



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio para la recuperación y valorización de los
compuestos fenólicos presentes en las vinazas derivadas
del proceso productivo de fabricación de vino mediante
tecnología de membranas

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: López Borrell, Alexis

Tutor/a: Lora García, Jaime

Cotutor/a: López Pérez, Maria Fernanda

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**Estudio para la recuperación y
valorización de los compuestos
fenólicos presentes en las vinazas
derivadas del proceso productivo de
fabricación de vino mediante
tecnología de membranas**

Alumno: **Alexis López Borrell**

Tutores: Jaime Lora García
María Fernanda López Pérez

MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Convocatoria de defensa: **Julio de 2022**

Resumen

El proyecto se centrará en la recuperación y concentración de compuestos fenólicos presentes en los residuos de vinazas procedentes del proceso productivo de la elaboración de vinos mediante un proceso de fermentación, empleando en su recuperación tecnología de membranas. Para llevar a cabo el proyecto se dispondrá de una planta piloto que permitirá realizar los ensayos con membranas de nanofiltración y ósmosis inversa.

Para el desarrollo experimental se emplearon 4 membranas, 3 de ellas de nanofiltración y una de ósmosis inversa de baja presión. En primer lugar, se observó el comportamiento de las membranas a un compuesto fenólico de referencia, en este caso se empleó tirosol, que permitió una primera selección de las membranas valorando el flujo de permeado ofrecido y el rechazo al tirosol, determinando su concentración a partir del método de Folin-Ciocalteu. Una vez estudiado el comportamiento frente a un compuesto aislado y haciendo una preselección de las membranas se pasó a estudiar su comportamiento frente al residuo real de vinazas concluyendo que de las membranas empleadas la mejor elección para los residuos fue la membrana NF270.

Una vez realizados todos los ensayos se procedió al ajuste de parámetros, como el coeficiente de transferencia de materia, mediante el uso del programa Matlab. De esta manera se ajustaron los parámetros de las ecuaciones que permitirán realizar un escalado a nivel industrial de la planta de membranas planteada. Los resultados fueron publicados en la revista *Membranes* indexada en el *Journal Citation Report (JCR)*.

Palabras clave: polifenoles, tirosol, nanofiltración, revalorización, recuperación, economía circular.

Resum

El projecte se centrarà en la recuperació i concentració de compostos fenòlics presents en els residus procedents del procés productiu de l'elaboració de vins per mitjà d'un procés de fermentació, emprant en la seua recuperació tecnologia de membranes. Per a dur a terme el projecte es disposarà d'una planta pilot que permetrà realitzar els assajos amb membranes de nanofiltració i osmosi inversa.

Per al desenvolupament experimental es van emprar 4 membranes, 3 d'elles de nanofiltració i una d'osmosi inversa de baixa pressió. En primer lloc es va observar el comportament de les membranes a un compost fenòlic de referència, en aquest cas es va emprar tirosol, que va permetre una primera selecció de les membranes valorant el flux de permejat

oferit i el rebuig al tirosol, determinant la seua concentració a partir del mètode de Folin-Ciocalteau. Una vegada estudiat el comportament enfront d'un compost aïllat i fent una preselecció de les membranes es va passar a estudiar el seu comportament enfront del residu real de vins concloent que de les membranes emprades la millor elecció per als residus va ser la membrana NF270.

Una vegada realitzats tots els assajos es va procedir a l'ajust de paràmetres, com el coeficient de transferència de matèria, mitjançant l'ús del programa Matlab. D'aquesta manera es van ajustar els paràmetres de les equacions que permetran realitzar un escalat a nivell industrial de la planta de membranes plantejada. Els resultats van ser publicats en la revista *Membranes* indexada en *Journal Citation Report (JCR)* .

Paraules clau: polifenols, tirosol, nanofiltració, revaloració, recuperació, economia circular.

Abstract

The project will focus on the recovery and concentration of phenolic compounds present in the wine lees residues from the production process of winemaking through a fermentation process, using membrane technology in its recovery.. To achieve the project, a pilot plant will be available that will allow tests to be carried out with nanofiltration and reverse osmosis membranes.

For the experimental development, 4 membranes were used, 3 of them nanofiltration and one low pressure reverse osmosis. In the first place, the behavior of the membranes was reduced to a reference phenolic compound, in which tyrosol was used, which allowed a first selection of the membranes, evaluating the flow of permeate offered and the rejection of tyrosol, determining its concentration from the method of Folin-Ciocalteau. Once the behavior against an isolated compound was studied and making a preselection of the membranes, its behavior against the real residue of wine lees was studied, concluding that of the membranes used, the best choice for the residues was the NF270 membrane.

Once all the tests were carried out, parameters were adjusted, such as the mass transfer coefficient, using the Matlab program. In this way, the parameters of the equations that will allow an industrial scale-up of the proposed membrane plant were adjusted. The results were published in the journal *Membranes* indexed in the *Journal Citation Report (JCR)*.

Keywords: polyphenols, tyrosol, nanofiltration, revaluation, recovery, circular economy.

Índice

1 Motivación	1
2 Objetivos	3
3 Introducción	4
3.1 La uva y el vino	4
3.2 Composición de la uva	6
3.3 Proceso de elaboración del vino	8
3.4 Residuos procedentes del proceso fermentativo y polifenoles presentes . . .	10
3.5 Valorización de los residuos procedentes del proceso productivo del vino . .	13
3.6 Procesos de membrana	14
3.6.1 Generalidades de los procesos de membranas	14
3.6.2 Nanofiltración y modelos empleados	19
3.6.3 Parámetros característicos en los procesos de membrana	23
3.6.4 Configuraciones de membranas mayormente empleados	26
3.6.5 Disminución del flujo de permeado en los procesos de membranas .	29
3.6.6 Limpieza de las membranas	31
4 Metodología experimental	34
4.1 Proceso propuesto para la recuperación de compuestos fenólicos proceden- tes de las vinazas	34
4.2 Residuos de vinazas empleados como alimentación	35
4.3 Equipos y montaje experimental	36
4.3.1 Equipo de filtración y bombeo	36
4.3.2 Planta piloto de nanofiltración y membranas utilizadas	37
4.4 Métodos analíticos	40
4.4.1 Determinación de conductividad	40
4.4.2 Determinación de compuestos fenólicos totales	42

4.4.3	Extracción de compuestos fenólicos presentes en los fangos	45
4.5	Metodología experimental	45
4.5.1	Pretratamiento y conservación de las vinazas	46
4.5.2	Diseño experimental del proceso de nanofiltración	46
4.5.3	Ensayos de nanofiltración con agua osmotizada	47
4.5.4	Ensayos de nanofiltración con compuesto aislado de tirosol	47
4.5.5	Ensayos de nanofiltración con vinazas	47
5	Resultados	49
5.1	Caracterización de los residuos de vinazas	49
5.2	Determinación de la permeabilidad de las membranas estudiadas con agua osmotizada	50
5.2.1	Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF90-2540	53
5.2.2	Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF245-3838/30-FF	56
5.2.3	Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF270-2540	59
5.3	Determinación de las condiciones óptimas de operación y elección de la membrana con mejores prestaciones a la disolución de tirosol	62
5.4	Resultados obtenidos en la exposición de la membrana al residuo de vinazas	65
5.4.1	Comparación de las membranas de nanofiltración a la exposición de los residuos de vinazas	65
5.4.2	Ensayos realizados con la membrana NF270-2540 para los residuos de vinazas en diferentes condiciones de operación	66
5.4.3	Extracción de compuestos fenólicos presentes en los fangos de las vinazas	73
5.4.4	Estudio de la reducción de permeabilidad de la membrana tras la exposición a los residuos de vinazas	74
6	Ajuste del modelo matemático	77
6.1	Ajuste de la permeabilidad	78
6.2	Ajuste del modelo completo	78

7 Estudio económico	84
7.1 Resultados del escalado obtenidos mediante Matlab	84
7.1.1 Ecuaciones de balance empleadas en Matlab	85
7.1.2 Variación del flux y las concentraciones	88
7.1.3 Variación de los caudales de permeado y rechazo	89
7.2 Diagrama de flujo	91
7.3 Presupuesto	93
7.4 Análisis de rentabilidad económica	101
8 Conclusiones	104
9 Contribuciones científico técnicas	107
Bibliografía	I
Anexos	IV
Anexo I: Bomba de laboratorio 3GAA092001-ASE	IV
Anexo II: Módulo de membranas CF042SS	VII
Anexo III: Hoja de especificaciones Membrana NF90	XX
Anexo IV: Hoja de especificaciones Membrana NF245	XXIII
Anexo V: Hoja de especificaciones Membrana NF270	XXVII
Anexo VI: Hoja de especificaciones Membrana ESPA-2540	XXX
Anexo VII: Participación VIII Congreso I+D+i Creando Sinergias	XXXI
Anexo VIII: Publicación Artículo revista Membranes	XXXV

Índice de figuras

1	Superficie mundial de viñedo cultivado medido en miles de hectáreas (mha). (Elaboración propia)	4
2	Superficie Europea y adheridos de viñedo cultivado medido en miles de hectáreas (mha). (Elaboración propia)	5
3	Corte esquemático de un gran de uva (Togores, 2011).	7
4	Diagrama de flujo del proceso de elaboración del vino (Adaptado de: Jackson, 2008)	9
5	Partículas coloidales de compuestos fenólicos y su interacción con las proteínas y polisacáridos (Adaptado de: Jackson, 2008)	11
6	Filtración tangencial en un proceso de membrana (Adaptado de: Tamime, 2012)	16
7	Regiones de separación para los distintos tipos de membrana y partículas que pueden separar (Baker, 2012)	17
8	Representación de un proceso de separación por membranas (Elaboración propia)	17
9	Modelo de flujo a través de los poros de la membrana (Tamime, 2012)	21
10	Modelo de solución-difusión en la membrana (Tamime, 2012)	22
11	Grupos de sulfatos y amidas sobre la superficie de la membrana (Adaptado de: Tamime, 2012)	23
12	Configuración de membrana de láminas planas en espiral (Adaptado de: Tamime, 2012)	27
13	Configuración de membranas tubulares (Lenntech, 25 de Octubre de 2020)	28
14	Membranas de fibra hueca (EoZ Filtros de Agua, 25 de Octubre de 2020)	28
15	Efecto de la polarización por concentración (Adaptado de: Luis, 2018)	30
16	Diagrama de proceso planteado para la recuperación de polifenoles	34
17	Muestras de residuos de vinazas procedentes del proceso de fermentación de la uva	35
18	Equipo de filtración empleado	36
19	Diagrama de flujo de la planta piloto de nanofiltración	37

20	Planta piloto de nanofiltración	38
21	Módulo de membranas CF042SS CELL de Sterlitech	39
22	Conductímetro GLP31 de Crison	41
23	Recta de calibrado para la determinación de conductividad con el equipo GLP31 de Crison	42
24	Reactivo de Folin-Ciocalteu y coloración de los compuestos fenólicos a diferentes concentraciones	44
25	Recta de calibrado para la determinación de compuestos fenólicos obtenida mediante el espectrofotómetro Helios δ a 765 nm, para el rango de disoluciones de 0 a 1200 mg <i>Tirosol</i> eq/L	44
26	Efecto del tiempo de muestreo en la toma de datos para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 6.5$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20^\circ\text{C}$)	51
27	Filtrado de puntos en la toma de datos para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.5$ L/min, PTM $\simeq 4.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20^\circ\text{C}$)	52
28	Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.5, 6.5$ y 8.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20^\circ\text{C}$)	54
29	Permeabilidad hidráulica de la membrana NF90-2540 a 20°C	55
30	Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF245-3838/30-FF. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30°C)	57
31	Permeabilidad hidráulica de la membrana NF245-3838/30-FF a diferentes temperaturas	58
32	Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF270-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30°C)	60
33	Permeabilidad hidráulica de la membrana NF270-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30°C)	61
34	Comparación de la densidad de flujo de permeado para las 4 membranas de estudio en una disolución de tirosol. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20^\circ\text{C}$)	63

35	Comparación de los rechazos obtenidos para las 4 membranas de estudio en una disolución de tirosol. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20$ °C)	64
36	Comparación de las densidades de flujo de permeado para las membranas de nanofiltración a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar)	66
37	Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25$ °C)	67
38	Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25, 6.75, 8.75$ y 10.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25$ °C)	68
39	Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25, 6.75, 8.75$ y 10.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25$ °C)	69
40	Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas para la solución C1. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar)	71
41	Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas para la solución C2. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar)	71
42	Reducción de la permeabilidad para la membrana NF270-2540 a diferentes temperaturas de estudio. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30 °C)	75
43	Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la Tabla 15.	79
44	Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la Tabla 16.	80
45	Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la Tabla 17 asumiendo $L_{p0} = 2.8$ L/h·m ² ·bar y $\Delta H/R = 3181$ K.	81
46	Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la Tabla 18 asumiendo $\Delta H/R = 3181$ K	81

47	Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la Tabla 19 asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$.	83
48	Esquema de un elemento de membrana (Elaboración propia).	86
49	Análisis de un segmento de un elemento de membrana (Elaboración propia).	87
50	Variación del flux a lo largo de los elementos de membrana	88
51	Variación de las concentraciones de permeado y rechazo a lo largo de los elementos de membrana	89
52	Variación de la corriente de permeado a lo largo del sistema de membranas	90
53	Variación de la corriente de rechazo a lo largo del sistema de membranas	90
54	Diagrama de flujo del sistema de membranas diseñado	92

Índice de tablas

1	Aplicaciones industriales de los procesos de membranas de NF (Abdel-Fatah, 2018)	20
2	Características de las membranas empleadas en el estudio (Vieira et al., 2018)	40
3	Caracterización de los residuos de vinazas para la concentración inicial y dilución a la mitad de la muestra inicial	49
4	Coefficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF90-2540	54
5	Coefficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF245-3838/30-FF	56
6	Coefficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF270-2540	60
7	Rechazos al tirosol ofrecidos por la membrana NF90-2540 para las diferentes condiciones de operación	63
8	Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 a las diferentes PTM y caudales de alimentación para una temperatura de alimentación de 25 °C	70
9	Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 para las diferentes condiciones de operación a una concentración de vinazas C1	72
10	Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 para las diferentes condiciones de operación a una concentración de vinazas C2	72
11	Masa de polifenoles extraída con agua osmotizada de los residuos de las vinazas	73
12	Comparación de la permeabilidad al agua osmotizada para la membrana NF270-2540 antes y después de ser expuesta a los residuos de vinazas	74
13	Determinación del ángulo de contacto para la membrana NF270-2540	75
14	Cálculo del grado de ensuciamiento para la membrana NF270-2540 a las diferentes temperaturas de alimentación	76
15	Ajuste de los parámetros para los datos experimentales antes y después de la exposición de la membrana a los residuos de vinazas	78
16	Ajuste de los parámetros para los datos experimentales para la solución de residuos C1 y C2	79

17	Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C1 y C2 asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$. . .	80
18	Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C1, $\Delta H/R = 3181\text{K}$	82
19	Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C2 asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$	82
20	Identificación de elementos para el diagrama de flujo	91
21	Cuantificación de los elementos necesarios	94
22	Descomposición de precios de las conducciones	95
23	Descomposición de precios de los depósitos de almacenamiento y regulación	95
24	Descomposición de precios del filtro de arena	95
25	Descomposición de precios de los filtros de cartucho	96
26	Descomposición de precios del equipo de bombeo	96
27	Descomposición de precios de la válvula antiretorno	96
28	Descomposición de precios de las válvulas de cierre y de tres vías	97
29	Descomposición de precios de las válvulas reguladoras de presión	97
30	Descomposición de precios de los sensores de temperatura	97
31	Descomposición de precios de los sensores de presión	98
32	Descomposición de precios de los sensores de caudal	98
33	Descomposición de precios de los sensores de conductividad	98
34	Descomposición de precios de los elementos de membrana	99
35	Descomposición de precios de los tubos de presión	99
36	Resumen del presupuestos realizado	99
37	Descomposición de precios del evaporador a vacío	101
38	Costes variables de operación	102
39	Costes fijos de operación	103
40	Resumen de costes	103

1 Motivación

En la actualidad el sector industrial necesita unos volúmenes de agua elevados para sus procesos productivos. Gran parte de esta agua empleada al final del proceso productivo es considerada como un residuo y debe ser tratada en función de los componentes que hayan presentes en ella, ya que se pueden haber empleado productos químicos en el proceso que no pueden ser vertidos a los cauces de aguas naturales. Este problema, ligado a la escasez de agua en reservas naturales, genera la necesidad de reducir los volúmenes de vertidos y si es posible tratar estas aguas para reutilizarlas en el proceso productivo generando de esta manera una economía circular.

Los residuos líquidos no son los únicos generados en los procesos de producción, ya que en gran parte de las empresas también se generan residuos sólidos, que dependiendo del sector deberán ser tratados para su gestión o tratarlos entorno a la idea de una economía circular para obtener un valor añadido de estos residuos.

Un ejemplo de esto que estamos mencionando se enfoca en el marco de la industria alimentaria, donde los residuos líquidos y sólidos presentan un alto contenido en sales minerales, una carga orgánica elevada y turbidez, entre otros parámetros característicos. Estos residuos generados presentan variaciones en función de la actividad que se esté llevando a cabo. En la industria de elaboración de vinos España es el tercer productor mundial, por detrás de Francia e Italia.

En la industria de elaboración de vinos se caracteriza por generar residuos sólidos en sus primeras etapas derivados del triturado y molienda de las uvas, hasta los residuos finales considerados como las vinazas derivados del proceso de fermentación del zumo de uva. Estas vinazas se caracterizan por ser una mezcla de sólidos y líquidos con una carga orgánica elevada que incluye un alto contenido en fenoles, taninos, etanol y sólidos en suspensión.

Actualmente estos residuos presentan una difícil degradación en el medio y suelen ser tratados a partir de procesos físicos, químicos y biológicos, aerobios como anaerobios, para su correcto vertido a las aguas naturales dentro de los parámetros establecidos en la legislación en España. Esta manera de tratar los residuos genera un coste adicional a la empresa para poder verter correctamente dichos residuos aunque en los últimos años se ha impulsado la implementación de los procesos de membranas.

Estos procesos de membrana son posibles implementarlos en aquellos procesos donde se pretende reutilizar efluentes líquidos en el proceso y reducir volúmenes de residuos generados con una alta capacidad de retener contaminantes inorgánicos y orgánicos disueltos en estas aguas de proceso.

Estos procesos de membrana tienen la característica de retener compuestos de interés con una mayor eficacia que los procesos convencionales. Como se ha mencionado anteriormente las vinazas presentan un alto contenido en compuestos fenólicos, que poseen un alto valor añadido debido a su poder antioxidante y que es codiciado en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, ya que actualmente estos compuestos son sintetizados para su uso.

Con esta idea en mente resulta interesante la recuperación de estos compuestos derivados de los residuos de las vinazas a partir de procesos de membranas con el fin de reducir el volumen de residuos generados, ya que los procesos de membranas permiten separar eficientemente los compuestos orgánicos disueltos en las aguas residuales y la eliminación de sólidos en suspensión sin necesidad de adicionar productos químicos al proceso. Obteniendo finalmente un producto de interés con un alto valor añadido como se ha mencionado anteriormente.

En este Trabajo de Final de Máster se pretende estudiar la viabilidad de la recuperación de compuestos fenólicos presentes en las vinazas derivadas del proceso de fermentación de la elaboración de vinos a partir de la implementación de procesos de membrana.

Para llevar a cabo este estudio se ha empleado un residuo de las vinazas procedentes de una de las empresas de la Comunidad Valenciana y se ha planteado como tratamiento principal la recuperación de estos compuestos fenólicos el proceso de nanofiltración y ósmosis inversa de baja presión con el uso y comparativa de diferentes membranas comerciales.

2 Objetivos

El objetivo principal del trabajo consistirá en el estudio de la recuperación de polifenoles procedentes de las vinazas derivadas del proceso de fermentación en la elaboración de vinos a partir de la implementación de procesos de membranas de nanofiltración.

Para lograr el objetivo general del trabajo se plantean los siguientes objetivos específicos con ánimo de alcanzar un mejor resultado:

- Diseño experimental que permite determinar las condiciones óptimas de operación a partir del cambio de parámetros de temperatura, velocidad tangencial del fluido y presión transmembranal.
- Selección de la membrana que mejor se adapte a las condiciones experimentales que permita una separación eficiente de los compuestos fenólicos con un flujo de permeado y rechazo a los polifenoles lo más alto posible.
- Comparar y elegir de las membranas comerciales disponibles aquella que mejores prestaciones ofrezca al proceso de separación de los compuestos fenólicos para las membranas de nanofiltración y ósmosis inversa de baja presión.
- Caracterización de los parámetros fundamentales de cada una de las membranas de estudio a partir de las condiciones experimentales determinadas con anterioridad.
- Ajuste de los parámetros experimentales propios de cada una de las membranas que permitan construir un modelo matemático que pueda predecir el comportamiento del sistema ante cualquier cambio en los parámetros de operación.
- Ensayos de operación con la membrana seleccionada que proporcione datos fiables para el escalado industrial.
- A partir de los datos experimentales obtenidos mediante los ensayos realizados con la membrana realizar un escalado industrial mediante el uso de Matlab.
- Determinar el coste de realización del proyecto de estudio para la viabilidad de la separación de compuestos fenólicos procedentes de las vinazas.

3 Introducción

3.1 La uva y el vino

La uva es el fruto comestible procedente de las viñas y existen una gran variedad de uvas para el destino final que se pretenda emplear, los más destacados son para vino, zumo de uva, uvas de mesa y pasas. En el marco europeo para este sector presenta una gran importancia, ya que 3 de sus países son los principales productores a nivel mundial. En el caso de España esta se sitúa como el país vitícola con mayor superficie de viñedo cultivada en el mundo.

La superficie mundial de viñedo estimado en 2021 se sitúa en 7.3 Mha y se ha observado que este valor lleva estabilizado desde 2017, aunque las evoluciones heterogéneas en diferentes partes del mundo ha cambiado. Es el caso de la reducción de superficie en Irán, Turquía y Estados Unidos, entre otros. También se aprecia un aumento significativo en lugares como Asia Oriental o Nueva Zelanda. En la [Figura 1](#) se aprecia la superficie cultivada en el mundo, donde destacan los países europeos seguido de China, Estados Unidos, Argentina y Chile (Organización Internacional de la Viña y el Vino, [25 de Octubre de 2020](#)).

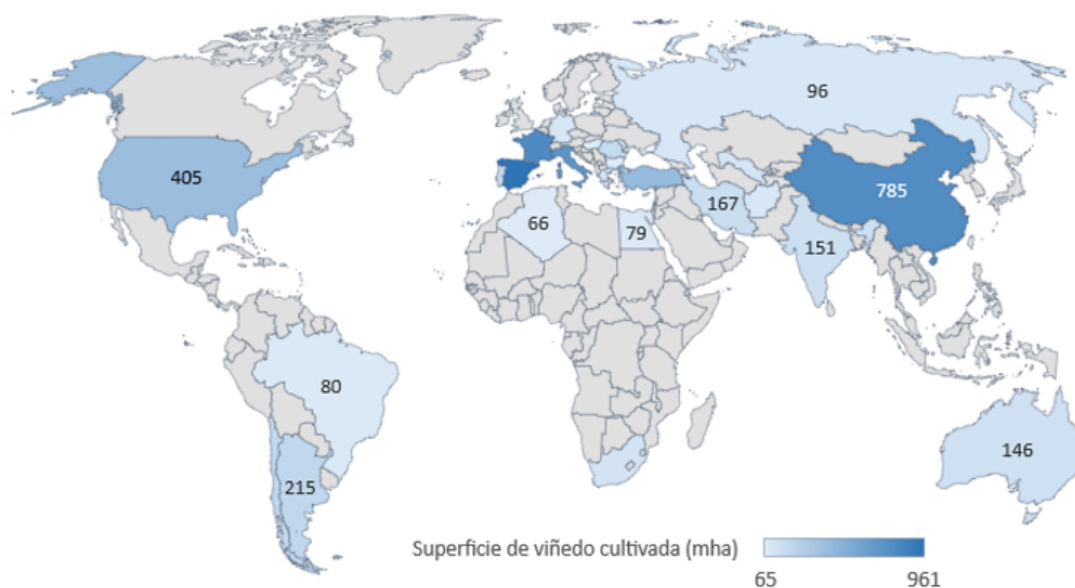


Figura 1: Superficie mundial de viñedo cultivado medido en miles de hectáreas (mha). (Elaboración propia)

En el caso de la Unión Europea y países adheridos a esta se puede apreciar mejor en la [Figura 2](#), donde España es el país con mayor superficie cultivada, seguido de Francia,

Italia y Turquía. Esto denota un importante mercado para España y que poco a poco va en alza.

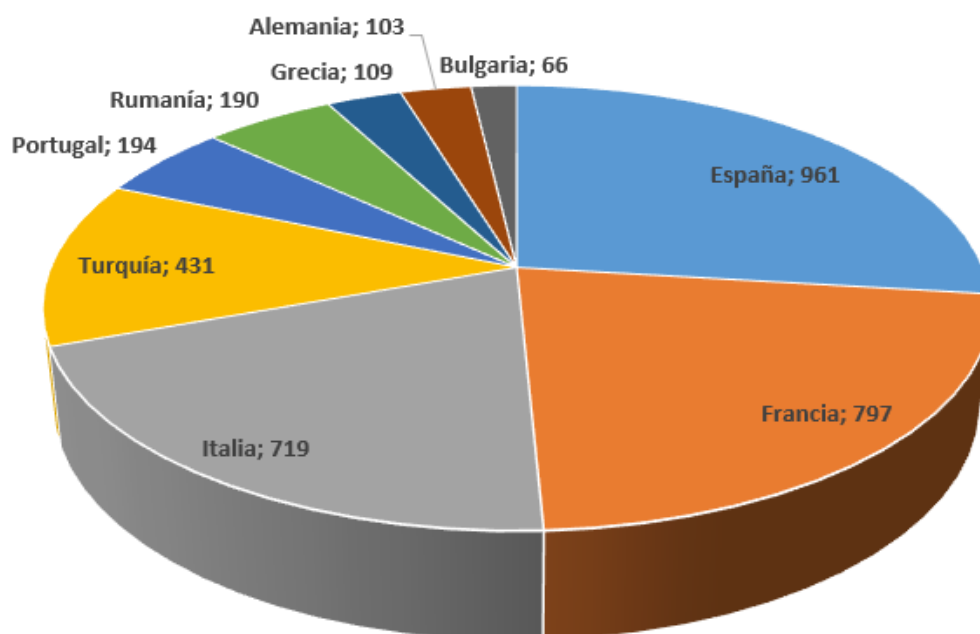


Figura 2: Superficie Europea y adheridos de viñedo cultivado medido en miles de hectáreas (mha). (Elaboración propia)

Para el marco de la Unión Europea esta gran superficie de cultivo proporciona una oportunidad para los distintos productos que se obtienen de la viña, uno de estos productos consumidos a nivel mundial es el vino derivado del proceso de fermentación de la uva. La producción mundial en 2020 fue de 260 MhL donde Italia, Francia y España representan el 53 % de la producción mundial en este mismo año. Estos valores aun se consideran un poco por debajo de la medida de producción teniendo en cuenta los datos registrados desde el año 2000, donde la media se sitúa entorno a los 270 MhL. Respecto a los países fuera de la Unión Europea destaca la producción de Estados Unidos con una producción de 22.8 MhL seguido de Argentina, Australia, Sudáfrica y Chile con una producción entorno a los 10 MhL.

En lo referente al consumo de este producto destaca Estados Unidos como el principal consumidor con un volumen de 33 MhL seguido de Francia e Italia y España en este caso permanece como el octavo consumidor con un volumen de 9.6 MhL. Los productos más destacados en el consumo destacan como vinos embotellados (<2 L), vinos espumosos y finalmente vinos a granel (>10 L).

Por otra parte, en el comercio internacional se ha visto afectado por la crisis denotando una disminución de exportaciones de manera general para todos los países entorno a un 1.7%, en el caso de España supuso en 2020 20.2 MhL un 5.9% menor al anterior año.

Los principales exportadores de vino ya se han comentado con anterioridad siendo estos Italia, Francia y España en ese orden. Por otra parte, los principales importadores de este producto son el Reino Unido, Alemania y Estados Unidos, que juntos representan un volumen de importancia de 41 MhL, con valor de 11500 millones de euros.

3.2 Composición de la uva

La uva o el racimo de uva en su conjunto esta formado por el raspón o escobajo, la parte más dura y que mantiene unidas a las uvas en el racimo conjunto de la viña. Por otra parte el hollejo o piel que le confiere esencialmente aroma. Esta piel está recubierta por la pruina, una substancia cerosa que le confiere un aspecto menos brillante y aterciopelado encargado principal de aportar el color. La pulpa o mesocarpio es la parte más carnosa y que ocupa aproximadamente el 85% del fruto, aportando principalmente agua, azúcares y ácidos. Por último, las pepitas situadas en la parte central de la fruta con una textura dura y áspera representan entre el 3 y el 6% del fruto, característicos de poseer taninos ásperos (Usseglio-Tomasset, 1998). Los aspectos definidos anteriormente se pueden observar en la [Figura 3](#).

Una vez se ha descrito las partes de la uva de manera general se puede profundizar en cada una de ellas para explicar que elementos de las mismas son los que confieren el carácter organoléptico a este fruto. De estos elementos esenciales se pueden destacar los siguientes grupos:

- Los ácidos presentes en la uva son esencialmente el ácido tartárico, el ácido málico y el ácido cítrico. Estos ácidos tienen sales disueltas en su estructura química con cationes de potasio, magnesio, calcio y ligeramente de sodio.
- Los pigmentos rojos de la uva tinto son debidos esencialmente a la presencia de 5 tipos de antocianos que son sales de flavilio y glucósidos unidos por enlace a una molécula de azúcar. Estas sales se encuentran en el hollejo y la pulpa queda incolora.
- Los taninos son compuestos fenólicos capaces de combinarse con proteínas y polisacáridos. Esta característica es la que les confiera su alto poder antioxidante y es empleado en industrias como el curtido de pieles, alimentaria o cosmética.
- Las substancias nitrogenadas de la uva son necesarias por el aporte nutricional directo a los organismos, en este punto juegan un papel esencial para el desarrollo

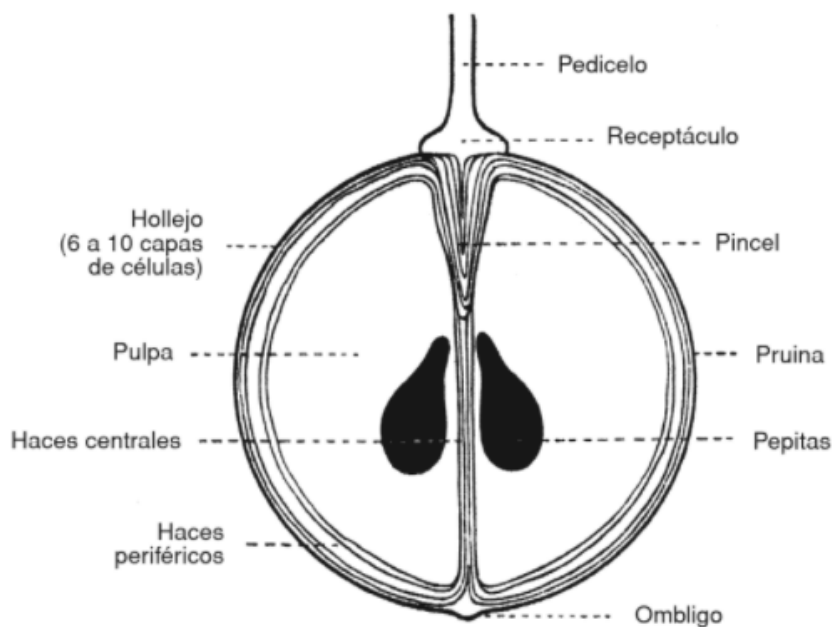


Figura 3: Corte esquemático de un gran de uva (Togores, 2011).

de las levaduras en la fermentación de la uva para obtener el vino. El nitrógeno total en las diferentes partes de la uva se encuentra mayormente situado en la parte sólida en los hollejos y en la parte líquida destaca el nitrógeno orgánico. Aunque esta característica puede variar de unas clases de uva a otras.

- Entre las sustancias minerales presentes en las uvas destacan las sales de potasio, calcio y magnesio en mayor medida que las de sodio y hierro. Estas sales se pueden medir como residuo seco en cada una de las partes de la uva, aunque la mayor concentración de estas pertenece al potasio en sus distintas partes.
- Las sustancias aromáticas en la uva se pueden clasificar en tres grandes grupos, el primero de ellos es el que le confiere al vino su olor característico. El segundo grupo proviene del proceso de fermentación producido por las levaduras encargadas de realizar la fermentación y que le confieren el carácter al vino. Por último, el tercer grupo son sustancias muy poco perceptibles y sin olor aparente que se producen durante el transcurso de la fermentación de la uva y que son perceptibles durante el envejecimiento confiriendo el olor característico a grandes vinos. Estas fragancias son debidas a la presencia de alcoholes terpénicos y los terpenoides que denotan la diferencia entre las uvas aromáticas y las de sabor simple.

3.3 Proceso de elaboración del vino

El proceso de elaboración del vino empieza desde la cosecha del fruto y termina con el embotellado del producto para su distribución y venta. En este caso se detallarán con mayor exactitud las fases por las que transcurre la uva para llegar a adquirir este producto. Un esquema de elaboración general para vinos blancos, vinos tintos y rosados se puede apreciar en la [Figura 4](#).

Como se puede ver en la [Figura 4](#) el proceso de elaboración empieza con la cosecha del fruto en el que se eliminan hojas y cualquier otro material no deseado de la uva.

Posteriormente se pasa a la etapa del despallado. En esta etapa se desgrana la uva, es el punto en el que se separa el grano de uva del raspón, ya que este le conferiría al vino un carácter menos ácido y sabores indeseables producidos por los taninos presentes en el raspón, ya esté maduro o no (Gonzalez, 2013).

En este momento pasa a la etapa de triturado o prensado para liberar los jugos del fruto o mosto y que este quede libre del hollejo y las pepitas. En vinos blancos puede pasar directamente a maceración durante unas pocas horas en el que facilita la extracción de nutrientes, aromatizantes y otros constituyentes provenientes de la pulpa, el hollejo y la semillas. Posteriormente pasa a una etapa de prensado para extraer la mayor cantidad de mosto posible y pasa a un desfangado a bajas temperaturas para que no empiece el proceso de fermentación alcohólica y poder separar todas las partes sólidas indeseables que hayan quedado remanentes y pasar finalmente a la etapa de fermentación alcohólica.

Para el caso de los vinos tintos y rosados después de la etapa de triturado pasan a la etapa de fermentación y maceración que se producen de manera simultánea, esto es debido a que el color, sabor y aroma característico de estos vinos lo otorgan la piel y las semillas de la uva tinta debido a los taninos presentes en esta materias sólidas. La diferencia entre los vinos rosados y los tintos reside en la etapa de prefermentación, ya que los vinos rosados permanecen menos tiempo en contacto con la piel de la uva tinta para otorgarle una tonalidad más clara a este tipo de vinos.

Una vez se ha completado la etapa de fermentación alcohólica es posible realizar una etapa de fermentación maloláctica. Este tipo de fermentación es típica en lugares donde el clima es favorable para ello y consiste en reducir la acidez del vino para otorgarle su sabor característico, típico en vinos de crianza.

El proceso de fermentación puede durar semanas o meses, dependiendo del productor y el tipo de producto que quiera obtener. Durante este periodo la fermentación del azúcar por parte de las levaduras produce el alcohol etílico del vino desprendiendo dióxido de carbono. Este alcohol, en vinos tintos, actúa como disolvente y ayuda a captar el color y

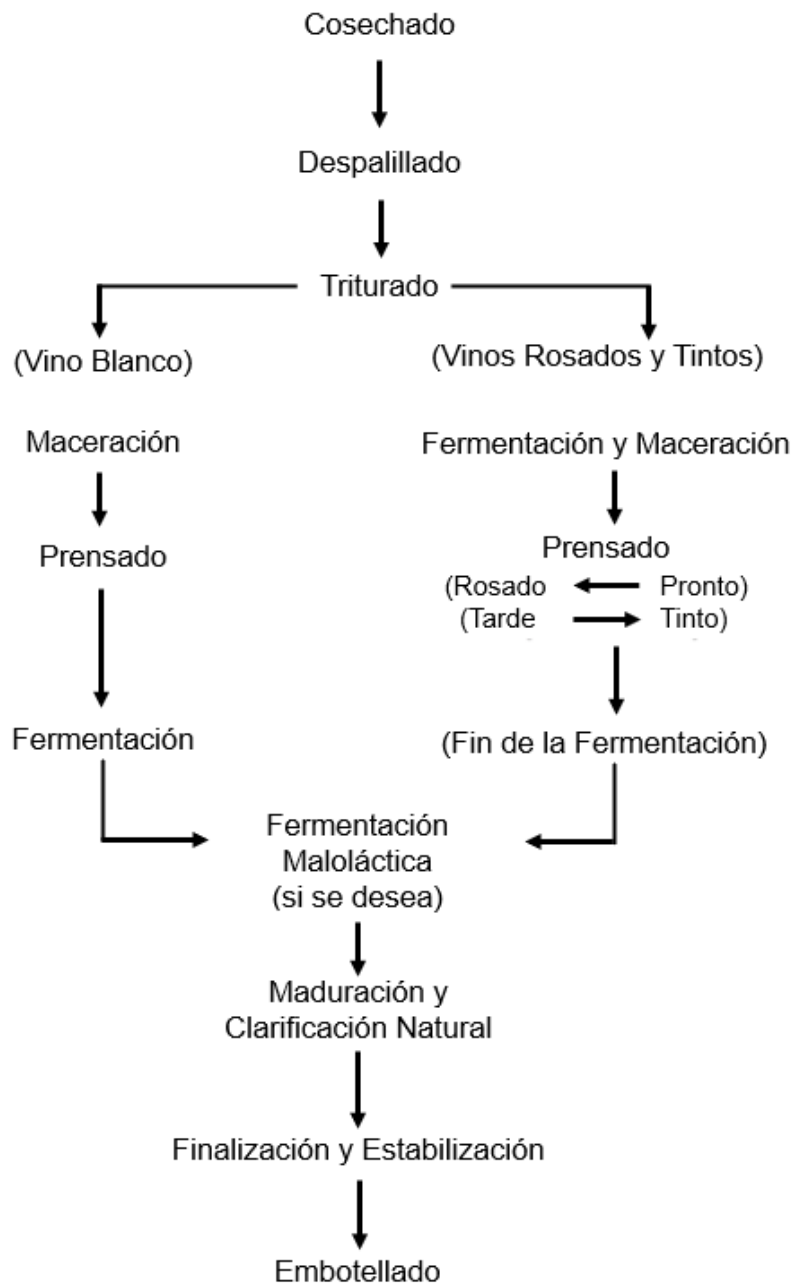


Figura 4: Diagrama de flujo del proceso de elaboración del vino (Adaptado de: Jackson, 2008)

aroma del hollejo de la uva.

Una vez a finalizado el proceso de fermentación se realiza la etapa de clarificación, ya sea de forma natural por precipitación durante el tiempo de fermentación o añadiendo un clarificante para este fin.

Con este proceso se obtendrían dos partes claramente diferenciadas, un fango de precipitados denso constituido principalmente por levaduras, restos de uva, proteínas y tartrato potásico. Este fango es un residuo que se debe de separar del clarificado, ya que le confiere olores desagradables si se deja en contacto. Por otra parte, en la zona superior del tanque de fermentación se obtendría un sobrenadante claro y sin presencia de sustancia coloidales que se trasvasaría a otro tanque a través de una placa porosa para eliminar completamente materia en suspensión.

Posteriormente, el vino se somete a estabilización a bajas temperaturas para que precipite el ácido tartárico y evitar que se produzca su precipitación en las botellas a la hora de ya estar embotelladas. Una vez realizado este proceso al vino tinto se añade una pequeña cantidad de dióxido de azufre para limitar la actividad microbiana, entre 0.8-1.5 mg/L. Por otra parte, los vinos blancos se esterilizan mediante un sistema de filtros.

Por último, el vino ya se pasa al embotellado sellando su contenido con un tapón de corcho y realizando el etiquetado. En este punto algunos vinos se dejan envejecer en la misma botella en las bodegas durante meses o años. Permitiendo la formación de acetaldehído y este capture el oxígeno disuelto antes de que llegue al consumidor final.

3.4 Residuos procedentes del proceso fermentativo y polifenoles presentes

La recuperación de residuos ha sido una temática general en todos los procesos productivos donde se generan corrientes no deseadas del producto final deseado. Hasta ahora se habían desechado generando un coste en las empresas, esto ha cambiado en los últimos años, buscando una manera de aprovecharlos y reutilizarlos. Han surgido distintas líneas de investigación acerca de esta problemática y una de ellas que ha interesado a las empresas es la de reutilizar y revalorizar estas corrientes, una de las aplicaciones prácticas en recuperación y revalorización son los polifenoles presentes en los residuos de vinazas.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los residuos generados en el proceso fermentativo resultan de la precipitación natural y están formados esencialmente por las levaduras, restos de uva y proteínas de la uva. Este residuo con una ligera parte del sobrenadante que no se ha podido separar al proceso de clarificado se debe gestionar

como un residuo y que generalmente es tratado a partir de procesos físicos, químicos y biológicos, tanto aerobios como anaerobios.

Estos residuos están caracterizados por poseer una alta concentración de taninos procedentes de la piel y las semillas de la uva, además de materia orgánica de la pulpa y etanol procedente de la fermentación. Además de estos componentes residen en este residuo parte de los compuestos fenólicos característicos del vino y que forman partículas coloidales. Estas partículas tienen una interacción hidrofóbica en función de la concentración, el pH y la temperatura. Esto se puede apreciar en la [Figura 5](#), donde las partículas coloidales de los compuestos fenólicos pueden permanecer en disolución cuando interactúan con los polisacáridos o precipitar por interacción con las proteínas.

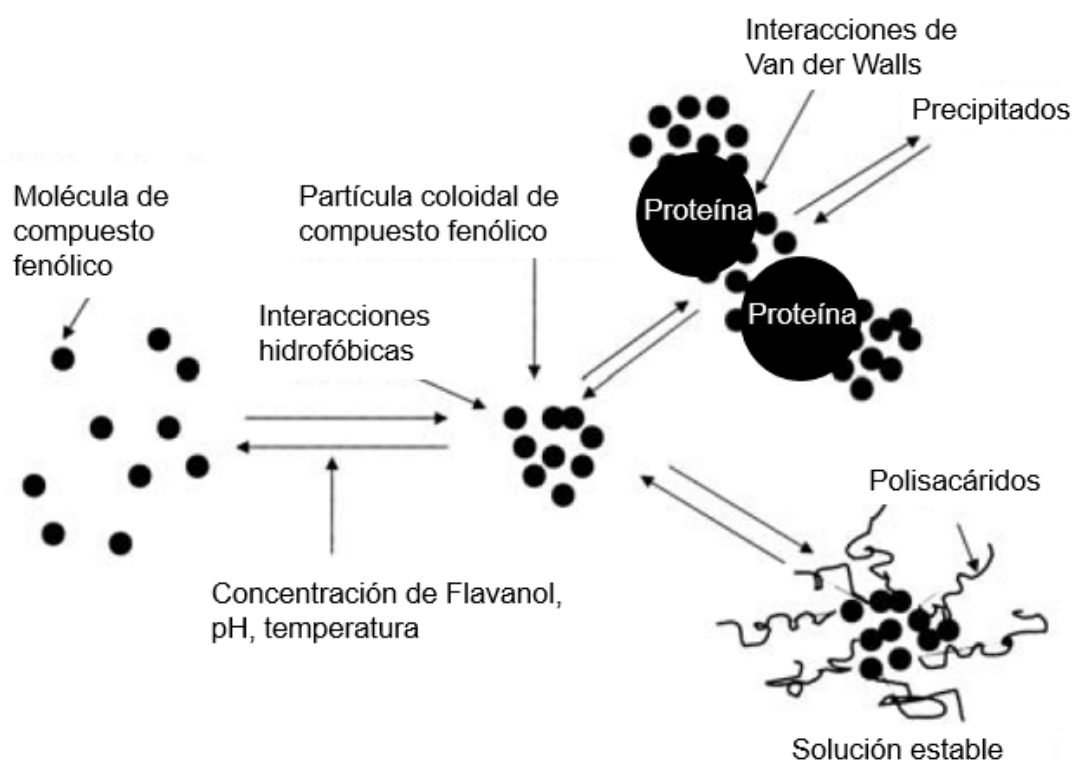


Figura 5: Partículas coloidales de compuestos fenólicos y su interacción con las proteínas y polisacáridos (Adaptado de: Jackson, 2008)

Estos compuestos fenólicos en disolución estable con los polisacáridos son los que se presentan en la solución clarificada del vino y que están en alta concentración. Aquellos que precipitan o quedan remanentes en la solución acuosa del residuo no se aprovechan y, como se ha mencionado anteriormente, son realmente interesantes y de un alto valor añadido

para diferentes industrias como la farmacéutica y la cosmética.

Estos compuestos fenólicos de interés no solo se encuentran en los residuos del producto final del proceso de elaboración de vinos, sino que podemos encontrarlos en todas las partes descritas de la uva (Xia et al., 2010). Entre cada una de sus partes se pueden destacar aquellos compuestos fenólicos con mayor presencia:

- Semillas: en las semillas se pueden encontrar los componentes mayoritarios de ácido gálico, catequina, epicatequina, procianidina dimérica y proantocianidinas.
- Piel: contiene esencialmente los compuestos de proantocianidinas, ácido elágico, miricetina, quercetina, kaempferol y trans-resveratrol.
- Hojas: compuestos de miricetina, ácido elágico, ácido gálico, kaempferol y quercetina.
- Raspón: compuestos de ácido hidroxicinámico e hidroximetilfurfural.
- Vino tinto: posee esencialmente polisacáridos disueltos y compuestos de catequina, quercetina, resveratrol y ácido hidroxicinámico.

Todos estos compuestos de interés presentes en los residuos derivados de las vinazas pueden ser extraídos y purificados para su posterior venta, ya que presentan una gran variedad de propiedades. Entre las más destacadas y que se han realizado estudios se presentan:

- Propiedades antioxidantes: de las diferentes partes extraídas de los residuos se puede destacar la conservación de alimentos como el pescado o aceites y reducción de la actividad oxidante en el plasma sanguíneo.
- Protección al sistema cardiovascular: el uso de antocianinas procedentes del vino y el hollejo de la uva muestran una inhibición de la actividad del 5-fosfodiesterasa que reduce el riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares.
- Actividad anticancerígena: los compuestos fenólicos que se pueden extraer presentan multitud de propiedades con actividad anticancerígena, de entre ellas se pueden destacar las proantocianidinas que inhiben la metástasis del cáncer de mama, el ácido gálico o las catequinas reducen la proliferación de células cancerígenas o los flavonoides que mejoran la apoptosis frente a las camptotecinas para agentes antitumorales.
- Propiedades antiinflamatorias: los compuestos fenólicos presentes en el zumo de uva tinta se emplean en pacientes enfermos como un aporte antiinflamatorio procedente de las antocianinas.

- Efecto antienvjecimiento: la capacidad antienvjecimiento de los polifenoles radia en la capacidad antioxidante que poseen, ya que son capaces de captar radicales libres en el organismo y limitar los daños oxidativos producidos a los órganos y tejidos.
- Efecto antimicrobiano: ha quedado demostrado que los polifenoles vegetales tienen un alto potencial como agentes antimicrobianos, antifúngicos y antivirales. Los polifenoles procedentes del raspón inhiben la actividad microbiana, sobretodo en las cepas de *Escherichia coli* o los polifenoles procedentes del vino inhiben las cepas de *Staphylococcus aureus*. Los compuestos obtenidos del raspón como el resveratrol demostraron una fuerte actividad antifúngica, por ejemplo una aplicación en personas inhibe altas concentraciones del hongo *Candida albicans*.

3.5 Valorización de los residuos procedentes del proceso productivo del vino

En la sección anterior se ha mencionado los componentes de mayor interés procedentes de los residuos en todo el proceso productivo del vino y el interés que producen para las demás empresas. De estos residuos se conoce que por cada litro de producto final se generan entorno a 1.3-1.5 kg de residuos (Maicas y Mateo, 2020). Como se mencionó en el primer apartado del trabajo, la producción de vino en España para el año 2020 fue de 40.7 MhL, lo que supone una cantidad de residuos aproximada de 5.7 Mt.

De estos residuos se conoce que el pH oscila entre valores de 3.8 a 6.8, la conductividad se encuentra entre los rangos de 1.62 a 6.15 Ds/m, un contenido de materia orgánica entre 669 a 920 kg/L, un alto contenido en macronutrientes, un contenido de polifenoles entre 1.2 a 19 g · kg/L y un bajo contenido de micronutrientes y metales pesados.

Este gran volumen de residuos generados en la industria vinícola es tratado generalmente a partir de procesos químico-físicos para su posterior vertida a los efluentes naturales dentro de los límites legales establecidos, quedando de esta manera un residuo que ha de ser tratado y no se aprovecha de ninguna manera. La intención que se pretende dar con toda esta información es que estos residuos contienen un alto valor de estos compuestos de interés para las demás industrias por sus más que interesantes propiedades, de esta manera se aprovecha una economía circular y se revaloriza un producto que de otra manera sería tratado como un residuo.

Con las propiedades que se han mencionado en la sección anterior, se puede destacar que las propiedades antioxidantes interesan en la industria alimentaria como aditivo a los productos para evitar la formación de hongos o bacterias como conservante de diferentes

alimentos. Las propiedades del sistema cardiovascular como la alta actividad anticancerígena de estos componentes es realmente interesante en los campos farmacéuticos y de medicina, aunque requerirá una alta pureza para su empleo en esta industria. Por otra parte, el efecto que producen por sus propiedades antiinflamatorias se aplican en el tratamiento de enfermos u operados, aunque también se puede aplicar animales para tratamiento de veterinarios. Por último, en forma sólida o en disoluciones concentradas de polifenoles se emplean en la industria cosmética para la fabricación de cremas con propiedades de antienvjecimiento.

Todas estas empresas emplean estos productos fabricados de manera sintética, ya que no hay una manera eficiente de producirlos y esta obtención a partir de residuos naturales podría ser una gran alternativa dado el gran volumen de producción de la actividad industrial vinícola.

Los procesos de recuperación y concentración de estos productos a partir de residuos de vinazas se ha empleado mediante métodos convencionales, como la evaporación o extracción mediante disolventes orgánicos. El proceso que se plantea para la obtención de estos productos es la separación mediante membranas que presenta grandes ventajas frente a los procesos convencionales, como es el menor consumo de energía, fácil escalado del proceso y alta selectividad de separación, además de que no se emplean productos químicos durante el proceso. De esta manera se obtendrá un producto con una alta concentración de polifenoles y se habrá reducido significativamente el volumen de residuos que se deben tratar revalorizando este producto de alto valor añadido.

3.6 Procesos de membrana

3.6.1 Generalidades de los procesos de membranas

Los procesos de membranas han adquirido con el tiempo un importante hueco en el mercado desplazando a los sistemas convencionales. En la industria alimentaria no ha sido menos este efecto y los procesos de separación por membranas han sido implementados en diversos procesos, como por ejemplo el concentrado de proteínas presentes en el suero lácteo (Damar et al., 2020). La implementación de los procesos de separación por membranas no solo han desplazado a los sistemas convencionales sino que han hecho posible la recuperación de componentes valiosos procedentes de desechos de la industria alimentaria (Galanakis, 2012).

Estos nuevos sistemas presentan una serie de ventajas importantes frente a los sistemas convencionales que hace interesante y competente su implementación. Entre sus mayores ventajas se pueden destacar la baja cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el

proceso, la alta selectividad que presenta a la separación de los componentes de interés y la facilidad de escalado del proceso entre otras ventajas. Los procesos de separación empleando membranas de microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) han sido empleados con éxito para la recuperación de polifenoles procedentes de los residuos generados en la elaboración de vinos (Conidi et al., 2018).

Algunos de los procesos planteados para la recuperación y concentración de polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas combinan las técnicas de separación por membranas ya mencionadas gracias al tamaño de poro en el que se mueve cada uno de ellos. Es por ello que se plantean procesos como la combinación de una primera etapa de microfiltración para obtener una corriente libre de sólidos en suspensión y materia coloidal, para pasar a una segunda etapa de nanofiltración que permite obtener una corriente rica en estos compuestos antioxidantes de interés (Giacobbo et al., 2017).

Con estos ejemplos ya definidos, se puede explicar que una membrana es una barrera selectiva y semipermeable capaz de permitir el paso a determinadas sustancias y evitar o restringir el paso de otras que no sean deseadas, permitiendo de esta manera el fraccionamiento de los compuestos en las corrientes a tratar. La diferencia que presenta frente a un filtro convencional es que esta trabaja generalmente a filtración tangencial mientras que los filtros convencionales toda la corriente de alimento pasa a través del filtro. Este fenómeno puede apreciarse en la [Figura 6](#), de esta manera se evita la formación tan grande de torta en la superficie de la membrana y permitiendo un mayor tiempo de trabajo antes de que se pueda bloquear por completo.

