muestra.



Figura 2.24. Destilador de grado alcohólico (Gibertini®).

- Balanza hidrostática (Gibertini®) equipada con una sonda de temperatura, una probeta, un flotador de volumen de 20 mL adaptado a la probeta, y suspendido por un hilo metálico de 0.2 mm de diámetro (Figura 2.25).



Figura 2.25. Balanza hidrostática (Gibertini®).

- Baño de agua termostático a temperatura de 20 °C
- Bomba de vacío
- Agitador magnético
- Matraz Erlenmeyer
- Matraz aforado de 100 mL
- Agua ultrapura
- Disolución de NaOH 2 M (Panreac®)
- Silicona líquida antiespumante (Panreac®)

c) PROCEDIMIENTO

En primer lugar, se comprueba que todos los equipos estén calibrados y verificados. 150mL de muestra se introducen en un matraz Erlenmeyer. Se elimina el dióxido de carbono de la muestra conectando la bomba de vacío al matraz y agitando la muestra durante un tiempo de 5 minutos. Se introduce el Erlenmeyer en el baño de agua termostático a una temperatura controlada de 20°C. Se espera hasta que el líquido consiga dicha temperatura.

Antes de utilizar el destilador, se comprueba que el sistema de refrigeración del destilador esté abierto y que la presión del agua sea suficiente, según las especificaciones del equipo. Se enciende el destilador con la tecla "ON-OFF". Se lava el balón del destilador con agua ultra pura.

A continuación, 100mL de muestra se introducen en el balón, junto con 4mL de NaOH 2 M (Panreac®) y 3 gotas de silicona líquida antiespumante (Panreac®). Se tapa el balón con un tapón acoplado a la columna del destilador. A la salida del destilador, se coloca un matraz aforado para recoger el destilado. Se pulsa el botón “A” para iniciar la destilación. Se recoge un total de 75mL de destilado. Se tapa el matraz y se vuelve a introducir en el baño termostático. Una vez alcanzada la temperatura de 20°C, se enrasa el matraz con agua destilada y se agita. Finalmente, se llena la probeta de la balanza hidrostática con la muestra de destilado y se introduce el flotador. Se selecciona la opción 1 “TIT. ALC. V. GR. ALCOHOLICO” y se pulsa la tecla “MEASURE” obteniendo el grado alcohólico de la muestra. Las medidas se realizan por duplicado.

2.4.2 CONCENTRACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LAS FASES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

Tal y como se ha comentado anteriormente, el aroma del vino proviene de una amplia gama de moléculas de distintas familias químicas como: ésteres, aldehídos, cetonas, terpenos, norisoprenoides, ácidos, alcoholes y compuestos de azufre. Estas moléculas en algunos casos provienen de la uva (aromas primarios), o en otros, se forman durante las etapas fermentativas (aromas secundarios) y/o de envejecimiento (aromas terciarios) (Peynaud 1996).

En la última década, la micro-extracción en fase sólida (SPME) ha sido una de las técnicas analíticas más utilizadas para concentrar y aislar los analitos de una muestra de vino (De la Calle-García et al. 1998, Vas et al. 1998, Francioli et al. 2003). Éstos son adsorbidos por una fibra que tiene incorporado un determinado recubrimiento. En el caso de muestras líquidas, la técnica SPME puede aplicarse exponiendo la fibra en el espacio de cabeza (*headspace*) del vial de las muestras o bien por inmersión. Las principales ventajas que presenta esta técnica son su elevada sensibilidad hacia los compuestos volátiles del vino ya que permite concentrar los compuestos aromáticos que contiene 10 ó 20mL de vino en una superficie sólida y la reducción de las interferencias en el cromatograma. La cantidad de analito extraída viene determinada por dos equilibrios. Por un lado, el equilibrio líquido-vapor, entre el volumen de muestra y el espacio de cabeza, y por otro lado, el equilibrio vapor-sólido, entre el vapor contenido en el espacio de cabeza y la fibra sólida de extracción.

Por lo tanto, la selectividad y sensibilidad de esta técnica dependen de la composición de dicha fibra. Las fibras más ampliamente utilizadas son las de polidimetilsiloxano (PDMS) debido a su carácter apolar y sensibilidad para una amplia gama de aromas del vino (Vas *et al.* 1998, Vianna *et al.* 2001, Francioli *et al.* 2003, Torrens *et al.* 2010 y 2008), sin embargo, existen otras fibras como las de poliacrilato (PA) utilizadas para aldehídos y ácidos, y las de carbowax (CAR) - divinilbenceno (DVB) para ésteres, ácidos y fenoles volátiles (De la Calle *et al.* 1997). La SPME es una etapa de extracción y concentración, previa a la separación y cuantificación de los aromas por cromatografía de gases.

La separación por cromatografía se basa en la variación de velocidad de desplazamiento de los analitos, arrastrados por una fase móvil (gas en el caso que nos aplica), a través de un lecho cromatográfico que representa la fase estacionaria (columna).

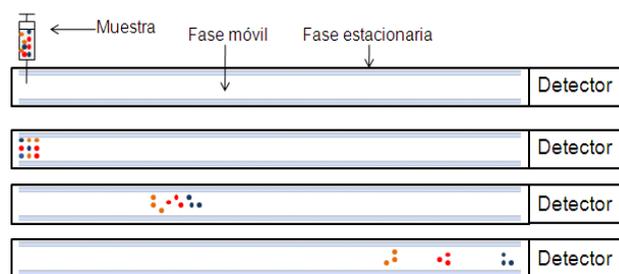


Figura 2.26. Partes básicas de la separación de analitos por cromatografía. Adaptado de Skoog *et al.* 1994.

En cuanto a la cromatografía de gases, su utilización permite la separación de sustancias volátiles, térmicamente estables, con pesos moleculares inferiores a $1000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Se trata de una técnica dotada de alta resolución y sensibilidad (Skoog *et al.* 1994). Las principales partes de la cromatografía de gases aparecen en la Figura 2.27.

El gas portador corresponde a la fase móvil. El inyector es la parte del sistema dónde se introducen los analitos en estado líquido (inyección en líquido), vapor (extracción *head-space*) o sólido (micro extracción en fase solida SPME o SBSE) (Zalacain *et al.* 2007). La columna, la fase estacionaria, es la responsable de la separación de los analitos y se encuentra ubicada dentro de un horno. Finalmente, los analitos a medida que se separan y salen de la columna se dirigen al detector. El detector, según la molécula y su tipología, emite una señal que se transfiere a un software específico para transformar dicha señal en un cromatograma.

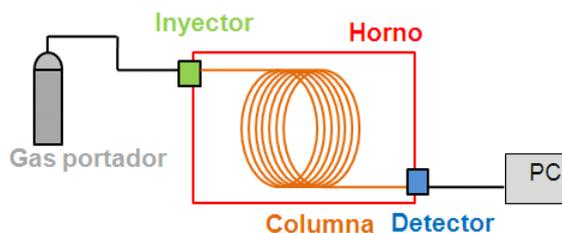


Figura 2.27. Principales partes de la cromatografía de gases. Adaptado de *Skoog et al. 1994*.

A partir del cromatograma y mediante el uso de una librería de espectros se pueden identificar los compuestos. En el caso de la cuantificación, se precisan patrones para la construcción de rectas de calibrado.

b) REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la identificación y cuantificación de los compuestos aromáticos en la fase alimentación y extractante son los siguientes: 2-octanol, butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, alcohol isoamílico y etanol. Todos ellos son suministrados por Sigma-Aldrich y Fluka, con una pureza superior al 98%. El 2-octanol se utiliza como patrón interno.

c) EQUIPO

Se utiliza el cromatógrafo de gases GC 7890A (Agilent Technologies) acoplado a un detector espectrómetro de masas MS 5975C (Agilent Technologies), del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona). Este equipo se muestra en la Figura 2.28. Se utiliza regularmente para hallar y determinar la concentración de compuestos aromáticos en el vino (*Diban et al. 2013, Barceló et al. 2013 y 2012*).



Figura 2.28. Cromatógrafo de gases GC 7890A.

En este equipo se encuentran integradas las siguientes partes:

1- Extracción de los analitos mediante SPME:

Los analitos se extraen del espacio de cabeza (*headspace*) que se forma en el vial donde se introduce la muestra líquida. La agitación de los viales favorece el equilibrio líquido-vapor y los analitos en fase gas pueden ser adsorbidos por la fibra de PDMS. La Figura 2.29 muestra los viales de 20mL empleados para realizar el *headspace* y la fibra de PDMS utilizada.

El cromatógrafo dispone de un brazo automatizado para realizar las extracciones y desorciones de forma automatizada con las fibras de SPME (Figuras 2.30 y 2.31).



Figura 2.29. Fibra de PDMS y vial de 20mL.



Figura 2.30. Agitador magnético para la extracción SPME.



Figura 2.31. Rack de muestras y agitador magnético para la extracción SPME.

2- Desorción de los analitos en el inyector del cromatógrafo

La fibra de PDMS, junto con los analitos adsorbidos, se introduce en el inyector del cromatógrafo, dónde los analitos se desorben y volatilizan.

3- Columna del cromatógrafo

En la Figura 2.32 se muestra la columna (fase estacionaria) utilizada. La columna utilizada es una HP-5 (30m x 250 μ m x 0.25 μ m, Agilent Technologies) recubierta interiormente por una capa de fenil metil polisiloxano. Se encuentra integrada en el horno del cromatógrafo, tal y como aparece en la Figura 2.33.



Figura 2.32. Columna HP-5 (30 m x 250 μ m x 0.25 μ m, Agilent Technologies).

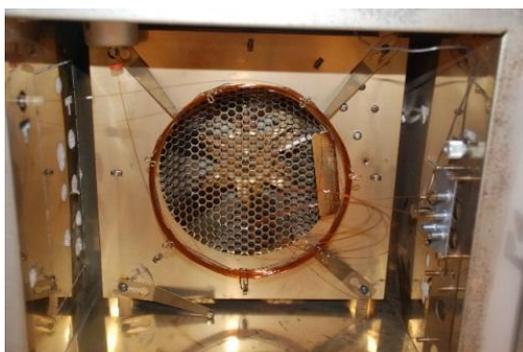


Figura 2.33. Horno del cromatógrafo con la columna montada.

Los analitos de la muestra se separan en la columna en función de su afinidad con la fase estacionaria, es decir, en función de la molécula, su tiempo de retención dentro de la columna es distinto. Las moléculas con un bajo tiempo de retención son aquellas que su interacción con la fase estacionaria es menor, mientras que las moléculas con un alto tiempo de retención, su interacción con la fase estacionaria es mayor.

4- Detector

El detector utilizado es un espectrómetro de masas MS 5975C (Agilent Technologies). Su función es emitir una señal para posteriormente representarse en forma de cromatograma (pico) en función de los tiempos de retención de los analitos en la columna y su concentración en la muestra. Esta señal, a un tiempo de retención determinado, está formada por todas las masas que constituyen el analito. El espectrómetro de masas dispone de una fuente que a una temperatura de 250 $^{\circ}$ C ioniza las moléculas, rompiendo

sus enlaces y liberando fragmentos de diferentes masas. Un cuádruplo genera un campo magnético para separar dichas masas a una temperatura de 150°C antes de llegar al detector.

5- Adquisición de las señales en un software característico

La adquisición de las señales del detector puede ser de dos formas distintas: SCAN o SIM. Una adquisición tipo SCAN permite obtener todas las masas correspondientes a todos los analitos presentes en la muestra. Este tipo de adquisición se emplea en el análisis cualitativo para la identificación de compuestos por búsqueda en librería de espectros. Por otro lado, una adquisición tipo SIM solamente monitoriza los iones característicos de analitos presentes en una muestra. Los iones característicos se obtienen a partir de patrones conocidos preparados por el analista o a partir de librería de espectros. La librería de espectros utilizada es la *NIST 14 Mass Spectral Library*.

Por lo tanto, la adquisición tipo SCAN proporciona información sobre todos los componentes de la muestra (menor sensibilidad), tratándose de un modo de adquisición para análisis cualitativo, mientras que la adquisición tipo SIM proporciona solamente información sobre compuestos deseados y de tiempo de retención conocido (mayor sensibilidad), tratándose de un modo de adquisición para análisis cuantitativo.

Una vez analizadas las muestras de los patrones en el cromatógrafo se obtienen los tiempos de retención para los distintos compuestos aromáticos presentados en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Tiempo de retención de los patrones	
Compuesto	Tiempo de retención (min)
Butirato de etilo	8.80
Acetato de isoamilo	11.00
Hexanoato de etilo	14.30
Octanoato de etilo	20.20
Alcohol isoamílico	13.50

La identificación de los picos se realiza de la misma forma para todos los analitos. A partir de una adquisición tipo SCAN, se obtienen todos los picos de los analitos presentes en la muestra. En la Figura 2.34 se presenta una adquisición tipo SCAN de una muestra de vino (T4).

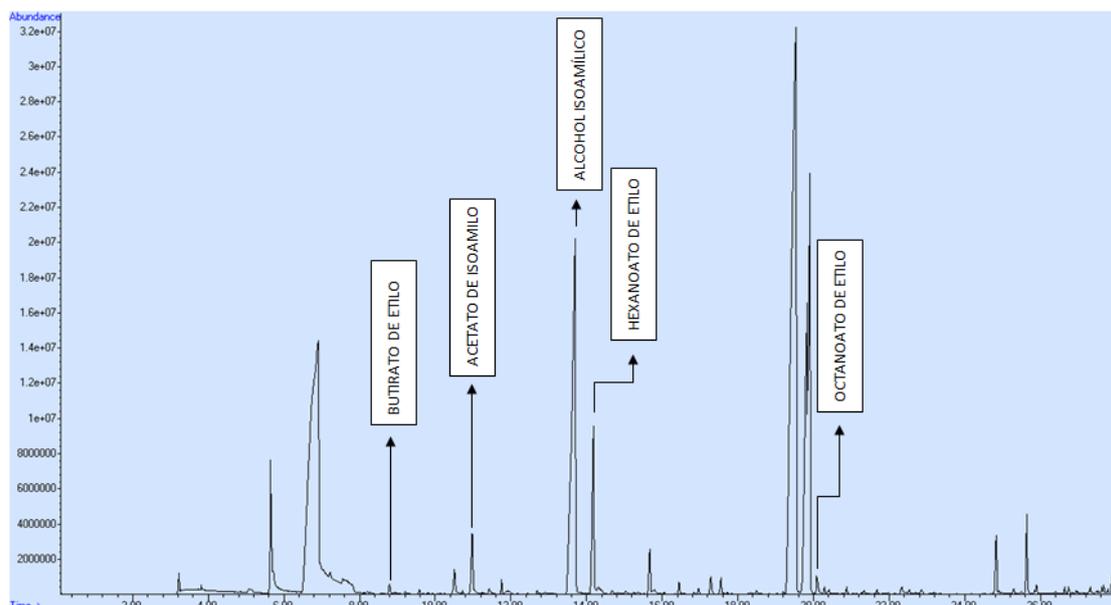


Figura 2.34. Adquisición tipo SCAN de una muestra de vino T4 en el cromatógrafo GC 7890A (Agilent Technologies).

A continuación, teniendo en cuenta el tiempo de retención obtenido en el análisis de los patrones, se identifican los distintos compuestos aromáticos (butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico).

En cuanto a la cuantificación, teniendo en cuenta las masas características de los patrones almacenadas en el *software NIST 14 Mass Spectral Library*, se realiza una adquisición tipo SIM, comprobando que las masas que conforman el pico de las muestras alimentación y/o extractante sean equivalentes a las masas de los patrones guardadas en la librería. En la Figura 2.35, se muestra un ejemplo para el acetato de isoamilo en una muestra de vino T4.

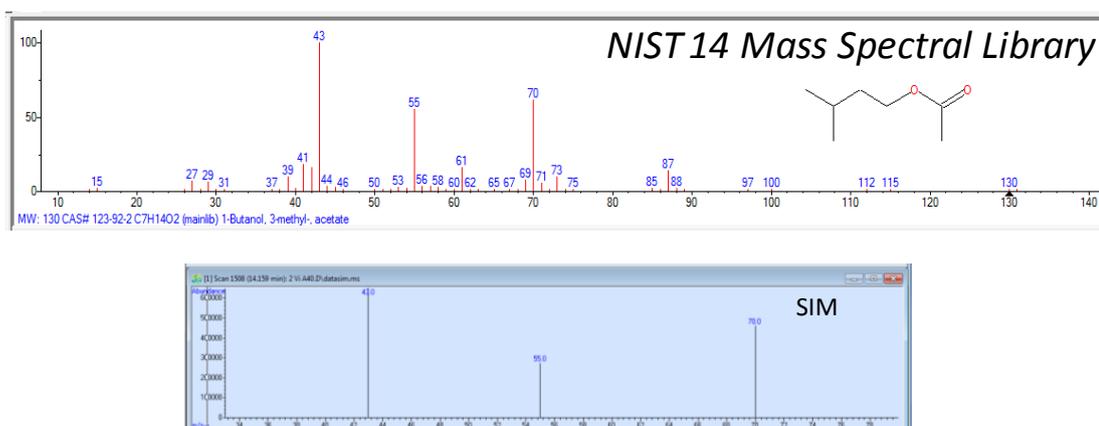


Figura 2.35. Identificación de acetato de isoamilo: masas acetato de isoamilo patrón (Librería) y masas acetato de isoamilo vino T4 (SIM).

Una vez identificados los analitos de las muestras, se obtiene un valor de abundancia el cual se utiliza para la cuantificación en el Apartado 2.4.2.5.

d) PROCEDIMIENTO

En primer lugar, se preparan disoluciones patrón de butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y octanoato de etilo a las siguientes concentraciones: 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 y 10mg/L a partir de las respectivas soluciones de 1000 ppm. En el caso del alcohol isoamílico, como su concentración media en los vinos es mayor que la de los otros compuestos analizados, los patrones se preparan a las siguientes concentraciones: 2, 5, 10, 20, 50, 150 y 200mg/L. 10mL de cada disolución patrón, junto con 1mg/L de 2-octanol, utilizado como patrón interno, se introducen en un vial de 20mL de capacidad total. Se añaden 2.3g de NaCl, utilizado para incrementar la concentración de compuestos volátiles en el espacio de cabeza del vial (*Torrens et al. 2010 y 2008*). Los analitos se extraen de la fase líquida mediante SPME en condiciones de agitación constante a 300 rpm durante 30 minutos y 35°C de temperatura. La desorción de los analitos se realiza en el inyector a una temperatura de 250°C, de forma que los analitos son desorbidos inmediatamente y volatilizados. Una corriente de Helio (fase móvil), a un flujo constante de 1.2mL/min, arrastra los analitos hacia la columna HP-5 (30m x 250µm x 0.25µm, Agilent Technologies) del cromatógrafo. La temperatura inicial del horno es de 40°C. Se realiza un incremento de la temperatura del horno de forma gradual hasta 300°C, para permitir la separación escalonada de los analitos en la columna.

Las condiciones de operación de la columna y del detector se recogen en la Tabla 2.12. Las medidas se realizan por duplicado.

En segundo lugar, se analizan muestras de vino de la fase alimentación y muestras de agua de la fase extractante provenientes de los experimentos de PE, juntamente con muestras de vino de la fase alimentación provenientes de los experimentos de adsorción. La metodología de operación es la misma que se ha seguido en el caso del análisis de las disoluciones patrón.

Las condiciones de operación del cromatógrafo se resumen en la siguiente Tabla 2.12:

Tabla 2.12. Condiciones de operación del cromatógrafo					
		Flujo (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo de temperatura constante (min)	Tiempo de ejecución (min)
Extracción SPME		-	35	30	30
Inyector		-	250	0.5	0.5
Cromatógrafo de gases	Rampa	-	40	2	2
	temperatura	5	150	1	24
	en el horno	25	200	1	26
		-	300	2	-
Detector	Temperatura de la fuente (°C)	250			
	Temperatura cuádruplo (°C)	150			
	Tipo de adquisición	SCAN (análisis cualitativo) SIM (análisis cuantitativo)			

e) CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los compuestos del vino como alcohol isoamílico, butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y octanoato de etilo, fueron identificados comparando sus tiempos de retención con los tiempos de retención de sus respectivos patrones. La cuantificación se realiza con Patrón Interno 2-octanol (*Torrens et al. 2010 y 2008*). Para ello, se determina el área de pico de los distintos patrones a concentraciones conocidas y se construye la recta de calibrado para cada compuesto. Las medidas se realizan por triplicado.

Las rectas de calibrado siguen la Ecuación 2.1:

$$y_i = a_i \cdot x_i + b_i \quad (2.1)$$

Dónde:

- y_i : área del pico para cada compuesto
- x_i : concentración conocida de cada compuesto
- a_i : pendiente para cada compuesto
- b_i : ordenada al origen para cada compuesto

En la cuantificación mediante patrón interno de 2-octanol, se supone una recta ideal, es decir, de pendiente igual a 1 y de ordenada en el origen igual a 0, y se trabaja con el área y la

concentración relativas al patrón interno. La Ecuación 2.2, muestra el área relativa de cada compuesto en función de su concentración relativa.

$$\frac{y_i}{y_{\text{patrón}}} = \frac{x_i}{x_{\text{patrón}}} \quad (2.2)$$

Teniendo en cuenta que la concentración del patrón interno es conocida, se determina la concentración de cada compuesto aromático mediante la siguiente Ecuación 2.3:

$$x_i = \frac{y_i}{y_{\text{patrón}}} \cdot x_{\text{patrón}} \quad (2.3)$$

Dónde:

- $y_{\text{patrón}}$: área del pico para el patrón 2-octanol
- $x_{\text{patrón}}$: concentración del patrón 2-octanol

2.4.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO LÍQUIDO-VAPOR EN FASE ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El coeficiente de reparto (H^i) de un compuesto entre una fase gas y una fase líquida es igual a la relación de las concentraciones en equilibrio de dicho compuesto en ambas fases, tal y como muestra la Ecuación 2.4. Los coeficientes de reparto dependen de las propiedades físico-químicas de cada compuesto y de otros parámetros físicos como temperatura, pH y contenido en etanol del medio (*Diban et al. 2013*).

$$H^i = \frac{C_g^*}{C_l^*} \quad (2.4)$$

Donde:

- C_g^* : concentración del analito i en la fase gas en equilibrio L-V.
- C_l^* : concentración del analito i en la fase líquida en equilibrio L-V.

En la técnica *Equilibrium Headspace Chromatography* (EHC), una muestra líquida se encierra en un recipiente a temperatura controlada (Figura 2.36). Los compuestos volátiles del líquido alcanzan un equilibrio entre la fase líquida y la fase gas, denominada *headspace*. A continuación, una alícuota de la fracción gas del *headspace* puede ser introducida en la columna de un cromatógrafo de gases para su análisis. El equilibrio líquido-vapor producido es controlado a través del coeficiente de reparto. Por lo tanto, un análisis del *headspace* en equilibrio proporciona los coeficientes de reparto de compuestos volátiles en sistemas líquido-gas (Kechagia et al. 2008).

La técnica EHC presenta diversas ventajas. Por un lado, la introducción de una muestra homogénea en el cromatógrafo que permite la determinación de compuestos volátiles en matrices no volátiles, las cuales no se pueden introducir directamente en el equipo, y por otro lado, el aumento de la concentración de los compuestos volátiles en el *headspace* según las condiciones de equilibrio (Kechagia et al. 2008).

En la literatura, aparecen distintos procedimientos para evaluar los coeficientes de reparto. Kolb et al., 1991, Jones et al. 1988 y Kieckbursch et al. 1978 utilizaron la técnica *Vapor Phase Calibration*. Esta técnica consiste en un análisis del *headspace* a través de cromatografía de gases. Las fases gas y líquida son calibradas mediante patrones externos que se introducen con micro jeringa. El principal inconveniente de esta técnica es su difícil automatización debido a las calibraciones necesarias de las inyecciones en fase líquida y gas. McAuliffe et al. 1971 y Namiesnik et al. 1990 emplearon *Multiple headspace extraction* (MHE) para determinar los coeficientes de reparto de compuestos volátiles en sólidos como polímeros, resinas y carbón activo. No obstante, una de las técnicas más utilizadas para la determinación de coeficientes de reparto que no implica el uso de patrones externos es el método *Phase Variation Method* (PRV).

Ettre et al. 1993, utilizaron el método PRV para determinar los coeficientes de reparto del hexano y el clorobenceno a distintas temperaturas. Kechagia et al. 2008 emplearon el método PRV para la determinación de coeficientes de reparto de monómeros en disoluciones acuosas. Finalmente, este método ha permitido calcular los coeficientes de reparto líquido-vapor en mezclas hidroalcohólicas (Athes et al. 2008 y 2004).

El método PRV se basa en la Ecuación 2.5.

$$\frac{1}{A_i} = m \cdot \frac{1}{H^i} + m \cdot \frac{V_G}{V_L} \quad (2.5)$$

Donde:

- A_i : Área detectada del compuesto i en el cromatógrafo de gases en equilibrio L-V.
- V_G : Volumen de la fase gas.
- V_L : Volumen de la fase líquida.
- m : constante.

Representando los valores de $\frac{1}{A_i}$ vs. $\frac{V_G}{V_L}$, los coeficientes de reparto pueden ser determinados mediante regresión lineal a partir de la relación entre la pendiente y la ordenada en el origen, para distintos volúmenes de fase gas y líquida.

El área detectada del compuesto i en el cromatógrafo de gases (A_i) corresponde a la concentración del analito i en la fase gas en el equilibrio líquido-vapor (C_g^*). Dicha concentración, se obtiene mediante EHC.

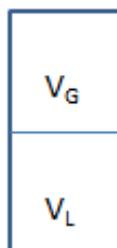


Figura 2.36. Representación de un vial o recipiente de volumen V dónde se produce EHC.

Se supone que un volumen conocido de muestra líquida (V_L) a una determinada concentración (C_L) se introduce en un vial de volumen V , superior al volumen de líquido. La diferencia entre el volumen del vial, V , y el volumen de líquido (V_L), representa el volumen del *headspace* (V_G), tal y como se muestra en la Figura 2.36.

En el momento en que se alcanza el equilibrio líquido-vapor en el vial, se cumple la siguiente ecuación:

$$C_L^* \cdot V_L + C_g^* \cdot V_G = C_L \cdot V_L \quad (2.6)$$

Donde:

- C_g^* : concentración del analito i en la fase gas en equilibrio L-V.
- C_L^* : concentración del analito i en la fase líquida en equilibrio L-V.

Dividiendo la Ecuación 2.6 por $\frac{1}{V_L \cdot C_L \cdot C_g^*}$ se obtiene la Ecuación 2.7:

$$\frac{1}{C_L} \cdot \frac{C_l^*}{C_g^*} + \frac{1}{C_L} \cdot \frac{V_G}{V_L} = \frac{1}{C_g^*} \quad (2.7)$$

Teniendo en cuenta que $H^i = \frac{C_g^*}{C_l^*}$ y que la concentración de analito i en la fase gas en equilibrio líquido-vapor corresponde al área del pico detectada por el cromatógrafo de gases (A_i), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_L} \cdot \frac{1}{H^i} + \frac{1}{C_L} \cdot \frac{V_G}{V_L} = \frac{1}{A_i} \quad (2.8)$$

Suponiendo $m = \frac{1}{C_L}$, se obtiene la Ecuación del método PRV que permite determinar el coeficiente de reparto gas-líquido a partir de la pendiente y ordenada en el origen de la recta determinada experimentalmente que relaciona las áreas cromatográficas de los picos de los diferentes aromas en equilibrio en la fase líquida a diferentes relaciones de volumen de las fases gas y líquido.

$$\frac{1}{A_i} = m \cdot \frac{1}{H^i} + m \cdot \frac{V_G}{V_L} \quad (2.9)$$

b) REACTIVOS

Los reactivos utilizados para determinar los coeficientes de reparto de los aromas en la fase alimentación y extractante son: acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, alcohol isoamílico y etanol. Todos estos reactivos son suministrados por Sigma-Aldrich and Fluka, con una pureza superior al 98%.

c) EQUIPO

Se utiliza el cromatógrafo de gases GC 7890A (Agilent Technologies) acoplado a un espectrómetro de masas MS 5975C (Agilent Technologies) del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona).

d) PROCEDIMIENTO

Los coeficientes de reparto se evalúan en función de la temperatura, pH y concentración en etanol de la fase. En este caso, se determinan a una temperatura de 15 °C debido a que es una temperatura habitual de trabajo en bodega. Por otra parte, los coeficientes de reparto en la fase alimentación se determinan al pH del vino, en cambio, los coeficientes de reparto en la fase extractante, pueden determinarse a pH ácido y/o neutro, en función de la composición del extractante, en este caso agua. Finalmente, los coeficientes de reparto son calculados a las siguientes concentraciones de etanol: 15% vol. y 1% vol.

En primer lugar, se preparan 100mL de una disolución que contiene 5mg/L de cada compuesto aromático (acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico), a una concentración de etanol del 15% vol., y un pH 3.00.

El pH ácido se consigue mediante 5g/L de ácido tartárico (Panreac®). La disolución se enrasa con agua destilada. A continuación, en 5 viales de 20mL, se añaden los siguientes volúmenes de disolución: 0.2mL, 0.5mL, 1mL, 2mL y 5mL. Se tapan todos los viales y se repite la operación. Todos los viales se guardan en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 15°C y con agitación constante durante 1 semana (Figura 2.37). Estos viales se utilizan para determinar el coeficiente de reparto líquido-vapor de los aromas del vino en la fase alimentación (Vino).

Paralelamente, se preparan dos nuevas disoluciones de aromas de un volumen de 100mL, con una concentración de cada aroma de 5mg/L, al 1% vol. de etanol y a los siguientes pH: pH 3.00 y pH 7.00. Las disoluciones se enrasan con agua destilada. En 5 viales de 20mL se añaden los siguientes volúmenes de cada disolución: 0.2mL, 0.5mL, 1mL, 2mL y 5mL. Se tapan todos los viales y se repite la operación. Estos viales se utilizan para determinar el coeficiente de reparto líquido-vapor de los aromas del vino en la fase extractante (Agua) a pH 3.00 y pH 7.00. Se guardan en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 15 °C y con agitación constante durante 1 semana.

Finalmente, se realiza el mismo procedimiento para la determinación de los coeficientes de reparto del etanol. Se preparan dos disoluciones de etanol al 1% vol. a pH 3.00 y pH 7.00, respectivamente. Se llenan viales de 20mL a los siguientes volúmenes de cada disolución: 0.2mL, 0.5mL, 1mL, 2mL y 5mL. Los viales se guardan a una temperatura de 15°C y con agitación constante durante 1 semana.



Figura 2.37. Agitación de los viales en cámara frigorífica a temperatura controlada.



Figura 2.38. Rack dónde se introducen los viales para su análisis en el cromatógrafo.

Después de una semana, todos los viales se introducen en el carro de muestras del cromatógrafo de gases GC 7890A (Agilent Technologies) acoplado a un espectrómetro de masas MS 5975C (Agilent Technologies), tal y como se puede observar en la Figura 2.38. En este caso, no hay extracción de los aromas de la fase líquida por SPME, sino que directamente se inyectan 2mL de la fase gas del vial en el inyector del cromatógrafo. A continuación, utilizando He como fase móvil, a un flujo constante de 1.2mL/min, los analitos son transferidos a la columna HP-5 (30m x 250 μ m x 0.25 μ m, Agilent Technologies). El detector utilizado es un espectrómetro de masas MS 5975C (Agilent Technologies). Las condiciones del método analítico aparecen en la Tabla 2.12.

2.4.4 OTROS PARÁMETROS ANALÍTICOS DEL VINO

Las características analíticas de los vinos utilizados como alimentación se presentan en la Tabla 2.3. A parte de la concentración de etanol y compuestos aromáticos, se determinan los siguientes parámetros básicos del vino: dióxido de azufre libre y total, pH, acidez total, acidez volátil, índice de polifenoles totales e intensidad colorante. La metodología seguida para la determinación de cada uno de estos parámetros se basa en *OIV Compendium of International Methods of Analysis of Wine and Musts (2007)* y en el *Reglamento (CEE) nº 2676/90. Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino.*

Estos análisis se realizan para comprobar que los vinos utilizados como alimentación son aptos desde un punto de vista analítico según las especificaciones marcadas por la denominación de origen que pertenecen.

Los análisis se realizan en el laboratorio de Castellblanch (Grupo Freixenet, Sant Sadurní d'Anoia, Barcelona). Todos los equipos son verificados y calibrados periódicamente según la norma ISO 9001.

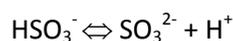
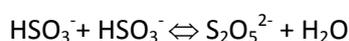
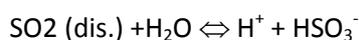
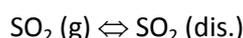
No se evalúa el efecto de la PE sobre estos parámetros del vino debido a que en la literatura se encuentra que esta tecnología de desalcoholización no afecta a estas características durante el tratamiento (*Liguori et al. 2013* y *Gambutí et al. 2011*).

Dióxido de azufre libre y total

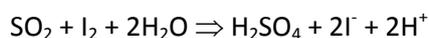
a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El dióxido de azufre se utiliza en los vinos como antioxidante e inhibidor microbiano, encontrándose de dos formas distintas: libre o combinado con otros constituyentes del vino. La suma del dióxido de azufre libre y combinado se conoce como dióxido de azufre total. El límite legal de dióxido de azufre total para vinos blancos y tintos según *Reglamento (CEE) nº 2676/90* es de 150mg/L.

La determinación del dióxido de azufre libre y total en los vinos utilizados como Alimentación se realiza mediante el Método Ripper. Dependiendo del pH y de la temperatura, el dióxido de azufre libre (SO_2^{L}) se encuentra en los siguientes equilibrios:

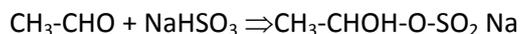


El ácido sulfuroso no se encuentra en el vino. Para conseguir tener el dióxido de azufre en forma de ácido sulfuroso se acidifica el vino analizar. El fundamento de esta técnica analítica consiste en una iodometría basada en la reacción de oxidación-reducción del dióxido de azufre con yodo en medio ácido, de acuerdo a la siguiente reacción:



En esta valoración se utiliza una disolución de almidón como indicador.

Por otro lado, la combinación más estable del dióxido de azufre combinado es con el acetaldehído, tal y como se presenta en la siguiente reacción:



Acetaldehído + Sodio Bisulfito \Rightarrow Acetaldehído- α -hidroxisulfonato de sodio

En el caso de la determinación del dióxido de azufre total (SO_2^{TOT}), es necesario previamente hidrolizar el acetaldehído mediante una base fuerte.

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

Para la determinación del SO_2^{LL} y SO_2^{TOT} se necesitan los siguientes instrumentos:

- Matraz Erlenmeyer de 250mL
- Pipetas aforadas de 20 y 50mL
- Bureta digital

En la Figura 2.39, se presenta una imagen de la bureta digital utilizada para la evaluación del SO_2^{LL} y SO_2^{TOT} en vino. Los reactivos utilizados son los siguientes:

- Ácido sulfúrico solución 1/3 p/v (Panreac®)
- Almidón solución 1% (Panreac®)
- Potasio hidróxido 1mol/L (Panreac®)
- Yodo 0.01mol/L (Panreac®)



Figura 2.39. Determinación del dióxido de azufre libre y total.

c) PROCEDIMIENTO

SO_2^{LL} : 50mL de vino son introducidos en un matraz Erlenmeyer, juntamente con 5mL de ácido sulfúrico (1/3 p/v) y 10 gotas de almidón 1% v/v. El contenido del matraz se valora con yodo 0.01 mol/L hasta que aparece una coloración azulada o violácea.

SO_2^{TOT} : 20 mL del vino son introducidos en un matraz Erlenmeyer, juntamente con 10mL de una disolución de hidróxido potasio 1 M. Se tapa el matraz y se deja en reposo durante 15 minutos. A continuación, se añaden 5mL de ácido sulfúrico 1/3 (p/v) y 10 gotas de almidón solución 1%. El contenido del matraz se valora con yodo 0.01 mol/L hasta que aparece una coloración azulada o violácea.

La concentración de SO_2^{LL} y SO_2^{TOT} se obtiene mediante las siguientes ecuaciones:

$$SO_2^{LL} (mg / L) = \frac{V \cdot M \cdot 32 \cdot 1000}{V'} \quad (2.10)$$

$$SO_2^{TOT} (mg / L) = \frac{V \cdot M \cdot 32 \cdot 1000}{V''} \quad (2.11)$$

Donde:

- V = Volumen en mL de la solución de yodo empleada en la valoración.
- V' = Volumen de la muestra de vino tomada en el análisis del SO_2^{LL} .
- V'' = Volumen de la muestra de vino o mosto tomada en el análisis del SO_2^{TOT} .
- M = Molaridad del yodo.

pH

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El pH se utiliza para expresar la acidez del vino. Se trata de un parámetro importante que influye en aspectos organolépticos tan importantes como color, gusto, estabilidad microbiana, equilibrio con el sulfuroso y potencial redox. Los valores medios de pH encontrados en los vinos oscilan entre 2.80 y 4.00. Con pH bajos (2.80-3.30) se consigue evitar el desarrollo de microorganismos, aumentar la función antiséptica del dióxido de azufre e influir sobre la estabilidad de las sales tartáricas.

La medida de pH del vino se basa en la diferencia de potencial de dos electrodos sumergidos en la muestra analizar. Uno de los dos electrodos tiene un potencial en función del pH del vino, mientras que el otro electrodo tiene un potencial fijo (electrodo de referencia).

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

El equipo utilizado para la medición del pH se presenta en la Figura 2.40. Se trata de un pH-metro provisto de un electrodo combinado juntamente con una sonda de temperatura. Los reactivos utilizados son los siguientes

- Solución tampón de pH=7.00 (Panreac®)
- Solución tampón de pH=4.00 (Panreac®)
- Solución KCl 3M (Panreac®)

c) PROCEDIMIENTO

Se introduce el electrodo de pH en una muestra de 25mL de vino a una temperatura de 20°C. El valor del pH aparece directamente en la pantalla del equipo.



Figura 2.40. Equipo utilizado para la determinación de pH y Acidez total

Acidez total

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La acidez total es la suma de todos los ácidos valorables del vino hasta pH 7.00 al adicionar una disolución patrón alcalina de hidróxido sódico. El dióxido de azufre y el dióxido de carbono no se consideran dentro de la acidez total. La acidez total se determina mediante un método potenciométrico. Este método se basa en la valoración de la acidez total utilizando un electrodo de pH para la detección del punto final.

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

Se utilizan los siguientes equipos y reactivos:

- Potenciómetro con escala graduada en unidades de pH y electrodos (Figura 2.40).
- Bomba de vacío.
- Matraz kitasato de 500mL.
- Vaso de precipitados de 50mL.
- Solución tampón de pH=7.00 (Panreac®)
- Solución tampón de pH=4.00 (Panreac®)
- Solución KCl 3M (Panreac®)
- Solución 0.1M de hidróxido sódico (Panreac®) de factor conocido f.

c) PROCEDIMIENTO

En primer lugar, se elimina el dióxido de carbono de la muestra. Para ello, 50 mL de vino son introducidos en un matraz kitasato. Se conecta una bomba de vacío y se agita hasta que cese el burbujeo, aproximadamente unos 2-3 minutos. En segundo lugar, se realiza la valoración potenciométrica. Para ello, se toman 20mL de vino y se llevan a un vaso de precipitados de 50 mL. Se llena una bureta con una disolución de hidróxido sódico 0.1 M, de factor f conocido. Se introduce el electrodo de pH y se inicia la valoración hasta pH 7.00, a una temperatura de 20°C. La acidez total, expresada en g/L de ácido tartárico viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Acidez total (g/L ácido tartárico)} = V \cdot f \cdot 0.375 \quad (2.12)$$

Donde:

- V: volumen gastado de hidróxido sódico 0.1M.
- f: factor conocido de la solución de hidróxido sódico 0.1M.

Acidez volátil

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

La acidez volátil del vino está constituida por los ácidos grasos de la serie acética que se encuentran en estado libre (molecular) o salificado (ionizados). Este parámetro se utiliza para controlar el picado acético en los vinos. Los límites legales en vinos blancos y tintos son 1.04g/L ácido acético y 1.2g/L ácido acético, respectivamente, según *Reglamento (CEE) nº 2676/90*.

La técnica de determinación de la acidez volátil de los vinos utilizados como Alimentación es el Método García Tena. Esta metodología se basa en la separación del ácido acético del vino mediante una destilación fraccionada. Posteriormente, las fracciones recogidas de destilado son valoradas. El primer volumen se recoge en una probeta de 5.1mL y el segundo en una probeta de 3.2mL.

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

Se utiliza el destilador (GAB Analítica, Barcelona) presentado en la Figura 2.41. Los reactivos utilizados son los siguientes:

- NaOH 0.01 M de factor conocido f (Panreac®)
- Solución de fenofaleína al 1 % v/v (Panreac®)
- Piedra pómez (Panreac®)

c) PROCEDIMIENTO

En el matraz de destilación se colocan 11mL de la muestra de vino y un granito de piedra pómez siliconada. Se enciende la resistencia y se conecta el refrigerante. Se recoge el destilado en dos probetas. En primer lugar, se llena la probeta de 5.1mL hasta el enrase, y a continuación, se cambia y se comienza a llenar la probeta de 3.2mL hasta el enrase. En la probeta de 5.1mL se recoge la primera fracción de ácido acético con dióxido de carbono y dióxido de azufre. Este destilado se retira. En la probeta de 3.2mL se recoge el segundo tercio del destilado de ácido acético. En segundo lugar, el contenido de la probeta de 3.2mL se vierte en un matraz Erlenmeyer de 100mL.

Se adiciona unas gotas de fenofaleína y se valora con NaOH 0.01 M. La acidez volátil en g/L de ácido acético se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Acidez volátil (g/L ácido acético)} = 3 \cdot V \cdot f \cdot 0.06 \quad (2.13)$$

Donde:

- V: volumen gastado de hidróxido sódico 0.1 M.
- f: factor conocido de la solución de hidróxido sódico 0.1 M.

Los valores normales de acidez volátil en vinos suelen oscilar entre 0.2 y 0.6g/L.



Figura 2.41. Destilador empleado en la determinación de la acidez volátil según el Método García – Tena.

Índice de polifenoles totales

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El vino contiene compuestos fenólicos provenientes tanto de la uva, como de la madera de las barricas, en el caso de los vinos de crianza. Estos compuestos son de gran importancia en los vinos debido a su influencia en las propiedades organolépticas. El índice de polifenoles totales (IPT) es una idea de la concentración global de compuestos fenólicos en un vino. Valores típicos de IPT son los siguientes (*Peynaud 1996*):

- Blancos: 4-10
- Rosados: 20-25
- Tintos: 35-60
- Vinos crianza: 50-100

El método para la determinación del índice de polifenoles totales es el método del Índice de Ultravioleta. Los anillos bencénicos característicos de los compuestos fenólicos absorben radiación ultravioleta a una longitud de onda de 280nm.

b) EQUIPO

Se utiliza el espectrofotómetro UV/VIS presentado en la Figura 2.42.

c) PROCEDIMIENTO

1mL de vino se diluye en un matraz aforado de 50mL. Se mide la absorbancia de la disolución frente al agua destilada a 280nm (A_{280}), utilizando una cubeta de cuarzo de 1cm. El IPT se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$IPT = A_{280} \cdot 50 \quad (2.14)$$



Figura 2.42. Espectrofotómetro UV/VIS utilizado para la determinación del índice de polifenoles totales e intensidad colorante de los vinos.

Intensidad colorante

a) FUNDAMENTO DEL MÉTODO

El color es un parámetro cualitativo que determina el estado de evolución de un vino. La determinación del color se basa en un método espectrofotométrico que permite medir las características cromáticas de los vinos en base a sus absorbancias a 420, 520 y 620nm.

420nm corresponde al amarillo, 520nm corresponde al rojo y 620nm corresponde al azul (Peynaud 1996).

b) EQUIPOS Y REACTIVOS

- Espectrofotómetro UV (Figura 2.42).
- Cubetas de vidrio de 1 cm de espesor.
- Agua destilada

c) PROCEDIMIENTO

En primer lugar, se elimina el dióxido de carbono del vino. Se efectúan medidas espectrofotométricas utilizando como patrón agua destilada en una cubeta de vidrio de 1cm de espesor. Los vinos blancos se leen a una longitud de onda de 420nm, mientras que los vinos tintos se leen a las siguientes longitudes de onda: 420, 520 y 620nm. La intensidad colorante (IC) es la suma de las absorbancias.

2.5 ANÁLISIS SENSORIAL DE VINOS DESALCOHOLIZADOS MEDIANTE PERTRACCIÓN EVAPORATIVA

2.5.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS VINOS UTILIZADOS EN EL ANÁLISIS SENSORIAL

El análisis sensorial abarca todo un conjunto de técnicas científicas las cuales permiten obtener unos resultados fiables sobre las respuestas de nuestros sentidos a los alimentos (*Owens et al. 2002*). Con la finalidad de obtener unos resultados objetivos, se acude al panel de cata del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona) para el análisis sensorial de los vinos desalcoholizados mediante PE. El panel de cata de VITEC está entrenado en base a la Normativa ISO 8586 (Guía general para la selección, entrenamiento y control de catadores y catadores expertos UNE – EN 8586) y formado por catadores expertos.

Los paneles de cata entrenados actúan como jueces de las características sensoriales del vino, basando sus decisiones en su experiencia, entrenamiento y datos analíticos. Por lo tanto, los paneles entrenados trabajan como instrumentos y son capaces de establecer diferencias desde un punto de vista objetivo (*Owens et al. 2002, Stone et al. 1993*). En este sentido, se han convertido en una herramienta útil para la certificación de productos acogidos a una Denominación de Origen. El programa de entrenamiento de los jueces basado en la ISO 8586 pretende incrementar la sensibilidad y reproducibilidad de los jueces y conseguir que el panel trabaje de forma homogénea.

Teniendo en cuenta este escenario, en el análisis sensorial se determina si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre atributos (visuales, olfativos y/o gustativos) de vinos tratados mediante PE y de los mismos vinos sin desalcoholizar. Por lo tanto, los resultados permiten estudiar la viabilidad de implantar la tecnología de PE a nivel industrial desde un punto de vista organoléptico.

Para ello, se han utilizado tres vinos de variedades y grados alcohólicos distintos, concretamente los vinos B3, T3 y T5, correspondientes a los experimentos PE-3, PE-6 y PE-8, respectivamente.

Los objetivos del análisis sensorial pretenden, por un lado, evaluar la influencia de las variables de operación y las estrategias de proceso del tratamiento de PE en la calidad organoléptica del vino, y por otro lado, estudiar el efecto organoléptico de la PE en vinos blancos y tintos de elevado grado alcohólico.

Las características analíticas y sensoriales de estos vinos se encuentran detalladas en el Apartado 2.1.3. Los vinos son tratados mediante PE en las condiciones de operación establecidas en la Tabla 2.8, obteniendo sus respectivos desalcoholizados. El grado de desalcoholización objetivo es del 2% vol. En todos los vinos se analiza la concentración en la alimentación de aquellos aromas que presentan un valor de actividad aromática superior a 1 (Tabla 2.2), es decir, aromas impacto sobre la calidad organoléptica del vino.

En cuanto al efecto organoléptico de la PE en vinos blancos y tintos de elevado grado alcohólico, se utilizan los vinos B3 y T5. El vino B3 es un vino base cava con una graduación alcohólica del 12.3% vol., valor superior al límite establecido por el Consejo Regulador del Cava, mientras que el vino T5, es un vino tinto con una graduación alcohólica mayor del 15.5% vol., considerándose un valor fuera de los demandados por el mercado.

El estudio organoléptico de este conjunto de experimentos busca evaluar la influencia de las variables de operación pH, caudal de extractante y relación de volumen alimentación/extractante en la calidad organoléptica del vino. También se lleva a cabo el análisis organoléptico de la influencia de las estrategias de proceso de desalcoholización mediante PE con el vino T3 (Experimento PE-6 de la Tabla 2.9). En este caso se obtienen dos vinos desalcoholizados de la misma concentración en etanol que como se ha explicado anteriormente, se han conseguido siguiendo estrategias de desalcoholización distintas (desalcoholización directa y desalcoholización en exceso y reajuste del grado alcohólico con una fase alimentación sin desalcoholizar). Por lo tanto, estos vinos también son catados por el panel de cata para evaluar sensorialmente las distintas estrategias de proceso.

En la Tabla 2.13 se presentan todos los vinos que se analizan en el Panel de Cata.

Tabla 2.13. Lista de los vinos analizados sensorialmente por el panel de cata					
Vino sin desalcoholizar			Vino desalcoholizado		
Experimento	Vino	EtOH (% vol.)		EtOH _{obj} (% vol.)	Nomenclatura
PE-3	B3	12.3		10.3	B3.2
PE-8	T5	15.5		13.5	T5.2
			<i>Estrategia proceso</i>		
PE-6	T3	14.5	<i>Directa</i> (PE-6D)	12.5	T3.2D
			<i>Mezcla</i> (PE-6M)	12.5	T3.2M

Para la obtención de los distintos desalcoholizados mediante PE, se sigue la metodología que se presenta a continuación. Se extraen dos botellas de 75cL de vino del tanque alimentación (T-1) antes de iniciar los experimentos de PE. Estas muestras corresponden a los vinos B3, T3 y T5. Se inician los experimentos de PE en las condiciones presentadas en las Tabla 2.8

En el caso del Vino B3, se inicia el tratamiento y en el tiempo de operación de 10 minutos se extraen 2 botellas de 75cL. Las muestras a un tiempo de operación de 10 minutos corresponden al Vino B3.2. Las muestras son almacenadas en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 11 °C previo a su análisis sensorial.

En cuanto al Vino T3, una vez transcurridos 120 minutos de tratamiento, se extraen dos botellas de 75cL de vino. Estas muestras representan el Vino T3.2D. Se continúa con el experimento de PE hasta alcanzar los 300 minutos de operación. A continuación, se mezclan 20L de vino desalcoholizado con 20L de T3 sin desalcoholizar. Se agita la mezcla y se extraen de nuevo dos botellas de 75cL que corresponden al Vino T3.2M. Las muestras son almacenadas en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 11°C previo a su análisis sensorial.

En referencia al Vino T5, se inicia el experimento y en el tiempo de operación de 5 minutos se extraen dos muestras de 75cL de vino que representan T5.2. Las muestras son almacenadas en una cámara frigorífica a una temperatura controlada de 11°C previo a su análisis sensorial.

2.5.2 CATA DE LOS VINOS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

30mL de vino son servidos en vasos transparentes a una temperatura de 18°C. Las botellas son catadas por duplicado. Las catas se realizan a ciegas y tienen lugar en la sala de análisis sensorial mostrada en la Figura 2.43.



Figura 2.43. Sala de análisis sensorial del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona)

Las pruebas descriptivas constituyen una de las metodologías más importantes y sofisticadas en el análisis sensorial. El objetivo es encontrar un número mínimo de descriptores que contengan un máximo de información sobre las características sensoriales del producto. Este análisis, se basa en la detección y descripción de los aspectos sensoriales del vino, cualitativos y cuantitativos, por un grupo de catadores que han sido entrenados previamente. Se utiliza una terminología estandarizada para describir el aroma y gusto del vino (*Noble et al. 1997*)

Para cada vino, se realiza una ficha de cata descriptiva. Un ejemplo de ficha de cata utilizado se presenta en la Figura 2.44. Los catadores deben dar valores cuantitativos, de 0 a 5, proporcionales a la intensidad que perciban de cada uno de los atributos evaluados durante el análisis descriptivo. Los atributos analizados son los siguientes:

- Aspectos visuales: evolución e intensidad de color.

- Aspectos olfativos: intensidad aromática, fruta roja, fruta confitada, fruta fresca, cítricos, fruta tropical, especiado, madera/tostado/vainilla, balsámico, vegetal, flores y mineral.

- Aspectos gustativos: volumen, acidez, intensidad tánica, madurez tánica, calidez, graso, amargor.

- Defectos: intensidad, oxidado, reducido, animal, acético/acetato, mohoso/terroso y jabón.

- Valoración global.

Los datos obtenidos del análisis descriptivo son tratados estadísticamente mediante el software FIZZ 2.30 (Biosystemes®). Aplicando un análisis de varianza en los datos obtenidos por todos los jueces se evalúa si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los vinos y sus respectivos desalcoholizados.

ASPECTO VISUAL		
	0 1 2 3 4 5	
Evolución	-----	
Intensidad color	-----	
ASPECTO OLFATIVO		Vino Nº 482
	0 1 2 3 4 5	
Intensidad aromática	-----	
Fruta roja	-----	
Fruta confitada	-----	
Fruta fresca	-----	
Cítricos	-----	
Fruta tropical	-----	
Especiado	-----	
Madera tostado/vainilla	-----	
Balsámico	-----	
Vegetal	-----	
Flores	-----	
Mineral	-----	
ASPECTO GUSTATIVO		Defectos
	0 1 2 3 4 5	
Volumen	-----	Intensidad
Acidez	-----	Oxidado
Intensidad tánica	-----	Reducido
Madurez tánica	-----	Animal
	0 1 2 3 4 5	Acético, acetato
Valoración Global	-----	Mohoso-Terroso
		Jabón
		0 1 2 3 4 5
		Calidez
		Graso
		Amargor

Figura 2.44. Fichas descriptivas utilizadas en el análisis sensorial

2.6 REFERENCIAS

Athes, V.; Paricaud, P.; Ellaite, M.; Souchon, I.; Fürst, W.; Vapour-liquid equilibria of aroma compounds in hydroalcoholic solutions: Measurements with a recirculation method and modeling with the NRTL and COSMO-SAC approaches. *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 265, 139-154.

Athes, V.; Peña, M.; Bernard, C.; Perez, R.; Souchon, I.; Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 2021.

Barceló, A.; López, F. Wine dealcoholization by osmotic distillation treatment: Influence of stripping water pH. MSc by Research in Chemical and Process Engineering. Trabajo fin de máster. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2012.

Barceló, A.; Puxeu, M.; Roselló, J.; de Lamo, S.; Diban, N.; Ortiz, I. Estudio de estrategias de desalcoholización. *Tecnifood. Revista de tecnología alimentaria*, 2013.

Barceló, A.; Puxeu, M.; Roselló, J.; Diban, N.; Ortiz, I. Viabilidad de la desalcoholización parcial de vinos mediante contactores de membrana: efecto sobre las propiedades sensoriales del vino. Congreso de Enología Gienol, Madrid, 2013.

Barceló, A.; Puxeu, M.; Roselló, J.; Diban, N.; Ortiz, I. Effect of the partial wine dealcoholization by membrane contactors on its sensory and chemical characteristics. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Universidad de Cantabria, 2013.

Cacho, J. La percepción de notas aromáticas del vino y el efecto de ciertas moléculas volátiles. *ACE Revista Enología*, 2006. http://www.acenologia.com/ciencia74_2.htm

Castellari, M.; Simonato, B.; Tornielli, G.B.; Spinelli, P.; Ferrarini, R.; Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Ital. J. Food Sci.*, 2006, 16, 387-396.

Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J.N.; Pons, M. The origin of ethylphenols in wines. *J. Food Sci. Agr.* 1992, 60, 165- 178.

Consejo Regulador del Cava. <http://www.docava.es>

De la Calle-García, D.; Reichenbacher, M.; Danzer, K.; Hurlbeck, C.; Bartsch, C.; Feller, K.H. Investigations on wine bouquet components by solid phase microextraction capillary gas chromatography (SPME-CGC) using different fibers. *J. High Resol. Chromatogr.* 1997, 20, 665-668.

De la Calle-García, D.; Reichenbacher, M.; Danzer, K.; Hurlbeck, C.; Bartsch, C.; Feller, K.H. Use of solid phase microextraction capillary gas chromatography (SPME-CGC) for the varietal characterization of wines by means of chemometrical methods. *J. Anal. Chem.*, 1998, 360, 784-787.

De la Calle-García, D.; Reichenbacher, M.; Danzer, K.; Hurlbeck, C.; Bartsch, C.; Feller, K.H. Analysis of wine bouquet components using headspaces solid-phase microextraction capillary gas chromatography. *J. High Resol. Chromatogr.*, 1998, 21, 3737-377.

Denominación de Origen Montsant. <http://www.domontsant.com>

Denominación de Origen Calificada Priorat. <http://www.doqpriorat.org>

Denominación de Origen Catalunya. <http://www.do-catalunya.com>

Diban, N.; Athes, V.; Magali, B.; Souchon, I.; Ethanol and aroma compounds transfer study for a partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *J. Membrane Sci.*, 2008, 311, 136-146.

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Minimization of aroma compound losses during partial dealcoholization of wine using membrane contactors. 9th European Congress of Chemical Engineering / 2nd European Congress of Applied Biotechnology, 2013

Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 55, 4501- 4510.

Escudero, A.; Gogorza, B.; Melús, M.A.; Ortín, N.; Cacho, J. y Ferreira, V. Characterization of the aroma of a wine from macabeo. Key role played by compounds with low odor activity values. *J. Agr. Food Chem.*, 2004; 52: 3516-3524.

Espinosa-Díaz, M.A.; Guetachew, T.; Landy, P.; Jose, J.; Voilley, A.; Experimental and estimated saturated vapour pressures of aroma compounds. *Fluid Phase Equilibr.*, 1999, 157, 257-270.

Ettre, L.S.; Welter, C.; Kolb, B.; Determination of gas-liquid partition coefficients by automatic equilibrium headspace-gas chromatography utilizing the phase ratio variation method, *Chromatographia*, 1993, 35, 1, 73–84

Freixenet (Sant Sadurní d'Anoia, Barcelona), 2017. <http://www.freixenet.es>

Ferrarini, R.; Ciman, G.M.; Cugini, L.; Gostoli, C.; Simoni, M.; Camin, F.; Membrane contactor process to reduce ethanol in wine. Volatile compounds and stable isotope ratios changes. Alcohol level reduction in Wine. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France 2013

Ferreira, V.; López, R.; Cacho, J.F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, 80, 1659-1667.

Ferreira, V.; Ortín, N.; Escudero, A.; López, R. y Cacho, J. Chemical characterization of the aroma of grenache rose wines. Aroma extract dilution analysis, quantitative determination and sensory reconstitution studies. *J. Agr. Food Chem.*, 2002, 50: 4048-4054.

Francioli, S.; Torrens, J.; Riu-Aumatell, M.; López-Tamames, E.; Buxaderas, S. Volatile compounds by SPME-GC as age markers of sparkling wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2003, 54, 158-162.

Gambutì, A.; Rinaldi, A.; Lisanti, M.T.; Pessina, R.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: influence on colour, phenolic compounds and saliva precipitation index. *Eur. Food Res. Technol.*, 2011, 233(4), 647- 655.

Hansch, C.; Quinlan, J.E.; Lawrence, G.L.; The linear free-energy relationship between partition coefficients and the aqueous solubility of organic liquids. *Linear Free-Energy Relationship*, 1982, 33, 347-350.

ISO 8586:2012 Sensory analysis - General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors

ISO 9001. Sistemas gestión de la calidad

INOXPA (Banyoles, Gerona), 2017. <http://www.inoxpa.es>

International Organisation of Vine and wine (OIV). Compendium of International Methods of Analysis of Wine and Musts. Office International de la Vigne et du Vin, Paris,2007.

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 394A-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2012, Resolution OIV-OENO 394B-2012

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2013, Resolution OIV-OENO 499-2013

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2013, Resolution OIV-OENO 144-2013

Jones, W.J.; EgoVille, M.J.; Strolle, E.O.; Dellamonia, E.S. Determination of partition coefficients by headspace gas chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 1988, 455,45.

Kechagia, Z.; Kiparissides, C.; Economou, I.G.; Determination of liquid-gas partition coefficients of BuA and MMA by headspace-gas chromatography utilizing the phase ratio variation method. *Fluid Phase Equilibr.* 2008, 266, 21-30.

Kieckbursch, T.G.; King, C.J. An improved method for determining vapour-liquid equilibria for dilute organics in aqueous solution. *J. Chromatogr. Sci.*, 1978, 17, 273.

Kolb, B.; Ettre, L.S. Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods. *Chromatographia*, 1991, 32, 505.9.

Liguori, L; Russo, P.; Albanese, D.; Di Matteo, M. Effect of process parameters on partial dealcoholization of wine by osmotic distillation. *Food Bioprocess Technol.*, 2013a, 6, 2514–2524.

Liguori, L; Russo, P.; Albanese, D.; Di Matteo, M. Evolution of quality parameters during red wine dealcoholization. *Food Chem.*, 2013b, 140, 68–75.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Genoveses, A.; Piombino, P.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technol.*, 2013, 6 (9), 2289–2305.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Moio, L.; Partial dealcoholisation of red wines, sensory and composition quality. Alcohol level reduction in Wine. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

McAuffie, C.A. GC determination of solute by multiple phase equilibrium. *Chem. Technol.*, 1971, 46.

Noble, A.C.; Arnold, R.A.; Buechsenstein, J.; Leach, E.J.; Schmidt J.O.; Stern P.M. Modification of a Standardized System of wine aroma terminology. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1997; 38: 143-151.

Namiesnik, J.; Gorecki, T.; Biziuk, M.; Torres, L. Isolation and preconcentration of volatile organic compounds from water. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 237

Owens, P.C.; Aplicaciones del análisis sensorial en la industria vitivinícola. *ACE Revista Enología*, 2002 http://www.acenologia.com/ciencia60_02.htm

Peynaud, E. *Enología práctica. Conocimiento y elaboración del vino*. Ediciones Mundi Prensa. 3ª Edición. 1996

Pineau, B.; Barbe, JC; Van Leeuwen, C.; Dubourdieu, D. Examples of perceptive interactions involved in specific "Red- " and "Black- berry" aromas in red wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 57, 3702- 3708.

Reglamento CEE nº 2676/90. Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino.

San-Juan, F.; Ferreira, V.; Cacho, J.; Escudero, A. Quality and aromatic sensory descriptors (mainly fresh and dry fruit character) of spanish red wines can be predicted from their aroma-active chemical composition. *J. Agr. Food Chem.*, 2011, 59, 7916- 7924.

Silva Ferreira, A. C.; Guedes de Pinho, P.; Rodrigues, P.; Hogg, T.; Kinetics of oxidative degradation of White wines and how they are affected by selected technological parameters. *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 5919-5924

Skoog, D.A.; Leary, J.; *Análisis Instrumental*. Armenia: McGraw-Hill. 1994. ISBN 84-481-0191-X.

Stone H., Sidel J.L.: *Sensory Evaluation Practices*, 2ª ed., Academic Press Inc., 1993.

Tallis, B.; Azapagic, A.; Howard, A.; Parfitt, A.; Duff, C.; Hadfield, C. *The Sustainability Metrics, Sustainable Development Progress Metrics Recommended for Use in the Process industries*. Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK., 2002.

Torrens, J.; Riu-Aumatell, M.; Vichi, S.; López-Tamames, E.; Buxaderas, S.; Assesment of volatile and sensory profiles between base and sparkling wines. *J. Agric. Food Chem.*, 2010, 58, 2445-2461.

Torrens, J.; Urpí, P.; Riu-Aumatell, M.; Vichi, S.; López-Tamames, E.; Buxaderas, S.; Different commercial yeast strains affecting the volatile and sensory profile of cava base wine. *Int. J. Food Microbiol.*, 2008, 124, 48-57.

Vas G.Y.; Kotelesy, K.; Farkas, M.; Dobó, A.; Vékey, K. Fast screening method for wine headspace compounds using solid phase microextraction (SPME) and capillary GC technique. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1998, 49, 100-104.

Vianna, E.; Ebeler, S.E. Monitoring ester formation in grape juice fermentations using solid phase microextraction coupled with gas chromatography mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 49, 589-595.

Vidal, S.; Courcoux, P.; Francis, L.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Williams, P.; Waters, E.; Cheynier, V. Use of an experimental design approach for evaluation of key wine components on mouth- feel perception. *Food Quality and Preference*, 2004, 15, 209-217.

Zalacain, A.; Marín, J.; Alonso, G.L.; Salinas, M.R.; Analysis of wine primary aroma compounds by stir bar sorptive extraction. *Talanta* 71, 2007, 1610-1615.

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEPARACIÓN MEDIANTE SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN
EXPERIMENTAL

3. ANÁLISIS DEL PROCESO DE SEPARACIÓN MEDIANTE SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

3.1 ANÁLISIS TEÓRICO DEL PROCESO DE REDUCCIÓN ALCOHÓLICA DEL VINO MEDIANTE LA TECNOLOGÍA PE

El proceso de reducción alcohólica del vino mediante la tecnología de PE se basa en la acción de una membrana hidrófoba microporosa que actúa de barrera entre dos fases acuosas que circulan a ambos lados de la membrana. A presión atmosférica, la presión de operación se mantiene por debajo de la presión de penetración del líquido en los poros evitando que la membrana se moje con el líquido. En la interfase alimentación (vino)-membrana tiene lugar la evaporación de los componentes volátiles que se difunden a través del gas que llena los poros de la membrana hasta alcanzar la fase de extracción o permeado donde vuelven a ser solubilizados. De esta forma se establece un gradiente de presiones parciales para los compuestos volátiles entre las 2 interfases de la membrana. La fuerza impulsora es la diferencia de actividad química de los componentes volátiles (etanol y aromas) entre ambas fases expresada en términos de presión parcial.

En la Figura 3.1 se presenta un esquema del mecanismo de transporte de materia que se produce a través de la membrana microporosa.

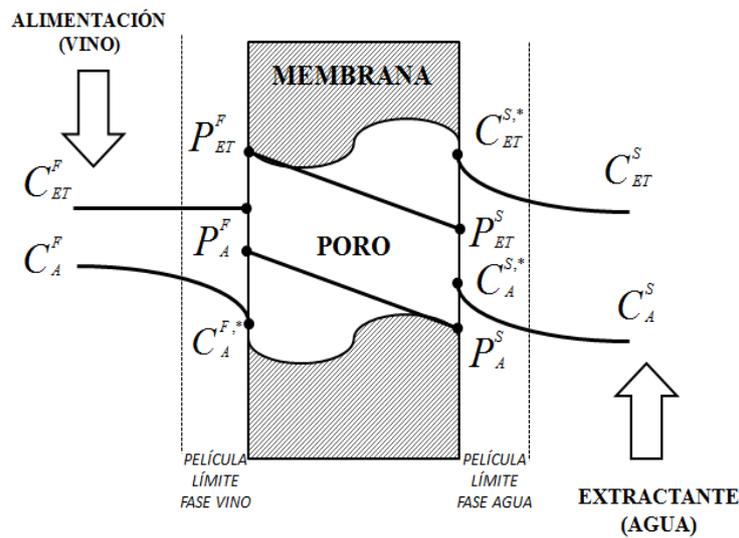


Figura 3.1. Esquema del mecanismo de transporte de materia a través de la membrana

El modelo matemático capaz de describir el comportamiento del proceso debe contemplar las expresiones que permitan determinar,

- El flujo de transporte de materia de los distintos componentes a través de la membrana de polipropileno, para lo que se requiere el cálculo de los coeficientes de transporte de materia, tanto en las películas líquidas de las fases alimentación y extractante, como en la membrana.
- Balance de materia en el módulo de membranas y en los tanques alimentación y extractante.

3.1.1 DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE TRANSPORTE DE MATERIA A TRAVÉS DE LAS MEMBRANAS HIDRÓFOBAS DE PROPILENO

Para el modelado del transporte de materia se utiliza la teoría de la doble película que permite la descripción del proceso de transferencia de materia mediante coeficientes de transferencia. La expresión clásica del flujo parcial de un componente i a través de una membrana en un proceso de PE es la siguiente (Diban et al. 2008):

$$J^i = K_G^i \cdot (p_f^i - p_s^i) \quad (3.1)$$

Donde:

- p_f^i es la presión parcial del componente i en la Fase Alimentación, en Pa.
- p_s^i es la presión parcial del componente i en la Fase Extractante, en Pa.
- K_G^i es el coeficiente de transporte global de materia del componente i a través del módulo de membrana, en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En segundo lugar, se supone que las moléculas de etanol y aroma del vino se encuentran en disoluciones diluidas en ambas fases, es decir, solamente interaccionan con moléculas de disolvente (agua) debido a que su dilución es elevada. Además, se considera el equilibrio líquido-vapor, a temperatura constante, en ambas interfases. Por un lado, Vino-Aire en la Fase Alimentación, y por otro lado, Agua-Aire en la Fase Extractante. Los equilibrios L-V se describen mediante la Ley de Henry, de manera que la presión parcial del gas en equilibrio con la concentración del compuesto en las fases Alimentación y Extractante viene dada por las ecuaciones,

$$p_f^i = H_f^i \cdot C_{M,f}^i \quad (3.2)$$

$$p_s^i = H_s^i \cdot C_{M,s}^i \quad (3.3)$$

Donde:

- H_f^i : es la constante de Henry o coeficiente de reparto líquido-vapor del componente i en la fase alimentación, en Pa·m³/mol .
- $C_{M,f}^i$: es la concentración molar del componente i en la fase alimentación, en mol/m³.
- H_s^i : es la constante de Henry o coeficiente de reparto líquido-vapor del componente i en la fase extractante, en Pa·m³/mol.
- $C_{M,s}^i$: es la concentración molar del componente i en la fase extractante, en mol/m³.

Por otro lado, expresando las concentraciones molares de los componentes $C_{M,f}^i$ y $C_{M,s}^i$ como la relación entre la masa de componente i (m^i) y la masa total de la corriente (m^T), las Ecuaciones 3.2 y 3.3, se transforman en:

$$p_f^i = H_f^i \cdot C_{M,f}^i = H_f^i \cdot \frac{n_f^i}{V_f} = \frac{m_f^i}{M^i} \cdot \frac{1}{V_f \cdot \frac{m_f^T}{m_f^i}} = \frac{\rho_f}{M^i} H_f^i \cdot C_f^i \quad (3.4)$$

$$p_s^i = H_s^i \cdot C_{M,s}^i = H_s^i \cdot \frac{n_s^i}{V_s} = \frac{m_s^i}{M^i} \cdot \frac{1}{V_s \cdot \frac{1}{m_s^T}} = \frac{\rho_s}{M^i} H_s^i \cdot C_s^i \quad (3.5)$$

Donde:

- n_f^i y n_s^i : moles del componente i en las disoluciones de alimentación y extractante, en mol.
- m_f^i y m_s^i : masa del componente i en las disoluciones de alimentación y extractante, en g.
- m_f^T y m_s^T : masa total de las corrientes alimentación y extractante, en kg.
- V_f y V_s : volúmenes de la fase alimentación y extractante, en m³.
- C_f^i y C_s^i : concentración del componente i en las disoluciones de alimentación y extractante, en g/kg.
- ρ_f y ρ_s : densidad de la corriente de alimentación y extracción, en kg/m³.
- M^i : es el peso molecular del componente i , en g/mol.

- H_f^i y H_s^i : coeficientes de reparto vapor/líquido del componente i para la fase de alimentación y extractante, en $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$.

Finalmente, la Ecuación 3.1 se convierte en la siguiente Ecuación 3.6:

$$J^i = K_G^i \cdot \left(\frac{\rho_f}{M^i} H_f^i \cdot C_f^i - \frac{\rho_s}{M^i} H_s^i \cdot C_s^i \right) \quad (3.6)$$

La Ecuación 3.6 permite determinar el flujo de etanol o de los compuestos aromáticos en función del gradiente impulsor en cada caso y del coeficiente global de transporte de materia.

3.1.2 COEFICIENTES DE TRANSPORTE DE MATERIA

El coeficiente global de transporte de materia (K_G^i) a través del módulo de membrana se relaciona con los coeficientes individuales mediante la aproximación de resistencias en serie.

Las resistencias consideradas son las siguientes:

- Resistencia al transporte de materia en la película líquida de la fase alimentación.
- Resistencia al transporte de materia en la membrana a través de los huecos de aire en los poros de las fibras de polipropileno.
- Resistencia al transporte de materia en la película líquida de la fase extractante.

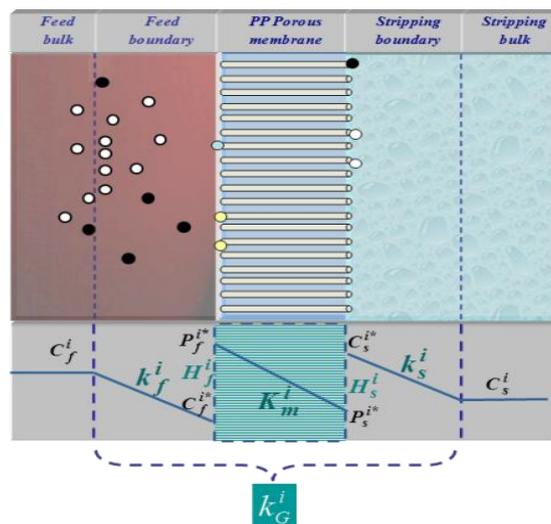


Figura 3.1. Esquema de las resistencias consideradas en el flujo a través de la membrana (Diban et al. 2008).

La suma de estas tres resistencias en serie da como resultado la resistencia global al transporte de materia a través del módulo de membrana en un proceso de PE, expresándose de la siguiente manera:

$$\frac{1}{A_e \cdot K_G^i} = \frac{H_f^i}{A_f \cdot M^i \cdot k_f^i} + \frac{1}{A_{lm} \cdot K_m^i} + \frac{H_s^i}{A_s \cdot M^i \cdot k_s^i} \quad (3.7)$$

Donde:

- A_f : área de contacto en el exterior de la fibra, en m².
- A_{lm} : área de contacto media logarítmica, en m².
- A_s : área de contacto en el interior de la fibra, en m².
- k_f^i : coeficiente de transporte del componente i en la película líquida de la fase que circula por el interior de la carcasa, en m/s.
- k_s^i : coeficiente de transporte del componente i en la película líquida de la fase que circula por el interior de los tubos, en m/s.
- K_m^i : coeficiente de transporte del componente i a través de la membrana, en g · m⁻² · Pa⁻¹ · s⁻¹

La Ecuación 3.7 también puede expresarse mediante resistencias de transporte de materia, según la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{A_e \cdot K_G^i} = \frac{R_f^i}{A_f} + \frac{R_m^i}{A_{lm}} + \frac{R_s^i}{A_s} \quad (3.8)$$

Donde:

- R_f^i : resistencia al transporte de materia del componente i a través de la película líquida de la alimentación, en s/m.
- R_m^i : resistencia al transporte de materia del componente i a través del poro de la membrana, en s/m.
- R_s^i : resistencia al transporte de materia del componente i a través de la película líquida del extractante, en s/m.

3.1.2.1 RESISTENCIA AL TRANSPORTE DE MATERIA EN LAS PELÍCULAS LÍQUIDAS DE LA FASE ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE

Los coeficientes individuales de transporte de materia a través de las películas difusionales se han calculado utilizando la teoría de la doble película. En la bibliografía, se han propuesto diversas correlaciones para la estimación de los coeficientes de transporte de materia de solutos en fluidos newtonianos que circulan por el interior de tubos con geometría cilíndrica. La correlación teórica más ampliamente utilizada fue desarrollada por Lévêque bajo condiciones de régimen laminar para fluidos que circulan por tubos con configuración cilíndrica. Esta correlación se utiliza para calcular el coeficiente de transporte en la película líquida de la fase que circula por el interior de las fibras (Lévêque et al. 1928).

La correlación de Lévêque se presenta en la Ecuación 3.9.

$$Sh_s = \frac{k_s^i \cdot di}{D_s^i} = 1,62 \cdot \left(\frac{di}{L} \cdot Re_s \cdot Sc_s \right)^{1/3} \quad (3.9)$$

Donde:

- D_s^i : coeficiente de difusión molecular del componente i en la fase líquida del extractante, en m^2/s , calculado mediante la correlación de Wilke-Chang (Wilke et al. 1955).
- di : diámetro interno de la fibra, en m.
- Re_s : número de Reynolds en la fase extractante.
- Sc_s : número de Schmidt en la fase extractante.

La correlación desarrollada por Wilke-Chang permite determinar el coeficiente de difusión molecular de un componente en un solvente (D_{AB}), en este caso el agua, mediante la siguiente ecuación (Baudot et al. 2001):

$$D_{AB} [cm^2 / s] = 7.4 \cdot 10^{-8} \left[\frac{(\phi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \right] \quad (3.10)$$

Donde:

- A: soluto.
- B: solvente.

- ϕ : parámetro de asociación del solvente, 2.6 en el caso del agua.
- M_B : peso molecular del agua, en g/mol.
- μ_B : viscosidad del agua, en cP.
- V_A : volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, en cm^3/mol .
- T : temperatura, en K.

Por otro lado, también es necesaria la determinación de los coeficientes de transporte en la película líquida de la fase que circula por la carcasa. En este caso, se utiliza la correlación experimental desarrollada por *Baudot et al. 2001*. Esta correlación, fue desarrollada en condiciones de operación similares a la planta de PE caso de estudio, tanto en condiciones de flujo de operación (régimen laminar) como de contactor de membrana de fibras huecas utilizado. En la Ecuación 3.11 se presenta la correlación de Baudot.

$$Sh_f = \frac{k_f^i \cdot dh}{D_f^i} = 0,56 \cdot Re_f^{0,62} \cdot Sc_f^{0,33} \quad (3.11)$$

Donde:

- D_f^i : coeficiente de difusión molecular del componente i en la fase líquida de la alimentación, en m^2/s , calculado mediante la correlación de Wilke-Chang (*Wilke et al. 1955*).
- dh : diámetro hidráulico de la carcasa, en m.
- Re_s : número de Reynolds en la fase extractante.
- Sc_s : número de Schmidt en la fase extractante.

3.1.2.2 RESISTENCIA EJERCIDA POR LA MEMBRANA AL TRANSPORTE DE MATERIA

La resistencia asociada a la membrana, se ha estimado en sistemas similares mediante el modelo “*Dusty Gas*” (*Alves et al. 2004*). Este modelo, se emplea para obtener de forma teórica los valores de los coeficientes de transporte de materia de los componentes que difunden en estado gaseoso a través de los poros de una membrana. En este proceso de difusión, el modelo tiene en cuenta 4 posibles resistencias debidas al transporte de materia por el interior de los poros, las cuales se postulan a continuación:

- Resistencia al transporte de materia debido al flujo viscoso.
- Resistencia al transporte de materia debida a la difusión molecular por las colisiones entre moléculas.
- Resistencia al transporte de materia debida a la difusión *Knudsen* promovida por las colisiones entre las moléculas y las paredes del poro.
- Resistencia al transporte de materia debida a la difusión superficial.

El camino libre molecular a través del poro depende de las condiciones de temperatura, presión y tamaño de molécula. A partir de aquí, se puede determinar el mecanismo más probable que contribuye a la resistencia al transporte de materia a través de los poros de la membrana. En sistemas de pertracción evaporativa, las resistencias dominantes vienen condicionadas por las colisiones que se producen entre las moléculas de soluto y las paredes del poro (difusión de *Knudsen*) y las colisiones que se producen entre las propias moléculas (difusión molecular) (Alves et al. 2004).

Por lo tanto, el mecanismo de transporte del etanol a través de los poros de la membrana corresponde a una resistencia combinada, por un lado la difusión molecular, y por el otro lado, la difusión de *Knudsen*. De acuerdo a este mecanismo, el coeficiente de transporte de etanol en la membrana se define a través de la Ecuación 3.12.

$$K_m^i = \frac{M_i}{R_g \cdot T \cdot \tau} \cdot \left(\frac{1}{D_k^i} + \frac{1}{D_m^i} \right)^{-1} \quad (3.12)$$

Donde:

- R_g : constante de los gases ideales, en $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
- T : temperatura, en K.
- τ : tortuosidad de la membrana.
- D_k^i : difusividad de *Knudsen* del compuesto i a través del poro, en m^2/s .
- D_m^i : difusividad molecular efectiva del compuesto i en el aire, m^2/s , estimado mediante la correlación de Fuller, Schettler y Giddings (Perry 2001, Fuller et al. 1966).

La difusividad de Knudsen (D_k^i) es la difusión de un compuesto i a través de un poro y se determina mediante la siguiente ecuación:

$$D_k^i [cm^2 / s] = 9.7 \cdot 10^3 \cdot \bar{r}_p \cdot \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (3.13)$$

Donde:

- r_p : radio del poro, en cm.
- T : temperatura, en K.
- M_i : masa molecular del componente i , en g/mol.

La difusividad molecular efectiva del compuesto i en el aire (D_m^i), se estima mediante la correlación de Fuller, Schettler y Giddings, la cual aparece en la Ecuación 3.14 (Perry 2001).

$$D_{AB} [cm^2 / s] = \left[\frac{10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \cdot \left[(\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2} \right] \quad (3.14)$$

Siendo:

- A: aire
- B: componente i
- T : temperatura, en K.
- M_A : peso molecular del aire, en g/mol.
- M_B : peso molecular del componente i , en g/mol.
- P : presión, en atm.
- ΣV_A : sumatorio de volúmenes de difusión atómicos para el aire, en cm^3 .
- ΣV_B : sumatorio de volúmenes de difusión atómicos para el componente i , en cm^3 .

En la Tabla 3.1 se presenta la densidad, volumen molar y volumen de difusión atómico utilizado para el etanol y los aromas del vino.

Tabla 3.1. Densidad, volumen molar y volumen de difusión atómico del etanol y los aromas vino

Compuesto	Densidad (kg/m ³) ^a	Volumen molar (cm ³ /mol) ^a	Volumen difusión atómico (cm ³) ^a
Etanol	790	58.32	50.36
Butirato de etilo	879	132.15	133.72
Acetato de isoamilo	870	149.64	154.18
Hexanoato de etilo	869	165.94	174.64
Octanoato de etilo	868	198.47	215.56
Alcohol isoamílico	800	110.18	111.74

^a: Perry 2001

En el caso de los aromas, se considera la hipótesis de que el diámetro de colisión de las moléculas de aroma es suficientemente grande como para que las probabilidades de choque entre moléculas sean mayores que las probabilidades de choque con las paredes del poro. Por lo tanto, el mecanismo de transporte que predomina es el debido a la difusión molecular efectiva del aroma en el aire. Es decir, el coeficiente de transporte de materia es directamente proporcional a la difusividad del soluto en el aire en la fase que rellena los poros de la membrana. Por otro lado, el coeficiente de transporte de materia es inversamente proporcional al espesor de la membrana. El término de porosidad se incorpora para indicar el área efectiva de la membrana al transporte de materia y la tortuosidad para indicar la longitud total del poro (Perry 2001):

$$K_m^i = \frac{D_m^i \cdot \varepsilon}{e \cdot \tau} \quad (3.15)$$

Siendo:

- ε : porosidad de la membrana.
- e : espesor de la membrana, en m.
- τ : tortuosidad

3.1.3 BALANCES DE MATERIA EN EL MÓDULO Y EN LOS TANQUES ALIMENTACIÓN Y EXTRACTANTE

En la Figura 3.2 se muestra un esquema general de la planta de desalcoholización mediante PE. Los balances de materia se efectúan en los siguientes puntos: módulo de membrana y tanques alimentación y extractante.

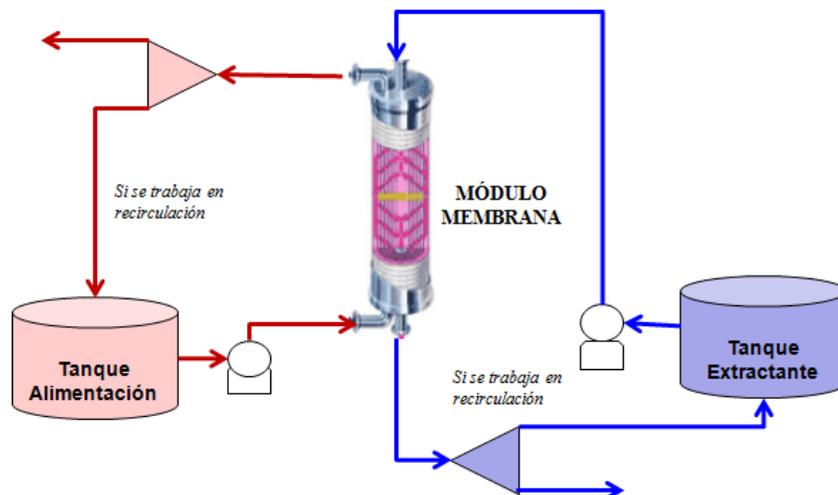


Figura 3.2 Esquema general de la planta de desalcoholización mediante PE

El balance de materia en el módulo de membranas, se realiza a un elemento de espesor infinitesimal del módulo de fibras huecas de longitud Δz , tal y como muestra la Figura 3.3. El modo de circulación de los fluidos por el módulo es el siguiente: la fase alimentación circula por la carcasa y la fase extractante por el interior de las fibras huecas.

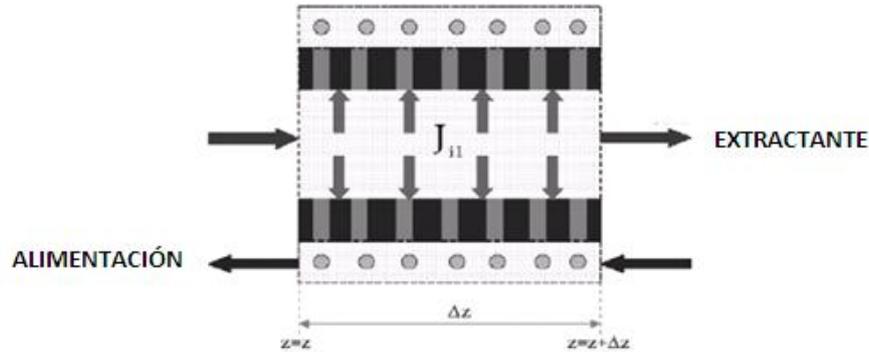


Figura 3.3. Elemento de espesor infinitesimal de la fibra hueca (Diban et al. 2013, Diban et al. 2008).

Basándose en el elemento de espesor infinitesimal Δz mostrado en la Figura 3.3, y suponiendo que en el interior del módulo se trabaja bajo condiciones de estado estacionario, el balance de materia a lo largo del módulo para las fases líquidas de alimentación y extractante es el siguiente:

- a) Para el lado de la alimentación, con Δz desde la entrada del módulo $z=0$ hasta la salida $z=L$, se cumple que:

$$\frac{Q_f}{A_e} \rho_f \cdot L \cdot \frac{\Delta C_f^i(z)}{\Delta z} = -J^i \quad (3.16)$$

Ecuación que tras realizar el límite de $z=0$ a $z=L$ se transforma en:

$$\frac{Q_f}{A_e} \rho_f \cdot L \cdot \frac{dC_f^i(z)}{dz} = -J^i \quad (3.17)$$

- b) Para el lado del extractante, con Δz desde $z=L$ hasta $z=0$, se cumple que:

$$\frac{Q_s}{A_e} \rho_s \cdot L \cdot \frac{\Delta C_s^i(z)}{\Delta z} = J^i \quad (3.18)$$

y tras realizar el límite de $z=L$ a $z=0$ se transforma en,

$$\frac{Q_s}{A_e} \rho_s \cdot L \cdot \frac{dC_s^i(z)}{dz} = J^i \quad (3.19)$$

Donde:

- A_e : área de membrana efectiva, en m^2 .
- L : longitud, en m.
- z : coordenada axial local del módulo, en m.
- Q_f y Q_s : caudal de circulación de la fase alimentación y de la fase extractante, en m^3/s .

Por otro lado, el balance de materia en los tanques de alimentación y extractante, considerando recirculación de ambas fases, se presenta en las Ecuaciones 3.20 y 3.21, respectivamente.

Para el tanque de la alimentación:

$$V_{T,f} \cdot \frac{dC_{T,f}^i}{dt} = Q_f \cdot (C_f^i|_{z=L} - C_{T,f}^i) \quad (3.20)$$

Para el tanque de extractante:

$$V_{T,s} \cdot \frac{dC_{T,s}^i}{dt} = Q_s \cdot (C_s^i|_{z=0} - C_{T,s}^i) \quad (3.21)$$

Donde:

- $C_f^i|_{z=L}$ y $C_s^i|_{z=0}$: concentración del componente i en las disoluciones de alimentación y extractante, a la salida del módulo, en g/kg.
- $C_{T,f}^i$ y $C_{T,s}^i$: concentración del componente i en el tanque de alimentación y tanque de extractante, respectivamente, en g/kg.
- $V_{T,f}$ y $V_{T,s}$: volumen del tanque de alimentación y de extractante, en m^3 .

Para la resolución de los balances de materia en los tanques (Ecuaciones 3.20 y 3.21), son necesarias las condiciones de contorno.

En primer lugar, a la salida de ambas fases del módulo, donde z corresponde a la longitud del módulo (L), se debe cumplir:

$$- \frac{dC_f^i(L)}{dz} = 0, \text{ en } z = L \text{ (3.22)}$$

$$- \frac{dC_s^i(0)}{dz} = 0, \text{ en } z = L \text{ (3.23)}$$

En segundo lugar, en el caso de recirculación de las corrientes se deben considerar la relación entre las concentraciones del módulo y de los tanques de mezcla para ambas fases:

$$- C_f^i(0) = C_{T,f}^i \text{ (3.24)}$$

$$- C_s^i(L) = C_{T,s}^i \text{ (3.25)}$$

Siendo $C_{T,f}^i$ y $C_{T,s}^i$ las concentraciones del componente i en los tanques alimentación y extractante.

El modelo descrito mediante las ecuaciones de flujo de transporte de materia (Ecuación 3.6), coeficientes de transporte de materia (Ecuación 3.7) y balances de materia en el módulo y tanques alimentación y extractante (Ecuaciones 3.17, 3.19, 3.20 y 3.21) se resuelve a través del paquete de software comercial Aspen Custom Modeler®. El presente software de modelado, es ampliamente utilizado en el seno del grupo de investigación Procesos Avanzados de Separación (PAS) del Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular de la Universidad de Cantabria (Diban et al. 2013, Diban et al. 2008).

El modelo se utiliza para el análisis teórico del proceso de PE mediante simulación con el objetivo de analizar la influencia de las variables de operación en la separación objetivo y poder seleccionar el conjunto de condiciones de operación que permitan dado un grado de desalcoholización objetivo minimizar la pérdida aromática en la fase alimentación.

La solución del modelo requiere además de los parámetros de transporte detallados en las ecuaciones 3.9, 3.11, 3.12, y 3.15, y el valor de los coeficientes de reparto del etanol y los aromas en las fases alimentación y extractante. Los coeficientes de reparto se han determinado experimentalmente siguiendo la metodología descrita en el Apartado 2.4.3.

Finalmente, el modelo matemático se convierte en la herramienta imprescindible para el análisis del tratamiento de volúmenes de vino industriales tal y como se detalla en el Capítulo 4.

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES. DETERMINACIÓN DE PÁRAMETROS CARACTERÍSTICOS Y VALIDACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO

3.2.1 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE REPARTO

Previo al análisis teórico mediante el modelo matemático de las variables de operación que influyen en el proceso de PE, es necesario conocer el valor de los coeficientes de reparto del etanol y de los aromas butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico. La estimación de estos coeficientes es de vital importancia debido a su empleo en la simulación del proceso de separación.

La evaluación de los coeficientes de reparto de los compuestos aromáticos en la fase extractante, H_s^i , y la fase alimentación, H_f^i , se ha realizado experimentalmente mediante el método *Phase Ratio Variation Method* (PRV). La determinación de estos coeficientes precisa establecer el equilibrio L-V para ambas fases a una determinada concentración de aroma. Concretamente, en la fase extractante, el equilibrio L-V se produce entre el espacio de cabeza del vial (Aire) y una fase líquida (agua), en cambio, en la fase alimentación, el equilibrio L-V se produce entre el espacio de cabeza del vial (aire) y una fase líquida constituida por una mezcla etanol y agua.

Las condiciones experimentales para evaluar los coeficientes de reparto en la fase alimentación son las siguientes: temperatura; 15°C, pH; 3.00 y contenido en etanol de 15% vol. Por otro lado, las condiciones experimentales para evaluar los coeficientes de reparto en la fase extractante son las siguientes: temperatura; 15°C, pH; 3.00 y 7.00, y contenido de etanol de 1% vol. En las dos fases, la concentración añadida de cada compuesto aromático es de 5mg/L. En este sentido, las interacciones fisicoquímicas entre los compuestos aromáticos son consideradas insignificantes a dilución infinita (*Guitard et al. 1989*). Sin embargo, a niveles de concentración entre 100 – 200mg/L las interacciones entre compuestos pueden ser importantes (*Bohnenstengel et al. 1993*). En este caso, la determinación de los coeficientes de reparto se ha realizado en un rango de concentraciones de 5mg/L para cada compuesto, evitando de esta forma las interacciones fisicoquímicas. Por otro lado, el rango de concentraciones elegido es suficiente para la determinación de los aromas a través de cromatografía de gases en un volumen de fase líquida reducido (0.05mL, 0.2mL, 0.5mL, 1mL, 2mL y 5mL).

Referencias y trabajos anteriores indican que el coeficiente de reparto de un compuesto entre una fase líquida y un gas puede variar en función de la temperatura, pH y contenido en etanol del medio (Diban et al. 2013).

En cuanto al valor de temperatura seleccionado, 15°C, se considera una temperatura habitual de trabajo en la industria, y es por esta razón que se ha elegido como temperatura de determinación de los distintos coeficientes de reparto. En cuanto a la influencia del pH, en Barceló 2012 se demostró la importante influencia que ejerce este parámetro sobre los coeficientes de reparto de distintos compuestos aromáticos del vino. Aromas como el alcohol isoamílico, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y decanoato de etilo, tienen coeficientes de reparto menores a pH 7.00 que a pH 3.00 (Barceló, 2012). En esta misma línea, Ruth et al. 2002 muestran un descenso del coeficiente de reparto con un incremento del pH de 3.00 a 9.00 para compuestos como el acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo y butirato de etilo. El mismo efecto se encontró en el trabajo publicado por Jouenne et al. 2000 para metil cetonas y ésteres etílicos.

El impacto significativo del pH sobre los coeficientes de reparto, tiene efecto sobre el flujo de materia en el proceso de PE, tal y como se establece en Diban et al. 2013. Es decir, valores altos de coeficientes de reparto, sobretodo en la fase extractante, corresponden a pH ácidos. Esto provoca un incremento de la resistencia global al transporte de materia, disminuyendo de esta forma el flujo de los compuestos volátiles a través del módulo de membranas. Por lo tanto, teniendo en cuenta la influencia del pH del medio, los coeficientes de reparto han sido determinados a pH 3.00 y pH 7.00 en la fase extractante. En la fase alimentación no existe alternativa a la variación de pH, debido a que el vino se encuentra a pH ácido (2.80-3.70) no modificable.

Por otro lado, la determinación de los coeficientes de reparto se ha realizado a dos concentraciones distintas de etanol, 15% vol. para los coeficientes de la fase alimentación y 1% vol. para los coeficientes de la fase extractante. Un vino con una graduación alcohólica de un 15% vol. (alimentación) representaría un caso objetivo de desalcoholización debido a que este valor de graduación alcohólica se encuentra fuera de los valores demandados por el mercado. Es por ello que la determinación de los coeficientes de reparto en la fase alimentación se realiza a esta concentración de etanol.

A continuación, en la Figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9 se presentan los resultados de la regresión lineal mediante el método PRV de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para los compuestos evaluados, en función del contenido de etanol del medio, pH y de la temperatura.

A partir de la regresión lineal, en la Tabla 3.2 se muestran los valores de pendiente (m), ordenada en el origen (m/Hⁱ) y error cuadrático medio (R²), junto con el valor del coeficiente de reparto (Hⁱ) obtenido en función del contenido de etanol y pH de cada fase (A: Alimentación, E: Extractante).

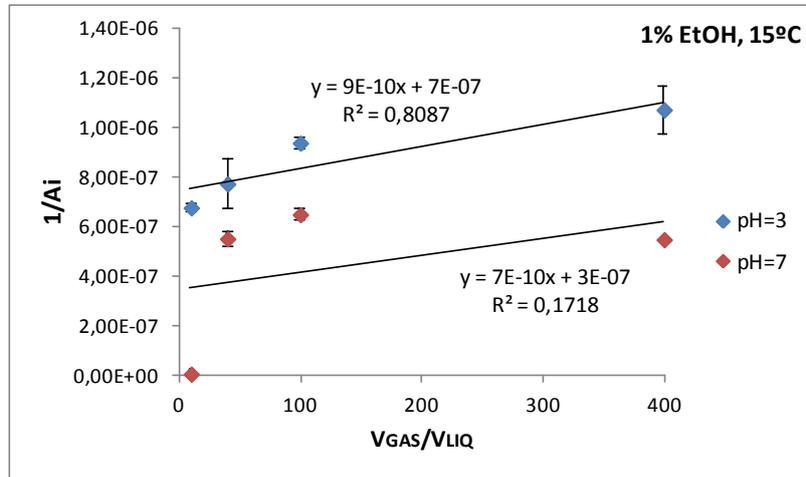


Figura 3.4. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Etanol a pH 3.00 y pH 7.00, a una concentración de etanol del 1% vol. y una temperatura de 15°C.

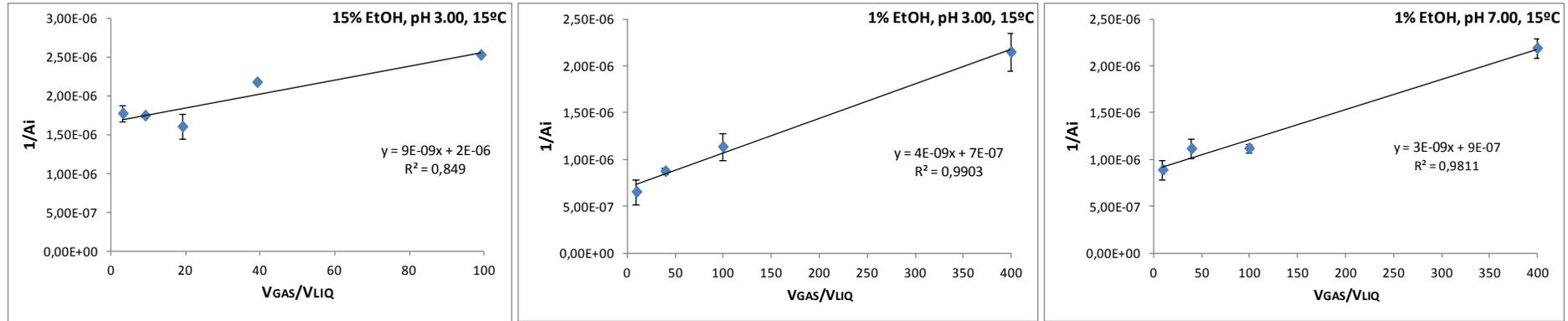


Figura 3.5. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Alcohol isoamílico, al 15% vol. de EtOH y pH 3.00, y al 1% vol. de EtOH y pHs 3.00 y 7.00, respectivamente, a una temperatura de 15°C.

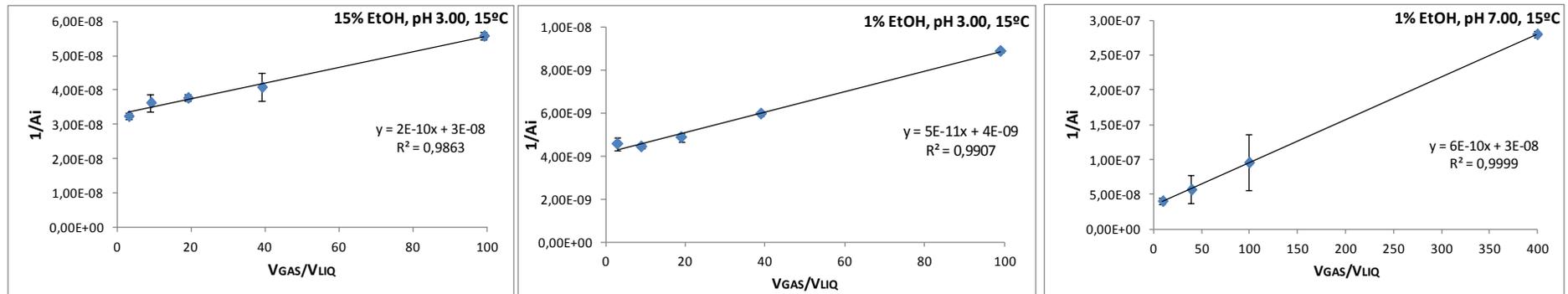


Figura 3.6. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Acetato de isoamilo, al 15% vol. de EtOH y pH 3.00, y al 1% vol. de EtOH y pHs 3.00 y 7.00, respectivamente, a una temperatura de 15°C.

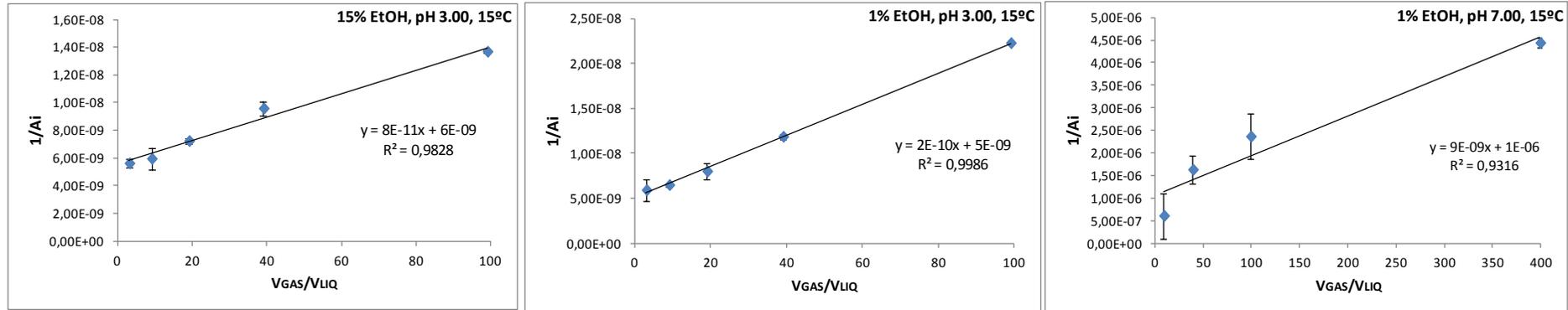


Figura 3.7. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Hexanoato de etilo, al 15% vol. de EtOH y pH 3.00, y al 1% vol. de EtOH y pHs 3.00 y 7.00, respectivamente, a una temperatura de 15°C.

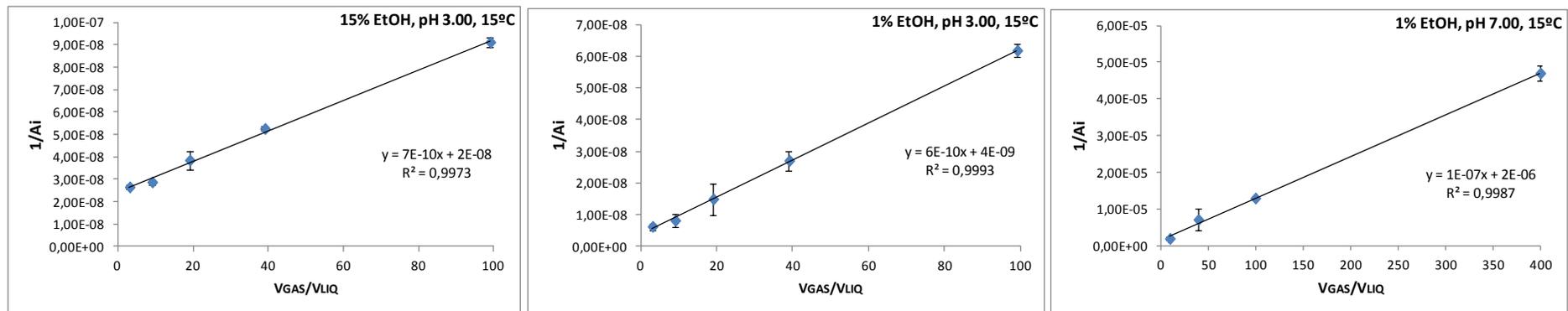


Figura 3.8. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Octanoato de etilo, al 15% vol. de EtOH y pH 3.00, y al 1% vol. de EtOH y pHs 3.00 y 7.00, respectivamente, a una temperatura de 15°C.

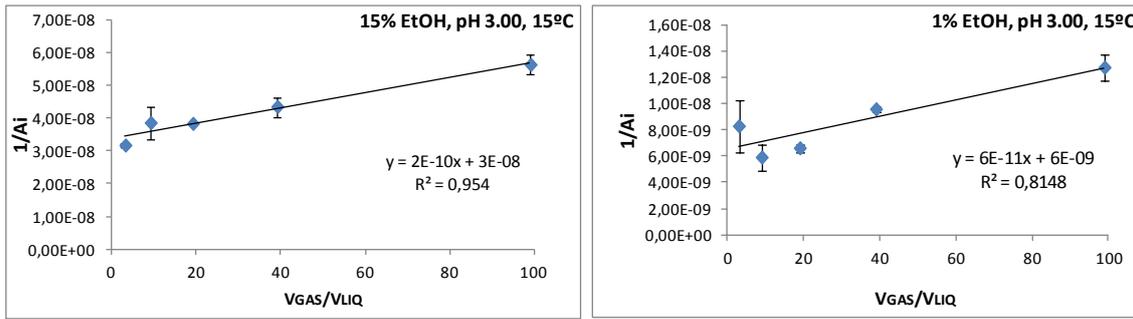


Figura 3.9. Representación de los valores de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} para el Butirato de etilo, al 15% vol. de EtOH y pH 3.00, y al 1% vol. de EtOH y pH 3.00, a una temperatura de 15°C.

Tabla 3.2. Coeficientes de reparto de los aromas y etanol en las fases alimentación y extractante obtenidos mediante el método PRV a una temperatura de 15°C

Compuesto aromático	Fase	EtOH (% vol.)	Ph	M	m/H^i	R^2	H^i (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)
Alcohol isoamílico	A	15	3.00	$9 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,8490	12.9
	E	1	3.00	$4 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-7}$	0,9903	19.6
	E	1	7.00	$3 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-7}$	0,9811	8.6
Butirato de etilo	A	15	3.00	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9540	16.5
	E	1	3.00	$6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-9}$	0,8148	23.2
Acetato de isoamilo	A	15	3.00	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9863	17.02
	E	1	3.00	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-9}$	0,9907	54.3
	E	1	7.00	$6 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	0,9999	43.9
Hexanoato de etilo	A	15	3.00	$8 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-9}$	0,9828	36.7
	E	1	3.00	$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,9986	102.3
	E	1	7.00	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,9316	73.5
Octanoato de etilo	A	15	3.00	$7 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,9973	67.7
	E	1	3.00	$6 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-9}$	0,9993	169.2
	E	1	7.00	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0,9987	70.7
Etanol	A y E	1	3.00	$9 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-7}$	0.8087	2.83
	A y E	1	7.00	$7 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$	0.1718	4.53

*A: Alimentación; E: Extractante

En las Figuras 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9, se puede observar que los valores representados de $1/A_i$ vs. V_{GAS}/V_{LIQ} , siguen una tendencia lineal tal y como establece el método PRV según la Ecuación 2.5, excepto para el caso del Etanol a pH 7.00 ($R^2=0.1718$). En este caso, los datos experimentales no se ajustan al modelo PRV. Es por ello que no se considera la influencia del pH para este compuesto y se toma como coeficiente de reparto del etanol el valor de 0.53 Pa·m³·mol⁻¹ estimado por *Snider and Dawson 1985* constante en ambas fases.

En cuanto a los compuestos aromáticos, tanto en la fase alimentación, como en la fase extractante a pH 3.00 y 7.00, se obtienen unos valores de R^2 (Tabla 3.2) próximos a 1, apuntando que existe una buena correlación entre los datos experimentales ($1/A_i$ y V_G/V_L) y el

modelo PRV. Por lo tanto, a partir de los valores de m y m/H_i se calcula el coeficiente de reparto para cada compuesto, en función de la concentración de etanol y pH del medio, a una temperatura de 15°C, para las fases alimentación y extractante.

En el caso de los compuestos alcohol isoamílico, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y octanoato de etilo, los valores de los coeficientes de reparto en las fases alimentación y extractante, presentados en la Tabla 3.2, son del mismo orden de magnitud que los estimados por *Diban et al. 2008*. Concretamente, los coeficientes de reparto obtenidos en *Diban et al. 2008*, siguiendo la misma metodología de operación (método PRV), son los siguientes: alcohol isoamílico, $0.41 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, acetato de isoamilo, $20.35 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, hexanoato de etilo, $21.94 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, y octanoato de etilo, $26.28 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para la fase alimentación, y alcohol isoamílico, $0.90 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, acetato de isoamilo, $32.55 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, hexanoato de etilo, $30.24 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, y octanoato de etilo, $51.36 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para la fase extractante. Las diferencias entre los valores presentados en la Tabla 3.2 y los valores encontrados en la literatura son fruto de las distintas condiciones experimentales empleadas en cada caso. En *Diban et al. 2008*, los coeficientes de reparto fueron determinados a una temperatura de 25°C a las siguientes concentraciones de etanol: 13.5% vol. para la fase alimentación y 0% vol. para la fase extractante. En el caso del butirato de etilo, solamente se ha evaluado el coeficiente de reparto de la fase extractante a pH 3.00. Se trata de un compuesto con unas características fisicoquímicas muy similares al acetato de isoamilo, tal y como se especifica en la Tabla 2.1, por lo tanto, se asume el mismo comportamiento en cuanto a la variación de pH.

Una vez contrastados con la literatura los coeficientes de reparto presentados en la Tabla 3.2, se analiza la influencia que ejerce tanto la concentración de etanol como el pH del medio sobre los coeficientes de reparto.

En la Tabla 3.2, se puede observar que los coeficientes de reparto varían con la concentración de etanol. A mayor contenido en etanol de la fase, menor coeficiente de reparto. Es decir, los coeficientes de reparto de un compuesto en la fase extractante son mayores que los coeficientes de reparto del mismo compuesto en la fase alimentación como era de esperar. Además, según *Savary et al. 2006*, los coeficientes de reparto están asociados con la volatilidad de cada compuesto. En este caso, los valores presentados en la Tabla 3.2 varían desde $8.6 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para el alcohol isoamílico en la fase extractante, compuesto aromático menos volátil, hasta $169.2 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para el octanoato de etilo en la fase extractante, compuesto aromático más volátil. Por lo tanto, la volatilidad de los aromas es menor a medida que aumenta la concentración de etanol de la fase (*Escudero et al. 2007*).

Por otro lado, la volatilidad de los ésteres etílicos (butirato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y octanoato de etilo), y en consecuencia el coeficiente de reparto, aumentan con el número de átomos de carbono de la molécula (*Amoore et al. 1978, Bylaite et al. 2004, Jouquand et al. 2004*). De todos los aromas evaluados, el octanoato de etilo es el compuesto aromático menos soluble en agua, por lo tanto menos polar y más hidrófobo, tal y como indican los valores de la Tabla 2.1. Esto explica que la polaridad de los compuestos disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, aumentando el carácter hidrófobo del compuesto, su volatilidad, y como consecuencia, el coeficiente de reparto.

Finalmente, en cuanto a la variación del pH de la fase extractante, en la Tabla 3.2 se observa que el coeficiente de reparto de los aromas disminuye al aumentar el pH de la fase extractante, tal y como se apuntaba en *Diban et al. 2013, Ruth et al. 2002 y Jouenne et al. 2000*. Las diferencias más notables se producen para los compuestos hexanoato de etilo y el octanoato de etilo. Concretamente, a un pH 3.00 en la fase extractante los coeficientes de reparto son de 102.3 y 169.2 Pa·m³·mol⁻¹, respectivamente, mientras que a un pH 7.00 en la fase extractante los coeficientes de reparto son de 73.5 y 70.7 Pa·m³·mol⁻¹, respectivamente. Por lo tanto, a partir de estos resultados, se concluye que existe una influencia del pH de la fase extractante, sobre el valor de los coeficientes de reparto de los aromas. Esto convierte al pH de la fase extractante en una variable de operación con potencial influencia en la reducción de la pérdida aromática de la operación de PE.

3.2.2. RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE MATERIA EN MÓDULO DE PE

3.2.2.1. ANÁLISIS DE LA INFLUENCIA DE VARIABLES DEL PROCESO DE SEPARACIÓN MEDIANTE SIMULACIÓN

Una vez obtenidos los coeficientes de reparto del etanol y los aromas se realiza el análisis del proceso de separación mediante simulación. El análisis mediante simulación permite determinar la influencia que ejercen las variables de operación sobre el flujo transmembranal de etanol y aromas en el tratamiento de PE. Para ello, se ha utilizado el modelo matemático descrito al comienzo de este capítulo.

Las variables de operación estudiadas son las siguientes: circulación de las corrientes, configuración de las corrientes, caudal, pH de la fase extractante, temperatura y volumen de las fases en los tanques de mezcla.

A partir del análisis teórico, se obtiene las mejores condiciones de trabajo, es decir, una matriz de variables cuyo objetivo es maximizar el proceso de desalcoholización (extracción de etanol) minimizando la transferencia de compuestos aromáticos de la fase alimentación a la fase extractante. En este caso, se selecciona el compuesto hexanoato de etilo, como compuesto representativo de los aromas del vino debido a que su comportamiento es extrapolable al resto de aromas (Diban et al. 2013).

Existen dos posibles opciones en cuanto a la circulación de las corrientes alimentación y extractante. Por un lado, la recirculación, es decir, la fase (alimentación y/o extractante) que se encuentra en un tanque, se bombea hacia el módulo de membranas y regresa al mismo tanque inicial, y por otro lado, sin recirculación, la fase (alimentación y/o extractante) se introduce en el módulo de membranas y después se dirige a otro tanque. En este caso, se asume que la mejor condición de circulación de las corrientes sería la recirculación de ambas fases con objeto de minimizar el consumo de fase extractante (agua). Las mismas condiciones de circulación de corrientes han sido utilizadas en varias referencias que han trabajado con PE (Lisanti et al. 2013, Gambuti et al. 2011).

Las otras variables evaluadas se clasifican en función de su influencia sobre los parámetros característicos del sistema (modelo) presentado anteriormente.

En primer lugar, se encuentran aquellas variables que influyen en el coeficiente global de transporte de materia (K_G^i) calculado mediante la aproximación de doble película. Estas variables corresponden al pH de la fase extractante, la temperatura de operación y el caudal de las corrientes alimentación y extractante (Diban et al. 2013, Diban et al. 2008).

En cuanto al pH de la fase extractante, se ha observado que influye de manera notable en los valores de los coeficientes de reparto de los aromas (Barceló, 2012), sin embargo, no se ha determinado experimentalmente de forma concluyente la influencia que ejerce sobre los coeficientes de reparto del etanol. Por lo tanto, para este compuesto no se ha considerado la influencia del pH de la fase extractante. En el caso del hexanoato de etilo, los coeficientes de reparto a pH 3.00 y 7.00, son $102.3 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ y $73.5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. El pH únicamente se modifica en la fase extractante debido a que el pH del vino viene fijado por su valor natural ($2.80 < \text{pH} < 3.70$).

La temperatura de operación tiene un doble efecto sobre el sistema. Por un lado, la variable influye sobre los coeficientes de transporte debido a su impacto en la difusividad de los compuestos, tanto en las fases líquidas (Correlación de Wilke-Chang, Ecuación 3.10) como en

la fase gas (Difusividad de Knudsen y Difusividad molecular, Ecuaciones 3.13 y 3.14). Y por otro lado, también repercute sobre los coeficientes de reparto de los compuestos (etanol y aromas) en las fases alimentación y extractante.

Un aumento de la temperatura supone un incremento del flujo transmembranal de etanol, sin embargo, también provoca un aumento de la volatilidad y pérdida de los compuestos aromáticos del vino (*Diban et al. 2013*). Además, un calentamiento y/o enfriamiento representa un requerimiento energético adicional, eliminando una de las principales ventajas de la aplicación de esta tecnología (*Margallo et al. 2015*).

Por lo tanto, no se ha considerado en el análisis teórico del transporte de materia. Es por ello que se ha evitado la variación de la temperatura del vino, y se mantiene constante y/o igual a su temperatura de almacenaje, evitando efectos negativos sobre la calidad del vino. Además, en trabajos anteriores, se ha comprobado que la acción del bombeo en ambas fases no repercute en la temperatura del vino y del agua, manteniéndose constante durante el tratamiento de PE (*Barceló et al. 2013 y 2012*).

En cuanto al caudal de las corrientes, se ha estudiado la influencia de esta variable sobre los siguientes parámetros característicos del sistema: coeficiente de transporte de materia en la película líquida de la fase alimentación (k_f^i) (Ecuación 3.11), coeficiente de transporte de materia en la película líquida de la fase extractante (k_s^i) (Ecuación 3.9), coeficiente global de transporte de materia (K_G^i) (Ecuación 3.7) y sus respectivas resistencias (R_f^i , R_s^i y R_G^i) (Ecuación 3.8).