Las membranas que se han descrito poseen un determinado tamaño de poro, aunque cada tipo de membrana se mueve en un rango de valores de tamaño de poro, que permiten el paso moléculas más pequeñas que este tamaño de poro, aunque en la región de la nanofiltración y las ósmosis inversa ya no se habla de tamaño de poro sino de una capa activa densa en la que no hay poros físicos y domina el efecto de disolución-difusión frente al de cribado en las regiones de la ultrafiltración y microfiltración. Esta separación no solo se ve afectada por el tamaño de poro, sino que puede influir la interacción entre las moléculas de soluto o la estructura de la capa activa de la membrana. Con este proceso se logra el enriquecimiento o empobrecimiento de estos compuestos tratados en las corrientes del proceso de membranas. Estos rangos de tamaño de poro se pueden apreciar en la [Figura 7](#).

En este proceso de separación por membranas se observa la entrada de la alimentación y la salida de 2 corrientes. La primera de ellas, la corriente de permeado, es la corriente que a atravesado la membrana y la segunda de ellas la corriente de rechazo o concentrado que es el flujo de componentes que han sido retenidos por la membrana. Este fenómeno puede observarse en la [Figura 8](#) donde para impulsar el fluido a través de la instalación se emplea una bomba y para regular la presión en el sistema se emplea una válvula en la corriente de rechazo.

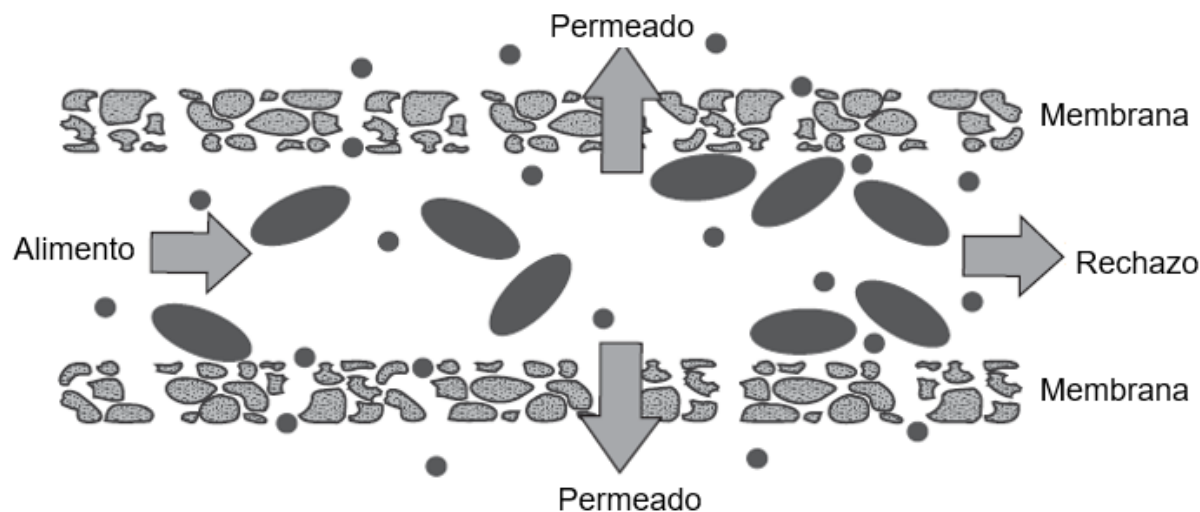


Figura 6: Filtración tangencial en un proceso de membrana (Adaptado de: Tamime, 2012)

Este transporte que se ejerce a través de la membrana es debido a la acción de una fuerza impulsora en la cara del alimento al proceso. Generalmente en los procesos de membrana la fuerza impulsora es debido a un gradiente de presión, aunque también puede deberse a un gradiente de concentración o temperatura, entre otros.

Existen 2 modelos de transporte que explican el paso de los componentes a través de la membrana. El primero de ellos empleado para las membranas de MF y UF, donde el mecanismo que explica su comportamiento es debido al tamaño de poro que poseen las membranas que realizan el cribado de las moléculas en función de su tamaño y las moléculas con un tamaño menor al tamaño de poro atravesarán la membrana. El segundo de ellos es aplicado a las membranas de OI y es el mecanismo de disolución-difusión ya que no se habla de tamaño de poro, sino como una capa densa donde el componente se disuelve en la capa activa y la atraviesa quedándose en el permeado. Las membranas de NF están en una región difusa entre los dos mecanismo ya mencionados (Tamime, 2012).

A continuación se describen las características de cada una de las membranas que se han mencionado anteriormente:

Microfiltración (MF): este proceso de membrana es capaz de separar compuestos comprendidos de 0.05 a 10 micrómetros y operan a presiones entre 0.5 a 2 bar. Estas membranas son capaces de retener bacterias, sólidos finos y grasas, por lo que son usualmente empleadas en procesos de concentración de proteínas, como etapa previa de filtrado para eliminar sólidos finos o clarificación de bebidas. Estas membranas pueden ser fabricadas

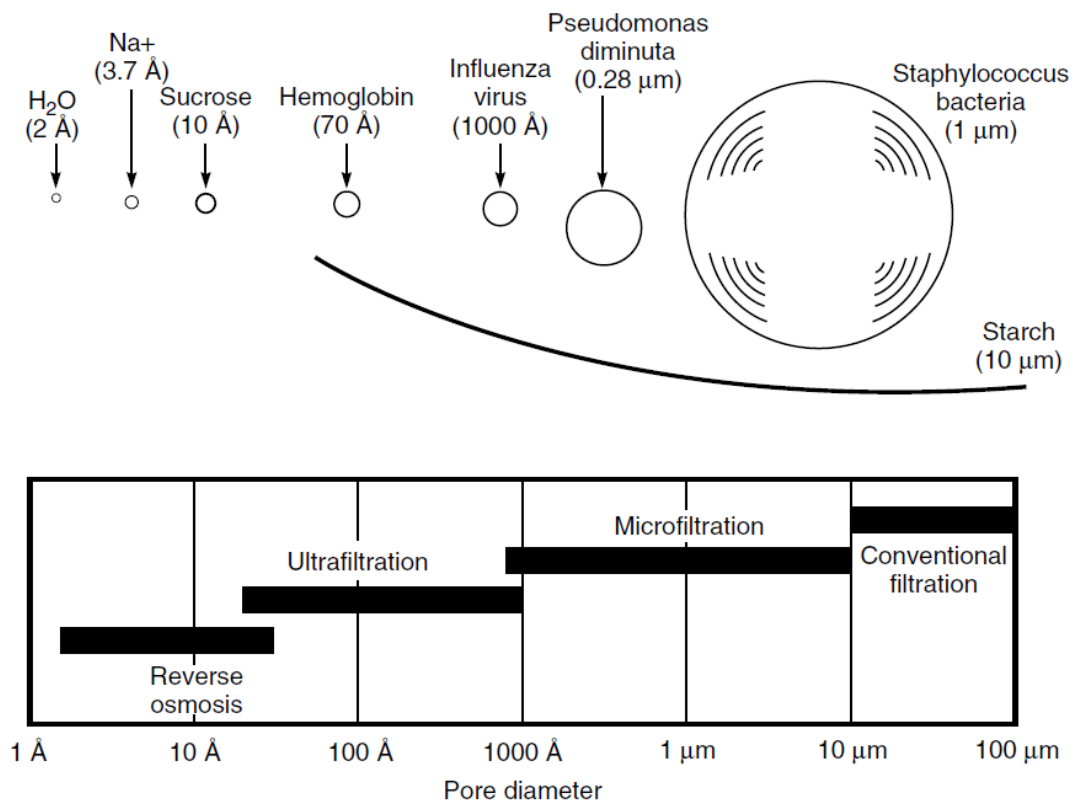


Figura 7: Regiones de separación para los distintos tipos de membrana y partículas que pueden separar (Baker, 2012)

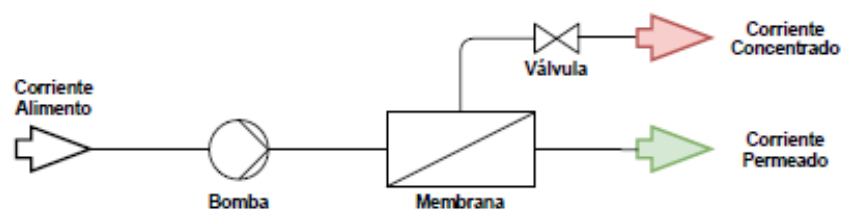


Figura 8: Representación de un proceso de separación por membranas (Elaboración propia)

con materiales orgánicos e inorgánicos.

Ultrafiltración (UF): estas membranas operan en la región de 50 a 5 nm, siendo capaces de retener aceites, coloides, pigmentos y proteínas, dejando solo permear a moléculas de menor tamaño como los azúcares. Estas membranas operan a presiones comprendidas de 0.5 a 5 bar y suelen ser empleadas para procesos que requieran la concentración de macromoléculas, por lo que suelen emplearse en industrias lácteas, textiles y metalúrgicas para el tratamiento de aguas residuales o recuperación de corrientes.

Nanofiltración (NF): La nanofiltración como se ha mencionado es una región difusa que se encuentra entre la ultrafiltración y la ósmosis inversa y que comprende los 2 mecanismos de transporte ya mencionados. Su tamaño de poro se encontraría entre la región de 5 a 0.5 nm y la ventaja que presenta frente a los procesos de OI es que requiere menores presiones de operación (5 a 15 bar usualmente) y tiene mejores rechazos para moléculas orgánicas que el proceso de UF, ya que es capaz de retener moléculas orgánicas de menor tamaño como la lactosa y es capaz de retener iones polivalentes.

Ósmosis inversa (OI): La ósmosis inversa actúa por el mecanismo de disolución-difusión y aunque en bibliografía se muestra la región de tamaño de poro entre 1 a 0.01 nm, ya no se habla de tamaño de poro sino como una capa densa que es capaz de retener sales e iones monovalentes dejando solo el paso al agua. Para este proceso se emplean presiones aplicadas de 5 a 80 bar, donde esta alta presión es empleada especialmente en procesos de desalación de aguas.

A continuación se recopilan algunas de las ventajas que ofrecen los procesos de membranas frente a otros sistemas empleados:

- El coste energético suele ser menor que en los procesos convencionales, exceptuando en casos puntuales como en desalación de aguas o electrodiálisis que el factor energético es alto pero se obtiene un producto altamente puro.
- Condiciones de operación bien definidas y que posibilitan la separación de componentes con ayuda de ligeros cambios, por ejemplo cambios en la temperatura.
- Los procesos de membranas dan la posibilidad de trabajar en continuo como en discontinuo en función de la operación que se quiera realizar.
- No suele ser necesaria la incorporación de productos químicos al proceso, ya que hay tanta variedad de membranas que estas son capaces de adaptarse a cualquier proceso.
- Posibilidad de ser combinado con otros procesos, ya sean convencionales o procesos de membranas.

- Debido al fácil manejo y montaje de la instalación y el poco espacio que ocupan, son equipos fáciles de instalar y en el caso de querer aumentar su producción poseen un fácil escalado, ya que solo habría que implementar más trenes de membranas.

Algunos de los inconvenientes que pueden presentar estos procesos de membranas pueden ser:

- Necesidad de la limpieza de las membranas en función del proceso que se esté realizando. Si se está trabajando con materia orgánica o inorgánica será necesario adicionar productos químicos para el lavado de las membranas como marque el fabricante.
- Limitaciones de operación en cuanto a rango máximo de presión, temperatura y pH que pueden soportar las membranas sin degradarse.
- Disminución permanente del flujo de permeado con el tiempo debido al deterioro y ensuciamiento de las membranas que requerirá de su reemplazo, desecho y gestión de estas membranas.
- La rotura o bloqueo total de una membrana requerirá su cambio o tendrá una difícil limpieza que permita su recuperación total.
- Empeoro de la calidad de la corriente de permeado o rechazo con el tiempo debido al deterioro de las membranas.

3.6.2 Nanofiltración y modelos empleados

Las membranas de nanofiltración fueron introducidas por FilmTec a mediados de la década de 1980 y fueron consideradas como una parte baja de las membranas de ósmosis inversa con la función de separar algunos compuestos iónicos a baja presión. Posteriormente en la década de 1990 se le encontraron más usos a este tipo de membranas, incluyendo su funcionamiento para ablandamiento en desalación de aguas, en industria textil, alimentaria y minería. El modelo de membrana NF-50 fue la primera membrana considerada como OI capaz de operar a presiones similares a las membranas de UF con características similares a las actuales, como bajo rechazo a sales monovalentes y alto rechazo a sales divalentes y sustancias orgánicas como la sacarosa. Uno de los principales problemas que presentaba esta membrana era la baja estabilidad biológica y química, otro de los problemas que presentaba en su fabricación era la difícil reproducibilidad del producto, ya que no se conseguía el mismo tamaño de poro ni la misma distribución sobre su capa activa (Fane et al., 2011).

Actualmente las membranas de NF poseen un tamaño de poro aproximadamente de 1 nm, por lo que puede retener solutos orgánicos disueltos de un tamaño de 200 a 1000 dalton y operan a presiones comprendidas entre 5 a 15 bar. La ventaja que ofrecen frente a las membranas de OI es la capacidad de obtener unos rechazos altos con sustancias orgánicas pequeñas e iones divalentes pero operando a presiones mucho menores obteniendo flujos de permeado mayores, siendo membranas interesantes de instalar en procesos de potabilización de aguas o recuperación de efluentes industriales. En la [Tabla 1](#) se pueden apreciar los usos de las membranas de NF en función de la actividad industrial que se está desarrollando.

Tabla 1: Aplicaciones industriales de los procesos de membranas de NF (Abdel-Fatah, 2018)

Industria	Aplicación
Alimentaria	Concentración y desmineralización de la lactosa Concentración del jarabe de arce Concentración de proteínas Desalinización parcial de procesado de bebidas y zumos
Textil y tinturas	Concentración y recuperación de colorantes Desalinización de efluentes Recuperación de agentes ópticos Disminución de carga orgánica en descarga
Procesos industriales	Eliminación de sulfatos en desalación de aguas Eliminación de materia orgánica suspendida Tratamiento de lixiviados Recuperación de salmueras
Biotecnología y farmacia	Producción de antibióticos Concentración de hormonas Separación de plasma sanguíneo

Las membranas de NF actúan entre la región de la UF y la OI, por lo que tiene en cuenta los fenómenos de cribado por tamaño de poro, el fenómeno de disolución-difusión a través de la capa activa y si la superficie de la membrana está cargada se incluirá el efecto de exclusión de Donnan. La ecuación general que describe el transporte en membranas de NF se puede apreciar en la expresión (1), que escribe el transporte de electrolitos y solutos sin carga basada en la ecuación de Nernst-Planck.

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,conv} + J_{i,elect} \quad (1)$$

Donde el término de J_i es el flujo total obtenido a partir de la suma de los términos

de la ecuación que representan $J_{i,dif}$ debido al transporte difusivo, $J_{i,conv}$ al transporte convectivo y $J_{i,elect}$ al transporte iónico. Se pasará a continuación a describir con mayor detalle cada uno de estos modelos que explican el comportamiento del flujo a través de la membrana.

Cribado por tamaño de poro: Como se ha mencionado, las membranas de NF tienen un tamaño de poro comprendido entre 0.5 a 5 nm, por lo que presentará un alto rechazo a sustancias orgánicas de bajo peso molecular y a iones divalentes. Una imagen representativa de lo que se está mencionando se puede observar en la [Figura 9](#), donde las moléculas de mayor tamaño no difunden a través de los poros y las sustancias de menor tamaño pueden atravesar el poro llegando al canal de permeado.

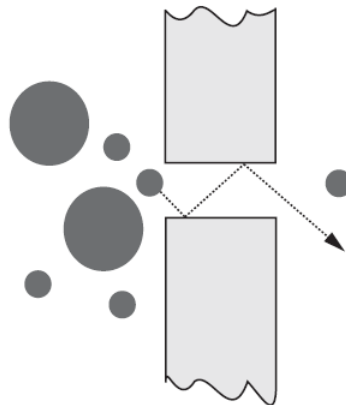


Figura 9: Modelo de flujo a través de los poros de la membrana (Tamime, 2012)

Modelo de disolución-difusión: Este modelo se aplica para ósmosis inversa, pervaporación y separación de gases. Tal como ya se ha mencionado la nanofiltración está en la región de la OI y por tanto este modelo también es aplicable.

El modelo consiste fundamentalmente en la difusión de las moléculas a través de una capa densa (capa activa de la membrana), que permite obtener el flujo recogido en el canal de permeado, reteniendo el resto de componentes en el lado del alimento del proceso. Todo este fenómeno ocurre en 3 etapas, la primera de ellas es donde el soluto se disuelve sobre los grupos funcionales presentes en la capa activa. El segundo donde esta sustancia difunde a través de la membrana debido a la fuerza impulsora (generalmente presión aplicada) y por último la desorción de la capa activa formando las gotas de líquido y obteniendo la corriente de permeado. Esto se puede observar en la [Figura 10](#). Una vez ha ocurrido la desorción del componente el potencial químico de la disolución ha disminuido al extraer

un compuesto más puro, al igual que con la presión mientras que la actividad de dicho componente aumenta al encontrarse en un flujo donde el es el componente mayoritario (Wijmans y Baker, 1995).

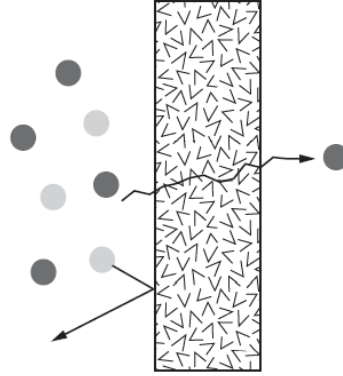


Figura 10: Modelo de solución-difusión en la membrana (Tamime, 2012)

Este modelo de disolución-difusión suele ser descrito por el mecanismo de transporte de Spiegler y Kedem (Spiegler y Kedem, 1966). Este mecanismo explica el transporte de componentes a través de las membranas de nanofiltración a partir de los componentes de difusión y convección descritos en la expresión (2). El flujo convectivo puede ser descrito a partir de la ley de Hagen-Poiseuille (der Bruggen y Vandecasteele, 2002), como se aprecia en la expresión (3).

$$J_s = -P \cdot \Delta x \cdot \frac{dc}{dx} + (1 - \sigma) \cdot J_v \cdot c \quad (2)$$

$$J_v = \frac{\epsilon \cdot r}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (3)$$

Modelo de exclusión de Donnan: el mecanismo de exclusión de Donnan tiene un importante efecto en el mecanismo de transporte sobre las membranas cuando su superficie presenta cargas debidas a los grupos funcionales de los que está fabricada la superficie activa de la membrana. Este efecto es importante, ya que describe el comportamiento de las especies en equilibrio y las interacciones de dichas sustancias con la superficie de la membrana. Un proceso muy conocido y que implica este efecto es la electrodiálisis para obtener agua con un grado muy alto de pureza. El modelo de exclusión de Donnan está basado en la ecuación ampliada de Nernst-Planck, donde ampliando la ecuación (1) y

manteniendo los términos se tiene la expresión (4) en la membrana. Donde el término de $d\Psi_m/dx$ corresponde al gradiente de potencial eléctrico en la membrana (Bowen y Welfoot, 2002).

$$J_i = -k_{d,i} \cdot D_{d,i} \cdot \frac{dc_i}{dx} + k_{d,i} \cdot c_i \cdot J_W + \frac{F \cdot z_i \cdot c_i \cdot k_{d,i} \cdot D_i}{R \cdot T} \cdot \frac{d\Psi_m}{dx} \quad (4)$$

La carga sobre la superficie de la membrana es originada a partir de la disociación de los grupos ionizables. Este efecto se puede observar en la [Figura 11](#) donde los grupos de sulfatos poseen una carga negativa que permite el paso de iones de sodio y repele los cloruros presentes en el medio y los grupos de amidas con carga positiva provocan el efecto contrario.

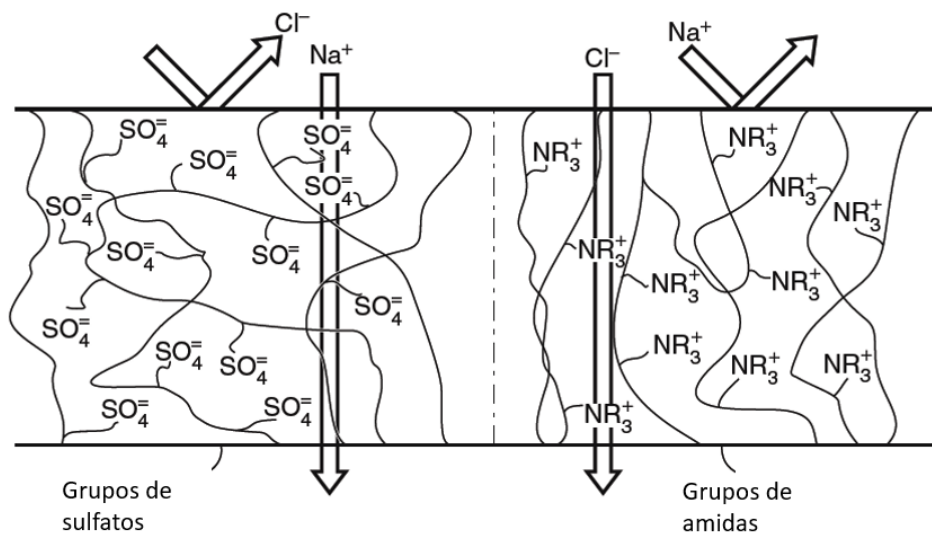


Figura 11: Grupos de sulfatos y amidas sobre la superficie de la membrana (Adaptado de: Tamime, 2012)

3.6.3 Parámetros característicos en los procesos de membrana

En el proceso de separación por membranas intervienen 3 corrientes. El propósito normalmente es obtener la mayor cantidad de permeado posible, definiendo esto como un rendimiento. Retener la mayor cantidad de componentes según las especificaciones de

diseño en la corriente de rechazo, obteniendo una corriente de permeado libre de estos compuestos que se definirá como selectividad.

Una vez definida esta situación y las corrientes que intervienen en el proceso, se puede definir los parámetros característicos, donde el primero de ellos lo referiremos a la fuerza impulsora del proceso. Ya se ha mencionado que usualmente es la presión aplicada y que se definirá como presión transmembranal aplicada (PTM o ΔP) y que sigue la expresión (5). Esta ecuación emplea presiones manométricas y para definir la PTM se considera que el flujo de permeado está a presión atmosférica.

$$PTM = \frac{P_A + P_R}{2} \quad (5)$$

En esta expresión P_A es la presión del alimento y P_R es la presión del rechazo.

La siguiente expresión característica es referida a la densidad de flujo de permeado (J_P) que puede describirse por la Ley de Darcy en la expresión (6). Si se considera que hay algún componente en la disolución se incluye el término de presión osmótica ($\Delta\pi$) en la (7). Otro parámetro que es característico de las membranas es el coeficiente de reflexión (σ) que es un parámetro que depende de la estructura de la propia membrana, su composición y la afinidad con la disolución que está en contacto. Sus valores oscilan de 0 a 1, siendo un valor de 1 para las membranas de ósmosis inversa usualmente.

$$J_P = L_P \cdot \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m} \quad (6)$$

$$J_P = L_P \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta\pi) \quad (7)$$

Donde en la ecuación (6) el término de μ representa la viscosidad y el término de R_m representa la resistencia intrínseca de la membrana. En el caso de la $\Delta\pi$ puede calcularse mediante la expresión simplificada (8).

$$\Delta\pi = i \cdot \frac{c \cdot R \cdot T}{M_r} \quad (8)$$

Donde i es el número de iones en disolución, c es la concentración másica de la especie, R es la constante universal de los gases perfectos, T es la temperatura de la corriente y M_r es el peso molecular del compuesto presente en la disolución.

La densidad de flujo de permeado también se puede expresar como el volumen de permeado obtenido (V_P) por unidad de superficie (A_m) y tiempo (t) según la expresión (9).

$$J_P = \frac{V_P}{A_m \cdot t} \quad (9)$$

La siguiente expresión característica es referida al rechazo de los componentes (R_i) y determina la capacidad de la membrana para evitar que estos componentes pasen a la corriente de permeado según la expresión (10).

$$R_i = \frac{C_{i,A} - C_{i,P}}{C_{i,A}} = 1 - \frac{C_{i,P}}{C_{i,A}} \quad (10)$$

Donde $C_{i,A}$ es la concentración de la especie i en el alimento y el término $C_{i,P}$ es la concentración de la especie i en la cara del permeado.

El factor de conversión (Y), que también se puede definir con un índice de recuperación, se obtiene mediante la expresión (11).

$$Y = \frac{Q_P}{Q_A} \quad (11)$$

Donde Q_P es el caudal de permeado proporcionado por la membrana y Q_A es el caudal alimento al módulo de membranas.

Por último, se definen los factores de reducción de volumen en continuo (FRV) o por lotes y el factor de concentración (FC). El FRV define la reducción de volumen o masa que se obtiene en el proceso o módulo de membranas y que se define mediante la expresión (12).

$$FRV = \frac{Q_A}{Q_R} = \frac{V_A}{V_R} \quad (12)$$

Donde Q_R es el caudal de la corriente de rechazo. Si se trabaja por lotes se tiene que V_A y V_R son los volúmenes de alimento y rechazo respectivamente. El FC que se ha mencionado determina la concentración que se alcanza en la corriente de rechazo y que se define mediante la expresión (13).

$$FC = \frac{C_{i,R}}{C_{i,A}} \quad (13)$$

Donde $C_{i,R}$ es la concentración de la especie i en la corriente de rechazo.

3.6.4 Configuraciones de membranas mayormente empleados

Las configuraciones empleadas en los procesos de membranas que se fabrican son en forma de láminas planas, tubulares y del tipo de fibra hueca. El material del que se suelen fabricar las membranas afecta en la estructura de la capa activa y suelen ser fundamentalmente polímeros.

Los principales empleados y que más usan las casas comerciales son el polímero de acetato de celulosa que es un polímero hidrofílico y ha destacado sobretodo en membranas de OI para desalación de aguas.

Polisulfona (PS) y polietersulfona (PES) forman un polímero con una buena resistencia a la compactación, buena resistencia al cloro, una buena tolerancia a la temperatura y variación de pH.

Poliamida (PA), es un polímero con baja resistencia al cloro pero con facilidad de limpieza con bases fuertes debido a su resistencia a altos valores de pH.

Fluoruro de polivinilideno (PVDF), es un polímero con una excelente resistencia a los hidrocarburos y compuestos oxidantes. Debido a que es un material difícil de tratar para fabricar membranas, los productos disponibles tienen un tamaño de poro medio en la región de UF y MF.

Otros materiales empleados para la fabricación de membranas son las membranas cerámicas que son fabricadas a partir de la mezcla de metales como el aluminio, zirconio o titanio con un material soporte. Esta combinación de materiales suele dar resultado a membranas de MF y UF, llegando algunos fabricantes a asegurar que las membranas cerámicas que producen se encuentran dentro del rango de la NF.

Por último, las membranas metálicas no muy empleadas debido a que su distribución de tamaño de poro no es muy acertado, se fabrican dentro del rango de la MF y UF a partir de fibras de acero no tejidas o esferas de acero sinterizadas. La ventaja que presentan este tipo de membranas reside en la resistencia a altas temperaturas (177 - 371 °C), las presiones de operación (10 - 270 bar) y una resistencia de pH en limpieza de 0 a 14 (Tamime, 2012).

A continuación, se describirán los tipos de configuraciones usualmente empleados en los módulos de membranas.

Membranas de láminas planas: Las membranas de láminas planas usualmente suelen emplearse en una configuración de arrollamiento en espiral, ya que la superficie de membrana por unidad de volumen que se consigue es muy grande y por tanto permite compactar la

instalación. La distribución dentro del tubo de presión se puede observar en la [Figura 12](#). Como se puede apreciar el caudal de alimento circula entre 2 láminas de membranas a través de un promotor de turbulencia llegando al final del tubo de presión y quedando recogido en el rechazo. El permeado que atraviesa la capa activa de la membrana es recogido en el tubo central conocido como colector de permeado.

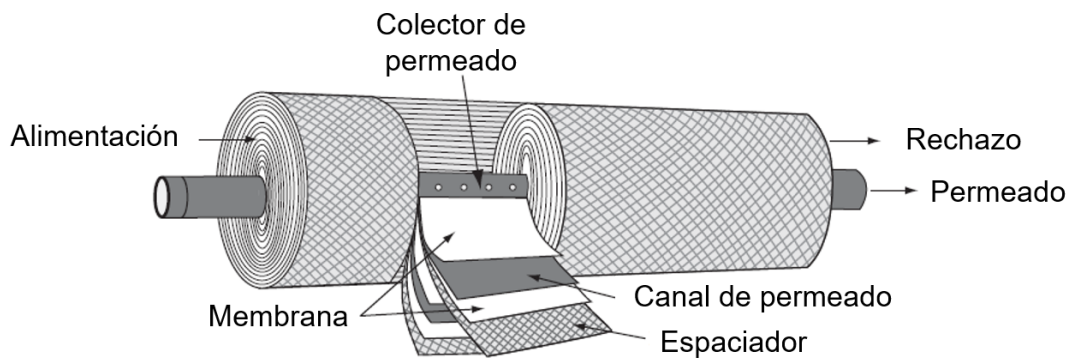


Figura 12: Configuración de membrana de láminas planas en espiral (Adaptado de: Tamime, 2012)

Membranas tubulares: Estas membranas son fabricadas como cilindros sobre soportes de papel poroso o fibra de vidrio para darle rigidez al material, aunque el que actúa como elemento de separación es la capa activa. Estas membranas suelen tener un diámetro comprendido entre 5 a 15 mm. Estas membranas no actúan solas, ya que los fabricantes las insertan dentro de tubos de presión y el número varia en función del diámetro de la carcasa exterior. Esta configuración se puede apreciar en la [Figura 13](#).

Membranas de fibra hueca: Las membranas de fibra hueca son estructuras tubulares con distintos diámetros en función del proceso al que estén destinados. Pueden variar del rango de 50 a 3000 μm de diámetro. Estos órdenes de magnitud son inferiores a las membranas tubulares y el sistema de colección de permeado es diferente, ya que en las membranas tubulares el fluido circula por el interior de la membrana y se colecta el permeado en el exterior y en el caso de las fibras huecas el fluido circula por fuera de la membrana y el permeado es recogido en el interior de cada una de las fibras, aunque el funcionamiento en ambos casos puede cambiar. Este tipo de membranas puede observarse en la [Figura 14](#).

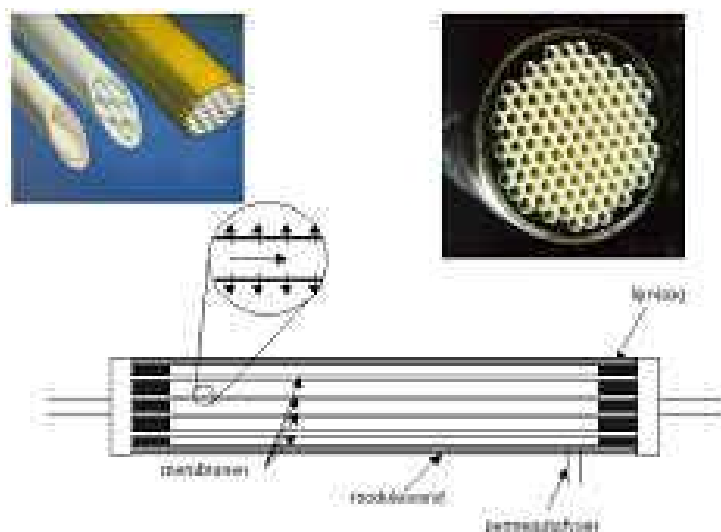


Figura 13: Configuración de membranas tubulares (Lenntech, 25 de Octubre de 2020)

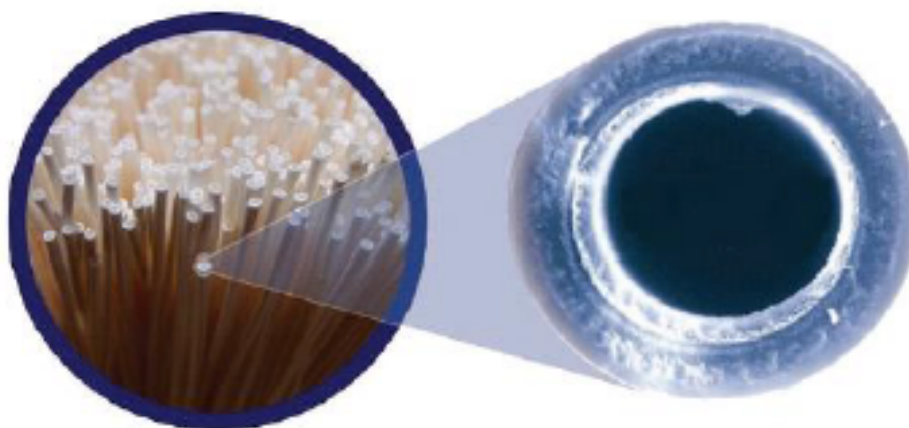


Figura 14: Membranas de fibra hueca (EoZ Filtros de Agua, 25 de Octubre de 2020)

3.6.5 Disminución del flujo de permeado en los procesos de membranas

La disminución de flujo de permeado en los procesos con el tiempo de operación puede verse afectado a diversos factores, como son el ensuciamiento de las membranas, el efecto producido por la polarización por concentración y el aumento producido por el gradiente de presión osmótica entre la cara del alimento y el permeado de la membrana.

Existen síntomas de ensuciamiento cuando el caudal de permeado ha disminuido entorno al 10-15 %, cuando el consumo de energía aumenta debido a la pérdida de carga en los tubos de presión o existe un deterioro en la calidad del permeado. Este fenómeno de ensuciamiento en las membranas, también conocido como *fouling*, viene afectado por diferentes factores que tienen en cuenta la interacción entre las moléculas que producen este ensuciamiento y la superficie de la membrana. Las causas que influyen son (Du et al., 2020):

- Influencia de las propiedades intrínsecas de la membrana, como pueden ser debidas al material del que esté fabricado la membrana, la hidrofobicidad o hidrofiliidad, el tamaño de poro, la porosidad en la estructura de la membrana y la configuración del módulo. Además de esto debe de tenerse en cuenta si la superficie de la membrana posee carga electrostática.
- Las condiciones de operación como son la presión transmembranal, la velocidad de flujo tangencial, el flujo de la membrana y la temperatura.
- Las características del effluente a tratar, tales como su composición y las posibles interacciones que existan entre los componentes presentes en el effluente.

Los mecanismos de ensuciamiento en membranas porosas pueden darse de manera individual o combinada. Estos fenómenos de ensuciamiento pueden darse de manera interna o externa y pueden encontrarse las siguientes situaciones:

- Ensuciamiento por adsorción: este mecanismo es debido a la interacción de las moléculas que son responsables del ensuciamiento con la interacción con la membrana. Pueden formarse deposiciones en la superficie de la membrana o bloquear internamente los poros de manera parcial o completa.
- Ensuciamiento por formación de torta: este mecanismo de ensuciamiento es producido por la deposición de partículas, coloides o macromoléculas sobre la superficie de la membrana formando un capa debida a la acumulación de esta materia depositada en la superficie de la membrana.

Estos ensuciamientos sobre las membranas se han clasificado en dos grandes grupos en función del grado de ensuciamiento que provoquen en las membranas. El primero de ellos clasificado como ensuciamiento reversible, siendo este el que por limpiezas físicas se puede obtener las características de operación iniciales previas a la limpieza. El segundo de ellos se denomina ensuciamiento irreversible, este fenómeno requiere de limpiezas químicas para restaurar en la medida de lo posible las condiciones de operación pero que nunca volverán a ser las iniciales, ya que poco a poco los poros en las membranas se bloquean por completo o materia sedimentada/adsorbida sobre la superficie no es removida por completo y provoca una disminución de flujo de permeado por completo.

El otro fenómeno que provoca una disminución del flujo de permeado, como ya se ha mencionado, es el debido al efecto de la polarización por concentración. Este fenómeno puede observarse en la [Figura 15](#).

Este efecto de polarización por concentración actúa formando una capa gel sobre la superficie de la membrana que depende de la concentración de la disolución alimento, llegando a un punto donde es constante. El aumento de presión en el sistema provoca la compactación de esta capa gel llegando a crear un flujo difusivo a través de la membrana empeorando la calidad del permeado.

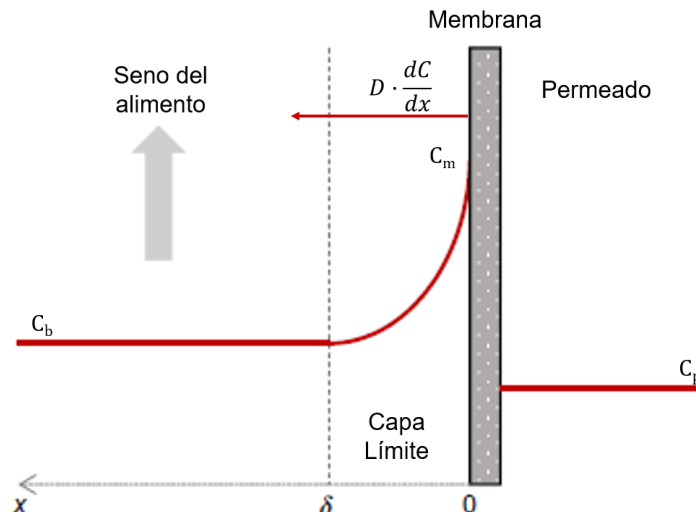


Figura 15: Efecto de la polarización por concentración (Adaptado de: Luis, 2018)

En este efecto puede observarse como la concentración de los componentes en las inmediaciones de la membrana (C_m), o capa límite, es mayor a la concentración en el seno de la disolución (C_b), lo que ocasiona una disminución en la densidad de flujo de permeado debido a que el flujo difusivo de los componentes en la superficie de la membrana, oca-

sionados por el gradiente de concentración, se oponen al flujo convectivo en el seno de la disolución ocasionado por la diferencia de presión transmembranal. Este efecto contribuye como una resistencia al proceso, lo que ocasiona una disminución en la densidad de flujo de permeado.

Junto a este efecto puede apreciarse otro comportamiento y es debido al gradiente de concentración en la capa gel sobre la superficie de la membrana, que provoca un incremento en la presión osmótica de acuerdo con la expresión (8). Este efecto provoca una disminución del flujo de permeado, tal como se muestra en la expresión (7) (Basile et al., 2015). La ecuación que define el efecto de polarización por concentración se puede apreciar de forma general en la expresión (14). Integrándose entre los límites correspondientes se obtiene la expresión (15). Despejando esta ecuación se puede obtener de forma explícita la concentración sobre la superficie de la membrana como se puede observar en la expresión (16).

$$J \cdot C = J \cdot C_p - D_{ji} \cdot \frac{dC}{dz} \quad (14)$$

$$J = \frac{D_{ij}}{l_{bl}} \cdot \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (15)$$

$$C_m = (C_b - C_p) \cdot \exp \left(\frac{J \cdot l_{bl}}{D_{ij}} \right) \quad (16)$$

En esta última ecuación (16) el término de $\frac{D_{ij}}{l_{bl}}$ se describe usualmente como un coeficiente de transferencia de materia ($k_{i,b}$) y este puede ser determinado a partir de relaciones mediante los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re), Schmidt (Sc) y el número de Peclet (Pe).

3.6.6 Limpieza de las membranas

Como se ha mencionado anteriormente, se debe ejecutar un protocolo de limpieza cuando se detecten síntomas de ensuciamiento. Estos síntomas son esencialmente detectados por una disminución del flujo de permeado, un deterioro en la calidad del permeado y un incremento del consumo energético de la instalación. Estos protocolos de limpieza suelen efectuarse cuando se detectan variaciones entorno al 10-15% de los parámetros ya mencionados (Ning, 2011).

Los métodos de limpieza se clasifican en 2 grupos, siendo estos los métodos de limpieza físicos y los métodos de limpieza químicos. Estos se emplearán en función del grado del ensuciamiento y si se requiere productos químicos para su limpieza o no.

Los métodos de limpieza química son los más empleados a nivel industrial debido a la elevada eficiencia que presentan frente a los métodos físicos, aunque es un método más agresivo para las membranas. Este método de limpieza se basan en la utilización específica de un producto químico para eliminar el ensuciamiento producido, usualmente empleando ácidos para la precipitación de sales inorgánicas, bases para el ensuciamiento producido por la presencia de sustancias orgánicas o ensuciamiento debido a formación de colonias de bacterias.

Los métodos físicos de limpieza emplean esfuerzos mecánicos para eliminar las partículas en la superficie de la membrana y despejar los poros por bloqueo dentro de los mismos. Este método de limpieza se prefiere frente a las limpiezas químicas debidas a que es un tratamiento menos agresivo contra las membranas y presenta un fácil manejo de los residuos para ser tratados, ya que los productos químicos no podrán ser vertidos tan fácilmente a los efluentes. Entre los métodos de limpieza físicos encontramos:

- Lavado directo y en sentido inverso. En este método se hace circular una pequeña parte del permeado o una corriente aparte en la dirección de operación normal o en la dirección inversa. Lo que se provoca con este método es la eliminación de materia adherida en la superficie de la membrana debido a la baja concentración de componentes presentes en la corriente que se está haciendo circular por las membranas.
- Lavado a contracorriente (*Backwashing*). En este método se hace circular una pequeña parte del permeado aplicando presión en la cara del permeado a través de los poros, haciendo que estos queden libres de algún bloqueo que hayan sufrido durante el proceso de operación y liberando también a la superficie de la membrana de sustancias adheridas sobre ella.
- Limpieza por aireación. Para este método de limpieza se insertan burbujas de aire en la dirección del flujo de operación. Este método genera dos fases en el proceso que permite eliminar las deposiciones formadas en la superficie de la membrana. En estudios realizados ha quedado demostrado que una mezcla de Agua y aire es eficiente para la limpieza en proceso y que la limpieza de agua con dióxido de carbono es eficiente para la limpieza fuera de operación.

Por último, un método de limpieza activo durante el proceso y que ayuda a obtener una mayor densidad de flujo de permeado son los promotores de turbulencia. Estos elementos

son mallas poliméricas introducidas en los módulos de membranas que favorecen la turbulencia dentro del elemento de membrana y ayudan a una limpieza activa durante el proceso además de reducir los efectos dados en la polarización por concentración disminuyendo la capa gel.

4 Metodología experimental

4.1 Proceso propuesto para la recuperación de compuestos fenólicos procedentes de las vinazas

A partir de la revisión del estado del arte para la recuperación de compuestos fenólicos procedentes de los residuos de las vinazas derivados del proceso fermentativo de la uva para producción de vino, se ha propuesto una configuración de un único proceso de membrana que puede emplear indistintamente membranas de nanofiltración y ósmosis inversa de baja presión.

El proceso planteado se puede observar en la [Figura 16](#), donde se identifican las corrientes del proceso.

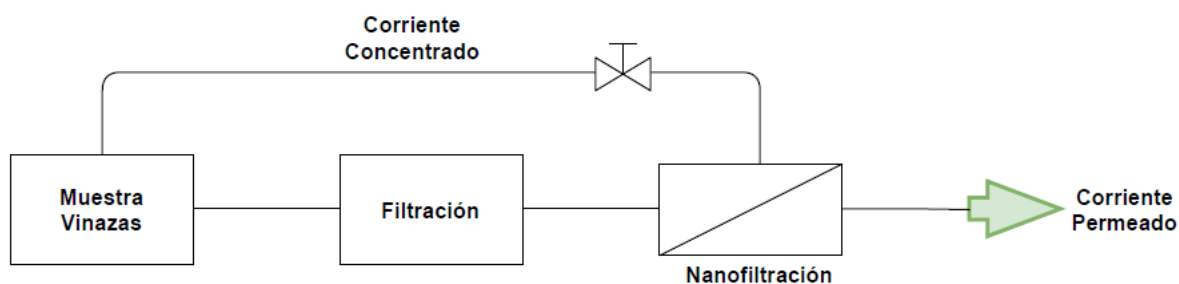


Figura 16: Diagrama de proceso planteado para la recuperación de polifenoles

Con el fin de proteger la bomba de alimentación y la membrana de nanofiltración se instala un equipo de filtración fina ($45\ \mu\text{m}$) que sea capaz de retener sólidos en suspensión procedentes de estos residuos como pudiesen ser restos de pulpa, de hollejo o pepitas.

La etapa de nanofiltración trata el alimento para obtener una corriente de compuestos fenólicos más concentrada. La corriente de permeado es pobre en estos compuestos, ya que el rechazo de la membrana a los polifenoles es alto y por tanto la corriente de rechazo se devuelve al tanque de alimentación. Para regular la presión en el sistema se empleará la válvula reguladora de presión en la corriente de rechazo esencialmente. Un variador de frecuencia ayudará a cambiar el caudal que suministre la bomba al proceso, lo que permitirá cambiar el rango de velocidades de flujo tangencial en el proceso de membrana.

4.2 Residuos de vinazas empleados como alimentación

Los residuos de vinazas utilizados corresponden al proceso de fermentación de la uva. Estos residuos han sido suministrados por una industria enológica ubicada en la Comunidad Valenciana durante el año 2020.

Estos residuos se caracterizan por tener una tonalidad rojiza muy oscura en sobrenadante y una tonalidad morada en los fangos precipitados que corresponden a restos de pulpa, hollejo y pepitas como se observa en la [Figura 17](#).

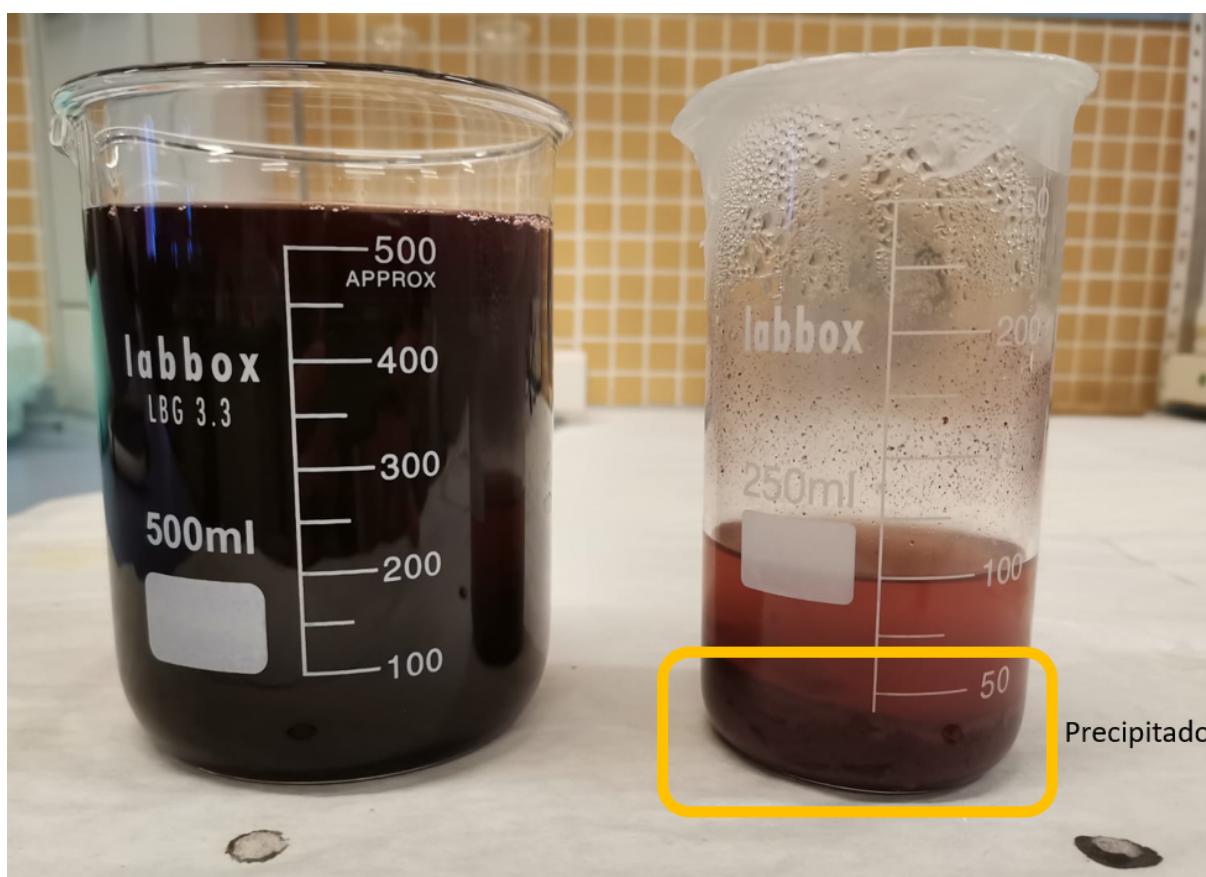


Figura 17: Muestras de residuos de vinazas procedentes del proceso de fermentación de la uva

Estos residuos se caracterizan por tener una alta cantidad de materia orgánica disuelta y precipitada. Además de ello el olor es característico a los vinos comerciales.

4.3 Equipos y montaje experimental

4.3.1 Equipo de filtración y bombeo

Como ya se ha mencionado anteriormente el equipo de filtración pretender eliminar los sólidos en suspensión presentes en las vinazas para proteger el equipo de bombeo y las membranas, alargando de esta manera su vida útil. La unidad de filtración empleada se puede observar en la [Figura 18](#).



Figura 18: Equipo de filtración empleado

Como se puede apreciar en la imagen, el equipo de filtración consta de un filtro de cartucho metálico de $45 \mu\text{m}$ para retener los posibles sólidos en suspensión y evitar que estos puedan dañar la bomba o la membrana. Este filtro actúa de manera continua en el proceso, ya que está situado entre la entrada a la bomba y el depósito de alimentación mientras se trabaja en recirculación del rechazo al depósito de alimentación.

El equipo de bombeo empleado fue una bomba centrífuga (ABB MOTORS) modelo 3GAA092001-ASE (Anexo I), con una velocidad de 1420 rpm y una altura máxima (h)

de 1000 m. Esta bomba está equipada con un variador de frecuencia que permite regular el caudal que puede suministrar a la planta de membranas.

4.3.2 Planta piloto de nanofiltración y membranas utilizadas

El objetivo de la nanofiltración es concentrar los compuestos fenólicos eliminando volumen del depósito de alimentación a través del flujo de permeado, ya que como se ha mencionado anteriormente las membranas poseen un alto rechazo a los compuestos fenólicos presentes en las vinazas y por tanto nos interesará concentrar lo máximo posible la corriente de rechazo.

En la [Figura 19](#) se presenta el diagrama de flujo de la planta piloto utilizada para realizar los ensayos con membranas y en la [Figura 20](#) se aprecia la planta piloto que se ha empleado en el laboratorio para los ensayos.

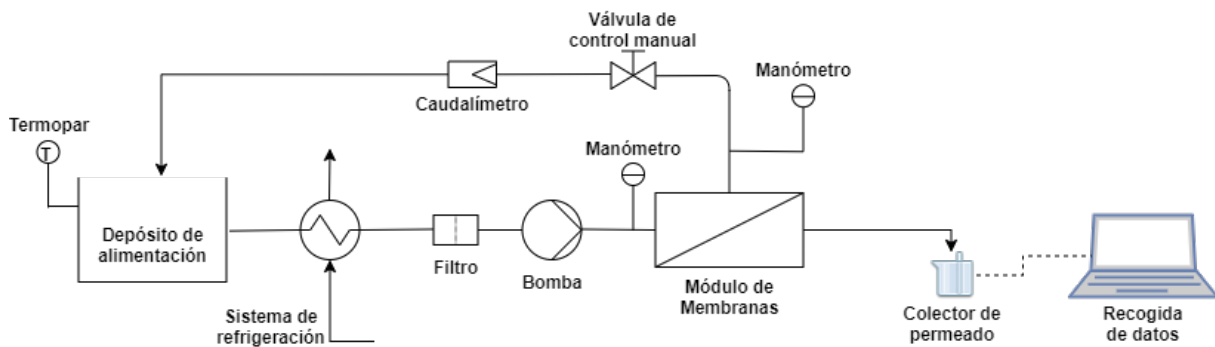


Figura 19: Diagrama de flujo de la planta piloto de nanofiltración

Como se puede apreciar en la [Figura 19](#) y la [Figura 20](#) la planta piloto está equipada con un depósito de alimentación con capacidad aproximada de 4 L. Como se puede apreciar en la [Figura 20](#), en la parte superior izquierda está situado el variador de frecuencia que permite regular el caudal de suministro de la bomba. A la salida del módulo de membranas se puede encontrar la válvula en la línea de rechazo que permite regular la presión aplicada, junto a un caudalímetro que permite visualizar el caudal de rechazo.

La salida de la corriente de permeado del módulo de membranas es recogido en un vaso de precipitados. Para tomar las medidas de cada ensayo realizado se pesa continuamente en una balanza y esta es conectada a un portátil que recoge los datos del ensayo a través de LabView, el tratamiento de los mismos se realiza mediante Matlab posteriormente.