Los coeficientes y resistencias se han calculado a partir de las ecuaciones descritas en el modelo presentado al inicio del presente capítulo. En esta evaluación se han tenido en cuenta dos configuraciones de las corrientes distintas:

- Configuración A: La fase alimentación circulando por la carcasa y la fase extractante por el interior de las fibras.

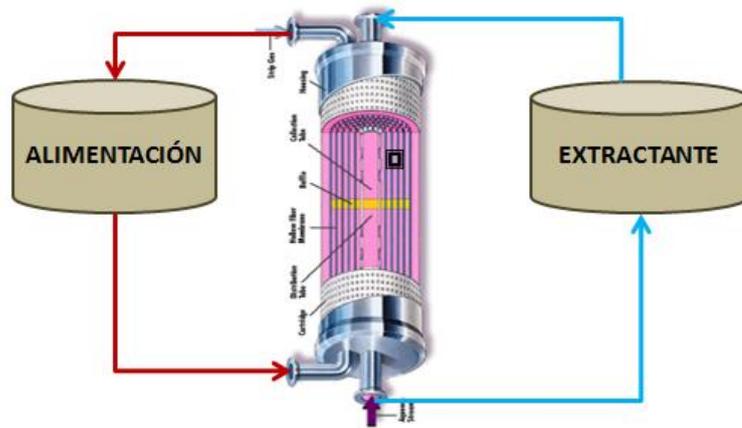


Figura 3.10. Representación de una configuración de corrientes A: alimentación por carcasa y extractante por el interior de las fibras.

- Configuración B: La fase alimentación circulando por el interior de las fibras y la fase extractante por la carcasa.

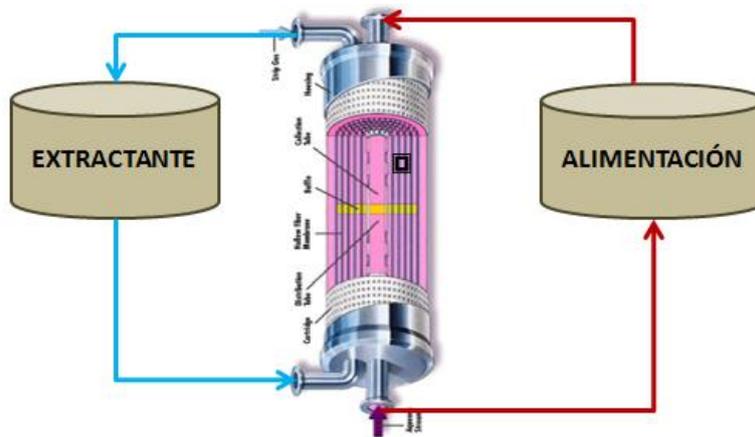


Figura 3.11. Representación de una configuración de corrientes B: alimentación por el interior de las fibras y extractante por carcasa.

En las Figuras 3.10 y 3.11 se presenta una representación de las configuraciones A y B, respectivamente. En la Tablas 3.9, 3.10 y 3.11 se presentan los coeficientes de transferencia de materia (k_f^i , k_s^i y K_G^i) obtenidos para el etanol y el compuesto hexanoato de etilo, a partir de distintas simulaciones realizadas mediante el modelo matemático descrito. Las simulaciones han sido realizadas en las dos configuraciones de corrientes analizadas (A y B) variando el caudal de las corrientes alimentación y extractante en un rango de 400 a 1000L/h. Además, el análisis de los coeficientes de transferencia de materia del hexanoato de etilo se efectúa a pH's de la fase extractante de 3.00 y 7.00.

Tabla 3.9. Coeficiente de transporte de materia en la película de la fase alimentación (Kf), coeficiente de transporte de materia en la película de la fase extractante (Ks) y coeficiente global de transporte de materia (Kg) para el etanol en función del caudal y configuración de las corrientes .

Caudal (L/h)		Configuración A			Configuración B		
A	E	Kf (m/s)	Ks (m/s)	Kg (g·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	Kf (m/s)	Ks (m/s)	Kg (g·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)
400	400	5.10E-05	1.60E-05	3.00E-06	1.60E-05	5.10E-05	3.00E-06
400	600	5.10E-05	1.80E-05	3.00E-06	1.60E-05	6.60E-05	3.00E-06
400	800	5.10E-05	2.00E-05	3.10E-06	1.60E-05	7.80E-05	3.00E-06
400	1000	5.10E-05	2.10E-05	3.10E-06	1.60E-05	8.80E-05	3.00E-06
600	400	6.60E-05	1.60E-05	3.00E-06	1.80E-05	5.10E-05	3.00E-06
600	600	6.60E-05	1.80E-05	3.10E-06	1.80E-05	6.60E-05	3.10E-06
600	800	6.60E-05	2.00E-05	3.10E-06	1.80E-05	7.80E-05	3.10E-06
600	1000	6.60E-05	2.10E-05	3.20E-06	1.80E-05	8.80E-05	3.10E-06
800	400	7.70E-05	1.60E-05	3.00E-06	1.90E-05	5.10E-05	3.10E-06
800	600	7.70E-05	1.80E-05	3.10E-06	1.90E-05	6.60E-05	3.10E-06
800	800	7.70E-05	2.00E-05	3.20E-06	1.90E-05	7.80E-05	3.20E-06
800	1000	7.70E-05	2.10E-05	3.20E-06	1.90E-05	8.80E-05	3.20E-06
1000	400	8.80E-05	1.60E-05	3.00E-06	2.10E-05	5.10E-05	3.10E-06
1000	600	8.80E-05	1.80E-05	3.10E-06	2.10E-05	6.60E-05	3.20E-06
1000	800	8.80E-05	2.00E-05	3.20E-06	2.10E-05	7.80E-05	3.20E-06
1000	1000	8.80E-05	2.10E-05	3.20E-06	2.10E-05	8.80E-05	3.20E-06

A: Alimentación; E: Extractante

Tabla 3.10. Coeficiente de transporte de materia en la película de la fase alimentación (Kf), coeficiente de transporte de materia en la película de la fase extractante (Ks) y coeficiente global de transporte de materia (Kg) para el hexanoato de etilo en función del caudal y por una configuración de corrientes A.

Caudal (L/h)		Configuración A, pH 3.00			Configuración A, pH 7.00		
A	E	Kf (m/s)	Ks (m/s)	Kg (g·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	Kf (m/s)	Ks (m/s)	Kg (g·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)
400	400	1.20E-04	1.40E-05	9.00E-06	1.20E-04	2.00E-05	1.10E-05
400	600	1.20E-04	1.70E-05	9.90E-06	1.20E-04	2.30E-05	1.20E-05
400	800	1.20E-04	1.80E-05	1.00E-05	1.20E-04	2.50E-05	1.20E-05
400	1000	1.20E-04	2.00E-05	1.10E-05	1.20E-04	2.70E-05	1.30E-05
600	400	1.60E-04	1.40E-05	9.20E-06	1.60E-04	2.00E-05	1.10E-05
600	600	1.60E-04	1.70E-05	1.00E-05	1.60E-04	2.30E-05	1.20E-05
600	800	1.60E-04	1.80E-05	1.10E-05	1.60E-04	2.50E-05	1.30E-05
600	1000	1.60E-04	2.00E-05	1.10E-05	1.60E-04	2.70E-05	1.30E-05
800	400	1.90E-04	1.40E-05	9.30E-06	1.90E-04	2.00E-05	1.10E-05
800	600	1.90E-04	1.70E-05	1.00E-05	1.90E-04	2.30E-05	1.20E-05
800	800	1.90E-04	1.80E-05	1.10E-05	1.90E-04	2.50E-05	1.30E-05
800	1000	1.90E-04	2.00E-05	1.10E-05	1.90E-04	2.70E-05	1.30E-05
1000	400	2.20E-04	1.40E-05	9.30E-06	2.20E-04	2.00E-05	1.10E-05
1000	600	2.20E-04	1.70E-05	1.00E-05	2.20E-04	2.30E-05	1.20E-05
1000	800	2.20E-04	1.80E-05	1.10E-05	2.20E-04	2.50E-05	1.30E-05
1000	1000	2.20E-04	2.00E-05	1.10E-05	2.20E-04	2.70E-05	1.40E-05

A: Alimentación; E: Extractante

Tabla 3.11. Coeficiente de transporte de materia en la película de la fase alimentación (K_f), coeficiente de transporte de materia en la película de la fase extractante (K_s) y coeficiente global de transporte de materia (K_G) para el hexanoato de etilo en función del caudal y por una configuración de corrientes B.

Caudal (L/h)		Configuración B, pH 3.00			Configuración B, pH 7.00		
A	E	K_f (m/s)	K_s (m/s)	K_G ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	K_f (m/s)	K_s (m/s)	K_G ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
400	400	3.80E-05	4.70E-05	1.20E-05	3.80E-05	6.50E-05	1.30E-05
400	600	3.80E-05	6.00E-05	1.30E-05	3.80E-05	8.40E-05	1.40E-05
400	800	3.80E-05	7.10E-05	1.40E-05	3.80E-05	9.90E-05	1.40E-05
400	1000	3.80E-05	8.40E-05	1.40E-05	3.80E-05	1.20E-04	1.50E-05
600	400	4.40E-05	4.70E-05	1.30E-05	4.40E-05	6.50E-05	1.40E-05
600	600	4.40E-05	6.00E-05	1.40E-05	4.40E-05	8.40E-05	1.50E-05
600	800	4.40E-05	7.10E-05	1.40E-05	4.40E-05	9.90E-05	1.50E-05
600	1000	4.40E-05	8.40E-05	1.50E-05	4.40E-05	1.20E-04	1.60E-05
800	400	4.80E-05	4.70E-05	1.30E-05	4.80E-05	6.50E-05	1.40E-05
800	600	4.80E-05	6.00E-05	1.40E-05	4.80E-05	8.40E-05	1.50E-05
800	800	4.80E-05	7.10E-05	1.50E-05	4.80E-05	9.90E-05	1.60E-05
800	1000	4.80E-05	8.40E-05	1.50E-05	4.80E-05	1.20E-04	1.60E-05
1000	400	5.20E-05	4.70E-05	9.80E-06	5.20E-05	6.50E-05	1.10E-05
1000	600	5.20E-05	6.00E-05	1.50E-05	5.20E-05	8.40E-05	1.60E-05
1000	800	5.20E-05	7.10E-05	1.50E-05	5.20E-05	9.90E-05	1.60E-05
1000	1000	5.20E-05	8.40E-05	1.60E-05	5.20E-05	1.20E-04	1.60E-05

A: Alimentación; E: Extractante

Teniendo en cuenta los resultados presentados en las Tablas 3.9, 3.10 y 3.11, se observa que a medida que aumenta el caudal de las corrientes, se obtienen mayores valores de los coeficientes de transporte materia en la fase alimentación (k_f^i) y extractante (k_s^i), tanto para etanol como para el hexanoato de etilo, produciendo un incremento del coeficiente global de transporte de materia (K_G^i), como era de esperar. Concretamente, para una configuración de corrientes tipo A, los resultados presentados en las Tablas 3.9 y 3.10 muestran que al variar los caudales de las corrientes alimentación y extractante de 400L/h a 1000L/h, se produce un

aumento en el coeficiente global del 6% para el etanol, y del 18% para el hexanoato de etilo. El mismo efecto fue observado experimentalmente en *Varavuth et al. 2009*.

Por otro lado, al intercambiar una configuración A por una configuración B, en el caso del etanol (Tabla 3.9), se produce un descenso de 3-4 veces el coeficiente de transferencia de materia en la alimentación, y un ascenso de 3-4 veces el coeficiente de transferencia de materia en el extractante, sin embargo, el coeficiente global es el mismo en ambas configuraciones. Concretamente, para un caudal de 600L/h en las fases alimentación y extractante, los coeficientes de transferencia de materia en las películas difusionales de las fases de alimentación, extractante y global para una configuración A son de $6.6 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$, $1.8 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$ y $3.1 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente, mientras que para una configuración B son los siguientes: $1.8 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$, $6.6 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$ y $3.1 \cdot 10^{-6} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

En el caso del hexanoato de etilo, la variación de configuración (A por B) a pH de extractante constante, produce una disminución de 3-4 veces en el coeficiente de transferencia de materia para la fase alimentación y un aumento de 3-4 veces en el coeficiente de transferencia de materia para la fase extractante. En el caso de un caudal de 600L/h en las fases de alimentación y extractante, a un pH de extractante de 3.00, para una configuración A (Tabla 3.10), los coeficientes de transferencia de materia en alimentación y extractante son de $1.6 \cdot 10^{-4} \text{m/s}$ y $1.7 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$, respectivamente, mientras que para una configuración B (Tabla 3.11), los coeficientes de transferencia de materia en alimentación y extractante son de $4.4 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$ y $6.0 \cdot 10^{-5} \text{m/s}$, respectivamente. Como consecuencia, el coeficiente global de transferencia de materia aumenta de $1.0 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para una configuración A, a $1.4 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para una configuración B. Por lo tanto, para un caudal de 600L/h en alimentación y extractante, a un pH constante de 3.00 de extractante, se produce un aumento del 25% del coeficiente global de transporte de materia, al modificar la configuración A por B.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en las Tablas 3.9, 3.10 y 3.11, y con el objetivo de minimizar la transferencia de aromas en el proceso de PE, la configuración de corrientes que permite disminuir el coeficiente global de transporte de materia de aromas, sin afectar el coeficiente global de transporte de materia de etanol es la configuración A (Alimentación por carcasa y Extractante por el interior de las fibras). Además, al trabajar con vino, el cual contiene partículas como taninos y polisacáridos, su circulación por el interior de las fibras podría dar problemas de ensuciamiento y colmatación del módulo.

En cuanto a una variación de pH 3.00 a pH 7.00 en la fase extractante, para una misma configuración de corrientes (Tablas 3.10 y 3.11), se produce un aumento de 1.3-1.4 veces en el

coeficiente de transferencia de materia del hexanoato de etilo en el extractante, en cambio, el coeficiente de transferencia de materia en la fase alimentación permanece constante. Concretamente, para un caudal alimentación y extractante de 600L/h, y una configuración de corrientes A (Tabla 3.10), el coeficiente de transferencia de materia del hexanoato de etilo en la fase extractante a pH 3.00 es de $1.7 \cdot 10^{-5}$ m/s, mientras que para un pH de 7.00 es de $2.3 \cdot 10^{-5}$ m/s. En este caso, el coeficiente global de transferencia de materia aumenta de $1 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a pH 3.00 a $1.2 \cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a pH 7.00. A partir de estos resultados, una opción para minimizar la transferencia de materia de aromas a través del módulo es trabajando a un pH de extractante de 3.00.

A continuación, se estudia el efecto de las variables de operación sobre la resistencia global de transporte de materia, calculada a partir del coeficiente global de transporte de materia. A partir de los resultados presentados en las Tablas 3.9, 3.10 y 3.11, y teniendo en cuenta las Ecuaciones 3.6 y 3.7, se obtienen las resistencias al transporte de materia (R_f^i , R_s^i , R_M^i y R_G^i) para el etanol y el hexanoato de etilo. La determinación de las resistencias permite evaluar la contribución que ejerce cada una de las fases sobre el transporte global de materia. En este sentido, en las Figuras 3.12 y 3.13 se presenta el porcentaje de influencia de cada resistencia para los compuestos etanol y hexanoato de etilo (R_f , R_s , R_m) sobre la resistencia global de transporte de materia (R_G^i), respectivamente, en función de los caudales y configuración de las corrientes y el pH de la fase extractante.

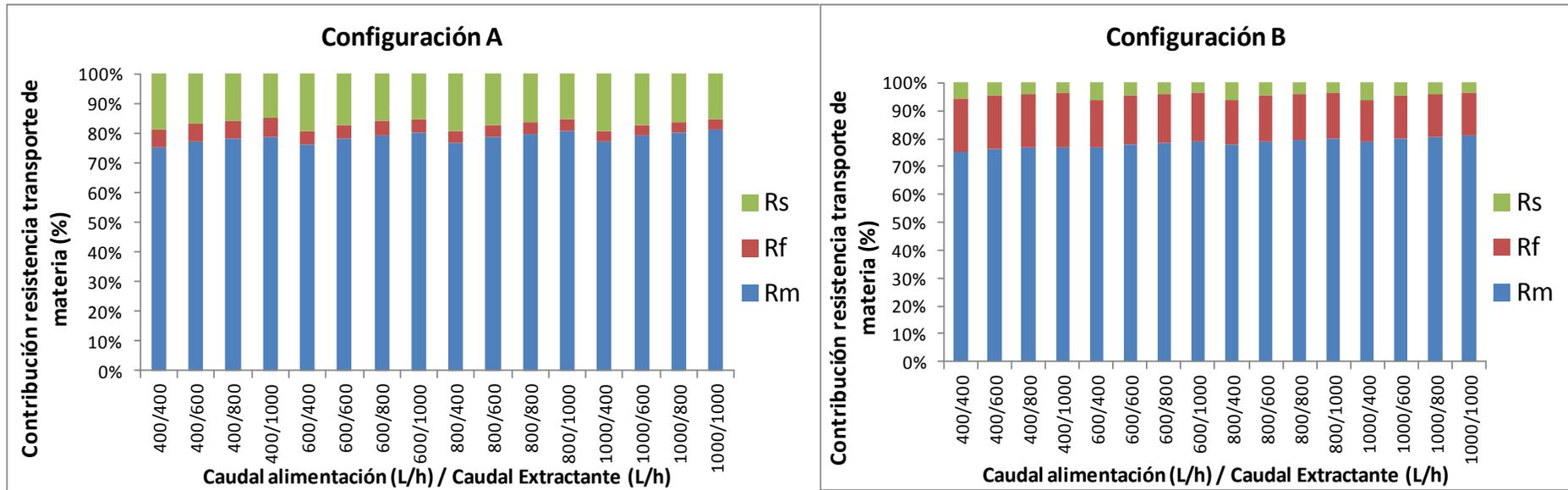


Figura 3.12. Estudio de la contribución de Rf, Rs y Rm sobre la Resistencia global al transporte de materia en función de caudal y configuración de las corrientes para el etanol. Rf: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la película líquida de la alimentación, Rs: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la película líquida del extractante y Rm: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la membrana.

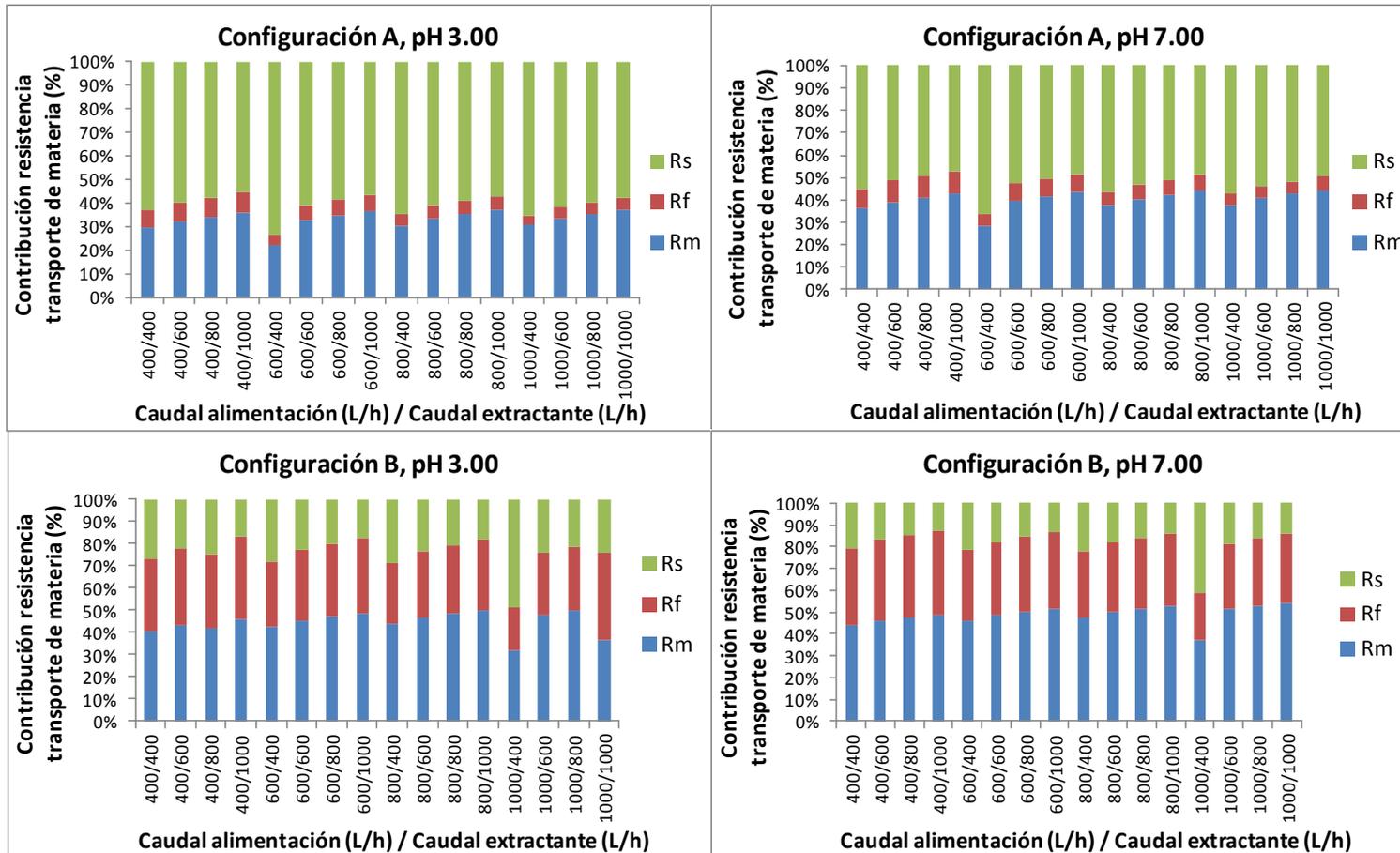


Figura 3.13. Estudio de la contribución de Rf, Rs y Rm sobre la Resistencia global al transporte de materia en función de caudal y configuración de las corrientes y el pH de la fase extractante para el hexanoato de etilo. Rf: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la película líquida de la alimentación, Rs: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la película líquida del extractante y Rm: resistencia al transporte de materia de etanol a través de la membrana.

En cuanto al etanol en relación a la Figura 3.12, para una configuración de corrientes del tipo A y un rango de caudales alimentación y extractante de 400-1000L/h, se obtiene que la fase alimentación, que circula por la carcasa, ejerce un 5% de influencia sobre la resistencia global de transporte de materia, mientras que la fase extractante, que circula por el interior de las fibras, tiene alrededor de un 15% de contribución en la resistencia global. Sin embargo, empleando una configuración de corrientes del tipo B, y para el mismo rango de caudales alimentación y extractante, la fase alimentación que circula por el interior de las fibras ejerce un 15% de influencia y la fase extractante que circula por la carcasa ejerce un 5% de influencia. La contribución restante al transporte de materia, alrededor de un 70-80%, se atribuye a la membrana, para ambas configuraciones. Teniendo en cuenta que se considera agitación constante en ambas fases y que el etanol es el compuesto volátil mayoritario en el vino, con una concentración elevada (11.5-15.5% vol.), el efecto de polarización por concentración es despreciable comparado con la contribución que ejerce la resistencia al transporte de etanol a través de la membrana. Este mismo fenómeno fue también observado por *Diban et al. 2013, 2008* y *Thanedgunbaworn et al. 2007*.

Estos resultados reafirman que tanto los valores de los caudales como la configuración de las corrientes tienen bajo impacto sobre el transporte de etanol, debido a que el mayor impacto (70-80%) se localiza en la membrana.

Por otro lado, para el hexanoato de etilo se encuentra un comportamiento distinto, tal y como se puede observar en la Figura 3.13. En primer lugar, la resistencia asociada a la membrana es menor, tanto al modificar la configuración de corrientes como el pH de extractante. En el caso del hexanoato de etilo, la concentración en los vinos es reducida (0.05-0.5mg/L), produciéndose un efecto de polarización de la concentración. En este caso, para el rango de caudales de las fases alimentación y extractante analizado (400-1000L/h), la resistencia de la membrana comprende entre un 30-50% de la resistencia global, y además, la contribución de la resistencia de la membrana es prácticamente igual tanto al variar el pH de la fase extractante, como la configuración de las corrientes.

En segundo lugar, un aumento del pH en la fase extractante conlleva una disminución de la contribución de la resistencia en la fase extractante sobre la resistencia global. Concretamente, para la configuración tipo A, al aumentar el pH de 3.00 a 7.00, la resistencia en la fase extractante varía de un 50-70% a valores por debajo del 50%. Para el caso de la configuración tipo B, al aumentar el pH de 3.00 a 7.00, la resistencia en la fase extractante, varía de un 30% a un 20%, respectivamente.

Por otro lado, para una misma configuración de corrientes, la resistencia en la fase alimentación se mantiene prácticamente constante al modificar el pH. En tercer lugar, se puede observar una variación en la resistencia de extractante al cambiar la configuración de las corrientes. Para un pH constante e igual a 3.00, la influencia de la resistencia del extractante, se reduce de un 50-60% a un 20-30% al cambiar la configuración de corrientes A por la B, mientras que la resistencia de la alimentación aumenta de un 0-10% a un 20-50%. El mismo efecto se observa para un pH de fase extractante igual a 7.00.

Los resultados de la contribución de cada una de las resistencias en el transporte de materia de etanol y hexanoato de etilo se encuentran publicados en *Diban et al. 2013*. Contribuciones similares fueron encontradas en *Varavuth et al. 2009* y *Diban et al. 2008*.

A partir del análisis de la influencia de cada resistencia (alimentación, membrana y extractante) sobre la resistencia global de transporte de materia, se concluye en el caso del etanol que la mayor resistencia se encuentra en la membrana (70-80%), por lo tanto, la variación de las variables de operación que afecten las resistencias alimentación y extractante tiene poca influencia sobre la resistencia global de transporte de materia de etanol. En este caso, tanto el caudal como la configuración de corrientes tienen poca influencia sobre la transferencia de etanol en el proceso de PE. El coeficiente global de transferencia de materia se mantiene constante.

Sin embargo, un efecto distinto se obtiene para el hexanoato de etilo. La resistencia en la membrana disminuye (30-50%), por lo tanto, la variación de las variables de operación que influyen sobre las resistencias alimentación y extractante contribuye a la resistencia global al transporte de materia de hexanoato de etilo. Se ha visto que un aumento del caudal de las corrientes, una modificación de la configuración A por la B y una variación del pH del extractante de 3.00 a 7.00, provocan aumentos de 3-4 veces en el coeficiente global de transporte de materia.

Por lo tanto, a partir de estos resultados se concluye que las variables de operación que influyen en el coeficiente global de transporte de materia y que permiten reducir la transferencia de compuestos aromáticos en el proceso de PE son el pH de la fase extractante y la configuración de las corrientes. La mejor opción es una configuración de corrientes A (fase alimentación por la carcass y extractante por el interior de las fibras) y un pH de fase extractante de 3.00.

Una vez evaluadas las variables que influyen en el coeficiente global de transferencia de materia, se estudian aquellas variables que influyen en el gradiente impulsor de transporte de materia. Al utilizar un modo de operación en recirculación, la relación de volumen de fase alimentación / volumen de fase extractante, influye en el gradiente impulsor de transporte de materia. A bajos valores de la relación de volúmenes alimentación / extractante, no solamente se consigue mayor extracción de etanol, a menor tiempo de operación, sino que las pérdidas aromáticas también aumentan (Diban et al. 2013). Además, uno de los objetivos medioambientales para la validación a escala piloto e industrial de la tecnología de PE es reducir el consumo de agua de red utilizada como extractante (Margallo et al. 2015).

Para el análisis de la relación de volúmenes alimentación / extractante, se han utilizado las mejores condiciones de operación en cuanto a caudales, pH y configuración de corrientes definidas anteriormente. Se ha trabajado con un volumen en la fase alimentación de 400L y se ha variado el volumen de la fase extractante (V_s) de 200 a 1800L. Las condiciones de operación utilizadas se resumen en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Condiciones de operación para el análisis del cociente de volúmenes alimentación / extractante		
	Alimentación	Extractante
Fase	Vino	Agua
Configuración	Carcasa	Interior de las fibras
Temperatura (°C)	15	15
Caudal (L/h)	400	400
Volumen (L)	400	200 – 1800
pH	3.50	3.50
Modo de operación	Recirculación	
Tiempo de operación (min)	60	
Área de membrana (m ²)	19.3	
Etanol (% v/v)	14.2	-
Hexanoato de etilo (mg/L)	0.95	-

Se ha determinado la influencia de la relación de volúmenes fase alimentación / fase extractante sobre la extracción de etanol y la pérdida de hexanoato de etilo (pérdida aromática) en el módulo. Estas nuevas variables se especifican a continuación mediante las Ecuaciones 3.26 y 3.27.

$$\text{extracción etanol (\%)} = \frac{C_{f,EtOH}(z=0) - C_{f,EtOH}(z=L)}{C_{f,EtOH}(z=0)} \cdot 100 \quad (3.26)$$

$$\text{pérdida aromática (\%)} = \frac{C_{f,i}(z=0) - C_{f,i}(z=L)}{C_{f,i}(z=0)} \cdot 100 \quad (3.27)$$

Siendo:

- $C_{f,EtOH}(z = 0)$: concentración del etanol en la fase alimentación a la entrada del módulo, en g/kg.
- $C_{f,EtOH}(z = L)$: concentración del etanol en la fase alimentación a la salida del módulo, en g/kg.
- $C_{f,i}(z = 0)$: concentración del hexanoato de etilo en la fase alimentación a la entrada del módulo, en g/kg.
- $C_{f,i}(z = L)$: concentración del hexanoato de etilo en la fase alimentación a la salida del módulo, en g/kg.

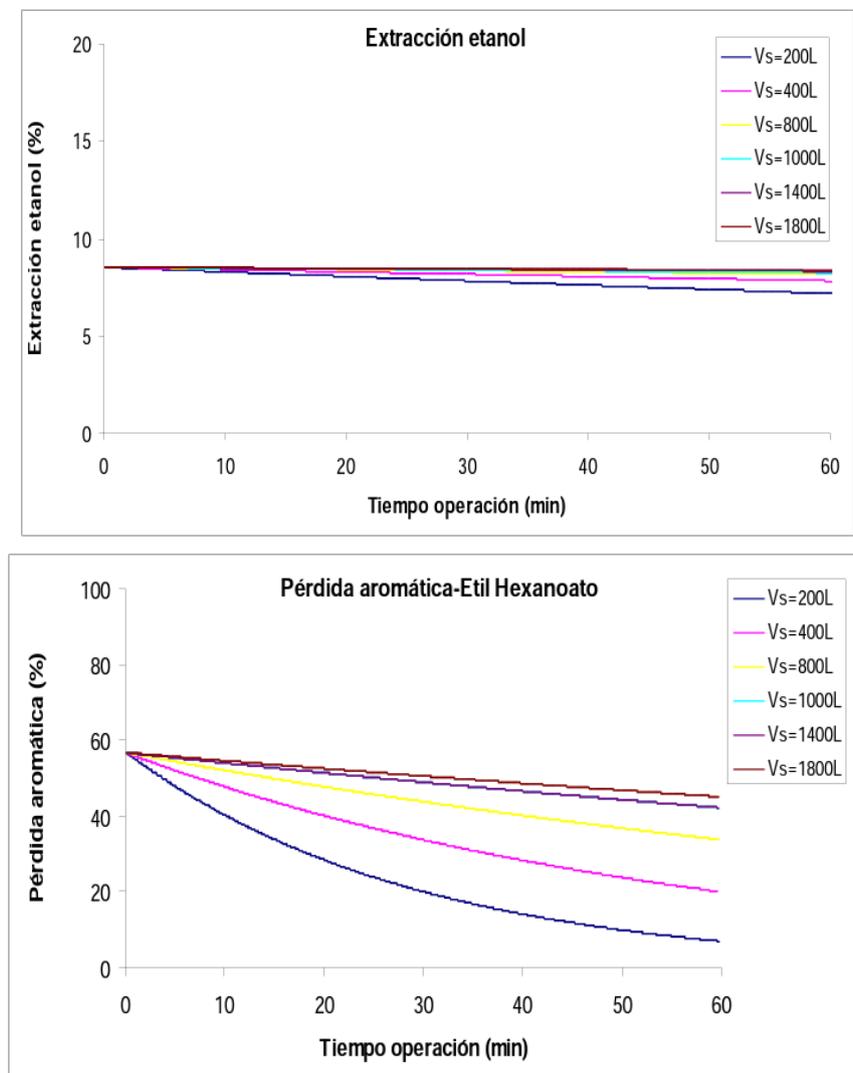


Figura 3.14. Evolución de la extracción de etanol y de la pérdida aromática de hexanoato de etilo con el tiempo de operación variando el volumen de la fase extractante de 200 a 1800L, para un volumen de fase alimentación de 400L, caudales de las corrientes 400L/h y temperatura constante de 15°C.

En la Figura 3.14 se muestra la evolución con el tiempo de operación del porcentaje de extracción de etanol y de la pérdida aromática, en la desalcoholización de un vino con una concentración inicial de etanol de 14.2% vol., utilizando diferentes volúmenes de fase extractante (200-1800L), para un volumen de alimentación de 400L, trabajando con unos caudales de las corrientes de 400L/h a una temperatura constante de 15°C. Se puede observar que en estas condiciones el porcentaje de extracción de etanol no está influenciado notablemente por el volumen de extractante.

Cuando el volumen de extractante es de 200L se observa una ligera pérdida en el proceso de desalcoholización; en el resto de los casos estudiados no se observa una influencia destacable. Sin embargo, en cuanto al hexanoato de etilo, la pérdida de aroma disminuye al operar con menores volúmenes de extractante. Por lo tanto, con el objetivo de minimizar la pérdida aromática interesa trabajar a bajos volúmenes de extractante, 200-400L, resultando un cociente de volúmenes alimentación / extractante de 2:1 – 1:1 (*Diban et al. 2013*).

A partir de estos resultados se ha realizado la selección de las mejores condiciones de operación, dentro del intervalo de variables estudiado, que permite obtener la mayor selectividad en la separación considerada arrojando los siguientes valores:

- Temperatura: 15°C
- Caudal alimentación: 400L/h
- Caudal extractante: 400L/h
- pH extractante: 3.50
- Configuración de las corrientes: Alimentación por carcasa y extractante por el interior de las fibras.
- Relación volumen alimentación / extractante: 2:1 – 1:1

3.2.2.2. VALIDACIÓN EXPERIMENTAL

Una vez encontradas mediante simulación las mejores condiciones de operación, se realiza una validación experimental del modelo mediante varios experimentos de PE. Los experimentos de PE utilizados se encuentran detallados en el Apartado 2.2.2.

La validación experimental del modelo matemático descrito en el Apartado 3.1 y utilizado en el análisis teórico del proceso de separación, se realiza a partir de los experimentos de PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 de los siguientes vinos: B1, B2, T1, T2 y T4. Las condiciones de operación utilizadas tanto en los experimentos como en el modelo se encuentran en la Tabla 2.8.

El objetivo de la validación experimental es determinar si el modelo matemático propuesto predice correctamente el comportamiento del etanol y los aromas en los experimentos de PE. Para ello, en los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 se ha estudiado la evolución teórica y experimental de la concentración de etanol y aromas en las fases alimentación y extractante. Solamente se presentan aquellos aromas que tienen en los vinos B1, B2, T1, T2 y T4 un valor de actividad aromática mayor que 1. Además, para comprobar que el ajuste entre los datos teóricos y experimentales es correcto, se calcula el error entre la concentración final de los compuestos en la fase alimentación obtenida de forma experimental y teórica.

En la Figura 3.15 se muestra la evolución del contenido de etanol en la fase alimentación y extractante, obtenidas de forma experimental y teórica (modelo) para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7. Además, para cada vino, se muestran las condiciones de operación utilizadas en el experimento: relación de volúmenes alimentación (V_A) y extractante (V_E), caudal alimentación (Q_A), caudal extractante (Q_E) y concentración inicial de etanol en la fase alimentación (E_0).

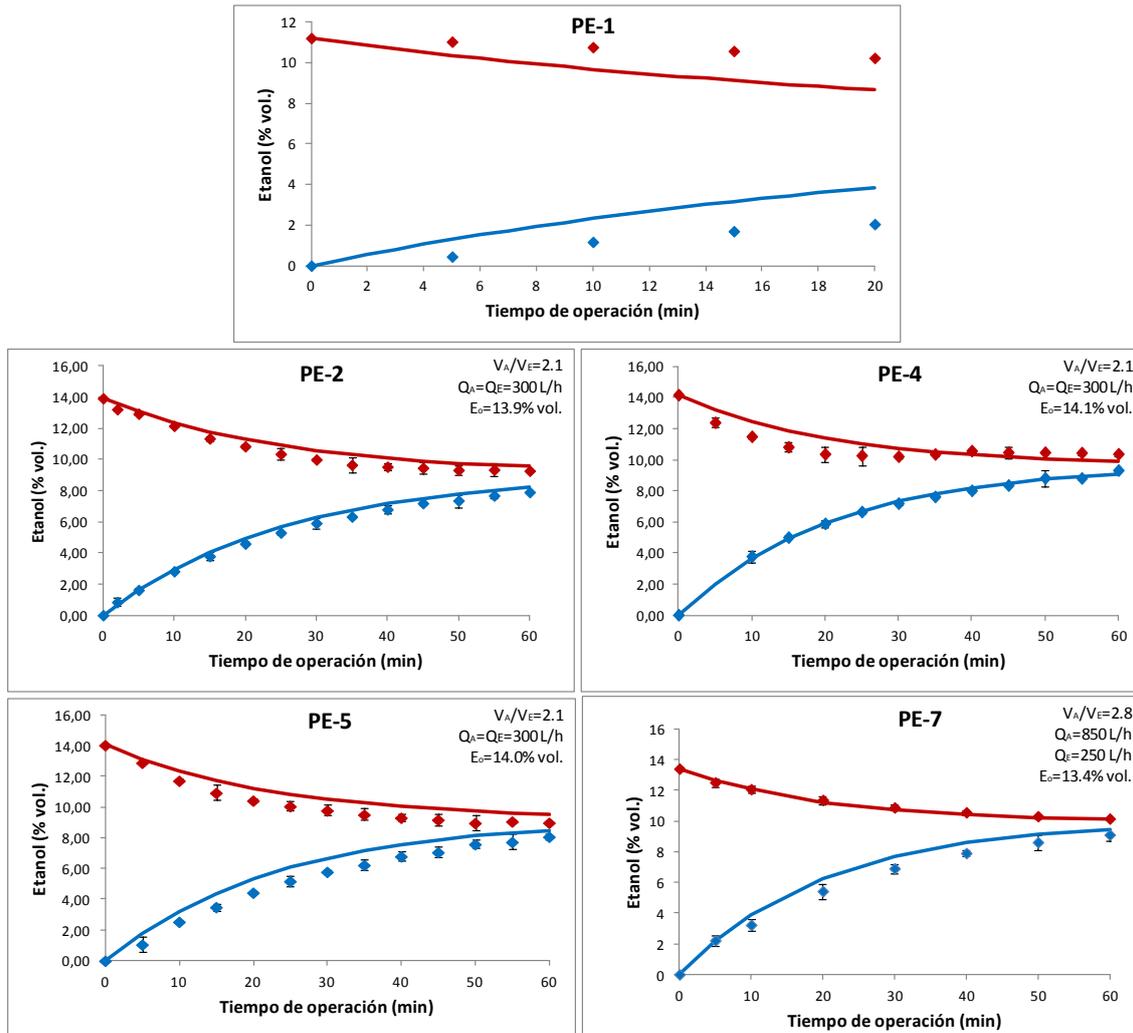


Figura 3.15. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de etanol en la Fase alimentación, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-), y en la Fase Extractante, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-) para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7. V_A : volumen fase alimentación, V_E : volumen fase extractante, Q_A : caudal corriente fase alimentación, Q_E : caudal corriente fase extractante y E_0 : concentración inicial de etanol fase alimentación.

En todos los vinos, se puede apreciar que existe una buena correlación entre los datos experimentales y los obtenidos mediante el modelo matemático, en cuanto a la concentración de etanol.

En el caso del experimento PE-1 el ajuste es ligeramente peor, probablemente debido a que se emplea un valor de coeficiente de reparto en el que no se tiene en cuenta el pH de la fase extractante por el mal ajuste obtenido de forma experimental.

En la Tabla 3.18, se comparan las concentraciones finales de etanol, experimentales y teóricas, para todos los vinos. Para ello, se calcula el error como la diferencia entre la concentración

final experimental y teórica, expresada en tanto por cien. Los errores entre la concentración de etanol experimental y teórica en los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 son del 15%, 3%, 3%, 5% y 0.5%, respectivamente. Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que el modelo matemático predice correctamente el comportamiento del etanol del vino en el proceso de PE cuando el pH del extractante es 3.00 y aceptablemente cuando el pH de extractante es 7.00.

En la Figura 3.16 se presenta la evolución de la concentración teórica y experimental de alcohol isoamílico, acetato de isoamilo y butirato de etilo, en las fases alimentación y extractante para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7, juntamente con las condiciones de operación utilizadas en los experimentos de PE: cociente de volúmenes alimentación (V_A) y extractante (V_E), caudal alimentación (Q_A), caudal extractante (Q_E) y concentración inicial aroma en la fase alimentación (C_o). Los errores obtenidos entre la concentración final experimental y teórica en la fase alimentación se presentan en la Tabla 3.18. Solamente se muestran aquellos aromas que tienen un valor de actividad aromática superior a 1 en el vino inicial. Concretamente, el alcohol isoamílico en los vinos T1 y T2, el acetato de isoamilo en los vinos B1, B2 y T4 y el butirato de etilo en el vino T4. En todos los vinos, el hexanoato y el octanoato de etilo son aromas impacto debido a su elevada actividad aromática mucho mayor que 1 (véase Tabla 2.2).

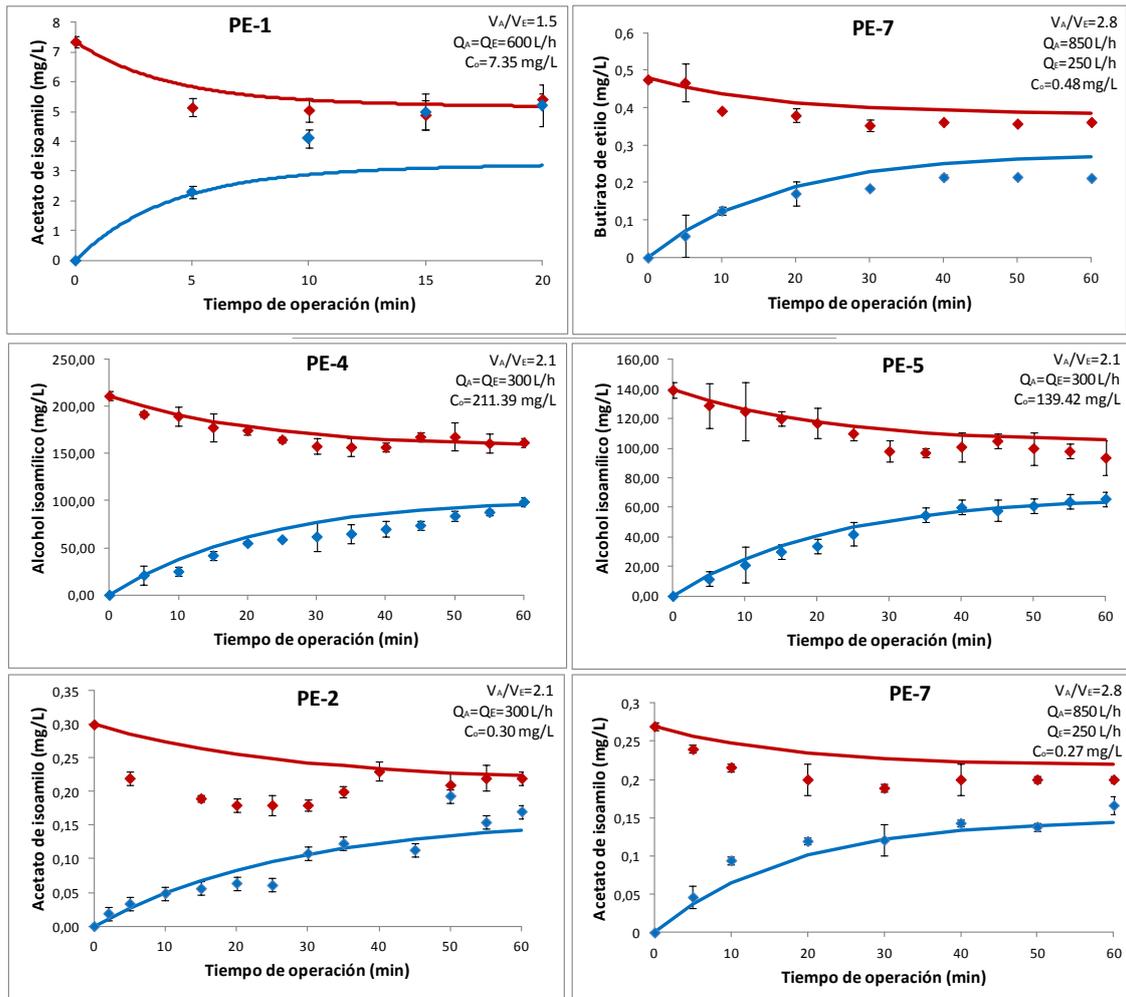


Figura 3.16. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de alcohol isoamílico, acetato de isoamilo y butirato de etilo en la fase alimentación, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (—), y en la fase extractante, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (—) para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7. V_A : volumen fase alimentación, V_E : volumen fase extractante, Q_A : caudal corriente fase alimentación, Q_E : caudal corriente fase extractante y C_0 : concentración inicial de hexanoato de etilo en fase alimentación.

En cuanto a la evolución teórica y experimental de la concentración de alcohol isoamílico presentada en la Figura 3.16 para los experimentos de PE en los vinos T1 y T2, se puede observar que el modelo predice correctamente la evolución de la concentración de este compuesto, tanto en la fase alimentación como en la fase extractante. Además, los errores obtenidos entre las concentraciones finales y teóricas de este compuesto en los experimentos T1 y T2 (Ver Tabla 3.18) se encuentran por debajo del 11%.

En cuanto al acetato de isoamilo, analizado en los experimentos de PE en los vinos B1, B2 y T4, en la Figura 3.16 se puede apreciar que se ha obtenido un buen ajuste entre los valores experimentales y teóricos de este compuesto en la fase extractante para los experimentos a

pH de extractante de 3. Sin embargo, a pH del extractante de 7 la simulación se desvía de los resultados experimentales en la fase extractante. Esto puede ser causado por una mala determinación experimental del coeficiente de reparto para este aroma y debería ser revisada. En cuanto a la fase alimentación, inicialmente se presenta un ligero desajuste, sin embargo, con el tiempo de operación el ajuste entre los valores experimentales y teóricos del acetato de isoamilo es correcto para todos los experimentos.

Por otro lado, en la Tabla 3.18, se presentan los errores obtenidos entre la concentración final de acetato de isoamilo, obtenida de forma experimental y teórica, en la fase alimentación. Los errores obtenidos se encuentran por debajo del 10%. Por lo tanto, teniendo en cuenta los errores obtenidos y los resultados presentados en la Figura 3.16, se considera que el modelo realiza un buen ajuste del comportamiento del compuesto acetato de isoamilo en los experimentos de PE.

Finalmente, el butirato de etilo solamente ha sido analizado en el vino T4. Para este aroma se puede observar también tanto en la Figura 3.16 como el error calculado en la Tabla 3.18 (5%) que el ajuste del modelo para ambas fases es adecuado.

Por otro lado, en las Figuras 3.17 y 3.18 se presenta la evolución de la concentración teórica y experimental en las fases alimentación y extractante de los compuestos hexanoato de etilo y octanoato de etilo, respectivamente, en los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 junto con las condiciones de operación utilizadas en cada caso: cociente de volúmenes alimentación (V_A) y extractante (V_E), caudal alimentación (Q_A), caudal extractante (Q_E) y concentración inicial aroma en la fase alimentación (C_o).

En cuanto al hexanoato de etilo, en la Figura 3.17 se presenta la evolución de la concentración teórica y experimental de este compuesto en los distintos experimentos de PE. En todos los experimentos, se puede observar un buen ajuste entre los datos experimentales y teóricos de este compuesto en la fase extractante, sin embargo, en la fase alimentación los datos del modelo y los obtenidos de forma experimental no se correlacionan correctamente, obteniendo unos errores entre el 11%-18%, tal y como aparecen en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Concentraciones finales de los compuestos estudiados (etanol, acetato de isoamilo, butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico) obtenidas de forma experimental y teórica para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 junto con el error asociado.

Compuesto	PE-1			PE-2			PE-4			PE-5			PE-7		
	CF _{EXP}	CF _{MOD}	E												
Etanol	10.24	8.67	15	9.27	9.53	3	10.35	10.00	3	9.00	9.50	5	10.15	10.10	0.5
Acetato de isoamilo	5.42	5.23	3	0.22	0.22	0	-	-	-	-	-	-	0.20	0.22	9
Hexanoato de etilo	0.61	0.62	2	0.09	0.11	18	0.24	0.27	11	0.25	0.37	32	0.18	0.22	18
Octanoato de etilo	0.64	0.67	4	0.10	0.36	72	0.05	0.24	79	0.03	0.14	78	0.26	0.50	48
Butirato de etilo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.38	5
Alcohol isoamílico	-	-	-	-	-	-	162	160	1	93.65	105	11	-	-	-

CF_{EXP}: concentración final obtenida de forma experimental en la fase alimentación (% vol. etanol y aromas en mg/L). CF_{MOD}: concentración final teórica obtenida por el modelo en la fase alimentación (% vol. etanol y aromas en mg/L). E: error entre las concentraciones experimentales y teóricas (%).

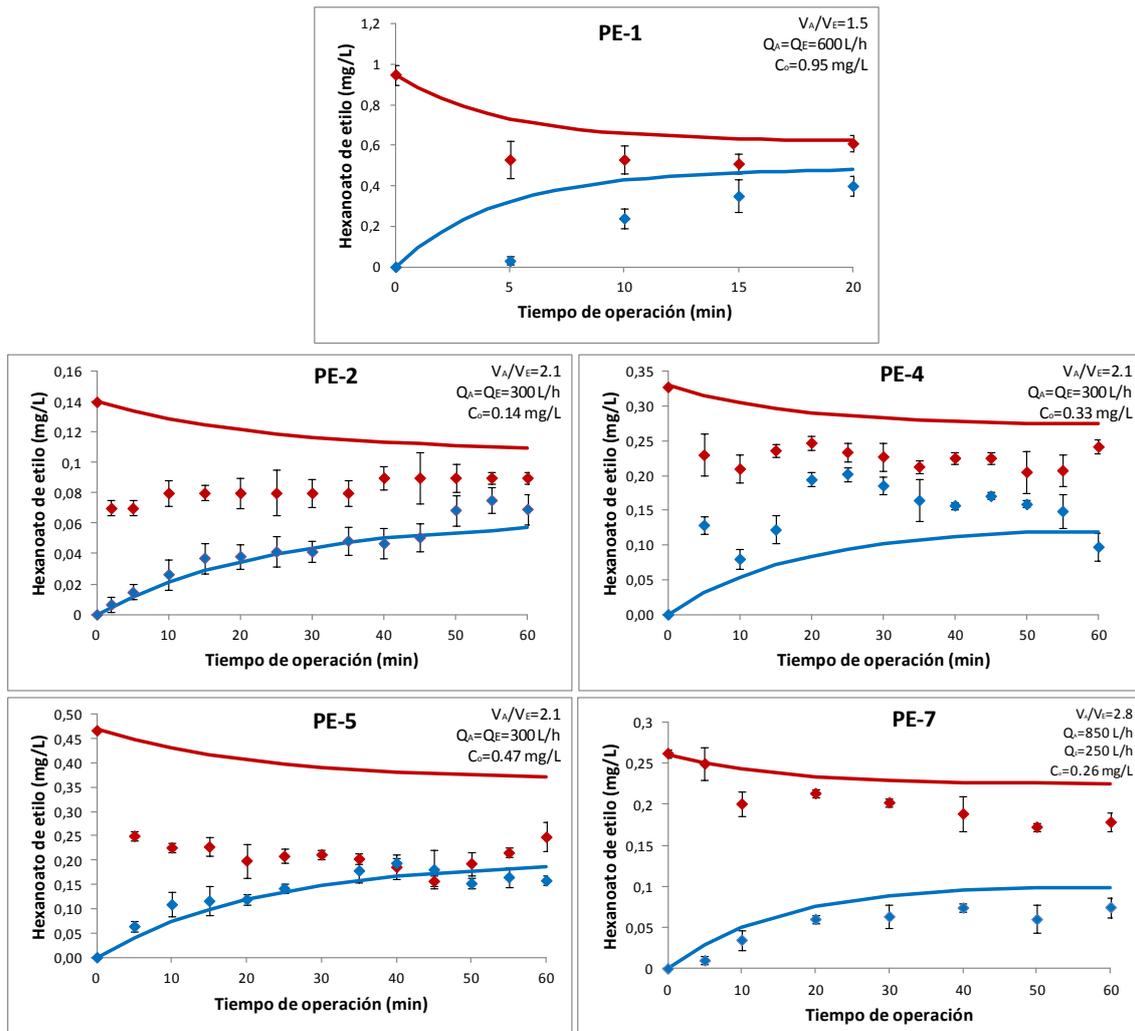


Figura 3.17. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de hexanoato de etilo en la fase alimentación, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-), y en la fase extractante, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-) para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7.

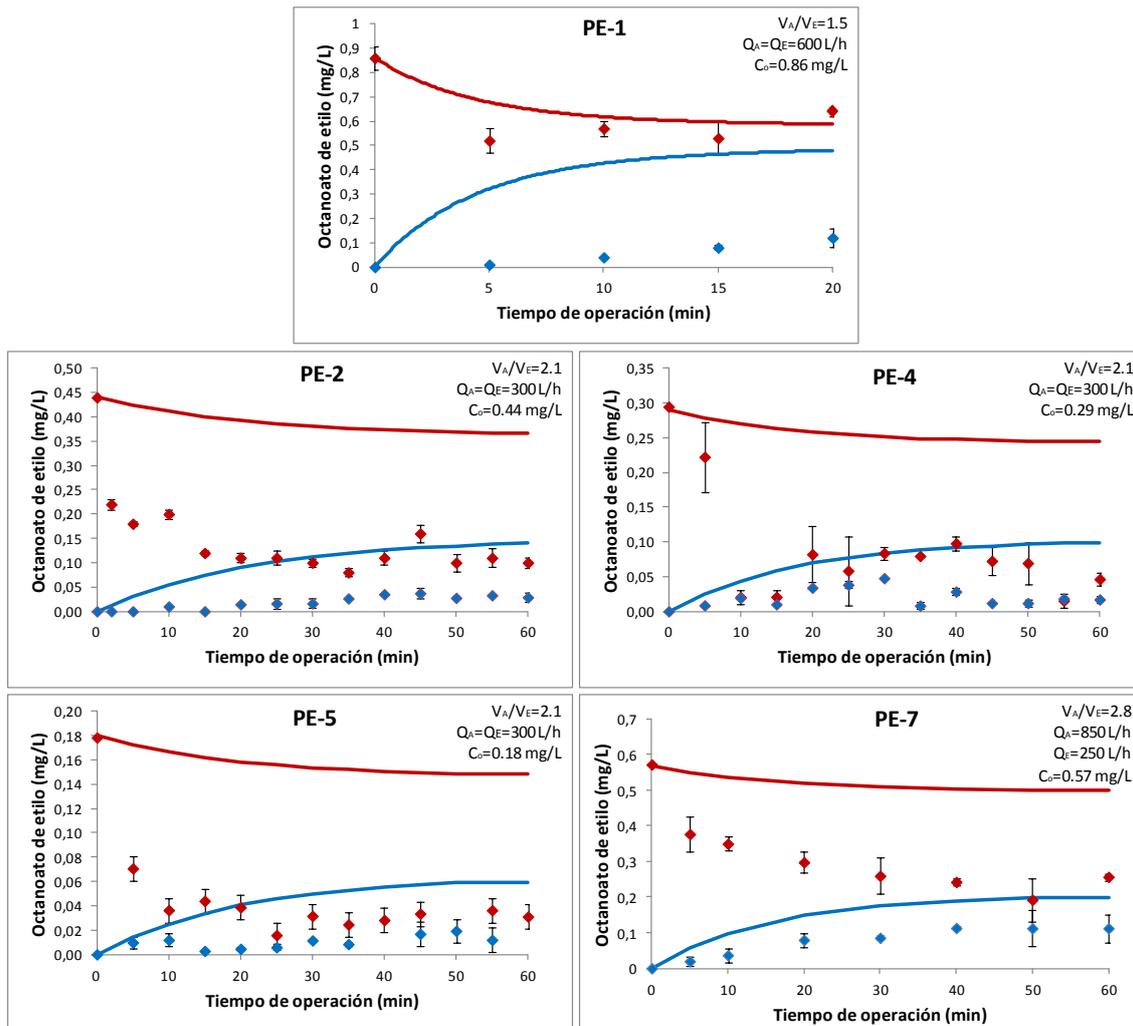


Figura 3.18. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de Octanoato de etilo en la fase alimentación, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-), y en la fase extractante, determinada de forma experimental (•) y mediante el modelo (-) para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7.

Este mal ajuste entre los datos experimentales y teóricos, se pronuncia más en el caso del octanoato de etilo. En la Figura 3.18 se presenta la evolución teórica y experimental del octanoato de etilo en los experimentos de PE. Por un lado, se obtiene un mal ajuste en la fase alimentación, obteniendo unos errores de las concentraciones finales del 48-79%. Y por otro lado, el modelo no consigue predecir correctamente el comportamiento de este compuesto en la fase extractante.

La incorrecta predicción por parte del modelo de las concentraciones experimentales de hexanoato de etilo y octanoato de etilo, puede deberse a la aparición de los fenómenos de adsorción y/o evaporación de estos compuestos (Diban et al. 2013, Diban et al. 2008).