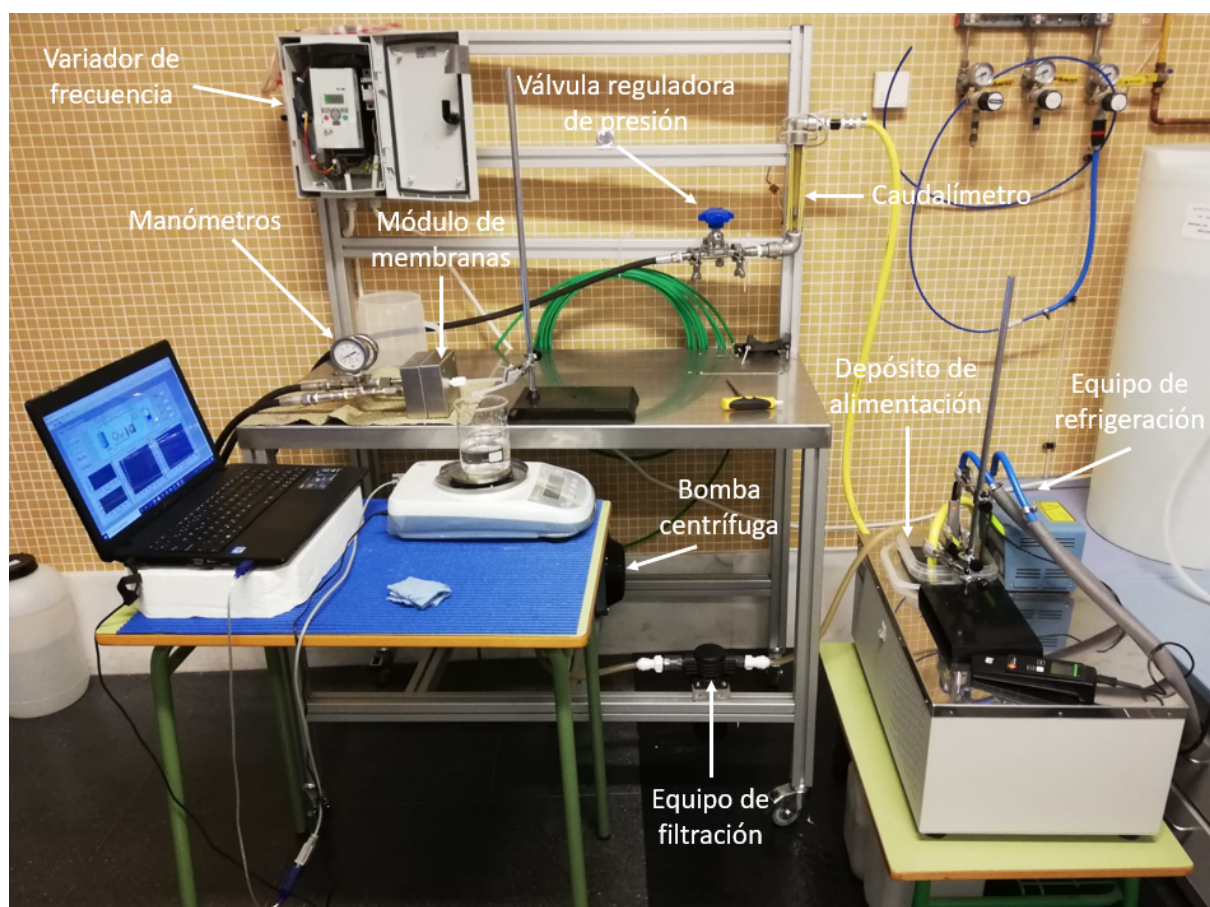


Figura 20: Planta piloto de nanofiltración

Una vez la planta es puesta en marcha, la alimentación circula a través del filtro para retener los posibles sólidos en suspensión que pueda presentar la muestra como medida de protección a los equipos. Posteriormente el fluido es impulsado por la bomba, que proporciona la presión necesaria al sistema y los diferentes caudales de trabajo que se requieran. El fluido es impulsado por la bomba hasta el módulo de membranas a través de un manómetro a la entrada y se recoge a su salida inmediatamente otro manómetro para observar la presión a la salida y evitar una lectura errónea por las pérdidas de carga. El rechazo circula a través de la válvula reguladora de presión y el caudalímetro hasta depositarse en el depósito de alimentación, regulando la temperatura a través de un serpentín dentro del mismo depósito. Por otra parte, el permeado es recogido y una vez se finaliza el ensayo se toman las muestras necesarias para su análisis posterior.

El módulo de membranas empleado es un modelo CF042SS CELL (Anexo II) de la empresa Sterlitech se puede observar en la [Figura 21](#), es un módulo de acero inoxidable y aguanta una presión máxima de 69 bar. Este módulo permite el estudio con una membrana y una superficie activa de 42 cm². En la [Tabla 2](#) se puede observar las características principales de las membranas empleadas en el trabajo (especificaciones del fabricante detalladas en el Anexo III al Anexo VI).

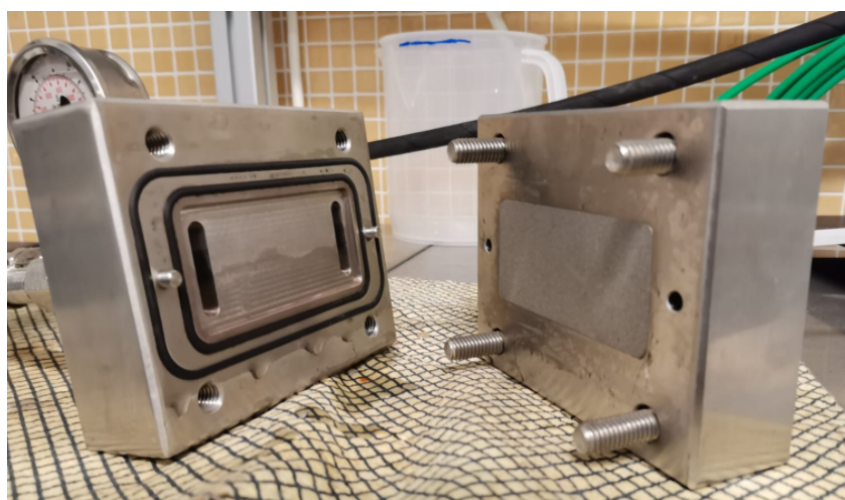


Figura 21: Módulo de membranas CF042SS CELL de Sterlitech

Las membranas empleadas para los diferentes ensayos constan de 3 membranas de nanofiltración, las denominadas con NF en la [Tabla 2](#), y una membrana de ósmosis inversa de baja presión, el modelo ESPA-2540 que no se suelen mencionar los rangos de tamaño de corte molecular (MWCO) ya que se suele emplear el rechazo de sales como referencia para este tipo de membranas. Las membranas presentan una coloración amarillenta a

Tabla 2: Características de las membranas empleadas en el estudio (Vieira et al., 2018)

Modelo	Geometría	Material de la capa activa	MWCO (Da)	Q_P (m^3/d)
NF90-2540	Plana	Poliamida aromática	180	680
NF245-3838/30-FF	Plana	Poliamida aromática	300	720
NF270-2540	Plana	Poliamida aromática	340	850
ESPA-2540	Plana	Poliamida aromática	N/A	2.84

excepción de la NF270-2540 que presenta un color blanco, tanto en la capa activa como en la capa soporte.

Durante los ensayos se realiza una medida en continuo del flujo de permeado de las membranas a través de la interfaz de LabView mediante diferencia de pesada en la balanza analítica situada bajo el colector de permeado. Los análisis de concentración de polifenoles se realizan una vez ha finalizado el ensayo.

4.4 Métodos analíticos

En esta sección se describen los métodos analíticos utilizados para los análisis de muestras.

4.4.1 Determinación de conductividad

El análisis de conductividad se realizará para determinar las condiciones iniciales de los residuos, así como tomar las medidas pertinentes en los distintos ensayos a realizar para tener una idea de la conductividad de las muestras, ya que se emplearán posteriormente para la determinación de la presión osmótica en la disolución y establecer una relación entre la cara del alimento y del permeado de la membrana.

Las medidas de conductividad se tomaron con el equipo GLP31 de Crison. El equipo se puede observar en la [Figura 22](#). El procedimiento para las medidas consta de un primer calibrado del equipo con dos disoluciones patrón de conductividad $1413 \mu S/cm$ y $12.88 mS/cm$ que deben estar a temperatura ambiente, una vez realizado este primer calibrado del equipo se puede proceder a la medida de las muestras. Para ello se limpia la sonda con agua osmotizada y se seca ligeramente cada vez que se va a tomar una medida. Para tomar las medidas se llena un vaso de precipitados con un volumen suficiente para sumergir la sonda completamente. La muestra a medir se agita previamente y ya se puede tomar la medida.



Figura 22: Conductímetro GLP31 de Crison

Para realizar la recta de calibrado del equipo se emplearon disoluciones de cloruro sódico ($NaCl$) en agua osmotizada de concentraciones 3, 2, 1.5, 1 y 0.5 g/L. La recta de calibrado se puede observar en la [Figura 23](#).

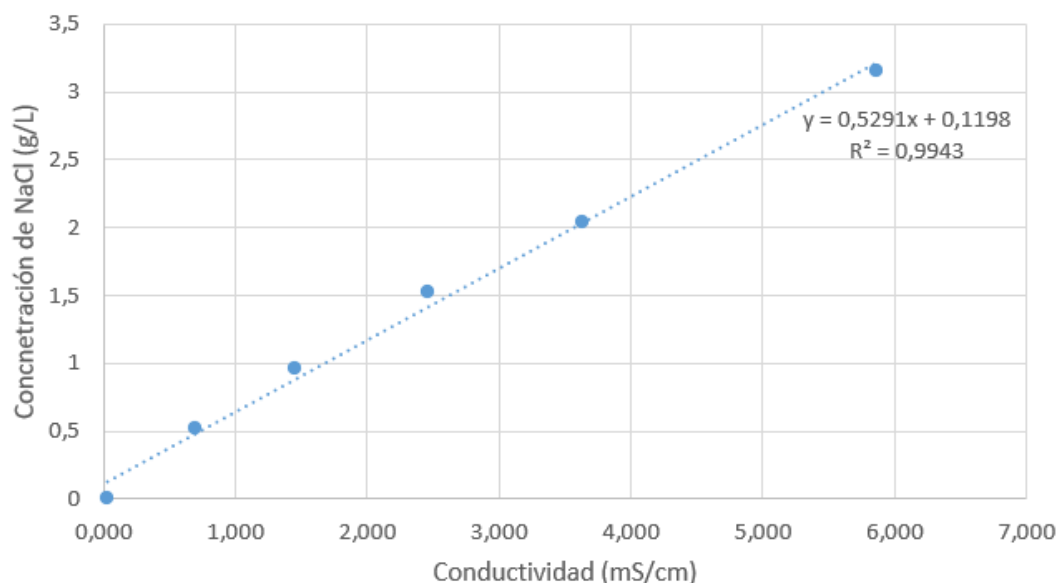


Figura 23: Recta de calibrado para la determinación de conductividad con el equipo GLP31 de Crison

4.4.2 Determinación de compuestos fenólicos totales

Para los diferentes ensayos que se han realizado resulta esencial conocer la concentración de los compuestos fenólicos en las diferentes corrientes del sistema para identificar correctamente la eficacia de separación de estos compuestos por las membranas estudiadas.

Para determinar la concentración de compuestos fenólicos totales se utilizó un método de colorimetría a partir de la reducción en medio básico de los ácidos fosfomolibdico y fosfowolfrámico, conocidos como reactivo de Folin-Ciocalteau (Agbor et al., 2014), dando una coloración azulada transcurrida una hora desde la mezcla de los reactivos presentando su máximo de absorción en el rango del ultravioleta visible a una longitud de onda de 765 nm, ya que la absorbancia es proporcional a la concentración de compuestos fenólicos.

Los reactivos necesarios para los diferentes ensayos fueron: Disolución de carbonato sódico (Na_2CO_3) en agua destilada (20 % p/p), reactivo comercial de Folin-Ciocalteau (RFC) de

concentración 2 normal (N) y para la recta de calibrado del espectrofotómetro se preparó una disolución madre de tirosol con una concentración de 1200 mg/L en agua destilada.

El procedimiento que se siguió para la determinación de compuestos fenólicos en las muestras de los diferentes ensayos fue:

En un matraz aforado de 25 mL se añaden 6.8 mL de agua destilada (7 mL para el blanco del espectrofotómetro) y se añaden 0.2 mL de la muestra que se pretende analizar, posteriormente se pipetea 0.5 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu. Una vez se tiene este contenido en el matraz se homogeneiza y se deja en un lugar oscuro sin presencia de luz, ya que el reactivo RFC reacciona con la luz, durante un tiempo de 3 min.

Una vez transcurrido este tiempo se añade al matraz 1 mL de la disolución de Na_2CO_3 para conducir a la disolución a la banda de pH básica. Se homogeneiza la muestra y se conserva en lugar oscuro a temperatura ambiente durante 1 hora, ya que de esta manera la reacción se habrá producido correctamente y se podrá leer la absorbancia en el equipo.

Para la recta de calibrado y determinar los compuestos fenólicos totales en todos los ensayos se empleo como compuesto fenólico de referencia el tirosol. De la disolución madre ya preparada se realizaron diluciones obteniendo nuevas disoluciones para la recta con una concentración de: 1000, 800, 600, 400, 300, 200, 100 y 50 mg/L. De esta manera se realizara la recta de calibrado con 8 disoluciones. Para realizar la medida de cada una con el método anterior descrito se toman 3 muestras de cada una de las disoluciones para reducir el error de lectura.

El reactivo de Folin-Ciocalteu y la diferencia de tonalidad de color azul se puede apreciar en la [Figura 24](#), como se puede apreciar en la figura, a una concentración cada vez más elevada la tonalidad de color azul es más fuerte.

La recta obtenida se puede observar en la [Figura 25](#), donde se aprecia una relación lineal entre la concentración de tirosol y la absorbancia.

Como se puede apreciar, los resultados de la recta de calibrado se expresan en mg *Tirosol* eq/L, ya que es el compuesto fenólico de referencia con el que se ha realizado el calibrado y en el que se expresarán el resto de muestras que se analicen en los diferentes ensayos. No se ha aumentado la concentración a más de 1200 mg/L de tirosol, ya que la relación deja de ser lineal.



Figura 24: Reactivo de Folin-Ciocalteu y coloración de los compuestos fenólicos a diferentes concentraciones

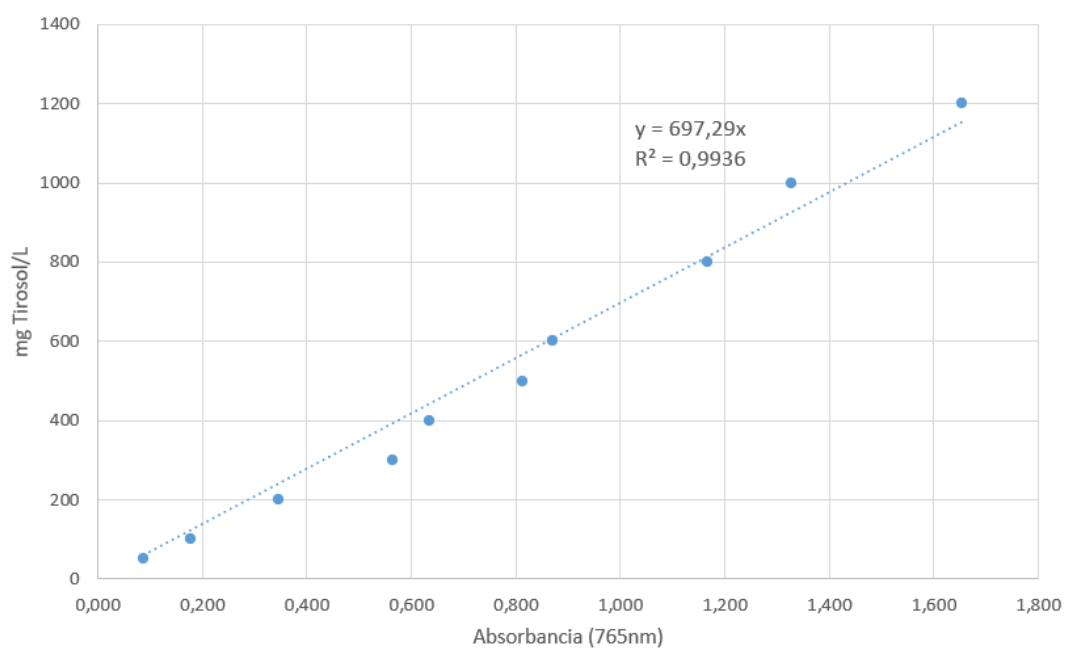


Figura 25: Recta de calibrado para la determinación de compuestos fenólicos obtenida mediante el espectrofotómetro Helios δ a 765 nm, para el rango de disoluciones de 0 a 1200 mg *Tirosol* eq/L

4.4.3 Extracción de compuestos fenólicos presentes en los fangos

Se comprobó que los fangos presentes en las vinazas podían llegar a tener una concentración de polifenoles 10 veces superior a la que poseen en el sobrenadante de los residuos que se recibieron para el desarrollo del trabajo.

Una vez se observó esta característica de los fangos se intentó aprovechar estos polifenoles presentes. La desventaja que presentan es que al tratarse de sólidos no se pueden tratar directamente por el proceso de separación por membranas, ya que las bloquearían completamente y se volverían inoperables.

Para intentar aprovechar estos fangos se intentó extraer parte de estos polifenoles con agua destilada. Para ello se mezclaron volúmenes de fango y agua destilada conocidos y a partir del método descrito anteriormente conocer la concentración de polifenoles presentes en este nuevo sobrenadante.

Para llevar a cabo este tratamiento se siguió la siguiente metodología:

Primero en una probeta graduada de 100 mL medir el volumen de fango que se pretende extraer. Posteriormente añadir agua destilada, inicialmente con una pipeta pasteur para empujar el fango que haya quedado por los bordes de la probeta y una vez estén limpios añadir el agua destilada que falte hasta la marca de los 100 mL de la probeta.

Posteriormente se agita el contenido de la probeta para crear un fango menos denso emulsionado con el agua destilada y se vierte su contenido a un vaso de precipitados con suficiente volumen para albergar la mezcla resultante. Este vaso de precipitados se lleva a un agitador magnético y se mantiene en agitación por un periodo de 90 min a temperatura ambiente.

Por último, como el método para la determinación de polifenoles no admite sólidos en suspensión ya que alteraría la lectura del espectrofotómetro, se tapa el vaso de precipitados con papel film de parafina para evitar su evaporación o contaminación y se deja en reposo en refrigeración para permitir que los fangos precipiten y el sobrenadante quede libre de cualquier sólido durante un periodo de 2 días. Una vez transcurrido este tiempo y el sobrenadante esté libre de sólidos se puede medir la concentración de polifenoles extraídos.

4.5 Metodología experimental

En esta sección se pretende describir los procesos y procedimientos que se seguirán en cada una de las partes del trabajo, ya sea desde la toma de muestras como los ensayos a realizar en la planta de membranas.

4.5.1 Pretratamiento y conservación de las vinazas

Las vinazas que se suministraron tenían un volumen aproximado de 9.2L, con una clara diferenciación de un sobrenadante y un líquido muy espeso o fango.

Se procedió a dejar la muestra de vinazas en decantación durante un periodo de 2 días para separar lo mayor posible la fase líquida, o sobrenadante, y la fase más densa. De esta manera se evita en la medida de lo posible que los sólidos presentes en el residuo puedan colmatar el equipo de filtración o provocar un ensuciamiento severo en las membranas. Posteriormente se procedió a almacenar estos residuos en una nevera a una temperatura de 5 °C para limitar la degradación de las muestras.

Los análisis que se realizarán sobre estos residuos son, por una parte para el sobrenadante, medida de la conductividad y determinación de polifenoles totales. Para los fangos se procede a realizar extracciones de polifenoles presentes con agua osmotizada.

4.5.2 Diseño experimental del proceso de nanofiltración

Para el proceso de nanofiltración es necesario acondicionar las membranas para su uso durante los ensayos. El módulo con el que se trabajó permitía la utilización de un área efectiva de membrana de 42 cm², por lo que se recortaron las membranas para el módulo de una lámina de membrana más grande (tamaño A4), se recortó una membrana de cada tipo para sus ensayos, ya que el módulo solo permite el uso de 1 membrana y se mantuvieron en remojo en agua osmotizada durante 1 día. Durante los ensayos las otras 3 membranas que no están en operación se conservan en nevera a 5 °C en una disolución de formaldehído al 1 %v/v y con la menor presencia de aire para evitar que se puedan dañar.

Una vez realizado el acondicionamiento de las membranas, estas se insertan en el módulo de trabajo y se hace circular por el sistema agua osmotizada a la presión de trabajo o superior para realizar la compactación de la membrana y evitar pérdidas de flujo de permeado debido a este efecto para los ensayos con agua osmotizada, que permitirán determinar la permeabilidad de las membranas. Para los ensayos con las vinazas este efecto no se podrá observar correctamente, ya que también interferirá en la reducción de la densidad de flujo de permeado el ensuciamiento provocado en la capa activa de las membranas.

Las condiciones de operación para los diferentes ensayos realizados a lo largo del trabajo han consistido en aplicar una PTM de 5, 10 y 15 bar a las temperaturas de 20, 25 y 30 °C con un caudal mínimo de alimentación de 5.25 L/min

4.5.3 Ensayos de nanofiltración con agua osmotizada

Los ensayos con agua osmotizada se realizan para determinar la permeabilidad de las membranas. Para estos ensayos se emplean las condiciones de operación anteriormente mencionadas a diferentes presiones transmembranales y 3 temperaturas diferentes para cada presión aplicada. De la misma manera se aplicará a diferentes velocidades de flujo tangencial y obtener de esta manera una correlación que explique el comportamiento de la permeabilidad de las membranas en función de la presión y la temperatura.

La recogida de datos de cada uno de los ensayos con la planta se realiza a través de una interfaz de LabView conectado a una balanza analítica que recoge principalmente los datos de masa y tiempo. A partir de una diferencia de peso y el tiempo establecido en tomar muestras se calcula inmediatamente el flux de permeado en el mismo programa generando finalmente un archivo de datos que será tratado posteriormente en Matlab.

4.5.4 Ensayos de nanofiltración con compuesto aislado de tirosol

Para los ensayos posteriores que se realizaran exponiendo las membranas a un residuo real de vinazas se decidió exponer las membranas a una disolución de tirosol de concentración 1 g/L, con las condiciones operativas ya mencionadas.

El objetivo que se persigue con esta etapa previa es definir las condiciones operativas más óptimas para las membranas aproximando su exposición a un compuesto fenólico y observar su comportamiento. Para ello se realizarán los ensayos con la membrana NF90-2540, ya que es la membrana que posee un tamaño de poro menor al resto, excluyendo la ESPA-2540 de ósmosis inversa de baja presión. El punto óptimo será considerado aquel que ofrezca por la membrana el mayor rechazo posible al compuesto fenólico de tirosol y ofrezca una densidad de flujo de permeado más elevada, ya que lo que se busca es concentrar la corriente de rechazo perdiendo la menor cantidad de fenoles en la corriente de permeado. Una vez se haya determinado el punto óptimo se realizará el mismo ensayo a las condiciones de operación determinadas con el resto de membranas para determinar de esta manera la mejor membrana para la exposición al caldo de vinazas.

4.5.5 Ensayos de nanofiltración con vinazas

Una vez escogida la membrana que ofrezca las mejores prestaciones del caso anterior estudiado, se procederá a realizar los ensayos con un caso real de residuos de vinazas procedentes de la industria enológica. Las condiciones operativas que se seguirán, serán las mismas que las descritas en los casos anteriores manteniendo las presiones y temperaturas

descritas, además se comparará un nuevo caso variando la velocidad de flujo tangencial para observar si mejora los resultados que se esperan obtener.

Con los resultados de los ensayos realizados se procederá posteriormente a ajustar los parámetros de los modelos matemáticos para una membrana de nanofiltración sin carga superficial que permita posteriormente realizar un escalado de la planta que sea posible su instalación a nivel industrial. Además de ello se procederá a determinar los costes y el presupuesto de este nuevo proceso operativo en la industria.

5 Resultados

5.1 Caracterización de los residuos de vinazas

En la [Tabla 3](#) se puede observar los principales parámetros de interés medidos en la caracterización de los residuos de vinazas. En esta tabla se muestra 4 caracterizaciones, donde se han tomado las medidas de conductividad y concentración de polifenoles de la muestra de vinazas inicial y también se midió la concentración a un dilución de la muestra inicial a la mitad de su volumen. Por lo que se ha medido la conductividad de la muestra inicial (C1), la conductividad de la muestra en dilución a la mitad (C2), la concentración de polifenoles de la muestra inicial (CF1) y la concentración de polifenoles de dilución a la mitad (CF2). Todas las medidas realizadas en los diferentes ensayos a lo largo del proceso experimental se han realizado por triplicado para reducir errores.

Tabla 3: Caracterización de los residuos de vinazas para la concentración inicial y dilución a la mitad de la muestra inicial

Parámetro	Valor promedio	Desviación estándar
C1 (mS/cm)	3.12	0.04
C2 (mS/cm)	1.23	0.03
CF1 (mg <i>Tirosol</i> eq/L)	3196	334
CF2 (mg <i>Tirosol</i> eq/L)	835	180

Como se puede apreciar en los datos, existe una gran desviación estándar en las medidas de la concentración de polifenoles. Este efecto es debido a que la concentración de las muestras se realizaba diariamente en cada puesta a punto de los ensayos, teniendo una gran variedad de datos a lo largo del desarrollo del trabajo.

Previamente a la medida de estas muestras de polifenoles se realizó diluciones de la muestra inicial del 10, 25, 50 y 75 % para que la medida de absorbancia en el espectrofotómetro estuviese comprendida entre los valores de 0 a 1 en la recta de calibrado. Todas las medidas superaban el valor unidad a excepción de la dilución al 10 %, por lo que en cada medida de las muestras se realizaban diluciones del alimento al 10 % en un matraz de 25 mL, midiendo en una pipeta un volumen de 2.5 mL y llevando al enrase del matraz con agua osmotizada. El error tan elevado en la desviación estándar que se muestra en la [Tabla 3](#) puede ser debido a la medida de todas estas diluciones hechas en cada ensayo durante el transcurso del trabajo. Otro factor que afecta a la medida de la absorbancia es el medir las muestras antes o posteriormente a 1 hora de haber añadido el reactivo de Folin-Ciocalteu.

En el caso de las medidas de conductividad presentan valores normales con poca desviación estándar. Estas medidas de conductividad representan una concentración de sales en las vinazas de 1.77 y 0.75 g/L respectivamente. Una concentración relativamente baja que no contribuirá excesivamente a un incremento de la presión osmótica en el trabajo.

5.2 Determinación de la permeabilidad de las membranas estudiadas con agua osmotizada

En esta sección se pretende mostrar la determinación de la permeabilidad de las membranas con el uso de agua osmotizada a diferentes presiones transmembranales y temperaturas.

Para realizar los ensayos primero se decidió observar el efecto del tiempo de muestreo en la toma de datos y ver como afectaba a la dispersión de los puntos. En la [Figura 26](#) se puede apreciar este efecto del tiempo de muestreo, donde para los ensayos con agua osmotizada un tiempo de muestreo de 20 o 30 s presenta una menor dispersión a comparación con la de 10 s.

Este ensayo se ha realizado con la membrana NF90-2540 a una presión de entrada de 10 bar y un caudal de alimentación (Q_A) de 6.5 L/min. Como se puede apreciar la misma membrana da densidades de flujo de permeado diferentes, esto es debido a que al tratarse de un área de membrana tan pequeña y al recortarse de una membrana más grande la distribución de tamaños de poro en la capa activa de la membrana no es la misma. Comprobándose que los recortes con mayor tamaño de poro ofrecen una densidad de flujo de permeado mayor manteniendo las mismas condiciones de operación. En este caso para la [Figura 26](#) se emplearon dos recortes de la membrana NF90-2540, el que posee un menor tamaño de poro se puede observar en la gráfica con un tiempo de muestreo de 10 s y el otro recorte para los otros dos casos. Entre estos dos últimos casos hay una ligera diferencia de flujo de permeado debido a que la temperatura difiere entre ambos ensayos en aproximadamente 1.5 °C.

Para eliminar los puntos anómalos de las gráficas por posibles desviaciones en las medidas producidas en los ensayos se emplea un filtrado de puntos en Matlab que elimina los puntos que excedan un error superior o inferior al 10 %. Se puede observar el filtrado de puntos en la [Figura 27](#) a modo de comparación, ya que para el cálculo y ajuste de parámetros se empleará el filtro de puntos para eliminar los puntos anómelos.

Por resultados posteriores obtenidos durante el desarrollo del trabajo, la permeabilidad de la membrana NF90-2540 solo se ha realizado para la temperatura de 20 °C, la membrana NF245-3838/30-FF se ha realizado para todos los rangos de temperatura sin cambios en

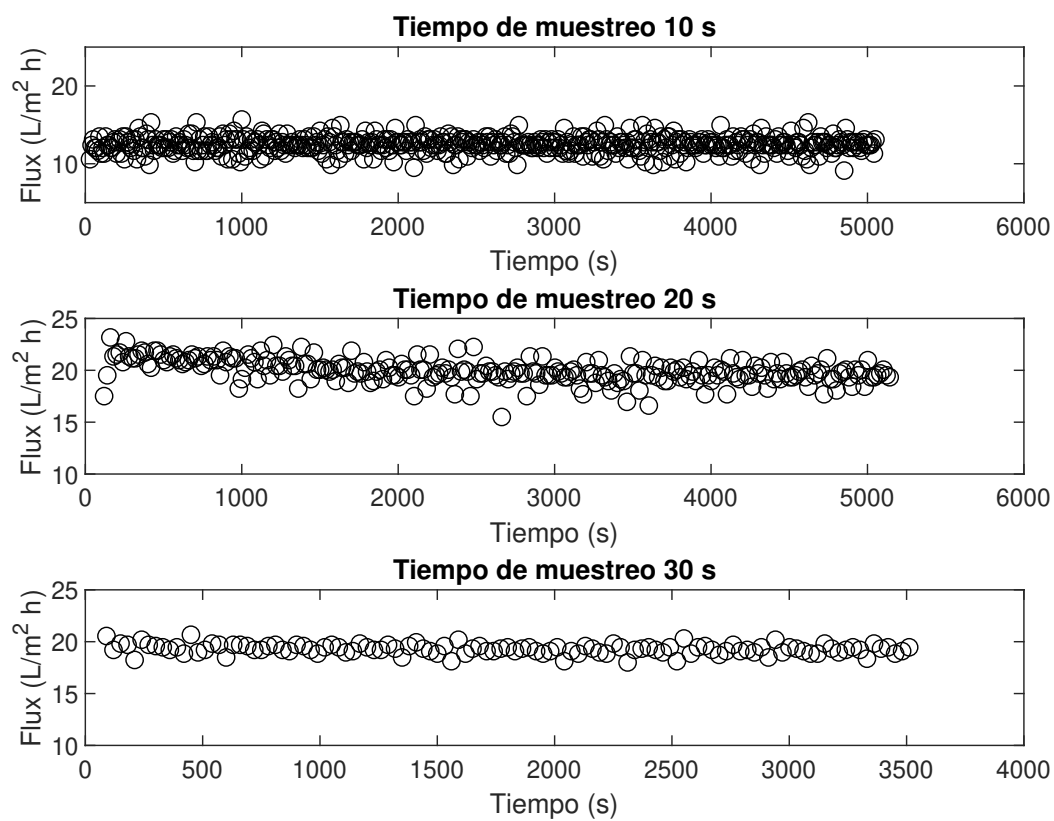


Figura 26: Efecto del tiempo de muestreo en la toma de datos para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 6.5$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20$ °C)

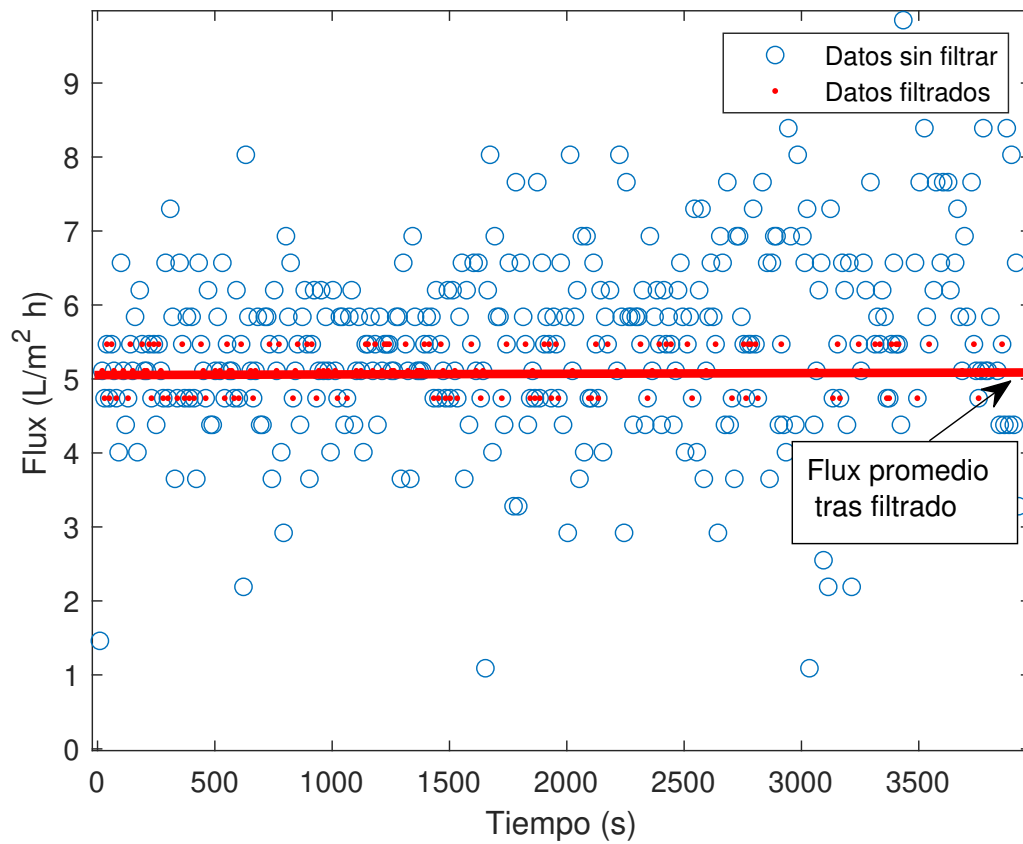


Figura 27: Filtrado de puntos en la toma de datos para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.5$ L/min, PTM $\simeq 4.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20$ °C)

la velocidad de flujo tangencial y la membrana NF270-2540 se ha realizado para todo el rango de temperaturas y diferentes velocidades de flujo tangencial. Cabe destacar que la membrana de ósmosis inversa de baja presión (ESPA-2540) se descartó su uso en el trabajo por resultados posteriores obtenidos en los ensayos con tirosol. Las membranas de nanofiltración se fueron alternando de menor tamaño de poro a mayor tamaño por resultados obtenidos en los ensayos con los residuos de vinazas.

5.2.1 Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF90-2540

Para el estudio con la membrana NF90-2540 se decidió realizar los ensayos con agua osmotizada a una temperatura de alimentación de 20 °C, además de ello se probaron 2 velocidades de flujo tangencial diferentes a la presión de entrada de 10 bar y de 15 bar para comprobar que su permeabilidad aumenta con este incremento de caudal de alimentación. Los resultados de los ensayos se pueden observar en la [Figura 28](#), donde V_{min} corresponde a la velocidad asociada a un caudal de alimentación de 5.5 L/min y V_{max} corresponde a los caudales de alimentación de 6.5 L/min y 8.75 L/min para las presiones de 10 y 15 bar respectivamente. La presión de entrada de 5 bar no ha podido estudiarse a diferentes velocidades, ya que el caudal mínimo de alimentación ofrecido por la bomba ya alcanza esta presión a la entrada del módulo de membranas.

De estos ensayos con agua osmotizada se observa que a la presión de 10 bar no existe diferencia entre los flux de permeado obtenidos, a diferencia de la presión de 15 bar, donde si se aprecia una diferencia de flujo de permeado notable con el incremento de la velocidad de flujo tangencial. Para realizar el ajuste de la permeabilidad de la membrana, se tomaron los últimos 20 puntos, ya que el flujo de permeado está estabilizado y de esa manera se reduce el error de lectura de los datos a la hora de ajustar la permeabilidad de la membrana.

En la [Figura 29](#) se puede observar el ajuste de la permeabilidad hidráulica (L_p) para la membrana NF90-2540. Para calcular este ajuste se ha representado el flujo de permeado frente a la presión transmembranal, tal como se observa en la expresión (6). El ajuste de ambas expresiones muestra un coeficiente de regresión superior al 90 %, considerándose un ajuste aceptable. Los valores de ajuste se pueden observar en la [Tabla 4](#), así como los coeficientes de regresión de cada recta y su desviación estándar.

Como se puede observar la permeabilidad obtenida para agua osmotizada posee los valores de permeabilidad bastante bajos en las condiciones operativas a las que se ha ensayado. Los valores típicos para esta membrana rondan los 5 L/bar · h · m² tal como ya han comprobado otros autores (Llenas et al., 2011). Este efecto puede ser debido al uso de una membrana que ha sido recortado de una hoja de membrana más grande o que el tamaño

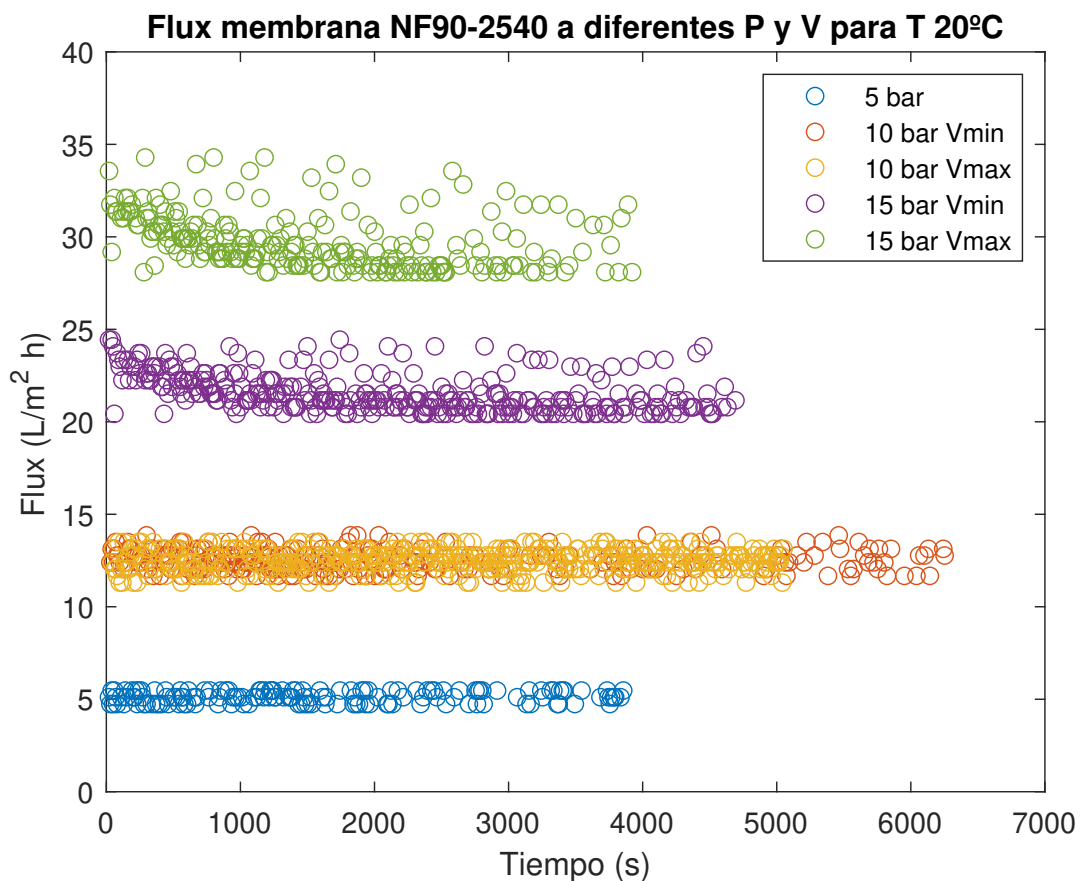


Figura 28: Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF90-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.5, 6.5$ y 8.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20^\circ\text{C}$)

Tabla 4: Coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF90-2540

Velocidad	Coefficiente de regresión (R^2)	L_p promedio (L/bar · h · m ²)	Error estándar
Mínima	0.9956	1.401	0.066
Máxima	0.9607	1.778	0.254

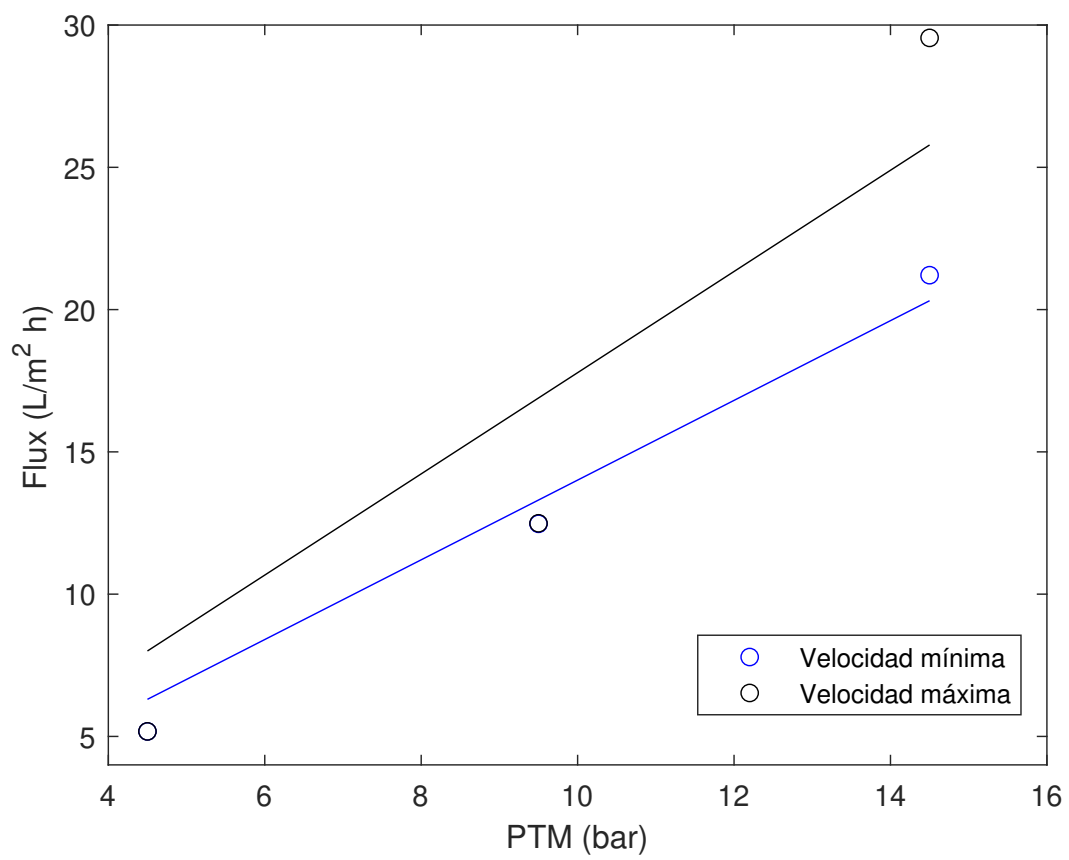


Figura 29: Permeabilidad hidráulica de la membrana NF90-2540 a 20 °C

de poro promedio es mucho más pequeño que el que le corresponde a la membrana.

5.2.2 Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF245-3838/30-FF

El estudio de la permeabilidad de la membrana NF245-3838/30-FF se realizó en unas condiciones de velocidad de flujo tangencial mínimo, correspondiente a un caudal de alimentación de 5.75 L/min. Los ensayos se realizaron para cada PTM de trabajo al rango de temperaturas de 20, 25 y 30 °C teniendo un total de 9 ensayos de permeabilidad para esta membrana.

El resultado de los ensayos para cada presión aplicada a las diferentes temperaturas de ensayo se puede observar en la [Figura 30](#), tal como se aprecia en la gráfica para una misma presión aplicada al aumentar la temperatura aumenta el flujo de permeado obtenido. De igual manera que en el caso anterior se escogen los últimos 20 puntos donde el flux está estabilizado y se obtiene la media de sus valores para determinar la permeabilidad de la membrana.

En la [Figura 31](#) se puede observar el ajuste del coeficiente de permeabilidad al agua osmotizada. Estos valores son mayores a los de la anterior membrana estudiada y están en valores similares a los estudiados por otros autores (Carrión et al., 2019). Como cabía esperar el coeficiente de permeabilidad es mayor a temperaturas más elevadas. El ajuste de los 3 coeficientes se considera correcto debido a que todos los coeficientes de regresión son cercanos a la unidad, tal como se puede apreciar en la [Tabla 5](#).

Tabla 5: Coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF245-3838/30-FF

Temperatura (°C)	Coeficiente de regresión (R^2)	L_p promedio (L/bar · h · m ²)	Error estándar
20	0.9992	3.387	0.069
25	0.9937	3.991	0.224
30	0.9928	4.665	0.282

En este modelo de membrana se decidió no estudiar la variación del coeficiente de permeabilidad con diferentes velocidades de flujo tangencial, ya que en resultados futuros con vinazas se decidió emplear otro modelo de membrana de los que se están estudiando.

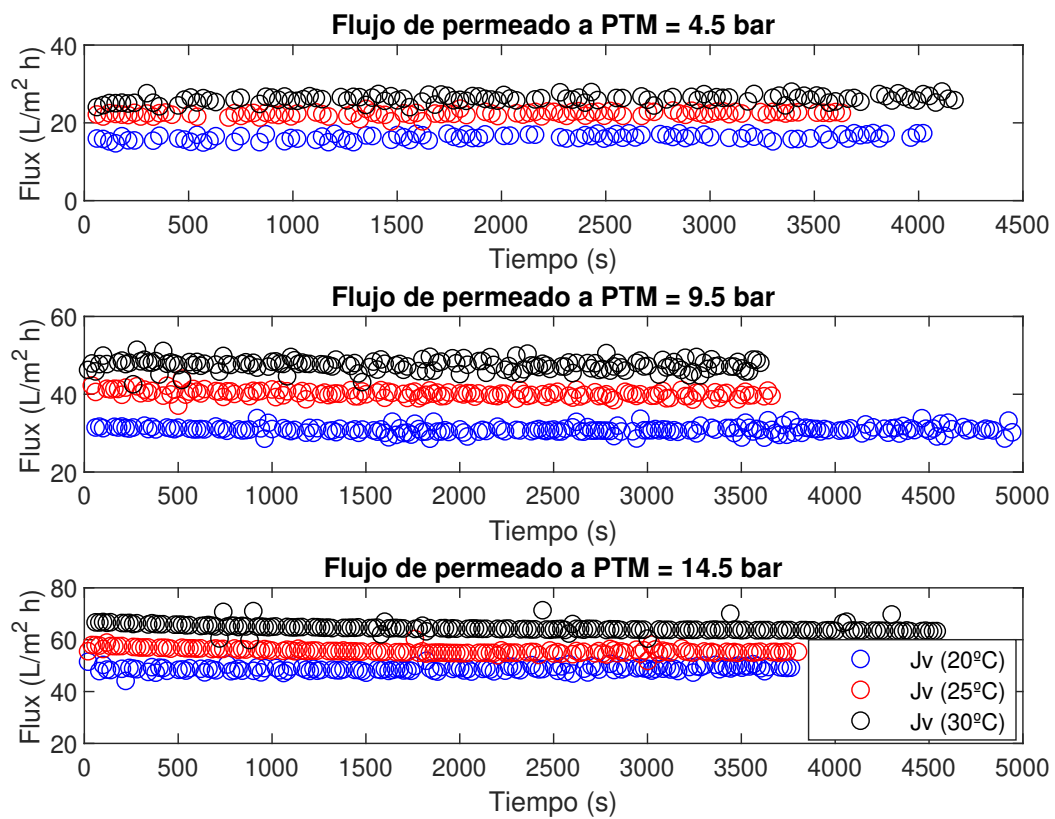


Figura 30: Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF245-3838/30-FF. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y $30^\circ C$)

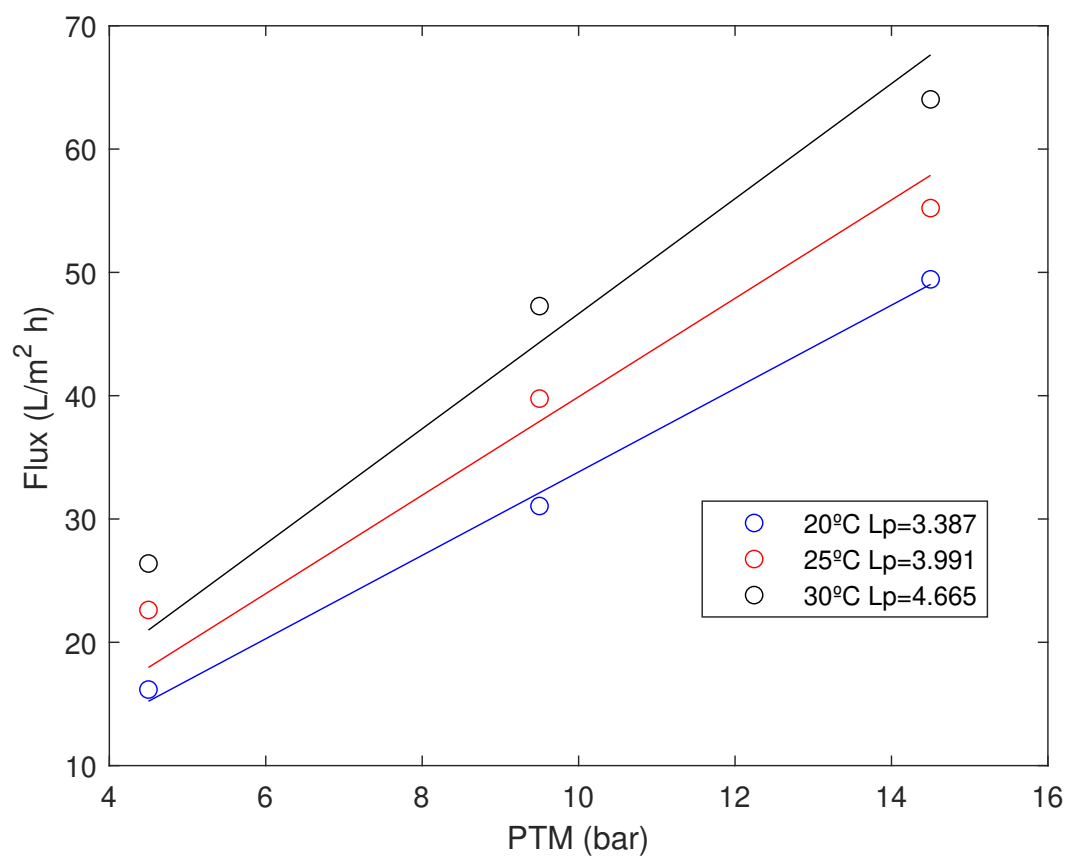


Figura 31: Permeabilidad hidráulica de la membrana NF245-3838/30-FF a diferentes temperaturas

5.2.3 Ajuste de la permeabilidad para la membrana NF270-2540

El estudio del coeficiente de permeabilidad para la membrana NF270-2540 se realizó de manera más exhaustiva, donde se estudió primeramente la variabilidad del coeficiente de permeabilidad a una velocidad mínima de flujo tangencial, correspondiente a un caudal de alimentación de 5.75 L/min para las 3 presiones transmembranales a las 3 diferentes temperaturas de estudio. El siguiente estudio que se realizó con esta membrana era con el cambio de caudales de alimentación, cambiando la frecuencia de la bomba hasta que se alcanzase las presiones transmembranales de estudio a las diferentes temperaturas planteadas. Para este caso corresponde un caudal de alimentación de 6.75 L/min para una PTM de 4.5 bar, un caudal de alimentación de 8.75 L/min para una PTM de 9.5 bar y finalmente un caudal de alimentación de 10.75 L/min para una PTM de 14.5 bar. De esta manera se plantea un total de 18 ensayos realizados con agua osmotizada para la membrana NF270-2540.

En la [Figura 32](#) se puede observar los ensayos realizados para la membrana de nanofiltración cambiando las presiones transmembranales y las temperaturas de operación para un caudal de alimentación al módulo de membranas fijo. Al igual que en el caso anterior el aumento de temperatura supone un aumento en la densidad de flujo de permeado independientemente de la presión, tal como se puede apreciar en los gráficos. Las secciones en los gráficos donde hay un periodo continuo de tiempo en el que no se registran datos, donde las curvas correspondientes a una PTM de 9.5 bar a 25 °C y una PTM de 14.5 bar a 20 °C son debidos a una saturación en la balanza, ya que se excedió el límite de pesada y se tubo que vaciar de manera más continuada el recipiente donde se situaba el colector de permeado.