Por lo tanto, a partir de los resultados de la validación experimental, se puede concluir que el modelo predice correctamente el comportamiento de los compuestos etanol, alcohol isoamílico, acetato de etilo y butirato de etilo, en los experimentos de PE. Esto significa que para estos compuestos la cantidad de materia perdida en la fase alimentación es recuperada en la fase extractante. No obstante, en el caso del hexanoato de etilo y el octanoato de etilo el modelo predice incorrectamente los experimentos de PE debido a que no contempla otros fenómenos como la adsorción y/o evaporación de estos compuestos. Para analizar la importancia de la adsorción y/o evaporación en los experimentos de PE, se realiza un balance de materia del hexanoato de etilo y el octanoato de etilo en cada experimento.

En las Tablas 3.19, 3.20, 3.21, 3.22 y 3.23 se presenta el balance de materia de los compuestos hexanoato de etilo y octanoato de etilo para los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 en los que se utilizan los vinos B1, B2, T1, T2 y T4, respectivamente. El balance de materia se realiza teniendo en cuenta la concentración inicial de aroma y la concentración experimental final tras el tiempo total de operación. Para ello, se determina la masa inicial y perdida de los compuestos en la fase alimentación, junto con la masa recuperada de cada compuesto en la fase extractante. Con estos tres parámetros, se calcula el porcentaje perdido (% pérdidas) y el porcentaje recuperado (% recuperado) en el extractante. En el caso de adsorción de los compuestos en el módulo de membranas, se determina la masa adsorbida y el porcentaje adsorbido (% adsorción). Los balances de materia para estos 2 compuestos en los experimentos PE-1, PE-2, PE-4, PE-5 y PE-7 se recogen en las Tablas 3.19 a 3.23.

Tabla 3.19. Balance de materia de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de PE-1 para el Vino B1.

Compuesto	Masa inicial	Masa perdida	Masa recuperada	% pérdidas	% recuperado
Hexanoato de etilo	71.25 mg	25.50 mg	20 mg	36	78
Octanoato de etilo	64.5 mg	41.28 mg	6 mg	64	14.5

Tabla 3.20. Balance de materia de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de PE-2 para el Vino B2.

Compuesto	Masa inicial	Masa perdida	Masa recuperada	% pérdidas	% recuperado
Hexanoato de etilo	10.50 mg	3.75 mg	2.45 mg	36	65
Octanoato de etilo	33.00 mg	25.50 mg	1.20 mg	77	5

Tabla 3.21. Balance de materia de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de PE-4 para el Vino T1.

Compuesto	Masa inicial	Masa perdida	Masa recuperada	% pérdidas	% recuperado
Hexanoato de etilo	24.75 mg	6.75 mg	3.50 mg	27	65
Octanoato de etilo	21.75 mg	18.00 mg	0.80 mg	83	5

Tabla 3.22. Balance de materia de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de PE-5 para el Vino T2.

Compuesto	Masa inicial	Masa perdida	Masa recuperada	% pérdidas	% recuperado
Hexanoato de etilo	35.25 mg	16.50 mg	6.40 mg	47	39
Octanoato de etilo	13.50 mg	11.25 mg	0.80 mg	83	7

Tabla 3.23. Balance de materia de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de PE-7 para el Vino T4.

Compuesto	Masa inicial	Masa perdida	Masa recuperada	% pérdidas	% recuperado
Hexanoato de etilo	26.00 mg	9.00 mg	2.45 mg	35	27
Octanoato de etilo	57.00 mg	32.00 mg	3.50 mg	56	11

En cuanto al hexanoato de etilo, en todos los balances se observa una recuperación del aroma en la fase extractante por debajo del 65%. En el caso del octanoato de etilo, esta recuperación es incluso peor, observándose que el % más alto recuperado es sólo del 11% de la masa perdida en la fase alimentación.

De los experimentos de PE para la validación experimental del modelo matemático se llegan a las siguientes conclusiones:

- Etanol: El modelo matemático predice correctamente el comportamiento de este compuesto. Toda la cantidad de etanol eliminada de la alimentación en el tratamiento de PE es recuperada en el extractante. El ligero desajuste en el caso del experimento a pH de extractante 7 (PE-1) puede deberse a la utilización de un valor de coeficiente de reparto no adecuado. La determinación experimental sería recomendable mediante la

aplicación de otro método experimental diferente al PRV entre los mencionados en el Capítulo 2.

- Acetato de isoamilo, alcohol isoamílico y butirato de etilo: El modelo matemático predice correctamente la evolución de estos compuestos en el tratamiento de PE. Por lo tanto, las pérdidas de estos compuestos aromáticos en la alimentación se pueden atribuir al proceso de PE.
- Hexanoato de etilo y Octanoato de etilo: Estos dos ésteres etílicos son los más volátiles e hidrófobos de los compuestos aromáticos analizados en el presente trabajo. Esto da lugar a que durante el tratamiento de PE, no cuadren los balances de materia entre las fases alimentación y extractante debido a que una parte de esta masa perdida pueda ser adsorbida o evaporada en los elementos de la planta de PE ajenos al módulo de membranas (tuberías, bombas, tanques, etc.). Como consecuencia, se obtiene un mal ajuste del modelo matemático, ya que el modelo no contempla la adsorción ni la evaporación ocasionada por la agitación y el bombeo.

La adsorción inicial de los ésteres etílicos sobre la membrana de polipropileno del contactor de fibras huecas ha sido señalada como la principal responsable de la pérdida aromática en compuestos como el hexanoato de etilo y el octanoato de etilo en otros trabajos (*Diban et al. 2008*) debido a la elevada hidrofobicidad de estos compuestos. Por lo tanto, es importante determinar si se produce adsorción en la membrana de estos compuestos y en qué cantidad para poder tenerla en cuenta en la simulación del proceso de PE mediante el modelo matemático descrito.

A continuación, se lleva a cabo la evaluación experimental del fenómeno de adsorción en la membrana para el vino T4 utilizado en el experimento PE-7.

En la evaluación de la adsorción, no se tiene en cuenta la fase extractante, únicamente, se utiliza la fase alimentación. El procedimiento de los experimentos de adsorción se encuentra detallado en el Apartado 2.3. Los experimentos se han realizado a una temperatura constante de 15°C.

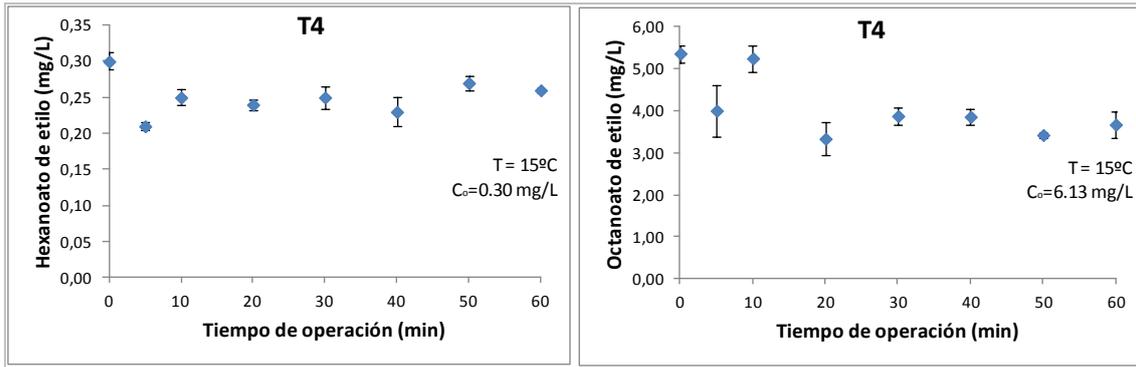


Figura 3.19. Evolución de la concentración de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en la fase alimentación en el experimento de adsorción para el vino T4. T: temperatura de operación, C_0 : concentración inicial del aroma en la fase alimentación.

En la Figura 3.19, se presenta la evolución con el tiempo de operación de la concentración de hexanoato de etilo y octanoato de etilo en el experimento de adsorción llevado a cabo con vino T4. La concentración de estos compuestos disminuye durante los primeros 10 minutos de operación, y a continuación, se mantiene constante, tal y como se puede observar en la Figura 3.19. En el caso del hexanoato de etilo, la concentración varía de 0.30mg/L a 0.25mg/L, mientras que para el octanoato de etilo la concentración disminuye de 5.36mg/L a 3.33mg/L. Por lo tanto, en el experimento con el Vino T4, la adsorción en la membrana de los compuestos hexanoato de etilo y octanoato de etilo es del 17% y 40%, respectivamente.

Para el resto de aromas considerados en este trabajo (alcohol isoamílico, acetato de etilo y butirato de etilo) se ha llevado a cabo el seguimiento de la concentración en la fase alimentación durante estos experimentos observándose que la adsorción de estos compuestos en la membrana resulta despreciable, confirmando que el fenómeno que contribuye de forma mayoritaria a la pérdida de aromas durante el proceso de desalcoholización con PE procede de la volatilización de los aromas por el gradiente impulsor generado por esta técnica.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que existe adsorción de los compuestos con mayor índice de hidrofobicidad (hexanoato de etilo y octanoato de etilo) en la membrana de polipropileno del equipo de desalcoholización mediante PE. Como se ha comentado anteriormente, se ha observado experimentalmente que la etapa de adsorción se lleva a cabo durante los primeros 10 minutos de contacto del vino con el módulo de membranas. Los resultados encontrados corroboran la información establecida en *Diban et al. 2008*, en cuanto a la adsorción de los ésteres etílicos en membranas hidrofóbicas.

A partir de aquí, la cantidad de materia adsorbida de hexanoato de etilo y octanoato de etilo encontrada en los experimentos de adsorción, se ha tenido en cuenta en la realización de los balances de materia de los experimentos de PE y en la simulación mediante el modelo matemático. La simulación se corrige con el nuevo valor inicial procedente de la adsorción a partir de los primeros 10 minutos de operación y se vuelve a simular el proceso de PE para el hexanoato de etilo y el octanoato de etilo, en el experimento que utiliza el vino T4 empleado en el experimento de adsorción. Los resultados de los nuevos ajustes del modelo para ambas fases (alimentación y extractante) se muestran en la Figura 3.20, tanto para el hexanoato de etilo como el octanoato de etilo.

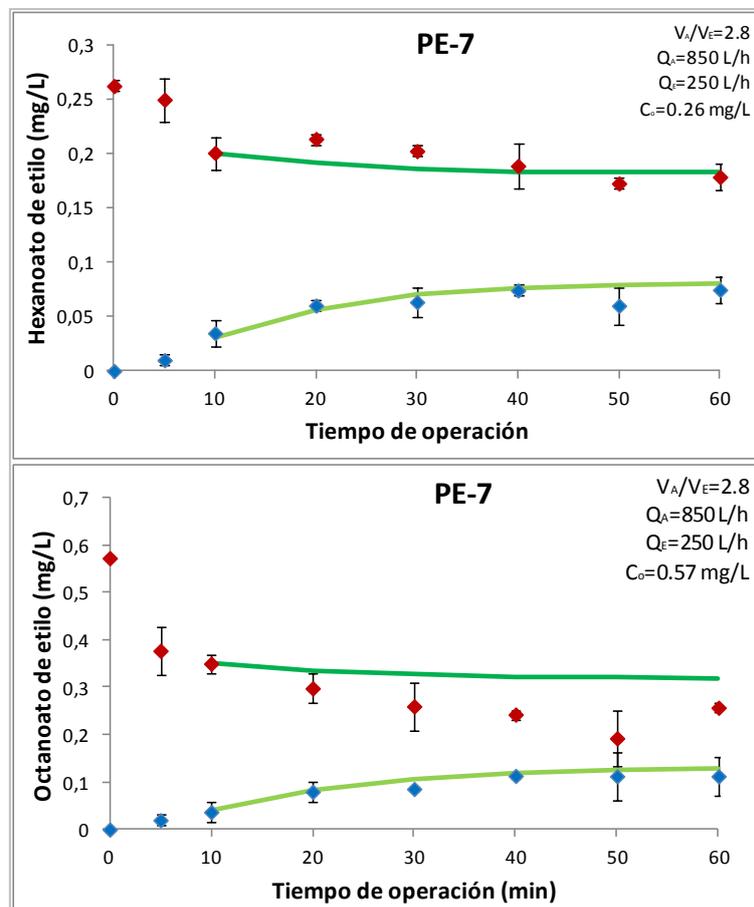


Figura 3.20. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de hexanoato de etilo y el octanoato de etilo determinada de forma experimental en la fase Alimentación (•) y Extractante (◊) juntamente con la evolución predicha por el modelo en la alimentación (—) y extractante (—), para el experimento PE-7. V_A : volumen fase alimentación, V_E : volumen fase extractante, Q_A : caudal corriente fase alimentación, Q_E : caudal corriente fase extractante y C_0 : concentración inicial de aroma en fase alimentación.

Tal y como se observa en la Figura 3.20, la consideración del fenómeno de adsorción mejora significativamente el ajuste de la concentración de aroma en las fases alimentación y extractante tanto para el hexanoato de etilo como el octanoato de etilo.

En cuanto al octanoato de etilo, aún se observa una ligera desviación entre los datos experimentales de la concentración de este compuesto en la fase alimentación a las predichas por el modelo. Este hecho parece indicar que, aparte de la adsorción en la membrana, puede existir otra contribución en la pérdida aromática provocando la evaluación incorrecta por parte del modelo de la concentración de octanoato de etilo. Se considera que esto es producido por la evaporación del aroma en los conductos y tanques del sistema, tal y como se ha indicado anteriormente, debida a la elevada volatilidad del octanoato de etilo.

3.3 EVALUACIÓN DE ESTRATEGIAS DE PROCESO

En este apartado se pretende evaluar dos posibles estrategias de proceso denominadas estrategia de desalcoholización directa o estrategia de desalcoholización y mezcla.

Una desalcoholización directa mediante PE consiste en el tratamiento total del volumen de vino hasta conseguir el grado de desalcoholización objetivo, tal y como se ha venido mostrando hasta ahora en este trabajo. Sin embargo, existe una estrategia alternativa, la desalcoholización y mezcla, que permite conseguir el mismo grado de desalcoholización objetivo. El vino es procesado mediante PE hasta una concentración de etanol por debajo del grado de desalcoholización objetivo. A continuación, se mezcla la fracción desalcoholizada con nueva fracción de vino sin desalcoholizar hasta conseguir el grado alcohólico objetivo.

En la Figura 3.21 se presenta un esquema de la validación experimental de las estrategias de proceso. Se tiene la hipótesis que mediante esta estrategia se compensarán las pérdidas aromáticas de la fase desalcoholizada por la fracción de la fase vino que está sin tratar mejorando la percepción organoléptica.

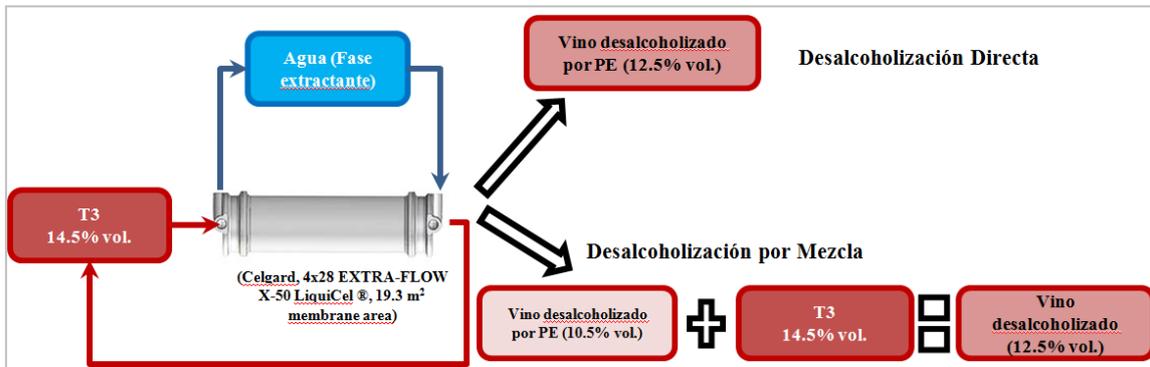


Figura 3.21. Validación experimental de las estrategias de proceso: desalcoholización directa y desalcoholización por mezcla.

En este caso, se plantea el experimento PE-6 que emplea el vino T3. El grado de desalcoholización objetivo es del 2% vol. Se analizan los aromas que presentan un valor de actividad aromática superior a 1, concretamente, el hexanoato de etilo y el octanoato de etilo. Las condiciones de operación del experimento PE-6 se encuentran en las Tablas 2.8 y 2.9.

En cuanto al experimento PE-6, se parte de un volumen de alimentación de 650 litros (véase condiciones experimentales en la Tabla 2.8 y 2.9 del Capítulo 2).

Se inicia el experimento de PE y una vez alcanzado el grado de desalcoholización objetivo del 2% vol. se obtiene el vino desalcoholizado siguiendo una estrategia de proceso de desalcoholización directa (Vino T3.2D). A continuación, se continúa con el experimento de desalcoholización hasta conseguir reducir un 4% vol. la concentración inicial de etanol del vino T3. Finalmente, se realiza una mezcla (1:1) entre este último vino desalcoholizado y vino nuevo de T3. Se obtiene el vino desalcoholizado siguiendo una estrategia de proceso de desalcoholización y mezcla (Vino T3.2M) con una concentración de etanol un 2% vol. menor que T3.

Tabla 3.24. Validación experimental de las estrategias de proceso (desalcoholización directa y por mezcla) en el experimento de PE-6 para el vino T3

Vino	Estrategia proceso	%EtOH (v/v)	Tiempo operación (min)	Hexanoato de etilo		Octanoato de etilo	
				Concentración (mg/L)	% P	Concentración (mg/L)	% P
T3	-	14.5	-	0.059	-	0.056	-
T3.2D	PE-6D	12.5	125	0.041	31	0.044	22
T3.2M	PE-6M	12.5	300	0.050	16	0.051	10

D: desalcoholización directa, M: desalcoholización y mezcla, % P: porcentaje de pérdidas aromáticas en la fase alimentación.

En la Tabla 3.24 se presentan los resultados de la validación experimental de las estrategias de desalcoholización directa y por mezcla para el vino T3. En la Figura 3.22 se muestran los resultados experimentales y la simulación de los perfiles de evolución de la concentración de etanol y los aromas hexanoato de etilo y octanoato de etilo en las fases alimentación y extractante para el proceso de desalcoholización con PE para el experimento PE-6 del cual se extraen los datos de las estrategias PE-6D y PE-6M.

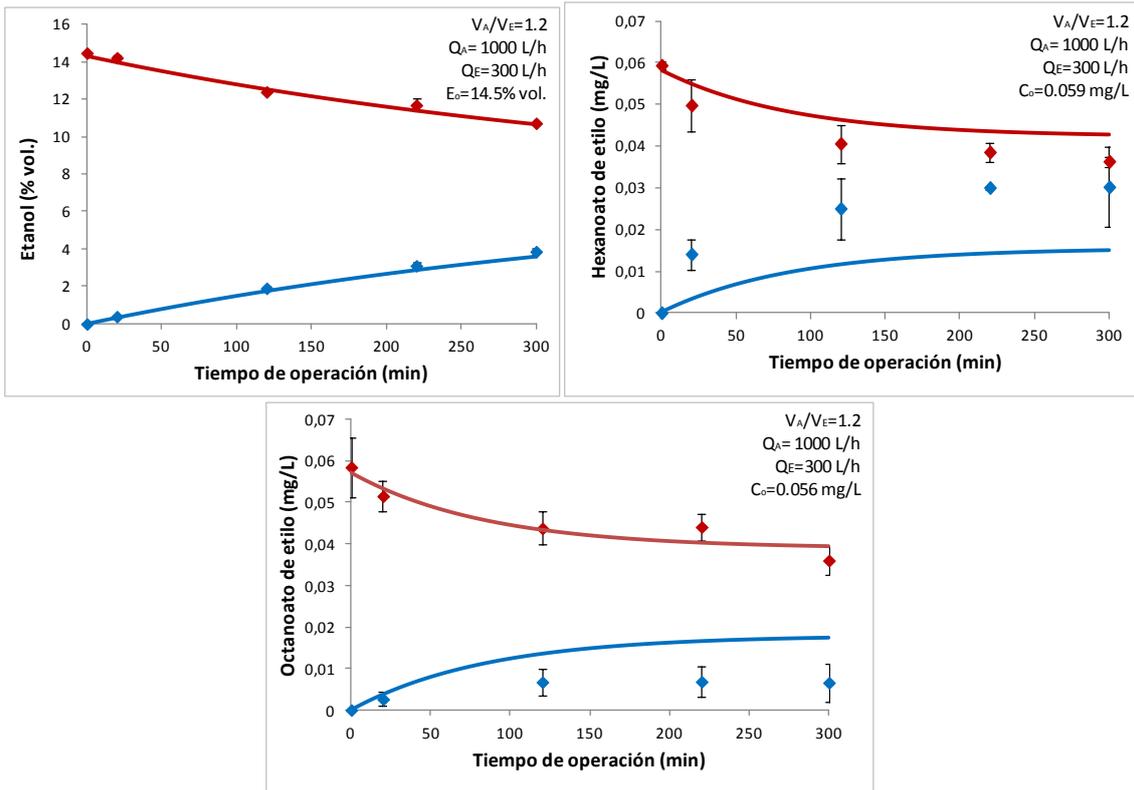


Figura 3.22. Evolución con el tiempo de operación de la concentración de etanol, hexanoato de etilo y octanoato de etilo experimental y simulada en la fase alimentación (●) y extractante (○) asumiendo adsorción en la membrana de la fase alimentación en el comienzo de la operación para el experimento PE-6. V_A : volumen fase alimentación, V_E : volumen fase extractante, Q_A : caudal corriente fase alimentación, Q_E : caudal corriente fase extractante, E_0 : concentración inicial de etanol en la fase alimentación y C_0 : concentración inicial del aroma en la fase alimentación.

En este caso, el vino T3 tiene una concentración inicial de etanol de 14.5% vol., con una concentración de hexanoato de etilo y octanoato de etilo de 0.059 mg/L y 0.056 mg/L, respectivamente.

Mediante desalcoholización directa, procesando todo el volumen de vino T3, se consigue llegar al grado de desalcoholización objetivo del 2% vol. en un tiempo de operación de 125 minutos (Figura 3.22).

En este caso, se obtiene un vino desalcoholizado de una concentración en etanol del 12.5% vol. (Vino T3.2D). Tal y como se puede observar en la Tabla 3.23, la desalcoholización directa conlleva unas pérdidas de hexanoato de etilo del 31% y de octanoato de etilo del 22% para los 125 minutos de operación de la Figura 3.22.

Por otro lado, la estrategia de proceso de desalcoholización y mezcla (PE-6M) conlleva un mayor tiempo de operación, en este caso de 300 minutos (Figura 3.22). Este hecho se atribuye a que el vino T3 es desalcoholizado hasta una concentración final en etanol del 10.5% vol. A continuación, se realiza una mezcla 1:1 entre el vino desalcoholizado de 10.5% vol. y una nueva fracción de vino T3 sin procesar. Como resultado, se obtiene el vino desalcoholizado por mezcla (Vino T3.2M) con una concentración de etanol del 12.5% vol. A pesar de aumentar el tiempo de operación, las pérdidas aromáticas de hexanoato de etilo y octanoato de etilo se reducen, tal y como se presenta en la Tabla 3.24. En este último caso, se obtienen unas pérdidas aromáticas para hexanoato de etilo y octanoato de etilo del 16% y 10%, respectivamente.

Teniendo en cuenta estos resultados, se llega a la conclusión que una estrategia de proceso mediante desalcoholización por mezcla permite reducir las pérdidas de compuestos aromáticos en el vino como se había hipotetizado. En el Apartado 3.4 se presentan los resultados del análisis sensorial de los vinos desalcoholizados mediante las dos estrategias de proceso presentadas: estrategia de proceso por desalcoholización y mezcla (Vino T3.2M) y estrategia de proceso por desalcoholización directa (Vino T3.2D).

3.4 ANÁLISIS SENSORIAL VINOS DESALCOHOLIZADOS

El efecto de la desalcoholización sobre las propiedades sensoriales del vino es un debate que aún se encuentra abierto. De entrada la desalcoholización puede afectar de forma negativa las características organolépticas del vino alterando el equilibrio entre una gran cantidad de compuestos orgánicos responsables del aroma, sabor y gusto. Los cambios en los atributos de un vino desalcoholizado, pueden venir dados tanto por la propia reducción del contenido en etanol, responsable del cuerpo, volumen, aroma y gusto del vino (*Martin and Pangborn 1970, Fischer and Noble 1994, Fontoin et al. 2008, Pickering et al. 1998, Nurgel and Pickering 2005, Escudero et al. 2007, Goldner et al. 2009, Whiton and Zoecklein 2000, Le Berre et al. 2007, Robinson et al. 2009*), como por la pérdida de compuestos aromáticos en el tratamiento de PE (*Diban et al. 2008, 2013, Gambuti et al. 2011, Fedrizzi et al, 2013*).

El análisis sensorial de los vinos desalcoholizados mediante el tratamiento de PE ha sido llevado a cabo por el Panel de cata entrenado del Parque Tecnológico del Vino – VITEC (Falset, Tarragona) formado por un total de 10 jueces. En este caso, vinos desalcoholizados y los mismos vinos sin desalcoholizar han sido catados con el objetivo de determinar el efecto de la tecnología de PE sobre las propiedades organolépticas de los vinos. Se ha evaluado el impacto sensorial en vinos desalcoholizados mediante PE a diferentes condiciones de operación y aplicando diferentes estrategias de proceso. Además, se ha estudiado el efecto de la aplicación de la tecnología de PE en vinos blancos y tintos de graduación alcohólica elevada.

El grado de desalcoholización objetivo en todos los experimentos de PE es del 2% vol. Se ha realizado un experimento de PE para cada vino, siguiendo las condiciones de operación establecidas en las Tablas 2.8 y 2.9 para los experimentos PE-3, PE-8 y PE-6 (PE-6D y PE-6M).

Previo al análisis sensorial de los vinos, en la Tabla 3.25 se presenta la pérdida aromática obtenida en los distintos vinos desalcoholizados mediante PE. Para los vinos B3, T3 y T5 (experimentos PE-3, PE-5 y PE-8, respectivamente), al reducir la concentración de etanol un 2% vol. disminuye la concentración de los aromas hexanoato de etilo y octanoato de etilo. Los valores de pérdida aromática obtenidos en el vino B3.2 son los siguientes: hexanoato de etilo, 48%, y octanoato de etilo 71%. En cuanto a los experimentos de PE para el vino T3, la estrategia de proceso mediante desalcoholización directa (Vino T3.2D) conlleva las siguientes pérdidas aromáticas: hexanoato de etilo, 31%, y octanoato de etilo, 22%. Sin embargo, en la estrategia de proceso mediante desalcoholización y mezcla (Vino T3.2M) se producen las siguientes: hexanoato de etilo, 16%, y octanoato de etilo, 10%. Finalmente, en el vino T5.2, la

desalcoholización de un 2% vol. de etanol conlleva las siguientes pérdidas aromáticas: hexanoato de etilo, 35%, y octanoato de etilo, 47%.

Tabla 3.25. Concentración de etanol, aromas y pérdida aromática obtenida en los experimentos de PE-3, PE-8 y PE-6 para los vinos catados por el panel de cata

Vino	%EtOH (v/v)	Tiempo operación (min)	Hexanoato de etilo		Octanoato de etilo	
			C (mg/L)	P (%)	C (mg/L)	P (%)
B3	12.3	-	0.12	-	0.42	-
B3.2	10.3	10	0.062	48	0.12	71
T5	15.5	-	0.34	-	0.21	-
T5.2	13.5	5	0.22	35	0.11	47
T3	14.5	-	0.059	-	0.056	-
T3.2D	12.5	125	0.041	31	0.044	22
T3.2M	12.5	300	0.050	16	0.051	10

D: Estrategia desalcoholización directa, M: Estrategia desalcoholización por mezcla, C: Concentración, P: Pérdida aromática

Previo al análisis sensorial, todos los jueces son entrenados mediante patrones específicos y vinos, para asegurar una correcta homogenización del panel (ISO 8586). Los resultados de todas las fichas de cata se tratan estadísticamente mediante el software FIZZ 2.30 (Biosystemes®). Este *software* efectúa un análisis de la varianza (ANOVA) de cada atributo por cada conjunto de vinos para determinar si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre el vino sin desalcoholizar y sus respectivos vinos desalcoholizados.

Se catan todos los vinos a ciegas con el panel de jueces entrenados y a una temperatura constante de 18°C, con el objetivo de determinar si la pérdida aromática fruto del proceso de PE es significativa ($p < 0.05$), desde un punto de vista organoléptico. Para ello, los jueces rellenan una ficha de cata, para todos los vinos, dónde se evalúan en una escala de 0 a 5 los distintos atributos visuales, olfativos y gustativos de los vinos.

En la Figura 3.23, se presenta el análisis sensorial del Vino B3 junto con su desalcoholizado B3.2 obtenido mediante el tratamiento de PE. El contenido de etanol de los vinos B3 y B3.2 es de 12.3% vol. y 10.3% vol., respectivamente. En el análisis sensorial se representa el promedio obtenido por todos los jueces en cada atributo del vino. Los atributos analizados son los siguientes: evolución color, intensidad color, intensidad aromática, fruta fresca, fruta tropical, floral, vegetal, balsámico, especiado, graso, acidez, calidez, volumen, amargor y valoración global. Para cada uno de estos atributos, se obtiene un valor de probabilidad de error (p) mediante el análisis de la varianza. Si el valor de probabilidad de error es inferior a 0.05, se obtienen diferencias significativas en un intervalo de confianza del 95%.

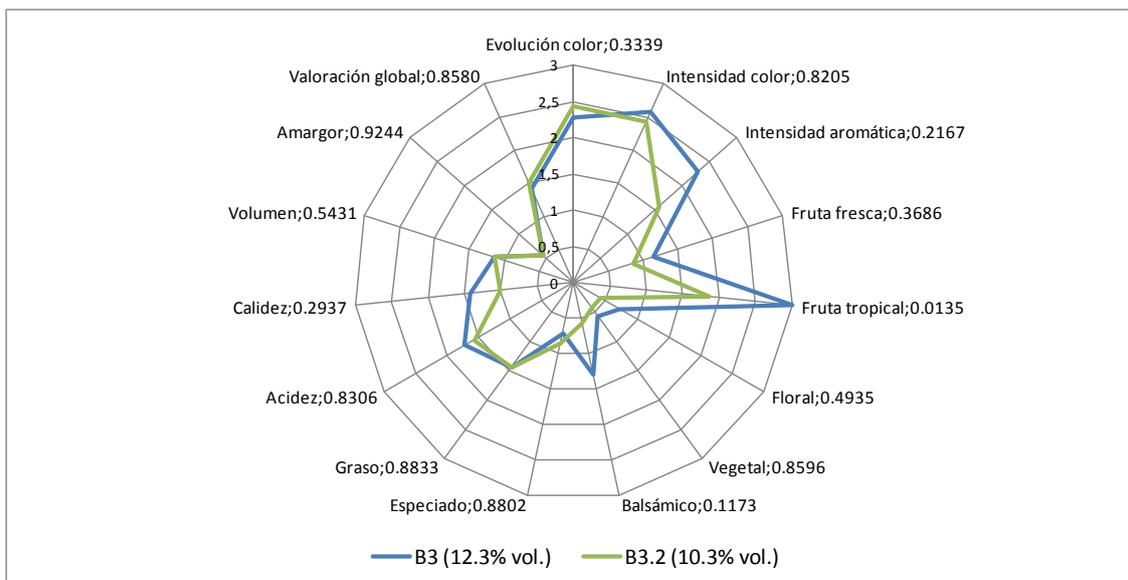


Figura 3.23. Análisis sensorial de los vinos B3 y B3.2, junto con el valor obtenido de Probabilidad de error (p) para cada atributo.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Figura 3.23, el atributo aromático fruta tropical difiere significativamente ($p < 0.05$) entre los vinos B3 y B3.2.

Este hecho se podría atribuir a la disminución en la concentración de compuestos aromáticos que recuerdan a fruta como el hexanoato de etilo y octanoato de etilo (Cacho *et al.* 2006) durante el tratamiento de PE. Para estos compuestos, tal y como se puede observar en la Tabla 3.25, se producen pérdidas aromáticas del 48 y 71%, siendo significativas ($p < 0.05$) desde un punto de vista organoléptico. Para la resta de atributos del vino, no se obtienen diferencias significativas en un 95% de confianza entre los vinos B3 y B3.2.

Por otro lado, si se reduce el intervalo de confianza en un 75%, aparecen como significativos ($p < 0.25$) atributos como balsámico e intensidad aromática, con valores de probabilidad de error (p) de 0.1173 y 0.2167, respectivamente. La reducción de la intensidad aromática en el vino B3.2, puede atribuirse a las pérdidas aromáticas de hexanoato de etilo y octanoato de etilo, comentadas anteriormente. Por otro lado, la disminución del atributo balsámico en el vino B3.2 se atribuye a la reducción de la concentración de etanol (Goldner *et al.* 2009). A pesar de estas diferencias, en la valoración global de los vinos no se han obtenido diferencias significativas ($p < 0.05$).

En la Figura 3.24 se presenta el análisis sensorial del Vino T5 (15.5% vol. en etanol) junto a su desalcoholizado el Vino T5.2 (13.5% vol.). Teniendo en cuenta estos resultados, se puede

observar que no existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en ningún atributo de los vinos analizados. Al reducir el nivel de significación en un 75%, aparece como significativo el atributo Fruta roja, siendo mayor para el caso del vino desalcoholizado T5.2. A pesar de producirse pérdidas aromáticas en el experimento de PE (Tabla 3.25) en los compuestos hexanoato de etilo y octanoato de etilo (35% y 47%), los catadores han percibido un mayor atributo a fruta roja en el vino desalcoholizado T5.2. Este hecho se atribuye a que el etanol afecta la volatilidad de los compuestos aromáticos debido a su influencia en los coeficientes de reparto (Escudero et al. 2007 y Goldner et al. 2009). Para el resto de atributos, no se obtienen diferencias significativas ($p < 0.25$), con una valoración global prácticamente similar para los dos vinos.

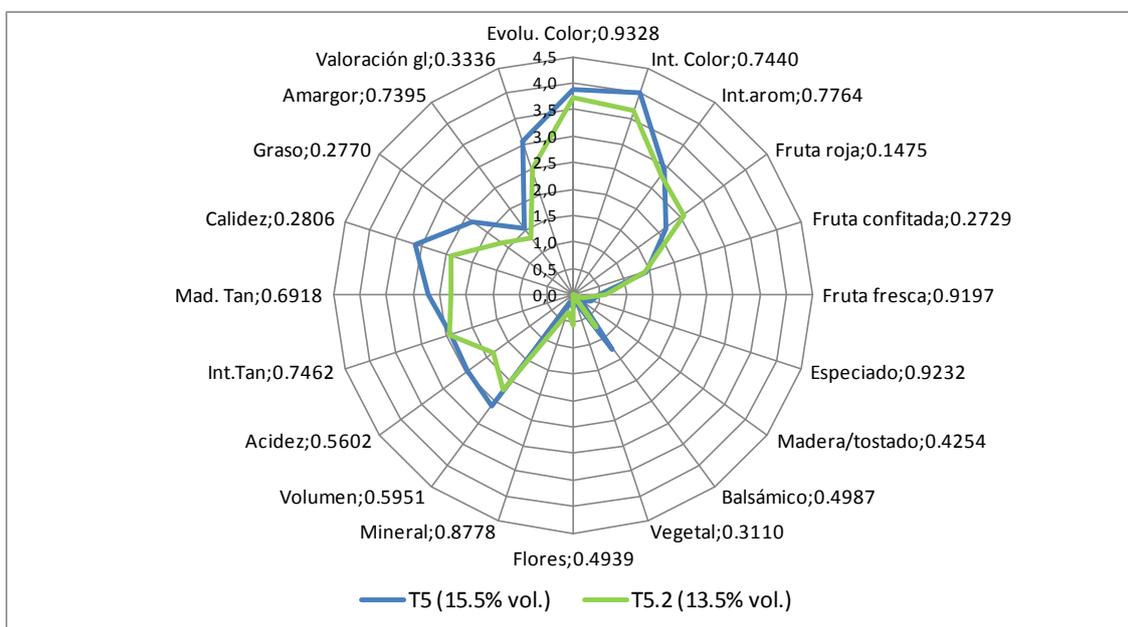


Figura 3.24. Análisis sensorial de los vinos T5 y T5.2, junto con el valor obtenido de Probabilidad de error (p) para cada atributo.

En la Figura 3.25, se presenta el análisis sensorial de los vinos obtenidos mediante PE a partir del vino T3, de un contenido en etanol del 14.5% vol. Los desalcoholizados obtenidos, siguen dos estrategias de proceso distintas. Por un lado, el vino T3.2D, de graduación alcohólica 12.5% vol., se ha obtenido mediante una desalcoholización directa del vino T3. Y por otro lado, el vino T3.2M, de graduación alcohólica 12.5% vol., se ha obtenido realizando una estrategia de desalcoholización y mezcla.

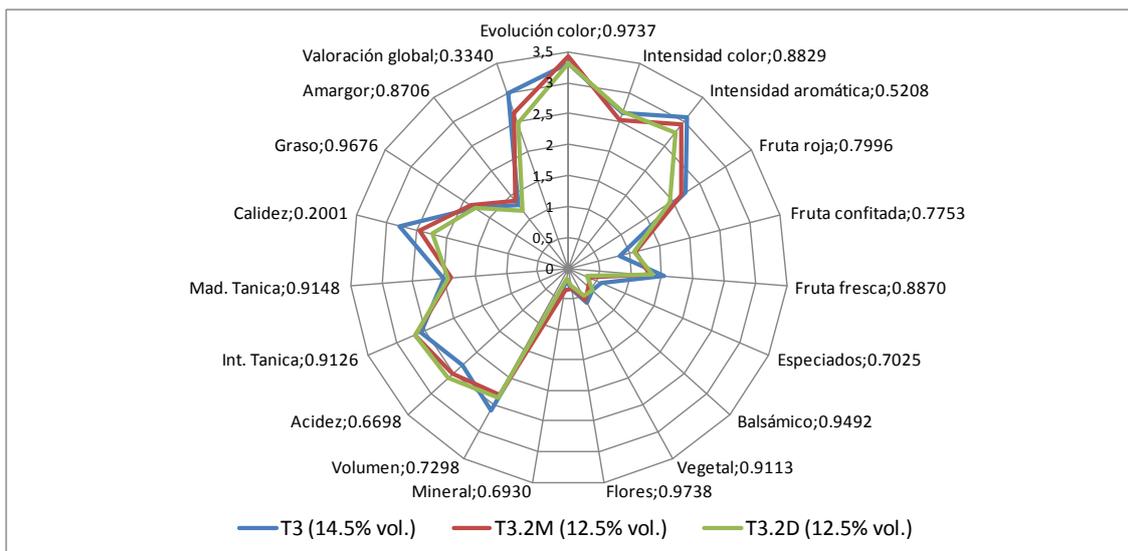


Figura 3.25. Análisis sensorial del Vino T3 con sus respectivos desalcoholizados, Vino T3.2D y Vino T3.2M, junto con el valor obtenido de Probabilidad de error (p) para cada atributo.

Los atributos analizados para los vinos T3, T3.2D y T3.2M son los siguientes: evolución color, intensidad color, intensidad aromática, fruta roja, fruta confitada, fruta fresca, especiados, balsámico, vegetal, flores, mineral, volumen, acidez, intensidad tánica, madurez tánica, calidez, graso, amargor y valoración global.

De los resultados obtenidos en la Figura 3.25, se obtiene que no existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los vinos T3, T3.2D y T3.2M en ningún atributo del vino. Sin embargo, al reducir el intervalo de confianza en un 75%, aparece como significativo ($p < 0.25$) el atributo calidez, siendo mayor para el vino T3, y menor para sus desalcoholizados T3.2D y T3.2M. El aumento del atributo calidez se atribuye a la mayor concentración de etanol para el vino T3. Para la resta de atributos no aparecen diferencias significativas ($p < 0.25$) y los tres vinos tienen un perfil aromático muy similar.

A pesar de ello, en la Figura 3.25, puede observarse que la estrategia de desalcoholización y mezcla (Vino T3.2M) es ligeramente superior en fruta roja e intensidad aromática respecto a la estrategia de desalcoholización directa (T3.2D). Estas diferencias pueden atribuirse a la menor pérdida aromática producida en la estrategia de desalcoholización y mezcla en los experimentos de PE (Tabla 3.25). Concretamente, las pérdidas aromáticas en una desalcoholización por mezcla son: hexanoato de etilo, 16%, y octanoato de etilo, 10%, mientras que para una desalcoholización directa son: hexanoato de etilo, 31%, y octanoato de

etilo, 22%. No obstante, no se obtienen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre estrategias de proceso desde un punto de vista organoléptico.

A la vista de estos resultados se puede decir que para condiciones de operación de PE no adecuadas, las elevadas pérdidas aromáticas (véase el vino B3 Tabla 3.25) dan lugar a vinos con bajas propiedades organolépticas, mientras que si las pérdidas de los aromas más influyentes en el impacto aromático se controlan mediante adecuadas condiciones de operación de PE, las pérdidas aromáticas (por debajo del 40% para el hexanoato de etilo y del 50% en el octanoato de etilo) son organolépticamente asumibles. Finalmente, se comparan los resultados de los análisis sensoriales mediante los vinos B3, T3, T5 y sus respectivos desalcoholizados, con resultados encontrados en la literatura.

Lisanti et al. 2014 señalan un descenso significativo ($p < 0.05$) en uno de los atributos característicos del vino tinto, el atributo Fruta roja. En este caso, se realizó una desalcoholización de un 2% vol. a través de PE. El mismo efecto se observó en vinos desalcoholizados mediante ósmosis inversa (*Meillon et al. 2009, 2010*). Para los vinos tintos evaluados, T3 y T5, no se obtienen diferencias significativas ($p < 0.05$) al reducir el contenido en etanol mediante PE, en atributos aromáticos característicos en los vinos tintos como fruta fresca, fruta roja y fruta confitada. Este hecho se puede atribuir a las condiciones de operación utilizadas y a las características analíticas de los vinos empleados como alimentación.

En el trabajo de *Gambutti et al. 2007* la reducción del etanol mediante PE condujo a la aparición de defectos en los vinos desalcoholizados, como la oxidación, atribuyendo este hecho a la pérdida de aromas a fruta que enmascaraban estos defectos. *Fischer 1995* utilizando otras técnicas de desalcoholización, como la destilación al vacío y la ósmosis inversa, observó que al reducir la concentración de etanol aumentaron los defectos a reducción. Sin embargo, para los vinos B3, T3, T5 y sus respectivos desalcoholizados, el Panel de cata no ha encontrado defectos en los vinos como: reducción, oxidación, animal, jabón, acético, mohoso y terroso

En cuanto a aspectos gustativos, son varios los autores que destacan que uno de los efectos de la desalcoholización de vinos es el aumento de la acidez (*Lisanti et al. 2013, Fischer and Noble 1994, Martin and Pangborn, 1970*) y del amargor (astringencia) en boca (*Lisanti et al. 2013, Fontoin et al. 2008, Vidal et al. 2004, Gawel et al. 1998*). Este hecho se produce por un desequilibrio entre los distintos componentes del vino.

En el caso de la elaboración de vinos blancos, el objetivo enológico es encontrar un equilibrio entre el alcohol producido mediante la fermentación y la acidez del vino. Por otro lado, en la

elaboración de vinos tintos, se añade el efecto del amargor producido por los taninos, tanto los procedentes de la uva como de la madera (Peynaud 1996).

Para estos últimos vinos, el equilibrio buscado, desde un punto de vista enológico, se produce entre el alcohol y la acidez conjuntamente con el amargor. En el caso de los vinos tintos, al reducir la concentración de etanol aumentan las interacciones entre las proteínas de la saliva y los taninos, produciendo más astringencia y amargor (Rinaldi et al. 2011, Gambuti et al. 2011).

Este aumento del amargor y la astringencia se ha observado en la ósmosis inversa (Meillon et al. 2009, 2010) al reducir 1.5% vol. de etanol un vino tinto de la variedad Merlot y 2% vol. de etanol un vino de la variedad Syrah. En los análisis sensoriales presentados en las Figuras 3.23, 3.24 y 3.25, el amargor es igual para todos los vinos, tanto los desalcoholizados como los vinos sin desalcoholizar, y en el atributo acidez se han encontrado ligeras diferencias en los vinos T3 y T5, y sus respectivos desalcoholizados. No obstante, estas diferencias no son significativas ($p < 0.05$). Por lo tanto, asumiendo un grado de desalcoholización del 2% vol., no se produce un aumento de la acidez ni el amargor al reducir el grado alcohólico de los vinos B3, T3 y T5 mediante PE.

A partir de las sesiones de análisis sensorial con los vinos B3, T3, T5 y sus respectivos desalcoholizados, y los resultados encontrados en la literatura se obtienen las siguientes conclusiones:

- En la desalcoholización de vinos blancos, como el vino B3, empleando condiciones no adecuadas de desalcoholización, las pérdidas aromáticas producidas en el tratamiento de PE son significativas ($p < 0.05$) desde un punto de vista organoléptico reduciendo un atributo de calidad en vinos blancos como la fruta tropical.
- En la desalcoholización de vinos tintos de elevado grado alcohólico, como el vino T5, la PE tiene un impacto positivo sobre las características organolépticas de los vinos. A pesar de producirse pérdidas aromáticas en el vino, la reducción del grado alcohólico, permite percibir con mayor intensidad un atributo de calidad en vinos tintos como la fruta roja.
- Del análisis organoléptico de las estrategias de proceso para la desalcoholización de un vino tinto de una graduación alcohólica media-alta, no se han obtenido diferencias significativas ($p < 0.05$), sin embargo, el atributo fruta roja es mayor para una estrategia

de proceso de desalcoholización y mezcla. Por lo tanto, esta estrategia puede suponer una forma de minimizar la pérdida aromática.

- El grado de desalcoholización objetivo mediante PE del 2% vol. tanto para vinos blancos como tintos, no conlleva un desequilibrio entre los distintos componentes del vino (cuerpo, acidez, taninos) ni la aparición de defectos en los vinos.
- La tecnología de PE es viable desde un punto de vista organoléptico para la disminución de un 2% vol. de etanol empleando las mejores condiciones de operación obtenidas mediante el modelo matemático descrito.

A modo de resumen, en el Capítulo 3 se ha desarrollado un modelo matemático que permite analizar de forma teórica el proceso de reducción alcohólica del vino mediante la tecnología de PE. Para la utilización de este modelo, se han determinado experimentalmente parámetros característicos como los coeficientes de reparto y los coeficientes de transferencia de materia. A partir de aquí, se ha analizado la influencia de las variables de operación en el proceso de separación mediante simulación. Como resultado, se han obtenido un conjunto de variables que dado un grado de desalcoholización objetivo permiten reducir la pérdida de compuestos aromáticos del vino.

A continuación, mediante experimentos de PE se ha validado el modelo matemático desarrollado. En cuanto a la validación experimental del modelo, se ha obtenido un buen ajuste para todos los compuestos, excepto para el hexanoato y octanoato de etilo, para los que se ha determinado que se produce un fenómeno inicial de adsorción en la membrana hidrofóbica que ha mejorado significativamente el ajuste del modelo matemático. La evaluación experimental de diferentes estrategias de procesado ha demostrado que a pesar de obtenerse diferencias significativas en pérdida aromática entre ambas estrategias (PE directa y PE en exceso y mezclado con vino sin tratar), no se han producido cambios en la calidad organoléptica del vino.

Finalmente, se ha realizado un experimento de PE en un vino tinto de una concentración elevada de etanol (15.5% vol.). Se han utilizado las mejores condiciones de operación obtenidas a través del modelo matemático y se han obtenido unas pérdidas aromáticas entre 30-50%. A pesar de estas pérdidas, empleando un grado de desalcoholización del 2% vol., los catadores han percibido con mayor intensidad atributos de calidad olfativos en los vinos tintos, además, no se ha producido un desequilibrio entre los distintos componentes del vino (acidez,

taninos, calidez). Por lo tanto, se considera la tecnología de PE como una técnica viable a nivel sensorial.

3.5 REFERENCIAS

Alves, V.D.; Coelho, I.M.; Effect of membrane characteristics on mass and heat transfer in the osmotic evaporation process. *J. Membr. Sci.*, 2004, 228, 159.

Amoore, J.E.; Buttery, R.G.; Partition coefficients and comparative olfactometry. *Chem. Sens. Flavor*, 1978, 3, 57-71.

Athes, V.; Peña, M.; Bernard, C.; Perez, R.; Souchon, I.; Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 2021.

Barceló, A. López, F. Wine dealcoholization by osmotic distillation treatment: Influence of stripping water pH. MSc by Research in Chemical and Process Engineering. Trabajo fin de máster. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, 2012.

Barceló, A., Puxeu, M., Roselló, J., de Lamo, S., Diban, N., Ortiz, I. Estudio de estrategias de desalcoholización. *Tecnifood. Revista de tecnología alimentaria*, 2013.

Barceló, A., Puxeu, M., Roselló, J., Diban, N., Ortiz, I. Viabilidad de la desalcoholización parcial de vinos mediante contactores de membrana: efecto sobre las propiedades sensoriales del vino. Congreso de Enología Gienol, Madrid, 2013.

Barceló, A., Puxeu, M., Roselló, J., Diban, N., Ortiz, I. Effect of the partial wine dealcoholization by membrane contactors on its sensory and chemical characteristics. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Universidad de Cantabria, 2013.

Baudot, A.; Flourey, J.; Smorenburg, H.E.; Liquid-liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor. *J. AIChE.*, 2001, 47, 1780.

Bohnenstengel, F.; Soltani, N.; Baltus, W.; Headspace analysis with large sample volumes. Influence of sample device volume, analyte concentration and sample matrix. *J. Chromatogr.*, 1993, 655, 249-255.

Bylaite, E.; Ilgunaitė, Z.; Meyer, A.S.; Nissen, A.; Influence of lambda-carrageenan on the release of systematic series of volatile flavor compounds from viscous food model systems. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 3542-3549.

Cacho, J. La percepción de notas aromáticas del vino y el efecto de ciertas moléculas volátiles. *ACE Revista Enología*, 2006. http://www.acenologia.com/ciencia74_2.htm

Diban, N.; Athes, V.; Magali, B.; Souchon, I.; Ethanol and aroma compounds transfer study for a partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *J. Membrane Sci.*, 2008, 311, 136-146.

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urriaga, A.; Ortiz, I. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urriaga, A.; Ortiz, I. Minimization of aroma compound losses during partial dealcoholization of wine using membrane contactors. 9th European Congress of Chemical Engineering / 2nd European Congress of Applied Biotechnology, 2013

Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 55, 4501- 4510.

Fedrizzi, B.; Nicolis, E.; Camin, F.; Bocca, E.; Carbognin, C.; Scholz, M.; Barbieri, P.; Finato, F.; Ferrarini, R. Stable isotope ratios and aroma profile changes induced due to innovative wine dealcoholisation approaches. *Food and Bioprocess Technol.*, 2013, DOI 10.1007/s11947- 013-1068- x.

Fischer, U. Mass balance of aroma compounds during the dealcoholization of wine: correlation of chemical and sensory data. PhD Thesis, Universität Hannover, Hannover, Germany, 1995.

Fischer, U.; Noble A.C. The effect of ethanol, catechin, concentration, and pH on sourness and bitterness of wine. *Am. J. Enol. Viticult.*, 1994, 45(1), 6- 10.

Fuller, E.N.; Schettler, P.D.; Giddings, G.C.; *Ind. Eng. Chem.*, 1966, 58, 5, 19.

Fontoin, H.; Saucier, C.; Teissedre, P.L.; Glories, Y. Effect of pH, ethanol, and acidity on astringency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution. *Food Quality and Preference*, 2008, 19, 286-291.

Gambutì, A.; Genovese, A.; Lamorte, S.; Capuano, R.; Lisanti, MT.; Piombino, P.; Moio, L. Study of the influence of the degree of grape ripening on aroma characteristics of Aglianico wines by instrumental and sensory analysis. *Acta Horticulturae (ISHS)*, 2007, 754, 533- 540.

Gambutì, A.; Rinaldi, A.; Lisanti, MT.; Pessina, R.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: influence on colour, phenolic compounds and saliva precipitation index. *Eur. Food Res. Technol.*, 2011, 233(4), 647- 655.

Gawel, R. Red wine astringency: a review. *Aust. J. Grape Wine R.*, 1998, 4, 74– 95.

Goldner, M.C.; Zamora, M.C.; Di Leo Lira, P.; Gianninoto, H.; Bandoni, A. Effect of ethanol level in the perception of aroma attributes and the detection of volatile compounds in red wine. *J. Sens. Stud.*, 2009, 24, 243- 257.

Guitard, R.; Puigdemont, A.; Arboix, A.; Rapid headspace gas chromatographic method for the determination of liquid/gas partition coefficients. *J. Chromatogr.*, 1989, 491, 271-280.

ISO 8586:2012 Sensory analysis - General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors

Jouenne, E.; Crouzet, J.; Effect of pH on retention of aroma compounds by β -lactoglobulin. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48, 1273-1277.

Jouquand, C.; Ducruet, V.; Giampaoli, P.; Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method. *Food Chem.*, 2004, 85, 467-474.

Le Berre, E.; Atanasova, B.; Langlois, D.; Etiévant, P.; Thomas-Danguin, T.; Impact of ethanol on the perception of wine odorant mixtures. *Food Qual. Prefer.*, 2007, 18, 901-908.

Lévêque, M.A.; Les Lois de la Transmission de Chaleur par Convection. *Ann. Mines* 1928, 13, 201.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Genoveses, A.; Piombino, P.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technol.*, 2013, 6 (9), 2289–2305.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Moio, L.; Partial dealcoholisation of red wines, sensory and composition quality. Alcohol level reduction in Wine. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

Margallo, M.; Aldaco, R.; Barceló, A.; Diban, N.; Ortiz, I.; Irabien, A.; Life cycle assessment of technologies for partial dealcoholisation of wines. *SPC*, 2015, 29-39.

Martin, S.; Pangborn, R.M. Taste interaction of ethyl alcohol with sweet, salty, sour and bitter compounds. *J. Sci. Food Agr.*, 1970, 21, 653- 655.

Meillon, S.; Dugas, V.; Urbano, C.; Schlich, P. Preference and acceptability of partially dealcoholized white and red wines by consumers and professionals. *Am. J. Enol. Vitic.*, 2010, 61 (1), 42–52.

Meillon, S.; Urbano, C.; Schlich, P. Contribution of the Temporal Dominance of Sensation (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially dealcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 2009, 20, 490- 499.

Nurgel, C.; Pickering, G. Contribution of glycerol, ethanol and sugar to the perception of viscosity and density elicited by model white wines. *J. Texture Studies*, 2005, 36, 303-323.

Peynaud, E. *Enología práctica. Conocimiento y elaboración del vino*. Ediciones Mundi Prensa. 3ª Edición. 1996

Perry R.H., 2001. *Chemical Engineer's Handbook*. McGraw Hill, New York.

Pickering, G.J.; Heatherbell, D.A.; Vanhanen, L.P.; Barnes, M.F. The effect of ethanol concentration on the temporal perception of viscosity and density in white wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1998, 3:306– 318.

Rinaldi, A.; Gambuti, A.; Moio, L. Precipitation of salivary proteins after the interaction with wine: the effect of ethanol, pH, fructose and mannoproteins. *J. Food Sci.*, 2011, 77, 485- 490.

Robinson, A.L.; Ebeler, S.; Heymann, H.; Boss, P.K.; Solomon, P.S.; Trengove, R.D. Interactions between wine volatile compounds and grape and wine matrix components influence a roma compound headspace partitioning. *J. Agr. Food Chem.*, 2009, 57, 10313- 10322.

Ruth, S.M; Villeneuve, E.; Influence of β -lactoglobulin, pH and the presence of other aroma compounds on the air/liquid partition coefficients of 20 aroma compounds varying in functional group and chain length. *Food Chem.*, 2002, 79, 157-164.

Savary, G.; Guichard, E.; Doublier, J.L.; Cayot, N.; Mixture of aroma compounds: Determination of partition coefficients in a complex semi-solid matrices. *Food Res. Int.*, 2006, 39, 372-379.

Snider, J.R.; Dawson, G.A.; Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *J. Geophys. Res.*, 1985, 3797.

Thanedgunbaworn, R.; Jiratanano, R.; Nguyen, M.H. Mass and heat transfer analysis in fructose concentration by osmotic distillation process using hollow fiber module. *J. Food Eng.* 2007, 78, 126

Varavuth, S.; Jiratananon, R.; Atchariyawut, S.; Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process. *Sep. Purif. Technol.*, 2009, 66, 313-321.

Vidal, S.; Courcoux, P.; Francis, L.; Kwiatkowski, M.; Gawel, R.; Williams, P.; Waters, E; Cheynier, V. Use of an experimental design approach for evaluation of key wine components on mouth- feel perception. *Food Quality and Preference*, 2004, 15, 209217.

Whiton, R.S.; Zoeklein, B.W. Optimization of headspace solid- phase microextraction for analysis of wine aroma compounds. *Am. J. Enol. Vitic.* 2000, 61(1), 53- 60.

Wilke, C.R.; Chang, P.; Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *J. AIChE.*, 1955, 1, 264-270.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL

4. ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA Y VALIDACIÓN INDUSTRIAL

4.1 ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA

La demanda de vinos de graduación alcohólica ajustada (11-13.5% vol.) se ha incrementado en los últimos años. Datos de la compañía *Wine Intelligence*, en el año 2014, señalaron que un 69% de los consumidores se decantó por vinos de un contenido en etanol comprendido entre 11-13.5º alcohólicos.

La Regulación Europea (*UE N 606/2009*) no ha sido inmune a esta nueva situación, y en el año 2009, estableció el límite máximo de reducción de etanol en vino mediante técnicas de desalcoholización parcial en un 2% vol. Recientemente, este límite ha sido modificado a un 20% vol. del contenido inicial de etanol en el vino, permitiendo aumentar el nivel de desalcoholización (*OIV, 2013*). La concentración mínima de etanol en el vino final debe ser superior al 8.5% vol.

Teniendo en cuenta este escenario, en los últimos años, se han desarrollado distintas técnicas para la producción de vinos con un contenido en etanol ajustado, como la destilación al vacío, la columna de conos rotatorios (SCC), tecnologías de membranas como la nanofiltración (NF) o la ósmosis inversa (RO), adsorción en zeolitas y/o extracción con líquidos supercríticos (*Gomez-Plaza et al. 1999, Belisario-Sánchez et al. 2012, García-Martín et al. 2010, Catarino and Mendes 2011, Bogianchini et al. 2011*). De todas estas tecnologías, la SCC y RO son las técnicas más utilizadas a nivel industrial. No obstante, uno de los inconvenientes de estas tecnologías es su elevado consumo energético debido a las condiciones de operación (*Margallo et al. 2015*).