Por otra parte, las pequeñas fluctuaciones de incremento de densidad de flujo de permeado que se observan, por ejemplo para una PTM de 4.5 bar a 30 °C en un tiempo aproximado de 3000 s son debidos a un incremento en la temperatura del depósito de alimentación, ya que era complicado controlar la temperatura.

En la [Figura 33](#) se pueden observar los coeficientes de permeabilidad para el caso planteado, donde su valor es ligeramente superior al estudiado por otros autores (Llenas et al., 2011), pese a ello el ajuste de los coeficientes se considera correcto, ya que el coeficiente de regresión lineal presenta valores cercanos a la unidad, tal como se observa en la [Tabla 6](#).

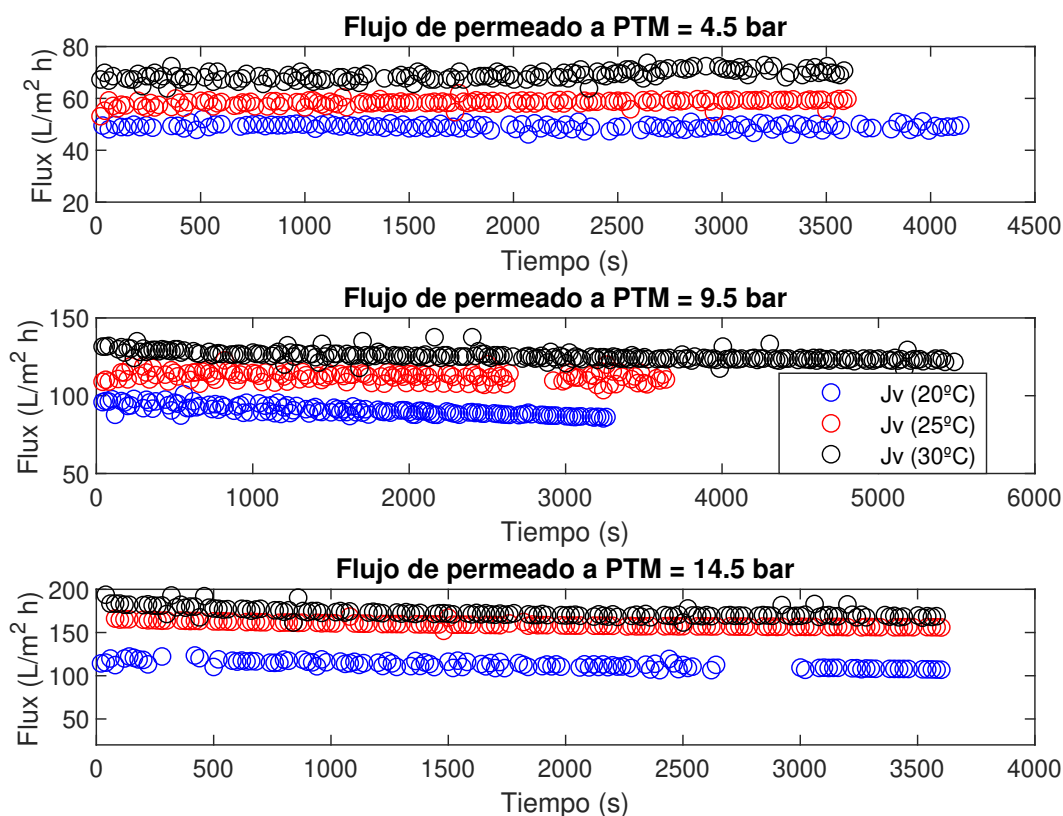


Figura 32: Ensayos con agua osmotizada para la membrana NF270-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30°C)

Tabla 6: Coeficiente de permeabilidad al agua (L_p) para la membrana NF270-2540

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Coefficiente de regresión (R^2)	L_p promedio (L/bar \cdot h \cdot m 2)	Error estándar
20	0.9840	8.154	0.734
25	0.9966	11.189	0.463
30	0.9931	12.329	0.724

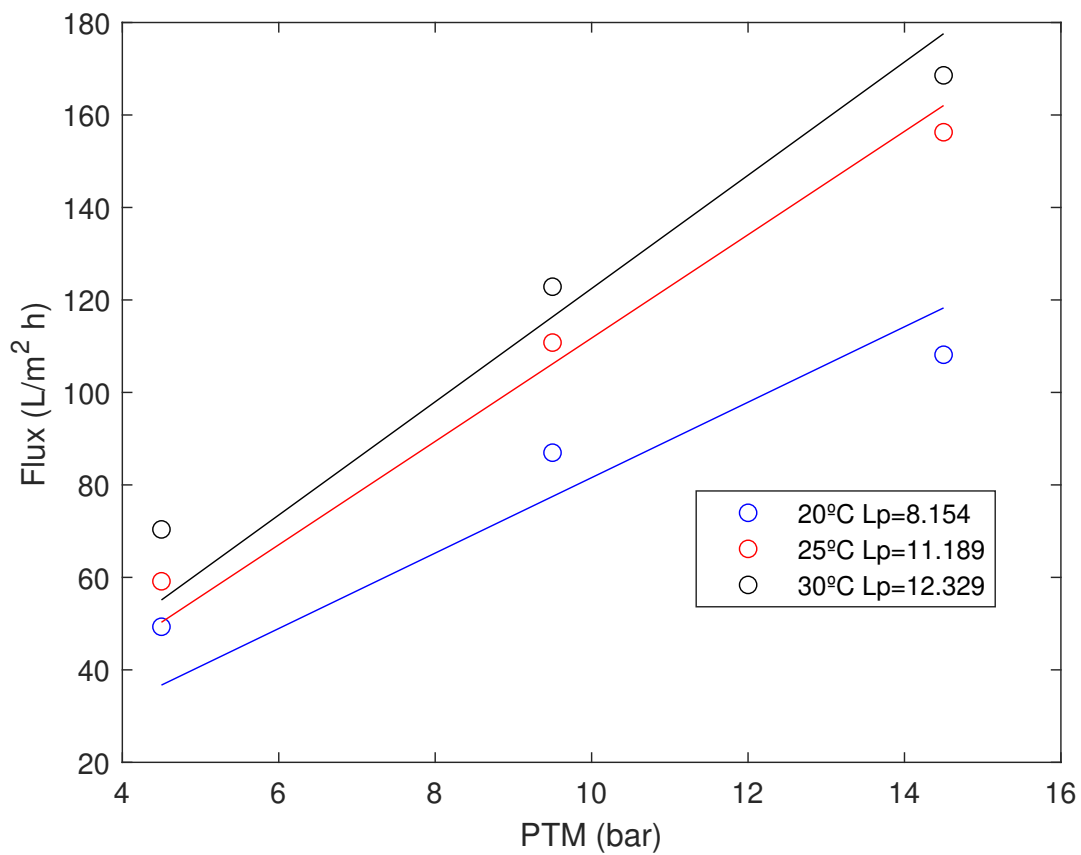


Figura 33: Permeabilidad hidráulica de la membrana NF270-2540. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30°C)

5.3 Determinación de las condiciones óptimas de operación y elección de la membrana con mejores prestaciones a la disolución de tirosol

En esta sección se pretende estudiar el comportamiento de las membranas a una disolución de tirosol con una concentración de 1 g/L, ya que se trata del compuesto fenólico de referencia y de esta manera se seleccionará una membrana para trabajar con los residuos de vinazas.

Para este caso se decidió trabajar para todos los ensayos en las diferentes condiciones operación con la membrana NF90-2540, ya que es la que menor tamaño de poro promedio tiene frente a las otras membranas y por tanto la que, en un principio, mayor rechazo a este compuesto ofrecerá. Estos ensayos se han realizado para las temperaturas de alimentación de 20, 25 y 30 °C para una PTM de 4.5, 9.5 y 14.5 bar. De esta manera se ha realizado un total de 9 ensayos para la membrana NF90-2540 con la disolución de tirosol.

A medida que transcurrían los ensayos se apreció que la concentración de la disolución alimento disminuía tras cada lavado de la planta. Este hecho se solucionó vaciando el equipo de filtración, ya que se ocupaba en este un volumen muerto tras cada lavado con agua de red y agua osmotizada, diluyendo la disolución de tirosol.

En la [Tabla 7](#) se presentan los rechazos obtenidos para cada uno de los ensayos anteriormente mencionados, calculados de acuerdo a la expresión (10) y el cálculo de las concentraciones se ha realizado de acuerdo al método descrito anteriormente empleando el reactivo de Folin-Ciocalteu, midiendo las muestras a analizar por triplicado para reducir errores de medida. En esta tabla se referencia como absorbancia del alimento (Abs_A) y absorbancia del permeado (Abs_P).

De entre todos los valores observados en la [Tabla 7](#) aquel que mejores prestaciones a ofrecido para el rechazo en la membrana es aquel a las condiciones de PTM 9.5 bar a un caudal de alimentación de 5.75 L/min y una temperatura de 20 °C, ofreciendo un valor de rechazo del 82.50 %. Una vez determinado el punto óptimo se comparan todas las otras membranas para estas mismas condiciones. El resultado de los ensayos se puede observar en la [Figura 34](#).

Como se puede apreciar en la evolución de densidades de flujo de permeado para la disolución de tirosol tratada, la que menor flujo de permeado ofrece es la membrana de ósmosis inversa de baja presión (ESPA-2540), seguida de las membranas de nanofiltración que incrementan el flujo de permeado a mayor tamaño promedio de poro, siendo la de menor flujo de permeado la NF90-2540 y la de mayor la NF270-2540. Para determinar que membrana se empleará para el resto de ensayos con los residuos de vinazas se tendrá en

Tabla 7: Rechazos al tirosol ofrecidos por la membrana NF90-2540 para las diferentes condiciones de operación

PTM(bar)	Temp. (°C)	J_v (L/h · m ²)	Abs_A	C_A (mg/L)	Abs_P	C_P (mg/L)	R(%)
4.5	20	9.81	0.798	556.43	0.215	150.15	73.02
	25	11.3	0.798	556.43	0.237	165.26	70.30
	30	13.1	0.840	585.72	0.342	238.70	59.25
9.5	20	14.4	0.827	576.42	0.145	100.87	82.50
	25	18.1	0.803	559.92	0.581	405.36	27.60
	30	18.6	0.840	585.72	0.255	178.04	69.60
14.5	20	28.1	0.795	554.34	0.352	245.68	55.68
	25	31.2	0.803	559.92	0.461	321.22	42.63
	30	32.6	0.795	554.34	0.295	205.47	62.94

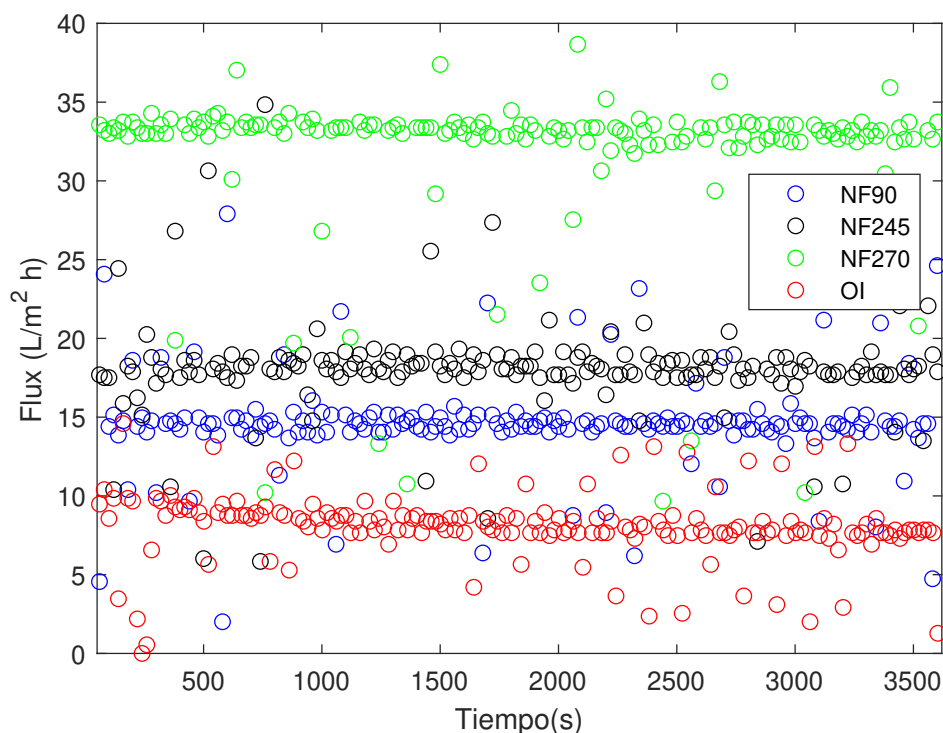


Figura 34: Comparación de la densidad de flujo de permeado para las 4 membranas de estudio en una disolución de tirosol. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20$ °C)

cuenta tanto la densidad de flujo de permeado como el rechazo al compuesto fenólico, ya que el objetivo es concentrar la corriente de rechazo. El resultado de los rechazos obtenidos para este caso comparativo se puede observar en la [Figura 35](#).

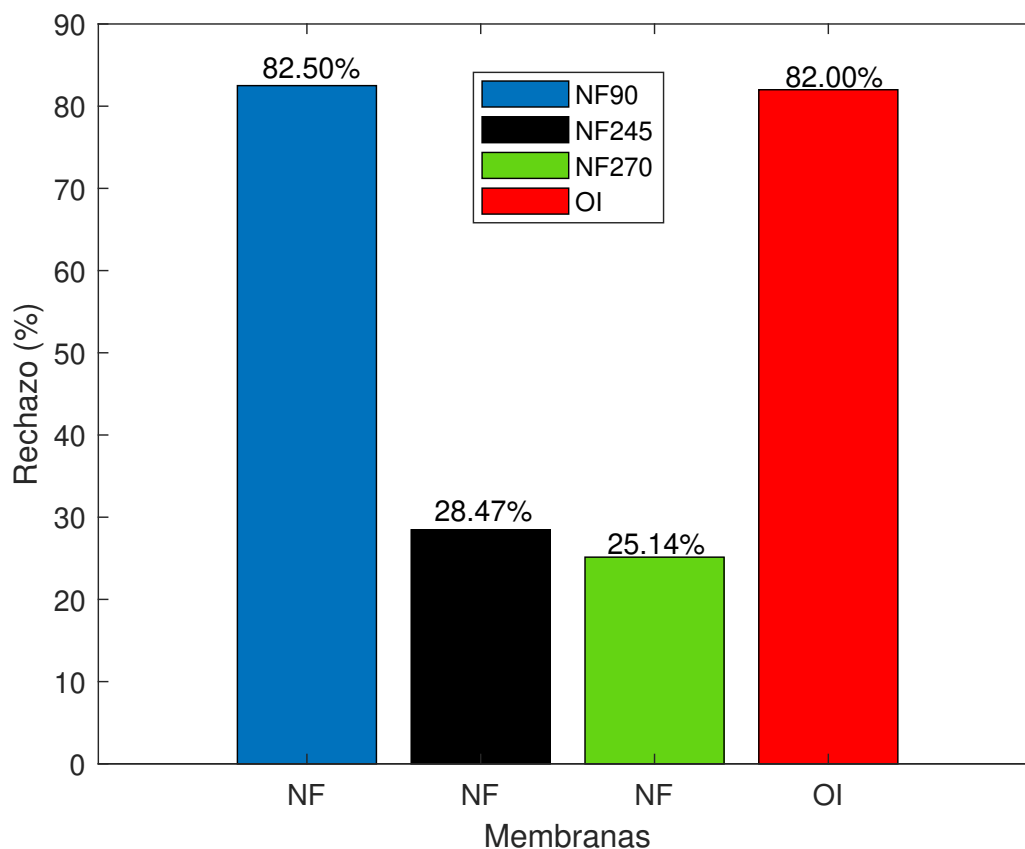


Figura 35: Comparación de los rechazos obtenidos para las 4 membranas de estudio en una disolución de tirosol. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.75$ L/min, PTM $\simeq 9.5$ bar, Temperatura del alimento $\simeq 20$ °C)

Como se puede apreciar, el mayor rechazo ofrecido por las membranas corresponde a la de menor tamaño de poro en las membranas de nanofiltración (NF90-2540) con un rechazo del 82.50% y a la membrana de ósmosis inversa de baja presión (ESPA-2540) con un rechazo del 82.00%. Las otras dos membranas de nanofiltración con mayor tamaño de poro presentan rechazos al tirosol mucho más bajos, por lo que se descarta su uso para el objetivo que se plantea en el trabajo.

Entre las membranas que mayor rechazo ofrecen la elección de cual usar entre ellas para los futuros ensayos corresponde a la membrana de nanofiltración NF90-2540, ya que la densidad de flujo de permeado es superior a la de ósmosis inversa de baja presión y los rechazos entre ambas membranas son similares.

5.4 Resultados obtenidos en la exposición de la membrana al residuo de vinazas

5.4.1 Comparación de las membranas de nanofiltración a la exposición de los residuos de vinazas

En esta sección se pretende estudiar el comportamiento de la membrana seleccionada como mejor opción ante la exposición real a un residuo de vinazas. Se expuso la membrana NF90-2540, seleccionada como mejor opción en la exposición a una disolución de tirosol, al residuo de vinazas descartando inmediatamente esta opción debido a que la densidad de flujo de permeado es prácticamente nulo y por tanto será mayor el consumo energético que el caldo concentrado de polifenoles que se obtendrá. Se probó también la membrana NF245-3838/30-FF y la membrana NF270-2540 llegando incluso a presiones transmembranales de 19.5 bar para observar si mejoraba significativamente las prestaciones de las membranas, aunque trabajando con las membranas de nanofiltración no es recomendable llegar a estas presiones, ya que el consumo de energía es muy significativo. Un ensayo comparativo de estas condiciones para las 3 membranas a diferentes presiones transmembranales se puede observar en la [Figura 36](#). Se aprecia claramente como la membrana NF90-2540 no es apta para su exposición a los residuos de vinazas trabajando a las condiciones óptimas determinadas anteriormente para la disolución de tirosol. Se comparó posteriormente la membrana NF245-3838/30-FF a las condiciones óptimas de operación y se observó que el flujo de permeado obtenido seguía siendo significativamente bajo, por lo que se decidió incrementar la presión hasta 19.5 bar. Por último se empleó la membrana NF270-2540 observando claramente como a la mínima presión ofrecía un flujo de permeado ligeramente superior a la membrana anteriormente usada. Comparando el resto de presiones para esta membrana se observa claramente que la membrana NF270-2540 ofrece mejores prestaciones que las otras membranas de nanofiltración empleadas.

En la [Figura 36](#) está representado también los valores de rechazo obtenidos para cada uno de los ensayos realizados sobre las membranas y se puede apreciar como la membrana NF90-2540 tiene un valor de rechazo a los polifenoles de 99.5% y disminuye este valor para las otras membranas. A pesar de tener valores de rechazo menores al membrana NF270-2540 estos siguen siendo valores elevados de rechazo estando entorno al 96% y una densidad de flujo de permeado mucho mayor, por lo que se decidió trabajar con la

membrana NF270-2540 para los ensayos con los residuos de vinazas.

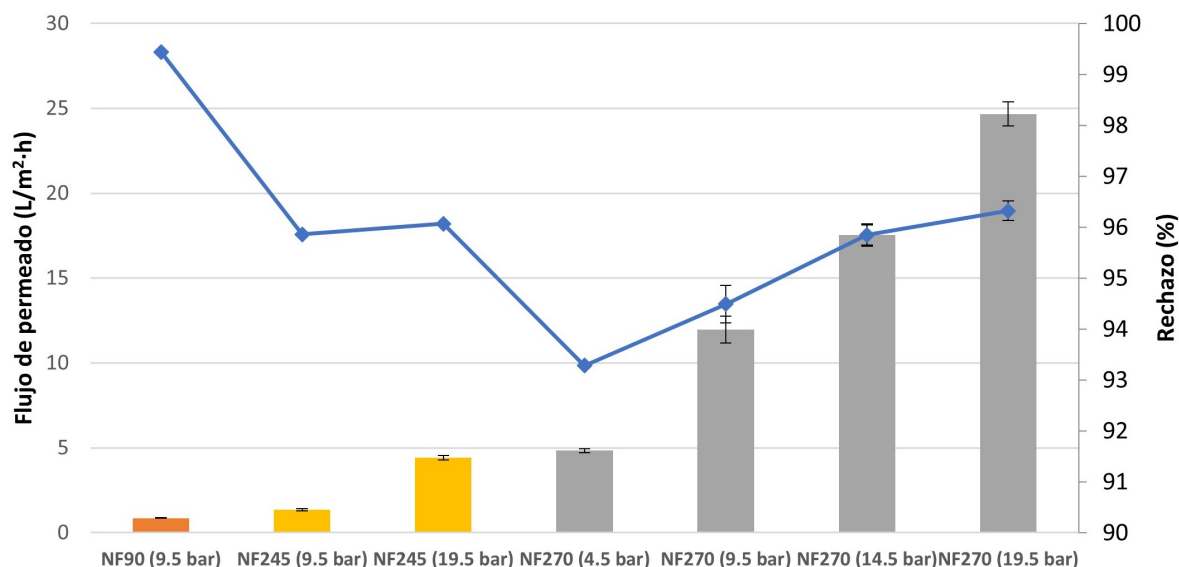


Figura 36: Comparación de las densidades de flujo de permeado para las membranas de nanofiltración a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar)

5.4.2 Ensayos realizados con la membrana NF270-2540 para los residuos de vinazas en diferentes condiciones de operación

Una vez determinada la nueva membrana que ofrece mejores prestaciones a los residuos de vinazas se procede a realizar los ensayos característicos que se han estado realizando a lo largo del trabajo. Para estos ensayos se procede a determinar el rechazo y la evolución temporal de la densidad de flujo de permeado a diferentes temperaturas de alimentación, diferentes presiones transmembranales, diferentes velocidades de flujo tangencial y por último se cambiará la concentración de los residuos cogiendo una muestra de 1.5 L de estos residuos y añadiendo un volumen de agua osmotizada de 1.5 L, realizando un total de 17 ensayos para estas condiciones.

Para el primer caso de estudio, donde se observa el comportamiento a diferentes velocidades de flujo tangencial, se decidió mantener la temperatura de alimentación constante e igual a un valor de 25 °C, cambiando las PTM en valores de $4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, esta última presión se considera la límite, ya que entraríamos en la región donde el coste económico de la energía consumida sería un factor a tener en cuenta.

Los primeros ensayos realizados donde no se cambia el caudal de alimentación se pueden observar en la [Figura 37](#), donde a mayor PTM aplicada la densidad de flujo de permeado es mayor. Para el caso de una PTM de 9.5 bar se observa un incremento repentino de la densidad entorno a un tiempo de 2100s debido a que la presión disminuyó por efecto de la válvula reguladora de presión y se rectificó este hecho. También se comprobó que la limpieza del sistema con un aclarado con agua de red y posterior limpieza con agua osmotizada a recirculación recuperaban las características de permeado de la membrana, por lo que no era necesario una limpieza con agentes químicos para estos primeros ensayos.

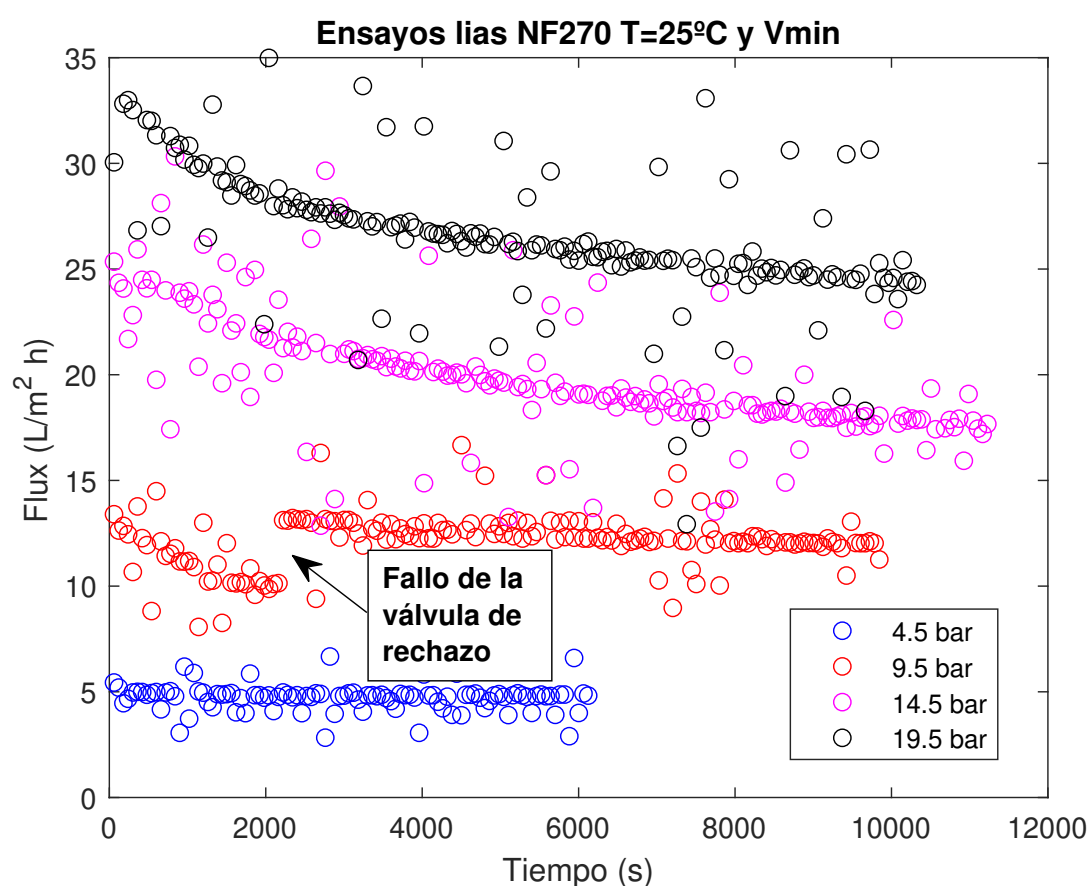


Figura 37: Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25$ °C)

En la [Figura 38](#) se puede apreciar el mismo estudio pero cambiando los caudales de alimentación al módulo de membranas donde se realizan los ensayos. En este caso resultó

complicado el control de la temperatura de alimentación y de ahí que se observen los ligeros incrementos de densidad de flujo de permeado a lo largo de los ensayos con la membrana.

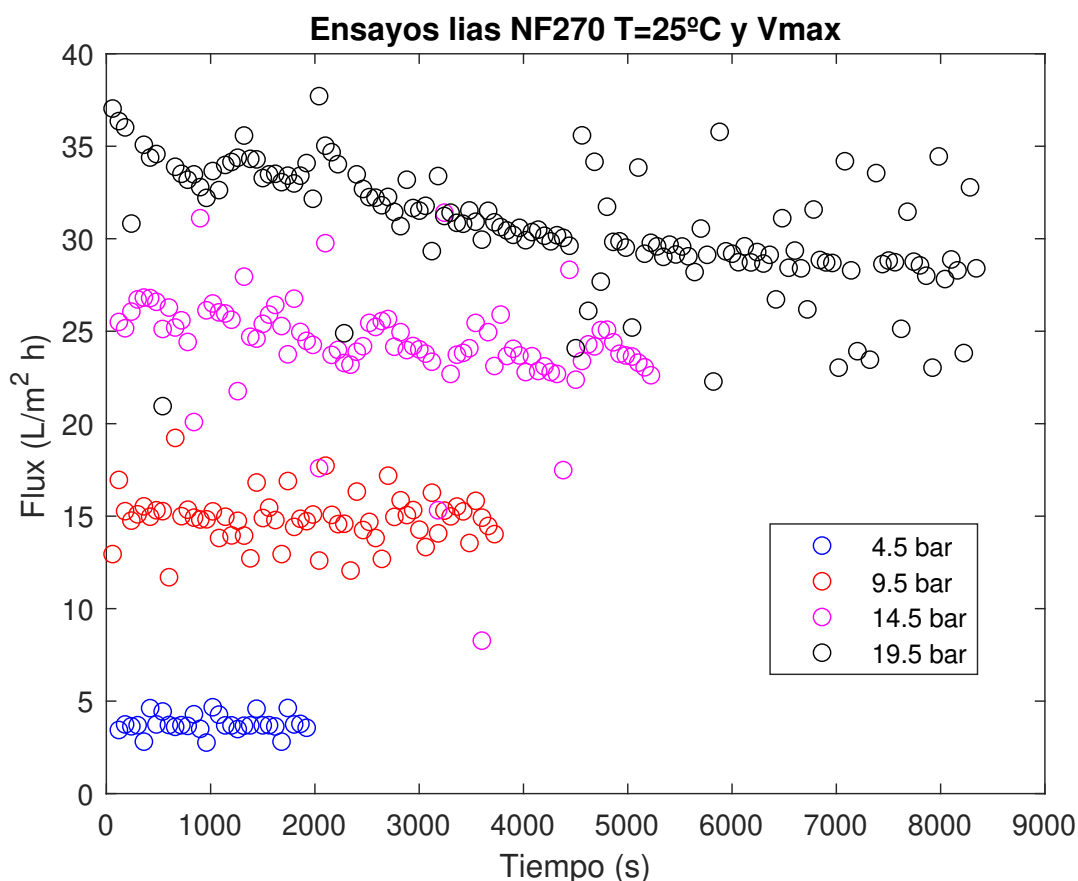


Figura 38: Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25, 6.75, 8.75$ y 10.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25^\circ\text{C}$)

Para observar mejor el comportamiento entre ambos ensayos se comparan las curvas de densidad de permeado a cada presión aplicada, el efecto que existe al cambiar la velocidad tangencial se puede apreciar en la [Figura 39](#), donde la densidad de flujo de permeado a velocidad mínima corresponde a un caudal de alimentación de 5.25 L/min y las densidades de flujo de permeado correspondientes al caudal máximo de alimentación a dicha presión son los correspondientes a cada presión transmembranal aplicada, tal como se puede apreciar en las gráficas presentadas. En la [Figura 39](#) se puede observar que el

hecho de incrementar la velocidad de flujo tangencial para una misma presión de trabajo, incrementa ligeramente la densidad de flujo de permeado.

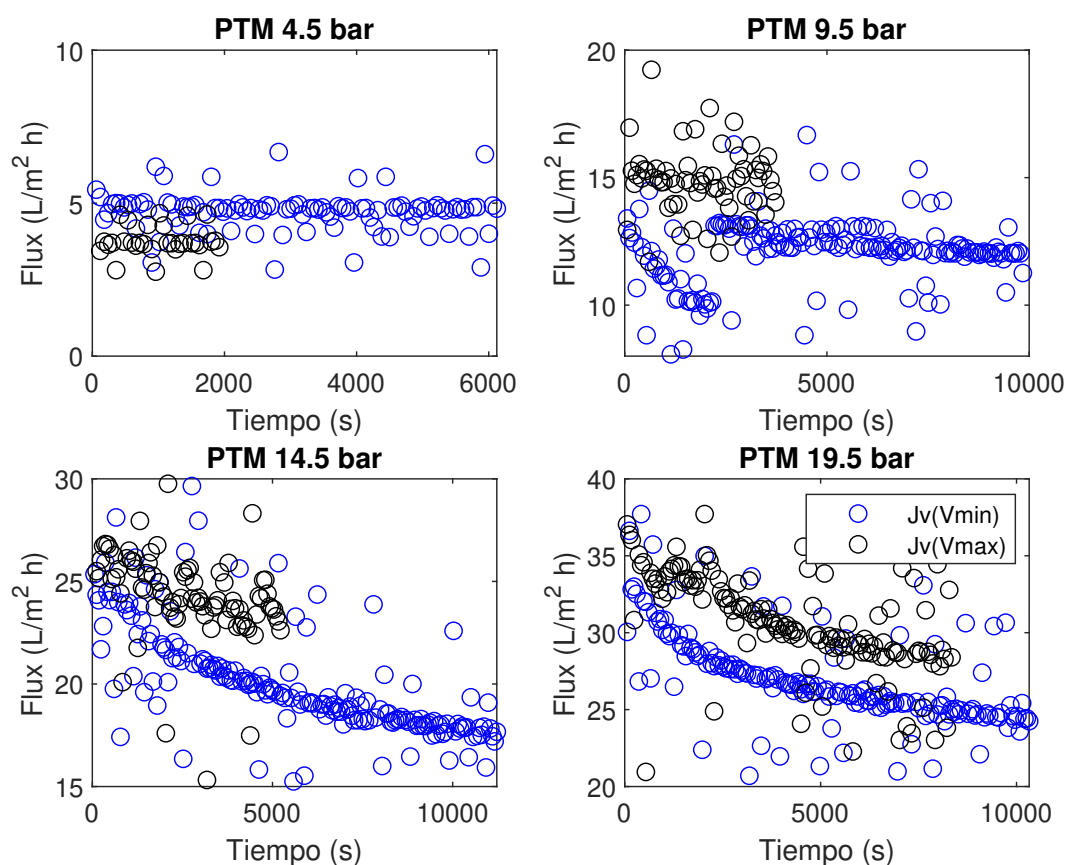


Figura 39: Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25, 6.75, 8.75$ y 10.75 L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5, 14.5$ y 19.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 25$ °C)

En la [Tabla 8](#) se puede observar el cálculo de los rechazos correspondientes a cada uno de los ensayos anteriormente realizados. Como se puede apreciar en los resultados, el rechazo ofrecido por la membrana es similar en todos los casos de estudio, por lo que la diferencia significativa reside en la diferencia de densidad de flujo de permeado.

A continuación, se realizan los ensayos para los residuos de vinazas iniciales (C1) y para los residuos con una concentración diluida (C2), como se ha mencionado con anterioridad, para el rango de temperaturas de 20 a 35 °C a un caudal mínimo de alimentación y

Tabla 8: Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 a las diferentes PTM y caudales de alimentación para una temperatura de alimentación de 25 °C

PTM (bar)	Q_A (L/min)	Abs_A	C_A (mg/L)	Abs_P	C_P (mg/L)	R(%)
4.5	5.25	0.432	3012.28	0.290	202.45	93.28
	6.75	0.432	3012.28	0.281	195.71	93.50
9.5	5.25	0.446	3107.57	0.246	171.30	94.49
	8.75	0.473	3295.84	0.206	143.41	95.65
14.5	5.25	0.501	3491.08	0.208	144.80	95.85
	10.75	0.473	3295.84	0.151	105.29	96.81
19.5	5.25	0.387	2696.17	0.142	99.25	96.32
	10.75	0.447	3119.19	0.138	95.99	96.92

las tres PTM de trabajo. Estos ensayos se realizan para obtener puntos experimentales que permitirán el ajuste del modelo matemático que se ha planteado en el trabajo para un posterior diseño de escala. El resultado para la solución C1 se puede observar en la [Figura 40](#) y para la solución C2 en la [Figura 41](#). Como se puede apreciar, el hecho de incrementar la temperatura de alimentación provoca un ligero incremento en el flujo de permeado obtenido para cada una de las presiones. En el caso de la solución C2 al haberla diluido con agua osmotizada provoca que se obtenga una densidad de flujo de permeado mayor debido a la reducción de la concentración de las especies, la viscosidad y densidad.

Los valores de rechazo ofrecidos por la membrana a la solución C1 se pueden observar en la [Tabla 9](#) y los valores de rechazo ofrecidos a la solución diluida C2 se pueden apreciar en la [Tabla 10](#). En ambos casos como se puede apreciar los valores de rechazo son similares y rondan valores entre el 91 al 95 %.

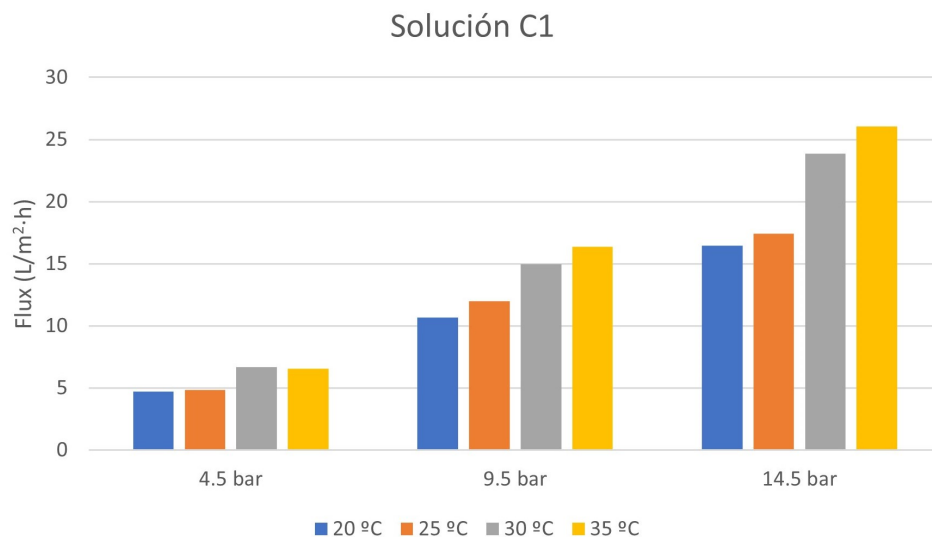


Figura 40: Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas para la solución C1. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar)

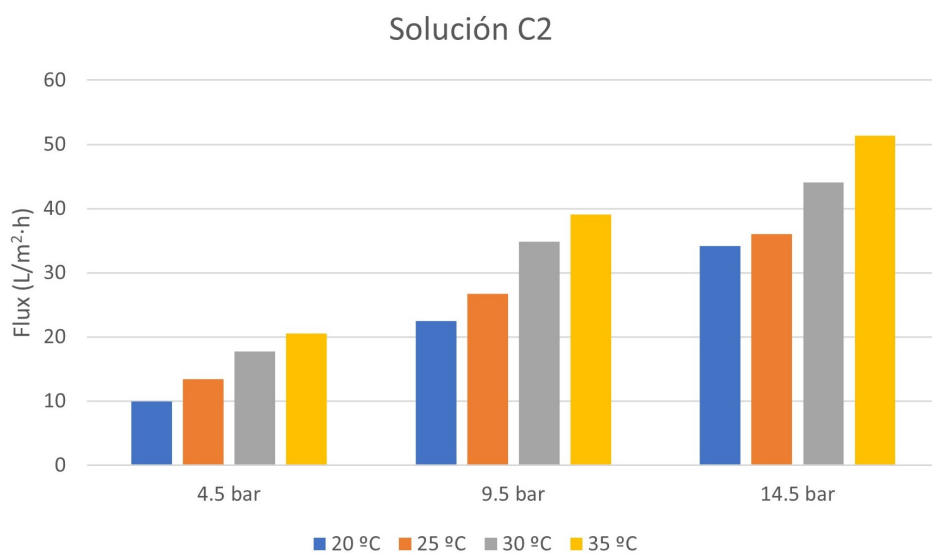


Figura 41: Comparación de las densidades de flujo de permeado para la membrana NF270-2540 a los residuos de vinazas para la solución C2. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar)

Tabla 9: Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 para las diferentes condiciones de operación a una concentración de vinazas C1

PTM (bar)	Temp. (°C)	Abs_A	C_A (mg/L)	Abs_P	C_P (mg/L)	R(%)
4.5	20	0.292	2036.54	0.139	97.155	95.23
	25	0.432	3012.28	0.290	202.445	93.28
	30	0.292	2036.54	0.220	153.403	92.47
	35	0.292	2036.54	0.232	161.538	92.07
9.5	20	0.292	2036.54	0.162	112.960	94.45
	25	0.446	3107.57	0.246	171.300	94.49
	30	0.292	2036.54	0.191	133.182	93.46
	35	0.292	2036.54	0.205	142.944	92.98
14.5	20	0.292	2036.54	0.124	86.231	95.77
	25	0.501	3491.08	0.208	144.803	95.85
	30	0.292	2036.54	0.171	119.468	94.13
	35	0.292	2036.54	0.169	117.609	94.23

Tabla 10: Cálculo de los rechazos ofrecidos por la membrana NF270-2540 para las diferentes condiciones de operación a una concentración de vinazas C2

PTM (bar)	Temp. (°C)	Abs_A	C_A (mg/L)	Abs_P	C_P (mg/L)	R(%)
4.5	20	0.108	753.07	0.094	65.54	91.30
	25	0.172	1197.01	0.121	84.60	92.93
	30	0.104	725.18	0.090	62.52	91.38
	35	0.09	606.64	0.06	40.91	93.26
9.5	20	0.108	753.07	0.087	60.90	91.91
	25	0.139	971.55	0.088	61.13	93.71
	30	0.103	715.88	0.058	40.68	94.32
	35	0.09	620.58	0.06	42.30	93.18
14.5	20	0.104	725.18	0.045	31.38	95.67
	25	0.123	855.34	0.084	58.34	93.18
	30	0.103	715.88	0.077	53.92	92.47
	35	0.09	620.58	0.05	36.72	94.08

5.4.3 Extracción de compuestos fenólicos presentes en los fangos de las vinazas

Como se ha descrito anteriormente en la sección de metodología experimental, el análisis cualitativo de los fangos mostró una cantidad de polifenoles muy superior al sobrenadante con el que se estaba trabajando, por lo que se decidió realizar extracciones con agua osmotizada para evitar el uso de disolventes orgánicos.

Para realizar estos ensayos se midió un volumen de fango (V_F) en probetas de 100 mL y se diluyó esta muestra hasta enrasar al volumen indicado con agua (V_A). Esta mezcla se agita enérgicamente y se vierte su contenido a un vaso de precipitados, el cual se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante un periodo aproximado de 90 min y posteriormente se cubre el vaso de precipitados con papel film y se deja en reposo durante 2 días para que todos los sólidos en suspensión caigan decantados y se pueda analizar el sobrenadante, que resultará ser una mezcla de agua con compuestos fenólicos. Estas mezclas se almacenan estos 2 días en nevera a 5 °C para su conservación. Por último por el método descrito para medir la concentración de polifenoles se obtiene la concentración en las muestras y con el volumen de agua que fue añadido se obtiene la masa de polifenoles presentes en cada una de las mezclas.

Para estos ensayos se realizó un barrido de mezclas en incrementos de 25 mL hasta 75 mL, diluyendo el resto con agua. Por otra parte la mezcla que resultase más efectiva para la extracción de los polifenoles se realizó una nueva mezcla entorno a esta de 10 mL para observar si mejoraba la extracción o no afectaba demasiado a esta. Los resultados se pueden observar en la [Tabla 11](#), como la absorbancia que presentaban estas muestras superaba la unidad se diluyeron al 10 %.

Tabla 11: Masa de polifenoles extraída con agua osmotizada de los residuos de las vinazas

V_F (mL)	V_A (mL)	Abs	C (mg/L)	Masa polifenoles (mg)
25	75	0.077	539.235	40.44
50	50	0.135	941.337	47.07
75	25	0.235	1640.947	41.02
60	40	0.122	848.365	40.72
40	60	0.112	783.285	47.00

Con los resultados obtenidos de las extracciones se puede apreciar que la mezcla de 50 mL de agua y fango es capaz de extraer la mayor masa de polifenoles de los fangos. La mezcla que ofrece el segundo mejor resultado es con una mezcla de 40 mL de fango y 60 mL de agua, por lo que incluso así merece la pena la menor mezcla de agua posible que produzca

la mayor extracción, ya que la idea en trabajos futuros sería concentrar esta mezcla con las membranas y obtener una mayor cantidad de polifenoles.

En trabajos futuros o ideas de extracción para aprovechar estos fangos sería la posible implementación de un sistema donde se aproveche el agua del permeado con la que se ha estado trabajando que permita extraer los polifenoles del fango, ya que las membranas ofrecen un alto rechazo a los polifenoles y por tanto la cantidad de polifenoles en la corriente de permeado es baja. Aprovechando de esta manera completamente los residuos con los que se trabaja y utilizando la menor cantidad de agua posible.

5.4.4 Estudio de la reducción de permeabilidad de la membrana tras la exposición a los residuos de vinazas

Tras la realización de todos los ensayos realizados con las soluciones de vinazas C1 y C2 sobre la membrana NF270-2540 y las limpiezas pertinentes se decidió comprobar la permeabilidad al agua osmotizada para observar si ha sufrido un ensuciamiento severo en la estructura de la membrana. Estos ensayos se realizaron de manera idéntica a los realizados con anterioridad para la membrana previa a su exposición con los residuos. Los resultados de los ensayos se pueden observar en la [Figura 42](#). Para observar mejor la reducción de la permeabilidad en la membrana se comparan los resultados de la [Figura 42](#) con los de la [Figura 33](#) en la [Tabla 12](#). Como se puede observar la membrana sufrió un ensuciamiento severo, por lo que se decidió realizar una limpieza química para observar si se recuperaba la permeabilidad inicial de la membrana, dando un resultado negativo determinando que la membrana ha reducido permanentemente su permeabilidad hasta los valores ya mostrados.

Tabla 12: Comparación de la permeabilidad al agua osmotizada para la membrana NF270-2540 antes y después de ser expuesta a los residuos de vinazas

Temp. (°C)	L_p Limpia (L/bar · h · m ²)	L_p Sucia (L/bar · h · m ²)
20	8.15	2.87
25	11.19	3.37
30	12.33	4.09

Para comprobar el grado de ensuciamiento de la membrana se determinó el ángulo de contacto al agua destilada para los 3 casos de estudio, pudiendo determinar de esta manera el grado de hidrofiliicidad al agua osmotizada. Los resultados se pueden observar en la [Tabla 13](#), donde se observa que la limpieza química realizada a la membrana no ha mejorado su grado de afinidad por el agua osmotizada dando a entender que la membrana ha sufrido un ensuciamiento irreversible.

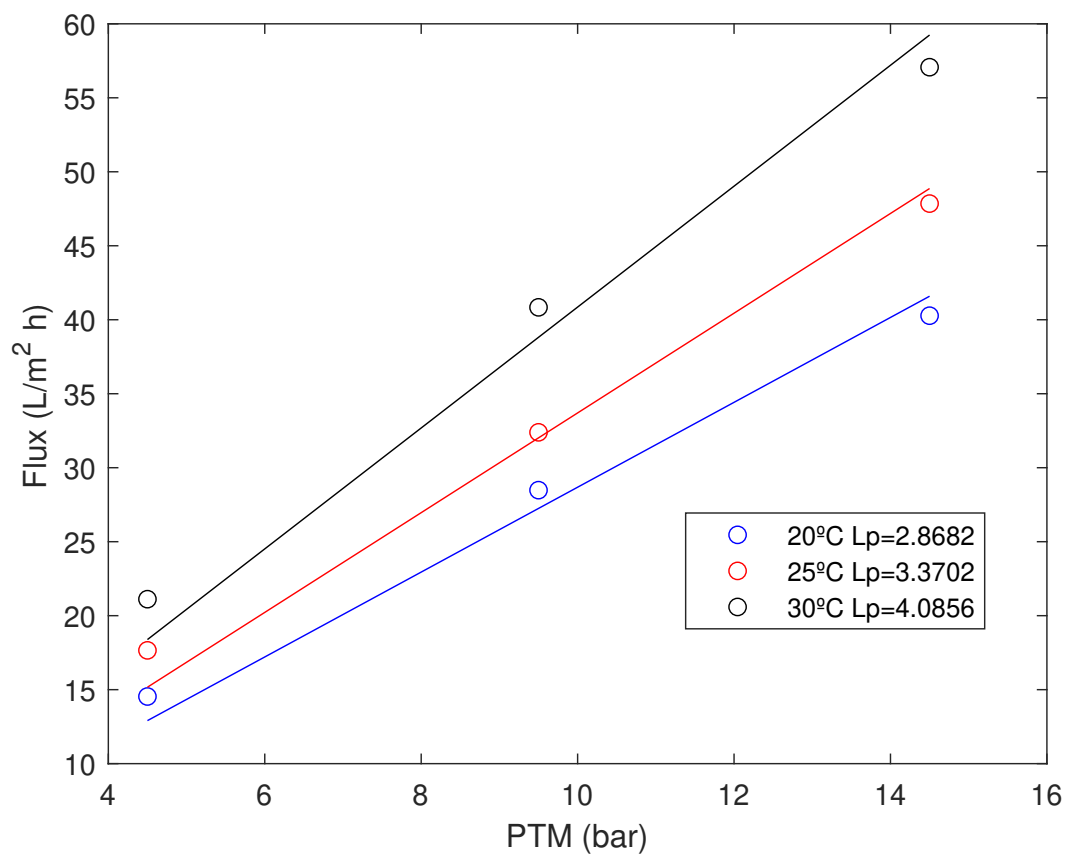


Figura 42: Reducción de la permeabilidad para la membrana NF270-2540 a diferentes temperaturas de estudio. (Condiciones de operación: $Q_A \simeq 5.25$ L/min, PTM $\simeq 4.5, 9.5$ y 14.5 bar, Temperatura del alimento $\simeq 20, 25$ y 30 °C)

Tabla 13: Determinación del ángulo de contacto para la membrana NF270-2540

Estado de la membrana	Ángulo de contacto (°)
Membrana Nueva	19.3
Limpieza con agua	43.5
Limpieza química	41.8

Para comprobar el grado de ensuciamiento (FI) se calculó este a partir de la ecuación (17).

$$FI(\%) = 1 - \frac{J_{v0}}{J_{vf}} \cdot 100 \quad (17)$$

donde J_{v0} es el valor de flujo de permeado cuando la membrana está limpia y J_{vf} es el valor de flujo de permeado posterior a la limpieza química obtenidos en los ensayos de la permeabilidad al agua osmotizada.

Los resultados se pueden observar en la [Tabla 14](#). El grado de ensuciamiento no se ve claramente afectado por cambios en la presión o la temperatura. Sin embargo, un ligero incremento de la presión disminuye el grado de ensuciamiento. Este fenómeno podría deberse al incremento en el caudal de permeado cuando aumenta la PTM, podría incrementar la turbulencia y por tanto un incremento en el flujo de permeado, disminuyendo de esta manera el grado de ensuciamiento.

Tabla 14: Cálculo del grado de ensuciamiento para la membrana NF270-2540 a las diferentes temperaturas de alimentación

TMP (bar)	FI (%) 20 °C	FI (%) 25 °C	FI (%) 30 °C
4.5	70.39	70.15	70.08
9.5	67.25	70.88	66.81
14.5	62.76	69.38	66.47

Observando los índices de ensuciamiento sobre la capa activa de la membrana se puede determinar que es necesaria una limpieza química más agresiva para recuperar en la medida de lo posible la permeabilidad de la membrana.

6 Ajuste del modelo matemático

En esta sección se pretende realizar un ajuste del modelo matemático basado en las ecuaciones simplificadas de Spiegler-Kedem (SKM), donde se relaciona el transporte de solvente y soluto mediante la expresión (18) y la ecuación (19) respectivamente.

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (18)$$

$$J_s = P_s \cdot (C_m - C_p) + (1 + \sigma) \cdot C_m \cdot J_v \quad (19)$$

Combinando estas dos expresiones y teniendo en cuenta la polarización por concentración se llega a la ecuación (20) (Chen y Qin, 2019).

$$J_v = L_p \cdot \left[\Delta P - \sigma \cdot R \cdot T \cdot (C_f - C_p) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right] \quad (20)$$

Donde k es el coeficiente de transferencia de materia expresado en $L/m^2 \cdot h$. El parámetro de permeabilidad se ha observado a lo largo del trabajo que depende de la temperatura por tanto se ha decidido realizar un ajuste de tipo Arrhenius según la expresión (21).

$$L_p = L_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (21)$$

Donde el parámetro ΔH es la entalpía de activación expresado en J/mol y el parámetro de T_0 es la temperatura de referencia expresada en K. Para el ajuste del modelo matemático a los datos experimentales en los que se involucran las soluciones de residuos de vinazas se combinan finalmente las ecuaciones (20) y (21), llegando a la expresión final (22).

$$J_v = L_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \left[\Delta P - \sigma \cdot R \cdot T \cdot (C_f - C_p) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \right] \quad (22)$$

Con los datos experimentales obtenidos a lo largo del trabajo se ajustarán estas expresiones matemáticas.

6.1 Ajuste de la permeabilidad

Como se ha mencionado anteriormente, se ajustarán los datos experimentales obtenidos a partir de los ensayos realizados con agua osmotizada sobre la membrana NF270-2540 mediante la ecuación (21). Para ello se plantearán las 2 situaciones de estudio, donde la membrana se encuentra en un estado limpio y posteriormente tras ser expuesta a los residuos de vinazas C1 y C2.

Para este caso los parámetros de ajuste que se obtendrán de la ecuación (21) serán L_{p0} y el coeficiente de $\Delta H/R$. Este ajuste se realizará mediante Matlab (2021a) estableciendo como límites de ajuste para L_{p0} de 0 a $15 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$, ya que el valor de permeabilidad no puede ser negativo y la permeabilidad máxima estimada a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ fue de $12.33 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$. Para el caso de los límites de ajuste a establecer para el coeficiente $\Delta H/R$ no se conocen valores de referencia, por lo que se decidió establecer los límites de 0 a $\infty \text{ K}$.

Los resultados del ajuste pueden observarse en la [Tabla 15](#). Para observar la bondad del ajuste se representa una pendiente de recta unidad donde se observan los datos experimentales frente a los teóricos obtenidos. A medida que los puntos se sitúen sobre la recta la bondad del ajuste se considerará más efectiva. Esta representación puede observarse en la [Figura 43](#).

Tabla 15: Ajuste de los parámetros para los datos experimentales antes y después de la exposición de la membrana a los residuos de vinazas

Parámetro de ajuste	Antes de los residuos	Después de los residuos
L_{p0} ($\text{L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$)	8.6 ± 1.4	2.8 ± 0.2
$\Delta H/R$ (K)	3428 ± 2011	3181 ± 1029

Como se puede ver la bondad del ajuste en ambos casos es buena. El valor del factor preexponencial (L_{p0}) se ve claramente afectado por el ensuciamiento irreversible provocado en la estructura de la membrana, por otra parte el coeficiente de $\Delta H/R$ no sufre un cambio significativo a pesar de que sus límites de confianza son muy amplios.

6.2 Ajuste del modelo completo

Para este caso de estudio se procederá a ajustar los datos experimentales a la ecuación (22), tanto para la solución de vinazas C1 como para la solución diluida C2.

De manera similar al ajuste de la permeabilidad en el punto anterior se ajustarán los parámetros de L_{p0} , el coeficiente $\Delta H/R$ y el coeficiente de transferencia de materia k .

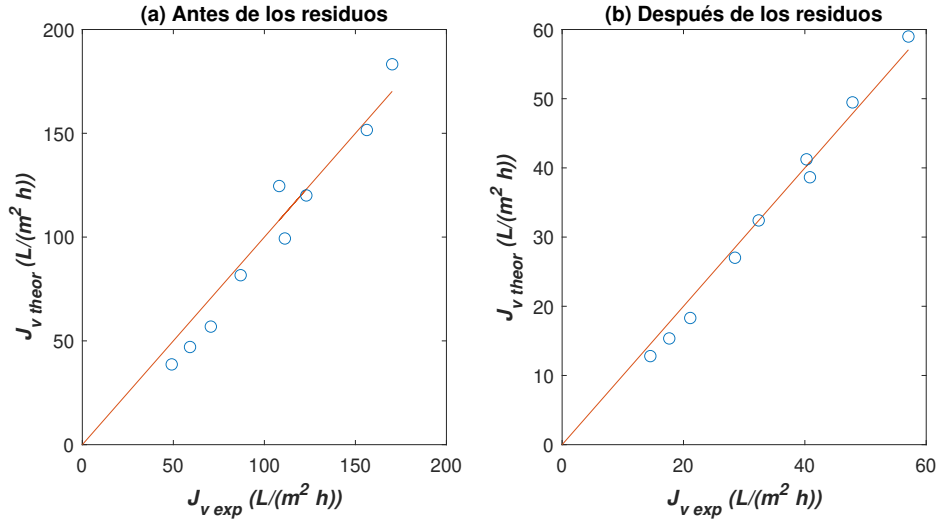


Figura 43: Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la [Tabla 15](#).

Los límites de ajuste se mantienen para los dos primeros parámetros y para el coeficiente de transferencia de materia se establecen los límites de ajuste de 0.1 a ∞ $L/h \cdot m^2$. Los valores de ajuste obtenidos pueden observarse en la [Tabla 16](#). La bondad del ajuste puede observarse en la [Figura 44](#).

Tabla 16: Ajuste de los parámetros para los datos experimentales para la solución de residuos C1 y C2

Parámetro de ajuste	Solución C1	Solución C2
L_{p0} ($L/h \cdot m^2 \cdot \text{bar}$)	1.2 ± 0.1	2.5 ± 0.2
$\Delta H/R$ (K)	3056 ± 634	4529 ± 853
k ($L/h \cdot m^2$)	19.2 ± 20.5	13.0 ± 1.3
k_l (m/s) $\cdot 10^{-6}$	5.33 ± 5.69	3.61 ± 0.36

Como puede observarse en los resultados del ajuste obtenidos el valor de L_{p0} dista de los ajustados para la permeabilidad por separado en la expresión (21) excepto para el valor obtenido de 2.5 $L/h \cdot m^2 \cdot \text{bar}$. Los valores del coeficiente de $\Delta H/R$ siguen cambiando ampliamente pero sin tener un peso importante en el ajuste y por último los valores del coeficiente de transferencia de materia en la solución C2 presenta unos buenos límites de confianza a diferencia del ajuste para C1 que no es nada concluyente.

Viendo los resultados de ajuste obtenidos se ha decidido realizar un ajuste del coeficiente

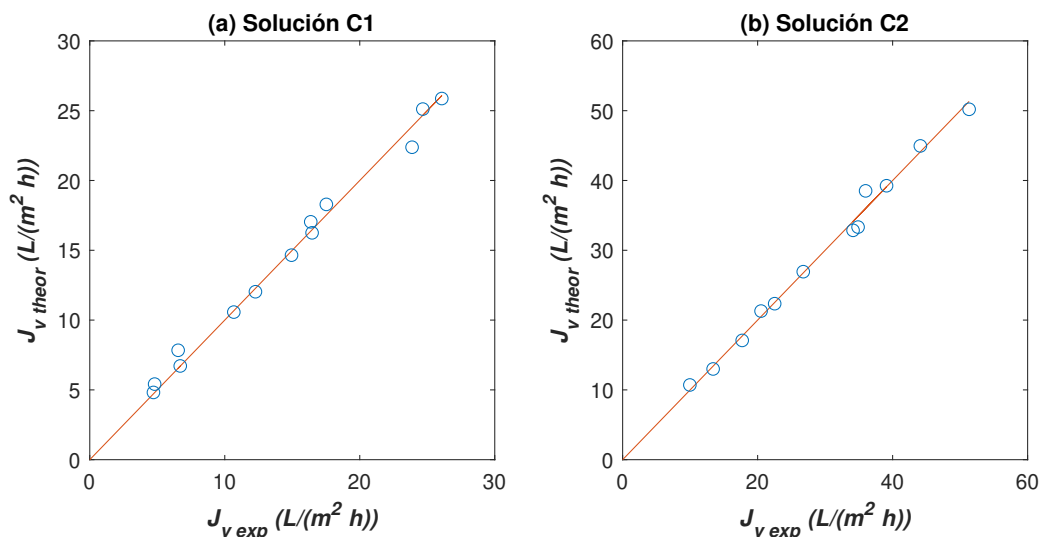


Figura 44: Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la [Tabla 16](#).

de transferencia de materia manteniendo los valores de L_{p0} y de $\Delta H/R$ de la [Tabla 15](#) correspondiente a la membrana tras ser expuesta a los residuos de vinazas. El resultado del ajuste puede observarse en la [Tabla 17](#) y la bondad del ajuste puede observarse en la [Figura 45](#).

Tabla 17: Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C1 y C2 asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$

Parámetro de ajuste	Solución C1	Solución C2
$k \text{ (L/h} \cdot \text{m}^2)$	6.2 ± 1.1	13.3 ± 1.2
$k_l \text{ (m/s)} \cdot 10^{-6}$	1.72 ± 0.31	3.69 ± 0.33

Como puede observarse los límites de confianza han mejorado para la solución C1, aunque el ajuste como puede observarse en la [Figura 45](#) no es correcto. A continuación se ajustará únicamente los datos de la solución C1 asumiendo únicamente el valor de $\frac{\Delta H}{R} = 3181\text{K}$. Los resultados del ajuste pueden observarse en la [Tabla 18](#) y la bondad del ajuste en la [Figura 46](#).

Como se puede apreciar el ajuste de los datos experimentales para este caso presenta un mejor ajuste que el mostrado en la [Figura 45](#). Por contrapartida el límite de confianza para el coeficiente de transferencia de materia es muy amplio como ha ocurrido anteriormente. Se puede concluir con esto que el valor más sensible de ajuste es el ofrecido por el

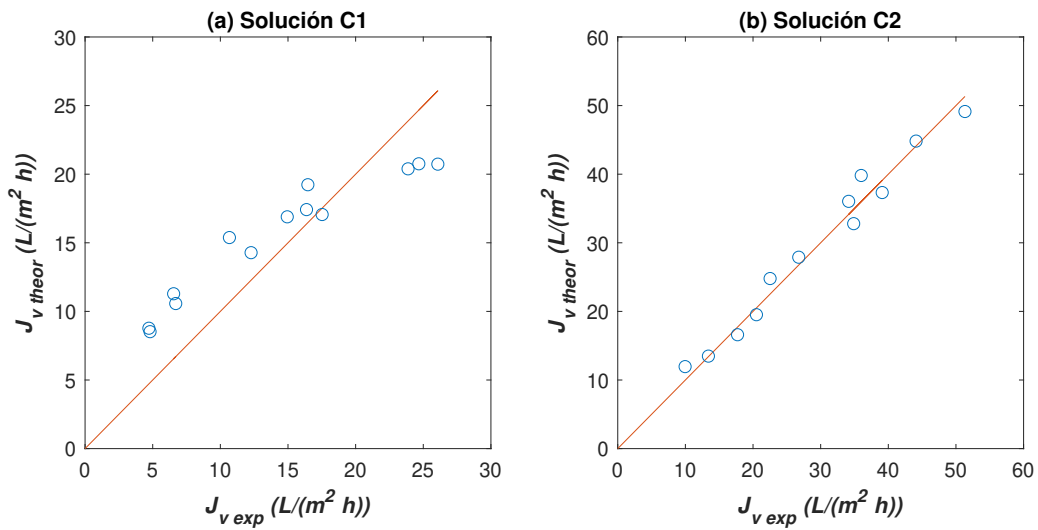


Figura 45: Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la [Tabla 17](#) asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$.

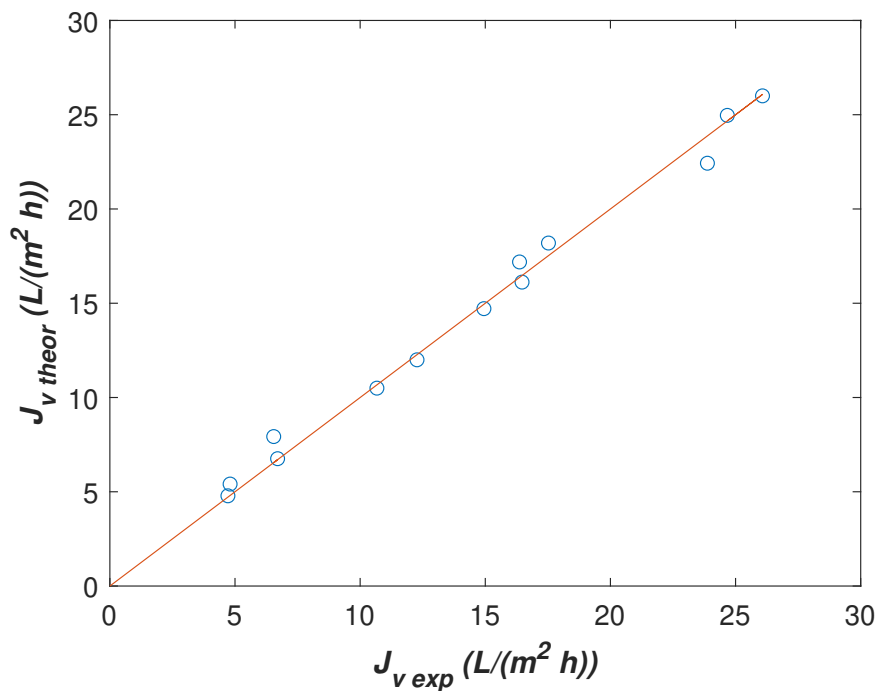


Figura 46: Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la [Tabla 18](#) asumiendo $\Delta H/R = 3181\text{K}$

parámetro de L_{p0} , que al reducir el número de parámetros de ajuste presenta unos mejores límites de confianza tal como se ha visto en la [Tabla 17](#). También se puede concluir que el coeficiente de $\Delta H/R$ tiene poca influencia en los ajustes de los datos experimentales, teniendo un mayor peso el resto de parámetros.

Tabla 18: Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C1, $\Delta H/R = 3181K$

Parámetro de ajuste	Solución C1
L_{p0} (L/h · m ² · bar)	1.2 ± 0.1
k (L/h · m ²)	17.9 ± 13.6
k_l (m/s) · 10 ⁻⁶	4.97 ± 3.78

Al no obtener un ajuste claro del coeficiente de transferencia de materia para la solución C1, ya que los límites de confianza son muy amplios y no se puede concluir que esta se vea afectada por la temperatura se procederá a ajustar la solución C2 para cada temperatura por separado. El resultado de este ajuste puede observarse en la [Tabla 19](#) y la bondad del ajuste en la [Figura 47](#).

Tabla 19: Ajuste de los parámetros a los datos experimentales para la solución de residuos C2 asumiendo $L_{p0} = 2.8$ L/h · m² · bar y $\Delta H/R = 3181K$

Parámetro de ajuste	$T = 20^\circ C$	$T = 25^\circ C$	$T = 30^\circ C$	$T = 35^\circ C$
k (L/h · m ²)	10.8 ± 5.1	11.0 ± 0.9	13.5 ± 4.0	14.5 ± 1.4
k_l (m/s) · 10 ⁻⁶	3.00 ± 1.42	3.06 ± 0.25	3.75 ± 1.11	4.03 ± 0.39

Como se puede apreciar en los resultados se puede llegar a apreciar un ligero incremento del coeficiente de transferencia de materia con la temperatura, aunque desde un punto de vista práctico el valor de $k = 13.3 \pm 1.2$ L/h · m² ajustado con anterioridad muestra la casuística del ajuste realizado para cada temperatura.

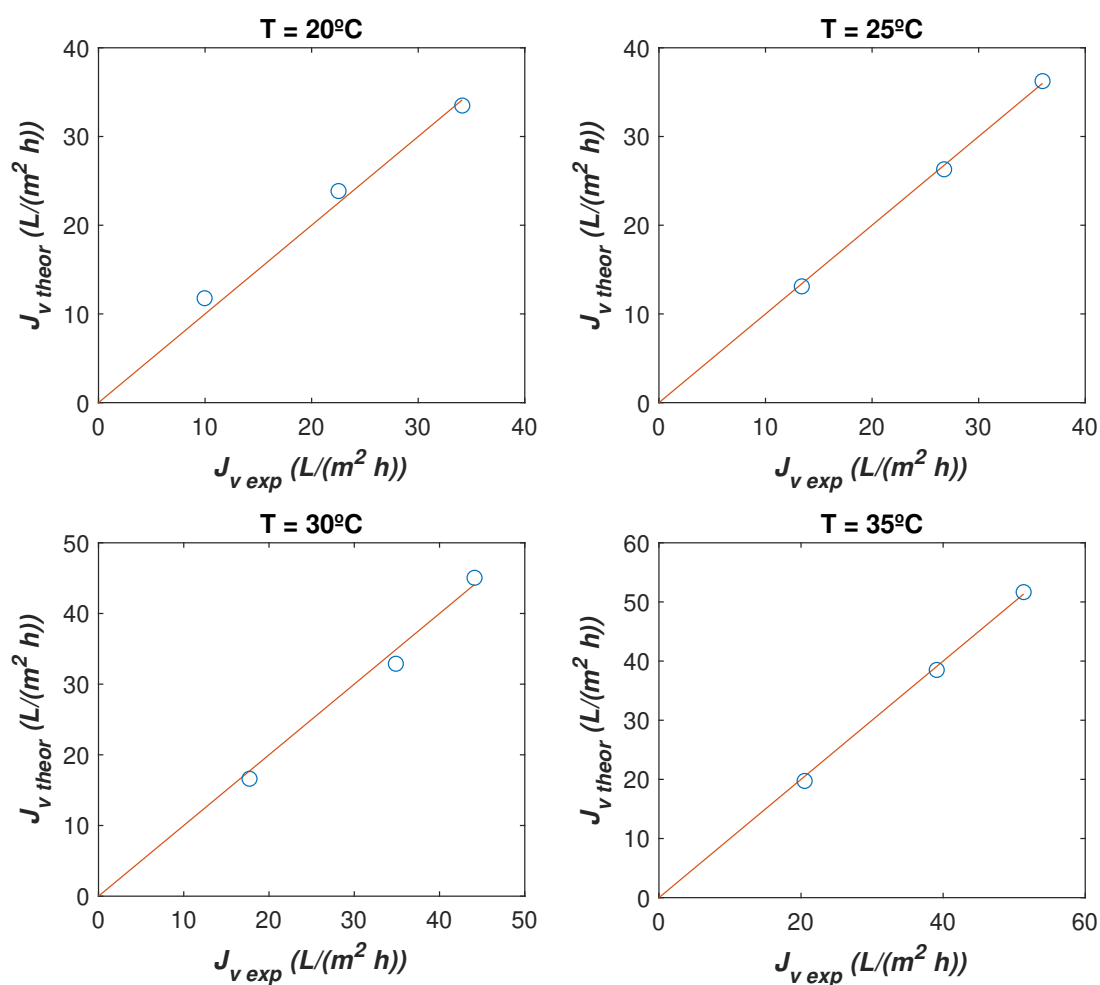


Figura 47: Datos teóricos vs. datos experimentales utilizando como parámetros de ajuste los de la [Tabla 19](#) asumiendo $L_{p0} = 2.8 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ y $\Delta H/R = 3181\text{K}$.

7 Estudio económico

Tras el trabajo en la selección de membranas, la caracterización de la membrana NF270 y el ajuste del modelo matemático empleado se plantea como objetivo un escalado a nivel industrial para aprovechar estos residuos en una industria vinícola y generar de esta manera un beneficio de lo que se consideraría como un residuo.

Para realizar el escalado de la planta de membranas para el tratamiento de los residuos de polifenoles se ha decidido partir de tratar un caudal de alimento a la planta de $500 \text{ m}^3/\text{d}$. Observando los datos obtenidos de los ensayos experimentales con los residuos de vinazas y la membrana seleccionada se ha decidido tomar como criterio de diseño la concentración máxima que admite el tirosol antes de su precipitación. La precipitación de este compuesto se produce a una concentración de 25 g/L , por lo que al llegar a una concentración de 22 g/L es suficiente como límite de diseño. De esta manera con un proceso posterior, por ejemplo evaporación, se llega a la concentración de cristalización del tirosol para obtener este compuesto de interés.

Para realizar este escalado se empleará el programa de Matlab. En este programa se implementan los datos de los que se tiene disponibilidad y que sean relevantes para el diseño de la instalación así como la implementación de las funciones que permiten el cálculo del área de membrana necesaria para las condiciones de diseño prefijadas que se han mencionado con anterioridad.

7.1 Resultados del escalado obtenidos mediante Matlab

Para realizar el escalado de la planta mediante Matlab se ha partido de los datos supuestos de partida, en este caso un caudal alimento de $500 \text{ m}^3/\text{d}$ y se tendrá en cuenta el límite de diseño de una concentración máxima de tirosol en la corriente de rechazo de 22 g/L .

Para realizar el análisis de diseño se ha decidido estudiar un elemento de membrana. Para ello este se ha fraccionado en "n" segmentos y se observa a lo largo de un elemento la evolución del flujo de permeado y el flujo de rechazo, donde el alimento al siguiente segmento es el rechazo del primero y el flujo de permeado a través de cada segmento poseerá un caudal y concentración diferentes. Una vez analizado un elemento completo de membrana se considerará el alimento al segundo elemento de membrana como el rechazo del primero. De esta manera se podrá observar la evolución del sistema a lo largo de un tubo de presión que suele contener hasta 6 elementos de membrana.

En el caso de que el diseño en una única etapa no sea suficiente se suele emplear una configuración piramidal donde el número de tubos de presión en la siguiente etapa es la

mitad de tubos de la etapa anterior. Esta configuración se realiza de esta manera para asegurar el caudal mínimo necesario de alimento a los elementos de membranas, donde normalmente el rechazo de 2 tubos de la etapa anterior alimentan a un tubo de la etapa siguiente.

En el diseño de estas instalaciones se suelen emplear módulos de 4 u 8 pulgadas. Consultando la hoja de especificaciones técnicas de la membrana NF270 solo hay un módulo disponible de 4 pulgadas con un área activa de 7.6 m^2 de arrollamiento en espiral, por lo que se emplearán estos módulos en el diseño.

Por otra parte se pretenderá obtener una conversión global en el sistema del 65 %, de esta manera el caudal de rechazo se reducirá bastante obteniendo de esta manera una corriente concentrada en polifenoles. El caudal de permeado puede ser aprovechado para la limpieza de la planta de membranas y para preparar la disolución química con sosa para eliminar materia orgánica en las membranas. En la función de Matlab para el cálculo del rechazo y el cálculo del flujo de permeado obtenido se ha tenido en cuenta el deterioro de la calidad del permeado y disminución del flujo para una edad de la membrana de 2.5 años.

Los resultados obtenidos muestran que para tratar un caudal de alimento de $500\text{ m}^3/\text{d}$ se requiere una configuración piramidal de tres etapas, en la primera de ellas con 18 tubos de presión, en la segunda 9 tubos de presión y en la tercera 4.5 tubos de presión, que redondeando al entero superior son 5 tubos en la última etapa, con 6 elementos de membrana insertados en cada uno de ellos. De esta manera se obtiene un total de 32 tubos de presión y un total de 192 elementos de membrana.

7.1.1 Ecuaciones de balance empleadas en Matlab

Para el cálculo del escalado se ha empleado el programa de Matlab, como se ha mencionado anteriormente, analizando en un estado estacionario un elemento de membrana. Para estudiar este elemento se ha seccionado en "n" segmentos analizando cada uno de ellos. Para este caso se ha observado que con un valor de $n = 100$ el análisis de un módulo alcanza una buena representación. Tras analizar un único segmento se emplea un bucle en Matlab donde se le indica que la entrada de alimento al siguiente segmento es la salida del primero calculado y así hasta obtener el análisis completo de un elemento de membrana.

La representación de un elemento de membrana puede observarse en la [Figura 48](#). En esta representación se observan las variables de entrada y salida, identificándose como alimentación (A), permeado (P) y rechazo (R).

donde Q representa los flujos en L/h y C las concentraciones en mol/L. El flux de permea-

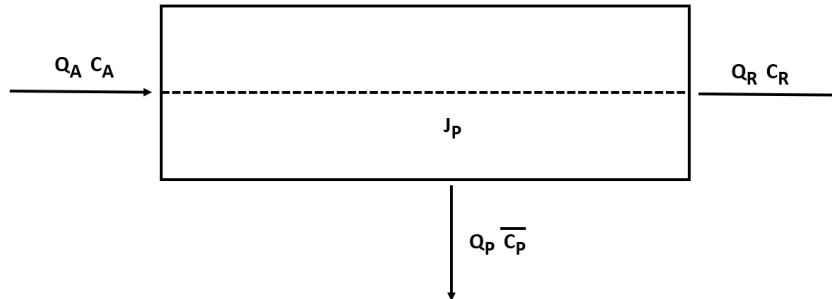


Figura 48: Esquema de un elemento de membrana (Elaboración propia).

do es representado como J_p y posee unidades de $L/h \cdot m^2$. La concentración de permeado es representada como un promedio a lo largo del elemento de membrana, ya que al principio de esta tendrá un valor menor que a la salida debido al cambio que sufre al concentrar la solución de polifenoles.

La ecuación de balance general extraída de la Figura 48 se puede observar en la (23) y la ecuación de balance al componente se puede observar en la (24).

$$Q_A = Q_P + Q_R \quad (23)$$

$$Q_A \cdot C_A = Q_P \cdot \bar{C}_P + Q_R \cdot C_R \quad (24)$$

Estas expresiones anteriores se sustituyen teniendo en cuenta la expresión (11) se llega a la nueva ecuación (25).

$$C_R = \frac{C_A - Y \cdot \bar{C}_P}{1 - Y} \quad (25)$$

Esta expresión es para el análisis del elemento completo teniendo en cuenta la concentración promedio, en la Figura 49 se puede observar si se analizase un único segmento de la membrana. Donde la expresión (25) pasaría a ser analizado para el segmento "n" como el que se describe en la (26). De esta manera se indicará que la entrada al siguiente segmento será la salida del segmento anterior.

$$C = \frac{C_A - Y \cdot C_P}{1 - Y} \quad (26)$$

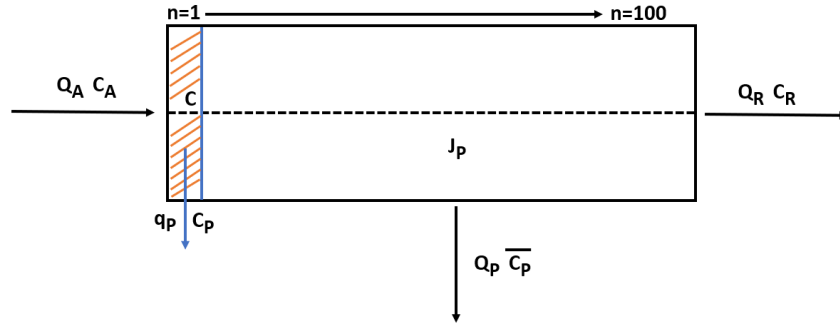


Figura 49: Análisis de un segmento de un elemento de membrana (Elaboración propia).

Desarrollando esta última expresión e integrando la conversión entre los segmentos de $n=0$ y $n=100$ se obtiene la expresión (27). Con esta nueva ecuación se puede calcular la concentración de rechazo para cada segmento de la membrana. En el caso de la concentración en el permeado se obtiene a partir de despejar la expresión (10), quedando como se observa en la (28).

$$C_R = C_A \cdot (1 - Y)^{-R} \quad (27)$$

$$C_P = C_R \cdot (1 - R) \quad (28)$$

Para obtener los últimos valores del bucle es necesario el cálculo de J_P , que se realiza de manera iterativa mediante la función *fzero* de Matlab. En la hoja de especificaciones técnicas de la membrana figuran el área de un elemento y la caída de presión a lo largo de este, por lo que se considerarán ambos datos constantes en los 100 segmentos que se analizará el elemento completo (ΔP y a_s respectivamente) a partir de la expresión (22).

Para el cálculo del caudal de permeado en ese segmento del elemento de membrana se emplea la expresión (9) ya que el dato del área se conoce de la hoja de especificaciones técnicas de la membrana. De esta manera se obtiene el q_P mediante la expresión (29).

$$q_P = J_P \cdot a_s \quad (29)$$

Finalmente, estos datos son extraídos en un vector donde se almacenan los 100 valores. Para obtener el valor del elemento completo solo es necesario sumar todos los segmentos calculados, obteniendo el cálculo completo de un elemento de membrana. Posteriormente este bucle se implementa para calcular hasta el límite de diseño especificado de una concentración de polifenoles a la salida de 22 g/L aproximadamente.

7.1.2 Variación del flux y las concentraciones

El sistema de membranas se ha diseñado en las condiciones más desfavorables que se observaron en los ensayos experimentales y por ello la densidad de flujo de permeado a través de las membranas es más bajo de lo normal debido al fenómeno de ensuciamiento. Por otra parte el coeficiente de transferencia de materia y el rechazo de la membrana a los polifenoles cambiará a lo largo del sistema de membranas debido a que la solución se irá concentrando a medida que avance por las membranas.

La variación del flux a lo largo de las etapas de membranas se puede observar en la [Figura 50](#). Como se puede apreciar en esta figura en los primeros elementos de membrana el flux es máximo y este decae a valores muy bajos en los últimos elementos.

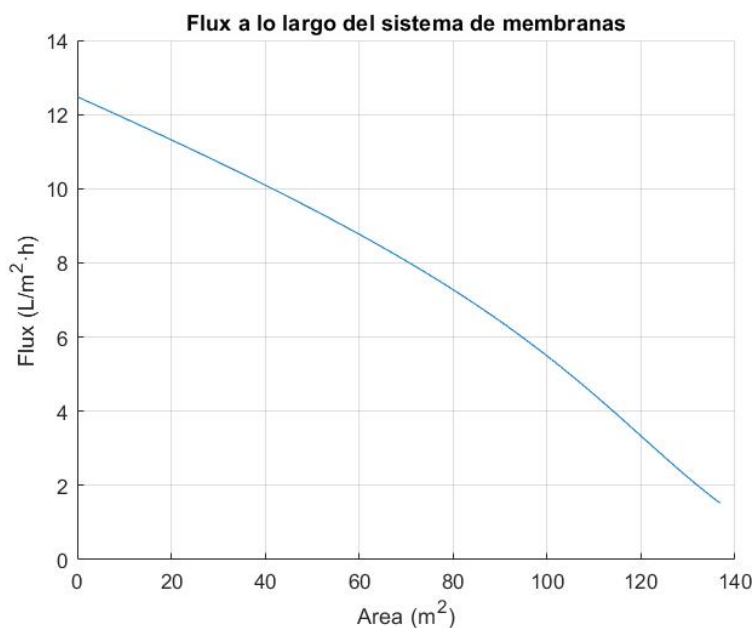


Figura 50: Variación del flux a lo largo de los elementos de membrana

Este efecto debería de limitarse e intentar mantener un valor de flux lo más estable posible, por lo que sería interesante realizar una derivación del alimento a cada una de las etapas siguientes para compensar este efecto.

En el caso de las concentraciones en la corriente de permeado y de rechazo se puede observar en la [Figura 51](#). Como se puede apreciar las curvas se sobrepone una a otra pero la corriente de rechazo alcanza a la salida del sistema de membranas una concentración de

polifenoles de 21.2 g/L y la corriente de permeado alcanza una concentración de 1.28 g/L, cumpliendo de esta manera las especificaciones de diseño prefijadas para el concentrado de polifenoles.

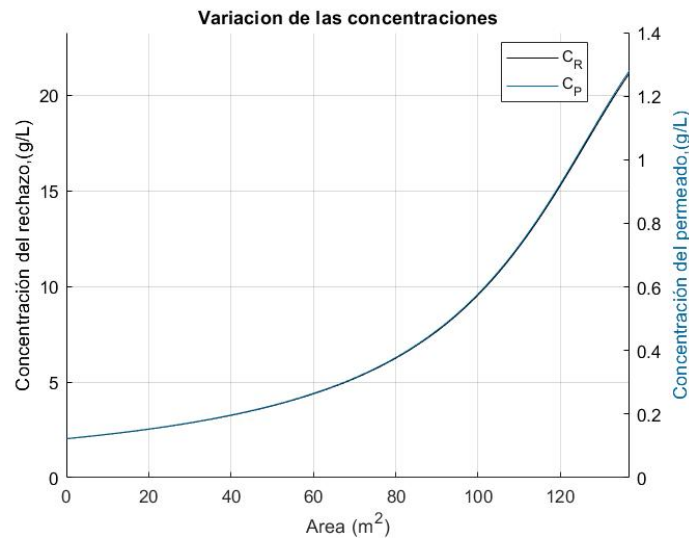


Figura 51: Variación de las concentraciones de permeado y rechazo a lo largo de los elementos de membrana

7.1.3 Variación de los caudales de permeado y rechazo

La evolución de los caudales de permeado por cada etapa del sistema de membranas y por cada elemento en cada etapa de membranas se puede observar en la [Figura 52](#). Como se puede apreciar en la figura la cantidad de flujo de permeado obtenido en cada etapa consecutiva es menor. El valor total del caudal de permeado que obtendría sería de la suma de los elementos de cada etapa y multiplicado por el número de tubos.

El caudal de rechazo que se obtendría del sistema de membranas se puede observar en la [Figura 53](#). Como se puede apreciar entre etapas hay un incremento del flujo de rechazo por cada elemento de membrana y esto es debido a la configuración piramidal que alimenta la etapa anterior a la siguiente. En este caso el valor de caudal de rechazo final se obtendría únicamente del rechazo del último elemento de membrana de la última etapa multiplicado por el número de tubos de presión de esta etapa.

En el caso de la programación en Matlab interpreta que en la última etapa hay 4.5 tubos de presión y por tanto se ha redondeado al entero superior obteniendo el valor de 5 tubos

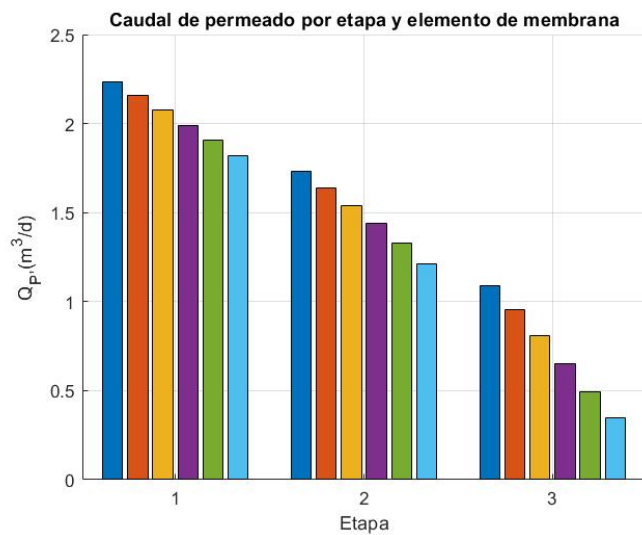


Figura 52: Variación de la corriente de permeado a lo largo del sistema de membranas

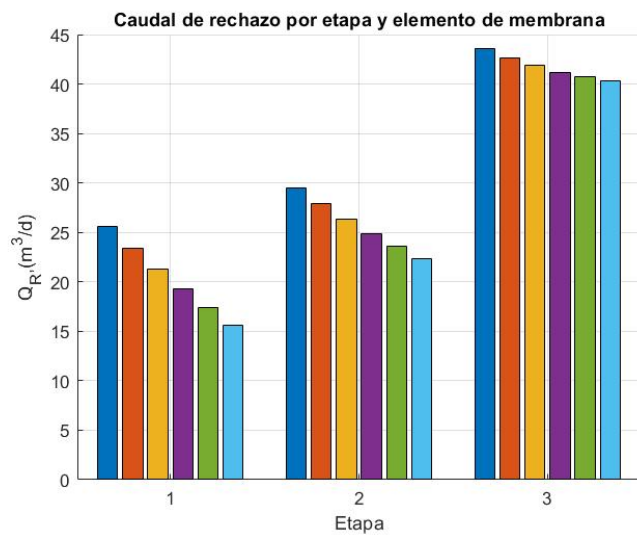


Figura 53: Variación de la corriente de rechazo a lo largo del sistema de membranas

tal como se ha mencionado con anterioridad, obteniendo un valor final de conversión del 63.75 %. No se ha alcanzado el valor de conversión que se había planteado en un principio pero el hecho de incrementar un tubo más de presión en el sistema para alcanzar dicha conversión sobrepasa el límite de concentración en el rechazo prefijado, por lo que se ha decidido dejar el sistema como ya se ha mencionado.

7.2 Diagrama de flujo

En la [Figura 54](#) se puede apreciar el diagrama de flujo propuesto para el sistema de membranas diseñado y en la [Tabla 20](#) se explican las abreviaturas que se observan en el diagrama.

Tabla 20: Identificación de elementos para el diagrama de flujo

Abreviación	Significado
BC	Bomba centrífuga
NF	Tubo de presión con membranas de nanofiltración
MF	Equipo de microfiltración
F	Filtro de arena
FC	Filtro de cartucho
VA	Válvula antiretorno
VP	Válvula línea de permeado
VL	Válvula línea de limpieza
VR	Válvula reguladora de presión
D	Depósito de almacenamiento
DR	Depósito regulador
P	Sensor de presión
TS	Sensor de temperatura
CS	Sensor de conductividad
FS	Sensor de caudal
SN	Sensor de nivel

Como se puede apreciar en la figura la estructura piramidal propuesta en el diseño mediante Matlab esta presente con 18 tubos en la primera etapa, 9 en la segunda y 5 tubos en la tercera etapa. Aparte del sistema principal de membranas se ha añadido un pretratamiento y un sistema de limpieza para el proceso. El caudal de rechazo es almacenado en un depósito y el permeado es derivado a un depósito de regulación para emplearlo posteriormente en la limpieza del sistema o verter al sistema de alcantarillado cuando exceda el volumen necesario.

Recuperación de polifenoles procedentes de residuos de vinazas

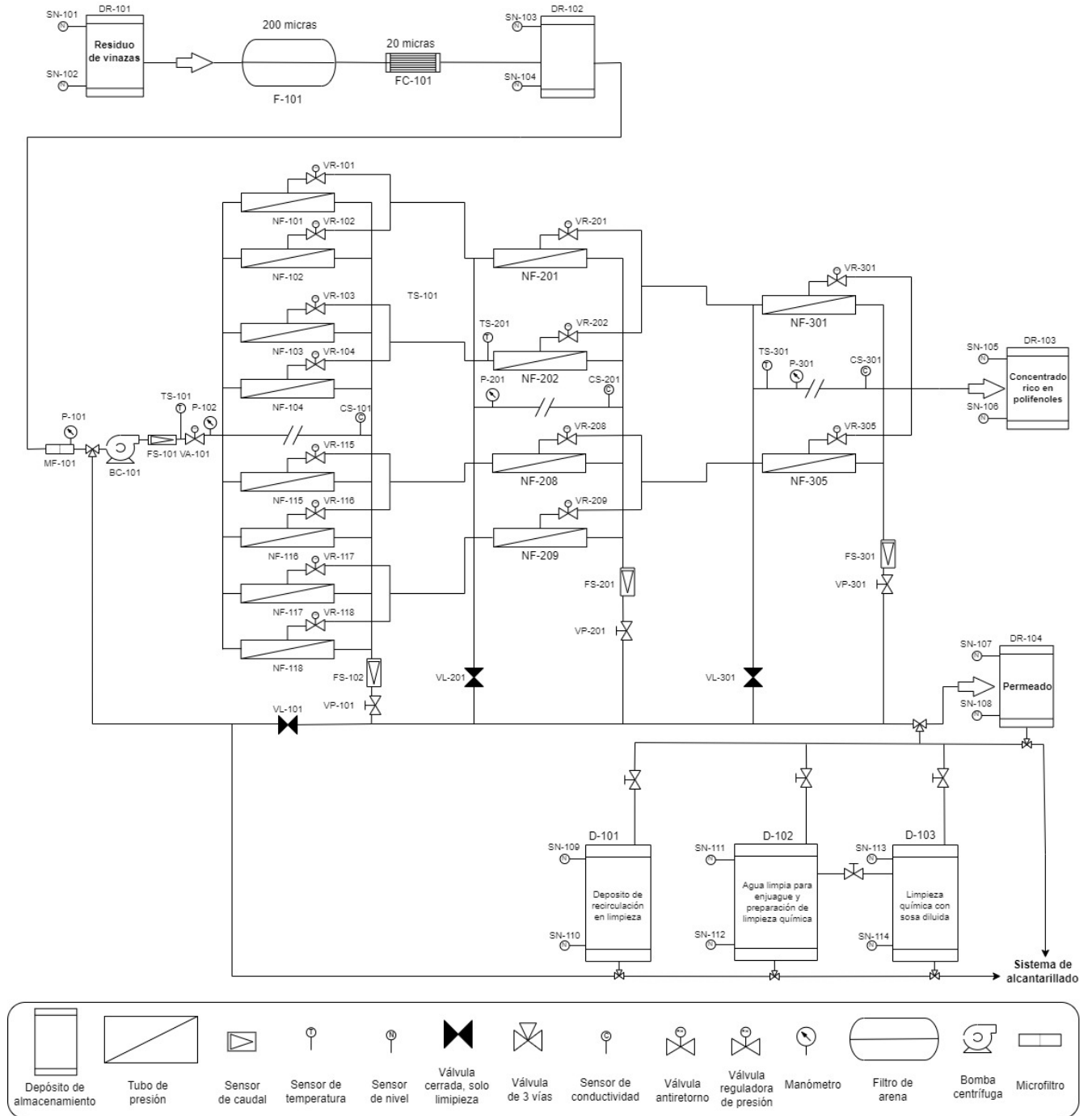


Figura 54: Diagrama de flujo del sistema de membranas diseñado

El proceso empieza por la captación de los residuos de vinazas procedentes de la industria. Como se ha visto con anterioridad estos residuos presentan un gran cantidad de sólidos en suspensión derivados del proceso de triturado y despalillado de la producción de vino, por lo que en el pretratamiento se implementa un filtro de arena que retenga estos sólidos más gruesos. Posteriormente se plantea unos filtros de cartucho de tela filtrante capaces de retener las partículas más finas que permitirán que las membranas no se ensucien tan severamente. Por último en esta línea a la salida de los filtros de cartucho se establece un depósito de regulación para alimentar al equipo de bombeo de manera estable. Este equipo de bombeo tiene un microfiltro anteriormente para protegerlo de posibles sólidos en el sistema y una válvula antiretorno posterior para proteger la bomba en caso de parada repentina. Además de estos elementos de la bomba se instalan dos sensores de presión, un sensor de temperatura y un sensor de caudal para monitorizar los parámetros de entrada al sistema de membranas.

El proceso principal de membranas ya ha sido explicado con anterioridad por lo que únicamente se mencionará los elementos extras añadidos para el control y monitorización del proceso y estos constan de un sensor de temperatura y presión a la entrada de cada etapa y un sensor de conductividad y caudalímetro a la salida de cada etapa. Estos elementos permitirán la monitorización del proceso y corregir alguna línea de los tubos de presión en caso de que ocurra algún fallo localizado.

Por último, en la línea de limpieza se aprovecha el permeado del proceso de membranas. Para ello se instalan 3 depósitos de almacenamiento, uno de ellos para el almacenamiento del agua de permeado que realizará un primer enjuague al sistema. Este depósito también servirá para preparar las disoluciones de limpieza química con sosa diluida. Una vez estos dos depósitos han entrado en el proceso de limpieza se accionan las válvulas necesarias para que actúe en recirculación el último depósito y este el tiempo estimado limpiando el sistema de membranas.

A continuación, se detallarán todos los elementos estimados para la realización posterior del presupuesto. Para ello se detallan los elementos enumerados en la [Tabla 21](#).

Aparte de todos estos elementos se ha estimado que los metros necesarios de conducciones para los fluidos del proceso son necesarios un total de 126 m. Se realizará el presupuesto de todos estos elementos mínimos necesarios en el siguiente apartado.

7.3 Presupuesto

Para realizar el presupuesto de manera más ajustada y que represente un precio que se asemeje a la realidad se ha empleado el programa CYPE (CYPE Ingenieros, S.A.) , que es

Tabla 21: Cuantificación de los elementos necesarios

Elementos	Unidades
Depósitos	7
Filtro de arena	1
Filtro de cartucho	2
Bomba centrífuga	1
Microfiltro	1
Sensor de presión	4
Sensor de caudal	4
Sensor de temperatura	3
Sensor de conductividad	3
Sensor de nivel	14
Válvula antiretorno	1
Válvula de cierre	7
Válvula de 3 vías	6
Válvula reguladora de presión	32
Elemento de membrana	192
Tubo de presión	32

un software para arquitectura, ingeniería y construcción que permite realizar presupuestos de manera ajustada debido al listado de precios que tiene incluido en su base de datos compartido con empresas asociadas al mismo. Este programa también incluye los precios de mano de obra y costes de complementos directos asociados a cada elemento asociado al proyecto. En este programa no están incluidos todos los elementos de diseño que se han planteado anteriormente, ya que es un software fundamentalmente para construcción de residencias. Por ello se ha empleado conjuntamente la página web de la empresa RS Components para aquellos elementos más propios de una actividad industrial.

A continuación, se detallarán en tablas por separado cada uno de los elementos cuantificados con anterioridad y se realizará la descomposición de costes de dicho elemento.

Las tuberías de conducción tienen una longitud estimada de 126 m, el precio desglosado se puede apreciar en la [Tabla 22](#) por metro de tubería y el precio completo.

Los depósitos de almacenamiento y regulación llevan incluido en su precio los sensores de nivel que contempla el programa CYPE, por lo que la descomposición de precios se puede ver en la [Tabla 23](#).

El filtro de arena no está incluido en el programa CYPE, por lo que buscando su pre-

Tabla 22: Descomposición de precios de las conducciones

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	2.67	336.42
Oficial 1º fontanero	1.23	154.98
Ayudante fontanero	1.13	142.38
Costes directos complementarios	0.14	17.64

Tabla 23: Descomposición de precios de los depósitos de almacenamiento y regulación

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	998.20	6,987.40
Oficial 1º fontanero	49.77	348.39
Ayudante fontanero	45.88	321.16
Electricista	2.05	14.35
Costes directos complementarios	21.92	153.44

cio externo a este programa y considerando la mano de obra y cotes complementarios aproximados, su precio desglosado se puede apreciar en la [Tabla 24](#).

Tabla 24: Descomposición de precios del filtro de arena

Descripción	Precio unitario (€)
Materiales	1,950.23
Oficial 1º fontanero	43.01
Ayudante fontanero	15.864
Costes directos complementarios	40.18

Los filtros de cartucho se han tenido que identificar de tela filtrante, ya que de carbón activo no se pueden instalar en este sistema. La descomposición de precios se observa en la [Tabla 25](#).

El equipo de bombeo se ha escogido para trabajar al caudal de alimentación a la planta y tenga la posibilidad de alcanzar unas presiones superiores a la nominal de operación, en este caso hasta 16 bar de presión. En el precio del material del equipo de bombeo se incluye la puesta en marcha de la bomba y el microfiltro de protección al equipo. El presupuesto de la bomba se puede ver en la [Tabla 26](#).

Seguido al equipamiento de protección para la bomba, se ha instalado una válvula an-

Tabla 25: Descomposición de precios de los filtros de cartucho

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	649.59	1299.18
Oficial 1º fontanero	28.67	57.34
Ayudante fontanero	13.22	26.44
Costes directos complementarios	27.66	55.32

Tabla 26: Descomposición de precios del equipo de bombeo

Descripción	Precio unitario (€)
Materiales	15,102.40
Oficial 1º fontanero	96.26
Ayudante fontanero	44.37
Costes directos complementarios	609.72

tiretornio en caso de paro del sistema. El presupuesto para esta válvula se aprecia en la [Tabla 27](#).

Tabla 27: Descomposición de precios de la válvula antiretorno

Descripción	Precio unitario (€)
Materiales	172.25
Oficial 1º fontanero	1.23
Ayudante fontanero	1.13
Costes directos complementarios	3.59

Las válvulas de 3 vías no se han encontrado en el software empleado ni en la página web de RS Components, por lo que se han asimilado a válvulas de cierre como las del resto del sistema incluyendo 2 más para sentido del diagrama de flujo, quedando el presupuesto de todas estas válvulas recopilado en la [Tabla 28](#).

Las válvulas reguladoras de presión son esenciales para el proceso, ya que permiten regular la presión de cada tubo de presión donde están insertados los elementos de membranas de cada etapa. Su presupuesto se puede observar en la [Tabla 29](#).

Los sensores empleados en el diseño de la planta se han obtenido de la página web de la empresa RS Components, considerando de esta manera de forma aproximada la instalación de mano de obra para todos los sensores iguales para fontanería y electricista. El

Tabla 28: Descomposición de precios de las válvulas de cierre y de tres vías

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	161.55	2,423.25
Oficial 1º fontanero	12.68	190.2
Ayudante fontanero	11.69	175.35
Costes directos complementarios	3.72	55.79

Tabla 29: Descomposición de precios de las válvulas reguladoras de presión

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	98.59	3,154.88
Oficial 1º fontanero	5.63	180.16
Ayudante fontanero	5.19	166.08
Costes directos complementarios	2.19	70.08

presupuesto de los sensores de temperatura se puede observar en la [Tabla 30](#).

Tabla 30: Descomposición de precios de los sensores de temperatura

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	251.63	754.89
Oficial 1º fontanero	5.63	16.89
Ayudante fontanero	5.19	15.57
Electricista	2.05	6.15
Costes directos complementarios	5.29	15.87

Los sensores de presión son empleados en el sistema para detectar fallos en las etapas de membranas y poder corregir este fallo debido a déficit de presión o sobrepresiones. El presupuesto para estos sensores se detalla en la [Tabla 31](#).

Los caudalímetros empleados permiten medir el flujo de permeado en cada etapa a la salida de todos los tubos de presión, de esta manera se detectará si hay una disminución de flujo debido a fallo en el sistema o ensuciamiento severo de las membranas. El precio para estos equipos se detalla en la [Tabla 32](#).

Los sensores de conductividad instalados en la salida de la línea de permeado sirven para detectar un empeoro en la calidad del permeado debido a un incremento en el paso de sales, debido probablemente a ensuciamiento o rotura de la capa activa de las membranas.

Tabla 31: Descomposición de precios de los sensores de presión

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	181.05	724.20
Oficial 1º fontanero	5.63	180.16
Ayudante fontanero	5.19	166.08
Electricista	2.05	8.20
Costes directos complementarios	3.84	122.80

Tabla 32: Descomposición de precios de los sensores de caudal

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	490.97	1,963.88
Oficial 1º fontanero	5.63	22.52
Ayudante fontanero	5.19	20.76
Electricista	2.05	8.20
Costes directos complementarios	10.08	40.31

El presupuesto de estos sensores puede apreciarse en la [Tabla 33](#).

Tabla 33: Descomposición de precios de los sensores de conductividad

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	261.00	783.00
Oficial 1º fontanero	5.63	16.89
Ayudante fontanero	5.19	15.57
Electricista	2.05	6.15
Costes directos complementarios	5.48	16.43

Por último, hay que definir el mayor coste que se representa en la planta y es debido a los elementos de membranas. En este caso son 192 elementos de membrana, se ha considerado que el trabajo realizado en mano de obra de fontanería para su instalación es mucho mayor al resto del proyecto y por tanto su precio es mayor. EL presupuesto para los elementos de membrana pueden observarse en la [Tabla 34](#).

Los tubos de presión que albergan los elementos de membrana se ha considerado como mano de obra la misma empleada para la instalación de los elementos de membrana, ya que es un sistema conjunto que tiene que instalarse. El presupuesto de los tubos de presión puede observarse en la [Tabla 35](#).

Tabla 34: Descomposición de precios de los elementos de membrana

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	896.17	172,064.64
Oficial 1º fontanero	102.4	19,660.80
Ayudante fontanero	47.20	9,062.4
Costes directos complementarios	41.83	8,031.51

Tabla 35: Descomposición de precios de los tubos de presión

Descripción	Precio unitario (€)	Precio final (€)
Materiales	1645.00	52,640.00
Oficial 1º fontanero	102.4	3,276.80
Ayudante fontanero	47.20	1,510.40
Costes directos complementarios	71.78	2,297.09

Finalmente, en la [Tabla 36](#) se hace una recopilación de todos los costes de los elementos presupuestados como la mano de obra. Hay que considerar que estos precios son sin IVA, por lo que a estos habría que añadirle el 21 % correspondiente.

Tabla 36: Resumen del presupuestos realizado

Descripción	Coste total (€)
Materiales	260,356.62
Oficial 1º fontanero	24,245.63
Ayudante fontanero	11,683.55
Electricista	43.05
Costes directos complementarios	11,529.77
Costes totales	307,858.61

Como se puede apreciar los elementos de membrana y los tubos de presión representan el 84.57 % de los costes de la instalación. Generalmente por el encargo de una alta cantidad de membranas las empresas realizan descuentos por su compra, por lo que el precio sería algo menor en este sentido. Por otra parte, en este presupuesto no se ha considerado el transporte necesario para todos los elementos así como el recinto donde se ubicará la planta de membranas, ya que se ha considerado que la empresa que prevé instalarlo tiene espacio suficiente para ubicar la planta dentro de su empresa. En caso de no tener espacio habilitado habría que hacer un recinto con las dimensiones suficientes para instalar los equipos.

Por último, en el caso de que la empresa quisiera obtener un producto puro de un mayor valor añadido habría que evaporar la cantidad suficiente de agua de la corriente de rechazo para poder llegar a la concentración de cristalización del tirosol a 25 g/L. El inconveniente que presentan estos compuestos orgánicos es la degradación por temperatura, por lo que se plantea una destilación a vacío a una temperatura de 35 °C.

El flujo de rechazo que se obtiene aproximadamente según el diseño realizado es de 181 m³/d con una concentración de polifenoles de 21.2 g/L, para llegar a la concentración de cristalización es necesario evaporar un volumen diario de 21.7 m³. Suponiendo que tras salir del depósito de almacenamiento donde se encuentra esté a una temperatura de 25 °C supone una masa a evaporar de 21 654.8 kg de agua. El calor sensible necesario a aportar para elevar la temperatura hasta los 35 °C se ha estimado en 10.47 kW. Para el cálculo del calor latente de vaporización se ha observado que el calor de vaporización a dicha temperatura es de 2417.9 kJ/kg y teniendo en cuenta la masa de agua a evaporar se obtiene un valor aproximado de 606.02 kW, de esta manera se obtiene un valor total de energía a aportar al evaporador de 616.49 kW.

Consultando datos bibliográficos se ha observado que el coeficiente global de transmisión de calor del agua (U) tiene un valor de 600 BTU/h · ft² · F, que transformándolo a unidades del sistema internacional da un valor aproximado de 3407 W/K · m². Una vez conocidos estos valores y teniendo en cuenta una diferencia de temperaturas en media logarítmica se estima un área de intercambio de calor necesaria de 6.1 m².