En este sentido, se ha presentado la tecnología de pertracción evaporativa (PE) como una innovadora técnica de desalcoholización parcial de vinos que reduce el consumo energético (*Liguori et al. 2103, Diban et al. 2013*). Por lo tanto, un análisis del ciclo de vida es útil para evaluar el impacto medioambiental de cada una de estas tecnologías.

El análisis del ciclo de vida (ACV) es una herramienta de diseño que investiga y evalúa los impactos ambientales de un producto o servicio durante todas sus etapas de existencia: extracción, producción, distribución, uso, reutilización, reciclaje, valorización y eliminación de residuos. Esto permite la evaluación del impacto medioambiental del producto y/o proceso a lo largo de todo su ciclo de vida mediante la cuantificación de las siguientes variables (*Margallo et al. 2015*):

- Sostenibilidad de los recursos naturales (NRS).
- Sostenibilidad de las emisiones medioambientales (EBS).

El ACV se ha convertido en un mecanismo efectivo de estudio del impacto medioambiental en el sector agroalimentario, concretamente en el sector enológico (Vázquez-Rowe *et al.* 2012), basado en las normas internacionales ISO 14040 e ISO 14044. De acuerdo a estas normas, un análisis del ciclo de vida consta de 4 fases:

- a) Definición del objetivo y el alcance.
- b) Inventario del ciclo de vida.
- c) Evaluación del impacto del ciclo de vida
- d) Interpretación de los resultados

4.1.1 DEFINICIÓN DEL OBJETIVO Y EL ALCANCE

El objetivo es cuantificar los beneficios e inconvenientes medioambientales de las principales técnicas de desalcoholización: SCC, RO y PE. Para ello, se selecciona como unidad funcional del sistema (UF) el contenido de vino desalcoholizado producido a través de cada tecnología. Se escoge esta unidad funcional debido a que es la unidad del sistema que enlaza tanto las entradas (recursos naturales) como las salidas (emisiones medioambientales) (Vázquez-Rowe *et al.* 2012). Concretamente, la UF son 1000 litros de vino desalcoholizado con un contenido en etanol del 13.26% vol.

El ACV se basa en el análisis de recursos utilizados por la UF y el impacto medioambiental de sus emisiones. El alcance del ACV se presenta en la Figura 4.1.

El alcance se divide en dos etapas:

- *Cradle to gate o cuna a la puerta del proceso:* en esta etapa se incluyen las emisiones medioambientales generadas por la transformación de los recursos naturales primarios en recursos finales. Como recursos naturales primarios se encuentran energía, materiales y agua, mientras que, como recursos finales se encuentran la electricidad y el agua. El proceso de elaboración del vino que se utiliza en los tratamientos de desalcoholización, no se ha tenido en cuenta, debido a que es el mismo para las tres técnicas estudiadas.
- *Gate to gate o de la puerta a la puerta del proceso:* en esta etapa se tienen en cuenta las emisiones medioambientales generadas por la transformación de los recursos

finales en productos, procesos y/o servicios. Por lo tanto, esta etapa se refiere al proceso de desalcoholización de vino. Concretamente, las emisiones producidas por los flujos de entrada en el sistema (vino, agua y energía) y las emisiones en el aire y agua de los flujos de salida (corriente de agua y etanol). En el caso de la tecnología SCC, el flujo de salida del sistema es más rico en etanol, en comparación con PE, y por lo tanto, puede ser sujeto de un proceso de revalorización tanto energética como material.

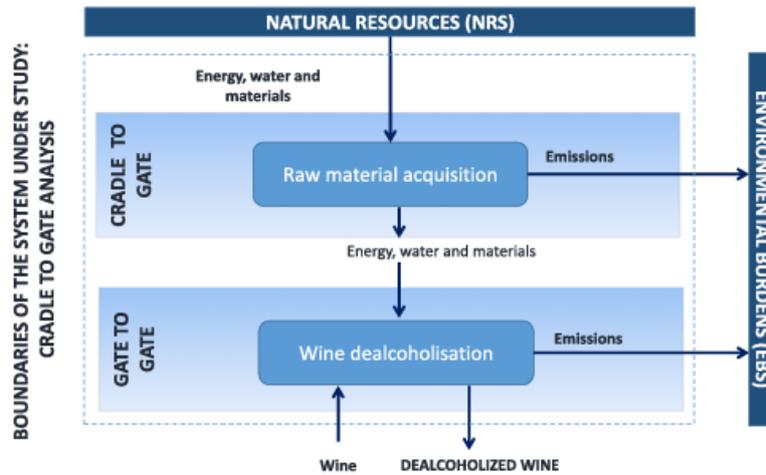


Figura 4.1. Alcance del análisis del ciclo de vida para la desalcoholización de vino (Margallo et al. 2015).

Las tecnologías de desalcoholización se han estudiado en los siguientes escenarios:

- *Escenario 1: PE (Sc. 1).* PE es una técnica de membrana con un requerimiento energético menor que SCC y RO, debido a sus condiciones de operación: temperatura ambiente y presión atmosférica. Se ha utilizado el equipo de PE suministrado por INOXPA (Gerona) y presentado en el Apartado 2.2.1, trabajando bajo las condiciones evaluadas en el presente trabajo: temperatura, 15°C, caudal corrientes, 400 L/h, pH extractante, 3.00 y relación volúmenes fase alimentación / fase extractante de 2/1. En la Figura 4.2, se presenta un esquema general de la tecnología de PE.

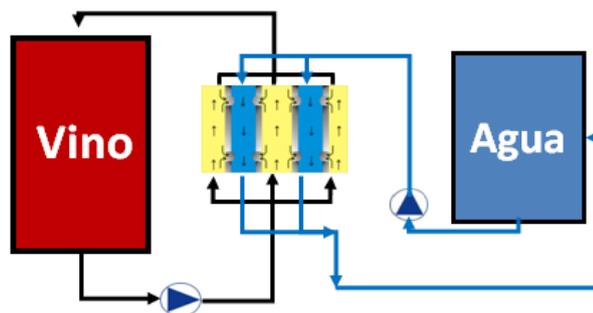


Figura 4.2. Esquema general de la tecnología de PE.

- *Escenario 2: RO (Sc. 2):* RO es la técnica de membrana más ampliamente utilizada en la industria enológica, tanto para la desalcoholización de vino como para la reducción del azúcar en mostos de uva. En la Figura 4.3, se muestra un esquema de esta tecnología.

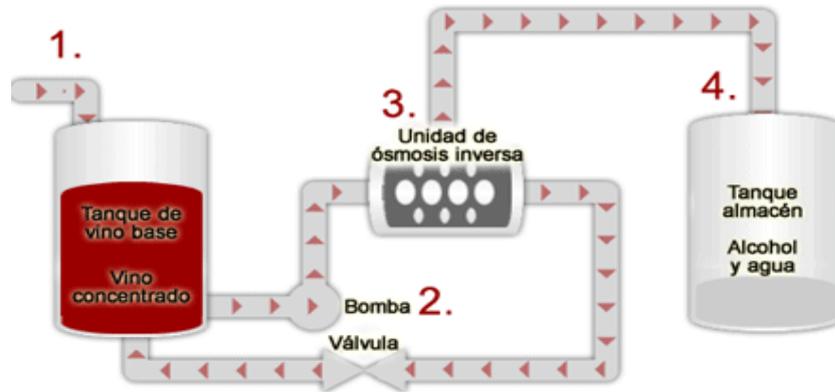


Figura 4.3. Esquema general de la tecnología de RO.

Mediante esta tecnología, se obtienen dos corrientes del vino original: un permeado que contiene agua y etanol, y un retenido que contiene el vino desalcoholizado. Los principales inconvenientes de esta tecnología son los siguientes: permeabilidad, tanto de agua como de etanol, y alto consumo energético debido a las altas presiones de trabajo (60-80 bar). Debido a la pérdida de agua en la fase vino durante el proceso, es necesaria la adición de agua a la fase retenida tras la etapa de filtración. En este sentido, la legislación solamente admite añadir agua al vino en el caso que el agua provenga del mismo vino (*García-Martín et al. 2010*). Para ello, se debe separar el agua del permeado (mezcla agua y etanol) mediante un proceso de destilación. La adición de agua no se ha tenido en cuenta en el ACV.

- *Escenario 3: SCC (Sc. 3).* La columna de conos rotatorios tiene numerosas aplicaciones en el sector enológico, como pueden ser la recuperación de aromas, la eliminación de dióxido de azufre en mostos, la reducción parcial y total de etanol en vinos y la producción de mostos concentrados (*Schmidtke et al. 2012*). En la Figura 4.4 se presenta un esquema general de una columna de conos rotatorios.

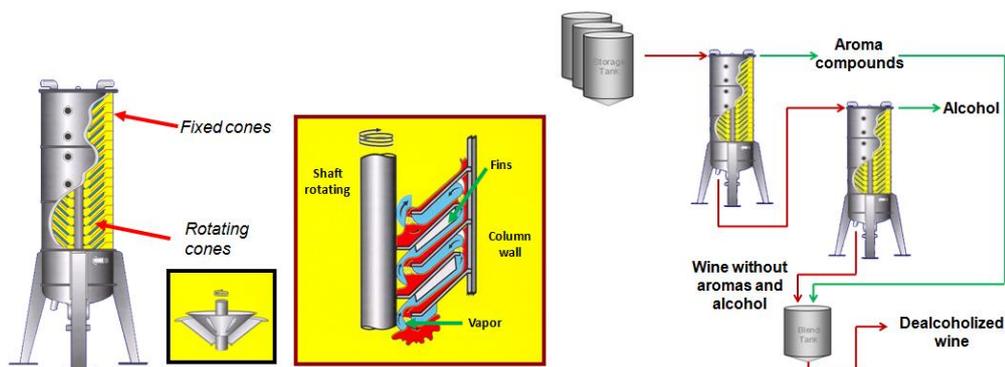


Figura 4.4. Esquema general de la desalcoholización de vino mediante columna de conos rotatorios.

Concretamente, la SCC consiste en dos columnas de conos rotatorios. En una primera etapa, los compuestos aromáticos del vino son extraídos y disueltos en una corriente rica en etanol que representa el 1% vol. del volumen inicial de vino. Las condiciones de operación de esta etapa son las siguientes: condiciones de vacío (0.04 atm) y temperaturas de 26-28°C. A continuación, el vino, sin fracción aromática, se introduce en una nueva columna que permite la separación del etanol a una temperatura de 38°C. Finalmente, la fracción aromática se añade al vino desalcoholizado. Los principales inconvenientes de esta tecnología son los costes de operación, la alta inversión inicial y el elevado consumo energético. Sin embargo, en los *Escenarios 3.1* y *3.2* se realiza una revalorización energética de sus residuos.

Escenarios Sc. 3.1 y Sc. 3.2. En este caso, se revaloriza la corriente de agua rica en etanol producida en la evaporación del etanol del vino en la segunda etapa de separación. Por un lado, esta corriente puede ser sometida a un proceso de destilación para la producción de alcohol vínico (*Escenario 3.2*). El sector enológico utiliza el etanol proveniente del vino (alcohol vínico) para elaborar destilados o para aumentar el contenido de etanol en vinos, como el caso de los vinos de Jerez (proceso de chaptalización). Por otro lado, la corriente de agua rica en etanol, puede ser sometida a un proceso de destilación para concentrar el etanol (96% vol.) y a continuación, quemar el residuo para la obtención de energía (*Escenario 3.1*).

Los diagramas de flujo de los Escenarios estudiados se presentan en la Figura 4.5.

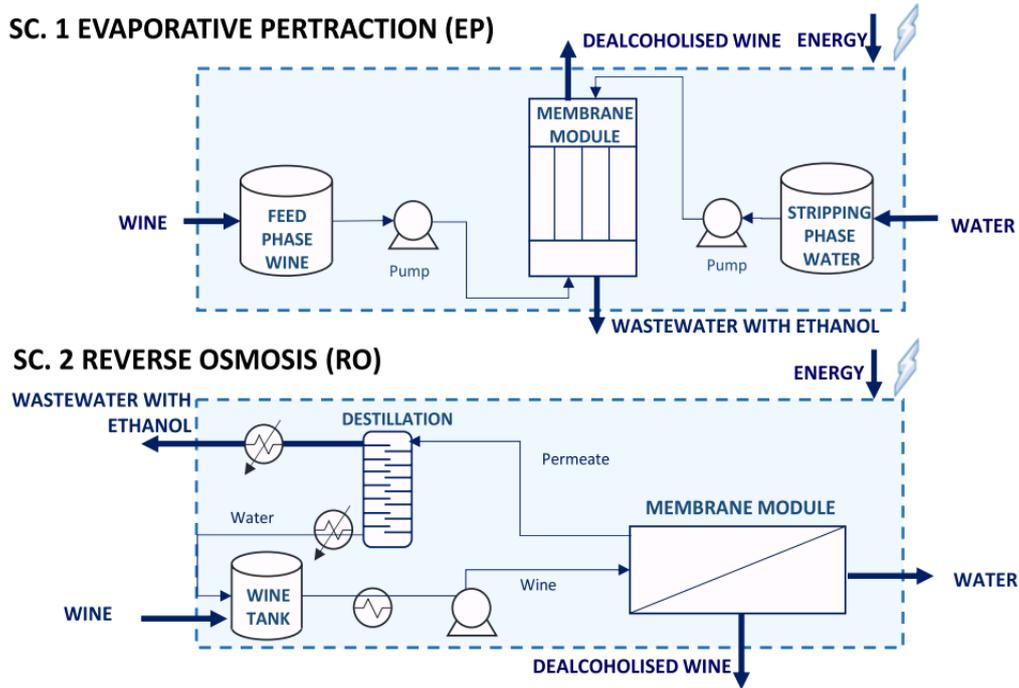


Figura 4.5a. Diagramas de flujos de los Escenarios estudiados en el Análisis del Ciclo de Vida (Margallo et al. 2015)

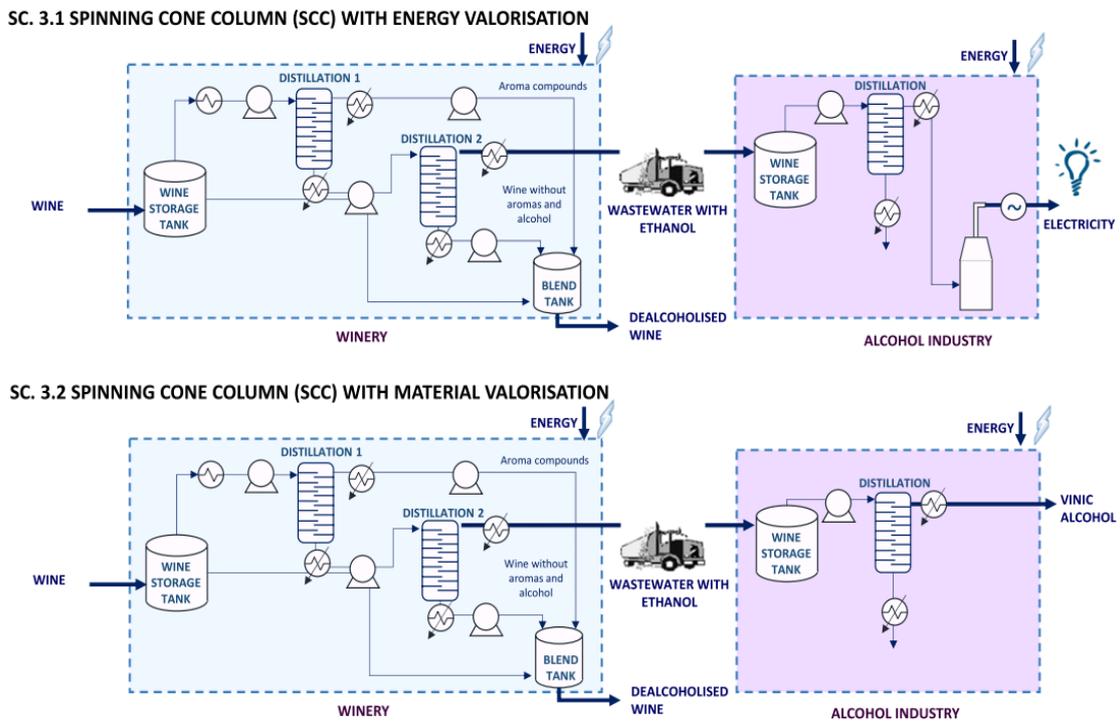


Figura 4.5b. Diagramas de flujos de los Escenarios estudiados en el Análisis del Ciclo de Vida (Margallo et al. 2015)

4.1.2 INVENTARIO DEL CICLO DE VIDA

El objetivo del inventario del ciclo de vida es recopilar y cuantificar los flujos de entrada y salida de la unidad funcional, juntamente con los resultados del proceso durante todo su ciclo de vida. Los datos recopilados provienen de las fuentes de información especificadas en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Adquisición de datos para los Escenarios 1, 2 y 3				
		Fuente de información	Año	Geografía
Escenario 1: PE	Consumo de energía	Datos experimentales	2014	España
	Consumo de materias primas	Datos experimentales	2014	España
	Agua residual	Datos experimentales	2014	España
		Legislación	2009	Europa
Escenario 2: RO	Consumo de energía	AMTA	2014	Estados Unidos
	Consumo de materias primas	Labanda et al. 2009	2009	España
	Agua residual	Legislación	2009	Europa
Escenario 3: SCC	Consumo de energía	ALFA LAVAL	2014	Europa
	Consumo de materias primas	-	-	-
	Agua residual	Legislación	2009	Europa

Los datos de producción de energía y fabricación de los equipos auxiliares son suministrados por el software ELCD-PE GaBi Database (*PE International, 2011*).

En la Tabla 4.2 se presenta el inventario del ciclo de vida, con los flujos de entrada y salida relativos a 1m³ de vino desalcoholizado. Como flujos de entrada aparece el consumo energético de cada tecnología, juntamente con el consumo de vino y agua, esta última en el caso de la técnica de PE. Como flujos de salida, se encuentran el vino desalcoholizado y la corriente de agua con etanol.

Tabla 4.2. Inventario del ciclo de vida para los Escenarios 1, 2 y 3.

		Escenario 1 (PE)	Escenario 2 (RO)	Escenario 3 (SCC)
Entradas	Consumo energía	0.37 MJ/m ³ de vd	3.11 MJ/m ³ de vd (RO) + 25.1 MJ/m ³ vd (destilación)	72.1 MJ/m ³ de vd
	Agua	0.51 m ³ /m ³ de vd	-	-
	Materias primas (Vino (15.26% vol.))	1.02 m ³ /m ³ de vd	1.05 m ³ /m ³ de vd	1.05 m ³ /m ³ de vd
Salidas	Corriente agua con etanol	0.53 m ³ /m ³ de vd (4% vol. etanol)	0.05 m ³ /m ³ de vd (4% vol. etanol)	0.05 m ³ /m ³ de vd (50% vol. etanol)
	Vino desalcoholizado (13.26% vol.)	1 m ³	1 m ³	1 m ³

*vd: vino desalcoholizado

El flujo de salida que corresponde a la corriente de agua con etanol para la columna de conos rotatorios (SCC) tiene una concentración en etanol del 50% vol. Es por ello que esta corriente se puede valorizar mediante un proceso de combustión para la generación de energía. Por otro lado, la valorización energética del mismo flujo de salida para las tecnologías de PE y RO es económicamente inviable debido a su bajo contenido en etanol, alrededor de un 4-12% vol. Cabe destacar que para tratar 1m³ de vino mediante SCC el consumo energético es de 432 MJ/m³. No obstante, teniendo en cuenta que se asume como límite máximo de desalcoholización el 2% vol. de etanol, solamente una fracción del vino es tratada mediante SCC y posteriormente mezclada con la otra fracción sin desalcoholizar. De esta forma se consigue por un lado que el vino desalcoholizado final tenga una concentración en etanol del 13.26% vol., y por otro lado, se reduce el consumo energético global.

4.1.3 EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CICLO DE VIDA

La fase de evaluación del impacto del ciclo de vida de las tecnologías SCC, RO y EP tiene el objetivo de evaluar los impactos de los flujos de entrada y salida de la UF descritos en el inventario del ciclo de vida.

Esta evaluación se realiza siguiendo la normativa ISO 14040 (ISO, 2006a) e ISO 14044 (ISO, 2006b), y contiene los siguientes elementos:

- Selección de categorías de impacto, indicadores de categoría y modelos de caracterización.
- Clasificación: asignación de resultados del inventario del ciclo de vida a las categorías de impacto seleccionadas.
- Caracterización o medición del impacto: cálculo de los resultados de los indicadores de cada categoría.
- Elementos adicionales como: normalización, agrupación, ponderación y análisis de calidad de los datos.

Para la medición del impacto se ha utilizado el software LCA GaBi 4 (*PE International, 2011*).

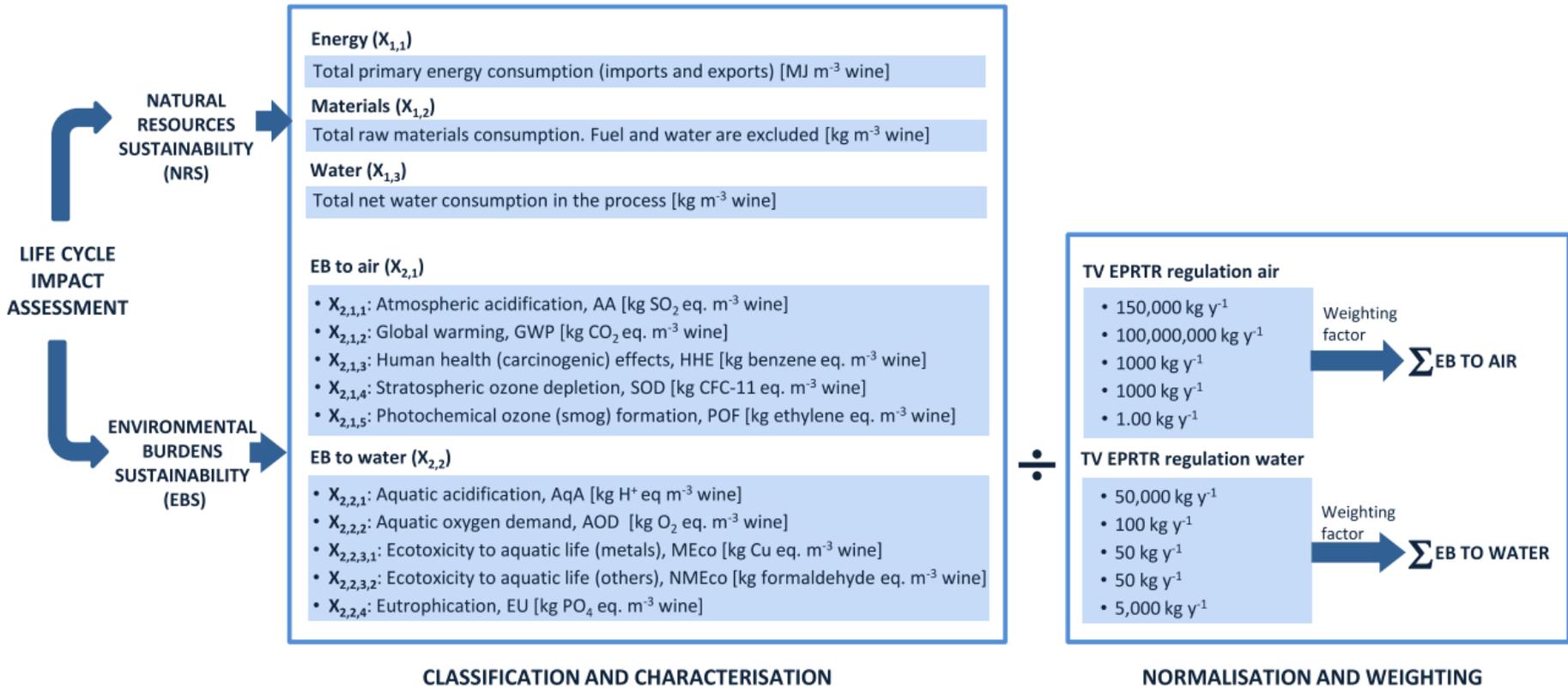


Figura 4.6. Metodología de evaluación del impacto del ciclo de vida.

a) Clasificación y caracterización

Dentro de la categoría de impacto medioambiental, se han seleccionado los siguientes indicadores: NRS y EBS. Estos indicadores han sido utilizados en la comparación desde un punto de vista medioambiental de distintos procesos industriales (*Margallo et al. 2014, Domínguez-Ramos et al. 2014, García et al. 2013*).

El indicador NRS incluye el consumo de recursos finales como energía ($X_{1,1}$), materiales ($X_{1,2}$) y agua ($X_{1,3}$) para la UF considerada, mientras que el indicador EBS viene dado por varios parámetros de sostenibilidad medioambiental determinados por la *Institution of Chemical Engineers (Tallis et al. 2002)* y que tienen en cuenta el impacto de los flujos de entrada (recursos utilizados) y salida (emisiones, efluentes y residuos). En los flujos de salida se incluye todo un conjunto de emisiones medioambientales a la atmósfera y al medio acuático. Estas emisiones se utilizan para cuantificar el impacto medioambiental. Concretamente, los impactos medioambientales se agrupan en 10 variables clasificadas en función del área de emisión: Aire ($X_{2,1}$) y Agua ($X_{2,2}$) (*Margallo et al 2014*), las cuales son las siguientes:

- Emisión en el aire ($X_{2,1}$)
 - Acidificación atmosférica (AA): $X_{2,1,1}$ AA (kg SO₂ eq.)
 - Cambio climático (GWP): $X_{2,1,2}$ GWP (kg CO₂ eq.)
 - Efectos sobre la salud humana (HHE): $X_{2,1,3}$ HHE (kg benzeno eq.)
 - Formación fotoquímica de ozono (POF): $X_{2,1,4}$ POF (kg etileno eq.)
 - Agotamiento ozono estratosférico (SOD): $X_{2,1,5}$ SOD (kg CFC11 eq.)

- Emisión en el agua ($X_{2,2}$)
 - Acidificación acuática (AqA): $X_{2,2,1}$ AqA (kg H⁺ eq.)
 - Demanda química de oxígeno (DQO): $X_{2,2,2}$ AOD (kg O₂ eq.)
 - Ecotoxicidad vida acuática (metales) (MEco): $X_{2,2,3,1}$ MEco (kg formaldehído eq.)
 - Ecotoxicidad vida acuática (otros) (NMEco): $X_{2,2,3,2}$ NMEco (kg Cu eq.)
 - Eutrofización (EU): $X_{2,2,4}$ EU (kg PO₄ eq.)

b) Normalización y ponderación

En esta segunda etapa, los impactos en el aire y agua son normalizados mediante el uso de valores de referencia obtenidos de *European Pollutant Release and Transfer Register E-PRTR (EC, 2006)* dando lugar a variables normalizadas. Estos valores de referencia son una herramienta importante en el proceso de normalización debido a que permiten obtener una referencia de la unidad funcional a nivel Europeo.

Los valores de referencia empleados son los siguientes:

- Emisión sobre el aire ($X_{2,1}$)
 - $X_{2,1,1}$ AA (kg SO₂ eq.): 150.000
 - $X_{2,1,2}$ GWP (kg CO₂ eq.): 100.000.000
 - $X_{2,1,3}$ HHE (kg benzeno eq.): 1.000
 - $X_{2,1,4}$ POF (kg etileno eq.): 1.00
 - $X_{2,1,5}$ SOD (kg CFC11 eq.): 1.000

- Emisión sobre el agua ($X_{2,2}$)
 - $X_{2,2,1}$ AqA (kg H⁺ eq.): 50.000
 - $X_{2,2,2}$ AOD (kg O₂ eq.): 100
 - $X_{2,2,3,1}$ MEco (kg formaldehido eq.): 50
 - $X_{2,2,3,2}$ NMEco (kg Cu eq.): 50
 - $X_{2,2,4}$ EU (kg PO₄ eq.): 5.000

El proceso de normalización, mostrado en la Ecuación 4.1, reduce la complejidad y permite la toma de decisiones desde un punto de vista medioambiental. Para el indicador NRS, no se han encontrado valores de referencia en cuanto al consumo de recursos naturales por técnicas de desalcoholización. Es por ello que para este indicador no se ha incluido un procedimiento de normalización.

$$X_{2,j,k}^* = \frac{X_{2,j,k}}{X_{2,j,k}^{ref}} \quad (4.1)$$

Donde:

- j: 1=aire, 2=agua
- k: impactos medioambientales aire y agua (Figura 4.6).
- $X_{2,j,k}$: son las 10 emisiones medioambientales en aire y agua.
- $X_{2,j,k}^*$: es el valor normalizado de $X_{2,j,k}$.
- $X_{2,j,k}^{ref}$: es necesario el valor de referencia para el proceso de normalización.

Los 10 valores normalizados de emisiones medioambientales al aire y agua se engloban conjuntamente para obtener un solo índice, tal y como se muestra en la Ecuación 4.2.

$$X_{2,j} = \sum_{k=1}^{j=n} X_{2,j,k}^* \quad (4.2)$$

4.1.4 INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

a) Comparación entre las técnicas de membrana PE y RO

Los resultados del ACV se dividen entre consumo de recursos naturales y generación de emisiones medioambientales. En la Figura 4.7 se presenta el consumo de recursos naturales en energía, materiales y agua para las tecnologías de PE y RO. Tal y como se puede observar, el consumo de materiales es prácticamente igual para las dos tecnologías (aunque ligeramente superior para la RO), sin embargo, se obtienen diferencias importantes en cuanto al consumo energético y al consumo de agua.

Por un lado, la tecnología de RO presenta un consumo energético 15 veces mayor que la tecnología de PE y por otro lado, el consumo de agua es 2.5 veces mayor para el caso de la RO. El elevado consumo energético de la tecnología de RO está relacionado con las elevadas presiones de trabajo (60-80 bar). Por lo tanto, la tecnología de PE presenta menor consumo de energía y agua respecto de la tecnología de ósmosis inversa.

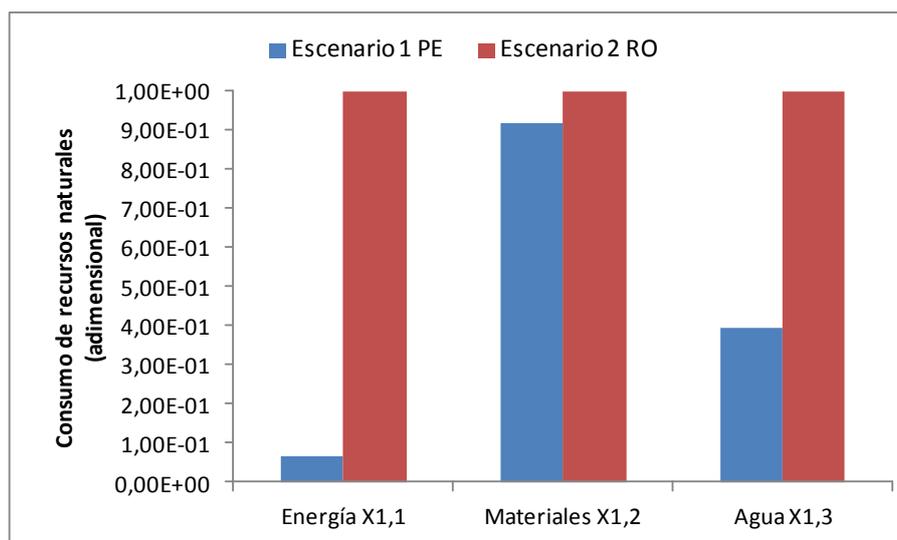


Figura 4.7. Consumo de recursos para el Escenario 1(PE) y el Escenario 2 (RO).

En la Tabla 4.3 se presentan los resultados de las distintas emisiones medioambientales producidas por las tecnologías de PE (Escenario 1) y RO (Escenario 2). Además, el impacto total de cada una de las emisiones se agrupa en dos partes: contribución al consumo de energía y contribución al consumo de agua.

Tabla 4.3. Emisiones medioambientales para las tecnologías de PE (Escenario 1) y RO (Escenario 2)

Emisiones (1:aire, 2:agua)	Impacto total	Escenario 1 PE		Escenario 2 RO	
		Contribución consumo energía (%)	Contribución consumo agua (%)	Impacto total	Contribución consumo energía (%)
X _{2,1,1} AA (kg SO ₂ eq.)	3.81 10 ⁻⁴	24.1	75.9	6.02 10 ⁻³	100
X _{2,1,2} GWP (kg CO ₂ eq.)	2.26 10 ⁻¹	16.1	83.9	2.40	100
X _{2,1,3} HHE (kg benceno eq.)	1.16 10 ⁻⁵	26.3	73.7	1.98 10 ⁻⁴	100
X _{2,1,4} POF (kg etileno eq.)	6.83 10 ⁻⁵	19.1	80.9	8.60 10 ⁻⁴	100
X _{2,1,5} SOD (kg CFC11 eq.)	2.97 10 ⁻¹¹	54.9	45.1	1.05 10 ⁻⁹	100
X _{2,2,2} AOD (kg O ₂ eq.)	4.49 10 ⁻⁷	14.0	86.0	4.18 10 ⁻⁶	100
X _{2,2,1} AqA (kg H ⁺ eq.)	2.11 10 ⁻¹⁰	4.80	95.2	7.24 10 ⁻¹⁰	100
X _{2,2,3,1} MEco (kg formaldehido eq.)	1.82 10 ⁻⁸	5.18	94.8	6.70 10 ⁻⁸	100
X _{2,2,3,2} NMEco (kg Cu eq.)	5.45 10 ⁻⁸	5.23	94.8	2.02 10 ⁻⁷	100
X _{2,2,4} EU (kg PO ₄ eq.)	4.77 10 ⁻⁵	1.42	98.6	6.09 10 ⁻⁵	100

Los impactos más elevados de las distintas emisiones en el Escenario 1 (PE) y 2 (RO), antes del proceso de normalización, fueron dados por las siguientes categorías: Calentamiento global (GW) y acidificación atmosférica (AA). Esto se produce debido a la emisión a la atmósfera de gases efecto invernadero y sustancias ácidas gaseosas. En particular, emisiones de dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano y ácido clorhídrico en la producción y consumo de agua para la PE y emisiones de vapores nitrosos y ácido fluorhídrico en la producción de energía presentes tanto para PE y RO.

Las categorías de emisiones al agua obtenidas presentan menor impacto medioambiental respecto de la categoría de emisiones a la atmósfera para las dos tecnologías estudiadas. El valor más alto corresponde a la categoría de eutrofización (EU) debido a las emisiones de fósforo y la demanda química de oxígeno en agua (DQO).

En cuanto a la tecnología de PE, el consumo de agua presenta la mayor contribución en todas las categorías analizadas, excepto para el agotamiento del ozono estratosférico (SOD), dónde el consumo energético tiene mayor contribución. En este caso, el consumo energético presenta una contribución del 55% del impacto total debido a las elevadas emisiones de CFC, HCFC, 1,1,1-tricloroetano y bromuro de metilo. Para el resto de categorías, el consumo de agua representa un 74-99% de contribución sobre el impacto total. Por lo tanto, a partir de estos resultados se concluye que la tecnología de PE, en cuanto a emisiones medioambientales, tiene un consumo energético bajo, pero un alto consumo de agua.

En cuanto a la tecnología de RO, el consumo energético presenta el 100% de contribución del impacto de todas las categorías de emisiones presentadas en la Tabla 4.3. Esto se debe a que el agua utilizada en esta técnica proviene del propio permeado.

Los impactos medioambientales producidos por las tecnologías de PE y RO han sido normalizados con los valores de referencia de *E-PRTR* presentados anteriormente.

En la Tabla 4.4, se presentan los valores normalizados, junto con la agrupación final para la obtención de la contribución total de las emisiones en el agua y en el aire.

Tabla 4.4. Normalización y agrupación de los impactos medioambientales para las tecnologías de PE y RO					
Categoría	Normalización		Agrupación		Emisión
	Escenario 1: PE	Escenario 2: RO	Escenario 1: PE	Escenario 2: RO	
X _{2,1,1} AA (kg SO ₂ eq.)	2,54E-09	4,01E-08			
X _{2,1,2} GW (kg CO ₂ eq.)	2,26E-09	2,40E-08			
X _{2,1,3} HHE (kg benzeno eq.)	1,16E-08	1,98E-07	8,47E-08	1,12E-06	Aire
X _{2,1,4} POF (kg etileno eq.)	6,83E-08	8,60E-07			
X _{2,1,5} SOD (kg CFC11 eq.)	2,97E-11	1,05E-09			
X _{2,2,1} AOD (kg O ₂ eq.)	8,98E-12	8,36E-11			
X _{2,2,2} AqA (kg H ⁺ eq.)	2,11E-12	7,24E-12			
X _{2,2,3,1} MEco (kg formaldehído eq.)	3,64E-10	1,34E-09	1,10E-08	1,77E-08	Agua
X _{2,2,3,2} NMEco (kg Cu eq.)	1,09E-09	4,04E-09			
X _{2,2,4} EU (kg PO ₄ eq.)	9,54E-09	1,22E-08			

Una vez efectuado el proceso de normalización, las categorías efectos sobre salud humana (HHE) y formación fotoquímica de ozono (POF) tienen el impacto medioambiental más elevado en el aire debido a sus bajos valores de referencia en comparación con las otras categorías. En el caso de las emisiones al agua, no se producen diferencias significativas tras el proceso de normalización debido a que sus valores de referencia son menores respecto de los valores de referencia utilizados para las emisiones al aire. En este sentido, la categoría de eutrofización (EU) presenta la mayor emisión al agua.

A continuación, se suman los impactos emitidos sobre aire y agua. De los valores presentados en la Tabla 4.4, se puede observar que la tecnología de PE debido a su bajo consumo energético presenta menores emisiones respecto de la tecnología de RO en cuanto a las categorías de emisiones a la atmósfera. En cuanto a las categorías de agua, las emisiones de ambas tecnologías son del mismo orden de magnitud, sin embargo, son ligeramente superiores para el caso de RO. Por lo tanto, desde un punto de vista de emisiones medioambientales, la tecnología de PE presenta mejores resultados que la tecnología de RO.

b) Columna de conos rotatorios

En la Figura 4.8, se presenta el consumo de energía, materiales y agua para las tecnologías de EP, RO y SCC, en los siguientes escenarios:

- Escenario 1: Pertracción evaporativa.
- Escenario 2: Ósmosis inversa.
- Escenario 3: Columna de conos rotatorios.

- Escenario 3.1: Columna de conos rotatorios con valorización energética.
- Escenario 3.2: Columna de conos rotatorios con valorización de material.

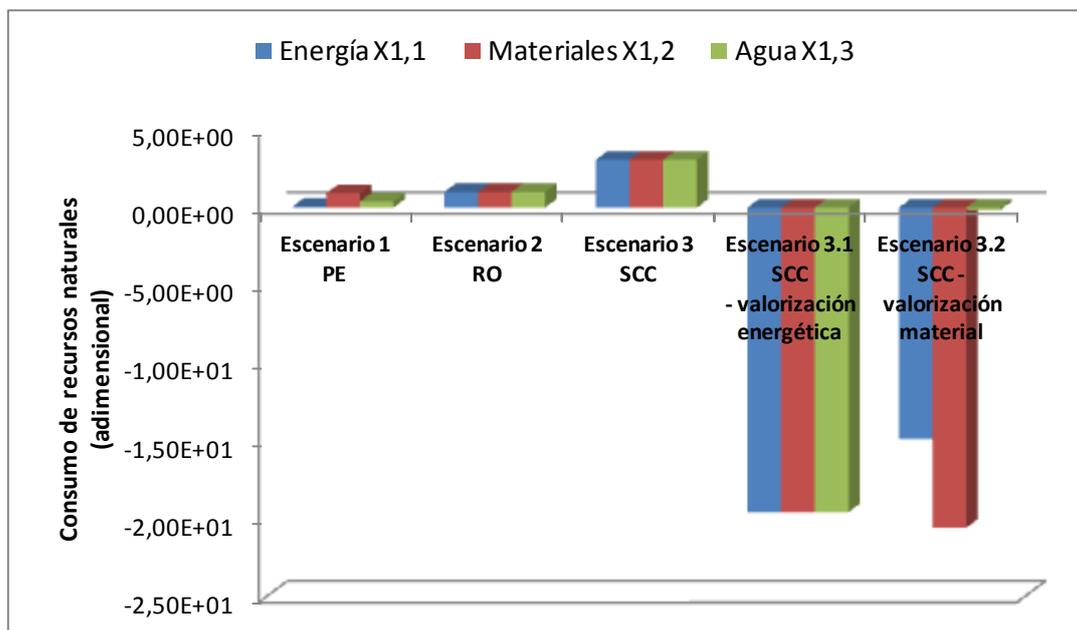


Figura 4.8. Consumo de Energía, Materiales y Agua para todos los Escenarios estudiados en el Análisis del ciclo de vida.

El consumo de energía, agua y materiales presentados por las tres tecnologías es relativo al consumo de la tecnología de RO. Tal y como se puede observar en la Figura 4.8, la tecnología de SCC presenta el mayor consumo en energía, materiales y agua de las tres tecnologías estudiadas. Concretamente, la SCC presenta un consumo de energía 46 y 3 veces mayor que PE y RO, respectivamente, y un consumo de materiales y agua, 3.4 y 7.7 mayor que PE, y 3.1 y 3.1 mayor que RO, respectivamente.

Para reducir el consumo de recursos naturales y optimizar las condiciones de operación de SCC, el flujo de salida de agua, con un contenido alto en etanol, es valorizado, tanto desde un punto de vista energético como material. Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Figura 4.8, la valorización energética y de material de la tecnología de columna de conos rotatorios (Escenarios 3.1 y 3.2) reduce el consumo de recursos naturales, mostrando valores negativos. Particularmente, el Escenario 3.1 muestra una mayor reducción en el consumo de agua y energía respecto al Escenario 3.2, mientras que el consumo de materiales es menor en este último escenario.

A continuación, se determina el índice global de consumo de recursos naturales, como la suma de los consumos de energía, agua y materiales.

En la Tabla 4.5, se presenta el resultado del índice global de consumo de recursos naturales atribuido a cada una de las tecnologías y escenarios estudiados.

Tabla 4.5. Índice global de consumo de recursos naturales	
Escenario 1 PE	1.38
Escenario 2 RO	3.00
Escenario 3 SCC	9.21
Escenario 3.1 SCC - valorización energética	-58.8
Escenario 3.2 SCC - valorización material	-35.7

Tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.5, la tecnología de PE tiene el índice global de consumo de recursos naturales menor de las tres tecnologías estudiadas. Por otro lado, desde un punto de vista medioambiental, es más sostenible una valorización energética de la columna de conos rotatorios en lugar de una valorización de material, ya que se obtiene un índice global de consumo de recursos materiales 1.6 menor.

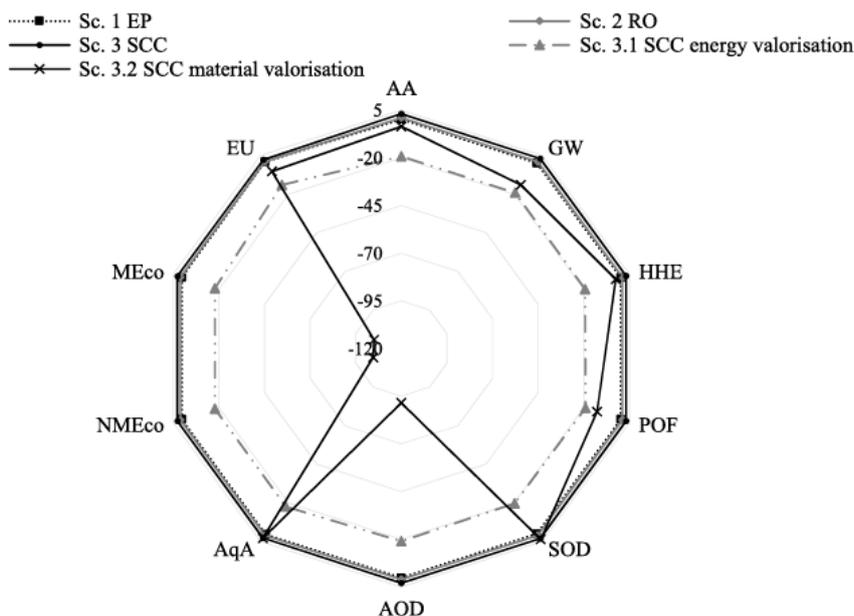


Figura 4.9. Emisiones medioambientales normalizadas para las tecnologías de PE, RO y SCC sin valorización, con valorización energética y con valorización material (Margallo et al. 2015).

Finalmente, en cuanto a emisiones medioambientales, los valores de los impactos normalizados de las emisiones en aire y agua se presentan en la Figura 4.9.

En todas las categorías de aire y agua, SCC produce el mayor impacto, respecto las tecnologías PE y RO.

Por lo tanto, la PE presenta el menor impacto medioambiental de las tres tecnologías estudiadas. Sin embargo, la revalorización energética y/o material de la corriente de salida de agua y etanol de la SCC disminuye el impacto medioambiental de esta última tecnología. El Escenario 3.2 tiene mayor impacto en todas las categorías de atmósfera respecto el Escenario 3.1, mientras que en el agua, el Escenario 3.2 tiene menor impacto excepto para las categorías de AqA y EU. El Escenario 3.1, correspondiente a una revalorización del flujo de salida para la producción de electricidad, tiene menor impacto en emisiones medioambientales, por lo tanto, se presenta como una mejora en la SCC que puede aumentar la sostenibilidad de la tecnología aunque no se ha tenido en cuenta la viabilidad técnica de usar la corriente rica en etanol procedente de la SCC de forma directa y por tanto esto debería ser evaluado antes de su implantación.

Del ACV de las tres tecnologías de desalcoholización se obtienen las siguientes conclusiones:

- La metodología de ACV es una técnica efectiva para evaluar el impacto medioambiental de las principales tecnologías de desalcoholización centrándose en el análisis del consumo de recursos naturales y el impacto de las emisiones medioambientales al aire y al agua.
- La SCC es una tecnología de altos requerimientos (energéticos, materiales), por lo tanto, para que su empleo sea competitivo medioambientalmente se sugieren dos procesos de revalorización de residuos: valorización energética y valorización de material.
- Los resultados muestran que la SCC es la tecnología que presenta mayor consumo de energía y materiales, y los mayores impactos medioambientales, mientras que el mayor consumo de agua se produce en la PE. Por otro lado la PE tiene los más bajos impactos medioambientales en agua y aire. Por lo tanto, se considera recomendable una reducción del consumo de agua en la PE para convertir en viable esta técnica desde un punto de vista medioambiental.

4.2 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD AL VOLUMEN DE VINO A TRATAR Y VOLUMEN DE LA FASE EXTRACTANTE

De los experimentos de PE, adsorción y análisis sensorial empleando diversos vinos de distintas variedades visto en el Capítulo 3, se llega a la conclusión que la tecnología de PE es viable desde un punto de vista organoléptico para llevar a cabo una reducción del 2% vol. de etanol en vinos blancos y tintos.

Se han estudiado las variables de operación que por un lado afectan a los coeficientes de transporte de materia y por otro lado afectan al gradiente impulsor de transporte de materia, con el objetivo de obtener las mejores condiciones de operación del proceso de PE para la reducción del contenido en etanol en vino. Concretamente, las variables que influyen en los coeficientes de transporte de materia son la temperatura, configuración y caudales de las corrientes y el pH de la fase extractante, mientras que la variable que influye en el gradiente impulsor es la relación de volúmenes fase alimentación / fase extractante.

Una vez encontrado el conjunto de valores de las variables de operación que favorecen la reducción del grado alcohólico con una menor pérdida aromática y dando lugar a un proceso viable desde el punto de vista organoléptico, a continuación se pretende realizar el análisis del aumento del volumen de vino a tratar mediante el modelo matemático del proceso de PE a escala piloto.

Por otro lado, a través del ACV de la tecnología de PE, junto con los ACV de las presentes técnicas de desalcoholización en la industria (SCC y RO), se obtiene que la tecnología de PE es la técnica más sostenible desde un punto de vista medioambiental debido a su bajo consumo energético (*Margallo et al. 2015*). Sin embargo, se considera recomendable la reducción del consumo de agua (extractante) a escala piloto y por ende a escala industrial.

El agua se utiliza en la industria enológica para la limpieza de depósitos, barricas y/o botellas. A continuación, se muestran valores promedio de consumo de agua en la industria enológica (*Escuela Organización Industrial, Sevilla, 2008*):

- Vinificación: 1-3 litros de agua / kg de uva
- Crianza: 1-2.5 litros de agua / litro de vino
- Almacenaje y embotellado: 0.5 – 1 litro de agua / litro de vino.

El proceso de PE es una etapa que podría integrarse previo al embotellado del vino en el proceso de elaboración. Por lo tanto, se consideran consumos de agua de 0.5-1 litro de agua / litro de vino desalcoholizado como adecuados para esta etapa.

Teniendo en cuenta este escenario, en el estudio de sensibilidad al volumen de vino a tratar y volumen de fase extractante, junto con el objetivo de disminución del grado alcohólico del vino, se busca minimizar los siguientes puntos:

- Pérdida aromática en la fase alimentación.
- Tiempo de operación del experimento de PE.
- Consumo de agua en la fase extractante.
- Concentración de etanol final en la fase extractante.

En el caso de la tecnología de PE, el residuo que se obtiene después del tratamiento de desalcoholización es una corriente hidro-alcohólica con una concentración de etanol que puede variar entre 4% vol. (DQO = 30.000 mg O₂/L) y 12% vol. (DQO = 91.880 mg O₂/L) según las condiciones de operación de la planta. Los niveles de DQO en la industria enológica oscilan entre 15.000 y 50.000 mg O₂/L (*Escuela Organización Industrial, Sevilla, 2008*). Por lo tanto, para la reducción de los niveles de DQO se busca minimizar la concentración de etanol final en la fase extractante.

4.2.1 DETERMINACIÓN DEL MÍNIMO VOLUMEN DE FASE EXTRACTANTE EN PLANTA PILOTO

A continuación se va a utilizar el modelo matemático para analizar la influencia del volumen de vino a tratar en el proceso PE de reducción del contenido alcohólico. Se van a considerar las variables tiempo de operación y volumen de fase extractante trabajando inicialmente con un área de membrana definida de 19.3 m² igual a la de la planta piloto utilizada en los experimentos de esta tesis doctoral.

El motivo de realizar este análisis es contribuir a las especificaciones y limitaciones de dicha planta dada la demanda del sector de equipos sencillos de operar para llevar a cabo operaciones de tratamiento parciales. En un punto final se incluirá el área de membrana como variable.

Se parte de un volumen de vino a tratar de 650L y se trabaja con un módulo de membranas con un área de 19.3m². Las condiciones de operación corresponden al experimento de pertracción evaporativa PE-6 y se encuentran detalladas en la Tabla 2.8.

En primer lugar, con el objetivo de minimizar el consumo de agua en la fase extractante (FE), se determina el volumen mínimo de agua en dicha fase que permite conseguir una desalcoholización del 2% vol. de etanol en la fase alimentación (FA). El volumen mínimo es aquel volumen de extractante por debajo del cual no se produce transferencia de etanol entre fases; es decir, a través de reducir el volumen de FE se consigue aumentar rápidamente la concentración de etanol en dicha fase anulando el gradiente impulsor del transporte de etanol.

Para hallar el volumen mínimo, se considera constante el volumen de FA y una vez conseguido el tiempo de operación del proceso de PE, se debe cumplir el balance de materia del etanol establecido en la Ecuación 4.3.

$$m_{i,FA}^{EtOH} - m_{f,FA}^{EtOH} = m_{f,FE}^{EtOH} \quad (4.3)$$

Dónde:

- $m_{i,FA}^{EtOH}$: masa de etanol inicial en la FA (g)
- $m_{f,FA}^{EtOH}$: masa de etanol final en la FA (g)
- $m_{f,FE}^{EtOH}$: masa de etanol final en la FE (g)

La Ecuación 4.3 se convierte en la Ecuación 4.4:

$$V_{FA} \cdot C_{i,FA}^{EtOH} - V_{FA} \cdot C_{f,FA}^{EtOH} = V_{FE,min} \cdot C_{f,FE}^{EtOH} \quad (4.4)$$

Dónde:

- V_{FA} : volumen de la FA
- $C_{i,FA}^{EtOH}$: concentración inicial etanol en la FA (g/L)
- $C_{f,FA}^{EtOH}$: concentración final de etanol en la FA (g/L)
- $V_{FE,min}$: volumen mínimo FE (L)
- $C_{f,FE}^{EtOH}$: concentración final de etanol en la FE (g/L). En este caso es la misma que la concentración final de etanol en la FA.

Teniendo en cuenta que el volumen de la FA es de 650L, y que el objetivo es reducir un 2% vol. una concentración inicial de etanol de 14.2% vol., el volumen mínimo de extractante para asegurar dicha transferencia es de 91.36 litros. Este volumen se redondea a un volumen operativo en escala piloto de 95 litros.

Una vez hallado el volumen mínimo de extractante, se evalúa el proceso de PE (tiempo de operación, pérdida aromática y concentración final de etanol en fase extractante) a escala piloto en los siguientes volúmenes de extractante: 500L (relación FA/FE=1.3/1), 250L (relación FA/FE=2.6/1), 150L (relación FA/FE=4.3 /1), y 95L (relación FA/FE=6.8). Como aromas del vino, se han considerado los compuestos aromáticos que presentan valor de actividad aromática superior a 1: hexanoato de etilo y octanoato de etilo. Los resultados que se obtienen de forma experimental y mediante el modelo matemático se presentan en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados de la validación a escala piloto de la tecnología de PE mediante el experimento PE-6							
Pérdida aromática en FA (%)							
EtOH inicial FA (% vol.)	EtOH final FA (% vol.)	Volumen FE (L)	Tiempo (min)	Hexanoato de etilo	Octanoato de etilo	EtOH final FE (% vol.)	Resultados
14.2	12.2	500 (FA/FE=1.3)	120	32	25	3.9 (DQO=29861 mg/L)	(PE-6)
14.2	12.2	250 (FA/FE=1.3)	184	21	17	4.6 (DQO=35220 mg/L)	Modelo
14.2	12.2	150 (FA/FE=1.3)	230	9	13	7.6 (DQO=58190 mg/L)	Modelo
14.2	12.2	95 (FA/FE=1.3)	500	8	10	11.8 (DQO=91880 mg/L)	Modelo

*FA: Fase alimentación, FE: Fase extractante

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la Tabla 4.6, se puede observar que al reducir el volumen de agua en la FE, aumenta por un lado el tiempo de operación para conseguir el grado alcohólico objetivo, y por otro lado, la concentración final de etanol en la FE. No obstante, disminuye la pérdida aromática en la FA para los compuestos aromáticos analizados. Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en el análisis teórico descrito en el Capítulo 3.

En el caso del volumen mínimo de FE de 95 litros, que corresponde a un tiempo de operación de 500 min (8h 30 minutos), se obtienen las pérdidas aromáticas más bajas de los 4 casos. No obstante, estas condiciones conllevan la obtención de una corriente en la fase extractante del 12% vol. de etanol, considerándose una concentración excesiva para ser vertida (DQO = 91.880 mg O₂/L). El valor de DQO obtenido para una corriente al 12% vol. de etanol se encuentra por encima de los valores promedio encontrados en la industria enológica. Por lo tanto, las condiciones obtenidas empleando el volumen mínimo de fase extractante no son viables para tratar 650L de vino.

Del análisis sensorial del vino T3 (experimento PE-6D) y sus respectivos desalcoholizados, el panel de cata no ha encontrado diferencias significativas ($p < 0.05$) por lo que hace atributos de aroma a fruta que pueden venir dados por la presencia de compuestos como el hexanoato y el octanoato de etilo, y que son característicos de los vinos tintos (*Escudero et al. 2007, Pineau et al. 2009*). Por lo tanto, se puede considerar que una pérdida aromática de estos compuestos inferior a un 30%, no es significativa ($p < 0.05$) desde un punto de vista organoléptico.

Teniendo en cuenta estos aspectos, un punto de operación óptimo que permite conseguir el grado alcohólico objetivo, en un tiempo de operación viable a escala piloto, reduciendo la pérdida aromática y con una concentración de etanol en la fase extractante no superior al 5% (equivalente a valores DQO habituales), corresponde a un volumen de fase extractante de 250 litros. Esto supone un consumo de agua de 0.38 litros por cada litro de vino desalcoholizado, encontrándose dentro del rango de consumos de agua promedio en la industria (*Escuela Organización Industrial, Sevilla, 2008*).

A partir de estos resultados, se puede establecer que la relación FA/FE a escala piloto que permite obtener el grado alcohólico objetivo, en un tiempo de operación viable y reduciendo el impacto sobre el ACV que consideraba una relación FA/FE 2/1, es una relación FA/FE 2.6/1 que posibilita el transporte de materia del etanol minimizando las pérdidas aromáticas y la concentración de etanol en la fase extractante.

4.2.2 ESTUDIO DE SENSIBILIDAD AL VOLUMEN DE VINO A TRATAR

La tecnología de PE se ha presentado como una prometedora e innovadora técnica para la desalcoholización de vinos capaz de reducir el consumo de energía respecto las principales tecnologías del sector, no afectando de forma negativa en la calidad de los vinos (*Margallo et al. 2015, Lisanti et al. 2013, Diban et al 2013, Labanda et al. 2009, Diban et al. 2008, Gambuti et al. 2011*).

En la literatura no se han presentado condiciones de operación para la implantación industrial de esta tecnología. Por lo tanto, se considera la validación a escala industrial como una etapa clave para el desarrollo e implantación de esta tecnología en la industria enológica.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la validación para 650L de vino, en este apartado se pretende aumentar el volumen de vino a tratar a 10.000L (volúmenes típicos en depósitos de empresas vitivinícolas PYMES) utilizando una misma área de membrana de 19.3m². Para ello, se buscan optimizar el consumo de agua de la fase extractante buscando además la mínima pérdida de compuestos aromáticos en la fase alimentación y el tiempo de operación fijando siempre como restricción una reducción del contenido de etanol en un 2% vol.