Para realizar una estimación del precio de un evaporador con esta área calculada se ha empleado la página web de estimación de costes de McGraw Hill (McGraw-Hill Education). En este caso se ha seleccionado un evaporador de película agitado de acero inoxidable para evitar la precipitación del tirosol sobre la superficie y disminuir la eficiencia de transmisión de calor. Insertando el área calculada anteriormente nos da un coste del evaporador de 143.754 \$, teniendo en cuenta que en junio de 2022 el dolar está a 0.94 € obtenemos un coste del evaporador aproximado de 135,128.76 €. Cabe mencionar que estos precios proporcionados por la página de costes están calculados en base al índice de precios al consumo (CPI) del año 2002 con un valor de 390.4, el último año del que se disponen datos, y que ha sido obtenido de la revista Chemical Engineering: Essentials for the cpi professional, es del año 2021 con un valor de índice de precios al consumo de 760. De esta manera obtenemos un coste del evaporador actualizado de 263,058.04 €, además de este valor habría que tener en consideración su instalación en la empresa al igual que se ha hecho anteriormente para el resto de los equipos, por lo que observando los costes de fontanería y costes indirectos proporcionados por el programa CYPE se observa en la [Tabla 37](#) el presupuesto para este último equipo en caso de que la empresa decidiera instalarlo.

Como se puede observar el instalar un evaporador a vacío iguala prácticamente el precio

Tabla 37: Descomposición de precios del evaporador a vacío

Descripción	Precio unitario (€)
Materiales	263,058.04
Oficial 1º fontanero	204.8
Ayudante fontanero	94.4
Costes directos complementarios	10534.29
Costes totales	273,891.53

de todo el presupuesto anterior realizado, pasando a ser este evaporador el equipo con mayor coste de la instalación seguido de las unidades de membranas.

Este trabajo de fin de máster contempla hasta el caldo de polifenoles obtenido en el rechazo con una concentración de 21.2 g/L, por lo que el análisis de rentabilidad económica se realizará a partir de estas características.

7.4 Análisis de rentabilidad económica

Para realizar el análisis de rentabilidad económica además de los bienes útiles detallados en el apartado anterior se deben de tener en cuenta diferentes factores, como es el caso de los intereses debido al préstamo que se realizará al banco o los costes de ingeniería de proyecto. Estos supuestos se realizan para los costes fijos del proyecto y permitirán determinar la amortización. Por otra parte, los costes a lo largo de la operación en el proceso de membranas, como son los costes de energía eléctrica, productos químicos de limpieza o reemplazo de filtros y membranas permitirán estimar el coste por metro cúbico de rechazo que se obtendrá en el sistema de membranas.

Como se ha visto en el apartado anterior el coste de las membranas y tubos de presión representan el mayor gasto en la instalación. Tratándose de un proyecto de baja complejidad al producir una cantidad baja de producto a comparación de otros sectores de producción, como por ejemplo una planta desaladora, se establecerán los costes de ingeniería del proyecto como un 5 % del coste la unidad de membranas y los intereses anuales se fijarán en un 6 %. Para determinar el valor de la amortización se recurre a la expresión (30). Para ello debemos obtener primero el valor de recuperación de capital (CRF) a partir de la expresión (31).

$$Amortización = \frac{Valor\ de\ los\ bienes}{CRF} \quad (30)$$

$$CRF = \frac{(1+i)^n - 1}{i \cdot (1+i)^n} \quad (31)$$

Donde i es el valor de interés anual y n es el número de años estimado de vida útil de la instalación, para este caso se ha hecho un supuesto de vida útil de 20 años.

Dicho esto el valor de CRF es de 11.47 y por tanto el valor de amortización sale de la división ya mencionada con anterioridad dando esta un valor de 28,799.33 € anuales en el periodo de vida útil del proyecto. Suponiendo que cada año se estarían produciendo 21 809 m³ nos da un valor de coste de 1.32 € por cada metro cúbico producido.

En cuanto a los costes variables como se ha mencionado anteriormente podemos destacar el coste de la energía, los productos químicos de limpieza, el reemplazo de membranas y filtros y la gestión de las corrientes residuales. El precio de la energía, reemplazo de membranas y filtros y los productos químicos se pueden estimar con mayor exactitud pero la gestión de corrientes residuales se planteará como un 3.5 % del precio de las membranas. Los costes se detallan en la [Tabla 38](#). Los gastos descritos en esta tabla pueden llegar a representar hasta un 82 % de los costes de producción a lo largo de cada año de operación.

Tabla 38: Costes variables de operación

Descripción	Costes (€)	€/m ³
Energía	5,856.19	0.27
Sosa diluida	4,326.77	0.20
Reemplazo filtros y membranas	39,574.87	1.81
Gestión de corrientes residuales	2,523.95	0.12
Costes totales	52,281.77	2.40

En cuanto a los costes fijos, estos se les añaden los valores de término de potencia, personal, mantenimiento, vigilancia y un complemento de costes indirectos. Todo esto se hará en referencia a porcentajes de coste de las membranas, tubos de presión y el consumo de energía, ya que serán los costes mayoritarios. Los costes estimados se muestran en la [Tabla 39](#). Como se puede apreciar el coste del término de potencia es uno de los mayores debido a que el mayor consumo energético es debido al equipo de presión, seguido del coste de personal que se supone que un operario de la misma empresa podrá desviar parte de su trabajo a este nuevo equipo de membranas. Los costes indirectos se añaden de manera aproximada entorno 15 % del total de costes variables.

En la [Tabla 40](#) se puede observar un resumen de los costes variables y los costes fijos, así como la amortización anual y el precio por metro cúbico que costaría en este caso.

Tabla 39: Costes fijos de operación

Descripción	Costes (€)	€/m ³
Término de potencia	3,605.64	0.17
Personal	3,245.08	0.15
Mantenimiento	1,111.24	0.05
Vigilancia	1,442.26	0.07
Costes indirectos	7,932.41	0.36
Costes fijos totales	13,730.95	0.79

Tabla 40: Resumen de costes

Descripción	Costes (€)	€/m ³
Costes variables	52,281.77	2.40
Costes fijos	13,730.95	0.79
Amortización anual	28,799.33	1.32

De esta manera quedan unos costes totales de producción de 4.51 € por metro cúbico de corriente de polifenoles concentrada en el rechazo a la salida del sistema de membranas. Para conocer a cuanto habría que vender el metro cúbico de producto obtenido hay que añadirle un beneficio industrial. En este caso se ha asignado como un 10 % del valor anterior de producción, por lo que los costes de cada metro cúbico serán de 4.961 €.

Del producto obtenido se conoce que los componentes de interés son el tirosol (cristalización a partir de 25 g/L) y el hidroxitirosol (cristalización a partir de 50 g/L). Realizando una búsqueda de precios de estos componentes aplicados a la industria alimentaria o cosmética se pueden encontrar multitud de precios y aplicaciones. Un ejemplo de ello son cápsulas con un contenido de extracto de granada (producto sin refinar) de 670 mg, con un precio de 1.04 € por cada cápsula. En nuestro proceso se ha estimado que la concentración de salida es próxima a 22 g/L, realizando unos pequeños cálculos comparándolo con las cápsulas de extracto de granada tendría un valor de 1.552 €/g. En nuestro caso estamos produciendo en 1 litro cerca de 22 gramos, por lo que daría un valor de 34.149 €/L.

Como se ha mencionado anteriormente el precio por metro cúbico al que se debería de vender la corriente de rechazo debería de ser de 4.961 €/m³. De esta manera se puede observar que el proceso sería rentable y atractivo para la empresa, fomentando de esta manera la recuperación de polifenoles presentes en los residuos que generan.

8 Conclusiones

En este trabajo final de máster se ha estudiado la recuperación de compuestos fenólicos procedentes de residuos de vinazas. Para realizar este proyecto se ha empezado con la caracterización de diferentes membranas de nanofiltración y una membrana de ósmosis inversa, con el fin de escoger aquella que mejores prestaciones ofrezca para la finalidad que se persigue en el proyecto. Del trabajo realizado se puede concluir:

- La caracterización de las membranas empleadas en el trabajo ha mostrado que la permeabilidad obtenida de cada una de ellas se asemeja a los datos encontrados en bibliografía.
- Por limitaciones técnicas de la planta piloto no ha sido posible realizar estudios cambiando la velocidad de flujo tangencial en un abanico más amplio.
- Se ha podido comprobar la eficiencia de las membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa en la separación de compuestos fenólicos.
- El flujo de permeado de las membranas se ve drásticamente reducido al pasar de una disolución aislada a los residuos de vinazas reales.
- El ensuciamiento severo que provocan los residuos de vinazas sobre la membrana indica que se requiere de un mayor cuidado y limpiezas químicas para recuperar la permeabilidad de la membrana en la medida de lo posible.
- En comparación del rechazo ofrecido por las membranas en un compuesto aislado de tirosol frente al obtenido en los residuos reales ha mostrado que la membrana NF270 ofrece unas ventajas de flujo de permeado muy superiores al resto sin desprejar un alto grado de rechazo a los compuestos fenólicos.

Para poder realizar el escalado industrial se ha planteado una estrategia experimental, donde a partir de los datos recopilados en los diferentes ensayos realizados se ha realizado un ajuste de los parámetros definidos en las expresiones empleadas a lo largo del trabajo mediante el uso de Matlab. Posteriormente se ha realizado el escalado de la planta industrial teniendo en cuenta estos parámetros de ajuste y suponiendo una alimentación a la planta de $500\text{ m}^3/\text{d}$ ha dado como resultado las siguientes conclusiones:

- El ajuste de parámetros a partir de los datos experimentales crea una zona de desconocimiento al no poder ajustar los parámetros a concentraciones más altas. Esto ha originado que a concentraciones superiores el modelo no represente lo que

se está mostrando y por tanto sea inexacto. Para este hecho se compensaría con la conclusión anterior obtenida, ya que permitiría estudiar el sistema a concentraciones más altas.

- El escalado del proceso a nivel industrial ha mostrado que el mayor peso recae sobre las membranas y los tubos de presión, donde se han estimado que son necesarios 192 elementos de membrana y 32 tubos de presión, distribuyendo estos en una configuración piramidal de 3 etapas con 6 elementos por cada tubo de presión.
- Los errores de escalado se verían compensados si se hubiese realizado un trabajo intermedio donde se aumentase el área de membrana efectiva a un elemento de membrana completo, lo que ofrecería resultados mucho más fiables al pasar de un área de 42 cm^2 a los elementos comerciales disponibles de 2.6 m^2 para el modelo NF270-2540 o 7.6 m^2 para el modelo de 4 pulgadas NF270-4040.

Una vez realizado el escalado mediante Matlab se ha realizado el presupuesto de la planta industrial de membranas, teniendo en cuenta los elementos más esenciales, pudiendo de esta manera realizar un análisis de rentabilidad económica, pudiendo comparar el producto obtenido con precios de mercado. Las conclusiones que se han podido extraer son:

- El presupuesto para los elementos contabilizados en la instalación ha resultado en un valor de $307,858.61\text{ €}$, donde el 84.57% corresponde a los elementos de membrana y tubos de presión.
- El cálculo de la rentabilidad económica ha mostrado que el precio por metro cúbico en los costes variables ha sido de 2.40 € , el precio de los costes fijos ha resultado en 0.79 € y el precio para la amortización de 1.32 € . Destacar de los costes el reemplazo de filtros y membranas anual requerido para la instalación supone de los costes variables 1.81 €/m^3 .
- El coste total de obtener una corriente de concentrado de polifenoles con una concentración de 21.2 g/L ha sido estimada en un valor de 4.961 € .
- Viendo el valor añadido que tienen estos compuestos, ya que se ha visto que el producto sin refinar se vende sobre 1.04 €/g . De esta manera el margen de beneficio que se puede obtener es bastante elevado, por lo que resulta interesante su instalación para una empresa que esté interesada en la revalorización de estos residuos entorno a la idea de economía circular que se ha desarrollado a lo largo del trabajo.
- Se ha podido comprobar a lo largo del trabajo como la separación y recuperación de compuestos fenólicos ha sido efectiva. De esta manera se ha podido revalorizar un residuo que de otra manera supondría un coste a la empresa y que debería de haber sido gestionado.

- En el caso de querer purificar más el producto se ha implementado tras la corriente de rechazo un evaporador a vacío para concentrar el producto hasta 25 g/L con un coste de 263,058.04 €.

A nivel personal el desarrollo del trabajo fin de máster ha ayudado a comprender la separación de compuestos de interés mediante tecnología de membranas. Realizar el proyecto desde el punto de vista de la investigación ha abierto un interés en el ámbito de la recuperación y revalorización de residuos.

Como trabajos futuros a la continuidad de este trabajo de fin de máster se deja una brecha abierta a la recuperación de polifenoles presentes en los fangos de las vinazas mediante tecnología de membranas empleando para el lavado de los fangos la corriente de permeado del proceso de membranas. Por otra parte, queda abierto un estudio a realizar más exhaustivo con el cambio de velocidades tangenciales, ya que por limitaciones de los equipos empleados no se podía cambiar el rango adecuadamente, ya sea de forma académica o desde un punto más experimental.

9 Contribuciones científico técnicas

Finalmente, el trabajo realizado ha estado enmarcado dentro de una beca colaboración realizado en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) en el departamento de Ingeniería Química y Nuclear, dando la oportunidad de presentar parte del trabajo a un congreso y la publicación de un artículo:

- VIII Congreso I+D+i Campus de Alcoy "Creando Sinergias". Con título del trabajo "Elección de membranas para la recuperación de polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas" (Anexo VII). Celebrado en Alcoy los días 14 y 15 de julio del 2021. Con un total de 37 comunicaciones orales (CO) y 21 comunicaciones en póster. ISBN: 978-84-121868-7-1.
- Publicación en la revista Membranes indexada en el *Journal Citation Report (JCR)* con título del artículo publicado "Experimental Study and Mathematical Modeling of a Nanofiltration Membrane System for the Recovery of Polyphenols from Wine Lees", publicación *Membranes* 2022, 12, 240. <https://doi.org/10.3390/membranes12020240>. Artículo adjunto en el Anexo VIII.
- Beca colaboración realizada en la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) ha dado una oportunidad de estudios de doctorado enmarcados en la recuperación de residuos y reducción de volúmenes procedentes de aguas salobres de desaladoras de interior, de lixiviados de vertederos de residuos sólidos urbanos y aguas de rechazo procedentes de procesos de separación de membranas de ósmosis inversa. Empleando fibras lignocelulósicas en un proceso de evaporación natural como técnica viable y eficiente de tratamiento de bajo coste.

Bibliografía

- Abdel-Fatah, M. A. (2018). Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9, 3077-3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>
- Agbor, G. A., Vinson, J. A. & Donnelly, P. E. (2014). Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay. *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics*, 147-156. <https://doi.org/10.19070/2326-3350-1400028>
- Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications*. John Wiley; Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
- Basile, A., Cassano, A. & Rastogi, N. K. (2015). *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16469-0>
- Bowen, W. R. & Welfoot, J. S. (2002). Modelling the performance of membrane nanofiltration-critical assessment and model development. *Chemical Engineering Science*, 57, 1121-1137. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00413-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00413-4)
- Carrión, K. Y. C., Naranjo, R. A., Blanco, S. Á. & Piá, A. B. (2019). Evaluación de nanomembranas mediante soluciones modelos del permeado de la ultrafiltración de salmuera de aceitunas. *Centro Azúcar*, 46. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612019000300034&lng=es&tlng=es
- Chen, C. & Qin, H. (2019). A Mathematical Modeling of the Reverse Osmosis Concentration Process of a Glucose Solution. *Processes* 2019, Vol. 7, Page 271, 7, 271. <https://doi.org/10.3390/PR7050271>
- Conidi, C., Drioli, E. & Cassano, A. (2018). Membrane-based agro-food production processes for polyphenol separation, purification and concentration. *Current Opinion in Food Science*, 23, 149-164. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.10.009>
- Damar, I., Cinar, K. & Gulec, H. A. (2020). Concentration of whey proteins by ultrafiltration: Comparative evaluation of process effectiveness based on physicochemical properties of membranes. *International Dairy Journal*, 111. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104823>
- der Bruggen, B. V. & Vandecasteele, C. (2002). Modelling of the retention of uncharged molecules with nanofiltration. *Water Research*, 36, 1360-1368. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00318-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00318-9)
- Du, X., Shi, Y., Jegatheesan, V. & Haq, I. U. (2020). A review on the mechanism, impacts and control methods of membrane fouling in MBR system. *Membranes*, 10. <https://doi.org/10.3390/membranes10020024>
- EoZ Filtros de Agua. (25 de Octubre de 2020). *Filtro agua por fibras huecas - EOZ*. <https://www.agualimpia.mx/pages/tecnologia>
- Fane, A. G., Wang, R. & Jia, Y. (2011). *Membrane Technology: Past, Present and Future*. https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6_1

- Galanakis, C. M. (2012). Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends in Food Science and Technology*, 26, 68-87. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2012.03.003>
- Giacobbo, A., Bernardes, A. M. & de Pinho, M. N. (2017). Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. *Separation and Purification Technology*, 173, 49-54. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.007>
- Gonzalez, J. V. (2013). *Servicio de vinos*. Editorial Cep, S L.
- Jackson, R. S. (2008). *Wine Science: Principles and Applications, Third Edition* (3.^a ed.). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-373646-8.X5001-X>
- Lenntech. (25 de Octubre de 2020). *Membranas Tubulares*. <https://www.lenntech.es/membranas-tubulares.htm>
- Llenas, L., Martínez-Lladó, X., Yaroshchuk, A., Rovira, M. & de Pablo, J. (2011). Nanofiltration as pretreatment for scale prevention in seawater reverse osmosis desalination. *Desalination and Water Treatment*, 36. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2767>
- Luis, P. (2018). *Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance*. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-02489-0>
- Maicas, S. & Mateo, J. J. (2020). Sustainability of wine production. *Sustainability (Switzerland)*, 12. <https://doi.org/10.3390/su12020559>
- Ning, R. Y. (2011). *Expanding Issues in Desalination*. InTech. <https://doi.org/10.5772/826>
- Organización Internacional de la Viña y el Vino. (25 de Octubre de 2020). *ACTUALIDAD DE LA COYUNTURA DEL SECTOR VITIVINÍCOLA MUNDIAL EN 2020*. <https://www.oiv.int/public/medias/7903/actualidad-oiv-de-la-coyuntura-del-sector-vitivin-cola-mundi.pdf>
- Spiegler, K. S. & Kedem, O. (1966). Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*, 1, 311-326. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)80018-1](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80018-1)
- Tamime, A. Y. (2012). *Membrane Processing: Dairy and Beverage Applications*. Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781118457009>
- Togores, J. H. (2011). *Tratado de Enología. Vol. I y II*. (2.^a ed.). Mundi-Prensa.
- Usseglio-Tomasset, L. (1998). *Química enológica*. Mundi-Prensa.
- Vieira, G. S., Moreira, F. K., Matsumoto, R. L., Michelon, M., Filho, F. M. & Hubinger, M. D. (2018). Influence of nanofiltration membrane features on enrichment of jussara ethanolic extract (*Euterpe edulis*) in anthocyanins. *Journal of Food Engineering*, 226, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.01.013>
- Wijmans, J. G. & Baker, R. W. (1995). *The solution-diffusion model: a review*.

Xia, E. Q., Deng, G. F., Guo, Y. J. & Li, H. B. (2010). Biological activities of polyphenols from grapes. *International Journal of Molecular Sciences*, 11, 622-646. <https://doi.org/10.3390/ijms11020622>

Anexos



PRODUCT-DETAILS

3GAA092001-ASE

M2AA 90S 4

General Information

Product ID	3GAA092001-ASE
ABB Type Designation	M2AA 90S 4
Catalog Description	M2AA 90S 4

Additional Information

ABB Type Designation	M2AA 90S 4
Altitude	1000 m
Ambient Temperature	40 °C
Bearing	6205-2Z/C3
Bearing NDE	6204-2Z/C3
Country of Origin	Spain (ES) China (CN) Sweden (SE) Romania (RO)
Customs Tariff Number	85015220

Electrical Data

Conn	Temp Class	Freq	Voltage	Power	Speed	Current	Power Factor	Efficiency	Torque	IS/IN
Y	--	50 Hz	400 V	1.10 kW	1420 r/min	2.60 A	0.770	77.20 %	7.30 N·m	4.80
D	--	50 Hz	230 V	1.10 kW	1420 r/min	4.52 A	0.770	77.20 %	7.30 N·m	4.80
Y	--	50 Hz	415 V	1.10 kW	1430 r/min	2.60 A	0.740	76.70 %	7.30 N·m	5.00
Y	--	60 Hz	460 V	1.10 kW	1730 r/min	2.20 A	0.750	80.90 %	6.00 N·m	5.80

Gross Weight	16 kg
IC Class	IC411
IE Class Data (50 Hz)	IE Class IE1 Full Load (100%) 76.7 % Partial Load (75%) 76.3 % Partial Load (50%) 72.4 %
IE Class Data (60 Hz)	IE Class IE1 Full Load (100%) 80.9 %
IM Class	IMB3 IM1001
IP Class	IP55
Insulation Class	ICLF
Invoice Description	M2AA 90S 4
Lubrication	For life

Made To Order	No
Minimum Order Quantity	1 piece
Number of Poles (High)	4
Package Level 1 Units	0 carton
Product Name	3-Phase squirrel cage motor
Product Net Weight	13 kg
Product Type	2AA1__M2AA_IE1_AA
Quote Only	No
Replaced Product ID (OLD)	3GAA092001-ASA 3GAA092061-ASA
Selling Unit of Measure	piece
Standards	IEC 60034-1
Stocked At (Warehouses)	Central Stock Europe
Temperature Class Default	--
Terminator Box Location	Top
Two Speed Motor	No
Type of Duty	S1
UNSPSC	26101100
Voltage Code	S
WEEE Category	5. Small Equipment (No External Dimension More Than 50 cm)

Categories

Motors and Generators → IEC Low Voltage AC Motors → Legacy IEC Low Voltage Motors → Aluminum Motors

Motors and Generators → IEC Low Voltage AC Motors → Marine Motors → Marine General Performance Motors



CF042SS CELL ASSEMBLY & OPERATION MANUAL



CONTENTS

1. INTRODUCTION	1
2. CF042SS CELL COMPONENTS	1
3. CF042SS CELL ASSEMBLY	3
4. CF042SS CELL CONNECTIONS AND PARTS	4
5. OPERATION OF THE CF042SS CELL	5
6. SUPPLEMENTARY OPERATING INFORMATION	6
7. ACCESSORY AND SPARE PART ORDERING INFORMATION	7
8. RETURN MATERIAL AUTHORIZATION.....	8
9. WARRANTY	8
10. TECHNICAL ASSISTANCE.....	8
APPENDIX 1: CF042SS APPLICATIONS	9
APPENDIX 2: BENCH SCALE FILTRATION PRODUCTS	10

1. INTRODUCTION

The CF042SS Cell is a laboratory-scale crossflow filtration unit that is designed to evaluate flat sheet membranes in a variety of applications. It simulates the flow dynamics of larger, commercially available membrane elements such as industrial spiral wound membrane elements. Users can vary the operating conditions and fluid dynamics over broad ranges.

Table 1 outlines the operational parameters and technical specifications of the CF042SS Cell.

Prior to operating or servicing this device, this manual must be read and understood.

Table 1: CF042SS Features and Technical Specification

Parameter	Description
Membrane Active Area	42 cm ² (6.5-inch ²)
CF042SS	Stainless Steel
Maximum Pressure	69 bar (1000 psig)
Maximum Temperature	150 °C (302 °F)
O-rings	Viton* (Other materials available)
pH Range	Membrane Dependent
Cross Flow Velocity	Variable
Dimensions	
Slot Depth	2.28 mm (0.09 inches)
Slot Width	39 mm (1.54 inches)

2. CF042SS CELL COMPONENTS

The cell body consists of the tightening screws, top plate, cell top, sintered metal support, membrane filter, O-rings, cell bottom, and bottom plate. **Figure 1** (see *page 2*) illustrates a typical assembly of the CF042SS.

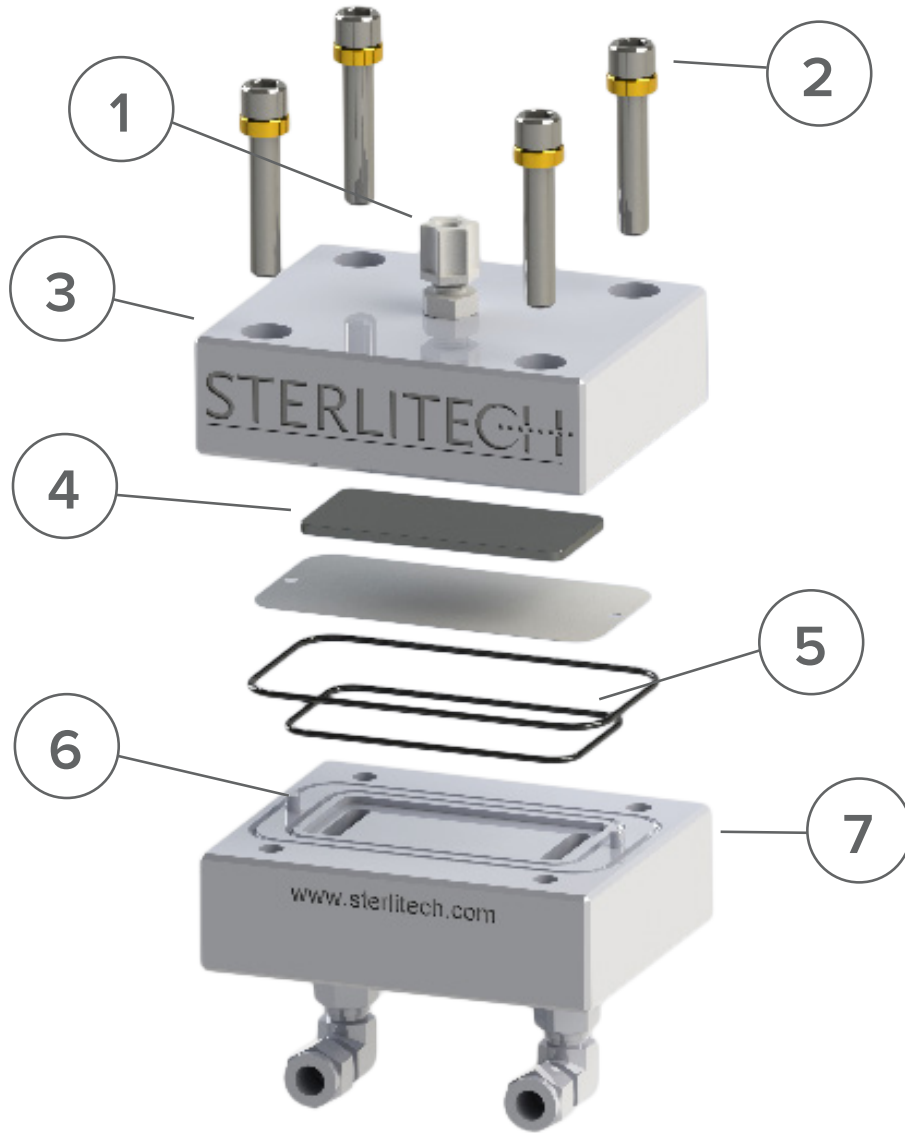
The CF042SS is also packaged with a length of permeate tubing and membrane cutting template.

2.1 ADDITIONAL EQUIPMENT

The CF042SS cell also requires additional equipment to operate that are sold separately:

- Feed Pump
- Feed Tank
- Filtration membrane packs

Figure 1: CF042SS Crossflow Cell Body Assembly



Legend:

1. Permeate outlet
2. Top screws and washers
3. Cell top
4. Sintered metal support (integrated with the cell top)
5. O-rings
6. Alignment pins (integrated with the cell bottom)
7. Cell bottom

3. CF042SS CELL ASSEMBLY

After verifying that all of the necessary components were shipped and present, you can begin the assembly of the crossflow cell.

To assemble the CF042SS crossflow cell:

1. Wet the O-rings with a small amount of water or the fluid to be processed and install them into the grooves on the cell bottom.

Caution: *Make sure that the O-rings lie flat in the grooves of the cell bottom. Leaking may occur if the O-rings do not lie flat in the grooves. The O-rings will be cut or crushed when the system is operating if the O-rings are not installed correctly.*

2. Place a piece of pre-cut membrane on to the cell bottom using the two alignment pins to hold the membrane in position. The membrane should be installed with the shiny or active side down toward the cavity in the cell bottom.

Note: *If you are cutting your own membranes, the membrane's outer edge should fit between the inner and outer O-rings in the cell body to prevent leakage.*

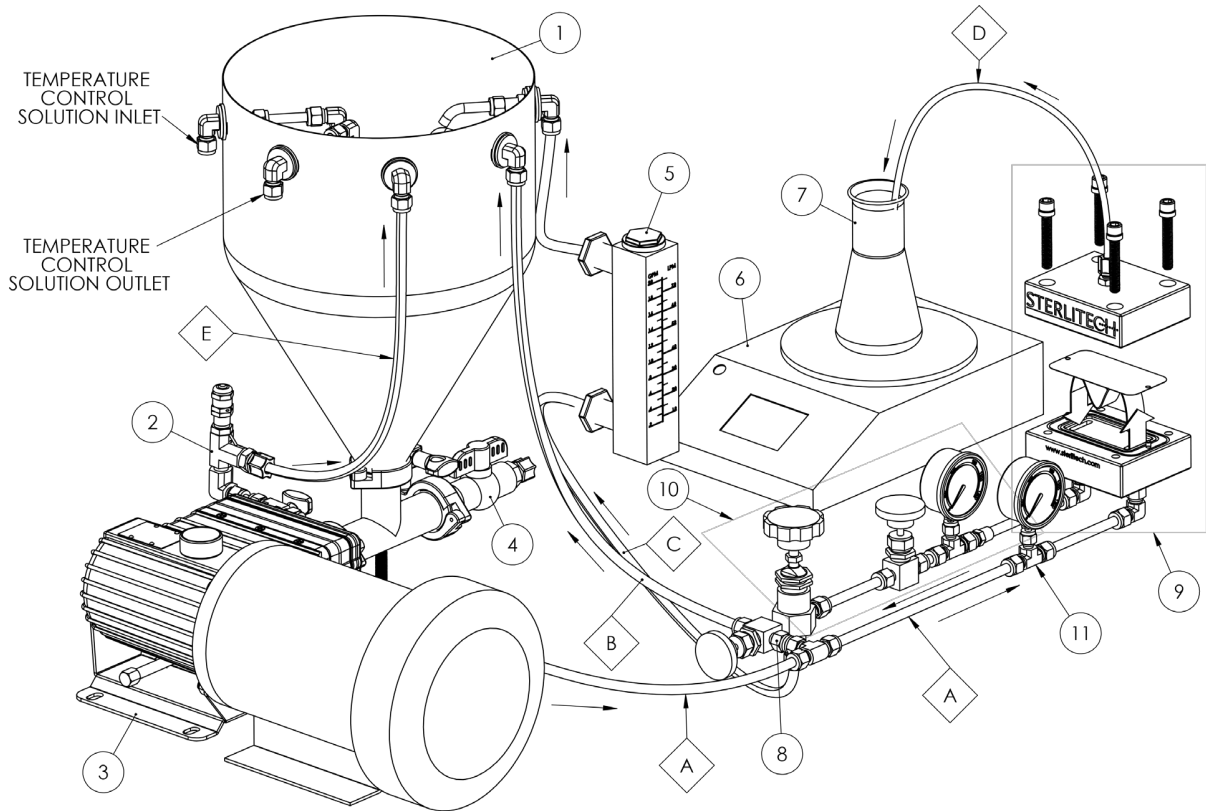
3. Place the cell top and the integrated sintered steel support onto the cell bottom. The alignment holes in the top should fit over the alignment pins in the cell bottom.
4. Insert one of the brass washers into each of the four holes at the corners of the cell top.
5. Secure the cell top by inserting and tightening one of the provided screws into each of the corner holes.

Caution: *The assembled Cell is heavy: 7.26 kg (16 lbs).*

The CF042SS Crossflow Cell is now assembled and ready to be connected to a feed pump for operation.

4. CF042SS CELL CONNECTIONS AND PARTS

Figure 2: Example CF042SS Flow Diagram



CF042SS/ CF042HAS FLOW DIAGRAM	
ITEM NO.	PART DESCRIPTION
1	CONICAL FEED TANK
2	PRESSURE RELIEF VALVE
3	FEED PUMP
4	DRAIN VALVE
5	FLOW METER
6	SCALE FOR MEASURING PERMEATE FLUX
7	PERMEATE COLLECTOR
8	BY-PASS NEEDLE VALVE WITH 3/8" "T" TUBE FITTING
9	CF042SS/ CF016HAS CELL ASSEMBLY
10	CONCENTRATE CONTROL VALVE ASSEMBLY (0-400 PSI)
11	FEED PRESSURE GAUGE
A	3/8" HIGH PRESSURE FLEX OR RIGID TUBING, FEED LINE
B	3/8" LOW PRESSURE TUBING, BY-PASS
C	3/8" LOW PRESSURE TUBING, RETURN LINE
D	1/4" LOW PRESSURE TUBING, PERMEATE OUTPUT LINE
E	3/8" LOW PRESSURE TUBING



Figure 2 shows typical plumbing connections that need to be made for the operation of the CF042SS Cell; the configuration can change slightly depending on the objectives of the user. In general, the connections to be made are:

1. Feed vessel to the inlet pump
2. Pump outlet to the feed inlet of the cell body
3. Concentrate outlet of the cell body to the feed vessel
4. Permeate outlet to the permeate collection vessel

Figure 2 also lists the additional components that are necessary to operate the CF042SS cell. These components are sold separately and can be found in the Membrane/Process Development section of the Sterlitech website (<http://www.sterlitech.com/membrane-processdevelopment.html>). The final assembly of the crossflow system will vary with the feed vessels, pumps, and tubing used.

5. OPERATION OF THE CF042SS CELL

Once the CF042SS Cell has been assembled and connected to a feed system, it can be used in variety of applications that includes reverse osmosis, ultrafiltration, nanofiltration, and microfiltration.

To operate the CF042SS Cell:

1. Open all of the valves in the system to relieve any pressure build-up before turning on the feed pump.
2. Turn the feed pump on.
3. Set the feed pressure to be less than or equal to 1000 psig by gradually closing the concentrate valve.

Note: A good starting point may be to set the system at 1.7 bar (25 psig) pressure for ultrafiltration or 17.2 bar (250 psig) for reverse osmosis. If this does not produce the desired results then the parameters can easily be adjusted and different membranes can be used.

4. Verify the feed pressure reading on the concentrate pressure gauge (sold separately).
5. Adjust the concentrate flow control valve to obtain the desired pressure and flow. Experimentation enables you to determine the optimum settings for pressure, flow rate, and shim/spacer combination to use on the chosen membrane and the fluid being processed.
6. Once the experiment is complete, shut down the system by turning the feed pump off and opening all of the valves to relieve any pressure build up.

To replace a membrane filter:

1. Turn the feed flow pump OFF.
2. Open all of the valves in the system to relieve any pressure build up.
3. Loosen the screws in the cell top.
4. Separate the cell body top from the cell bottom.
5. Remove the membrane.
6. Install the new membrane.
7. Reassemble the cell top and bottom.
8. Secure the cell top to the cell bottom using the screws.
9. Turn the feed flow pump on.

6. SUPPLEMENTARY OPERATING INFORMATION

6.1 MEMBRANE PERFORMANCE RESULTS

Spiral wound membranes containing mesh spacers are usually operated with a fluid velocity across the membrane surface of 0.1–0.5 m/sec (0.3–1.6 ft/sec). Higher velocities in membranes may lead to excessive pressure differential across the membrane and possible damage. Hollow fiber membranes, tubular membranes, and membranes with tubular spacers may be operated at higher velocities, but this may not contribute to a more effective operation.

6.2 MEMBRANE PERFORMANCE

Other parameters such as viscosity, pressure, and suspended solids may also affect performance/operation. Experimentation with the CF042SS Cell can help predict the best operating parameters. If your pump is delivering too much flow, a portion of the flow can be diverted back to the feed container before entering the feed inlet of the cell body. This requires installation of an optional bypass valve and fitting on the pump outlet (**Figure 2, #8**), which is not supplied with the system.

6.3 TEMPERATURE LIMITS

The membranes, feed spacer, permeate, O-rings, and cell body materials construction dictate the maximum operating temperatures.

Table 2: Upper Temperature Limits

Component	Maximum Temperature
CF042SS Cell	150 °C (302 °F)
Membrane Elements	Variable
O-rings	
Viton	200° C (400° F)
EPDM	150° C (300° F)
Buna-N	121° C (250° F)

Autoclaving the 316SS cell body is acceptable, recognizing the temperature limitation of 150 °C (302 °F) on the membrane, feed spacer, and permeate carrier. The cell holder should never need to be autoclaved because it does not come into contact with the process fluid.

6.4 MEMBRANE CLEANING

The CF042SS Cell can be cleaned easily after the membrane is removed. However, you may wish to simulate the actual cleaning conditions of Cleaning-In-Place (CIP) in larger systems with spiral-wound or tubular membranes. This can be done with CIP. Clean-In-Place chemically cleans without removing the membrane to mechanically scrub the unit.

During CIP, cleaning solutions are re-circulated and, in some cases, allowed to sit for a period of time within the cell body. In some cases, the feed pump can be used to re-circulate the cleaning solutions.

7. ACCESSORY AND SPARE PART ORDERING INFORMATION

Accessories and spare parts for the CF042SS Crossflow Cell can be ordered by calling Sterlitech Corporation at 1-877-544-4420 or by visiting www.sterlitech.com.

Table 3: Accessory and Spare Part Ordering Information

Product	Shipping Weight	Ordering Number
CF042SS Cell, for operation to 69 bar (1000 psig)		CF042SS
Feed Flow Pump	Contact Sterlitech	Contact Sterlitech
Accessories		
Feed Spacer Assortment Pack 17, 31, 47, and 65 mil	0.5 kg (1 lb)	1142820
CF042 Steel Rule Die		CF042 Die
CF042 Stainless Steel Stand		1230031
Spare Parts		
EPDM O-rings	28 g (1 oz)	CF-EPDM
Viton O-rings	28 g (1 oz)	CF-Viton
Buna O-rings	28 g (1 oz)	CF-Buna
Concentrate Control Valve	0.9 kg (2 lbs)	1149418
CF042 Filter Support		CF042Filter
Steel Fast-lock Four-arm		CF042Knob
Membrane Packs	Contact Sterlitech	Contact Sterlitech

8. RETURN MATERIAL AUTHORIZATION

If materials are to be returned to Sterlitech for repair, evaluation, or warranty consideration, a Return Material Authorization (RMA) number and form must be obtained from Sterlitech prior to the return. Contact Sterlitech's Customer Service Department for these forms.

The form must be completed and returned with the material. Be sure to include a complete, detailed written reason for the return. Also, include serial numbers, installation and removal dates, and any other pertinent information that is available. CF042SS Cells have a serial number imprinted on the cell bottom.

Indicate the proposed disposition of the material, and reference the RMA number on all packages or cartons. All material must be shipped to Sterlitech with freight prepared by the customer.

9. WARRANTY

The following is made in lieu of all other warranties expressed or implied. Sterlitech Corporation guarantees equipment to be free from defects in material and workmanship when operated in accordance with written instructions for a period of one year from receipt. Parts not manufactured by Sterlitech are covered by their manufacturer's warranties, which are normally for one year.

Manufacturers and Seller's only obligation shall be to issue credit against the purchase or replacement of equipment proved to be defective in material or workmanship. Neither manufacturer nor seller shall be liable for any injury, loss or damage, direct or indirect, special or consequential, arising out of the use of, misuse, or the inability to use such product.

The information contained herein is based on technical data and tests, which we believe to be reliable, and is intended for use by persons having technical skill at their discretion and risk. Since conditions of use are outside Sterlitech's control, we can assume no liability whatsoever for results obtained or damages incurred through the application of the data presented.

This information is not intended as a license to operate under, or a recommendation to infringe upon, any patent of Sterlitech or others covering any material or use.

The foregoing may not be altered except by a written agreement signed by officers of the manufacturer.

10. TECHNICAL ASSISTANCE

Please contact us if you have any questions or technical inquiries about our products by calling Sterlitech Corporation at 1-877-544-4420 or by visiting www.sterlitech.com.

APPENDIX 1: CF042SS CELL APPLICATIONS

The following studies utilized the CF042 Cell in their method and are listed here to illustrate the potential applications for the CF042SS. These studies are good references for understanding the operation of the CF042SS Cell.

APPLICATION	STUDY CITATION
Reverse Osmosis (Desalination)	Sachit, Dawood Eisa. "Analysis of reverse osmosis membrane performance during desalination of simulated brackish surface waters." <i>Journal of Membrane Science</i> . 453. (2014): 136-154.
Forward Osmosis and Low Pressure Reverse Osmosis	Yangali-Quintanilla, Victor, Zhenyu Li, et al. "Indirect desalination of Red Sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse." <i>Desalination</i> . 280. (2011): 160-166.
Ultrafiltration (Food Processing)	Post, Antonie, Hanna Sampels, et al. "A comparison of micellar casein and β -casein as sources of basic peptides through tryptic hydrolysis and their enrichment using two-stage ultrafiltration." <i>International Journal of Dairy Technology</i> . 65.4 (2012): 482-489.
Ultrafiltration and Nanofiltration (Protein Production)	Ranamukhaarachi, Sahan, Lena Meissner, et al. "Production of antioxidant soy protein hydrolysates by sequential ultrafiltration and nanofiltration." <i>Journal of Membrane Science</i> . 429. (2013): 81-87.
Membrane Development	Qadir, Ahmad. Development of new membranes for desalination pre-treatment. MA thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011. Web. < https://www.ideals.illinois.edu/handle/2142/26369 >.

APPENDIX 2: STERLITECH BENCH SCALE FILTRATION PRODUCTS

	Discoverer	Innovator	Explorer	Developer	Investigator
Filter Holder	HP4750(X)	CF016	CF042	Sepa	1812
Membrane Active Area	14.6 cm ² (2.26 in ²)	20.6 cm ² (3.2 in ²)	42 cm ² (6.5 in ²)	140 cm ² (24 in ²)	2.7-4.6 m ² (3-5 ft ²)
Typical Permeate Flux	30-300 LMH (17.6-176 GFD)	30-300 LMH (17.6-176 GFD)	30-300 LMH (17.6-176 GFD)	30-300 LMH (17.6-176 GFD)	30-300 LMH (17.6-176 GFD)
Typical Permeate Flow Rate (per Cell)	1.5-15 mL/min	1-10 mL/min	2-20 mL/min	7-70 mL/min	1,350-2,300 mL/min
System Capacity	0.7-7 L/day (0.2-2 GPD)	1.5-15 L/day (0.4-4 GPD)	3-30 L/day (0.5-5 GPD)	10-100 L/day (2.6-26 GPD)	194-1,940 L/day (51-510 GPD)
Min. Batch Volume (per Cell)	300 mL	3.7 L (1 gal)	3.7 L (1 gal)	3.7 L (1 gal)	15 L (4 gal)
Max. Pump Capacity	N/A	6.8 LPM (76 bar) 1.8 GPM (1,100 psi)	6.8 LPM (76 bar) 1.8 GPM (1,100 psi)	6.8 LPM (76 bar) 1.8 GPM (1,100 psi)	6.8-38 LPM (76 bar) 1.8-10 GPM (1,100 psi)
Cell Material	SS316, Hastelloy	PTFE, Delrin, Acrylic, SS316, Hastelloy	PTFE, Delrin, Acrylic, SS316, Hastelloy	Acrylic, SS316	SS316
Max. Operating Pressure	HP4750: 69 bar (1,000 psi) HP4750X: 172 bar (2,500 psi)	PTFE/Acrylic: 27.6 bar (400 psi) Delrin/SS316/Hastelloy: 69 bar (1,000 psi)	PTFE/Acrylic: 27.6 bar (400 psi) Delrin/SS316/Hastelloy: 69 bar (1,000 psi)	Acrylic: 27.6 bar (400 psi) SS316: 69 bar (1,000 psi)	41.4 bar (600 psi)
Filtration Mode(s)	Dead-End Stirred Cell	Cross Flow, Forward Osmosis	Cross Flow, Forward Osmosis	Cross Flow, Forward Osmosis	Cross Flow

Founded in 2001 in Kent, WA, Sterlitech Corporation manufactures and markets filtration-focused laboratory products to a broad spectrum of scientific and industrial sectors. Its line of flat sheet membranes and tangential flow cells deliver industry-leading performance and reliable results. Configured for reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration, and microfiltration applications, Sterlitech's bench scale test equipment provides the versatility required to innovate.

Sterlitech's comprehensive line of products is supported by the expertise of its technical specialists who can assist with application-specific product selection, and provide customized solutions where necessary. Unique problem-solving approaches, flexibility, and consistent quality have made Sterlitech Corporation a renowned global provider of filtration products and equipment.

General Corporate Information

Sterlitech Corporation

22027 70th Avenue S
Kent, WA 98032-1911 USA
Tel: 877-544-4420 or 1-253-437-0844
Fax: 1-253-437-0845

info@sterlitech.com

Sales Inquiries
sales@sterlitech.com

Accounts Payable
AP@sterlitech.com

Accounts Receivable
AR@sterlitech.com

Press Inquiries
PR@sterlitech.com



Product Data Sheet

FilmTec™ Membranes

FilmTec™ NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

Description

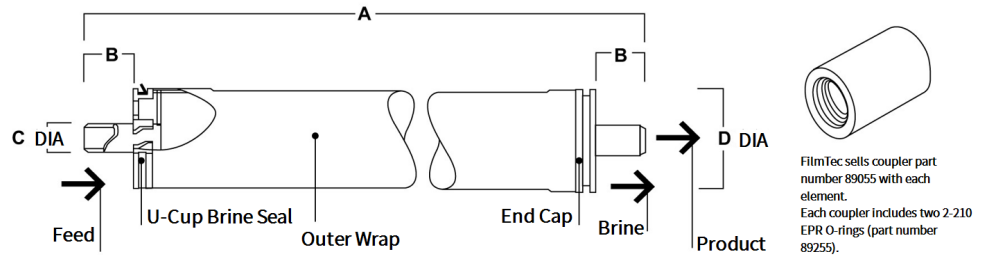
The FilmTec™ NF90 Membrane Elements provide high productivity performance while removing a high percentage of salts, nitrate, iron and organic compounds such as pesticides, herbicides and THM precursors. The low net driving pressure of the NF90 membrane allows the removal of these compounds at low operating pressures.

Typical Properties

Product	Part Number	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Minimum Salt Rejection (%)
NF90-2540	149982	70 (4.8)	680 (2.6)	97.0
NF90-4040	149983	70 (4.8)	2,000 (7.6)	98.7

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF90-2540 Elements may vary by -20% / +30%. NF90-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Element Dimensions



Product	Dimensions – Inches (mm)			D
	A	B	C	
NF90-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF90-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to [FilmTec™ Design Guidelines for multiple-element systems of midsize elements](#) (Form No. 45-D01588-en).
2. NF90-2540 has a tape outer wrap. NF90-4040 has a fiberglass outer wrap.

Operating and Cleaning Limits

Membrane Type	Polyamide Thin-Film Composite
Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
Maximum Feed Flow Rate	
4040 elements	16 gpm (3.6 m ³ /hr)
2540 elements	6 gpm (1.4 m ³ /hr)
Maximum Pressure Drop	
tape wrapped	13 psig (0.9 bar)
fiberglassed	15 psig (1.0 bar)
pH Range	
Continuous Operation ^a	2 – 11
Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 – 12
Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
Free Chlorine Tolerance ^c	<0.1 ppm

- Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).
- Refer to [Cleaning Guidelines](#) (Form No. 45-D01696-en) for NF90.
- Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, DuPont Water Solutions recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to [Dechlorinating Feedwater](#) (Form No. 45-D01569-en) for more information.

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled [Start-Up Sequence](#) (Form No. 45-D01609-en) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 30 psi (2.1 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

Product Stewardship

DuPont has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with DuPont products—from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

DuPont strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of DuPont products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that DuPont products are not used in ways for which they are not intended or tested. DuPont personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. DuPont product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of DuPont products. Current safety data sheets are available from DuPont.

Please be aware of the following:

- The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.
- Permeate obtained from the first hour of operation should be discarded.

Have a question? Contact us at:

www.dupont.com/water/contact-us

All information set forth herein is for informational purposes only. This information is general information and may differ from that based on actual conditions. Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where DuPont is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Please note that physical properties may vary depending on certain conditions and while operating conditions stated in this document are intended to lengthen product lifespan and/or improve product performance, it will ultimately depend on actual circumstances and is in no event a guarantee of achieving any specific results. DuPont assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "DuPont" or the "Company" mean the DuPont legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED. No freedom from infringement of any patent or trademark owned by DuPont or others is to be inferred.

©2020 DuPont. DuPont™, the DuPont Oval Logo, and all trademarks and service marks denoted with ™, SM or ® are owned by affiliates of DuPont de Nemours Inc., unless otherwise noted.





DOW™ Dairy NF Membranes

Nanofiltration Elements for Dairy Processing Applications

Description

IDEAL for: Dairy Process plant managers and operators looking for a state-of-the art Dewatering & Desalting solution for reducing CAPEX and OPEX while maximizing production yields and efficiency

DOW™ nanofiltration (NF) membrane elements are used by food and dairy processors for a variety of desalting, purification and other separations. All NF245 elements contain an improved nanofiltration membrane sheet designed to reject organics with a molecular weight above 300 amu while passing monovalent salts.

The DOW HYPERSHELL™ NF245-8038-FF, NF245-390-FF, NF-8038-FF & NF-390-FF are constructed with a polypropylene outer shell, comply to FDA Indirect Food Contact, and are designed to:

- Minimize channeling & Fluid By-Pass
- Prevent premature element failures throughout product lifetime
- Improve hydrodynamics of the element

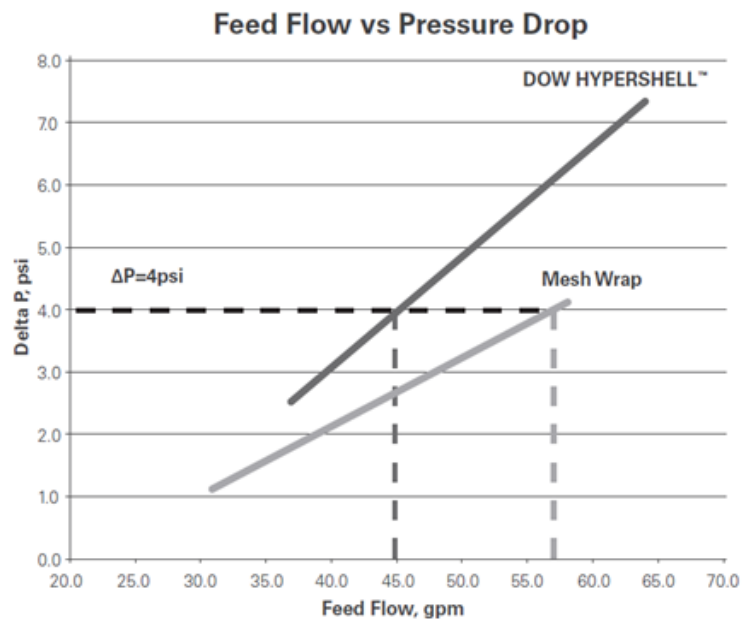


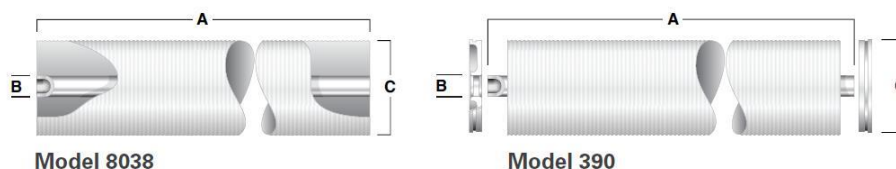
Figure 1. Pressure Drop versus Feed Flow for Mesh wrap and HYPERSHELL 8038 elements. HYPERSHELL™ has less exterior bypassing and requires approximately 30% less flow than mesh wrap for an equivalent pressure drop.

The graph indicates the flow comparison at 4psi delta P. Energy can be saved by reducing flow.

Product Overview

DOW™ Membranes	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Feed Spacer mil	Design Features
HYPERSHELL™ NF245-8038-FF	336673	370 (34.4)	33	Outer Shell Full Fit
HYPERSHELL™ NF245-8038/48-FF	99037882	270 (25)	48	Outer Shell Full Fit
HYPERSHELL™ NF245-390-FF	371971	390 (36.2)	27	Outer Shell Full Fit
HYPERSHELL™ NF-8038-FF	365935	370 (34.4)	33	Outer Shell Full Fit
HYPERSHELL™ NF-390-FF	371974	390 (36.2)	27	Outer Shell Full Fit
FILMTEC™ NF245-3838/30-FF	316942	79 (7.5)	30	Mesh Wrap Full Fit
HYPERSHELL™ NF245-3838/48-FF	99037883	50 (4.7)	48	Outer Shell Full Fit
FILMTEC™ NF245-3840/30-FF	319116	81 (7.8)	30	Mesh Wrap Full Fit
FILMTEC™ NF-3838/30-FF	146071	79 (7.5)	30	Mesh Wrap Full Fit
FILMTEC™ NF-3840/30-FF	146073	81 (7.8)	30	Mesh Wrap Full Fit

Element Dimensions



DOW™ Membranes	A		B		C	
	(in.)	(mm)	(in.)	(mm)	(in.)	(mm)
HYPERSHELL™ NF245-8038-FF ¹	38.00	965.0	1.125	28.58	7.9	200
HYPERSHELL™ NF245-8038/48-FF ¹	38.00	965.0	1.125	28.58	7.9	200
HYPERSHELL™ NF245-390-FF ²	40.00	1,016	1.125	28.58	7.9	200
HYPERSHELL™ NF-8038-FF ¹	38.00	965.0	1.125	28.58	7.9	200
HYPERSHELL™ NF-390-FF ²	40.00	1,016	1.125	28.58	7.9	200
FILMTEC™ NF245-3838/30-FF	38.00	965.0	0.83	21.1	3.8	96
HYPERSHELL™ NF245-3838/48-FF	38.75	984.0	0.83	21.1	3.8	96
FILMTEC™ NF245-3840/30-FF	38.75	984.0	0.83	21.1	3.8	96
FILMTEC™ NF-3838/30-FF	38.00	965.0	0.83	21.1	3.8	96
FILMTEC™ NF-3840/30-FF	38.75	984.0	0.83	21.1	3.8	96

¹DOW HYPERSHELL™ elements are designed to fit schedule 40, 8 inch stainless pipe (nominal 7.98 inch ID).

²DOW HYPERSHELL™ 390 elements are designed in an 8040 style with 1 inch exposed product water tube instead of a flush cut end on each side

Operating Limits

Maximum Operating Pressure	800 psig (54.8 bar)
Maximum Operating Temperature ^a	
pH 2 – 10	122°F (50°C)
Above pH 10	95°F (35°C)
pH Range	pH 2 – 11
Free Chlorine Tolerance ^b	Non-detectable
Hydrogen peroxide usage limit:	
Continuous operation	20 ppm
Short-term cleaning (@ 77°F/25°C maximum)	1,000 ppm

Clean in Place (CIP) Parameters

Maximum CIP Pressure	15 – 75 psig (1 – 5 bar)
Maximum CIP Temperature ^a	
pH 1.8 – 11	122°F (50°C)
pH 1.8 – 11.2	113°F (45°C)
Free Chlorine Tolerance ^b	Below Detectable Limits
Hydrogen peroxide usage limit ^b	
Continuous operation	20 ppm
Short-term cleaning (@ 77°F/25°C maximum)	1,000 ppm

^a Please consult Dow Representative for operating & cleaning at different pH and temperature conditions.

^b Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Dow Water & Process Solutions recommends removing residual free chlorine using pretreatment, prior to membrane exposure.

Design Guidelines

Product	Max. recirculation cross-flow	Max. element ΔP†
	gpm(m ³ /h)	psi (bar)
HYPERSHELL™ NF245-8038-FF	80 (18.2)	13 (0.9)
HYPERSHELL™ NF245-8038/48-FF ¹	80 (18.2)	13 (0.9)
HYPERSHELL™ NF245-390-FF	80 (18.2)	13 (0.9)
HYPERSHELL™ NF-8038-FF	80 (18.2)	13 (0.9)
HYPERSHELL™ NF-390-FF	80 (18.2)	13 (0.9)
FILMTEC™ NF245-3838/30-FF	30 (6.8)	15 (1.0)
FILMTEC™ NF245-3838/48-FF	30 (6.8)	15 (1.0)
FILMTEC™ NF245-3840/30-FF	30 (6.8)	15 (1.0)
FILMTEC™ NF-3838/30-FF	30 (6.8)	15 (1.0)
FILMTEC™ NF-3840/30-FF	30 (6.8)	15 (1.0)

† Maximum pressure drop across entire vessel is 60 psi (4.1 bar).

Additional Important Information

Before use or storage, review these additional resources for important information:

- [Usage Guidelines for DOW FILMTEC™ 8" Elements](#)
- [System Operation: Initial Start-Up](#)
- [Handling, Preservation and Storage](#)

* Permeate obtained from first hour of operation should be discarded

Product Stewardship

Dow has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products—from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice



Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support.

For more information, contact Customer Information Group:

North America: 1-800-447-4369
Latin America: +55-11-5184-8722
Europe, Africa, +31-115-672-626
Middle East:
Asia Pacific: +86-21-3851-4988
www.dowwaterandprocess.com

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where Dow is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "Dow" or the "Company" mean the Dow legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.





Product Data Sheet

FilmTec™ Membranes

FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

Description

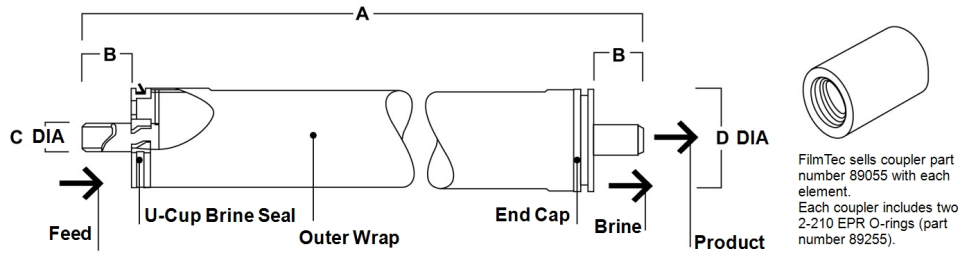
The FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements are ideal for removing a high percentage of TOC and THM precursors with medium to high salt passage and medium hardness passage. The FilmTec™ NF270 Membrane is an ideal choice for surface water and ground water where good organic removal is desired with partial softening.

Typical Properties

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Element Dimensions



Product	Dimensions – Inches (mm)			1 inch = 25.4 mm
	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1. Refer to [FilmTec™ Design Guidelines for multiple-element systems of midsize elements](#) (Form No. 45-D01588-en).
2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.

Operating and Cleaning Limits

Membrane Type	Polypiperazine Thin-Film Composite
Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
Maximum Operating Pressure	600 psi (41 bar)
Maximum Feed Flow Rate	
4040 elements	16 gpm (3.6 m ³ /hr)
2540 elements	6 gpm (1.4 m ³ /hr)
Maximum Pressure Drop	
tape wrapped	13 psig (0.9 bar)
fiberglassed	15 psig (1.0 bar)
pH Range	
Continuous Operation ^a	3 - 10
Short-Term Cleaning (30 min.) ^b	1 - 12
Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5
Free Chlorine Tolerance ^c	< 0.1 ppm

- a. Maximum temperature for continuous operation above pH 10 is 95°F (35°C).
- b. Refer to [Cleaning Guidelines](#) (Form No. 45-D01696-en) for NF90.
- c. Under certain conditions, the presence of free chlorine and other oxidizing agents will cause premature membrane failure. Since oxidation damage is not covered under warranty, DuPontWater Solutions recommends removing residual free chlorine by pretreatment prior to membrane exposure. Please refer to [Dechlorinating Feedwater](#) (Form No. 45-D01569-en) for more information.

Important Information

Proper start-up of reverse osmosis water treatment systems is essential to prepare the membranes for operating service and to prevent membrane damage due to overfeeding or hydraulic shock. Following the proper start-up sequence also helps ensure that system operating parameters conform to design specifications so that system water quality and productivity goals can be achieved.

Before initiating system start-up procedures, membrane pretreatment, loading of the membrane elements, instrument calibration and other system checks should be completed.

Please refer to the application information literature entitled [Start-Up Sequence](#) (Form No. 45-D01609-en) for more information.

Operation Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shutdown, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from a standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30-60 second time frame.
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 15-20 seconds.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during prolonged system shutdowns, it is recommended that membrane elements be immersed in a preservative solution.
- The customer is fully responsible for the effects of incompatible chemicals and lubricants on elements.
- Maximum pressure drop across an entire pressure vessel (housing) is 30 psi (2.1 bar).
- Avoid static permeate-side backpressure at all times.

Product Stewardship

DuPont has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our product stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our product stewardship program rests with each and every individual involved with DuPont products—from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.

Customer Notice

DuPont strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of DuPont products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that DuPont products are not used in ways for which they are not intended or tested. DuPont personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. DuPont product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of DuPont products. Current safety data sheets are available from DuPont.

Please be aware of the following:

- The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.
- Permeate obtained from the first hour of operation should be discarded.

Have a question? Contact us at:

www.dupont.com/water/contact-us

All information set forth herein is for informational purposes only. This information is general information and may differ from that based on actual conditions. Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other government enactments. The product shown in this literature may not be available for sale and/or available in all geographies where DuPont is represented. The claims made may not have been approved for use in all countries. Please note that physical properties may vary depending on certain conditions and while operating conditions stated in this document are intended to lengthen product lifespan and/or improve product performance, it will ultimately depend on actual circumstances and is in no event a guarantee of achieving any specific results. DuPont assumes no obligation or liability for the information in this document. References to "DuPont" or the "Company" mean the DuPont legal entity selling the products to Customer unless otherwise expressly noted. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED. No freedom from infringement of any patent or trademark owned by DuPont or others is to be inferred.

©2021 DuPont. DuPont™, the DuPont Oval Logo, and all trademarks and service marks denoted with ™, SM or ® are owned by affiliates of DuPont de Nemours Inc., unless otherwise noted.



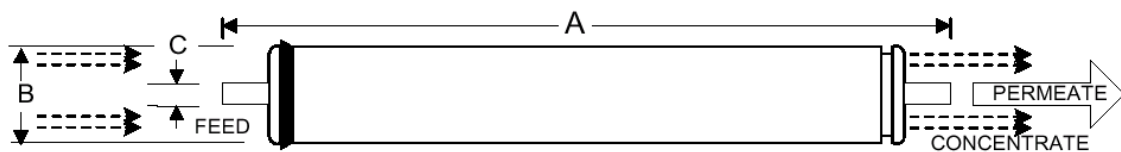
Membrane Element		ESPA - 2540
Performance	Permeate Flow: Salt Rejection	750 gpd (2.84 m ³ /d) 99.4 % (98.0 % minimum)
Type	Configuration: Membrane Polymer: Membrane Active Area:	Spiral Wound Composite Polyamide 25.5 ft ²
Application Data*	Maximum Applied Pressure: Maximum Chlorine Concentration: Maximum Operating Temperature: pH Range, Continuous (Cleaning) Maximum Feedwater Turbidity: Maximum Feedwater SDI (15 mins): Maximum Feed Flow: Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any element: Maximum Pressure Drop for Each Element:	300 psig (2.1 MPa) < 0.1 PPM 113° F (45°C) 2-10 (1-12)* 1.0 NTU 4.0 6 GPM (23 l/m) 5:1 10 psi

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.

Test Conditions

Elements are wet tested for quality assurance using the following conditions:

- 1500 PPM NaCl solution
- 150 psi (1.03 MPa) Applied Pressure
- 77 °F (25 °C) Operating Temperature
- 10% Permeate Recovery
- 6.5 – 7.0 pH Range
- (Data taken after 30 minutes of operation)



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	2.4 (61)	0.75 (19.1)	4 (1.8)

Core tube extension = 1.10" (27.9 mm)

Notice: Minimum permeate flow for individual elements is 15 percent below listed flow. All membrane elements are supplied with a brine seal and o-rings. Most elements are packaged dry, sealed in a polyethylene bags, and shipped in a cardboard box. Some elements are sealed in polyethylene bags containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution and shipped in a cardboard box.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics products for the user's specific end uses.

LENNTECH

info@lennotech.com Tel. +31-152-610-900
www.lennotech.com Fax. +31-152-616-289

Elección de membranas para recuperación de polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas

López Borrell, Alexis⁽¹⁾, López Pérez, María Fernanda⁽¹⁾, Lora García, Jaime⁽¹⁾, Cardona Navarrete, Salvador Cayetano⁽¹⁾, Fombuena Borrás, Vicent⁽¹⁾

(1) Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, Alcoi, (Alicante) e-mail: allobor1@epsa.upv.es

RESUMEN

En el siguiente trabajo se ha tratado de recuperar polifenoles procedentes de los residuos de las vinazas derivados del proceso productivo de la elaboración de vinos. Con este hecho se pretende revalorizar un residuo, ya que los polifenoles tienen un alto valor añadido en la industria alimentaria y la industria cosmética por su poder antioxidante, creando de esta manera una economía circular y dando un segundo uso a estos residuos.

Para la separación de estos residuos se ha hecho un estudio con membranas poliméricas de nanofiltración y ósmosis inversa con ánimo de elegir aquella que mejor se adapte a las necesidades del proceso observando el rechazo que ofrece cada una de ellas a una disolución de 1 g/L de tirosol como compuesto fenólico de referencia. En los diferentes ensayos realizados durante el trabajo se ha observado que la membrana de nanofiltración NF90-4040 a una presión de 10 bar y una temperatura de alimento de 20 °C ha ofrecido el mejor rechazo al tirosol seguido de la membrana de ósmosis inversa de baja presión ESPA1-2540.

Palabras clave: Nanofiltración, polifenoles, tirosol, revalorización, economía circular, recuperación.

INTRODUCCIÓN

La industria de elaboración de vinos tiene un amplio mercado mundial, ya que en 2018 la Organización Internacional de la Viña y el Vino (OIV) recopiló una producción de 292 millones de hectolitros. Esta producción destaca en el marco europeo, ya que los principales productores a nivel mundial son Italia, Francia y España. En el último año del que se disponen datos, España generó un volumen de 44,4 millones de hectolitros. Este gran volumen de producción da lugar a una generación de residuos puede llegar a causar un gran impacto ambiental debido a su alto contenido en compuestos fenólicos. Estos compuestos fenólicos son esencialmente taninos y presentan una difícil degradación de la materia orgánica pero su carácter dual les proporciona un alto poder antioxidante [1,2]. Este poder antioxidante tiene una gran relevancia entre la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética. Este hecho nos lleva a pensar en revalorizar estos residuos entorno a una idea de economía circular reduciendo sustancialmente la carga orgánica presente en estos residuos. Para la separación de estos componentes de interés se han realizado diversos estudios y un campo que ha ganado notoriedad durante este periodo de tiempo ha sido la implementación de procesos de membrana poliméricas de nanofiltración y ósmosis inversa de baja presión [3,4].

El objetivo del presente trabajo consiste en comparar las membranas seleccionadas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) de baja presión en relación con el rechazo del compuesto fenólico, con el fin de seleccionar aquella membrana que mejores prestaciones aporte. Para realizar estos estudios se pretende comparar los modelos de membrana NF90-4040, NF245-3838/30-FF, NF270-2540 y ESPA1-2540 cambiando las condiciones de operación de presión transmembranal aplicada, velocidad tangencial del fluido y temperatura de la disolución alimento.

MATERIALES Y MÉTODOS

La planta piloto para los ensayos realizados dispone de un depósito de alimentación (3 L) con capacidad de refrigerar o calentar la disolución alimento fijando el punto de consigna. Dispone de una bomba de alimentación al proceso con capacidad de suministrar una presión de 5 a 40 bar y la posibilidad de cambiar el caudal de alimentación a la planta piloto con ayuda de un variador de frecuencia. Se ha empleado un módulo de membranas de acero inoxidable para los distintos ensayos realizados con un área de 98,7 cm². Para cambiar las variables de operación y llevar un seguimiento de estas se dispone de un termopar para medir la temperatura de la disolución alimento, un caudalímetro para medir los caudales y 2 manómetros que permiten determinar la presión a la entrada y salida del módulo de membranas.

Los ensayos se han realizado de manera que se puedan cambiar las variables de operación y poder determinar cambios significativos, por lo que la presión transmembranal se ha cambiado en los valores de 5, 10 y 15 bar. El caudal de alimentación a la planta se puede variar en el rango de 5 a 9 L/min. La velocidad tangencial se ha cambiado en el rango de 0,65 a 1,05 m/s y la temperatura del alimento se ha cambiado de 15 a 30 °C en incrementos de 5 °C para cada ensayo. De esta manera en cada uno de los experimentos se han analizado las muestras obtenidas en el colector de permeado del módulo de membranas y se ha determinado la concentración de tirosol en el permeado determinando así el rechazo de cada modelo de membranas estudiado. Para la determinación de la concentración de tirosol se ha empleado el método colorimétrico empleando un espectrofotómetro que pueda medir en el rango de UV/Visible a la longitud de onda de 765 nm, donde presenta un máximo de absorbancia. Siguiendo la metodología descrita en el método de Folin-Ciocalteu, que utiliza molibdato de sodio y tungstato sódico para reaccionar con los compuestos fenólicos en la banda de pH básica dando una coloración azulada en presencia de estos compuestos. De esta manera se puede obtener el rechazo ofrecido por las membranas [5]. Para determinar la densidad de flujo de permeado recogido en el colector de permeado del módulo de membranas se dispone de una balanza analítica conectada a través de una tarjeta de adquisición de datos para su posterior tratamiento. El software empleado para la adquisición de datos se ha realizado a través de una interfaz de LabVIEW y el posterior tratamiento de los datos se ha realizado con Matlab 2021a.

RESULTADOS

De los diferentes ensayos realizados se ha observado que las condiciones más favorables para la concentración de la disolución han sido para una presión de 10 Bar, una temperatura de 20 °C y una velocidad tangencial de 0,65 m/s. En la Figura 1 se pueden observar los flux de permeado obtenidos para cada una de las membranas estudiadas, donde la membrana de nanofiltración de mayor tamaño de poro medio (NF270-2540) presenta una mayor densidad de flujo de permeado y la membrana de

ósmosis inversa (ESPA1-2540) presenta la menor densidad de flujo, debido a tener una estructura más densa en su capa activa. Para este caso se tomará más en cuenta los rechazos ofrecidos por las membranas al tirosol, ya que las densidades de flujo son aceptables para cada una de las membranas. En la Figura 2 se puede observar los rechazos de las membranas para las condiciones óptimas de operación, las membranas que mejor rechazo han ofrecido han sido las membranas de nanofiltración NF90-4040 y la de ósmosis inversa ESPA1-2540 con valores de rechazo de 82,50 y 82,00% respectivamente, mientras que las otras membranas de nanofiltración han ofrecido un rechazo inferior al 30%. De entre estas dos membranas que ofrecen un mayor rechazo se ha escogido la membrana de nanofiltración NF90-4040, ya que además de tener un rechazo ligeramente superior ofrece una densidad de flujo de permeado promedio de 14,63 L/m²·h frente a un valor promedio de la membrana de ósmosis inversa de 8,14 L/m²·h.

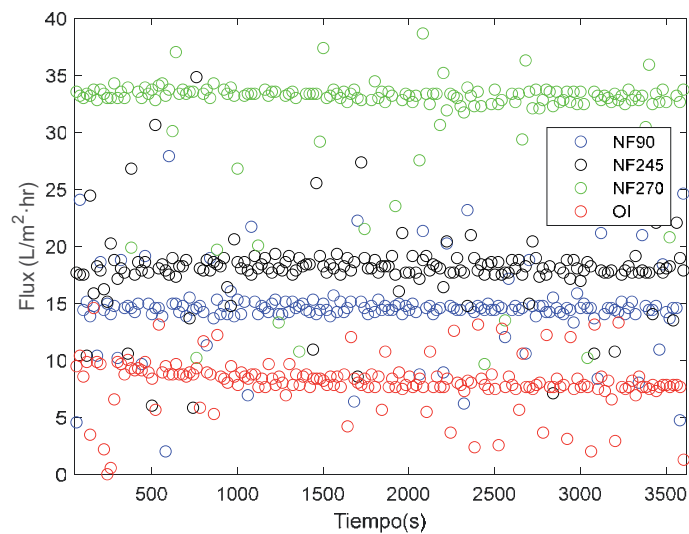


Figura 1. Densidad de flujo de permeado de las diferentes membranas estudiadas (Condiciones de operación: Presión transmembranal 10 bar, Temperatura 20 °C, Velocidad tangencial 0,65 m/s y Caudal de alimentación 5,25 L/min). ○ NF90-4040, ○ NF245-3838/30-FF, ○ NF270-2540, ○ ESPA1-2540

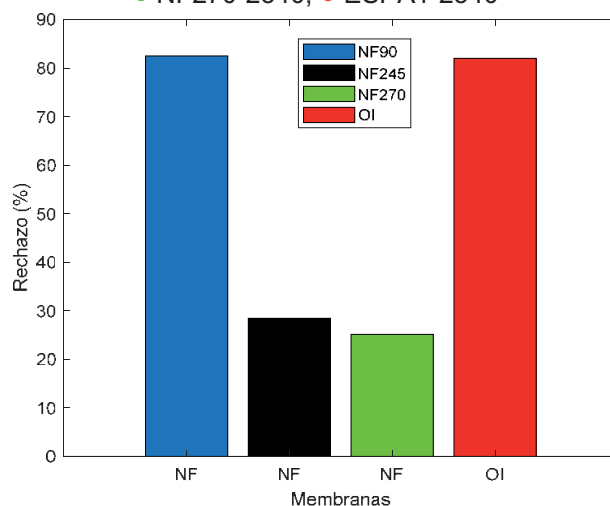


Figura 2. Rechazo de las membranas a la disolución de 1 g/L de tirosol (Condiciones de operación: Presión transmembranal 10 bar, Temperatura 20 °C, Velocidad tangencial 0,65 m/s y Caudal de alimentación 5,25 L/min). ○ NF90-4040, ○ NF245-3838/30-FF, ○ NF270-2540, ○ OI ESPA1-2540

CONCLUSIONES

Las técnicas de membranas ensayadas para concentrar compuestos fenólicos procedentes de las vinazas del proceso productivo de la elaboración de vinos ya han sido estudiadas y se ha comprobado que son capaces de separar estos compuestos.

Las condiciones óptimas de operación que han logrado obtener los mejores resultados han sido determinadas en múltiples experimentos y comparando el análisis de muestras, dando como resultado unas condiciones óptimas para un caudal de alimentación de 5,25 L/min, una temperatura del alimento de 20 °C, una velocidad tangencial de 0,65 m/s y una presión transmembranal aplicada de 10 bar.

Como se ha podido observar en los resultados obtenidos las membranas que mejores rechazos han ofrecido al tirosol han sido la membrana de nanofiltración NF90-4040 y la membrana de ósmosis inversa de baja presión ESPA1-2540, con valores de rechazo de 82,50 y 82,00% respectivamente. Finalmente se ha decantado por escoger la membrana de nanofiltración NF90-4040, ya que, aunque presenten valores de rechazo similares esta membrana tiene una densidad de flujo superior a la membrana de ósmosis inversa.

Una vez se ha escogido la membrana de nanofiltración NF90-4040, se continuará el trabajo en investigaciones posteriores, donde se pasará de una disolución que solo contiene tirosol a exponer a la membrana a un vino comercial y se comprobará la eficacia de proceso a estas nuevas condiciones, repitiendo la metodología descrita en esta comunicación con ánimo de ver el comportamiento de la membrana a esta nueva disolución, donde hay en cuenta nuevos factores más severos, como la presión osmótica debido a la presencia de otros componentes o los factores de ensuciamiento sobre la capa activa de la membrana. Además de determinar el rechazo ofrecido por las membranas se empezará a definir los valores de poder antioxidante de los compuestos fenólicos presentes en la disolución. En trabajos posteriores se expondrá el proceso a una situación más real utilizando un caldo residuos procedentes de vinazas.

REFERENCIAS

- [1] Annual assessment.
<https://www.oiv.int/en/technical-standards-and-documents/statistical-analysis/annual-assessment>
- [2] Ang, W. L., & Mohammad, A. W. (2021). Recent development in nanofiltration process applications. In *Osmosis Engineering* pp. 97–129. Elsevier. doi:10.1016/b978-0-12-821016-1.00010-3
- [3] Paulsen, E., Romero, M. E., Lema, P., López, M. D., García-Viguera, C., & Moreno, D. A. (2021). Foods and supplements. In *Food Waste Recovery* pp. 483–501. Elsevier. doi:10.1016/b978-0-12-820563-1.00012-3
- [4] Pati, S., la Notte, D., Clodoveo, M. L., Cicco, G., & Esti, M. (2014). Reverse osmosis and nanofiltration membranes for the improvement of must quality. *European Food Research and Technology*, 239(4). doi:10.1007/s00217-014-2255-3
- [5] A Agbor, G., Vinson, J. A., & Donnelly, P. E. (2014). Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay. *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics*, 147–156. doi:10.19070/2326-3350-1400028

Article

Experimental Study and Mathematical Modeling of a Nanofiltration Membrane System for the Recovery of Polyphenols from Wine Lees

Alexis López-Borrell, María-Fernanda López-Pérez , Salvador Cayetano Cardona  and Jaime Lora-García

Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM), Universitat Politècnica de València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy, Spain; allobor1@epsa.upv.es (A.L.-B.); scardona@iqn.upv.es (S.C.C.); jlora@iqn.upv.es (J.L.-G.)

* Correspondence: malope1@iqn.upv.es; Tel.: +34-(96)-652-8460

Abstract: The winemaking process in Spain generates a significant amount of wastes such as wine lees. Currently, the nanofiltration process is a viable technique for the revalorization of compounds from wastes. In this aspect, this technique can be used for the recovery of compounds, such as polyphenols, as well as active principles widely used in industries, such as pharmaceuticals or cosmetics. Polyphenols are found in acceptable amounts in wine lees wastes and it is interesting to study the nanofiltration process viability to recover them. In order to study this possibility, it is necessary to determine the choice of the best membrane to use and the effect of operational parameters such as pressure, temperature, cross-flow rates, and concentration. In addition, it is important to be able to develop a mathematical model that can help in the future design of lees treatment plants. The treatment of red wine lees to concentrate polyphenols has been studied in a laboratory plant using different membranes (RO and NF) at different pressures (4.5, 9.5, and 14.5 bar), different temperatures (293, 303, and 308 K), and two concentrations (2100 and 1100 mg tyrosol eq·L⁻¹). The results have been encouraging to consider nanofiltration as a viable technique for the treatment and revalorization of this waste. The most suitable membrane has been the NF270, in which 96% rejection rates have been obtained, with a flux of 30 L·h⁻¹·m⁻². Moreover, in this study, the Spiegler–Kedem model (SKM) was used to calculate mass transfer constants and permeabilities. Suitable adjustments of these parameters were obtained to validate this mathematical model. For this reason, the SKM might be used in future studies to continue in the research work of the treatment of wine lees wastes.

Keywords: nanofiltration; polyphenols; wine lees; polyphenols recovery; Spiegler–Kedem model



Citation: López-Borrell, A.; López-Pérez, M.-F.; Cardona, S.C.; Lora-García, J. Experimental Study and Mathematical Modeling of a Nanofiltration Membrane System for the Recovery of Polyphenols from Wine Lees. *Membranes* **2022**, *12*, 240. <https://doi.org/10.3390/membranes12020240>

Academic Editor: Hélène Roux-de Balman

Received: 24 December 2021

Accepted: 8 February 2022

Published: 18 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Currently, wine producers and wine consumers are increasingly aware of the environmental impact of this industry. Therefore, this sector is extensively searching for new processes to reuse solid wastes or wastewater in order to adapt to climate change, minimize environmental loads, and become a modern wine production process, especially in dry areas such as Spain [1].

In this way, there is an interest in the recovery of the wine residues generated during its production. Among these products are natural antioxidants, there are a lot of phenolic compounds present in winery wastes, and, in addition, they are considered completely safe compared to synthetic antioxidants [2]. These polyphenols have beneficial effects, including the scavenging of free radicals, antioxidants, and chelation of transition metals and anti-inflammatory properties.

Due to the properties of polyphenols and their concentration in wine wastes, pharmaceutical, food, and cosmetic industries are considering their recovery and purification to obtain new products with high added value [3–7].

These important compounds are present in all grape parts and some of them are extracted in wine. Nevertheless, many of these products remain with a considerable concentration in vinification wastes such as pomaces, stems, seeds, and fermentation wastes (wine lees).

Wine lees are defined as “the residue that forms at the bottom of vessels containing wine, after fermentation, during the storage or after authorized treatments, as well as the residue obtained following the filtration or centrifugation of this product” (European Economic Community (EEC) regulation No. 337/79). The polyphenol concentration present in this residue is enough to consider its revalorization [8]. Currently, wine lees are the main source of commercial tartaric acid production, which is widely applied in the food, pharmaceutical, and chemical industry. Tartaric acid production includes precipitation, acidification, extraction, crystallization, distillation, ion exchange, and adsorption processes. However, polyphenols are destroyed in these chemical and heating treatment steps thus membrane filtration can be a feasible technology to obtain these active principles.

Nowadays, due to their high selectivity, membrane processes can be considered a suitable technology to separate bioactive compounds such as proteins or vitamins [9]. In the case of the wine industry, one of the uses of membrane filtration is wine dealcoholization [10]. Moreover, there is a growing interest in the use of membranes to recover and purify phenolic compounds from the wine lees. Other advantages of this membrane technology are its easy scale-up and modularity, the low requirements of energy, and its environmental safety [11]. Many research papers have been published in the last few years containing the keywords polyphenol, recovery, and wine. In this sense, 291 publications can be retrieved from the Web of Science Core Collection using those keywords, focusing on journals related to food science and technology. However, when membrane is added as a keyword, only 21 publications are recovered. Additionally, when the keyword lees is included in this literature search, only eight references are found, as shown in Table 1.

Table 1. Literature search.

Research Engine	Accessed Date	Search	References
Web of Science	27 January 2022	polyphenol AND recovery AND wine	291
Web of Science	27 January 2022	polyphenol AND recovery AND wine AND membrane	21
Web of Science	27 January 2022	polyphenol AND recovery AND wine AND membrane AND lees	8

When this methodology is proposed as a separation system, preliminary studies, regarding the choice of membrane type and material, operational conditions, and interactions of the solutes from the feed solution with the membrane, must be done [12]. In this context, combinations of different types of membranes can be interesting to achieve higher performance. Microfiltration (MF) and Ultrafiltration (UF) processes could be used to eliminate organic compounds with high molecular weight and less commercial use, and, later, phenolic compounds from wine lees could be concentrated with Nanofiltration (NF) and Reverse-osmosis (RO) techniques. In recent years, NF and RO have gained widespread interest and have become widely adopted as modern tools for this type of industrial application [13–17]. Therefore, an optimal design is necessary to implement a membrane system in an industrial process. The development of a mathematical model is mandatory to achieve an optimal design. This model must adequately describe the performance of the membrane process for improving its efficiency and lower its cost. On the other hand, such a mathematical model should be as simple as possible and with the fewest number of parameters, requiring the least possible number of experiments to save money and time in its implementation. Concerning nanofiltration mathematical models, some take into account the transport mechanism, such as the Nernst–Planck model [18]. Another model,

such as the Spiegler–Kedem model (SKM), predicts the transport of solute and solvent regardless of the type of solute and its charge, solvent, and membrane [19,20].

The SKM mathematical model states that solute (J_s and $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) and solvent fluxes (J_v and $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) are due to chemical potential gradients across the membrane. This chemical potential is caused by a concentration (solute transport) or pressure (solvent transport) gradient [21]. Membranes in this model are considered as a black box, which is characterized by solute permeability (P_s and $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), solute reflection coefficient (σ), and mass transfer coefficient (k and $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) parameters. The SKM is based on irreversible thermodynamics to describe the transport when the membrane structure and transport mechanism are not fully understood. This model usually is applied when electrostatic interactions between the solute and the membrane are negligible because the membrane is uncharged or the solute is neutral. In this work, it is considered that the osmotic pressure gradient ($\Delta\pi$, bar) is mainly caused by polyphenols' concentration and thus the simplified equations of the SKM model are as follows:

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = P_s \cdot (C_m - C_p) + (1 - \sigma) \cdot C_m \cdot J_v \quad (2)$$

where C_m and C_p are polyphenol concentrations at the membrane surface and permeated flow, respectively, expressed in $mol \cdot L^{-1}$, and L_p is the hydraulic permeability of the membrane ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$). Due to L_p as a parameter dependent on temperature, an Arrhenius equation is used to describe this behavior. ΔP is transmembrane pressure in TMP (bar).

In developing the model the same way as other authors [22], the following expression of the permeate flux (J_v , $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) is found with the parameters above indicated:

$$J_v = L_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \left[\Delta P - \sigma \cdot R \cdot T \cdot (C_f - C_p) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right)\right] \quad (3)$$

where L_{p0} ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) is the pre-exponential coefficient, ΔH is the dissolution enthalpy in the membrane ($J \cdot mol^{-1}$), R is the universal gas constant ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), and C_f ($mol \cdot L^{-1}$) is the polyphenols' concentration in the feed solute. T_0 and T (K) are reference and process temperatures, respectively.

The main object of this work is to research the feasibility of nanofiltration technology and the SKM model for the treatment of wine lees to recover polyphenols, studying several operational conditions such as pressure, feed concentrations, and temperature. The validation of the model using experimental data results from wine lees experiments allows for obtaining important parameters useful for membrane process assessment and prediction to provide a sound basis for further design and development of this process.

For this purpose, a non-linear regression procedure has been implemented in Matlab R2020b The MathWorks, Inc. (Natick, MA, USA) based on the Levenberg–Marquardt algorithm for estimating the fitting parameters of the mathematical models applied.

2. Materials and Methods

2.1. Wine Lees Feedstock

The wine lees effluent used in this work came from the first fermentation of red wine production (Shiraz, Cabernet-Sauvignon, Merlot, Gironet, and Monastrell variety) in a wine factory located in the north of the Alicante region in Spain. The raw feed solution was pre-filtered by conventional filtration (low-pressure pump at around 1 bar) with a 45 μm nominal pore size and the liquid filtrate was the feed to the membrane system. The polyphenol concentration considered as a significant characteristic of the wine lees samples was around 2036 mg tyrosol eq $\cdot L^{-1}$. The Folin–Ciocalteu method was conducted to determine the concentration of total phenolic compounds using tyrosol as the reference compound [23]. The main physical–chemical characterization of this solution is shown in

Table 2. Two different concentrations of polyphenols were processed in the experiments, wherein C1 was the original solution while C2 was a diluted solution with a concentration of around 1100 mg tyrosol eq·L⁻¹. The concentration of tyrosol and total polyphenols was similar to the concentrations obtained by other authors [24].

Table 2. Characteristics of the C1 wine lees sample.

Property	Value
pH	4.2 ± 0.2 ^a
Conductivity (mS·cm ⁻¹)	3.1 ± 0.1
Tyrosol	Detected by HPLC [25]
Total polyphenols (mg tyrosol eq·L ⁻¹)	2036 ± 45

^a Standard deviation.

2.2. Membranes and Experimental Setup

This study used NF90, NF245, NF270 Dow-Filmtech™ DuPont de Nemours, Inc. © 2020 DuPont de Nemours, Inc. (Le Grand-Saconnex, Swiss), and ESPA1 Hydranautics Corporation (Oceanside, CA, USA) membranes with some of the specifications found in Table 3.

Table 3. Specifications of commercial nanofiltration and reverse-osmosis membranes.

Membrane	NF90	NF245	NF270	ESPA1
Membrane type	Nanofiltration	Nanofiltration	Nanofiltration	Reverse-osmosis
Membrane material	Thin-film composite polyamide	Thin-film composite polypropylene	Thin-film composite polypiperazine	Thin-film composite polyamide
Minimum salt rejection (%)	>97 ^a	N/A ^b	>97 ^a	>98 ^c
Permeate flow rate (m ³ ·d ⁻¹)	2.6	N/A	3.2	2.84
MWCO (Da)	18—[26,27]	<300 [28]	20—[27,28]	N/A
Cl ⁻ tolerance (ppm)	<0.1	ND ^d	<0.1	<0.1
Maximum operating pressure (bar)	41	54.8	41	21
Maximum operating temperature (°C)	45	50	45	45

^a Data reported by the manufacturer based on the following conditions: 2000 ppm MgSO₄ solution at 25 °C, 4.8 bar, and recovery of 15%. ^b Not available. ^c Data reported by the manufacturer based on the following conditions: 1500 ppm NaCl solution at 25 °C, 10.3 bar, and recovery of 10%. ^d Non-detectable.

The experiments were performed in a typical NF pilot plant with a flat-sheet membrane module CF042SS CELL, Sterlitech (Auburn, WA, USA) that allowed for working with one membrane with an effective area of 42 cm² (Figure 1). The temperature control system was implemented by a thermostatic bath with external recirculation FRIGITERM-10, J.P. SELECTA, (Selecta, Spain).

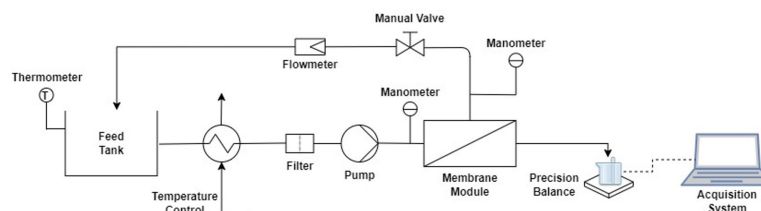


Figure 1. Setup of the nanofiltration plant.

The pilot plant had a data acquisition system for monitoring temperature as well as module input and output pressure, programmed with LabVIEW®. Permeate was collected during the filtration process in a glass placed on an electronic balance connected to a computer in order to continuously register the permeate weight data with a sample time of 30 s. These weight data were used to calculate permeate flux through the membranes.

When a new membrane was selected, a hydration period of 24 h was applied for its conditioning. After membrane cleaning, its preservation was carried out with a 1% formaldehyde solution. Nanofiltration experiments were always carried out following the same procedure. In the first step, the membrane was cleaned with osmotic water, and in the second step, the membrane compaction was produced for 1 h applying the operational conditions associated with the next experiment. Then, the experiment began and, later, when the permeated flux was constant in the course of the test, an average of the points was taken as flux J_v . In Figure 2, a typical graphic is shown where the interval of time corresponding to stable experimental flux data and the average permeate flux are highlighted in red.

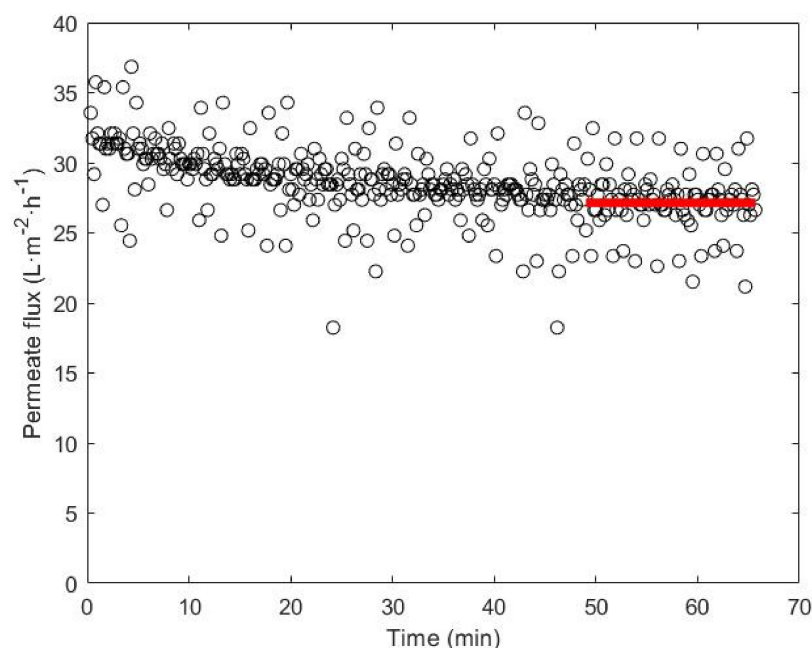


Figure 2. A typical experiment carried out for the tests with the membranes.

The membrane was conveniently cleaned after each run by flushing the pilot plant with a $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ flow rate of osmotic water kept recirculating for 30 min. This cleaning was used to remove the superficial solutes over the membrane to simulate a real industrial activity and in order to study the irreversible fouling process, chemical cleaning cycles were done (the membrane was submerged into a NaOH solution for 30 min and after water cleaning with recirculation).

Two kinds of experiments were performed in this work. On the one hand, a battery of membrane selection tests was carried out to find the best membrane in the wine lees treatment. On the other hand, the best operating conditions and the mathematical model validation were studied. Among all experiments, the criteria of the choice of the membrane was based on the permeate flux and the percentage of the retained polyphenols' values.

The experimental conditions were set throughout the study considering the operational parameters that have the most significant impact on the performance of the experiments: transmembrane pressure (TMP), feed temperature, cross-flow velocity, and solution concentration. When the membrane selection was carried on four different values of TMP , we tested with increments of 5 bar, 4.5, 9.5, and 14.5, and, in some cases, 19.5 bar.

Similarly, the feed temperature values were changed in 5 K increments between 293.15 K and 308.15 K. Experiments have been performed by changing the tangential velocity between a minimum and maximum velocity for each transmembrane pressure (the used velocities were 0.35, 0.42, 0.54, and $0.66 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Finally, two concentrations were used with the wine lees residues: one with the original concentration (C1) and the other diluted in half (C2).

The hydrophilicity of the membranes was measured by monitoring the wetting angle using an EasyDrop Standard goniometer, model FM140, supplied by KRÜSS GmbH (Hamburg, Deutschland), with a measurement range from 1 to 180 °C and precision of ± 0.1 °C. This equipment was supplied with a video capture kit and analysis software (Drop Shape Analysis SW21; DSA1 by KRÜSS GmbH (Hamburg, Germany)). To obtain good wetting angle values that show hydrophilicity with the membrane, a sample was cut and left to dry for 24 h. The membrane sample was attached to the metal support of the equipment using adhesive tape, remaining as smooth as possible. Once the sample was placed in the equipment, a drop of osmotic water was deposited on its surface with the help of a syringe. The camera connected to the equipment focused at all times on the drop of water and the wetting angle was determined by means of the software.

3. Results and Discussion

3.1. Membrane Selection

To choose the best membrane and check the behavior of the membranes against the phenolic compounds, it was decided to use a tyrosol solution with a concentration of $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. This compound, an essential active principle in the pharmaceutical and cosmetic industry, is present in red wine and has a low molecular weight [25].

According to the investigations of other authors [17,29,30], it has been demonstrated that the NF90 membrane is the one that offers the best rejection for low molecular weight phenolic compounds. Therefore, it was decided to perform a preliminary group of experiments with the tyrosol solution for the aforementioned experimental conditions. The rejection of the NF90 membrane to tyrosol was determined from each of the experiments carried out. The best experimental conditions were determined at a low *TMP* of 9.5 bar and minimal temperature of 293.15 K, resulting in a tyrosol rejection of 82.50% (Table 4).

Table 4. Permeate flux and rejection values for the experiments with tyrosol for the NF90 membrane.

Temperature (K)	<i>TMP</i> (Bar)	J_v ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	Rejection (%)
293.15	4.5	9.8 ± 1.0^a	73.1 ± 6.2^a
	9.5	14.4 ± 0.8	82.5 ± 0.9
	14.5	28.1 ± 0.7	55.7 ± 1.2
298.15	4.5	11.3 ± 0.9	70.3 ± 2.6
	9.5	18.1 ± 2.9	27.6 ± 1.9
	14.5	31.2 ± 0.2	55.7 ± 1.4
303.15	4.5	13.1 ± 1.3	59.3 ± 2.1
	9.5	18.6 ± 2.1	69.9 ± 2.6
	14.5	32.6 ± 4.3	62.9 ± 1.8

^a Standard deviation.

Once the best operating conditions had been determined, the experiments were carried out for the other three membranes to compare their results. In Figure 3, the comparative results of the permeate flux and rejections offered by each of the membranes studied can be observed.

By observing the results of the response of the membranes to tyrosol, it can be concluded that the NF245 and NF270 membranes were the ones that provided the highest permeate flux but with very low rejection. On the other hand, the NF90 and ESPA1 membranes presented the best rejection conditions with 82.50 and 82.00%, respectively. Between these two membranes, NF90 had a higher permeate flux than ESPA1 and, therefore, the nanofiltration membrane might be the type chosen to concentrate wine lees wastes.

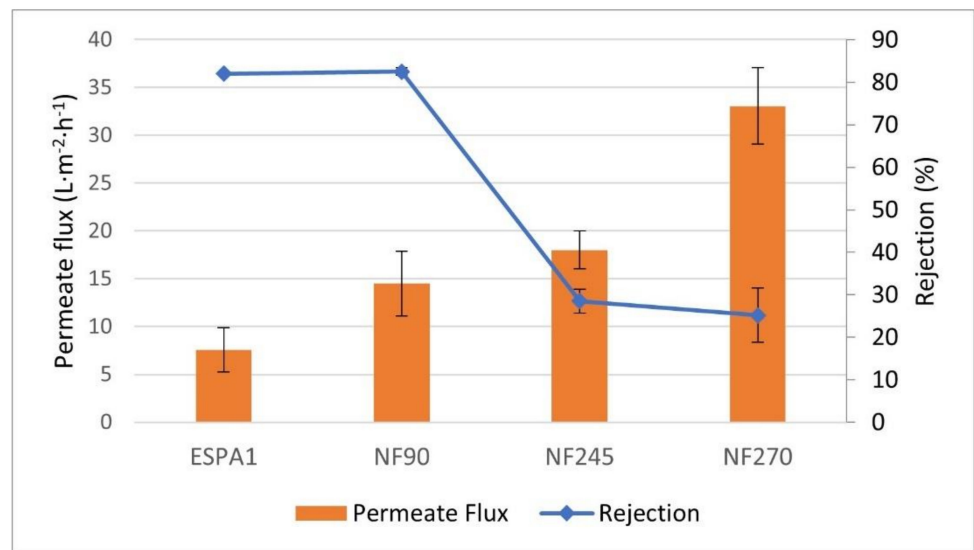


Figure 3. Permeate flux and rejection offered by each of the membranes to the tyrosol solution. ■ Rejection (%) and ■ permeate flux (L·m⁻²·h⁻¹). *TMP* 9.5 bar, *T* 293.15 K.

The next step of the experimental planning was the treatment of wine lees wastes with NF membranes. For a first test, the best experimental conditions determined for the solution of tyrosol were set to treat these wine lees wastes (C1 solution). It was observed (Figure 4) that for these experimental conditions, the NF90 membrane was not appropriate for these wastes since, although the rejection of polyphenols was higher than 99%, the permeate flux was too low for industrial applications (lower than 1 L·h⁻¹·m⁻²). For the study carried out with the NF245 membrane, the experiment was done at identical conditions of *TMP* 9.5 bar and a temperature between 293.15 K and 298.15 K. However, the results were similar to the NF90 membrane fluxes, thus it was decided to increase *TMP* to 19.5 bar, giving an interesting permeate flux for industrial uses. Finally, the NF270 membrane was tested with different experimental conditions, offering up optimal data at *TMP* 4.5 bar and at a temperature between 293.15 K and 298.15 K. Figure 4 shows the permeate flux and rejection values obtained when different experiments were carried out under optimal operating conditions for each NF membrane.

As it can be seen in the results obtained, the NF90 and NF245 membranes presented very low permeate flux values, although the rejection of phenolic compounds was high. On the other hand, the NF270 membrane presented higher permeate flux values (around 5 L·m⁻²·h⁻¹) than NF 90 and NF245, even if *TMP* was lower (4.5 bar in front of 9.5 bar, 14.5 bar, or 19.5 bar) and it a rejection of greater than 93%. The objective was to concentrate the phenolic compounds for an industrial process, thus the NF270 membrane was chosen to continue this research work, which offered acceptable permeate flux values and rejections at working pressures. Using real wine lees solutions for the industrial plant design is preferable to using a synthetic waste solution.

3.2. Membrane Characterization: Pure Water Permeability

The hydraulic permeability of the NF270 membrane, L_p , was determined with osmotic water in two series of experiments (series I and II). In series I, the membrane was tested before working with the problem solution, while in series II, the membrane was tested after its use with the wine lees solutions (after all experiments).

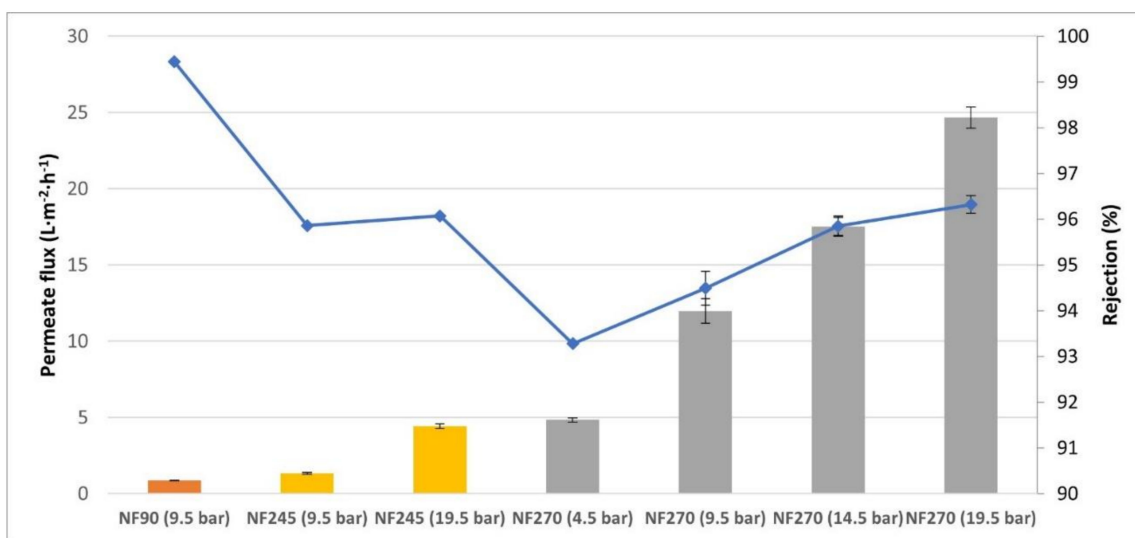


Figure 4. Rejection and permeate values for wine lees residues (C1) compared for nanofiltration membranes. ■ Rejection (%), ■ Permeate flux NF90 (L·m⁻²·h⁻¹), ■ Permeate flux NF245 (L·m⁻²·h⁻¹), ■ Permeate flux NF270 (L·m⁻²·h⁻¹).

The results of the characterization for each of the temperatures can be observed in Figure 5. These permeability values have been obtained by adjusting Equation (1) to the experimental data (Table 5), assuming that osmotic pressure is null. Its value was deduced from the slope when the linear regression was performed, plotting the permeate flux vs. transmembrane pressure (Figure 5).

Table 5. Permeate flux values for the NF270 membrane to osmotic water before (series I) and after (series II) being exposed to wine lees wastes.

Temperature (K)	TMP (Bar)	J_v (L h ⁻¹ ·m ⁻² ; Series I)	J_v (L·h ⁻¹ ·m ⁻² ; Series II)
293.15	4.5	49.1 ± 1.0 ^a	14.5 ± 0.9 ^a
	9.5	87.0 ± 0.8	28.5 ± 0.9
	14.5	108.1 ± 0.7	40.3 ± 0.8
298.15	4.5	59.2 ± 0.9	17.7 ± 0.9
	9.5	111.2 ± 3.9	32.4 ± 0.9
	14.5	156.3 ± 0.2	47.9 ± 1.0
303.15	4.5	70.6 ± 1.3	21.1 ± 0.8
	9.5	123.0 ± 2.1	40.8 ± 1.1
	14.5	170.2 ± 4.3	57.1 ± 1.5

^a Standard deviation.

The permeability values obtained for series I (Figure 5a) were slightly higher than those indicated by the manufacturer. However, from other bibliographic references checked, it could be observed that the permeability obtained in this work was similar to the values described in the literature at a characterization temperature of 298.15 K [31,32]. These pure water fluxes have a trend with TMP according to Equation (1) and, in addition, there is an increase with temperature.