Para ello, se parte de un vino tinto con un volumen de alimentación de 10.000 litros con una concentración inicial en etanol del 16% vol. El grado de deslcoholización objetivo es del 2% vol. Se trata de un caso que podría darse en condiciones reales. El estudio se va a realizar utilizando la planta denominada piloto (Apartado 2.2.1) cuyas características están descritas en detalle en el Capítulo 2. El estudio de minimización del volumen de extractante se lleva a cabo fijando un rango de operación de relación de volumen alimentación/volumen extractante entre 2:1 (volumen de extractante=5000 L) a 10:1 (volumen de extractante= 1000 L). El resto de condiciones de operación utilizadas para la simulación en ASPEN CUSTOM MODELES son las siguientes:

- Temperatura fases: 15°C
- Caudales corrientes: 1000L/h alimentación y 400L/h extractante.
- Modo de operación: Recirculación
- Configuración: Alimentación por carcasa y extractante por el interior de las fibras.
- pH de la FE: 3.00
- Aromas alimentación: hexanoato de etilo (Co = 0.28 mg/L)

Estas condiciones de operación se han elegido a partir de las mejores condiciones de operación obtenidas en el Capítulo 3. En este caso, se ha seleccionado el compuesto hexanoato de etilo, como compuesto representativo de los aromas del vino debido a que su comportamiento es extrapolable al resto de aromas (*Diban et al. 2013*). Como concentración inicial de hexanoato de etilo se escoge el valor promedio en vinos de este compuesto (*Ferreira et al. 2000*). En la simulación del comportamiento de este compuesto se ha tenido en cuenta el 17% de adsorción obtenido en el Capítulo 3.

A partir de estas condiciones de operación, con el objetivo de reducir el consumo de agua, se determina el volumen máximo y mínimo de fase extractante. Como volumen máximo se considera un 50% del volumen de la fase alimentación, mientras que el volumen mínimo se halla mediante la Ecuación 4.4. En este caso, el volumen mínimo de operación en la fase extractante es de 1034 litros.

A continuación, empleando el modelo matemático descrito en el Capítulo 3, se realizan varias simulaciones del proceso de PE, en función del volumen de fase extractante, para reducir 2% vol. el etanol en un vino con concentración inicial del 16% vol. Para ello, se ha variado el volumen de fase extractante de 5000 litros (volumen máximo) a 1034 litros (volumen mínimo). Para conseguir el grado de desalcoholización deseado, en función del volumen de extractante, se han obtenido distintos tiempos de operación, pérdida aromática de hexanoato de etilo y concentración final de etanol en la fase extractante.

En la Figura 4.10, se muestra la evolución con el tiempo de operación del volumen de extractante empleado. Además, para cada volumen de agua utilizado, se presenta la pérdida aromática obtenida y la concentración de etanol final en la fase extractante (%EtOH FE).

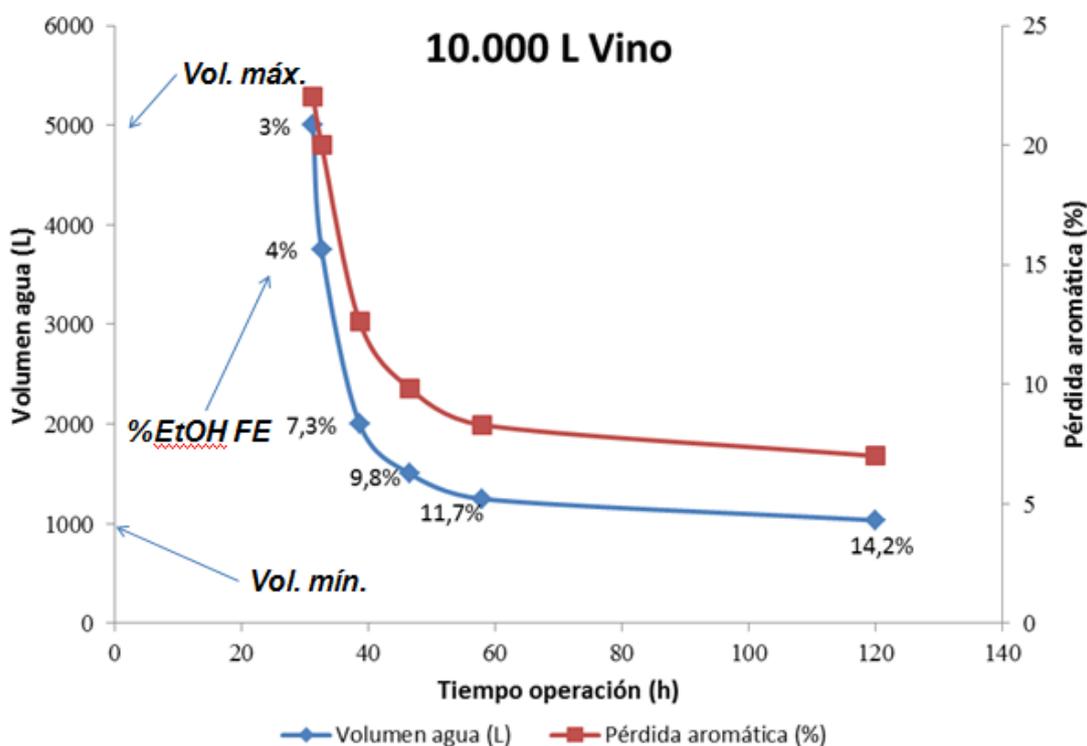


Figura 4.10. Evolución con el tiempo de operación del volumen de extractante y pérdida aromática para reducir el grado alcohólico de 10.000 litros de un vino de 16% vol. hasta 14% vol. %EtOH FE: concentración final de etanol en la fase extractante. Vol. máx: volumen máximo de fase extractante. Vol. mín: volumen mínimo de fase extractante.

De los resultados de la Figura 4.10, se puede observar que para un volumen mínimo de FE de 1034 litros se obtiene un tiempo de operación de 120 horas, tiempo inviable desde un punto de vista industrial utilizando una área de membrana de 19.3m^2 .

Teniendo en cuenta que las pérdidas aromáticas en todos los casos se encuentran por debajo del 25%, un volumen de extractante viable a nivel industrial, desde el punto de vista del tiempo de operación y consumo de agua, sería de 2000 litros. Sin embargo estas condiciones dan lugar a un contenido en etanol en la fase extractante de 7.3% vol. que no cumple con los límites de vertido de DQO, por tanto, para poder verter sin tener que gestionar el agua de la fase extractante, el volumen necesario de extractante serían 3800 litros. Este volumen de extractante conlleva una pérdida aromática inferior al 20%, con una concentración final de etanol en la FE del 4% (cumpliendo con la limitación de vertidos), en un tiempo total de operación de 35 horas. En este caso, el consumo de agua es de 0.38 litros por cada litro de vino desalcoholizado. Se obtiene el mismo consumo de agua por litro de vino desalcoholizado que en la validación a escala piloto.

Una vez analizado por simulación un aumento del volumen de vino a tratar de 10.000 litros de vino (16% vol. de etanol) con un grado de desalcoholización objetivo del 2% vol., se concluye que desde el punto de vista de aplicación industrial es necesario por un lado minimizar el consumo de agua, y por otro lado reducir el tiempo de operación del tratamiento de PE. Paralelamente, deben encontrarse también unas condiciones de operación que permitan reducir la pérdida aromática en la alimentación. En este caso, se ha analizado el comportamiento de un compuesto representativo en todos los vinos como el hexanoato de etilo. Como se ha demostrado en los análisis sensoriales de los vinos desalcoholizados presentadas en el capítulo 3, pérdidas aromáticas en este compuesto inferiores al 30% son consideradas aceptables desde un punto de vista organoléptico.

A partir de estos resultados, para el caso de 10.000 litros de alimentación, se ha conseguido el grado de desalcoholización objetivo en un tiempo de operación de 35 horas (área de membrana de 19.3 m^2) con pérdidas aromáticas inferiores al 20%. El consumo de agua ha sido de 3800 litros (relación volúmenes alimentación / extractante: 2.6), o sea 0.38 L extractante/ L de alimentación siendo un consumo que cumple las especificaciones fijadas al inicio de la evaluación, es decir, comparable al consumo de agua de almacenamiento y embotellado en la industria enológica (*Escuela Organización Industrial, Sevilla, 2008*).

A continuación, mediante el uso del modelo matemático, y de forma similar a como se ha llevado a cabo para 10.000 litros de vino, se determina el tiempo de operación necesario para

desalcoholizar un 2% vol. de etanol con el módulo piloto de PE considerando los siguientes volúmenes de alimentación: 20.000, 50.000 y 100.000 litros que pueden darse en bodegas de mayor envergadura. Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Cambio de volumen de vino a tratar para una misma área de membrana				
Volumen vino (L)	Volumen agua (L)	Área de membrana (m ²)	Grado de desalcoholización objetivo (% vol.)	Tiempo de operación (h)
10.000	3.800	19.3	2	35
20.000	7.600	19.3	2	70
50.000	19.000	19.3	2	175
100.000	38.000	19.3	2	350

En la Tabla 4.7, se puede observar que a medida que aumenta el volumen de alimentación, el tiempo de operación requerido para conseguir el grado de desalcoholización objetivo es mayor y aumenta proporcionalmente al volumen de alimentación como era esperable. Solamente el caso de tratar 10.000 litros de alimentación resulta viable en cuanto a tiempo de operación.

Por lo tanto, para tratar mayores volúmenes de alimentación en tiempos aceptables de operación, las empresas deberían llevar a cabo el cambio de escala correspondiente incrementando de forma proporcional el número de módulos a emplear tal y como se propone en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Cambio de escala tecnología PE aumentando el área de membrana					
Volumen vino	Volumen agua	Grado de desalcoholización (% vol.)	Tiempo de operación (h)	Área de membrana (m ²)	Módulos de membrana de 19.3 m ²
10.000	3.800	2	35	19.3	1
20.000	7.600	2	35	38.6	2
50.000	19.000	2	35	96.5	5
100.000	38.000	2	35	193	10

4.2.3 ESTUDIO ECONÓMICO

La evaluación económica de la tecnología de PE se realiza suponiendo el siguiente caso de estudio que puede ser característico de una bodega pequeña/mediana:

- 10.000 litros de vino tinto a una graduación alcohólica del 16% vol. El objetivo es la reducción de 2% vol. de etanol, para conseguir un vino de 14º alcohólicos. Para ello, se consumen 3800 litros de agua en un tiempo de operación de 35 horas, utilizando un área de membrana de 19.3 m². El resultado final es la obtención de 13.333 botellas de vino tinto a un valor de mercado de grado alcohólico (14% vol.).

El estudio económico consta de las siguientes partes:

- a) Valor del proyecto
- b) Programa de amortizaciones
- c) Gastos
- d) Ingresos
- e) Resumen

I. VALOR DEL PROYECTO

- Maquinaria: compra del equipo de desalcoholización mediante PE presentado en el Apartado 2.2.1. El equipo dispone de un módulo de membrana de una superficie de 19.3 m². La vida útil del módulo de membrana es de 5-10 años (Liqui-Cel modelo 4x28 Extra Flow X50).

$$\text{TOTAL INVERSIÓN (€)} = 48.400 \text{ (INOXPA, 2017)}$$

II. PROGRAMA DE AMORTIZACIONES

La maquinaria se amortiza en un período de 10 años, por lo tanto, la inversión anual será de 4840 €.

$$\text{TOTAL AMORTIZACIÓN ANUAL (€)} = 4840$$

III. GASTOS

a) Compra de materia prima

$$- 10.000 \text{ litros vino tinto (16\% vol. etanol)} \cdot 1.17\text{€/L (OIV, 2014)} = 11.700 \text{ €}$$

b) Consumo eléctrico

- Bomba fase alimentación: Potencia 2.2 kW · 35 horas = 77 kWh · 0.1€/kWh = 7.7 €

- Bomba fase extractante: Potencia 2.2 kW · 35 horas = 77 kWh · 0.1€/kWh = 7.7 €

c) Consumo de agua

- 0.38 litros de agua / litro de vino · 10000 litros de vino = 3800 litros · 0.00173 €/L = 6,574 €

d) Mano de obra

- 1 persona 35h; 8.75 semanas; 2 meses = 260 €

e) Mantenimiento

- 2% inversión inicial = 968 €

Los gastos de mantenimiento corresponden a la limpieza de la planta de desalcoholización, y al mantenimiento de las instalaciones y maquinaria. Se considera un 2% de la inversión inicial.

f) Productos químicos

Los productos utilizados son ácido cítrico e hidróxido sódico. Teniendo en cuenta el protocolo de limpieza establecido por INOXPA, el tratamiento de 10.000 litros de vino conlleva el consumo de 20 Kg de ácido cítrico y 10 Kg de hidróxido sódico.

Además, el ácido cítrico se utiliza para conseguir un pH de 3.00 en la fase extractante, debido a que minimiza las pérdidas aromáticas. Para 10.000 litros de vino son necesarios 11.4 Kg de ácido cítrico en la fase extractante.

- Ácido cítrico: 2 kg (limpieza membrana) + 11.4 kg (acidificación fase extractante) = 13.4 kg · 2.5 €/kg = 33.5 €

- Hidróxido sódico: 1 kg (limpieza membrana) = 2.5 €

TOTAL GASTOS (€) = 13.010,35

IV. INGRESOS

Se considera que se obtienen 13.333 botellas de vino de 75 cL. El PVP se estima en 5 € por botella.

- 13.333 botellas · 5 €/botella = 66.665 €

TOTAL INGRESOS (€) = 66.6665

V. RESUMEN

- TOTAL INGRESOS: 66.6665 €

- TOTAL GASTOS: 13.010,35 €

- BENEFICIOS: 53.654,65 €

- AMORTIZACIONES: 4840 €

- FLUJO DE CAJA: BENEFICIOS – AMORTIZACIONES: 48.814,65 €

En la industria enológica, existen empresas que ofrecen servicios de desalcoholización mediante RO. En este caso, el precio ofrecido por la empresa *Société Michael Paetzold* (Cadaujac, Francia) según *Gil et al. 2013* para reducir un 1% vol. la concentración de etanol mediante RO es de 0.15€ por cada litro de vino desalcoholizado. Por lo tanto, asumiendo el presente caso de estudio, el coste de desalcoholizar mediante RO un 2% vol. de etanol unos 10.000 litros de vino sería de 3.000€ (0.30€ por cada litro de vino desalcoholizado).

En cuanto a la tecnología de PE, uno de los costes más importantes en el presente caso de estudio corresponde a la compra de vino. No asumiendo este coste, como sucede en el caso de las empresas de servicios, los gastos de desalcoholizar 10.000 litros de vino mediante PE vendrían dados por los siguientes puntos: consumo eléctrico, consumo de agua, mano de obra, mantenimiento, productos químicos y amortización anual del equipo. Esto supone un coste de 1.310,35€ para tratar 10.000 litros de vino (0.13 €/L para reducir 2% vol. de etanol.) que representa un 57% menos de los gastos encontrados para la desalcoholización mediante RO. Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que la implantación de la tecnología de PE a nivel industrial es viable desde un punto de vista económico.

A modo de resumen, en el Capítulo 4 se ha analizado medioambientalmente, industrialmente y económicamente la implantación de la tecnología de PE para la reducción del grado alcohólico de los vinos.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un ACV evaluando el impacto medioambiental de tecnologías de desalcoholización como PE, RO y SCC. Se ha obtenido que la PE es la técnica con menor consumo energético y de materiales, juntamente con un bajo impacto medioambiental. Estos resultados confirman la principal ventaja de esta tecnología respecto las técnicas de desalcoholización presentes en el mercado. Sin embargo, se recomienda a nivel industrial minimizar el consumo de agua en la desalcoholización mediante PE.

En segundo lugar, se ha evaluado la implantación a escala industrial de la tecnología de PE. Por un lado, se ha reducido el consumo de extractante (agua) en condiciones industriales reales, y por otro lado, se ha analizado un aumento del volumen de vino a tratar de 10.000L a 100.000L. Se han obtenido unas condiciones de operación viables a nivel organoléptico, sin embargo, para conseguir el grado de desalcoholización objetivo en un tiempo de operación viable a escala industrial es necesario un incremento del área de membrana. Concretamente, para un volumen de vino de 100.000 litros, se requieren 10 módulos de membrana de 19.3m², un total de 193m² de área de membrana.

En tercer lugar, se ha analizado económicamente la implantación de la tecnología de PE a escala industrial, obteniendo unos resultados que confirman que es una técnica competitiva a nivel de costes respecto las técnicas de desalcoholización presentes en la industria.

Finalmente, de cara a futuros estudios se considera una vía de interés la evaluación del incremento del área de membrana a escala industrial mediante la disposición de varios módulos membrana en serie y/o paralelo. Se estudiará el efecto de las distintas disposiciones de los módulos sobre el tiempo de operación para conseguir el grado de desalcoholización objetivo, sobre la pérdida aromática y sobre la calidad organoléptica de los vinos. Además, se validarán los modelos y parámetros obtenidos en el Capítulo 3.

4.3 REFERENCIAS

Aldaco, R.; Diban, N.; Margallo, M.; Barceló, A.; Ortiz, I.; Irabien, I.; Environmental sustainability assessment of an innovative process for partial dealcoholization of wines, in: Proceedings of the 9th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food. 2014. Sector. ISBN: 978-0-9882145-7-6, pp.21-30.

Alfa Laval, 2014. Spinning Cone Column data sheet. <http://www.alfalaval.com>

AMTA, 2014. America's Authority in Membrane Treatment. <http://www.amtaorg.com>

Belisario-Sánchez, Y.Y.; Taboada Rodríguez, A.; Martín Iniesta, F.; López Gómez, A.; Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57, 6770-6778.

Bogianchini, M.; Cerezo, A.B.; Gomis, A.; López, F.; García-Parrilla, M.C.; Stability, antioxidant activity and phenolic composition of commercial and reverse osmosis obtained dealcoholised wines. *Food Sci. Technol. -LWT*, 2011, 44(6) 1369-1375.

Catarino, M.; Mendes, A.; Dealcoholization wine by membrane separation processes. *Innov. Food Sci. Emerg.*, 2011, 12, 330-337.

Diban, N.; Athes, V.; Magali, B.; Souchon, I.; Ethanol and aroma compounds transfer study for a partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *J. Membrane Sci.*, 2008, 311, 136-146.

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Diban, N.; Arruti, A.; Barceló, A.; Puxeu, M.; Urtiaga, A.; Ortiz, I. Minimization of aroma compound losses during partial dealcoholization of wine using membrane contactors. 9th European Congress of Chemical Engineering / 2nd European Congress of Applied Biotechnology, 2013

Dominguez-Ramos, A.; Chavan, A.; García, V.; Jimeno, G.; Albo, J.; Marathe, K.V.; Yadav, G.D.; Irabien, A. Arsenic removal from natural waters in adsorption or ion exchange: an environmental sustainability assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, 53 (49), 18920–18927.

EC 2006. E-PRTR Regulation (EC) no. 166/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the establishment of a European pollutant release and transfer register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/6/EC. *Off. J. Eur. Union L33*, 1-17.

Escudero, A.; Campo, E.; Fariña, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2007, 55, 4501- 4510.

Escuela Organización Industrial Sevilla. Características y tratamientos de las aguas residuales industriales por sectores: agrícolas y alimentarias II. Instalaciones bodegueras, bebidas alcohólicas y elaboración de azúcar de remolacha. Abril 2008.

Ferreira, V.; López, R.; Cacho, J.F. Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, 80, 1659-1667.

Gambutí, A; Rinaldi, A; Lisanti, MT.; Pessina, R.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: influence on colour, phenolic compounds and saliva precipitation index. *Eur. Food Res. Technol.*, 2011, 233(4), 647- 655.

García-Martín, N.; Perez Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; González-Huerta, C.; Mihnea, M.; Gonzalez Sanjosé, M.L.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A.; Sugar reduction in musts with nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines. *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 76, 158-170.

García, V.; Margallo, M.; Aldaco, R.; Urtiaga, A.; Irabien, A. Environmental sustainability assessment of an innovative Cr (III) passivation process. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, 1(5), 481–487.

Gil, M.; Estévez, S.; Kontoudakis, N.; Fort, F.; Canals, J.M.; Zamora, F.; Influence of partial dealcoholization by reverse osmosis on red wine composition and sensory characteristics. *Eur. Food Res. Technol.*, 2013, DOI 10.1007/s00217-013-2018-6

Gómez-Plaza, E.; López-Nicolás, J.M.; López-Roca, J.M.; Martínez Cutillas, A. Dealcoholization of wine. Behaviour of the aroma components during the process. *LWT-Food Sci. Technol.*, 1999, 32 (6), 384–386.

International Organisation of Vine and wine (OIV), 2014. <http://www.oiv.int>

International Organisation of Vine and wine (OIV). OIV Rules and implications concerning reduction of alcohol levels. Alcohol level reduction in Wine. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d'Ornon, France, 2013.

ISO 8586:2012 Sensory analysis - General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors

ISO 14040:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework

ISO 14044:2006 Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines

Labanda, J.; Vichi, S.; Llorens, J.; López, E.; Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a White model wine. *J. Food Sci. Technol.*, 2009, 42, 1390-1395.

Liguori, L; Russo, P.; Albanese, D.; Di Matteo, M. Effect of process parameters on partial dealcoholization of wine by osmotic distillation. *Food Bioprocess Technol.*, 2013a, 6, 2514–2524.

Liguori, L.; Russo, P.; Albanese, D.; Di Matteo, M. Evolution of quality parameters during red wine dealcoholization. *Food Chem.*, 2013b, 140, 68–75.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Genoveses, A.; Piombino, P.; Moio, L. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technol.*, 2013, 6 (9), 2289–2305.

Lisanti, M.T.; Gambuti, A.; Moio, L.; Partial dealcoholisation of red wines, sensory and composition quality. Alcohol level reduction in Wine. Oenoviti International Network. 1st International Symposium. ISVV, Villenave d’Ornon, France, 2013.

Margallo, M.; Aldaco, R.; Barceló, A.; Diban, N.; Ortiz, I.; Irabien, A.; Life cycle assessment of technologies for partial dealcoholisation of wines. *SPC*, 2015, 29-39.

Margallo, M.; Aldaco, R.; Irabien, A. Environmental management of bottom ash from municipal solid waste incineration based on a life cycle assessment approach. *Clean Technol. Environ. Policy* 16, 2014^a, (7), 1319–1328.

Margallo, M.; Dominguez-Ramos, A.; Aldaco, R.; Bala, A.; Fullana, P.; Irabien, A. Environmental sustainability assessment in the process industry: A case study of waste-to-energy plants in Spain. *Resour. Conserv. Recycl.*, 2014b, 93, 144–155.

PE International, 2011. GaBi 4.4 Software and Databases for Life Cycle Assessment. Leinfelden-Echterdingen, Germany.

Pineau, B.; Barbe, J-C.; Van Leeuwen, C.; Dubourdiou, D. Examples of perceptive interactions involved in specific “Red- ” and “Black- berry” aromas in red wines. *J. Agr. Food Chem.*, 2009, 57, 3702- 3708.

Reglamento (CE) nº 606/2009 de la comisión de 10 de julio de 2009 que fija determinadas disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) nº 479/2008 del Consejo en lo relativo a las categorías de productos vitícolas, las prácticas enológicas y las restricciones aplicables.

Schmidtke, L.M.; Blackman, J.W.; Agboola, S.O; Production technologies for reduced alcoholic wines. *J. Food Sci.*, 2011, 71, 25-41.

Tallis, B.; Azapagic, A.; Howard, A.; Parfitt, A.; Duff, C.; Hadfield, C. The Sustainability Metrics, Sustainable Development Progress Metrics Recommended for Use in the Process industries. Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, 2002.

Vázquez-Rowe, I.; Villanueva-Rey, P.; Iribarren, D.; Moreira, M.T.; Feijoo, G. Joint life cycle assessment and data envelopment analysis of grape production for vinification in the Rías Baixas appellation (NW Spain). *J. Clean. Prod.*, 2012a, 27, 92–102.

Vázquez-Rowe, I.; Villanueva-Rey, P.; Moreira, T.; Feijoo, G. Environmental analysis of Ribeiro wine from a timeline perspective: Harvest year matters when reporting environmental impacts. *J. Environ. Manag.*, 2012b, 98, 73–83.

Veza, J.M.; Rodriguez, J.J.; Second use for old reverse osmosis membranes. *Desal.* 2003, 157, 65-72.

Wine Intelligence, 2014. <http://www.wineintelligence.com/>

CAPÍTULO 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El aumento del grado alcohólico del vino se ha convertido en una de las principales problemáticas de la industria enológica en la última década. Tradicionalmente, la concentración media de etanol en los vinos blancos y tintos españoles se situaba alrededor de 9.0-11% vol., y 11-13% vol., respectivamente. Sin embargo, en los últimos años se ha detectado un incremento significativo, por un lado los vinos blancos se encuentran entre 11-13% vol., mientras que los vinos tintos se encuentran entre 14-15% vol. El principal causante de este incremento ha sido el cambio climático provocando un desajuste entre la maduración fenólica e industrial de la uva. Por otro lado, el mercado valora vinos de elevada concentración y armonía, los cuales, en las condiciones climáticas actuales, se consiguen mediante una mayor madurez aromática y fenólica. Como consecuencia, se produce un aumento de la acumulación de azúcares en la uva y del grado alcohólico en los vinos.

Los elevados grados alcohólicos, afectan por un lado la calidad del producto final, repercutiendo negativamente en el aroma y equilibrio gustativo del vino, y por otro lado, provocan rechazo por parte de los consumidores. A nivel general, en los últimos años, se ha detectado una tendencia del consumidor hacia vinos, sobretudo en tintos, de un grado alcohólico comprendido entre 11% y 13.5% vol.

Teniendo en cuenta esta problemática, en los últimos quince años, la *International Organisation of Vine and Wine* (OIV), ha permitido el uso de distintas prácticas enológicas con el objetivo de reducir la concentración de etanol en los vinos. Entre las tecnologías más ampliamente utilizadas en el sector, se encuentran la columna de conos rotatorios (SCC) y las membranas de ósmosis inversa (RO). Los principales inconvenientes de estas técnicas son el elevado consumo energético, el efecto negativo de las condiciones de operación sobre la calidad del vino, y en el caso de la RO debe añadirse la necesidad de procesos alternativos para la reconstitución del vino (retorno de agua al vino).

El presente trabajo, enmarcado dentro del Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos de la Universidad de Cantabria, ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad a través del proyecto INNPACTO “*Reducción de oxígeno disuelto y desalcoholización en vinos mediante el uso de membranas hidrofóbicas*” (IPT-060000-2010-016). Este proyecto fue realizado por las empresas INOXPA (Banyoles, Gerona), Parque Tecnológico del Vino (VITEC, Falset, Tarragona) y FREIXENET (Sant Sadurní d’Anoia, Barcelona).

En este trabajo de tesis doctoral, se presenta la tecnología de pertracción evaporativa (PE) a escala de planta piloto como una técnica prometedora basada en el uso de contactores de membrana para la desalcoholización parcial de vinos. Las principales ventajas de la PE son la reducción del consumo energético y la operación a temperatura ambiente y presión atmosférica, siendo unas condiciones más respetuosas con la matriz del vino que las utilizadas en tecnologías alternativas. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes encontrados, tanto a escala de laboratorio en trabajos anteriores como de planta piloto actual, es la disminución de la concentración de los aromas del vino.

Teniendo en cuenta este escenario, el objetivo general de este trabajo es generar conocimiento que contribuya y facilite la industrialización de la tecnología de PE para la reducción del grado alcohólico en vinos tintos (en los que ya se ha estudiado anteriormente esta tecnología a escala de laboratorio) y por primera vez en vinos blancos. Con este objetivo se ha llevado a cabo un importante esfuerzo en la investigación del proceso de separación mediante PE con la finalidad de reducir el contenido en alcohol etílico minimizando la pérdida aromática y poder así convertir en viable esta tecnología desde el punto de vista organoléptico e industrial.

Se ha desarrollado un modelo matemático que permite describir la influencia de las variables de operación en el grado de desalcoholización y la pérdida de contenido aromático tras la aplicación de la tecnología PE. En primer lugar, se han identificado los fenómenos de transporte de materia que intervienen en la desalcoholización mediante contactores de membrana y los parámetros característicos (coeficientes transferencia de materia y coeficientes de reparto L-V). En segundo lugar, se han planteado los balances de materia en las distintas unidades del sistema y se ha resuelto el conjunto de ecuaciones diferenciales resultantes utilizando el simulador de procesos ASPEN CUSTOM MODELLER.

Por otro lado, se han analizado las condiciones industriales en la desalcoholización de vinos blancos y tintos trabajando con las siguientes variedades de vino blanco: i) xarel·lo (11.5% vol.), ii) garnacha blanca (13.9% vol.) y iii) chardonnay (12.3% vol.), mientras que las variedades de vino tinto utilizadas, iv) cabernet sauvignon (14.0% vol.), v) garnacha tinta (14.5% vol.), vi) tempranillo (13.4% vol.) y vii) cariñena (15.5% vol.). Se han definido los aromas impacto de las principales variedades de vinos blancos y tintos españoles de elevado grado alcohólico y se han determinado experimentalmente los valores de los coeficientes de reparto de los aromas impacto caracterizados. Trabajando con una unidad piloto PE, con un área de membrana de 19.3m², se ha llevado a cabo el análisis teórico de influencia de variables a través del modelado

matemático y posteriormente se ha procedido a la validación experimental del modelo. Se ha analizado la respuesta del proceso, expresada en términos de flujo de etanol y aromas, así como la calidad organoléptica de los vinos, a las siguientes variables i) caudal de las corrientes (200-1000 L/h), ii) pH de la fase extractante (3.00 y 7.00), iii) relación volúmenes alimentación / fase extractante (1.3:1-3:1) e, iv) estrategias de proceso (configuración de las corrientes, desalcoholización en exceso de menores volúmenes de alimentación y mezclado con vino sin procesar, etc.). En todos los casos, se ha perseguido el objetivo de conseguir la menor pérdida aromática para el grado de desalcoholización objetivo.

Por último, se ha evaluado la viabilidad de implantación de la tecnología de PE a nivel industrial. Para ello se ha realizado: 1) un estudio de cargas ambientales mediante el análisis de ciclo de vida de la PE en comparación con otros procesos de desalcoholización actualmente empleados industrialmente, 2) un estudio de sensibilidad de la unidad piloto PE al tratamiento de volúmenes industriales de la fase de alimentación (vino) y de la fase extractante (agua) y 3) una evaluación económica del proceso. A continuación, se destacan las principales conclusiones obtenidas en el trabajo.

1. Sobre el análisis teórico del proceso de transporte de materia y resultados del modelado del mismo,

1.a. Para el etanol, la mayor resistencia al transporte se encuentra localizada en la membrana y por tanto la influencia de los caudales de las corrientes es despreciable en la resistencia global.

1.b Para los aromas, por el contrario, al estar en muy bajas concentraciones, las resistencias de las películas líquidas de ambas fases se ven notablemente influenciadas por el caudal de las corrientes y su configuración de trabajo.

Como consecuencia de las simulaciones realizadas en el intervalo de variables estudiado en este trabajo, se selecciona un caudal de operación de 400L/h y una reducción del pH de extractante de 7.00 a 3.00, con el objetivo de conseguir una reducción del 20% en el coeficiente global de transferencia de materia de los aromas, sin alterar la extracción de etanol. Recirculando la alimentación por la carcasa y la fase

extractante por el interior de las fibras se consigue reducir en un 30% el coeficiente global de transporte de materia del aroma.

En cuanto a la influencia de la relación de volúmenes fase alimentación / fase extractante sobre el gradiente impulsor del etanol y de los aromas, se ha visto que valores de esta variable de operación superiores a una relación 2:1 implican una reducción del gradiente impulsor de los aromas reduciendo de esta forma la pérdida aromática.

2. Sobre el análisis químico y organoléptico de los vinos blancos (xarel·lo, garnacha blanca y chardonnay) y vinos tintos (cabernet sauvignon, garnacha tinta, tempranillo y cariñena) utilizados como alimentación en los experimentos de PE, se concluye que,

2.a. Para todos los vinos se obtiene una base aromática común representada por los siguientes aromas impacto: acetato de isoamilo, butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo y alcohol isoamílico. De estos compuestos, se ha determinado el coeficiente de reparto L-V, y se ha visto que el valor de este coeficiente disminuye a mayor concentración de etanol en la fase acuosa y aumenta al disminuir el pH del medio.

3. Sobre el análisis experimental en la planta piloto PE (área de membrana efectivo 19.3 m²) se concluye que,

3.a. En cuanto a la validación del modelo matemático, se ha obtenido un buen ajuste para el etanol y los aromas del vino, excepto para ciertos ésteres (hexanoato de etilo y octanoato de etilo) que presentan una disminución de concentración en el vino mayor a la predicha por el modelo matemático propuesto. Debido a la elevada hidrofobicidad de estos compuestos, este fenómeno se ha atribuido a su posible adsorción en la membrana hidrófoba. Los experimentos de adsorción llevados a cabo han demostrado que para el hexanoato de etilo, se adsorbe un 17% de masa de este compuesto en la membrana, y en el caso del octanoato de etilo la pérdida por adsorción se estima en un 40% de la masa de este compuesto.

La incorporación del fenómeno de adsorción en el modelo matemático mejora significativamente las predicciones para el hexanoato de etilo y el octanoato de etilo encontrándose un buen ajuste con los datos experimentales. Sin embargo, aún

se observa un pequeño desajuste para el octanoato de etilo que se atribuye al efecto adicional de evaporación no controlada de este compuesto producida por la agitación en los tanques y el bombeo.

3.b. En cuanto a los experimentos donde se comparan el uso de una estrategia de desalcoholización directa de un 2% vol. frente a una estrategia de desalcoholización en exceso (4%) y mezclado 1:1 con fase vino sin desalcoholizar, se ha observado que aunque la segunda estrategia afecta positivamente a la pérdida aromática (la reduce), no se han detectado cambios significativos desde el punto de vista organoléptico con la estrategia de desalcoholización directa. Esto es atribuido a que el experimento se llevó a cabo utilizando condiciones de operación favorables, es decir, que reducían la pérdida aromática en el vino procesado para los aromas más volátiles a valores del 31% para el hexanoato de etilo y del 22% para el octanoato de etilo.

Finalmente, como resultado del análisis organoléptico de un vino tinto de elevado grado alcohólico (15.5% vol.) tratado mediante PE, se obtiene que a pesar de que la reducción de un 2% vol. la concentración de etanol conlleva una pérdida aromática de hexanoato de etilo del 35% y de octanoato de etilo del 47%, se perciben con mayor intensidad atributos de calidad olfativos de los vinos tintos. Además, el grado de desalcoholización objetivo del 2% vol. no conlleva desequilibrio entre los distintos componentes del vino (acidez, taninos, calidez), en comparación con los resultados encontrados para otras técnicas de desalcoholización.

Por lo tanto, estos resultados confirman que la tecnología de PE es una técnica competitiva a nivel sensorial respecto otras técnicas presentes en la industria enológica.

4. Sobre la evaluación de la viabilidad de implantación industrial de la tecnología PE se concluye que,

- 4.a. El análisis del ciclo de vida basado en el consumo de recursos naturales (energía, agua y materiales) y las emisiones medioambientales comparando las tecnologías de desalcoholización PE, RO y SCC muestra que la tecnología de PE es la técnica de desalcoholización con menor consumo energético y de materiales, juntamente con un menor impacto medioambiental.

4.b. Teniendo en cuenta el empleo de agua como fase extractante en la PE, se procede a estudiar la minimización del consumo de agua cuando se procesan volúmenes industriales de vino con la planta piloto de 19.3 m³ de área efectiva de membrana.

En este estudio de minimización, se evalúa de forma teórica el tratamiento de 10.000 litros de vino, empleando el conjunto de variables de operación estudiadas que producen una menor pérdida aromática y asumiendo un grado de desalcoholización objetivo del 2% vol. Se obtiene un volumen de agua recomendable de 3800 litros (2.6:1), en un tiempo de operación asumible de 35 horas y unas pérdidas aromáticas inferiores al 30% que, como se ha demostrado anteriormente, son viables a nivel organoléptico. A nivel económico, supone unos gastos de operación y mantenimiento de 0.13€ por litro de vino desalcoholizado, convirtiendo la tecnología de PE en una alternativa competitiva a nivel de costes respecto a otras técnicas de desalcoholización utilizadas en el sector enológico.

De las conclusiones individuales mostradas anteriormente se puede decir que el desarrollo del modelo matemático de PE y las simulaciones realizadas han permitido seleccionar las condiciones de operación más favorables para el objetivo del proceso (reducción de un 2% de contenido alcohólico con menor pérdida aromática). La validación experimental y posterior análisis de calidad de los vinos tratados confirman que la tecnología de PE en una técnica competitiva a nivel industrial respecto las presentes técnicas de desalcoholización de vinos que se encuentran en el mercado desde el punto de vista organoléptico, medioambiental y económico.

De cara a futuros estudios se considera una vía de interés trabajar con mosto de uva a media fermentación alcohólica para poder observar el efecto sobre la calidad organoléptica de los mostos y vinos y validar los modelos y parámetros obtenidos. Este estudio permitiría mejorar la calidad aromática de los vinos procesados e incluso desarrollar nuevos productos.

APÉNDICE I: CÓDIGO DE ASPEN CUSTOM MODELER DE LA TECNOLOGÍA DE PE: BALANCES Y MODELO DE RESISTENCIAS A LA TRANSFERENCIA DE MATERIA PARA EL ETANOL Y LOS AROMAS IMPACTO PRESENTES EN LOS VINOS

UNIDAD 1: Módulo membrana fibras huecas hidrófobas de PP

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");

// Variables con un valor fijo en el proceso

Ae as area (fixed, 19.3); // Área de membrana efectiva (m²)

P as notype (fixed, 1); // Presión (atm)

Af as area (fixed, 15.4); // Área contacto exterior fibras (m²)

Alm as area (fixed, 17.3); // Área de contacto media logarítmica (m²)

Aes as area (fixed, 19.3); // Área de contacto interior fibras (m²)

da as length (fixed, 3·10⁻⁴); // Diámetro externo fibra (m)

df as length (fixed, 2.2·10⁻⁴); // Diámetro interno fibra (m)

di as length (fixed, 0.032); // Diámetro del distribuidor colector (m)

tau as length (fixed, 3·10⁻⁵); // Espesor de la membrana (m)

T as temperature (fixed, 288.15); // Temperatura (K)

n as notype (fixed, 32500); // Número de fibras del módulo de membrana (adimensional)

Rg as notype (fixed, 8.31447); // Constante de los gases ideales (J·K⁻¹·mol⁻¹)

dh as notype (fixed, 3.9·10⁻⁴); // Diámetro hidráulico (m)

e as notype (fixed, 0.4); // Porosidad (adimensional)

rp as notype (fixed, 1.5·10⁻⁸); // Radio del poro (m)

ta as notype (fixed, 2.25); // Tortuosidad (adimensional)

WCs as notype (fixed, 2.6); // Factor asociación correlación Wilke-Chang para el extractante (Agua)

WCf as notype (fixed, 2.6); // Factor asociación correlación Wilke-Chang para la alimentación (Vino)

L as length (fixed, 0.63); // Longitud del modulo de membrana (m)

rof as notype (fixed, 977.0); // Densidad de la corriente alimentación (Vino) (kg/m³)

ros as notype (fixed, 982.0); // Densidad de la corriente de extractante (Agua) (kg/m^3)
vus as notype (fixed, $1 \cdot 10^{-3}$); // Viscosidad de la corriente de extractante (Agua) (m^2/s)
vuf as notype (fixed, $1 \cdot 10^{-3}$); // Viscosidad de la corriente de alimentación (Vino) (m^2/s)
qf as notype (fixed, *especificada por el usuario*); // Caudal de la corriente de alimentación (Vino) (m^3/s)
qs as notype (fixed, *especificada por el usuario*); // Caudal de la corriente de extractante (Agua) (m^3/s)

// ETANOL

Met as notype (fixed, 46.07); // Peso molecular del etanol (g/mol)
Maire as notype (fixed, 29.45); // Peso molecular del aire (g/mol)
Magua as notype (fixed, 18.00); // Peso molecular del agua (g/mol)
Hetf as notype (fixed, 0.53); // Coeficiente de reparto del etanol en la corriente alimentación (Vino) ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$)
Hets as notype (fixed, 0.53); // Coeficiente de reparto del etanol en la corriente extractante (Agua) ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$)
vmet as notype (fixed, 58.39); // Volumen molar del etanol (cm^3/mol)
vdifmet as notype (fixed, 50.36); // Volumen de difusión del etanol (cm^3)
vdifmaire as notype (fixed, 20.1); // Volumen de difusión del aire (cm^3)

// AROMAS DEL VINO

// 1-Acetato de isoamilo

// 2-Butirato de etilo

// 3-Hexanoato de etilo

// 4-Octanoato de etilo

// 5-Alcohol isoamílico

Ma ([1:5]) as notype (fixed, Ma(1), 130; Ma(2), 116; Ma(3), 114; Ma(4), 172; Ma(5), 88); //
Peso molecular de los aromas (g/mol)

Haf ([1:5]) as notype (fixed, Haf(1), 19.3; Haf(2), 16.5; Haf(3), 38.7; Haf(4), 67.7; Haf(5), 12.9);
// Coeficiente de reparto de los aromas en la corriente alimentación (Vino) ($\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$)

Has ([1:5]) as notype (fixed, Has(1), 26.3; Has(2), 23.2; Has(3), 83.8; Has(4), 169.2; Has(5), 19.6); // Coeficiente de reparto de los aromas en la corriente extractante (Agua) ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$)

vma ([1:5]) as notype (fixed, vma(1), 149.6; vma(2), 132.1; vma(3), 165.9; vma(4), 198.5; vma(5), 110.2); // Volumen molar de los aromas (cm^3/mol)

vdifa ([1:5]) as notype (fixed, vdifa(1), 154.2; vdifa(2), 133.7; vdifa(3), 174.6; vdifa(4), 215.6; vdifa(5), 111.7); // Volumen de difusión del etanol (cm^3)

// Variables con un valor variable en el proceso

Dset as notype; // Coeficiente de difusión molecular del etanol en la corriente extractante (Agua) (m^2/s)

Dfet as notype; // Coeficiente de difusión molecular del etanol en la corriente alimentación (Vino) (m^2/s)

Kget as notype; // Coeficiente global de transporte de materia del etanol ($\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

Kmet as notype; // Coeficiente de transporte del etanol a través de la membrana ($\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

Kfet as notype; // Coeficiente de transporte del etanol en la corriente alimentación (Vino) (m/s)

Kset as notype; // Coeficiente de transporte del etanol en la corriente extractante (Agua) (m/s)

Res as notype; // nº de Reynolds para etanol en la corriente extractante (Agua) (adimensional)

Ref as notype; // nº de Reynolds para etanol en la corriente alimentación (Vino) (adimensional)

Scs as notype; // nº de Schmith para etanol en la corriente extractante (Agua) (adimensional)

Scf as notype; // nº de Schmith para etanol en la corriente alimentación (Vino) (adimensional)

vf as notype ; // Velocidad superficial media (m/s)

Dket as notype; // Difusividad de Knudsen del etanol a través del poro (m^2/s)

Dmet as notype; // Difusividad molecular del etanol en el aire (m^2/s)

Dsa ([1:5]) as notype; // Coeficiente de difusión molecular de los aromas en la corriente extractante (Agua) (m^2/s)

Dfa ([1:5]) as notype; // Coeficiente de difusión molecular de los aromas en la corriente alimentación (Vino) (m^2/s)

Kga ([1:5]) as notype; // Coeficiente global de transporte de materia de los aromas ($\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

Kma ([1:5]) as notype; // Coeficiente de transporte de los aromas a través de la membrana ($\text{g}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)

Kfa ([1:5]) as notype; // Coeficiente de transporte de los aromas en la corriente alimentación (Vino) (m/s)

Ksa ([1:5]) as notype; // Coeficiente de transporte de los aromas en la corriente extractante (Agua) (m/s)

Resa ([1:5]) as notype; // nº de Reynolds para los aromas en la corriente extractante (Agua) (adimensional)

Refa ([1:5]) as notype; // nº de Reynolds para los aromas en la corriente alimentación (Vino) (adimensional)

Scsa ([1:5]) as notype; // nº de Schmith para los aromas en la corriente extractante (Agua) (adimensional)

Scfa ([1:5]) as notype; // nº de Schmith para los aromas en la corriente alimentación (Vino) (adimensional)

Dka ([1:5]) as notype; // Difusividad de Knudsen de los aromas a través del poro (m^2/s)

Dma ([1:5]) as notype; // Difusividad molecular de los aromas en el aire (m^2/s)

tavi as notype; // %vol. etanol inicio en la corriente alimentación (Vino) (% vol.)

tavf as notype; // %vol. etanol final en la corriente alimentación (Vino) (% vol.)

tavs as notype; // %vol. etanol final en la corriente de extractante (Agua) (% vol.)

a1 as notype; // Variable auxiliar para el cálculo de Kmet para el etanol

a2 as notype; // Variable auxiliar para el cálculo de Kmet para el etanol

a3 ([1:5]) as notype; // Variable auxiliar para el cálculo de Kmet para los aromas

a4 ([1:5]) as notype; // Variable auxiliar para el cálculo de Kmet para los aromas

Arinicial([1:5]) as notype; // Concentración inicial aromas en alimentación (Vino) (mg/L)

Arfinalvino ([1:5]) as notype; // Concentración final aromas en alimentación (Vino) (mg/L)

Arfinalagua ([1:5]) as notype; // Concentración final aromas en extarctante (Agua) (mg/L)

// Dominio de la dimensión espacial. Longitud módulo L=0.63 m

x as lengthdomain (discretizationmethod: "BFD1", highestorderderivative:1, length: 0.63, spacingpreference:0.063);

```

// Variables derivadas respecto de x para el ETANOL.
cset as distribution1d (XDomain is x,highestorderxderivative:1) of notype; // (g/kg)
cfet as distribution1d (XDomain is x,highestorderxderivative:1) of notype; // (g/kg)

// Variables derivadas respecto de x para los AROMAS
csa ([1:5]) as distribution1d (XDomain is x,highestorderxderivative:1) of notype; // (g/kg)
cfa ([1:5]) as distribution1d (XDomain is x,highestorderxderivative:1) of notype; // (g/kg)

// Variables distribuidas pero no derivadas para el ETANOL y AROMAS
Jet([0:x.endnode])as notype; // flujo parcial de etanol a través de la membrana (g·m-2·s-1)
Ja([1:5],[0:x.endnode]) as notype; // flujo parcial de los aromas a través de la membrana (g·m-2·s-1)

// Definición de entradas y salidas
fin as input feed;
fout as output feed;
swin as input sweep;
swout as output sweep;

// ETANOL
// Balance de materia en el módulo de membrana
qf*rof*L*cfet(x.interior).ddx+Jet(x.interior)*Ae=0;
qs*ros*L*cset(x.interior).ddx+Jet(x.interior)*Ae=0;
qf*rof*L*cfet(x.endnode).ddx+Jet(x.endnode)*Ae=0;
qs*ros*L*cset(x.endnode).ddx+Jet(x.endnode)*Ae=0;

// %vol. etanol final en alimentación (Vino) (tavf) y extractante (Agua) (tavs)
tavf=cfet(10)/789*rof/1000*100; // (%vol.)
tavs=cset(0)/789*ros/1000*100; // (%vol.)

```

```

// Cálculo del flujo etanol a través del módulo de membrana. Hf=Hs=Het
Jet(x.interior)=Kget*((rof*Hetf*cfet(x.interior)/Met)-(ros*Hets*cset(x.interior)/Met));
Jet(x.endnode)=Kget*((rof*Hetf*cfet(x.endnode)/Met)-(ros*Hets*cset(x.endnode)/Met));

// Cálculo del coeficiente global de transporte de materia para el etanol (Kget)
Kget= 1/Ae*1/(Hetf/(Af*Kfet*Met)+1/(Alm*Kmet)+Hets/(Aes*Kset*Met));

// Cálculo coeficientes individuales (Ks, Kf y Km) de transporte de materia para el etanol.
Correlaciones de Lèvêque y Baudot.

// Kset Ecuación de Lèvêque
Kset=(Dset/df)*1.62*((df*Res*Scs/L)^(1/3));

// Número de Reynolds fase extractante
Res=4*qs/(us*n*3.14159*df);

// Número de Schmith fase extractante
Scs=us/Dset;

// Correlación de Wilke-Chang
Dset=0.00000074*(WCs*Magua)^(0.5)*T/(1*vmet^(0.6))*1/10000;

// Kfet Ecuación de Baudot
Kfet=(0.56/dh)*Dfet*(Ref)^(0.62)*(Scf)^(0.33);

// Número de Reynolds fase extractante.
Ref=vf*dh/uf;

vf=(qf/(3.14159*L))*((2*loge(da/di))/(da-di));

// Número de Schmith fase extractante
Scf=uf/(Dfet);

// Correlación de Wilke-Chang
Dfet=0.00000074*(WCf*Magua)^(0.5)*T/(1*(vmet^0.6))*1/10000;

// Kmet Modelo de Dusty-Gas
Kmet = Met/(Rg*T*tau)*(1/Dket+1/Dmet)^(-1);

```

```

// Difusividad de Knudsen (m2/s)
Dket= 2*e*rp/(3*ta)*(8*1000*Rg*T/(3.14159*Met))^(0.5);
// Difusividad molecular efectiva del etanol en el aire (m2/s)
a1=0.001*(1/Maire+1/Met)^(0.5)*T^(1.75);
a2=P*(Vdifmaire^(1/3)+Vdifmet^(1/3))^2;
Dmet = a1/a2*1/10000;

// Condiciones de recirculación corrientes
swout.cset=cset(0);
fout.cfet=cfet(x.endnode);

// Condiciones de contorno.
cset(x.endnode)=swin.cset;
cfet(0)=fin.cfet;

//AROMAS
//Balance de material en el modulo de membrana
For i in [1:5] do
qf*rof*L*cfa(i,x.interior).ddx+Ja(i,x.interior)*Ae=0;
qs*ros*L*csa(i,x.interior).ddx+Ja(i,x.interior)*Ae=0;
qf*rof*L*cfa(i,x.endnode).ddx+Ja(i,x.endnode)*Ae=0;
qs*ros*L*csa(i,x.endnode).ddx+Ja(i,x.endnode)*Ae=0;

//Concentración final de aromas en alimentación (Vino) y extractante (Agua) (mg/L)
Arfinalvino (i) = cfa (i,10)*rof;
Arfinalagua (i) = csa (i,0)*ros;

```

// Cálculo del flujo de aromas a través del módulo de membrana

$$Ja(i,x.interior)=Kga(i)*((rof*Haf(i)*cfa(i,x.interior)/Ma(i))-(ros*Has(i)*csa(i,x.interior)/Ma(i)));$$

$$Ja(i,x.endnode)=Kga(i)*((rof*Haf(i)*cfa(i,x.endnode)/Ma(i))-(ros*Has(i)*csa(i,x.endnode)/Ma(i)));$$

// Cálculo del coeficiente global de transporte de materia para los aromas (Kga)

$$Kga(i)=1/Ae*1/(Haf(i)/(Af*Kfa(i)*Ma(i))+1/(Alm*Kma(i))+Has(i)/(Aes*Ksa(i)*Ma(i)));$$

// Cálculo coeficientes individuales de transferencia de materia (Ksa, Kfa y Kma) en las fases alimentación y extractante. Correlaciones de Lévêque y Baudot.

// Ksa Ecuación de Lévêque

$$Ksa(i)=(Dsa(i)/df)*1.62*((df*Resa(i)*Scsa(i)/L)^(1/3));$$

// Número de Reynolds fase extractante

$$Resa(i)=4*qs/(us*n*3.14159*df);$$

// Número de Schmith fase extractante

$$Scsa(i)=us/Dsa(i);$$

// Correlación de Wilke-Chang

$$Dsa(i)=0.00000074*(WCs*Magua)^(0.5)*T/(1*vma(i)^(0.6))*1/10000;$$

// Kfa Ecuación de Baudot

$$Kfa(i)=(0.56/dh)*Dfa(i)*(Refa(i))^(0.62)*(Scfa(i))^(0.33);$$

// Número de Reynolds fase extractante

$$Refa(i)=vf*dh/uf;$$

// Número de Schmith fase extractante

$$Scfa(i)=uf/(Dfa(i));$$

// Correlación Wilke-Chang

$$Dfa(i)=0.00000074*(Wcf*Magua)^(0.5)*T/(1*(vma(i)^0.6))*1/10000;$$

// Km aromas Modelo Dusty-Gas

$$Kma(i)=Ma(i)/(Rg*T*tau)*(1/Dka(i)+1/Dma(i))^(1);$$

```
// Difusividad de Knudsen (m2/s)
Dka(i)= 2*e*rp/(3*ta)*(8*1000*Rg*T/(3.14159*Ma(i)))^(0.5);
// Difusividad molecular efectiva del etanol en el aire (m2/s)
a3(i)=0.001*(1/Maire+1/Ma(i))^(0.5)*T^(1.75);
a4 (i)=P*(Vdifmaire^(1/3)+Vdifa(i)^(1/3))^2;
Dma(i) = a3(i)/a4(i)*1/10000;

// Condiciones de recirculación
swout.csa(i)=csa(i,0);
fout.cfa(i)=cfa(i,x.endnode);

// Condiciones de contorno
csa(i,x.endnode)=swin.csa(i);
cfa(i,0)=fin.cfa(i);
endfor
End
```

UNIDAD 2. TANQUE DE LA FASE ALIMENTACIÓN

```
// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");
// <variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");
// <submodel name> as <model type> (<submodel variable> = <variable name>,...);
// <port name> as <Input or Output> <port type>;
// Variables con valor fijo en el proceso
vvino as notype (fixed, especificada por el usuario); // Volumen del tanque alimentación (Vino)
(m3)
qf as notype (fixed, especificada por el usuario); // Caudal de la corriente alimentación (Vino)
(m3/s)
rof as notype (fixed, 977.0); // Densidad de la corriente alimentación (Vino) (kg/m3)
```

```
// Variables con valor variable en el proceso

cmrvino as notype; // Concentración etanol en el tanque alimentación (Vino) (g/kg)

cmravino ([1:5]) as notype; // Concentración de los aromas en el tanque alimentación (Vino)
(g/kg)

Arvino ([1:5]) as notype (initial, especificada por el usuario); // Concentración aromas en el
tanque de VINO (mg/L)

tvt as notype (initial, especificada por el usuario); // Grado alcohólico tanque alimentación
(Vino) (% vol.)

AGrado as notype; // Variable auxiliar para el gráfico Grado alcohólico vino vs. Tiempo de
operación

// Definición de entradas y salidas

fout as input feed;

fin as output feed;

// Balances de materia en el tanque alimentación

//Etanol

(vvino/qp)*$cmrvino=fout.cfet-fin.cfet;

cmrvino=fin.cfet;

tvt=cmrvino*1/789*rof/1000*100;

AGrado = tv;

//Aromas

for i in [1:5] do

(vvino/qp)*$cmravino(i)=fout.cfa(i)-fin.cfa(i);

cmravino(i)=fin.cfa(i);

Arvino(i)=cmravino(i)*rof;

endfor

End
```

UNIDAD 3: TANQUE DE LA FASE EXTRACTANTE

```

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");
// <variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");
// <submodel name> as <model type> (<submodel variable> = <variable name>,...);
// <port name> as <Input or Output> <port type>;
// Variables con valor fijo en el proceso
vagua as notype (fixed, especificada por el usuario); // Volumen del tanque de extractante
(Agua) (m3)
qs as notype (fixed, especificada por el usuario); // Caudal de la corriente extractante (Agua)
(m3/s)
etagua as notype; // Porcentaje de etanol en la fase extractante (Agua) (%vol.)
ros as notype (fixed, especificada por el usuario); // Densidad de la corriente extractante
(Agua) (kg/m3)

//Variables con valor variable en el proceso
cmragua as notype; // Concentración etanol en el extractante (Agua) (g/kg)
cmaagua ([1:5]) as notype; //concentración aromas en el tanque de extractante (Agua) (g/kg)
Aragua ([1:5]) as notype (initial, especificada por el usuario); // Concentración aromas en el
tanque de AGUA (mg/L)

// Definición de entradas y salidas
swout as input sweep;
swin as output sweep;

//Balance de materia en el tanque de extractante
//Etanol
(vagua/qs)*$cmragua=swout.cset-swin.cset;
cmragua=swin.cset;
etagua=cmragua*1/789*ros/1000*100;

```

```
//Aromas
for i in [1:5] do
(vagua/qs)*$cmaagua(i)=swout.csa(i)-swin.csa(i);
cmaagua(i)=swin.csa(i);
Aragua(i)=cmaagua(i)*ros;
endfor
End
```

APÉNDICE II: PUBLICACIONES EN REVISTAS CIENTÍFICAS INTERNACIONALES Y DE DIVULGACIÓN

SUSTAINABLE PRODUCTION AND CONSUMPTION 2 (2015) 29–35



Contents lists available at ScienceDirect

Sustainable Production and Consumption

journal homepage: www.elsevier.com/locate/spc

IChemE

Life cycle assessment of technologies for partial dealcoholisation of wines

María Margallo^{a,*}, Rubén Aldaco^a, Albert Barceló^b, Nazely Diban^a,
Inmaculada Ortiz^a, Angel Irabien^a

^a Departamento de Ingenierías Química y Biomolecular, Universidad de Cantabria, Avda. de los Castros s/n 39005, Santander, Spain

^b VITEC Parc tecnològic del ví. Carretera de Porrera, km.1 43730 Falset (Tarragona), Spain

ABSTRACT

Wine is one of the most popular alcoholic drinks in the world. This beverage, in moderation, is considered to be heart healthy, particularly the red variety. However, civil concerns and some health reasons have greatly increased the consumer demand for dealcoholised wines. Several techniques for producing low- and reduced-strength alcoholic beverages have been developed over the last several years. The most common treatments are spinning cone column (SCC) and membrane technologies such as reverse osmosis (RO) or ultrafiltration (UF). An innovative technology, called evaporative pertraction (EP) has shown promising results for the partial dealcoholisation of wine. This technology has some drawbacks and some benefits such as low energy demand. Therefore, a life cycle perspective is required to evaluate technology along with its environmental impacts. This work assesses and compares the environmental performance of EP, SCC and RO using a life cycle assessment methodology based on the use of two variables: natural resources sustainability (NRS) and environmental burdens sustainability (EBS). For the technologies, RO presented a higher energy consumption and lower materials and water demands than did EP, whereas the latter displayed better results in all of the air categories except for human health effects (HHE) and in three of the five water categories. The highest consumption of natural resources (NR) and the greatest environmental burdens (EB) in all of the categories were given by the SCC technology. Nevertheless, this situation was reversed when the wastewater from the SCC process, with its high ethanol content, was energy valorised.

Keywords: Dealcoholisation; Life cycle assessment; Membrane contactors; Wine

© 2015 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The global wine production level in 2012 was at approximately 27 billion litres per year (Amienyo et al., 2014). The origins and history of this beverage are strongly linked to those

of the European people (Notarnicola et al., 2015), which indicates that wine production is an important economic and social sector (Vázquez-Rowe et al., 2012b) because Europe accounts for 62.3% of the total world wine production. In fact, the Mediterranean countries such as Italy (15.9% of the

Abbreviations: AA, atmospheric acidification; AOD, aquatic oxygen demand; AqA, aquatic acidification; BOD, biological oxygen demand; CF, carbon footprint; COD, chemical oxygen demand; EB, environmental burden; EBS, environmental burden sustainability; EP, evaporative pertraction; EU, eutrophication; FU, functional unit; GW, global warming; HHE, human health effects; LCA, life cycle assessment; LCI, life cycle inventory; LCIA, life cycle impact assessment; MEco, ecotoxicity to aquatic life (metals); NF, nanofiltration; NMEco, ecotoxicity to aquatic life (others); NR, natural resources; NRS, natural resources sustainability; POF, photochemical ozone formation; PP, polypropylene; RO, reverse osmosis; Sc., scenario; SCC, spinning cone column; SOD, stratospheric ozone depletion; TV, threshold value; UF, ultrafiltration.

* Corresponding author.

E-mail address: mmargallo@unicus.es (M. Margallo).

Received 27 February 2015; Received in revised form 20 July 2015; Accepted 21 July 2015; Published online 7 August 2015.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.spc.2015.07.007>

2352-5509/© 2015 The Institution of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

total world production), France (15.7%) and Spain (12.2%) are the most important producers of this beverage in the world (OVI 2014). In recent decades, the so called "New World" wines have experienced a strong development (Villanueva-Rey et al., 2014). Specifically, a proliferation of the vinification industry was observed in the USA (10.7% of the total world production), China (5.37% of the total world production), Argentina (4.6% of the total world production), Australia (4.49% of the total world production), South Africa (4.32%) and Chile (3.8%) (OVI 2014). Nevertheless, the European wines are still the most common due to the international renown gained for their exceptional quality, which is a key issue for wine makers. Current quality indicators for wine production are based on a series of indicators that comprise a wide range of dimensions; some of them are difficult to measure or report, which makes their definition complex. In particular, the quality of wine can be divided into intrinsic factors (age, colour, aroma or harvest) and extrinsic factors (reputation, appellation, region or advertising and propaganda) (Vázquez-Rowe et al., 2012b). Moreover, the alcohol content has a strong impact on the quality of the wine affecting acidity, astringency and volatility of aroma compound and altering the organoleptic properties of the product (Diban et al., 2008). In this regard, over the past several years a reduction of the time required for grapes to achieve sugar ripeness, possibly a result of climate change, has been observed in wine-growing regions, raising the issue of a potential disconnect between flavour ripeness and sugar accumulation (Boss et al., 2014). The high sugar concentration of juice results in wines with an excessive concentration of ethanol (Lisanti et al., 2013). Furthermore, despite the health benefits of wine, and specially red wine, the alcohol content limits wines consumption due to civil restrictions and health reasons (Catarino and Mendes, 2011; Bogianchi et al., 2011). In this sense, a proliferation of wines with low ethanol content has been observed. The company Wine Intelligence surveyed American and European buyers in 2014; the results showed that 39% of the consumers in 2014 bought low ethanol wines, 9% more than in 2013, and that the sales of these wines in the USA reached 2.700 million dollars in 2013, 33% more than in 2013. Moreover, low ethanol content wines exceeded the overall growth rate of wines with a higher ethanol content. The European Commission regulation (EC, 2009) has not been immune to this new situation and has set that in wine dealcoholisation should not remove more than 2 percentage points of ethanol and that the minimum concentration should not be less than 8.5% v/v. Therefore, a small adjustment in the alcohol content between 1 and 2% is currently one of the most important objectives for the wine industry. Several different techniques for producing low and reduced alcoholic strength beverages have been developed over the last several years. The most common treatments are vacuum distillation (Gómez-Plaza et al., 1999), spinning cone column (SCC) (Bellisario-Sánchez et al., 2012, 2009), membrane-based technologies such as nanofiltration (NF) (García-Martín et al., 2010; Catarino and Mendes, 2011) and reverse osmosis (RO) (Catarino and Mendes, 2011; Gil et al., 2013; Meillon et al., 2010; Bogianchi et al., 2011) and in lesser extent adsorption on zeolites and supercritical fluid extraction. Among all of these technologies, SCC and RO are the most used methods in the industry to produce low alcohol-content (García-Martín et al., 2010). Moreover, the latter has been applied to concentrate grape must (Notanicola et al. 2008; Notanicola et al. 2015). Conversely, EP is an innovative technology that has been

successfully applied to concentrate juices and has shown promising results for partial dealcoholisation of wine while barely altering the organoleptic properties of the product (Liguori et al., 2013a,b; Varavuth et al., 2009; Diban et al., 2013, 2008). The main advantages of these technologies are the following: (a) the process can be conducted at room temperature, (b) low energy consumption (no pressurisation of the system is required) and (c) a cheap and non-hazardous extractant, water, is normally used as a stripping phase (Aldaco et al., 2014). In order to state the environmental benefits and drawbacks and environmental impacts of obtaining the dealcoholised wine by means of the conventional technologies (RO and SCC) and the innovative technology (EP), the use of environmental tools such as life cycle assessment (LCA) is essential. LCA has been proven to be an effective mechanism for reporting environmental performance in the food and beverage sector in general, and in the viticulture and vinification sector specifically (Vázquez-Rowe et al., 2012b). LCA has been applied to wine production in several "Old World" countries such as Italy (Lamastra et al., 2014; Fasi et al., 2014; Iannone et al., 2014; Pattam et al., 2012; Arcese et al., 2012; Bosco et al., 2011; Pizigallo et al., 2008), Spain (Jiménez et al., 2014; Villanueva-Rey et al., 2014; Vázquez-Rowe et al., 2012a,b; Gazulla et al., 2010; Aranda et al., 2005) and Portugal (Quinteiro et al., 2014; Neto et al., 2013), and in "New World" countries including Canada (Cleary, 2013; Point et al., 2012), New Zealand (Herath et al., 2013; Barry, 2011), Australia (Amienyo et al., 2014; Soosay et al., 2012), the USA (Mann et al., 2010), South Africa (Woodward, 2010) and Chile (Cárdenas-Rodríguez, 2008). However, on wine dealcoholisation are still lacking. Therefore, the present study focuses on the application of LCA to evaluate dealcoholised wines using different dealcoholisation processes. In particular, the environmental performance of the EP, RO and SCC technologies were evaluated and compared using a life cycle approach.

2. Methods

2.1. Goal and scope

The goal of this paper was to quantify the environmental benefits and drawbacks of EP process for wine dealcoholisation. In addition, this technology was compared to other conventional dealcoholisation processes: RO and SCC. In this sense, the function of this system was wine dealcoholisation; therefore, the amount of dealcoholised wine is a good descriptor of the process. For that reason, the selected functional unit (FU) was one cubic metre of dealcoholised wine (13.26% v/v). This FU provides a reference to which all the inputs/outputs are linked to (Vázquez-Rowe et al., 2012b). The scope of the assessment was based on the "cradle to gate" life cycle of a product and entailed resources usage and environmental impacts (Fig. 1).

- **Cradle to gate:** This step includes the environmental burdens generated by the transformation of natural/primary resources into useable forms of the resources. All of the individual transformation processes such as raw materials extraction, and manufacturing were considered. The natural resources included the primary form of energy, materials and water, whereas the final resources were electricity and water. The production of wine that feeds the dealcoholisation process, was not taken into consideration because the process is the same in all of the studied technologies.

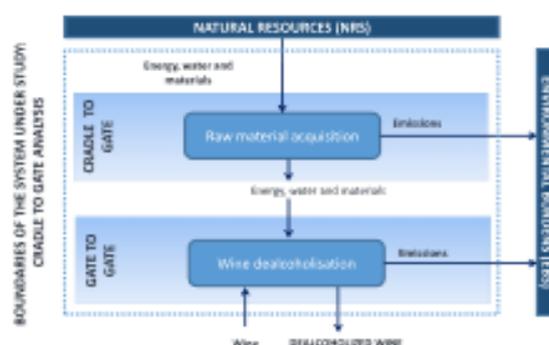


Fig. 1 – Scope and boundaries of the cradle to gate analysis of wine dealcoholisation.

- **Gate to gate:** This step includes the environmental burdens generated by the transformation of the final resources into a product, a process, or a service. In this case, this step refers to the wine dealcoholisation process. The environmental burdens originated from the consumption of the raw materials (i.e., water and energy) and the discharge of a stream with water and ethanol to fresh water. In the SCC technology this wastewater has a high alcohol content that can be subjected to a valorisation process.

The boundaries of the study included all major material flows, that is water and wine and the energy flows of the dealcoholisation process as well as the emissions to air and water. The infrastructure of the three technologies was not included in the study because the long life span of the plants reduces the impacts of construction, and thus it is negligible. In particular, three technologies have been evaluated in four scenarios, EP technology which was the base case (scenario 1, Sc.1), RO (scenario 2, Sc.2), SCC (scenario 3, Sc.3) and SCC with energy valorisation (scenario 3.1, Sc. 3.1). Fig. 2 shows the flow diagram of the four scenarios.

Scenario 1: Evaporative pertraction (EP). EP is a membrane technology that is less energy demanding than SCC and RO as it operates at ambient temperature and atmospheric pressure. The scale pilot plant was provided by INOXPA (Girona, Spain) (INOXPA, 2015), and it was equipped with a frame of stainless steel, a rotary kobe pump for wine and a vacuum pump for gases, seat and butterfly valves, a control panel, instrumentation and a polypropylene (PP) hollow fibre contactor provided with a membrane area of 20 m² (Liqui-cell, 2015). Fig. 3 shows the EP scale pilot plant at VITEC facilities (Falset, Spain). The gas transfer of volatile components (e.g. ethanol) is promoted from aqueous solutions through a membrane. The membrane contactor consists of hollow fibre membranes that are microporous and hydrophobic, allowing non-dispersive contact between both phases (García et al., 2013). The wine is circulated through a hydrophobic hollow fibre membrane contactor while a second phase/stripping phase (water) flows through the other side of the membrane inside the hollow fibre contactor. The partial pressure difference of the components, between both phases creates the driving force of the process and permits the ethanol transfer. Working under optimum operational conditions could minimise aroma compound losses to below 20% during partial wine dealcoholisation using EP. Therefore, the low energy consumption accompanied by the acceptable impact on the sensory properties of wine makes EP a promising technique for removing ethanol from wine at an industrial scale (Aldaco et al., 2014).

Scenario 2: Reverse osmosis (RO). RO is the most used membrane separation process in the wine industry for both wine dealcoholisation and musts filtration. With this technology two streams are obtained from the original wine: one of permeate containing water and ethanol, and one of retentate with the dealcoholised wine. The wine is slightly heated before entering the membrane module from approximately 15 °C (wine storage temperature) to a temperature of 22–25 °C in order to facilitate the ethanol flux (Aldaco et al., 2014). The problem of this technology is that RO membranes are permeable to both alcohol and water with high operation pressures (60 to 80 bar) and that it is necessary to add water to the dealcoholised wine again after the filtration. The high operation pressures result in considerable energy consumption, and the water addition creates legal problems at European countries where the addition of water is forbidden (García-Martín et al., 2010). To overcome this regulation, the permeated water could be separated from the alcohol to add this water back to the wine (Diban et al., 2008). This should, in principle, be allowed because the water is coming from the same wine. This water addition has not been considered as an input to simplify the calculations.

Scenario 3: Spinning Cone Column (SCC). SCC was developed in Australia by ConeTech (2015) as the most efficient and cost-effective method in the world for the capture and preservation of volatile flavour components from all types of liquid or slurry substances in the food industry, at high speeds and at low temperatures (Makarytchev et al., 2004). Specifically, SCC has numerous applications in the wine industry including recovery of delicate aromas, removal of sulphur dioxide from grape juice, alcohol reduction of wines and production of grape juice concentrates (Schmidtke et al., 2012). This technology has been perceived as a particular type of falling film contactor (Makarytchev et al., 2005). The SCC device consists of a vertical pack of alternately rotating and stationary cones and, compared with the traditional plate and packaged distillation columns, has singular characteristics for the low-temperature distillation of the thermally sensitive foodstuffs (Belsario-Sánchez et al., 2009). Specifically, SCC is a two-stage distillation process that is used industrially for the production of wine with less than 1% v/v of ethanol. In the first stage, the aroma compounds are removed at high vacuum conditions (0.04 atm) and low temperature (26–28 °C) and collected in a high strength ethanol stream that represents approximately one percent of the original wine volume. The second stage in which ethanol is removed from the base wine is conducted at higher temperatures, usually approximately 38 °C. After ethanol reduction, the aroma fraction is added to the dealcoholised base wine. This

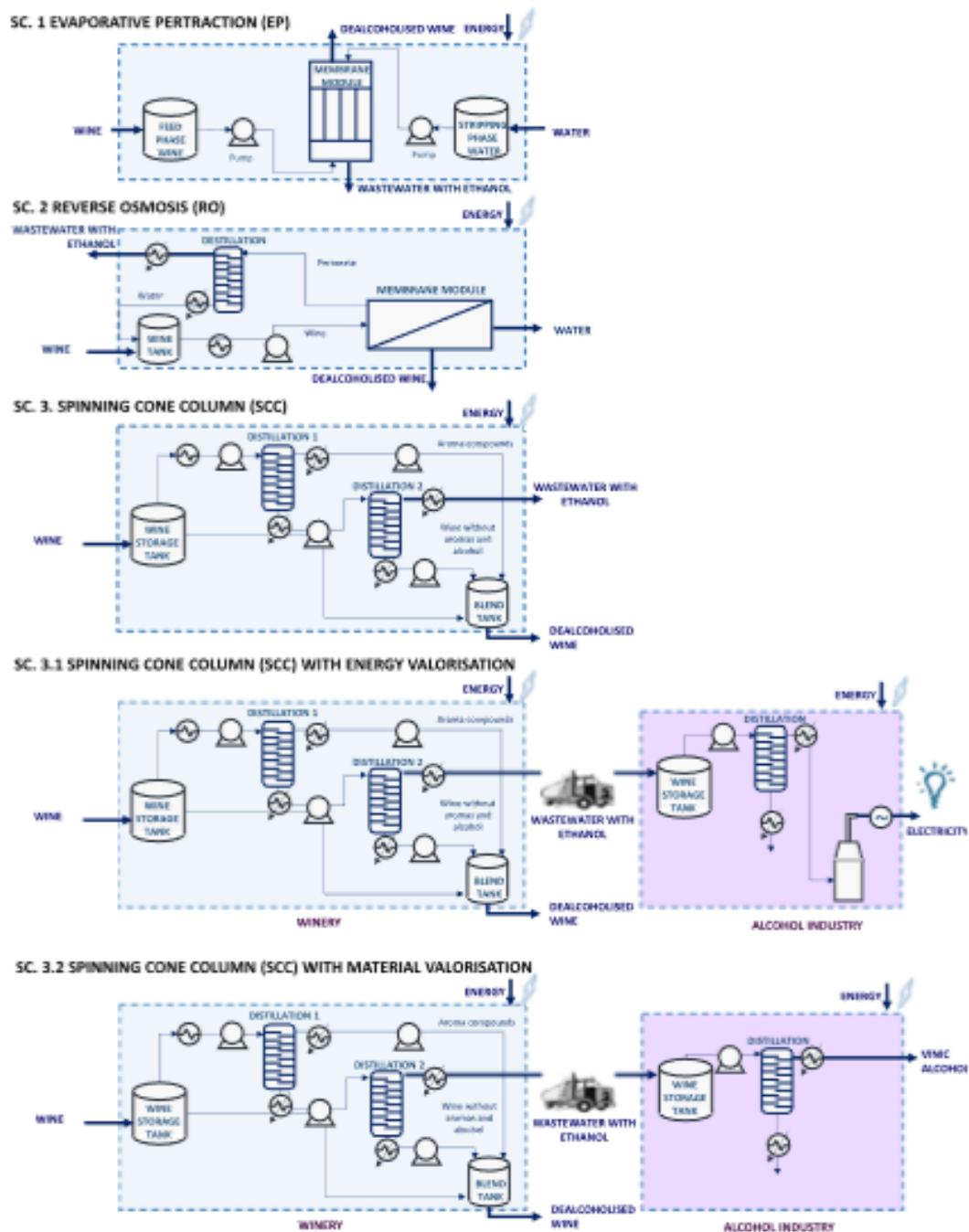


Fig. 2 – Flow diagrams of Scenario 1. Evaporative Pertraction (EP), Scenario 2. Reverse Osmosis (RO), Scenario 3. Spinning Cone Column (SCC) and Scenario 3.1 Spinning Cone Column (SCC) with energy valorisation and Scenario 3.3 Spinning Cone Column (SCC) with material valorisation.

technology has a high capital outlay and operating costs due to the number of ancillary devices that are required: heat exchangers to warm the product feed to operating temperatures and pumps and condensers to collect the gaseous vapour and collect the removed fraction (Aldaco et al., 2014).

Moreover, SCC has large energy demand, the energy valorisation of the wastewater with a high ethanol content was evaluated (Sc. 3.1). In particular, small companies usually sell this effluent, which can be subjected to an energy or material valorisation. In the former, the wastewater feeds a combustion process to produce energy, whereas in the

Table 1 – Data source and quality of Sc. 1 EP, Sc. 2 RO and Sc. 3 SCC.

		Data source	Time-frame	Geography
Scenario 1 (EP)	Energy consumption	Experimental data	2014	Spain
	Raw materials consumption	Experimental data	2014	Spain
	Wastewater	Experimental data	2014	Spain
		Regulation	2009	Europe
Scenario 2 (RO)	Energy consumption	AMTA	2014	USA
	Raw materials consumption	Labanda et al. (2009)	2009	Spain
	Wastewater	Regulation	2009	Europe
Scenario 3 (SCC)	Energy consumption	Alfa Laval	2014	Europe
	Raw materials consumption	–	–	–
	Wastewater	EC Regulation	2009	Europe



Fig. 3 – Image of the EP pilot plant, where 1: Feed phase pump, 2: Stripping phase pump, 3: Hollow fibre membrane contactor, 4: Feed phase inlet, 5: Stripping phase inlet, 6: Feed phase outlet, 7: Stripping phase outlet, 8: Feed phase tank, 9: Stripping phase tank, 10: Indicators of flow rate, 11: Control box (Flow rate), 12: Indicators of pressure, 13: Filter, 14: Indicators of temperature.

latter, the wastewater is sold as wine alcohol to alcohol industries.

Large wineries use the high ethanol content wastewater to produce their distillates or to increase the alcohol content of their sweet wines (chaptalisation process).

In this study, energy and material valorisation were evaluated. In the latter, the wastewater from the SCC is sent from the winery to an alcohol industry where it is concentrated by means of distillation to obtain a stream with a greater ethanol content (96% w/v). In the energy valorisation this concentrated effluent is used to produce energy.

2.2. Data acquisition and quality

Primary data were obtained from the dealcoholisation EP unit suppliers AMTA (AMTA, 2014) and Alfa Laval (Alfa Laval, 2014), bibliographic data, regulation, chemical analysis, or were estimated by the authors using stoichiometric calculations (Aldaco et al., 2014). Furthermore, the characteristics of the EP plant were provided by Liqui-cel (Liqui-cel 2015), the supplier of the membrane contactor, whereas the scale pilot plant data were obtained from INOXPA (INOXPA, 2015). The background data for the energy production and manufacture of the ancillary materials were collected from the ELCD-PE database (PE International, 2011). The source, timeframe and geography of the data are given in Table 1.

2.3. Allocations

In Sc 3.1 and Sc. 3.2 SCC with energy and material valorisation of the wastewater, the processes present two functions: wine dealcoholisation and energy production (Sc. 3.1) and wine dealcoholisation and vinic alcohol production (Sc. 3.2). To solve these multifunctional processes system expansions were carried out (Fig. 4).

Thus, for the systems under study which include in one case wine dealcoholisation (function 1) and energy production (function 2), and wine dealcoholisation (function 1) and vinic alcohol production (function 3), the alternative systems that only comprise the function 2' (energy) and the function 3' (vinic) were subtracted. Therefore, the resulting systems have only the function of wine dealcoholisation (function 1'). In this study, the electric power mix of Spain and the production of ethanol (96% w/v) from in the ELCD-PE GaBi database (PE International, 2011) were selected for the technology in the alternative systems (function 2' and function 3').

2.4. Life cycle inventory

Table 2 shows the life cycle inventory (LCI) for the studied scenarios. All input and output data are given in reference to 1 m³ of dealcoholised wine. For the operation data, the wastewater generated in SCC is a stream rich in ethanol that is usually valorised in waste to energy (WtE) plants. The waste streams in RO and EP have poor amounts of ethanol that should be possible to recover by distillation and pervaporation processes. However, these processes have low yields and high energy consumption, so the valorisation process is not technically and economically possible. The limits of biological oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) established by the Spanish regulations for wastewaters allow their discharge to the municipal sewage network (Aldaco et al., 2014). Conversely, to treat 1 m³ of wine with SCC 432 MJ m⁻³ of energy are required; however, to meet the alcohol content of the European regulation, part of the wine is treated and further mixed with the feeding wine, and thus, the energy demand is reduced.

2.5. Life cycle impact assessment

The life cycle impact assessment (LCIA) was conducted following the ISO 14040 (ISO, 2006a) and ISO 14044 (ISO, 2006b) requirements and using the LCA software GaBi 4 (PE International, 2011). The mandatory and optional steps of LCIA were applied: classification, characterisation, normalisation and weighting.

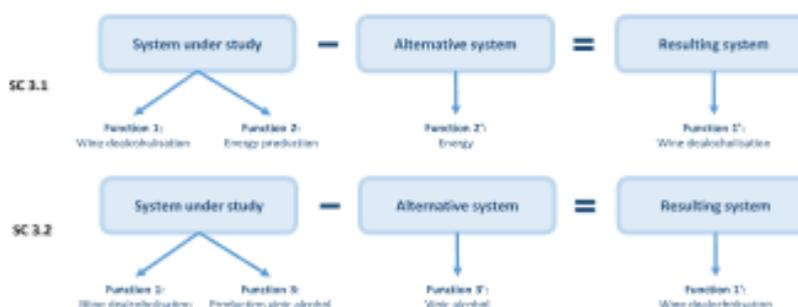


Fig. 4 - System expansion procedure.

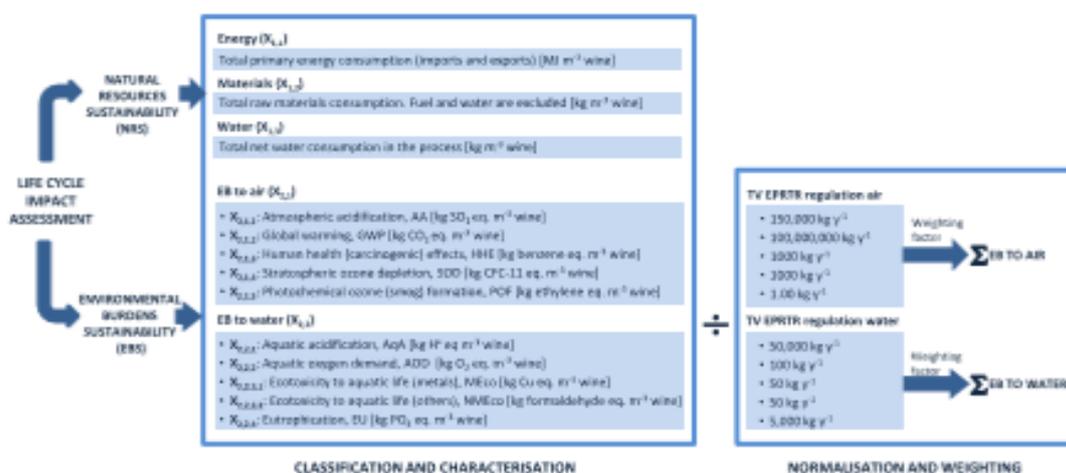


Fig. 5 - Life cycle impact assessment methodology.

Table 2 – LCI of Sc. 1 EP, Sc. 2 RO and Sc. 2 SCC.

		Scenario 1 (EP)	Scenario 2 (RO)	Scenario 3 (SCC)
Inputs	Energy consumption	0.37Mj m ⁻³ dealcoholised wine	3.11Mj m ⁻³ dealcoholised wine (RO)+25.1 Mj m ⁻³ dealcoholised wine (distillation)	72.1Mj m ⁻³ dealcoholised wine
	Raw materials	Water	0.51 m ³ dealcoholised wine m ⁻³	- m ³ m ⁻³ dealcoholised wine
	Wine (15% v/v ethanol)	1.02 m ³ m ⁻³ dealcoholised wine	1.05 m ³ m ⁻³ dealcoholised wine	1.05 m ³ m ⁻³ dealcoholised wine
Outputs	Water stream with ethanol to discharge	0.53 m ³ m ⁻³ dealcoholised wine (-4% w/v ethanol)	0.05 m ³ m ⁻³ dealcoholised wine (50% w/v ethanol)	0.05 m ³ dealcoholised m ⁻³ wine (50% w/v ethanol)
	Dealcoholised wine 13.26% w/v ethanol	1 m ³	1 m ³	1 m ³

2.5.1. Classification and characterisation

Two main indicator variables were considered: natural resources sustainability X_1 (NRS) and environmental burdens sustainability X_2 (EBS) (Fig. 5). This set of indicators was previously applied to compare the conventional and alternative passivation process (García et al., 2013), several arsenic removal treatments (Dominguez-Ramos et al., 2014), bottom ash treatment and ash recycling (Margallo et al., 2014a) and several WtE plants located in Spain (Margallo et al., 2014b). NRS includes the consumption of the final useful resources, such as energy ($X_{1,1}$), materials ($X_{1,2}$) and water ($X_{1,3}$) for the considered process and/or product, whereas EBS is given by the environmental sustainability metrics developed by the

Institution of Chemical Engineers (ICHEME) (Tallis et al., 2002). This set of indicators can be used to measure the environmental sustainability performance of an operating unit, providing a balanced view of the environmental impact of inputs (resource usage), and outputs (emissions, effluents and waste). The outputs include a set of environmental impacts to the atmosphere and aquatic media. The environmental burden (EB) approach was used to estimate and quantify the potential environmental impacts. Specifically, the environmental impacts were classified into 10 variables grouped into the release to each environmental area: air ($X_{2,1}$) and water ($X_{2,2}$) (Margallo et al., 2014b).

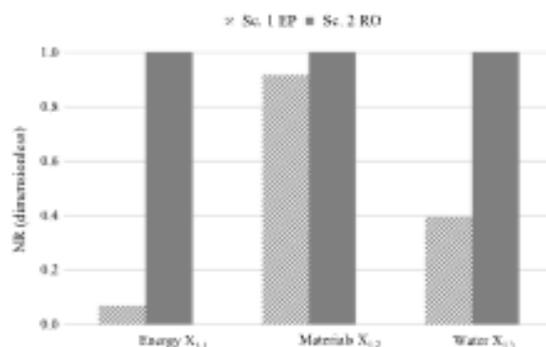


Fig. 6 – Consumption of natural resources for Sc. 1 EP and Sc. 2 RO.

2.5.2. Normalisation and weighting

In the second step, the air and water impacts were normalised using the threshold values (TV) of the European Pollutant Release and Transfer Register E-PRTR (EC, 2006) providing normalised variables (Fig. 5).

The E-PRTR regulation establishes the contaminants for which the European installations must provide notification to the authorities along with the TV of those pollutants. The threshold values can be used as an important aid in the normalisation process because they provide an overview of the environmental performance of the installation at a European level. This normalisation procedure, as shown in Eq. (1), reduces the complexity and allows the decision maker to track the progress towards environmental sustainability and to clarify the optimisation procedure at least for the environmental pillar (Margallo et al., 2014b). For the NRS, a good reference value would be the consumption of resources of the best available techniques for wine dealcoholisation. Nevertheless, the Guide of Best Available Techniques of wine production (MTD Vi i Cava, 2011) does not include the consumption for dealcoholisation techniques. Therefore, a normalisation procedure was not included for NRS.

$$X_{2,j,k}^* = X_{2,j,k} / X_{2,j,k}^{ref} \quad (1)$$

where j represents different environmental compartments (air and water); k represents the environmental impacts to air and water (see Fig. 5); $X_{2,j,k}$ are the 10 environmental burdens to air and water, $X_{2,j,k}^*$ is the normalised value of $X_{2,j,k}$; $X_{2,j,k}$ includes the environmental burdens to air and water, and $X_{2,j,k}^{ref}$ is the reference value for EBS normalisation.

Furthermore, according to Eq. (2) the 10 normalised EB to air and water can be subjected to direct summation to obtain a single index to air (EB to air, $X_{2,1}$) and a single index to water (EB to water, $X_{2,2}$). In addition, the air and water EB can be grouped in a global EB indicator.

$$X_{2,j} = \sum_{k=1}^{j-n} \beta_{2,j,k} X_{2,j,k}^* \quad n \in \{1, 2\} \quad (2)$$

where $X_{2,j}$ are the two EBS indexes for air and water and $\beta_{2,j,k} \beta_{2,j,k}$ is the weighting factor for EBS. When the environmental burdens are equally relevant, $\beta_{2,j,k} \beta_{2,j,k} = 1$ for each j, k . This assumption was made because it is the clearest way to obtain a single index that allows comparison across several technologies. Other sets are also possible, but different weighting procedures must be discussed (Margallo et al., 2014b).

3. Results and discussion

3.1. Comparison of evaporative pertraction and reverse osmosis

The findings of this study were divided into the consumption of natural resources and the generation of environmental burdens. The NRS results in Fig. 6 include the consumption of energy, materials and water for Sc.1 EP and Sc. 2 RO from cradle to grave. Water and energy consumption were the highest contributors to the NR index in both scenarios, whereas the consumption of materials had smaller influences.

The comparison of EP and RO showed that the latter had a consumption of energy that was 15 times that of the EP technology, and the consumption of water and materials were 3.0 and 1.5 times greater for RO.

The high energy consumption in RO is linked to the separation of the permeated water from the alcohol to add this water back to the wine. Therefore, EP technology presented a lower consumption of energy, water and materials.

Moreover, Table 3 displays the EBS of Sc. 1 and Sc. 2. The results show the total environmental impacts for the EP and RO processes and the contribution of the production and the consumption of water and energy to the total impact of both technologies.

The highest impacts in Sc. 1 and Sc. 2 before the normalisation were given by the categories of global warming (GW) and atmospheric acidification (AA) due to the emissions of greenhouse gases and acid gases. In particular, the emissions of CO₂, CO and methane and HCl in the manufacture and consumption of water and the emissions of nitrogen compounds and HF in the energy production displayed the greatest values in the GW and AA categories.

Most of the water categories obtained lower impacts than in the air categories for both technologies. The highest value was observed in the eutrophication (EU) category due to the emissions of phosphorus and chemical measures to water and COD in particular.

In Sc. 1 EP, the manufacture and consumption of water showed the biggest influence in all of the impact categories except for stratospheric ozone depletion (SOD) where energy had the largest contribution. Specifically, energy displayed 55% of the total impact in SOD due to the higher emissions of CFCs, HCFCs, methyl bromide and 1, 1, 1-trichloroethane in energy production than in water manufacture. Conversely, water consumption represented between 74 and 99% of the

Table 3 – Environmental burdens of Sc. 1 EP and Sc.2 RO.

Impact category	Sc.1 Evaporative pertraction			Sc. 2 Reverse osmosis	
	Total	Contribution energy consumption (%)	Contribution water consumption (%)	Total	Contribution energy consumption (%)
$X_{2,1,1}$ AA (kg SO ₂ eq.)	$3.81 \cdot 10^{-4}$	24.1	75.9	$6.02 \cdot 10^{-3}$	100
$X_{2,1,2}$ GW (kg CO ₂ eq.)	$2.26 \cdot 10^{-1}$	16.1	83.9	2.40	100
$X_{2,1,3}$ HHE (kg Benzene eq.)	$1.36 \cdot 10^{-5}$	26.3	73.7	$1.98 \cdot 10^{-4}$	100
$X_{2,1,4}$ POF (kg ethylene eq.)	$6.83 \cdot 10^{-5}$	19.1	80.9	$8.60 \cdot 10^{-4}$	100
$X_{2,1,5}$ SOD (kg CFC11 eq.)	$2.97 \cdot 10^{-11}$	54.9	45.1	$1.05 \cdot 10^{-9}$	100
$X_{2,2,1}$ AOD (kg O ₂ eq.)	$4.49 \cdot 10^{-7}$	14.0	86.0	$4.18 \cdot 10^{-6}$	100
$X_{2,2,2}$ AqA (kg H ⁺ eq.)	$2.11 \cdot 10^{-30}$	4.80	95.2	$7.24 \cdot 10^{-30}$	100
$X_{2,2,3,1}$ MEco (kg formaldehyde eq.)	$1.82 \cdot 10^{-8}$	5.18	94.8	$6.70 \cdot 10^{-8}$	100
$X_{2,2,3,2}$ NMEco (kg Cu eq.)	$5.45 \cdot 10^{-8}$	5.23	94.8	$2.02 \cdot 10^{-7}$	100
$X_{2,2,4}$ EU (kg PO ₄ eq.)	$4.77 \cdot 10^{-5}$	1.42	98.6	$6.09 \cdot 10^{-5}$	100

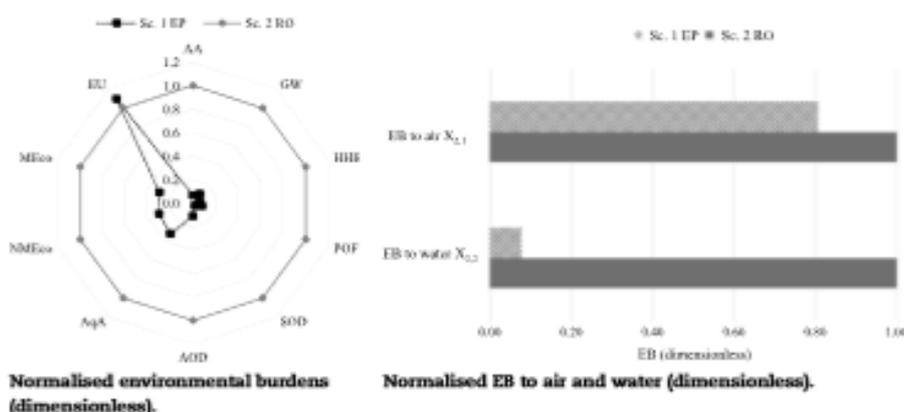


Fig. 7 – Comparison of Sc. 1 EP and Sc. 2 RO in terms of (a) normalised EB and (b) EB to air, EB to water and total EB.

total impact in the remaining categories, because EP has a low energy consumption, and is a high water demand technique.

According to *Rugani et al. (2013)*, the review of several wine LCA studies showed that on average, the carbon footprint (CF) for a generic bottle of wine (0.75 l) was 2.2 ± 1.3 kg CO₂ eq., given the variability in technological, geographical and viticulture conditions and the uncertainty they imply. Viticulture activities (17%), packaging processes (22%) and end-of-life (22%) are the most significant processes.

If the boundaries of our study were extended to include wine production, the CF to obtain 1 m³ of dealcoholised wine using the EP technology, would be approximately 2.96 ± 1.22 kg CO₂ eq.

Wine dealcoholised would represent 8% of the total CF, being this process and the vine planting (3%) the lesser significant impacts.

Sc. 2 RO had a greater energy demand and null consumption of water than EP, because the water comes from the permeate. For that reason, in RO, energy production had the greatest influence in all the impact categories.

The environmental impacts of Sc. 1 and Sc.2 were normalised in *Fig. 7(a)* based on the TV of the E-PRTR Regulation displayed in *Fig. 5*. These 10 normalised impacts to air and water, are grouped by means of direct addition to obtain the EB to air and water that are further grouped into a single global index.

After normalisation, the human health effects (HHE) and photochemical ozone formation (POF) became the greatest contributors to the air impact due to the high threshold value of GW ($1.0 \cdot 10^8$ kg y⁻¹) and AA ($1.5 \cdot 10^5$ kg y⁻¹) compared to

the reference values of HHE ($1,000$ kg y⁻¹) and POF ($1,000$ kg y⁻¹). For water, there were no significant differences after the normalisation because the threshold values were lower than for the air categories (*Margallo et al., 2014a*). In this sense, EU remained the greatest water burden after the normalisation.

The comparison of Sc. 1 and Sc. 2 in terms of EBS showed that EP had better results in all of the air categories due to the low energy consumption of this technology. For water, RO presented also the worst environmental performance in most of the categories except for EU due to the emissions of phosphorus linked to the manufacture and consumption of drinking water in EP.

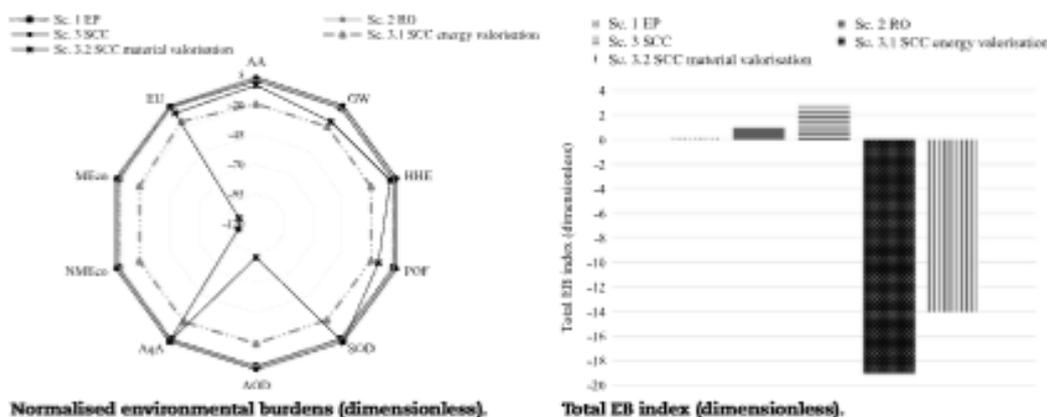
For the grouped indexes (*Fig. 7(b)*), the EB to air and water were 1.3 and 1.2 times higher in RO than in EP. Therefore, from an environmental impact point of view, EP technology presented a better performance for air and water than RO.

3.2. Spinning cone column technology

SCC is applied to obtain wines with very low ethanol content. These wines have great marketing expectations in the USA, Arabian countries, Asia and Nordic countries. To meet the European regulation that sets wine dealcoholisation to remove no more than 2 percentage points of ethanol, the dealcoholised wine (1% v/v ethanol) is mixed with the initial wine. Therefore, this technology can be compared with RO and EP. *Table 4* shows the consumption of energy, water and materials (dimensionless) of Sc. 1 EP, Sc. 2 RO, Sc. 3 SCC, Sc 3.1 SCC with energy valorisation and Sc.3.2 SCC with material valorisation taking RO as a reference.

Table 4 – Consumption of NR in Sc. 1 EP, Sc. 2 RO, Sc. 3 SCC, Sc. 3.1 SCC with energy valorisation and Sc. 3.2 SCC with material valorisation.

Dimensionless	Sc. 1 EP	Sc. 2 RO	Sc. 3 SCC	Sc. 3.1 SCC energy valorisation	Sc. 3.2 SCC material valorisation
Energy $X_{1,1}$	$6.66 \cdot 10^{-2}$	1.00	3.07	-19.6	-14.9
Materials $X_{1,2}$	$9.36 \cdot 10^{-1}$	1.00	3.07	-19.6	-20.6
Water $X_{1,3}$	$3.96 \cdot 10^{-1}$	1.00	3.07	-19.6	$-1.60 \cdot 10^{-3}$

**Fig. 8 – Comparison of (a) normalised EB and (b) total EB index of Sc. 1 EP, Sc. 2 RO, Sc. 3.1 SCC with energy valorisation and Sc. 3.2 SCC with material valorisation.**

SCC had the greatest consumption of energy, materials and water of the three technologies. Specially, SCC presented an energy consumption 46.0 and 3.1 times the EP and RO values, respectively, and consumptions of materials and water that were 3.4 and 7.7 than Sc. 1 and 3.1 and 3.1 times higher Sc. 2, respectively. The consumption of energy, water and materials can be grouped into a single index by means of weighting factors supposing that the three final resources are equally relevant. The lowest global NR index was obtained for EP; in particular, the EP index was 2.2 and 6.7 times lower than the index for RO and SCC, respectively. To reduce the consumption of NR and optimise the operational conditions of the SCC, the wastewater with a high ethanol content can be energy and material valorized. According to the outcomes of Table 4, the energy and material valorisation of the SCC wastewater (Sc. 3.1 and Sc. 3.2) reduced the consumption of NR in such a way that the extraction of the resource is avoided, and therefore the NRS indicators showed a negative value. Particularly, Sc. 3.1 showed lower consumption of water and energy than Sc. 3.2, whereas the material valorisation of the wastewater presented a lower consumption of materials. The global NR index of Sc. 3.2 was 1.6 times higher than in Sc. 3.1; therefore, energy valorisation is presented as the improvement of the SCC technology.

For EBS, the normalised air and water impacts (Fig. 8(a)) are grouped in a single index to compare the three technologies and the improvements of the SCC technology (Fig. 8(b)).

In all of the air and water categories SCC (Sc.3) displayed the greatest impact, with a total EB index that was 6.7 and 3.1 times higher than the EB of EP and RO, respectively. Therefore, the EP technology presented the best environmental performance among the three technologies. Nevertheless, the energy and material valorisation of the wastewater (Sc. 3.1 and Sc. 3.2) turned this technology into a less impactful process.

Sc. 3.2 had a higher impact in all of the air categories than Sc. 3.1, whereas in water the former showed a lower

impact in all of the categories except in AqA and EU due to the high avoided burden in energy valorisation. Sc. 3.1 had the lower total EB index and thus, it is presented as the best improvement of the SCC technology.

Finally, although the use of a single index renders decision-making easier, the use of a global EB could potentially mask certain results. Consequently, individual EBs should also be assessed to determine the main problems and thus provide opportunities for improvement of the critical points of the process.

In Fig. 9 the EB and NR were classified according to their intensities. Values near the "+" symbol indicate the highest impact, whereas "-" represents the lowest burden. Sc. 3 presented the biggest consumption of natural resources and therefore the greatest air and water impacts, whereas Sc. 3.1 is the best option from an environmental point of view. The comparison of the EB and NR emphasises the great interdependence of these two variables because a technology with the greatest NR produces the greatest EB (Margallo et al., 2014b).

4. Conclusions

In this work, LCA methodology has been proven to be a useful tool in evaluating the dealcoholisation wine sector. The proposed methodology based on the consumption of natural resources and environmental burdens reduces the LCA complexity and aids in the decision-making process. In particular, the work evaluated and compared several wine dealcoholisation techniques: evaporative pertraction (Sc.1), reverse osmosis (Sc.2) and spinning cone column (Sc.3). SCC is a high demand technology; therefore, to reduce its environmental impact, two improvements of the process were evaluated for the energy and material valorisation of the wastewater with a high ethanol content (Sc. 3.1 and Sc.3.2).

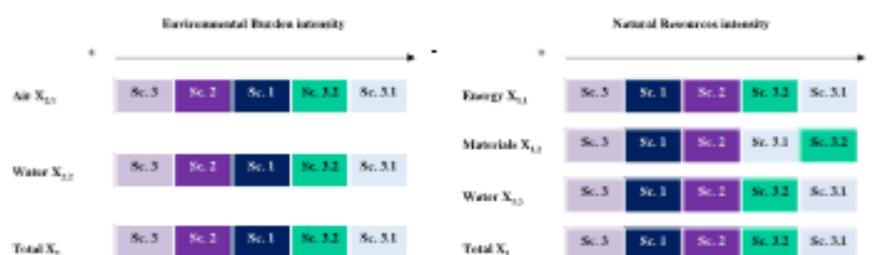


Fig. 9 – Summary of the generation of air and water EB and consumption of NR in Sc. 1 EP, Sc. 2 RO and Sc. 3 SCC, Sc. 3.1 SCC with energy valorisation and Sc. 3.2 SCC with material valorisation.

The general outcomes of the work showed that SCC had the greatest consumption of energy and materials and the highest air and water impacts of the three technologies, whereas the highest water consumption and the lowest air and water impacts were for the EP technology. Therefore, to optimise the processes, the consumption of water in EP and the energy consumption of both SCC and, though to a lesser extent of RO, should be reduced. However, this situation is reversed when the wastewater from SCC is valorised, making the SCC a less resource-intensive process. From both SCC improvements, energy valorisation (Sc. 3.1) is presented as the less impactful option. Moreover, the valorisation of the effluent depends both on the valorisation capacity of the winery and on the generation of enough volume of wastewater to be sold to an alcohol industry.

Regarding the environmental sustainability assessment (ESA) methodology, one of the main problems is that the use of a global EB could potentially mask the results. Therefore, individual EB should also be assessed to determine the main problems and thus provide opportunities for improving of the critical points of the process.

This work concludes that the eco-innovative dealcoholisation EP process is positive in terms of resource usage and EB. Nevertheless, reducing the water consumption is highly desirable from an environmental point of view. Finally, future research should focus on evaluating the economic and social costs related to the eco-innovative dealcoholisation process, to assess its sustainability.

References

- Aláico, R., Diban, N., Margallo, M., Barceló, A., Ortiz, I., Irabien, A., 2014. Environmental sustainability assessment of an innovative process for partial dealcoholization of wines, in: Proceedings of the 9th International Conference on Life Cycle Assessment in the Agri-Food Sector, ISBN: 978-0-9882145-7-6, pp. 21–30.
- Alfa Laval, 2014. Spinning Cone Column data sheet. www.alfalaval.com. Accessed 14.12.2014.
- Amienyo, D., Camilleri, C., Azapagic, A., 2014. Environmental impacts of consumption of Australian red wine. *J. Clean. Prod.* 72, 110–119.
- AMTA, 2014. America's Authority in Membrane Treatment. www.amtaorg.com. Accessed 14.12.2014.
- Aranda, A., Zabala, I., Scarpellini, S., 2005. Economic and environmental analysis of the wine bottle production in Spain by means of life cycle assessment. *Int. J. Agric. Resour. Gov. Ecol.* 4 (2), 178–191.
- Arrese, C., Lucchetti, M.C., Martacci, O., 2012. Analysis of sustainability based on life cycle assessment: An empirical study of wine production. *J. Environ. Sci. Eng.* 81, 682–689.
- Barry, M.T., 2011. Life Cycle Assessment and the New Zealand wine industry: A tool to support continuous environmental improvement Massey University, Wellington, New Zealand.
- Belisario-Sánchez, Y.Y., Taboada-Rodríguez, A., Marín-Iniesta, F., Iguaz-Gainza, A., López-Gómez, A., 2012. Food bioprocess. *Technol.* 5, 2529–2539.
- Belisario-Sánchez, Y.Y., Taboada-Rodríguez, A., Marín-Iniesta, F., López-Gómez, A., 2009. Dealcoholized wines by spinning cone column distillation: phenolic compounds and antioxidant activity measured by the 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl method. *J. Agric. Food Chem.* 57, 6770–6778.
- Boglianchini, M., Corezo, A.B., Gomás, A., López, F., García-Parrilla, M.C., 2011. Stability, antioxidant activity and phenolic composition of commercial and reverse osmosis obtained dealcoholized wines. *DWT-Food Sci. Technol.* 44, 1369–1375.
- Bosco, S., Di Bene, C., Galli, M., Remorini, D., Massai, R., Bonari, E., 2011. Greenhouse gas emissions on the agricultural phase of wine production in the Maremma rural district of Tuscany Italy. *Ital. J. Agron.* (e15), 93–100.
- Boss, P.K., Böttcher, C., Davies, C., 2014. Various influences of harvest date and fruit sugar content on different wine flavor and aroma compounds. *J. Enol. Vitic.* 65, 341–353.
- Cárdenas-Rodríguez, P.D., 2008. Metodología para la estimación de emisiones de dióxido de carbono en la industria vinícola University of Santiago de Chile, Santiago de Chile, Chile, (in Spanish).
- Catarino, M., Mendes, A., 2011. Dealcoholizing wine by membrane separation processes. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 12, 330–337.
- Cleary, J., 2013. Life cycle assessments of wine and spirit packaging at the product and the municipal scale: A Toronto, Canada case study. *J. Clean. Prod.* 44, 143–151.
- ConeTech, 2015. www.conetech.com. Accessed 13.02.2015.
- Diban, N., Arruti, A., Barceló, A., Puxeu, M., Uribeaga, A., Ortiz, I., 2013. Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses: modeling and experimental validation. *Innov. Food Sci. Emerg.* 20, 259–268.
- Diban, N., Athes, V., Magali, B., Souchon, I., 2008. Ethanol and aroma compounds transfer study for a partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *J. Membr. Sci.* 311, 136–146.
- Dominguez-Ramos, A., Chavan, A., García, V., Jimeno, G., Albo, J., Marathe, K.V., Yadav, G.D., Irabien, A., 2014. Arsenic removal from natural waters in adsorption or ion exchange: an environmental sustainability assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (49), 18920–18927.
- EC 2006. E-PRTR Regulation (EC) no. 166/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the establishment of a European pollutant release and transfer register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC. *Off. J. Eur. Union* L33, 1–17.
- EC 2009. European Commission no 606/2009 of 10 July 2009 laying down certain detailed rules for implementing Council Regulation (EC) no 479/2008 as regards the categories of grapevine products, oenological practices and the applicable restrictions. *Off. J. Eur. Union* L193.

- Fusi, A., Guidetti, R., Benedetto, G., 2014. Delving into the environmental aspect of a Sardinian white wine: From partial to total life cycle assessment. *Sci. Total Environ.* 472, 989–1000.
- García, V., Margallo, M., Aldaco, R., Urriaga, A., Irabien, A., 2013. Environmental sustainability assessment of an innovative Cr (III) passivation process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (5), 481–487.
- García-Martín, N., Pérez-Magariño, S., Ortega-Hera, M., González-Huerta, C., Mihnea, M., González-Sanjosé, M.L., Palacio, L., Prádanos, P., Hernández, A., 2010. Sugar reduction in musts with nanofiltration membranes to obtain low alcohol-content wines. *Sep. Purif. Technol.* 76, 158–170.
- Gazulla, C., Raagegi, M., Fullana, P., 2010. Taking a life cycle look at crianza wine production in Spain: where are the bottlenecks? *Int. J. Life Cycle Assess.* 15, 330–337.
- Gil, M., Estévez, S., Kontoudakis, N., Fort, F., Canals, J.M., Zamora, F., 2013. Influences of partial dealcoholization by reverse osmosis on red wine composition and sensory characteristics. *Eur. Food Res. Technol.* 237, 481–488.
- Gómez-Plaza, E., López-Nicolás, J.M., López-Roca, J.M., Martínez-Cutillas, A., 1999. Dealcoholization of wine. Behaviour of the aroma components during the process. *LWT-Food Sci. Technol.* 32 (6), 384–386.
- Herath, I., Geen, S., Singh, R., Horne, D., van der Zijpp, S., Clothier, B., 2013. Water footprint of agricultural products: a hydrological assessment for water footprint of New Zealand's wines. *J. Clean. Prod.* 41, 232–243.
- Iannone, N., Miranda, S., Riemma, S., De Marco, I., 2014. Life cycle assessment of red wines production in southern Italy. *Chem. Eng. Trans.* 39, 595–600.
- INOXPA, 2015. www.inoxpa.es. Accessed 18.02.2015.
- ISO, 2006a. ISO 14004: Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. Geneva: ISO.
- ISO, 2006b. ISO 14044: Environmental management — Life cycle assessment — requirements and guidelines. Geneva: ISO.
- Jiménez, E., Martínez, E., Blanco, J., Pérez, M., Graciano, C., 2014. Methodological approach towards sustainability by integration of environmental impact production system models through life cycle analysis: Application to the Rioja wine sector. *Simulation* 90 (7), 143–161.
- Labanda, J., Vichá, S., Llorens, J., López, E., 2009. Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine. *J. Food Sci. Technol.* 42, 1390–1395.
- Lamstra, L., Suci, N.A., Novelli, E., Trevisan, M., 2014. A new approach to assessing the water footprint of wine; An Italian case study. *Sci. Total Environ.* 490, 748–756.
- Liguori, L., Russo, P., Albanese, D., Di Matteo, M., 2013a. Effect of process parameters on partial dealcoholization of wine by osmotic distillation. *Food Bioprocess Technol.* 6, 2514–2524.
- Liguori, L., Russo, P., Albanese, D., Di Matteo, M., 2013b. Evolution of quality parameters during red wine dealcoholization. *Food Chem.* 140, 68–75.
- Liqui-cell, 2015. Liqui-Cell® membrane contactors — gas transfer technology. www.liquicel.com. Accessed 18.02.2015.
- Lisanti, M.T., Gambuti, A., Genoveses, A., Piombino, F., Moio, L., 2013. Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technol.* 6 (9), 2289–2305.
- Makarytchev, S.V., Languish, T.A.G., Fletcher, D.F., 2004. Mass transfer analysis of spinning cone columns using CFD. *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (6), 752–761.
- Makarytchev, S.V., Languish, T.A.G., Fletcher, D.F., 2005. Exploration of spinning cone column capacity and mass transfer performance using CFD. *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (12A), 1372–1380.
- Mann, J.C., Abramczyk, M.L., Andrews, M.R., Rothbart, J.A., Small, R.M., Bailey, R.R., 2010. Sustainability at kluge estate vineyard and winery, in: *Proceedings of the 2010 IEEE Systems and Information Engineering Design Symposium*, Charlottesville, VA, USA.
- Margallo, M., Aldaco, R., Irabien, A., 2014a. Environmental management of bottom ash from municipal solid waste incineration based on a life cycle assessment approach. *Clean Technol. Environ. Policy* 16 (7), 1319–1328.
- Margallo, M., Domínguez-Ramos, A., Aldaco, R., Bala, A., Fullana, P., Irabien, A., 2014b. Environmental sustainability assessment in the process industry: A case study of waste-to-energy plants in Spain. *Resour. Conserv. Recycl.* 93, 144–155.
- Meillon, S., Dugas, V., Urbano, C., Schlich, P., 2010. Preference and acceptability of partially dealcoholized white and red wines by consumers and professionals. *Am. J. Enol. Vinic.* 61 (1), 42–52.
- MTD Vi i Cava, 2011. Aplicació de les millors tècniques disponibles en l'elaboració del vi i cava. Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria. Generalitat VI. Col·lecció: Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria.
- Neto, B., Dias, A., Machado, M., 2013. Life cycle assessment of the supply chain of a Portuguese wine: from viticulture to distribution. *Int. J. Life Cycle Assess.* 18, 590–602.
- Notarnicola, B., Salomone, R., Petti, L., Renzulli, P.A., Roma, R., Cerutti, A.K., 2015. Life Cycle Assessment in the Wine Sector. *Life Cycle Assessment in the Agri-food Sector: Case Studies, Methodological Issues and Best Practices*. Springer, Switzerland.
- Pattara, C., Cichelli, A., Civitarese, C., Di Martino, M., 2012. A comparison of carbon footprints in wine production: The case of two cooperative wineries in central Italy. *Bull. OIV* 85 (977–978–979), 307–316.
- PE International, 2011. GaBi 4.4 Software and Databases for Life Cycle Assessment. Leinfelden-Echterdingen, Germany.
- Fizigallo, A.C.I., Grassi, C., Borsa, S., 2008. The joint use of LCA and energy evaluation for analysis of two Italian wine farms. *J. Environ. Manag.* 85, 396–406.
- Point, E., Tyedmers, P., Naugler, C., 2012. Life cycle environmental impacts of wine production and consumption in Nova Scotia. *Canad. J. Clean. Prod.* 27, 11–20.
- Quinteiro, F., Dizas, A.C., Pina, L., Neto, B., Ridoutt, B.G., Arroja, L., 2014. Addressing the freshwater use of a Portuguese wine ('vinho verde') using different LCA methods. *J. Clean. Prod.* 68, 46–55.
- Rugani, B., Vázquez-Rowe, I., Benedetto, G., Benetto, E., 2013. A comprehensive review of carbon footprint analysis as an extended environmental indicator in the wine sector. *J. Clean. Prod.* 54, 61–77.
- Schmidtke, L.M., Blackman, J.W., Agboola, S.O., 2012. Production technologies for reduced alcoholic wines. *J. Food Sci.* 71 (1), R25–R41.
- Sootay, C., Fearn, A., Dent, B., 2012. Sustainable value chain analysis—A case study of Oxford Landing from "vine to dine". *Supply Chain Manag. An Int. J.* 17 (1), 68–77.
- Tallis, B., Azapagic, A., Howard, A., Parfitt, A., Duff, C., Hatfield, C., 2002. *The Sustainability Metrics, Sustainable Development Progress Metrics Recommended for Use in the Process Industries*. Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK.
- Varavuth, S., Jiratananon, R., Atcharyawut, S., 2009. Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process. *Sep. Purif. Technol.* 66, 313–321.
- Vázquez-Rowe, I., Villanueva-Rey, P., Irabien, D., Moreira, M.T., Feijoo, G., 2012a. Joint life cycle assessment and data envelopment analysis of grape production for vinification in the Rías Baixas appellation (NW Spain). *J. Clean. Prod.* 27, 92–102.
- Vázquez-Rowe, I., Villanueva-Rey, P., Moreira, T., Feijoo, G., 2012b. Environmental analysis of Ribeiro wine from a timeline perspective: Harvest year matters when reporting environmental impacts. *J. Environ. Manag.* 98, 73–83.
- Villanueva-Rey, P., Vázquez-Rowe, I., Moreira, T., Feijoo, G., 2014. Comparative life cycle assessment in the wine sector: biodynamic vs. conventional viticulture activities in NW Spain. *J. Clean. Prod.* 65, 330–341.
- Woodward, L.J., 2010. *Wine Packaging: Alternatives to Traditional Glass*. Cape Wine Academy, South Africa, p. 82.



Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation

Nazely Diban^{a,1}, Axel Arruti^{b,1}, Albert Barceló^c, Miquel Puxeu^c, Ane Urriaga^b, Inmaculada Ortiz^{b,*}

^a Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Basque Country, Apdo.644, E-48940 Leizor, Spain

^b Department of Chemical Engineering, University of Cantabria, Avda Los Castros s/n 39005, Santander, Spain

^c Parc Tecnològic del Vi (VITEC), Carretera de Poreira, km.1, 43730 Tarragona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 October 2012

Accepted 27 May 2013

Available online xxx

Keywords:

Aroma compounds

Membrane contactors

Process modeling

Real wine dealcoholization

ABSTRACT

This work reports the analysis of the performance of a membrane pilot plant aimed at the partial dealcoholization, reducing 2% v/v the alcoholic content, of wine varieties (Garnacha and Xarello). The evaporative pertraction (EP) process has been experimentally and theoretically analyzed resulting in a mathematical model and set of parameters that can be used to search for the optimum operational conditions as a function of the feed wine characteristics. A compromise solution between ethanol reduction and aroma compounds preservation was the main difficulty to overcome. As a result under the selected working conditions the model predicts aroma compound losses below 20% whereas keeping the dealcoholization ratio, thus showing a huge improvement in comparison with previous data found in the literature (aroma losses between 30 and 50%).

Industrial relevance: Nowadays the alcohol content in wines is constantly increasing affecting the final quality of the product. The current techniques applied in the industry to adjust the alcohol content (Spinning Cone Column and Reverse Osmosis) demand high energy consumptions. The Evaporative Pertraction (EP) technique proposed in this work is a membrane based technology that requires low energy. The present experimental and theoretical evaluation of EP at large scale in partial dealcoholization of different real wine varieties has proved that aroma compound losses can be quantitatively reduced to acceptable values for industry applications (<20%) while keeping the required ethanol content adjustment (reduction of 2%v/v).

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

According to the European Commission (EC) regulations, wine is defined as an alcoholic beverage resulting from fermentation of grapes or grape must with ethanol content higher than 8.5% v/v (Commission Regulation, 2009). Generally, the wines are composed of 10–15% v/v alcohol, sugars, proteins, antioxidant agents and vitamins (Varavuth, Jiratananon, & Atcharyawut, 2009). In recent years, the alcohol content in wines shows an increasing trend due to the higher sugar concentration in musts. This consistent increase of sugar content has been attributed to the global warming that caused an early ripening of grapes (García-Martín et al., 2009). The alcoholic content has a strong impact on the quality of wine affecting the volatility of aroma compounds. In addition, the demand for reduced alcohol beverages has risen in recent years as a result of social and health concerns about alcohol consumption (Mermelstein, 2000). A major concern in the winemaking industry is to accomplish the demanded aromatic and flavor quality within an adequate ethanol

degree. Different technologies, such as pervaporation, nanofiltration, supercritical solvent extraction, etc. for the production of reduced alcohol wines have been studied (Catarino & Mendes, 2011; Labanda, Vichi, Llorens, & López-Tamames, 2009; Schmidtke, Blackman, & Agboola, 2012; Takács, Vatai, & Korányi, 2007), although nowadays, Spinning Cone Column (SSC) and Reverse Osmosis (RO) are the most industrially employed methods by several winemakers to produce lower alcohol wines or to adjust the ethanol content (Meillon, Urbano, & Schlich, 2009). The main drawback of these technologies is the high energy consumption required, either to create vacuum conditions and slightly increase the working temperature up to 26–30 °C (SSC) (Belisario-Sánchez, Taboada-Rodríguez, Martín-Iniesta, Iguaz-Gainza, & López-Gómez, 2012) or to pressurize the system (RO) (Pilipovič & Riverol, 2005).

A membrane-based technology known as evaporative pertraction (EP), also named as osmotic distillation, showed promising results (Diban, Athes, Bes, & Souchon, 2008) for partial dealcoholization of wine. During the EP process the feed phase (wine) is circulated through a hydrophobic hollow fiber membrane contactor while a second phase/stripping phase (water) flows through the other side of the membrane inside the hollow fiber contactor. The partial pressure difference of the volatile components e.g. ethanol, between both phases creates the

* Corresponding author.

E-mail address: ortiz@unican.es (I. Ortiz).

¹ Both authors equally contributed to this manuscript.

Nomenclature

a	constant in Eq. (1)
A	Internal cross sectional area of the hollow fiber (m^2)
A_e	Effective membrane area (m^2)
A_i	Area of the component i below the GC-MS peak in PRV method (m^2)
A_{in}	Inner membrane area of the hollow fibers (m^2)
A_{ln}	Logarithmic mean membrane area of the hollow fibers (m^2)
A_{ex}	External membrane area of the hollow fibers (m^2)
C	Concentration ($g\ kg^{-1}$)
D	Molecular diffusion coefficient in the gas phase ($m^2\ s^{-1}$)
D_{Kn}	Knudsen diffusion coefficient ($m^2\ s^{-1}$)
D_m	Molecular diffusion coefficient in the liquid phase ($m^2\ s^{-1}$)
d	Diameter (m)
dh	Hydraulic diameter of the shell side of the module (m)
di	Inner fiber diameter (m)
d_{pore}	Membrane pore diameter (m)
e	Membrane thickness (m)
H	Partition coefficient ($Pa\ m^3\ mol^{-1}$)
J	Mass transport flux ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$)
k	Mass transport coefficient ($m\ s^{-1}$)
K	Mass transport coefficient ($g\ m^{-2}\ Pa^{-1}\ s^{-1}$)
L	Effective membrane module length (m)
M	Molecular weight ($g\ mol^{-1}$)
n	Number of fibers
p	Partial vapor pressure (Pa)
Q	Volumetric flow rate ($m^3\ s^{-1}$)
R	Mass transfer resistance ($s\ m^{-1}$)
Re	Reynolds number: $Re = Q\ d\ A\ u$ (dimensionless)
R_g	Universal gas constant ($J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)
Sc	Schmidt number: $Sc = \mu_i D_m / \rho_i$ (dimensionless)
Sh	Sherwood number (dimensionless)
t	Time of operation (s)
T	Temperature (K)
V	Volume (m^3)
V_{gas}	Volume of gas in the vial in PRV method (m^3)
V_{liq}	Liquid volume in the vial in PRV method (m^3)
z	Axial dimension of the membrane module (m)

Greek letters

ϵ	Membrane porosity (dimensionless)
τ	Membrane tortuosity (dimensionless)
ρ	Density ($kg\ m^{-3}$)
μ	Viscosity (Pa s)

Subscripts

i	Component
-----	-----------

Superscripts

f	Feed phase/side
G	overall
m	membrane
s	Stripping phase/side
T	Tank
*	Interfacial (Fig. 2)

driving force of the process. The main advantages of the technology are: (i) the process can be conducted at room temperature, (ii) low energy consumption (no pressurization of the system is required) and (iii) a cheap and non-hazardous extractant, water, is normally used as stripping phase. The application of EP to get high dealcoholization degrees (> 2%, v/v) causes great sensory modifications on the wine. However, recently, the European Union (EU) regulation has fixed the maximum permitted dealcoholization level at 2% (v/v) (Commission Regulation, 2009) for partially dealcoholized wines. Different red wine varieties partially dealcoholized (2%v/v) by EP were found to present an acceptable impact on the sensory properties (Diban et al., 2008; Lisanti, Gambuti, Genoveses, Piombino, & Moio, in press). Moreover, the application of membrane contactors to the partial wine dealcoholization did not change significantly the presence of some of the main phenolic compounds and the color and total and volatile acidity of different red wine varieties studied (Gambuti, Rinaldi, Lisanti, Pessina, & Moio, 2011; Liguori, Russo, Albanese, & Di Matteo, in press).

The assessment of the influence of some variables of the EP technology on the dealcoholization process and sensory impact in wines at laboratory scale i.e. feed and stripping flowrates, initial ethanol concentration in the wine, stripping phase composition, temperature, etc. has been addressed experimentally in previous works (Diban et al., 2008; Liguori et al., in press; Varavuth et al., 2009). Besides the experimental evaluation, the development of a mathematical model describing the process performance can be considered a strategic tool for design and scale-up purposes. The mathematical model proposed so far was able to describe adequately the ethanol mass transfer (Liguori et al., in press; Varavuth et al., 2009). Scarce efforts have been performed on the development of a mathematical model that enables the description of both ethanol and aroma compounds mass transfer through the membrane in EP technology for wine dealcoholization (Diban et al., 2008), however, an adequate mechanistic description of the aroma compound mass transfer has not been proposed yet.

In the present work, a mathematical model that accounts both for the description of the dealcoholization rate as well as the rate of aromatic losses has been developed. This is the first time that the aroma compound mass transfer mechanism has been described in detail by a mathematical model that was validated with the experimental data achieved using real wine. Two wine varieties (Xarello and Garnacha) were employed for the EP experiments. Moreover, to the best of our knowledge, this is the first time that a study of partial 2%v/v dealcoholization of wine by membrane contactors at industrial hollow fiber module scale (~20 m² effective membrane area) together with the search of the optimal operational conditions to find a compromise solution between ethanol content reduction and minimum aroma compound losses has been performed.

2. Materials and methods**2.1. Experimental procedure**

EP experiments were conducted in a large scale pilot plant, provided by INOXPA (Girona, Spain), at the laboratory of Parc Tecnològic del Vi (VITEC) located in Falset (Tarragona, Spain). A schematic representation of the plant is presented in Fig. 1. The experimental plant is equipped with a polypropylene hollow fiber membrane contactor (Liqui-Cel 4 × 25 Extra Flow) provided with a membrane area of 20 m². The main characteristics of the membrane contactor are collected in Table 1. The feed phase (wine) was circulated through the shell side of the membrane module while the stripping phase (water) circulated through the lumen of the fibers. Both feed and stripping phases were recirculated to their respective tanks. Detailed experimental conditions are summarized in Table 2. Real wines (Xarello, Garnacha and Tempranillo), kindly provided by Freixenet (Barcelona, Spain), were used in the EP experiments (compositions

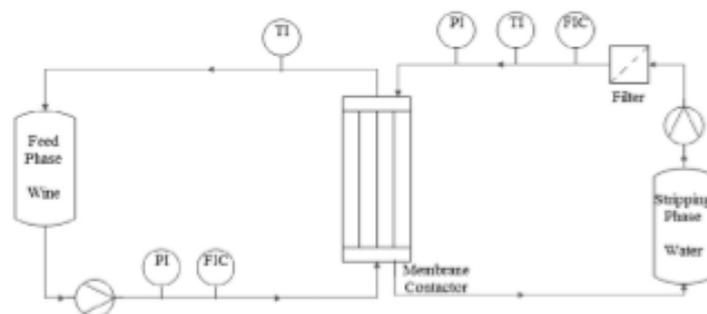


Fig. 1. Membrane contactor pilot plant scheme.

collected in Table 3). The stripping phase was always fresh tap water. The tap water was pre-filtered (Fig. 1) to prevent calcium carbonate deposits inside the membrane module. The variables studied were the feed and stripping flowrates, the pH of the stripping solution and the feed/stripping volume ratio. Experiment 3 was done in triplicate.

Ethanol volumetric content was determined following the methodology described in the commission regulation n°2627/90 (Commission Regulation, 1990). Briefly, a sample of wine of 200 mL at 20 °C was introduced in a distillation apparatus with 4 mL of 2 M sodium hydroxide (Panreac, Spain). The distillate was kept in a thermostatic water bath at 20 °C and then the ethanol content was measured by a hydrostatic balance (GIBERTINI®). The characterization of the pH, total tartaric acidity, acetic acid, color intensity and total phenol amount was done according to the OIV Compendium of International Methods of Analysis of Wine and Musts (2007). Briefly, pH was determined by pH-meter (Crison, Spain), total tartaric acidity by acid base titration (Titromatic 253B, Crison) and acetic acid by automatic titration (Biosystems, Spain). The amount of phenolic compounds in wine was measured with the Folin–Ciocalteu reagent (Singleton & Rossi, 1965) and the color intensity was obtained according to Glories (1984a,b).

Regarding the aroma compounds measurement, a volume of 100 µL of internal standard (Methyl octanoate 99%, Sigma Aldrich, Spain) was added to 10 mL of wine sample prepared in a 20 mL vial. The aroma compounds were extracted from the liquid phase by Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) that consists in a magnetic bar covered by an adsorptive layer of 100% polydimethyl siloxane (PDMS). The magnetic bar was introduced into the vial and stirred at 700 rpm during 1 h at 20 °C. The volatile compounds were desorbed from the stirring bar in a Thermal Desorption Unit (TDU, Gerstel, Germany) at the following working conditions: the temperature was risen from 50 to 300 °C at 125 °C min⁻¹ and held during 8 min. The desorbed aroma compounds were transferred to a Cooled Injection System (CIS4, Gerstel, Germany) containing

a glass liner filled with Tenax (Gerstel, Germany) where the temperature was raised from 30 to 295 °C at a rate of 10 °C s⁻¹ and then held during 8 min. Then, the volatile compounds were injected into the Gas Chromatograph, GC 7890A (Agilent Technologies, USA) coupled with a Mass Spectrometer detector, MS 5975C (Agilent) with a fused silica capillary column HP-5 M (30 m × 0.25 mm, 0.25 µm stationary phase film thickness) (Agilent) using Helium as carrier gas at a flowrate of 1.2 mL min⁻¹. The chromatographic program was set at 40 °C (held for 2 min), raised to 150 °C at 5 °C min⁻¹ (held for 1 min) and raised to 200 °C at 25 °C min⁻¹ (held for 1 min). The post-run was set at 300 °C at 2 °C min⁻¹. Electron impact mode (EI) at 70 eV was used in the MS detector. Detector and quadrupole temperatures were set at 250 °C and 150 °C, respectively.

Replicates of each measurement for the chemical parameters were done. The results were expressed as the average value ± standard deviation of the analytical measurements in Tables 3 and 4.

For the qualitative identification of the volatile compounds, a comparison of the retention times of the sample peaks with the retention times of the standard pure compounds encountered in the NIST library was made. The selection of the impact aroma compounds for each wine variety was determined based on the values of their odor activity values (OAV). Only those aroma compounds with OAV > 1 were considered to contribute to the wine sensory impact. The concentration and the OAV of the aroma compounds of the three wine varieties are collected in Table 3.

The partition coefficients of the aroma compounds under study at 15 °C were determined experimentally in synthetic solutions of (i) water (stripping phase) at two pH values, 3 and 7, and (ii) a hydroalcoholic solution (feed phase) at pH of 3 by the Phase Ratio Variation (PRV) method (Athes et al., 2004). Sample volumes of 0.05, 0.20, 0.50 and 2.00 mL in 22.4 mL vials were stirred during 24 h at 15 °C until equilibrium was reached. Then, an injection of 2 mL from headspace was made using the same chromatographic equipment and method described for the aroma compounds determination. The measurements were made in triplicate. The following

Table 1
Hollow fiber membrane module characteristics (4 × 28 EXTRA-FLOW X-50, Liqui-Cel).

Membrane module characteristics	Value
Effective membrane area, A_e	19.3 m ²
Number of fibers, n	~32,500
Effective fiber length, L	0.63 m
Internal fiber diameter, d_i	220 µm
External fiber diameter, d_o	300 µm
Nominal pore size, d_{nom}	0.04 µm
Membrane porosity, ϵ	40%
Membrane thickness, e	40 µm
Membrane tortuosity, τ^a	2.5

^a Estimated by $\tau = 1/\epsilon$ (Oversen, Bhatia, Dam-Johansen, & Jonsson, 1997).

Table 2
Experimental EP operational conditions for the partial dealcoholization of Xarello and Garnacha wines.

Operation variable	Value		
	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3
Wine variety	Xarello	Garnacha	Tempranillo
Time of operation	20 minutes	60 minutes	60 minutes
Feed and stripping flow rates ($Q^f - Q^s$)	600 L h ⁻¹	300 L h ⁻¹	350 L h ⁻¹
Stripping pH	7	3	3
Feed volume, V^f	75 L	75 L	75 L
Stripping volume, V^s	50 L	35 L	35 L

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Table 3

Bhanol and major impact aroma compounds content, pH, total tartaric acidity, acetic acidity, color intensity and total phenol index of the wine varieties employed during the EP experiments.

	Experiment 1	Experiment 2	Experiment 3				
Wine variety	Xarelo	Garnacha	Tempranillo				
pH	3.05 ± 0.01	3.43 ± 0.00	3.8 ± 0.01				
Total tartaric acidity (g L ⁻¹)	7.11 ± 0.03	5.73 ± 0.04	7.71 ± 0.00				
Acetic acid (g L ⁻¹)	0.15 ± 0.02	0.43 ± 0.08	0.30 ± 0.07				
Color intensity	0.23 ± 0.01	0.32 ± 0.00	13.4 ± 0.05				
Total phenol index	3.94 ± 0.20	56.70 ± 0.30	71.80 ± 0.42				
Bhanol content (% v/v)	11.5 ± 0.02	13.9 ± 0.05	13.3 ± 0.38				
Aromas	Odor threshold values	Concentration	OAV	Concentration	OAV	Concentration	OAV
Isomyl acetate	30 µg L ^{-1a}	7.35 ± 0.09 mg L ⁻¹	245	0.25 ± 0.01 mg L ⁻¹	8.3	n.d.	–
Isomyl alcohol	30,000 µg L ^{-1a}	n.d.	–	15.6 ± 0.18 mg L ⁻¹	0.5 ^c	103.95 ± 7.84 mg L ⁻¹	3.5
Ethyl hexanoate	14 µg L ^{-1a}	0.95 ± 0.02 mg L ⁻¹	68.9	0.14 ± 0.03 mg L ⁻¹	10	0.29 ± 0.13 mg L ⁻¹	20.7
Ethyl octanoate	5 µg L ^{-1a}	0.86 ± 0.08 mg L ⁻¹	172	0.48 ± 0.06 mg L ⁻¹	96	0.04 ± 0.02 mg L ⁻¹	8
Ethyl decanoate	200 µg L ^{-1a}	0.54 ± 0.10 mg L ⁻¹	2.7	n.d.	–	n.d.	–

n.d.: not detected.

^a In (Pereira, López, & Cacho, 2000).

^b In (Pino & Queiro, 2011).

^c Only aroma compounds with OAV > 1 are considered as impact aroma compounds.

equation was used to calculate the partition coefficients for stripping and feed solution (Athes et al., 2004; Diban et al., 2008):

$$\frac{1}{A_i} = \alpha \frac{1}{H_i} + \alpha \frac{V_{gas}}{V_{liq}} \quad (1)$$

where A_i is the area detected in the GC-MS for the component i , V_{gas} is the volume of gas available in the vial, V_{liq} the liquid volume in the vial and “ α ” is a constant. The ethanol partition coefficient values were extracted from the literature (Snider & Dawson, 1985). The values of liquid–air partition coefficients and some physical–chemical properties for the ethanol and the aroma compounds under study are shown in Table 5.

The obtained kinetic results were described mathematically by the model included in Section 2.2 that was solved using the software for chemical process simulation Aspen Custom Modeler v11.1 (Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts U.S.A.).

2.2. Mass transfer kinetics of the ethanol and aroma compounds

Evaporative pertraction (EP) is a membrane-based technology where two aqueous solutions circulate through both sides of a porous hydrophobic membrane. The operating pressure conditions must prevent the liquid penetration into the pores. Therefore, an air gap is formed inside the pores of the membrane. The partial pressure difference of the volatile components between the feed and stripping solutions is the driving force of the mass transfer process.

In the proposed mathematical model describing the partial dealcoholization of wine by means of EP technology the following assumptions were taken into account: (i) pressure and temperature were assumed to be constant during the dealcoholization process; heat and momentum balances were neglected; (ii) instantaneous partition equilibrium between liquid and gas phases occurs; (iii) axial dispersion in the module can be neglected; (iv) pseudo steady state inside the module; and (v) ideally stirred tank model was considered for feed and stripping tanks.

Table 4

Final experimental and simulated concentrations after EP dealcoholization, and experimental ethanol content reduction % and aroma compound losses % for Experiments 1, 2 and 3.

Wine variety	Experiment 1				Experiment 2				Experiment 3			
	Final experimental feed tank concentration	Final simulated feed tank concentration	error %	Experimental ethanol reduction/ aroma losses %	Final experimental feed tank concentration	Final simulated feed tank concentration	error %	Experimental ethanol reduction/ aroma losses %	Final experimental feed tank concentration	Final simulated feed tank concentration	error %	Experimental ethanol reduction/ aroma losses %
Ethanol	10.1 ± 0.02%v/v	10.02%v/v	1.1	1.4	9.3 ± 0.03%v/v	10.12%v/v	9.3	4.6	9.0 ± 0.22%v/v	9.6	6.5	4.3
Isomyl alcohol	n.e.	–	–	–	n.e.	–	–	–	82.4 ± 15.9 mg L ⁻¹	84.7	8.9	21
Isomyl acetate	5.29 ± 0.02 mg L ⁻¹	5.17 mg L ⁻¹	10.0	27	0.19 ± 0.05 mg L ⁻¹	0.19 mg L ⁻¹	8.4	24	n.e.	–	–	–
Ethyl hexanoate	0.60 ± 0.01 mg L ⁻¹	0.62 mg L ⁻¹	20.7	37	0.09 ± 0.01 mg L ⁻¹	0.10 mg L ⁻¹	8.9	36	0.20 ± 0.05 mg L ⁻¹	0.20	6.6	20
Ethyl octanoate	0.62 ± 0.01 mg L ⁻¹	0.58 mg L ⁻¹	16.4	28	n.e.	–	–	–	n.e.	–	–	–
Ethyl decanoate	0.41 ± 0.01 mg L ⁻¹	0.37 mg L ⁻¹	10.1	24	n.e.	–	–	–	n.e.	–	–	–

n.e.: not evaluated.

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Table 5
Physical-chemical characteristics, diffusion coefficients (liquid and air phases) and partition coefficients (experimentally obtained for the aroma compounds) in water and wine phases at the different stripping phase pH evaluated at 15 °C.

Component	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Knudsen diffusion coefficient, $D_{k,i}$ (m ² s ⁻¹)	Molecular diffusion coefficient in the feed phase, Dm_i^f (m ² s ⁻¹)	Molecular diffusion coefficient in the stripping phase, Dm_i^s (m ² s ⁻¹)	Molecular diffusion coefficient in air, Dm_i^a (m ² s ⁻¹)	Partition coefficient (Pa m ³ mol ⁻¹)		
						Water		Wine
						pH = 3	pH = 7	pH = 3
Ethanol	46.07	7.7×10^{-3}	1.5×10^{-9}	1.4×10^{-9}	1.2×10^{-5}	0.53 ^a	0.53 ^a	0.53 ^a
Isomyl alcohol	88.14	–	9.9×10^{-10}	9.9×10^{-10}	7.9×10^{-6}	19.6	8.6	9.6
Isomyl acetate	130.18	–	8.1×10^{-10}	8.1×10^{-10}	6.3×10^{-6}	54.3	43.9	19.3
Ethyl hexanoate	144.21	–	7.6×10^{-10}	7.6×10^{-10}	5.9×10^{-6}	102.4	73.5	38.7
Ethyl octanoate	172.26	–	6.8×10^{-10}	6.9×10^{-10}	5.3×10^{-6}	109.2	157.1	80.4
Ethyl decanoate	200.32	–	6.2×10^{-10}	6.3×10^{-10}	4.8×10^{-6}	286.7	42.1	147.9

^a Ethanol partition coefficient was considered independent on the pH of the stripping solution and also equal for wine and water solutions. Value by (Snider & Dawson, 1985).

The mass transport flux of the components i.e. ethanol and aroma compounds across the membrane can be expressed as follows:

$$J_i = K_i^c (p_i^f - p_i^s) \tag{2}$$

The resistances in series approach was used to calculate the flux of each component, J_i , which crosses the membrane (Fig. 2): (i) resistance in feed liquid boundary layer, (ii) membrane resistance through the air gap in the membrane pores and (iii) resistance in the stripping liquid boundary layer. The liquid–gas equilibrium distribution of the volatile components between the feed phase(wine)/air and stripping phase(water)/air was considered by means of partition coefficients, H_i^f and H_i^s , respectively, defined in Eq. (3) (see Fig. 2):

$$H_i^f = \frac{p_i^f}{C_i^f} \text{ and } H_i^s = \frac{p_i^s}{C_i^s} \tag{3}$$

Hence, the component i flux expression, Eq. (2), can be expressed as:

$$J_i = K_i^c \left(\frac{p_i^f}{M_i} H_i^f C_i^f(z) - \frac{p_i^s}{M_i} H_i^s C_i^s(z) \right) \quad \forall z, \forall i \tag{4}$$

The overall mass transport resistance for the component i is expressed as follows:

$$\frac{1}{A_c K_i^c} = \frac{H_i^f}{A_m M_i K_i^c} + \frac{1}{A_m K_i^m} + \frac{H_i^s}{A_m M_i K_i^c} = \frac{K_i^c}{A_c} + \frac{H_i^f}{A_m} + \frac{K_i^m}{A_m} + \frac{K_i^c}{A_c} \tag{5}$$

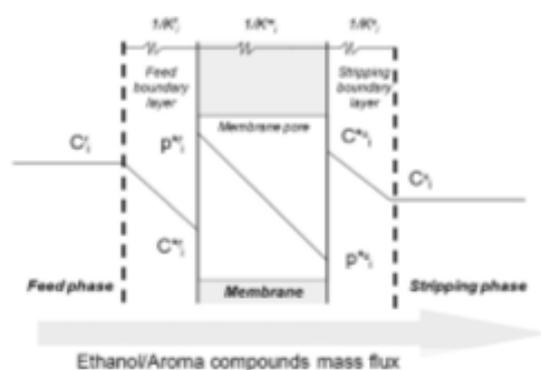


Fig. 2. Microscale cross section view of the mass transport mechanism of the components through the membrane.

The mass transfer coefficient for the stripping phase (inside the lumen of the cylindrical hollow fiber membrane) (K_i^s) was calculated by the well known L veque correlation for fluids circulating in laminar flow through circular channels (Urriaga & Irabien, 1993).

$$Sh^s = \frac{K_i^s d_i}{Dm_i^s} = 1.62 \left(\frac{d_i}{L} Re^s Sc^s \right)^{1/3} \tag{6}$$

The mass transfer coefficient for the feed phase (shell side of the membrane contactor) was calculated by an experimental correlation developed by Baudot, Floury, and Smorenburg (2001):

$$Sh^f = \frac{K_i^f d_i}{Dm_i^f} = 0.56 (Re^f)^{0.62} (Sc^f)^{0.33} \tag{7}$$

where Sh , Re and Sc are the Sherwood, Reynolds and Schmidt numbers respectively of the solutions circulating inside the fibers or through the shell side of the module. The molecular diffusion coefficients for the components i in the liquid feed, Dm_i^f , and stripping phases, Dm_i^s were calculated by the Wilke–Chang correlation (Wilke & Chang, 1955).

Vapor transport through porous membranes has been described in the literature using the Dusty gas model (Diban, Voinea, Urriaga, & Ortiz, 2009; Jensen, Christensen, Andr sen, Sotof, & Norddahl, 2011). Dusty gas model considers the molecule–pore (Knudsen diffusion) and molecule–molecule (molecular diffusion) collisions. According to this model, the membrane mass transport coefficient of ethanol ($i = EtOH$) through the air gap of the membrane pore is expressed as:

$$K_{EtOH}^m = \frac{M_{EtOH}}{R_g T r} \left(\frac{1}{D_{K_{EtOH}}} + \frac{1}{D_{EtOH}} \right)^{-1} \tag{8}$$

Knudsen effective diffusivity for ethanol ($D_{K_{EtOH}}$) is expressed as follows (Diban et al., 2008; Urriaga, Ruiz, & Ortiz, 2000):

$$D_{K_{EtOH}} = K_0 \left(\frac{8 R_g T}{\pi M_{EtOH}} \right)^{0.5} \tag{9}$$

where $K_0 = \frac{e^d pore}{3r}$.

The effective molecular diffusion coefficient (D_i) in the air phase was estimated by the Fuller–Schettler and Giddings empirical correlation (Perry, 2001):

$$D_i = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_i} \right)^{0.5}}{P \left[(\sum V_i)^{1/3} + (\sum V_{air})^{1/3} \right]^2} \tag{10}$$

Being $\sum V_i$ the sum of the diffusion volume for component i .

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

Regarding the aroma compounds, the molecule–pore collisions have been found negligible (Baudot et al., 2001) in the case of a selective extraction of the aroma compounds by air stripping using membrane modules. Therefore, the mass transfer coefficient through the air gap of the membrane pore for the aroma components *i* was considered as:

$$K_i^m = \frac{D_i \varepsilon}{e \tau} \quad (11)$$

The geometrical features of the membrane module (*e*, *ε*, *τ*) are presented in Table 1. Diffusion coefficients calculated for the ethanol and aroma compounds are summarized in Table 5.

The mass balance along the module was formulated for the liquid phases. On the feed side the mass balance expression is:

$$\frac{Q^f}{A_v} \rho^f L \frac{dC_i^f}{dz} = -J_i \quad \forall z; \forall i. \quad (12)$$

On the stripping side the counter-current flow gives rise to:

$$\frac{Q^s}{A_v} \rho^s L \frac{dC_i^s}{dz} = J_i \quad \forall z; \forall i. \quad (13)$$

With the following boundary conditions (feed and stripping phases circulated counter-current, see Fig. 1):

$$C_i^{fJ} = C_i^f(z=0) \quad \forall i; \forall i \quad (14)$$

$$C_i^{sS} = C_i^s(z=L) \quad \forall i; \forall i. \quad (15)$$

Both feed and stripping phases flowed in a recycling mode to their corresponding tanks. The mass balance in the feed and stripping tanks was also formulated. In the feed tank:

$$V^f \tau^f \frac{dC_i^{fJ}}{dt} = Q^f (C_i^f|_{z=L} - C_i^{fJ}) \quad \forall i; \forall i. \quad (16)$$

In the stripping phase recirculation tank:

$$V^s \tau^s \frac{dC_i^{sS}}{dt} = Q^s (C_i^s|_{z=0} - C_i^{sS}) \quad \forall i; \forall i. \quad (17)$$

The initial (*t* = 0) conditions were:

$$C_i^{fJ}(t=0) = C_{i,initial}^f \quad \forall i \quad (18)$$

$$C_i^{sS}(t=0) = C_{i,initial}^s \quad \forall i. \quad (19)$$

3. Results and discussion

Two EP tests using real wines as feed were performed. Detailed experimental conditions are given in Tables 2 and 3. The change with time of the concentrations of ethanol and the aroma compounds isoamyl acetate (experiments 1 and 2) or isoamyl alcohol (experiment 3) and ethyl hexanoate in the feed and stripping tanks are presented in Figs. 3 and 4, respectively. Table 4 shows (i) the final ethanol and aroma concentrations reached in the feed tank after dealcoholization and, (ii) the % of ethanol content reduction and aroma compound losses, calculated from the experimental initial and final concentrations in the feed tank. Under the experimental conditions of Experiment 1, 1.4% v/v ethanol reduction was obtained and the aroma losses ranged between 26 and 38% for a time of 20 min. However for Experiment 2, at the same period of 20 min, the ethanol content was diminished to 3.1%v/v and the aroma compounds presented losses of 28–40%. When Experiment 2 was

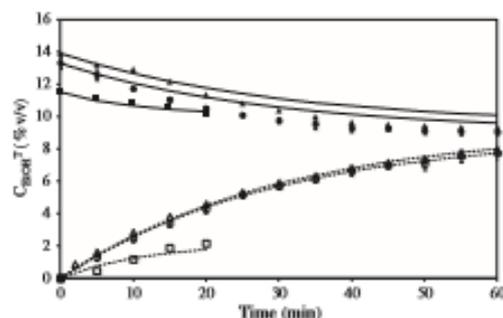


Fig. 3. Development with time of experimental ethanol concentration in the feed and stripping tanks (30v/v) for Experiments 1 (■ represents the experimental data for the wine phase and □ for the water phase), Experiment 2 (▲ represents the experimental data for the wine phase and △ for the water phase) and Experiment 3 (● represents the experimental data for the wine phase and ○ for the water phase) and the comparison with the simulated curves (solid line for the wine phase and dotted line for the water phase). Data of Experiment 3 are presented as the average ± standard deviation of *n* = 3 replicates of the EP experiment.

completed, after 60 min run, the ethanol content was reduced by 4.6%v/v while the aroma losses were between 24 and 36% and in Experiment 3, the ethanol content was reduced by 4.3%v/v and the aroma losses were only 20–21%. The difference may be attributed to the different working conditions employed in the experiments. Previous works (Gambuti et al., 2011; Liguori, Russo, Albanese, & Di Matteo, 2013) have pointed out that after 2, 3, 5%v/v and even total dealcoholization by EP technology, sensory parameters such as the phenol content, the acidity and the color remained unaffected, while aroma compounds suffered an important disappearance from the feed phase (Liguori et al., 2013). Therefore, the present work did not evaluate the effect of dealcoholization on those chemical parameters (initial compositions in Table 3).

In order to understand the influence of the working variables on the final ethanol and aroma compositions, two tasks were carried out: (i) the assessment of the adequacy of the proposed mathematical model to describe the volatile components mass transfer using experimental data and, (ii) a systematic evaluation of the variables influence on the performance of the process.

3.1. Performance of the pilot plant

The comparison between the experimental and simulated curves of change of concentration of ethanol and aroma compounds (isoamyl acetate, isoamyl alcohol and ethyl hexanoate) is also presented in Figs. 3 and 4. Table 4 reports the experimental and simulated concentrations at the end of the dealcoholization experiment for ethanol and the most abundant aroma compounds in the studied wine varieties; the deviation between experimental and simulated

values (error, %), defined as $\frac{\sum (C_{i,exp}^{fJ} - C_{i,sim}^{fJ})}{C_{i,exp}^{fJ}} \times 100$, is also presented in

Table 4. In both Fig. 3 and Table 4, good agreement between experimental and simulated data can be seen.

It is worth noticing that the model uses the same values of partition coefficient for ethanol independently on the solvent matrix (water or wine) or the pH (3 or 7) of the solution, however, the prediction was adequate for the feed and stripping tanks. Further improvement of the model could be achieved by experimental determination of the real ethanol partition coefficient in aqueous solutions at pH 3.

The experimental change of aroma compounds concentration in the feed tank is depicted in Fig. 4. Experimental data were adequately

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

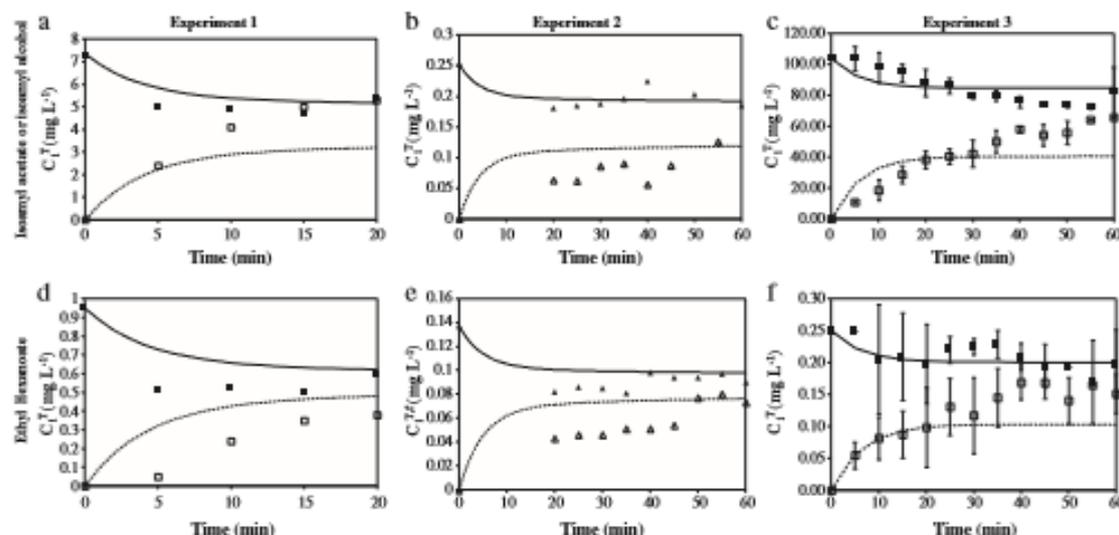


Fig. 4. Development with time of experimental concentration of isomyl acetate (experiments 1 and 2), isomyl alcohol (Experiment 3) and ethyl hexanoate in the feed and stripping tanks for Experiments 1 and Experiment 2 (solid symbols represent the experimental data for the wine phase and blank symbols for the water phase) and the comparison with the simulated curves (solid line for the wine phase and dotted line for the water phase). Data of Experiment 3 are presented as the average \pm standard deviation of $n = 3$ replicates of the EP experiment.

predicted by the mathematical model as it was confirmed by the agreement in the final values of experimental and simulated concentration in the feed tank and by the error % reported in Table 4. The model presented lower accuracy for the prediction of the change of concentration of aroma compounds in the stripping tank. This could be attributed to the higher volatility of the aroma compounds in the water phase that, together with the low concentration of the aroma compounds, high stirring conditions, poor thermal isolation of the stripping phase in the stripping tank and high death volume of the system, would contribute to a higher experimental error. According to the experimental data presented in Fig. 4b and d (Experiment 2), the simulation runs at operation times longer than 60 min should be valid to adequately predict aroma concentrations in the stripping phase tank.

It could be concluded that the developed model describes adequately the change in the ethanol and aroma compounds concentration in the wine tank during the dealcoholization process by membrane contactors in the range of the studied variables. Therefore, it can be applied to evaluate the influence of the operation variables in the partial dealcoholization of wine by EP at a larger processing scale.

3.2. Influence of the process variables

In the present work, the required dealcoholization degree (2% v/v) with the minimum aroma loss in an industrial plant applying EP has been sought by means of the systematic study of the influence of operation variables on the dealcoholization process. Ethyl hexanoate, present in all the studied wine varieties, was selected as a model aroma compound to evaluate the aroma compound mass transfer.

The temperature effect was not considered in this study because the pilot plant was always operated at constant temperature (the storage temperature at the wine cellar was 15 °C). Operating at high temperatures would enhance not only the ethanol mass transfer, but also the aroma compound losses (Morakul et al., 2011); additionally higher energy consumption and an increase in the operation

costs had to be considered. The working variables and their respective range of values are presented in Table 6.

3.2.1. Feed and stripping flowrates and circulation mode of the liquid streams

The feed and stripping flow rates were varied from 300 L h⁻¹ to 1000 L h⁻¹ (3.1 < Re^f < 9.3; 15.3 < Re^s < 50.9); the selected flowrates were in the range of those operated by the pilot plant. Fig. 5a and b shows the values of the overall resistance to the mass transfer, R_{f}^{f} calculated for the ethanol and the ethyl hexanoate, respectively, when the feed phase was circulated through the shell side and the stripping phase circulated through the lumen side of the membrane reactor. The value of R_{f}^{f} for both ethanol and aroma compounds decreased with increasing feed and/or stripping flowrates as it was expected, due to the reduction of the boundary layer resistances at both fluid sides at higher Reynolds numbers. Similar tendency was found experimentally in the former literature (Varavuth et al., 2009). Nevertheless, the flowrate effect on the overall ethanol mass transfer resistance was minor. Then, in the case of ethanol transport, the main resistance was located in the membrane that contributed with 75 to 80% of the total resistance; next the boundary layer resistance in the stripping phase accounted for 15 to 20%, while the boundary layer at the feed side contributed with only 5% to the overall resistance. Similar contributions of the individual resistances were reported in a previous work (Diban et al., 2008).

Table 6

Operation conditions: simulated batch dealcoholization process.

	Feed phase	Stripping phase
Flowrate (L h ⁻¹)	300 ^a to 1000 ^b	300 ^a to 1000 ^b
Volume (L)	400	200 to 1000
Temperature	Room temperature	
pH	3	3 or 7
Initial ethanol concentration (%)	11.5	0

^a The lowest operational flowrate allowed by the EP pilot plant.

^b The highest operational flowrate allowed by the EP pilot plant.

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses, Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

With regard to the aroma compounds, the main contributor to the overall mass transfer resistance was the boundary layer resistance in the stripping phase, 57–63%. The contribution of the resistance of the feed side boundary layer to the overall mass transfer resistance was found to be lower than 10% and therefore the effect of varying the feed flowrate on the overall mass transfer resistance was negligible. In the range of stripping flowrates under study, the overall mass transfer resistance of the aroma compounds was progressively decreasing e.g. for ethyl hexanoate from $7.7 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ at a Q^f of 300 L h^{-1} and a stripping pH of 3 (see Fig. 5b) down to $6.1 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ at a Q^f of 600 L h^{-1} . Then, a less pronounced decrease was observed for Q^f above 600 L h^{-1} ($R^f = 5.5 \times 10^3$ at 1000 L h^{-1}).

The effect of changing the circulation channel of the wine phase, from the shell to the fiber bore side and reversibly for the water stripping phase, was also evaluated. The influence of the flowrate on the overall mass transfer resistance for this configuration is presented in Fig. 5c and d. The contribution of the feed and stripping flowrates to the overall mass transfer resistance to ethanol flux was reversed (notice that in the title legend Q^f and Q^s have been shifted in Fig. 5c in comparison to Fig. 5a). However, the net value of the overall ethanol mass transport resistance was not affected by the operation mode. Regarding the aroma compound resistance in Fig. 5d, a pronounced reduction can be seen in comparison with Fig. 5b. For instance, at pH of 3 and Q^f of 300 L h^{-1} , the ethyl hexanoate overall resistance changed from 7.7×10^3 to $6.3 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ from the first configuration to the second one. This resulted on enhanced mass transport kinetics for the aroma compounds and higher aroma losses. Therefore the first circulation mode proposed (feed solution through the shell

side and stripping solution through the lumen of the hollow fibers) was recommended to minimize the aroma losses.

3.2.2. Stripping pH

Table 5 shows that the pH of the stripping phase was found to exert an important influence on the partition coefficients of the aroma compounds, H_i^l , that is, the values of the partition coefficients of aroma compounds were lower at stripping pH = 7 than at pH = 3. The influence of stripping pH was incorporated in Eqs. (4) and (5) of the model through its effect on the liquid–gas partition coefficients that were defined according to Eq. (3). This result had a double impact on the aroma compound fluxes. On the one hand, a higher value of H_i^l at lower pHs caused a higher value on the overall aroma compound resistance according to Eq. (5). Fig. 5b and d compares R^f for ethyl hexanoate permeation calculated for pH 3 and 7 at different configuration modes, showing that the mass transfer resistance for the permeation of the aroma compound was higher at more acidic pHs. On the other hand, according to Eq. (4), a higher value of H_i^l led to a lower value of the driving force for the flux of the aroma compound. This indicated that low stripping pHs would be recommended to minimize the transport of aroma compounds through the membrane.

With regard to the pH influence on ethanol mass transfer kinetics, according to the experimental results and the hypothesis herein presented, the pH had a negligible influence on ethanol partition coefficient and thus, the mass transfer kinetics was unaffected by the pH of the stripping solution in the range under study.

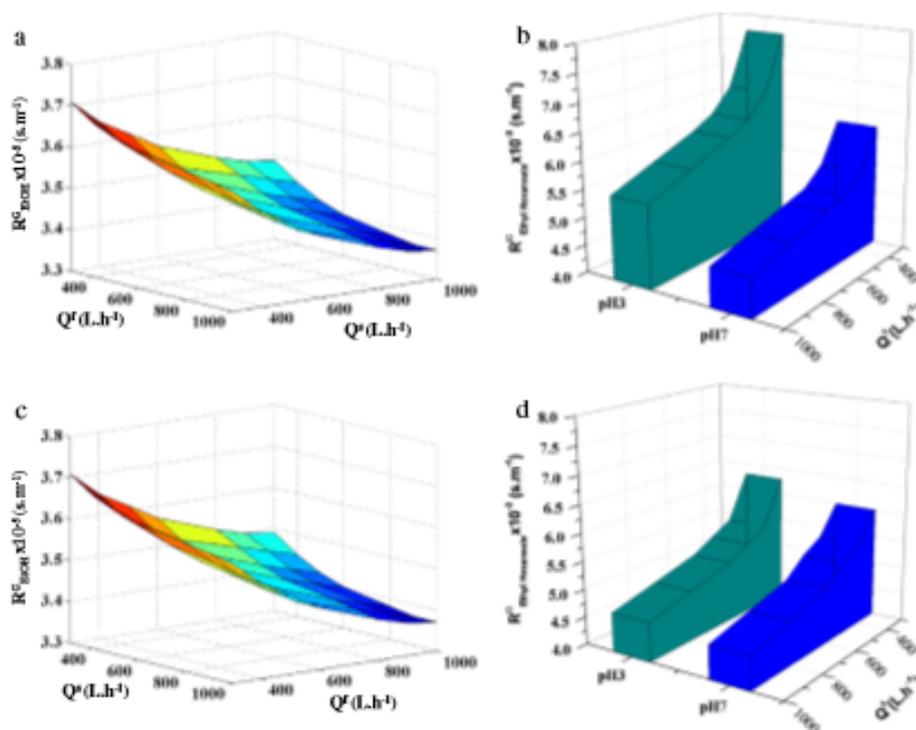


Fig. 5. Influence of the feed and stripping flowrates (Q^f and Q^s) and stripping pH on the overall mass transport resistances, R^f of a) ethanol and b) ethyl hexanoate when water circulates through the lumen side and the wine through the shell side, and c) Ethanol and d) ethyl hexanoate when wine circulates through the lumen side and the water through the shell side. The Garnacha wine variety was considered.

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses. Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

3.2.3. Feed/stripping volume ratio

Working in a recycling mode in the feed and stripping phases, the volume ratio of both solutions was a critical process variable to account for. At low feed/stripping volume ratios not only higher dealcoholization degrees could be achieved at earlier operation times, but also higher aroma compound losses. Moreover, the stripping phase was considered as a waste stream after EP dealcoholization. Therefore, minimization of the water volume was sought. For a constant volume of wine (feed) of 400 L, the volume of water (stripping) was varied from 200 to 1000 L, therefore the wine/water volume ratio was varied from 2:1 to 1:2.5.

The comparison of the change in ethanol and ethyl hexanoate concentrations at different volume ratios is plotted in Fig. 6. The modification of feed/volume ratios in the range between 2:1 and 1:2.5 barely affected the ethanol concentration reduction in the feed tank. To some extent, the mass transfer of the aroma compound concentration was reduced by increasing the feed/stripping volume ratio from 1:2.5 to 2:1 due to the faster decrease of the concentration gradient between the feed and stripping phases that acted as driving force for the aroma compounds permeation.

3.3. Proposed operation for a membrane dealcoholization process at industrial scale

From the results presented above, it could be concluded that the dealcoholization process by means of membrane contactors achieved better results, in terms of reduction of aroma compound losses, working at low flowrates of the water stripping phase, high feed to stripping volume ratios and employing acidified water at pH 3 as stripping phase. Therefore, for an industrial plant of wine dealcoholization provided with a hollow fiber contactor with a membrane area of 19.3 m², the

Table 7

Recommended operation conditions: industrial plant of wine dealcoholization.

	Feed phase (wine)	Stripping phase (water)
Configuration of stream circulation	Shell side	Fiber side
	Recirculation mode	Recirculation mode
Flowrate (L h ⁻¹)	1000	300
Volume (L)	1000	500
Temperature	Room temperature	
pH	3	

* This value depends on the wine variety. The value of the wine pH for the varieties herein studied is ~3.

working conditions summarized in Table 7 were recommended. A feed phase volume of 1000 L was considered to be representative of the volumes employed at industrial scale. In Fig. 7 the change with time of the ethanol and aroma compounds concentration in the feed tank is presented for a Garnacha wine variety (see detailed ethanol and aroma compound composition in Table 3). The operation target of getting a reduction of 23v/v of the ethanol content was achieved in $t = 300$ min. The aroma losses were below 20% (18% and 19% in the isoamyl acetate and ethyl hexanoate, respectively); these values are much lower than those reported previously (Diban et al., 2008; Lisanti et al., in press), i.e. 30–50% for ethyl hexanoate and 31–35% for isoamyl acetate in partial 23v/v dealcoholization by membrane contactors.

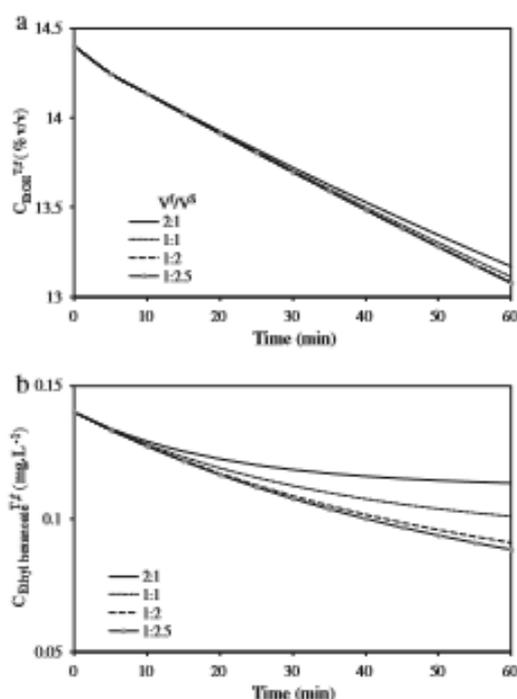


Fig. 6. Influence of the feed/stripping volume ratio (V/V_s) on the ethanol (a) and aroma compounds (ethyl hexanoate) (b) concentration development with time in the feed tank. The Garnacha wine variety was considered.

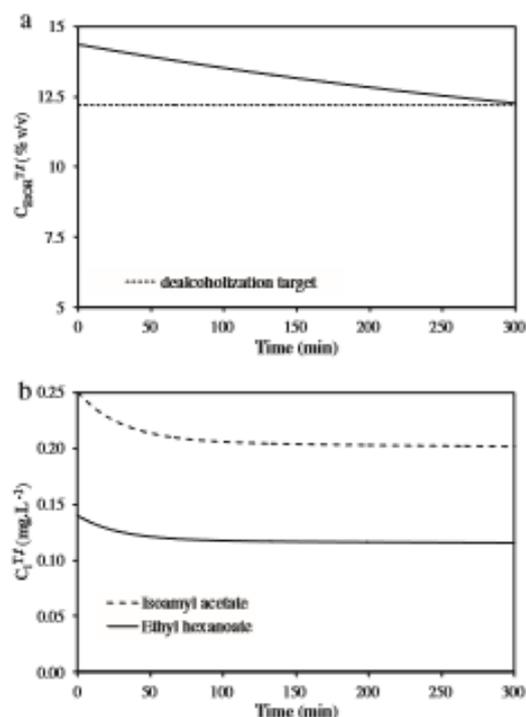


Fig. 7. Concentration development in the feed tank during batch partial dealcoholization process at industrial scale with the proposed working conditions (Table 6): (a) ethanol and (b) aroma compounds (isoamyl acetate and ethyl hexanoate). The Garnacha wine variety was considered.

Please cite this article as: Diban, N., et al., Membrane dealcoholization of different wine varieties reducing aroma losses, Modeling and experimental validation, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ifset.2013.05.011>

4. Conclusions

Evaporative pertraction (EP) had been proven as a promising technology for 2%v/v partial wine dealcoholization at laboratory scale; however, the process at industrial scale had not been evaluated so far. In the present work, experiments of partial dealcoholization of three wine varieties (Xarello, Garnacha and Tempranillo) were performed using an industrial scale hollow fiber contactor, provided with a membrane area of 20 m². It was observed experimentally that the modification of the working variables feed and stripping flowrates (from 600 L h⁻¹ to 300 L h⁻¹), pH of stripping phase (from 7 to 3) and feed/stripping volume ratio (from 1.5:1 to 1:4.7) increased the dealcoholization degree from 1.3 to 5%v/v while the aroma compound losses were maintained at 25–37% or even reduced to approximately 20%. The experimental results were employed to validate a mathematical model, which was able to describe the mass flux through the membrane of ethanol and the most abundant aroma compounds in the wine varieties. Furthermore, this model was employed to perform a systematic study of the influence of the operation variables on the process with the aim of defining the optimized operational conditions that enable to get the required 2%v/v ethanol content reduction while at the same time, the losses of aroma compounds are minimized. According to the obtained results, the process performance was improved when the feed stream (wine) was circulated through the shell side of the module and the stripping phase (water) through the fiber bore, at low stripping flowrates, low stripping pH and high feed/stripping volume ratio. The feed flowrate was found to barely affect the process performance for both the ethanol and the aroma compounds in the range under study. From these results a set of working variables at industrial scale was proposed where 1 m³ of Garnacha wine was dealcoholized a 2%v/v. The best results of aroma losses reported in the literature for a 2%v/v dealcoholization at laboratory scale were around 30–50% with no perceptible sensorial depletion while, under the proposed working conditions at industrial scale, aroma losses were predicted to be below 20% for the aroma compounds under study.

Acknowledgments

Financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation by means of the project INNPACTO (IPT-060000-2010-016) and INOXPA for supplying the wine dealcoholization pilot plant are kindly acknowledged.

References

- Athes, V., Peña y Llilo, M., Bernard, C., Perez-Correa, R., & Souchon, I. (2004). Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 2021–2027.
- Bando, A., Houty, J., & Smorenburg, H. E. (2001). Liquid–liquid extraction of aroma compounds with hollow fiber contactor. *AIChE Journal*, 47, 1780–1793.
- Belsario-Sanchez, Y. Y., Taboada-Rodriguez, A., Martín-Iniesta, F., Iguaz-Galvez, A., & López-Gómez, A. (2012). Aroma recovery in wine dealcoholization by SCC distillation. *Food and Bioprocess Technology*, 5, 2529–2539.
- Catarino, M., & Mendes, A. (2011). Dealcoholizing wine by membrane separation processes. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 12, 330–337.
- Commission Regulation (1990). Commission regulation (EC) n° 2676/90 of 17 September 1990 laying down the EC analytical methods applied in the wine sector. *Official Journal of the European Union*, L272.
- Commission Regulation (2009). Commission regulation (EC) n° 606/2009 of 10 July 2009 laying down certain detailed rules for implementing Council Regulation (EC) n° 479/2008 as regards the categories of grapevine products, oenological practices and the applicable restrictions. *Official Journal of the European Union*, L193.
- Diban, N., Athes, V., Bes, M., & Souchon, I. (2008). Ethanol and aroma compounds transfer study for partial dealcoholization of wine using membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 317, 136–146.
- Diban, N., Voinea, O. C., Uriaga, A., & Ortiz, I. (2009). Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modelling. *Journal of Membrane Science*, 326, 64–75.
- Ferreira, V., López, R., & Cachas, J. F. (2000). Quantitative determination of the odorants of young red wines from different grape varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1659–1667.
- Gambuti, A., Rinaldi, A., Lisanti, M. T., Pinna, R., & Moio, L. (2011). Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: Influence on colour, phenolic compounds and saliva precipitation index. *European Food Research and Technology*, 233, 647–655.
- García-Martín, N., Palaco, L., Prádanos, P., Hernández, A., Ortega-Heras, M., Pérez-Magariño, S., & González-Huerta, D. C. (2009). Evaluation of several ultra- and nanofiltration membranes for sugar control in winemaking. *Desalination*, 245, 554–558.
- Glories, Y. (1984a). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interprétation. Partie I. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 195–217.
- Glories, Y. (1984b). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interprétation. Partie II. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 18, 253–271.
- Iversen, S. B., Bhatia, V. K., Dam-Johansen, K., & Jonsson, G. (1997). Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. *Journal of Membrane Science*, 130, 205–217.
- Jensen, M. B., Christensen, K. V., Andersen, R., Sørensen, L. F., & Norrdaahl, B. (2011). A model of direct contact membrane distillation for black currant juice. *Journal of Food Engineering*, 107, 405–414.
- Lahanda, L., Vichi, S., Iñarens, J., & López-Tamames, E. (2009). Membrane separation technology for the reduction of alcoholic degree of a white model wine. *DWT-Food Science and Technology*, 42, 1390–1395.
- Liguori, L., Russo, P., Albanese, D., & Di Matteo, M. (2013). Effect of process parameters on partial dealcoholization of wine by osmotic distillation. *Food and Bioprocess Technology*. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0856-z> (in press).
- Liguori, L., Russo, P., Albanese, D., & Di Matteo, M. (2013). Evolution of quality parameters during red wine dealcoholization by osmotic distillation. *Food Chemistry*, 140, 68–75.
- Lisanti, M. T., Gambuti, A., Genovesi, A., Piombino, P., & Moio, L. (2013). Partial dealcoholization of red wines by membrane contactor technique: Effect on sensory characteristics and volatile composition. *Food Bioprocess Technology*. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0642-2> (in press).
- Meillon, S., Urbain, C., & Schlich, P. (2009). Contribution of the temporal dominance of sensations (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially dealcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 20, 490–499.
- Mermetstein, N. H. (2000). Removing alcohol from wine. *Food Technology*, 54, 89–92.
- Morakul, S., Mouret, J.-R., Nicole, P., Trelea, J. C., Sahyagréles, J.-M., & Athes, V. (2011). Modelling of the gas–liquid partitioning of aroma compounds during wine alcoholic fermentation and prediction of aroma losses. *Process Biochemistry*, 46, 1125–1131.
- OIV Compendium of International Methods of Analysis of Wine and Musts (2007). Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- Perry, R. H. (2001). *Chemical Engineer's Handbook*. New York: McGraw Hill.
- Pilipovic, M. V., & Riverol, C. (2005). Assessing dealcoholization systems based on reverse osmosis. *Journal of Food Engineering*, 69, 437–441.
- Pino, J. A., & Queris, O. (2011). Analysis of volatile compounds of mango wine. *Food Chemistry*, 125, 1141–1146.
- Schmidtko, I. M., Blackman, J. W., & Agboke, S. G. (2012). Production technologies for reduced alcoholic wines. *Journal of Food Science*, 71, 25–41.
- Singleton, V. L., & Rossi, J. A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144–158.
- Solter, J. R., & Dawson, G. A. (1985). Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *Journal of Geophysical Research*, 90(3757), 3805.
- Takács, L., Vatai, G., & Kőrösi, K. (2007). Production of alcoholic free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 78, 118–125.
- Uriaga, A. M., & Izablen, J. A. (1993). Internal mass-transfer in hollow fiber supported liquid membranes. *AIChE Journal*, 39(3), 521–525.
- Uriaga, A. M., Ruiz, G., & Ortiz, I. (2000). Kinetic analysis of the vacuum membrane distillation of chloroform from aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 165, 99–110.
- Varavathi, S., Jiraratnamon, R., & Atcharayawut, S. (2009). Experimental study on dealcoholization of wine by osmotic distillation process. *Separation and Purification Technology*, 66, 313–321.
- Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 264–270.

Barceló, A., Puxeu, M., Roselló, J., de Lamo, S., Diban, N., Ortiz, I. *Estudio de estrategias de desalcoholización*. Tecnifood. Revista de tecnología alimentaria, núm.89, septiembre/octubre 2013.

<http://techpress.es/estudio-de-estrategias-de-desalcoholizacion/>