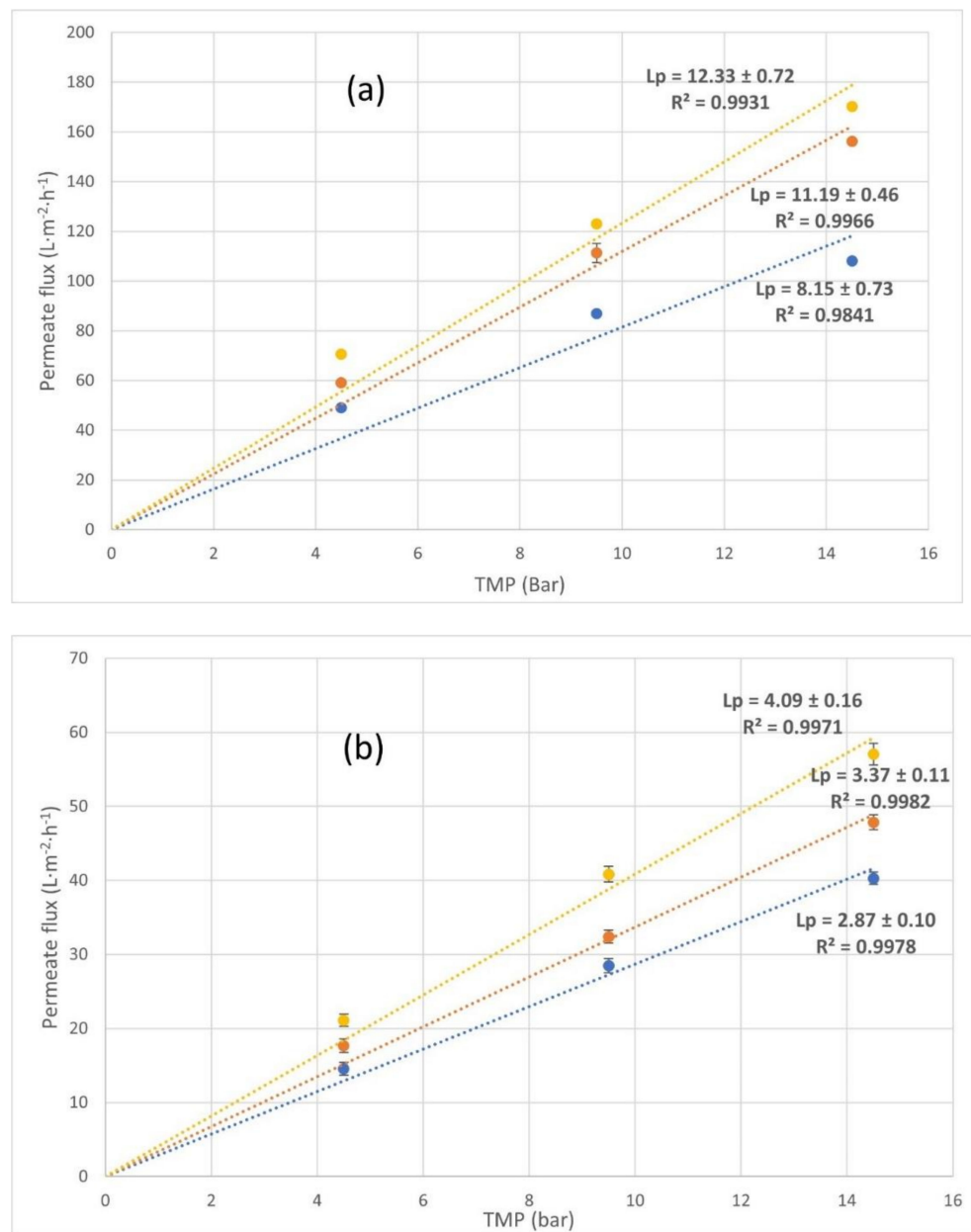


Figure 5. Determination of the permeability of NF270 membrane to osmotic water. (a) Before being exposed to lees residues (series I) and (b) after being exposed to lees residues and being cleaned (series II). ● permeate flux at $T = 293.15$ K ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), ● permeate flux at $T = 298.15$ K ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), and ● permeate flux at $T = 303.15$ K ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

After each test with the wine lees wastes, the membrane was washed with osmotic water at complete recirculation using the procedure explained in Section 3.1. *Membranes* selection. Chemical cleaning was not applied in order to study how fouling affected the permeability membrane. For this reason, once the experiments were completed, the permeability of the membranes to water was measured again to observe the degree of fouling (series II). The results can be seen in Figure 5b and they show that the water permeability of the membrane was drastically reduced after wine lees residues were used. It must be considered because this fouling or superficial layer changes the water dissolution mechanism through the membrane. Figure 5 shows a suitable trend with mathematical Equation (1) when TMP or temperature were modified, wherein L_p increases as the temperature and transmembrane pressure increase.

As mentioned before, this reduction in the permeability of the NF270 membrane could be due to irreversible fouling by the combined action of different mechanisms. It is likely that the most relevant phenomena that occurred could be the adsorption of the organic and inorganic molecules contained in wine lees solutions, forming a superficial layer or interacting with the membrane that affected the water dissolution mechanism through the membrane. With regard to the hydrophilicity of the membrane, the wetting angle of the used membrane after water cleaning shows an increase compared to that observed in the new membranes (Table 6). The wetting angle of the droplets with the surface increases from 19.3° in a new membrane to 43.5° when this membrane is used, thus the hydrophobicity increases. In addition, a chemical cleaning was done, although there is no appreciated difference. In conclusion, the wetting angles obtained after this chemical cleaning might indicate that the fouling was irreversible.

Table 6. Determination of the wetting angle for the NF270 membrane.

Membrane Condition	Wetting Angle (°)
New membrane	19.3 ± 0.1 ^a
Cleaning with water	43.5 ± 0.7
Chemical cleaning	41.8 ± 0.6

^a Standard deviation.

According to the results, the degree of the irreversible fouling was determined by calculating the fouling index (FI) with osmotic water for each temperature and pressure. The results of irreversible fouling can be seen in Table 7.

Table 7. Determination of the fouling index (FI) for the NF270 membrane after experiments with wine lees residues.

TMP (Bar)	FI (%) 293.15 K	FI (%) 298.15 K	FI (%) 303.15 K
4.5	70.4	70.2	70.1
9.5	67.3	70.9	66.8
14.5	62.8	69.4	66.5

From Table 7, the degree of fouling was clearly affected by neither the temperature nor pressure changes. Nevertheless, a slight increase in the pressure decreased the degree of fouling in the membrane. This phenomenon could be due to the increase in the flow rate when *TMP* raised, which enhanced turbulence that could cause a slight cleaning of the membrane [33–35].

It is observed from the above results that the pure water permeability for the used membranes was lower than L_p when new membranes were tested. The presence of the fouling compounds in the water makes the membrane surface decrease its permeability. This fact has to be taken into account in the design of the NF plants when this type of water is treated. This phenomenon of L_p decreasing was indicated by Jamel Kheri-ji who concluded in his work that the membrane surface was modified due to a contraction of pores [36].

3.3. Influence of Experimental Parameters on the Wine Lees Nanofiltration

For the application of the industrial nanofiltration process to wine lees waste valorization, it is important to set the optimal operational conditions. In this section, several experiments were carried out to estimate the influence of these parameters over the polyphenol concentration and permeate flux.

In Figure 6, the variation of permeate flux for NF270 is displayed as a function of the transmembrane pressure for NF270. Four temperatures (293.15 K, 298.15 K, 303.15 K, and 308.15 K) were studied with two different concentrations of wine lees. For both concentrations (C1 and C2 solutions), the NF270 permeation fluxes increased linearly

with transmembrane pressure for all temperatures. Thus, it is supposed to maintain the concentration polarization (CP) layer due to the permeation flux not being restricted. The feed polyphenol concentration ratio ($C_2:C_1 \approx 1/2$) was similar to the permeate flux ratio ($L_p C_1:L_p C_2$) in every operational condition.

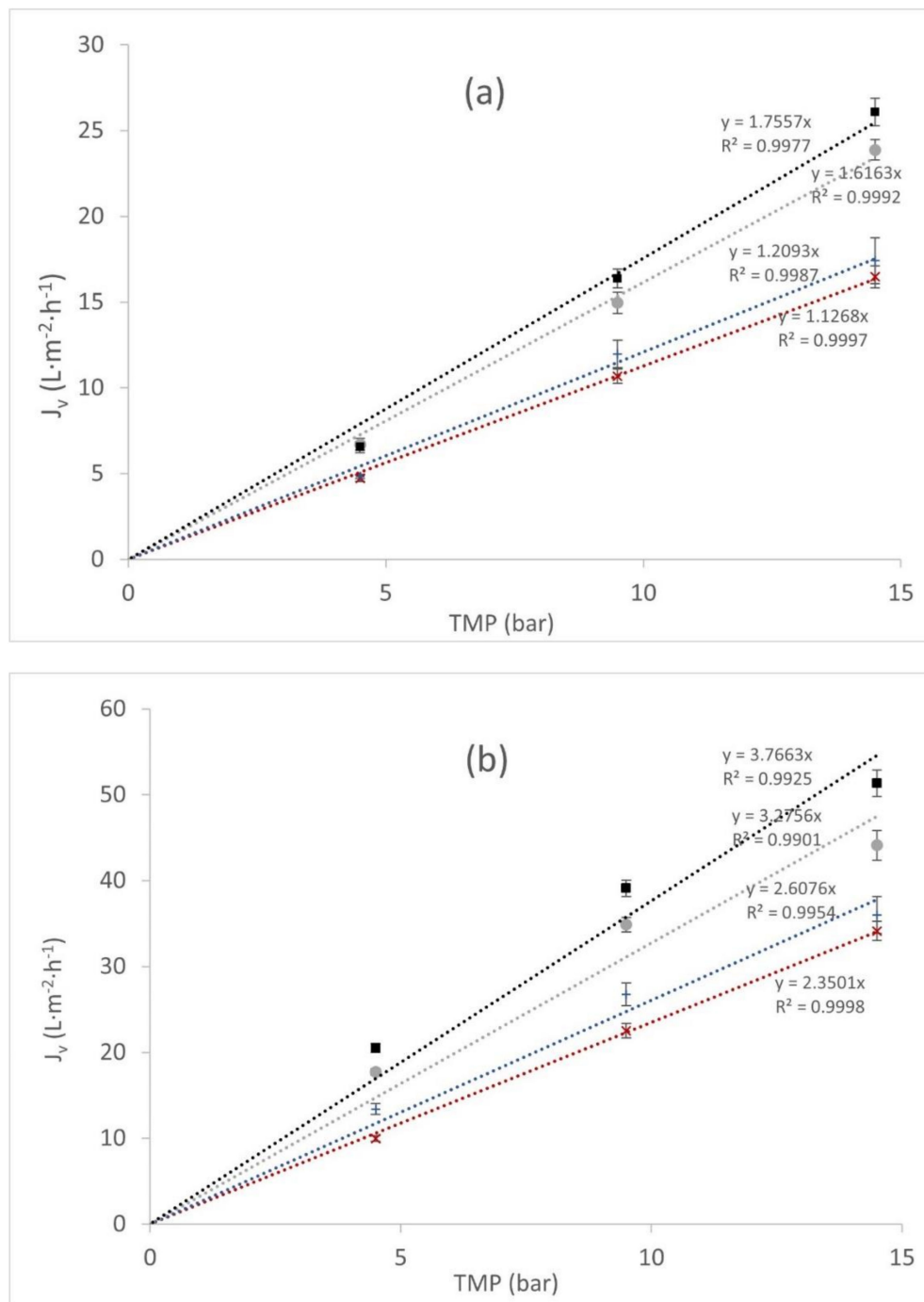


Figure 6. Wine lees permeate flux (J_v , L·m⁻²·h⁻¹) in NF270 vs. transmembrane pressure (bar) at different temperatures. (a) Higher lees concentration C_1 (mol·L⁻¹) and (b) lower lees concentration C_2 (mol·L⁻¹). ■ corresponds to $T = 308.15$ K, ● corresponds to $T = 303.15$ K, + corresponds to $T = 298.15$ K, and × corresponds to $T = 298.15$ K.

However, this CP layer was sufficiently important when the polyphenol concentrations were taken into account. In Figure 7, permeate fluxes vs. TMP at the temperature of

293.15 K are presented. At low concentrations (solution C2), the differences between water-pure and wine lees solution permeation fluxes maintained as constant, around 20% in all temperatures. On the other hand, when high concentrations of wine lees (solution C1) were analyzed, the permeate fluxes' differences between the pure water and solution C1 increased to 60%. In Figure 7, permeate fluxes vs. TMP at the temperature of 293.15 K are presented.

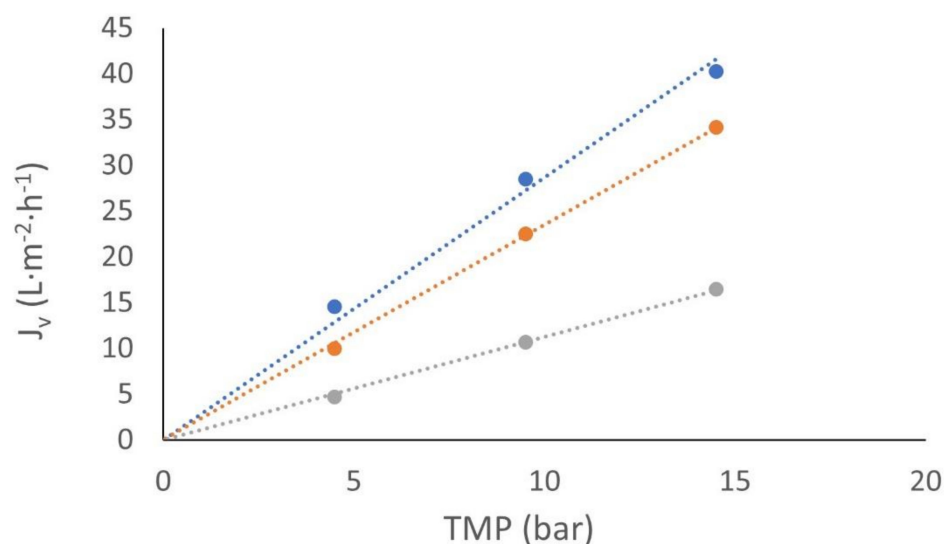


Figure 7. Permeate flux in NF270 vs. transmembrane pressure at 20 °C. • J_v pure water ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), • J_v with C2 polyphenol concentration ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$), and • J_v with C1 polyphenol concentration ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$).

Concerning the variation of J_v with the cross-flow velocity, two velocities have been tested using solution C1 for each pressure. First, the same minimum velocity ($0.35 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) has been used for all the pressures, resulting in an increase of the permeate flux with the pressure, as expected. Nevertheless, different maximum velocities were used due to the fact that our experimental setup did not allow for the same maximum cross-flow velocity for all operational conditions. The flux behavior was compared to the two velocities for each pressure and 298.15 K (Figure 8). The effect of velocity on the permeate flux was not remarkable at low pressure, thus indicating that concentration polarization CP was not serious. Although, when the pressure increased, the difference between the flux with minimum and maximum velocity raised as well. Higher values of cross-flow velocity contributed to removing the solutes from the membrane surface and reducing the concentration polarization effect. Hence, the concentration polarization CP could be a significant effect to include in the nanofiltration process.

In regard to the observed polyphenols' reject fraction (R) trend, the obtained results (Figure 9) show a weak dependence on the pressure, although this rejection slightly improved when transmembrane pressure increased according to the SKM model. The higher pressure is not plotted in Figure 9 because for C2 solutions, this operational parameter was discarded. Figure 4 shows that the improvement of polyphenol rejection at 19.5 bar related to 14.5 bar was not significant and energetically is less efficient.

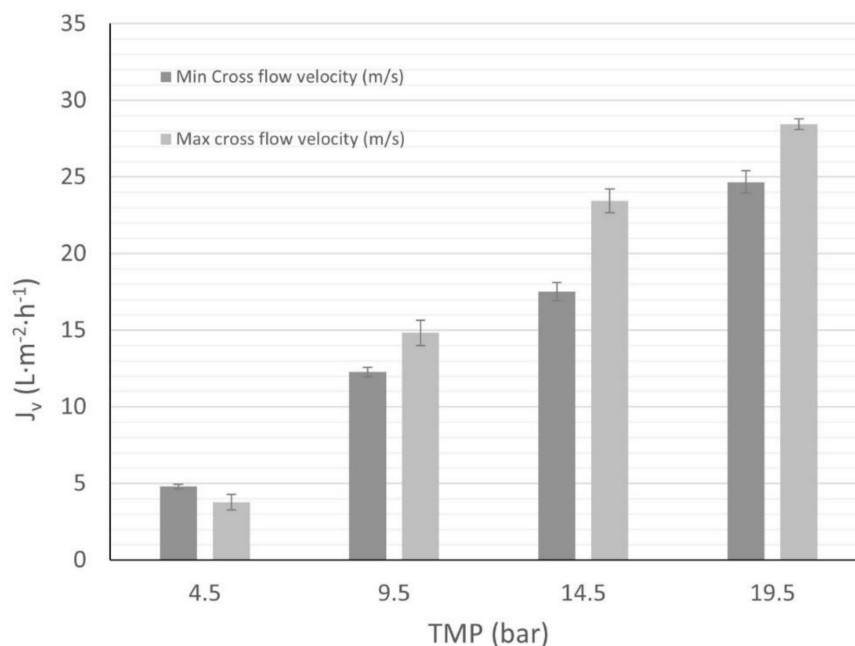


Figure 8. Wine lees (C1 solution) permeate flux behavior vs. cross-flow velocity. Minimum cross-flow velocity: $0.35 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Maximum cross-flow velocity: *TMP* 4.5 bar, $0.42 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; *TMP* 9.5 bar, $0.54 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; *TMP* 14.5 bar, $0.66 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; and *TMP* 19.5 bar, $0.66 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

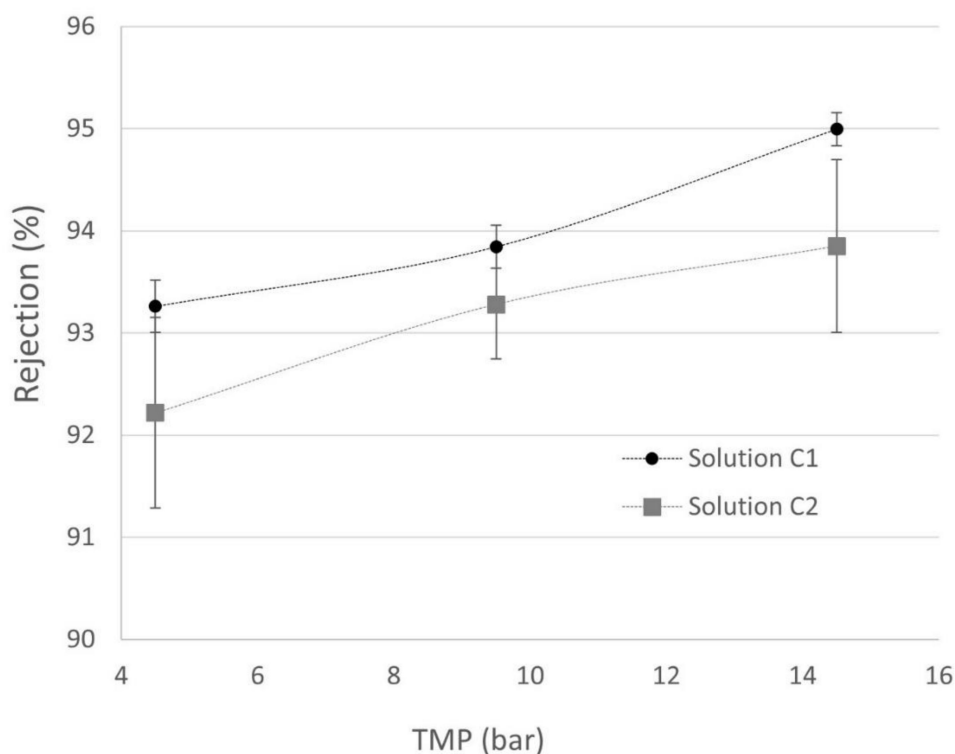


Figure 9. Observed solute rejection variation with feed polyphenol concentration (C1 and C2) vs. transmembrane pressure. ● rejection of solution C1 and ■ rejection of solution C2.

However, there was a higher rejection when solution C1 was tested. In addition, the mathematical model also predicted that an increase in concentration leads to an enhanced CP phenomenon, which is observable in the displayed data. The trend of permeate concentration increasing with feed concentration was predictable, whereas in solution C1,

permeate concentrations were observable around 100 mg tyrosol eq·L⁻¹, and in solution C2, these permeate concentrations decreased until around 50 mg tyrosol eq·L⁻¹. Real rejection differences between both concentrations could be produced by a fouling effect on the membrane, where polyphenols' molecules are joined or agglomerated, forming a new layer with higher selectivity with respect to these species.

3.4. Estimation of the Mass Transfer Coefficient Based on SKM

3.4.1. Parameter Estimation

In this section, mathematical models 1 and 2 are fit to experimental permeate flux data, namely $J_v exp$. These models are based on Equation (3), which is indicated in the Introduction section. Model 1 describes the process when only water was tested and its predictions have to agree with the hydraulic permeability calculations of the Membrane Characterization: Pure Water Permeability section. Its dependence with the Arrhenius equation, model 2, was used for experiments when the problem dissolution was assayed. The non-linear regression problem was solved using Matlab R2020b and the Optimization Toolbox's function lsqnonlin. Confidence intervals with a 95% significance level have been calculated with Statistics and Machine Learning Toolbox's function nlparci. Additionally, for implicit model 2, Matlab's function fzero has been used for obtaining J_v , assuming $J_{v initial} = 20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ as the starting guess value.

$$\text{Model 1 : } J_v = L_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \Delta P \tag{4}$$

$$\text{Model 2 : } J_v = L_{p0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \cdot \left[\Delta P - \sigma \cdot R \cdot T \cdot (C_f - C_p) \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right)\right] \tag{5}$$

A comparison between the experimental flux, $J_v exp$, and the theoretical or calculated one, $J_v theor$, using the fit parameters is plotted along Section 3.4 Estimation of the Mass Transfer Coefficient Based on SKM. The identity line, with a slope of 1, is also plotted as a reference for comparing both fluxes expected to be equal at the same operating conditions. The goodness of fit was measured using Equation (6) based on the Normalized Root Mean Square Error (NRMSE), which indicates the best goodness of fit with a maximum value of 100%. From a qualitative point of view, the goodness of fit is confirmed by the fact that the plotted points are around and near the identity line.

$$\text{Fit}(\%) = 100 \cdot (1 - \text{NRMSE}) = 100 \cdot \left(1 - \frac{\sqrt{\sum_i (J_{v exp}(i) - J_{v theor}(i))^2}}{\sqrt{\sum_i (J_{v exp}(i) - \overline{J_{v exp}(i)})^2}}\right) \tag{6}$$

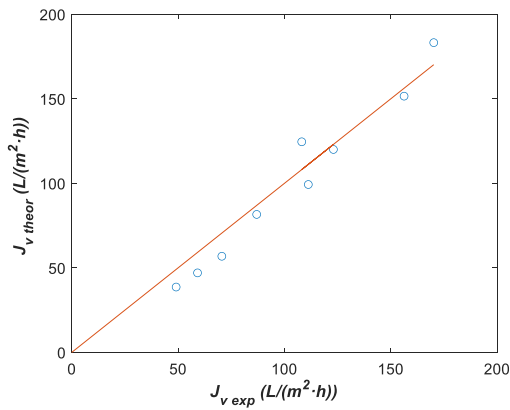
where $\overline{J_{v exp}(i)}$ is the average of all experimental flux data.

3.4.2. Parameter Estimation with Model 1

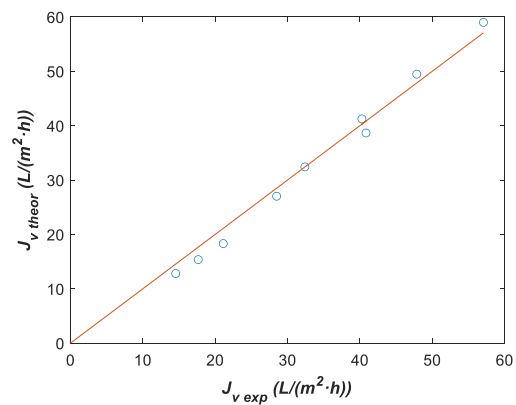
Model 1 has been fit to both experimental series I and II (Table 5) considering $T_0 = 293.15 \text{ K}$ with L_{p0} and $\frac{\Delta H}{R}$ as fitting parameters. Initial guess values used in each optimization were $L_{p0 initial} = 1 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R initial} = 1 \text{ K}$, with the lower bounds $L_{p0 lower} = 0 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R lower} = 0 \text{ K}$, and upper bounds $L_{p0 upper} = 15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R upper} = \infty$. Fitting parameters with the corresponding 95% confidence intervals are shown in Table 8, while the comparison between $J_v exp$ and $J_v theor$ is plotted in Figure 10. For L_{p0} , the confidence interval was narrower than that corresponding to $\frac{\Delta H}{R}$, indicating the greater sensitivity of the former parameter in model 1. Thus, we can conclude that $\frac{\Delta H}{R}$ barely changes from series I to series II experiments. Nevertheless, a clear decrease in the L_{p0} value was detected in series II and there was an agreement with the L_p value for 293.15 K, as presented in Figure 5a,b from the above section.

Table 8. Fitting parameters of model 1.

Fitting Parameter	Series I (before)	Series II (after)
L_{p0} (L/(m ² ·h·bar))	8.6 ± 1.4	2.8 ± 0.2
$\frac{\Delta H}{R}$ (K)	3428 ± 2011	3181 ± 1029



(a) Series I (before). Fit = 72.1%.



(b) Series II (after). Fit = 86.4%.

Figure 10. Theoretical vs. experimental data using fitting parameters from Table 8 with model 1. (a) Series I before lees waste and (b) Series II after lees waste and cleaning.

3.4.3. Parameter Estimation with Model 2

The NF270 membrane was tested with problem solutions C1 and C2, and model 2 has been used for parameter estimation. Experimental data are shown in Table 9 at different operation conditions. Solution C1 has a greater concentration than solution C2 and fluxes with C1 are lower than those with C2. Assuming that $\sigma = 0.999$ and considering, as a hypothesis, that mass transfer parameter k is not affected by temperature, fitting parameters L_{p0} , $\frac{\Delta H}{R}$ and k have been estimated using all experimental data from Table 9. The initial guess values, lower bounds, and upper bounds used were the same as those described for model 1, together with $k_{initial} = 1$ L/(m²·h), $k_{lower} = 0.1$ L/(m²·h), and $k_{upper} = \infty$. Table 10 contains fitting parameters with the corresponding 95% confidence intervals and Figure 11 shows a comparison between $J_{v exp}$ and $J_{v theor}$.

Table 9. Experimental data of membrane permeate flux, feed, and permeate concentrations for C1 and C2.

P (bar)	T (K)	Solution C1			Solution C2		
		C_f (mol/L)	C_p (mol/L)	$J_{v exp}$ (L/(m ² ·h))	C_f (mol/L)	C_p (mol/L)	$J_{v exp}$ (L/(m ² ·h))
4.5	293.15	1.47×10^{-2}	7.03×10^{-4}	4.7 ± 0.2 ^a	5.45×10^{-3}	4.74×10^{-4}	10.0 ± 0.3 ^a
4.5	298.15	2.18×10^{-2}	14.65×10^{-4}	4.8 ± 0.1	8.66×10^{-3}	6.12×10^{-4}	13.4 ± 0.6
4.5	303.15	1.47×10^{-2}	11.10×10^{-4}	6.7 ± 0.3	5.25×10^{-3}	4.53×10^{-4}	17.7 ± 0.4
4.5	308.15	1.47×10^{-2}	11.69×10^{-4}	6.5 ± 0.3	4.39×10^{-3}	2.96×10^{-4}	20.5 ± 0.5
9.5	293.15	1.47×10^{-2}	8.18×10^{-4}	10.7 ± 0.4	5.45×10^{-3}	4.41×10^{-4}	22.5 ± 0.9
9.5	298.15	2.25×10^{-2}	12.40×10^{-4}	12.3 ± 0.8	7.03×10^{-3}	4.42×10^{-4}	26.8 ± 1.3
9.5	303.15	1.47×10^{-2}	9.64×10^{-4}	14.9 ± 0.6	5.18×10^{-3}	2.94×10^{-4}	34.9 ± 0.9
9.5	308.15	1.47×10^{-2}	10.35×10^{-4}	16.4 ± 0.6	4.49×10^{-3}	3.06×10^{-4}	39.1 ± 1.0
14.5	293.15	1.47×10^{-2}	6.24×10^{-4}	16.5 ± 0.7	5.25×10^{-3}	2.27×10^{-4}	34.1 ± 1.1
14.5	298.15	2.53×10^{-2}	10.48×10^{-4}	17.5 ± 1.3	6.19×10^{-3}	4.22×10^{-4}	36.0 ± 2.2
14.5	303.15	1.47×10^{-2}	8.65×10^{-4}	23.9 ± 0.6	5.18×10^{-3}	3.90×10^{-4}	44.1 ± 1.7
14.5	308.15	1.47×10^{-2}	8.51×10^{-4}	26.1 ± 0.8	4.49×10^{-3}	2.66×10^{-4}	51.3 ± 1.5
19.5	298.15	1.95×10^{-2}	7.18×10^{-4}	24.7 ± 0.7			

^a Standard deviation.

Table 10. Fitting parameters of Model 2.

Fitting Parameter	Solution C1	Solution C2
L_{p0} (L/(m ² ·h·bar))	1.2 ± 0.1	2.5 ± 0.2
$\frac{\Delta H}{R}$ (K)	3056 ± 634	4529 ± 853
k (L/(m ² ·h))	19.2 ± 20.5	13.0 ± 1.3

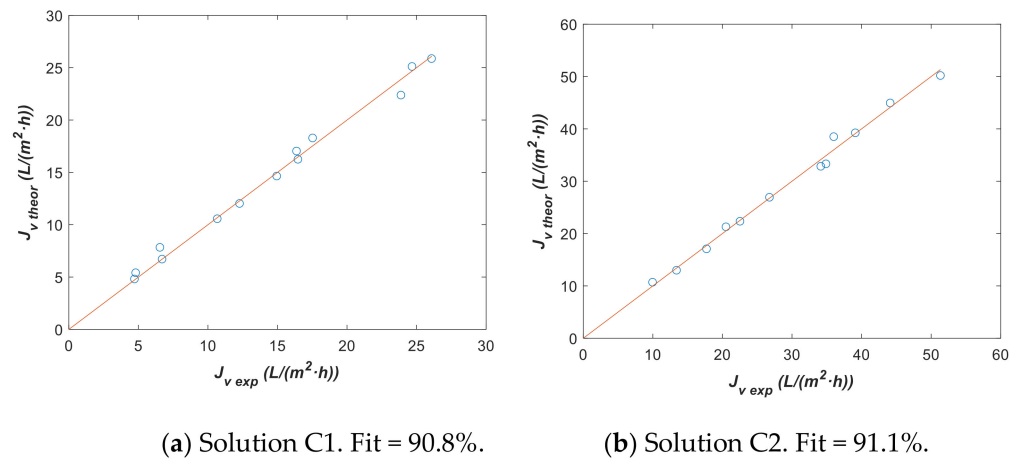


Figure 11. Theoretical vs. experimental data using fitting parameters from Table 10 with model 2. (a) Solution C1 and (b) solution C2.

Figure 11 confirms a good agreement between the experimental flux data and theoretical values estimated with fitting parameters from Table 10. The confidence intervals for L_{p0} and also for k were narrower than that of $\frac{\Delta H}{R}$, although the interval for k with solution C1 was the same order of magnitude of the fit parameter and it did not provide a conclusive value. This fact means that k with solution C1 has not been estimated with enough accuracy for comparing with k , corresponding to solution C2. Related to L_{p0} , a higher value of around twice was assigned to solution C2 and also a higher value for $\frac{\Delta H}{R}$ has been obtained, although the low sensitivity of this latter parameter pointed to not extracting too much information of this fact. However, there was a difference between calculated L_{p0} from solution C1 and C2 experimental data. This difference might indicate a change in the fouling on the membrane. A membrane cleaning with the pass of diluted solution C2 seems to cause this parameter to increase with respect to the permeability calculated in solution C1. This could indicate that when this proposed mathematical model is used, the effect over L_{p0} has to be considered.

It is interesting to note that L_{p0} for solution C2 obtained with model 2 was similar to L_{p0} for series II estimated with model 1, although for solution C1 it was lower. One could think that the fitting parameters estimated from series II with model 1 could be used in model 2 assuming that L_{p0} and $\frac{\Delta H}{R}$ characterize the used membrane structurally and this information is independent of treating water or a concentrated solution. In this case, the only fitting parameter of model 2 that should be estimated would be k . Thus, let us assume the $L_{p0} = 2.8$ L/(m²·h·bar) and $\frac{\Delta H}{R} = 3181$ K parameters obtained with model 1 and series II for estimating only k with solutions C1 and C2, as well as model 2. Table 11 shows fitting parameter k with its 95% confidence interval and Figure 12 plots $J_{v,theor}$ vs. $J_{v,exp}$.

Table 11. Fitting parameter of model 2 assuming $L_{p0} = 2.8$ L/(m²·h·bar) and $\frac{\Delta H}{R} = 3181$ K.

Fitting Parameter	Solution C1	Solution C2
k (L/(m ² ·h))	6.2 ± 1.1	13.3 ± 1.2

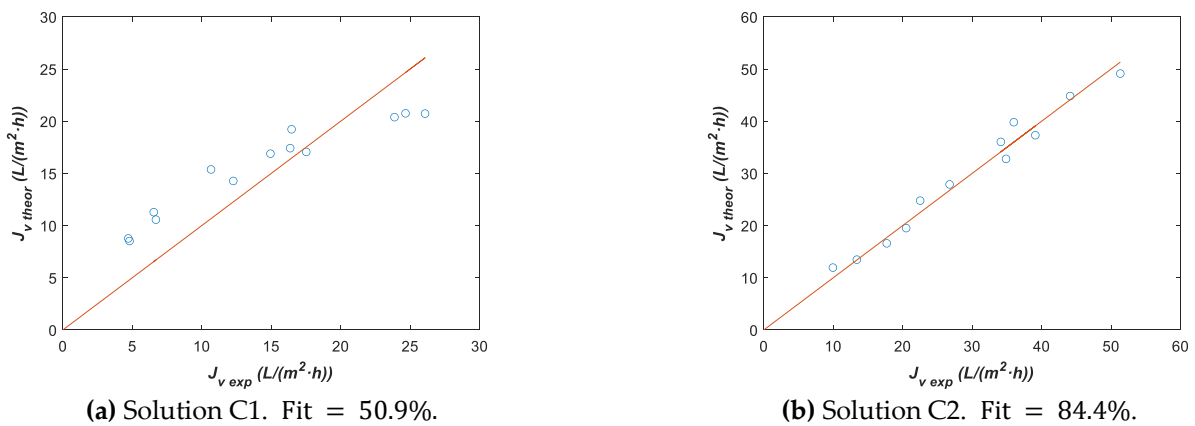


Figure 12. Theoretical vs. experimental data using fitting parameter from Table 11 with model 2 assuming $L_{p0} = 2.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R} = 3181 \text{ K}$. (a) Solution C1 and (b) solution C2.

By contrasting k values from Tables 10 and 11, we can affirm that these values are very similar for solution C2 and the goodness of fit (Figure 12b) still remains, although the $\frac{\Delta H}{R}$ values are different. This fact strengthens the idea about the low sensitivity of the parameter $\frac{\Delta H}{R}$ in models 1 and 2, thus we assumed $\frac{\Delta H}{R} = 3181 \text{ K}$ in the following optimizations for reducing the number of fitting parameters and narrowing the corresponding confidence intervals. On the other hand, for solution C1, Figure 12a shows a poor fit due to the L_{p0} value assumed in this optimization process, which means that for solution C1, it is not possible to consider the same L_{p0} value estimated from series II with model 1, although, the k values in this fit were more consistent for experimental data. Thus, we have a fit again of model 2 to solution C1 experimental data but taking into account both L_{p0} and k as fitting parameters (Table 12 and Figure 13).

Table 12. Fitting parameters of model 2 assuming $\frac{\Delta H}{R} = 3181 \text{ K}$.

Fitting Parameter	Solution C1
$L_{p0} \text{ (L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}))$	1.2 ± 0.1
$k \text{ (L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$	17.9 ± 13.6

The results for the fitting parameters of solution C1 in Tables 10 and 12 are similar and the goodness of fit is good enough, as shown in Figure 13. A slight reduction in the confidence interval for k was detected after diminishing the number of fitting parameters. All these fittings let us consider that there is not a clear effect on the k value of the type of solution tested with the membrane. However, when J_v vs. k is calculated using the SKM model from a determined k value, the permeate flux remains almost constant, although k is increased. Thus, it is possible that the confidence intervals were very inaccurate due to this calculated plateau.

Finally, we have assumed previously that k is not affected by temperature. In this case, we fit only k considering $L_{p0} = 2.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R} = 3181 \text{ K}$ with model 2 to solution C2 experimental data classified by temperature for contrasting this hypothesis. The fitting parameter, together with its confidence interval, is registered in Table 13 and $J_v \text{ theor}$ vs. $J_v \text{ exp}$ is plotted in Figure 14 for each temperature.

Table 13. Fitting parameters of model 2 for solution C2 at different temperatures assuming $L_{p0} = 2.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ and $\frac{\Delta H}{R} = 3181 \text{ K}$.

Fitting Parameter	$T = 293.15 \text{ K}$	$T = 298.15 \text{ K}$	$T = 303.15 \text{ K}$	$T = 308.15 \text{ K}$
$k \text{ (L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}))$	10.8 ± 5.1	11.0 ± 0.9	13.5 ± 4.0	14.5 ± 1.4

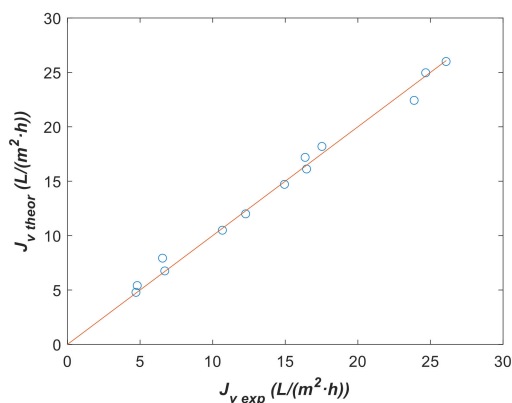
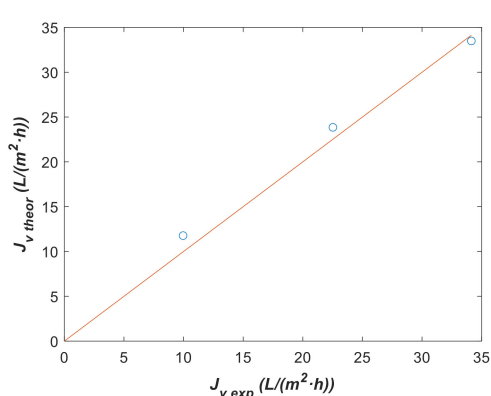
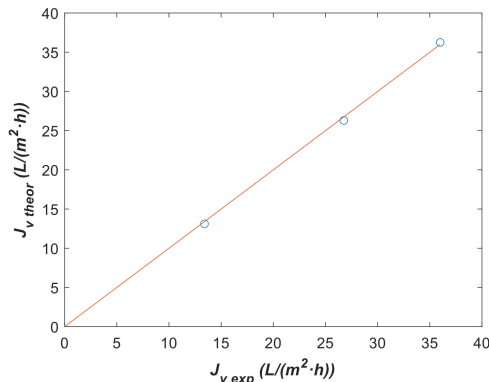


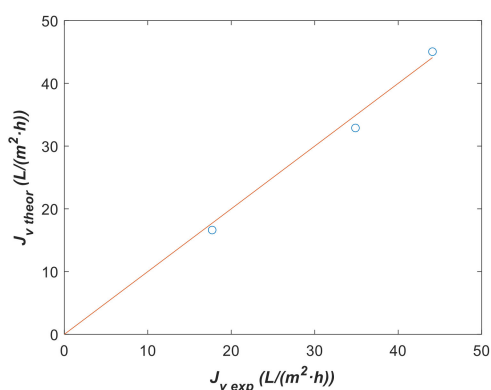
Figure 13. Theoretical vs. experimental data using fitting parameters from Table 12 with model 2 assuming $\frac{\Delta H}{R} = 3181$ K. Fit = 90.7%.



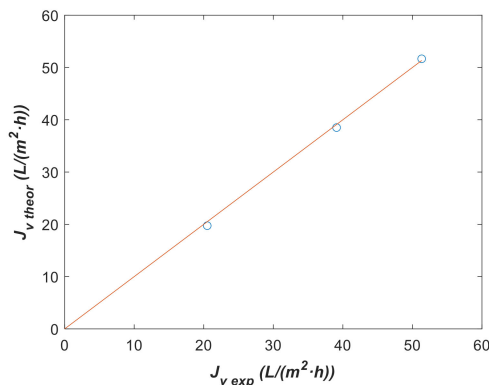
(a) $T = 293.15$ K. Fit = 86.3%.



(b) $T = 298.15$ K. Fit = 96.3%.



(c) $T = 303.15$ K. Fit = 87.0%.



(d) $T = 308.15$ K. Fit = 95.3%.

Figure 14. Theoretical vs. experimental data using fitting parameter from Table 13 with model 2 assuming $L_{p0} = 2.8$ L/(m²·h·bar) and $\frac{\Delta H}{R} = 3181$ K for solution C2 at different temperatures. (a) $T = 293.15$ K, (b) $T = 298.15$ K, (c) $T = 303.15$ K, and (d) $T = 308.15$ K.

Figure 14 shows a goodness of fit adequate for all the temperatures. Additionally, Table 13 indicates a slight increase of k with temperature. Nevertheless, from a practical point of view, it can be better to use the same k value for all temperatures as has been demonstrated in Figure 12b where $k = 13.3 \pm 1.2$ L/(m²·h) has been estimated. This trend for k agrees with experimental values.

4. Conclusions

The results presented in this work demonstrate the suitability of nanofiltration technology to recover valuable compounds such as polyphenols from wine lees. This process has two effects: first, a decrease in waste from the wine industry, and, on the other hand, a revalorization of them. When tyrosol solution, such as a reference compound of wine lees wastes, is treated, the NF90 membrane seems to be the best; however, when real wine lees wastes are treated, only NF270 shows enough capability to be used in the industry. The NF270 membrane offers acceptable permeate flux values and rejections at working pressures. Using real wine lees solutions for the industrial plant design is preferable to using a synthetic waste solution.

Polyphenol rejection was higher than 92% with permeate fluxes between 40.3 ± 0.8 and 57.1 ± 1.5 with a *TMP* of 19.5 bar. Furthermore, changes in L_p were observed during the experimental setups, which appear to be mainly due to the fouling process and a change in the dissolution of products across the membrane. With regard to the hydrophilicity of the membrane, the wetting angle of the used membrane after water cleaning showed an increase from 19.3 to 43.5 and a fouling index of around 70%.

In addition, the Concentration Polarization (CP) appears when the polyphenol concentrations were taken into account. At low concentrations, the differences between water-pure and wine lees solution permeation fluxes maintain as constant around 20% in all temperatures. Nevertheless, when high concentrations of wine lees wastes are analyzed, the permeate fluxes' differences between pure water and solution increase to 60%. The effect of velocity on the permeate flux is not remarkable at low pressure, thus indicating that concentration polarization was not serious; although, when the pressure increases, this CP has a significant effect to be included in the nanofiltration process. However, there is an increase in the real rejections when high concentrations of wine lees wastes are treated. This phenomenon is possibly due to polyphenols' molecules being joined or agglomerated, forming a new layer with higher selectivity with respect to these species.

The SKM model parameters such as k , L_{p0} , and $\Delta H/R$ were fitted to the experimental data by non-linear regression. The goodness of fit of the SKM model can be considered adequate for an excellent description of the experimental data. This research shows that the L_{p0} parameter can change during the nanofiltration treatment of wine lees (from 8.6 to 2.8 L/m²·h·bar), thus it has to be taken into account when the permeate flux is predicted. Moreover, the k parameter was not sometimes estimated with enough accuracy. Even so, it can be considered that the mathematical model adequately describes the nanofiltration membrane performance in the polyphenols' recovery.

Author Contributions: A.L.-B., M.-F.L.-P. performed the experiments; J.L.-G., M.-F.L.-P., A.L.-B., and S.C.C. contributed to the conceptualization and writing of the manuscript; and J.L.-G. and S.C.C. supervised the work, were involved in the scientific discussions, and revised the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research work was funded by the Ministry of Science and Innovation, "Retos de la Sociedad". Project reference: PID2020-119142RA-I00.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available upon request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors are grateful to the Ministry of Science and Innovation for supporting the project, "Retos de la Sociedad". Project reference: PID2020-119142RA-I00.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Oliveira, M.; Costa, J.M.; Fragoso, R.; Duarte, E.D.A. Challenges for modern wine production in dry areas: Dedicated indicators to preview wastewater flows. *Water Supply* **2018**, *19*, 653–661. [[CrossRef](#)]
2. Arvanitoyannis, I.S.; Ladas, D.; Mavromatis, A. Potential uses and applications of treated wine waste: A review. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2006**, *41*, 475–487. [[CrossRef](#)]
3. Scola, G.; Conte, D.; Spada, P.W.D.-S.; Dani, C.; Vanderlinde, R.; Funchal, C.; Salvador, M. Flavan-3-ol Compounds from Wine Wastes with in Vitro and in Vivo Antioxidant Activity. *Nutrients* **2010**, *2*, 1048–1059. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Xia, E.-Q.; Deng, G.-F.; Guo, Y.-J.; Li, H.-B. Biological Activities of Polyphenols from Grapes. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 622–646. [[CrossRef](#)]
5. Hornedo-Ortega, R.; González-Centeno, M.R.; Chira, K.; Jourdes, M.; Teissedre, P.-L. Phenolic Compounds of Grapes and Wines: Key Compounds and Implications in Sensory Perception. In *Chemistry and Biochemistry of Winemaking, Wine Stabilization and Aging*; IntechOpen: London, UK, 2021. [[CrossRef](#)]
6. Ky, I.; Lorrain, B.; Kolbas, N.; Crozier, A.; Teissedre, P.-L. Wine by-Products: Phenolic Characterization and Antioxidant Activity Evaluation of Grapes and Grape Pomaces from Six Different French Grape Varieties. *Molecules* **2014**, *19*, 482–506. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Tapia-Quirós, P.; Montenegro-Landívar, M.; Reig, M.; Vecino, X.; Alvarino, T.; Cortina, J.; Saurina, J.; Granados, M. Olive Mill and Winery Wastes as Viable Sources of Bioactive Compounds: A Study on Polyphenols Recovery. *Antioxidants* **2020**, *9*, 1074. [[CrossRef](#)]
8. Fia, G. Wine Lees: Traditional and Potential Innovative Techniques for their Exploitation in Winemaking. In *Grape and Wine Biotechnology*; IntechOpen: London, UK, 2016. [[CrossRef](#)]
9. Castro-Muñoz, R.; Barragán-Huerta, B.E.; Fila, V.; Denis, P.C.; Ruby-Figueroa, R. Current Role of Membrane Technology: From the Treatment of Agro-Industrial by-Products up to the Valorization of Valuable Compounds. *Waste Biomass- Valorization* **2017**, *9*, 513–529. [[CrossRef](#)]
10. Sam, F.E.; Ma, T.; Liang, Y.; Qiang, W.; Atuna, R.A.; Amagloh, F.K.; Morata, A.; Han, S. Comparison between Membrane and Thermal Dealcoholization Methods: Their Impact on the Chemical Parameters, Volatile Composition, and Sensory Characteristics of Wines. *Membranes* **2021**, *11*, 957. [[CrossRef](#)]
11. Kontogiannopoulos, K.N.; Patsios, S.I.; Mitrouli, S.T.; Karabelas, A.J. Tartaric acid and polyphenols recovery from winery waste lees using membrane separation processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2017**, *92*, 2934–2943. [[CrossRef](#)]
12. Sánchez-Arévalo, C.M.; Jimeno-Jiménez, Á.; Carbonell-Alcaina, C.; Vincent-Vela, M.C.; Álvarez-Blanco, S. Effect of the operating conditions on a nanofiltration process to separate low-molecular-weight phenolic compounds from the sugars present in olive mill wastewaters. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *148*, 428–436. [[CrossRef](#)]
13. Ivić, I.; Kopjar, M.; Jakobek, L.; Jukić, V.; Korbar, S.; Marić, B.; Mesić, J.; Pichler, A. Influence of Processing Parameters on Phenolic Compounds and Color of Cabernet Sauvignon Red Wine Concentrates Obtained by Reverse Osmosis and Nanofiltration. *Processes* **2021**, *9*, 89. [[CrossRef](#)]
14. Mejia, J.A.A.; Ricci, A.; Figueiredo, A.S.; Versari, A.; Cassano, A.; Parpinello, G.P.; De Pinho, M.N. Recovery of Phenolic Compounds from Red Grape Pomace Extract through Nanofiltration Membranes. *Foods* **2020**, *9*, 1649. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Galanakis, C.; Markouli, E.; Gekas, V. Recovery and fractionation of different phenolic classes from winery sludge using ultrafiltration. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *107*, 245–251. [[CrossRef](#)]
16. Giacobbo, A.; Oliveira, M.; Duarte, E.D.A.; Mira, H.; Bernardes, A.M.; De Pinho, M.N. Ultrafiltration Based Process for the Recovery of Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 438–444. [[CrossRef](#)]
17. Giacobbo, A.; Bernardes, A.M.; De Pinho, M.N. Nanofiltration for the Recovery of Low Molecular Weight Polysaccharides and Polyphenols from Winery Effluents. *Sep. Sci. Technol.* **2013**, *48*, 2524–2530. [[CrossRef](#)]
18. Agboola, O.; Kolesnikov, A.; Sadiku, E.; Maree, J.; Mbaya, R.; Sanni, S. Model assessment of a nanofiltration membrane for the removal metal ions from simulated wastewater. *J. Phys. Conf. Ser.* **2019**, *1378*, 032048. [[CrossRef](#)]
19. Spiegler, K.; Kedem, O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): Criteria for efficient membranes. *Desalination* **1966**, *1*, 311–326. [[CrossRef](#)]
20. Hidalgo, A.; León, G.; Gómez, M.; Murcia, M.; Gómez, E.; Gómez, J. Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. *Desalination* **2012**, *315*, 70–75. [[CrossRef](#)]
21. Bhattacharya, A.; Ghosh, P. Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Theory and Application in Separation of Electrolytes. *Rev. Chem. Eng.* **2004**, *20*, 111–173. [[CrossRef](#)]
22. Chen, C.; Qin, H. A Mathematical Modeling of the Reverse Osmosis Concentration Process of a Glucose Solution. *Processes* **2019**, *7*, 271. [[CrossRef](#)]
23. Singleton, V.L.; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R.M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods Enzymol.* **1999**, *299*, 152–178. [[CrossRef](#)]
24. Lee, E.J.; Nomura, N.; Patil, B.S.; Yoo, K.S. Measurement of total phenolic content in wine using an automatic Folin-Ciocalteu assay method. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2014**, *49*, 2364–2372. [[CrossRef](#)]
25. Piñeiro, Z.; Cantos-Villar, E.; Palma, M.; Puertas, B. Direct Liquid Chromatography Method for the Simultaneous Quantification of Hydroxytyrosol and Tyrosol in Red Wines. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 11683–11689. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

26. Cassano, A.; Conidi, C.; Ruby-Figueroa, R.; Castro-Muñoz, R. Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 351. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Nguyen, N.; Fargues, C.; Guiga, W.; Lameloise, M.-L. Assessing nanofiltration and reverse osmosis for the detoxification of lignocellulosic hydrolysates. *J. Membr. Sci.* **2015**, *487*, 40–50. [[CrossRef](#)]
28. Vieira, G.S.; Moreira, F.K.; Matsumoto, R.L.; Michelon, M.; Filho, F.M.; Hubinger, M. Influence of nanofiltration membrane features on enrichment of jussara ethanolic extract (*Euterpe edulis*) in anthocyanins. *J. Food Eng.* **2018**, *226*, 31–41. [[CrossRef](#)]
29. Bazzarelli, F.; Piacentini, E.; Poerio, T.; Mazzei, R.; Cassano, A.; Giorno, L. Advances in membrane operations for water purification and biophenols recovery/valorization from OMWWs. *J. Membr. Sci.* **2015**, *497*, 402–409. [[CrossRef](#)]
30. Conidi, C.; Drioli, E.; Cassano, A. Membrane-based agro-food production processes for polyphenol separation, purification and concentration. *Curr. Opin. Food Sci.* **2018**, *23*, 149–164. [[CrossRef](#)]
31. Kappel, C.; Kemperman, A.; Temmink, H.; Zwijnenburg, A.; Rijnaarts, H.; Nijmeijer, K. Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* **2013**, *453*, 359–368. [[CrossRef](#)]
32. Pronk, W.; Palmquist, H.; Biebow, M.; Boller, M. Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine. *Water Res.* **2006**, *40*, 1405–1412. [[CrossRef](#)]
33. Ivić, I.; Kopjar, M.; Obhodaš, J.; Vinković, A.; Pichler, D.; Mesić, J.; Pichler, A. Concentration with Nanofiltration of Red Wine Cabernet Sauvignon Produced from Conventionally and Ecologically Grown Grapes: Effect on Volatile Compounds and Chemical Composition. *Membranes* **2021**, *11*, 320. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Marszałek, A.; Puszczalo, E. Effect of Photooxidation on Nanofiltration Membrane Fouling During Wastewater Treatment from the Confectionery Industry. *Water* **2020**, *12*, 793. [[CrossRef](#)]
35. Salgado, C.; Palacio, L.; Carmona, F.; Hernández, A.; Prádanos, P. Influence of low and high molecular weight compounds on the permeate flux decline in nanofiltration of red grape must. *Desalination* **2012**, *315*, 124–134. [[CrossRef](#)]
36. Kheriji, J.; Hamrouni, B. Boron removal from brackish water by reverse osmosis and nanofiltration membranes: Application of Spiegler–Kedem model and optimization. *Water Supply* **2015**, *16*, 684–694. [[CrossRef](#)]