

USO DE LA TECNOLOGÍA DE MEMBRANAS EN LA CLARIFICACIÓN DE VINOS

Autor:

JAIME HUMBERTO MENDOZA CHACÓN

UNIVERSIDAD DEL VALLE
CALI – COLOMBIA
2010

Para consultas o comentarios, ponerse en contacto con:

Jaime Humberto Mendoza Chacón

e-mail: jaimes1764@hotmail.com



Las opiniones expresadas no son
necesariamente opiniones de ReCiTeIA,
de sus órganos o de sus funcionarios.

Edición:
2010 © ReCiTeIA.
ISSN - 2027-6850
Cali – Valle – Colombia
e-mail: reciteia@live.com
url: <http://revistareciteia.es.tl/>

Uso de la tecnología de membranas en la clarificación de vinos

Jaime Humberto Mendoza Chacón
Universidad del Valle – Colombia

CONTENIDO

Lista de Tablas	4
Lista de Figuras.....	4
Lista de Ecuaciones	5
Resumen.....	6
1 Introducción	6
2 Visión general	7
2.1 Definición de membrana	7
2.1.1 Filtración tangencial sobre membranas.....	7
2.2 Clasificación de las tecnologías de membranas.....	9
3 Módulos de filtración tangencial.....	10
4 Materiales de las membranas	10
4.1 Sintéticas orgánicas	10
4.2 Membranas inorgánicas.....	11
4.2.1 Membranas cerámicas.....	11
4.2.2 Membranas a base de masa de carbón	12
4.2.3 Membranas de vidrio	13
4.2.4 Membranas zeolíticas	13
4.2.5 Membranas de metal.....	13
4.3 Porosas	13
4.4 No porosas.....	13
4.5 Membranas de inversión de fase	14
4.6 Membranas mixtas (composite)	14
5 Procesos impulsados por presión: microfiltración hasta ósmosis inversa.....	14
5.1 Polarización de la concentración	14
5.2 Flux crítico	17
5.3 Teoría de la filtración tangencial por presión	18
5.4 Modos de operación	19
5.4.1 Procesos básicos	20
5.5 Aplicaciones:.....	22
6 Desarrollo del mercado de la técnica de membranas	22
7 Vinos	23
7.1 Proceso de elaboración de vinos.....	23
7.2 Corrección de azúcar o chaptalización	26
7.3 Corrección de la acidez	26
7.4 Papel del SO ₂ en el vino	27
7.5 Aspectos bioquímicos de las fermentaciones	28
7.6 Productos secundarios de la fermentación alcohólica	30
7.6.1 Glicerol	30
7.6.2 Acetaldehído	30
7.7 Limpidez en vinos	30
7.8 Clarificación y agentes clarificantes.....	31
7.8.1 Descripción de los agentes usados en la clarificación de vinos	32
7.9 La colmatación de membranas	35
8 Conclusiones	43

9	Referencias bibliográficas	44
---	----------------------------------	----

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Tipos de tecnologías de filtración sobre membranas.	9
Tabla 2.	Módulo de filtración	10
Tabla 3.	Características de módulos de membrana	11
Tabla 4.	Algunas aplicaciones de membrana en el campo industrial	22
Tabla 5.	El mercado americano de membranas y módulos de membrana en millones de dólares.	23
Tabla 6.	Rangos típicos de aplicación de agentes clarificantes de vinos	32
Tabla 7.	Comparación de componentes del vino antes y después de la clarificación	36
Tabla 8.	Contribución de la resistencia hidráulica de colmatación reversible R_f/R_m e irreversible R_{if}/R_m para el entendimiento de la colmatación al final de la microfiltración	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Filtración tangencial.	7
Figura 2.	Clasificación de las membranas.	12
Figura 3.	El espectro de filtración, tamaño de los poros, moléculas de masa, ejemplo de sustancia [Osmosis].	15
Figura 4.	Polarización de la concentración en la superficie de la membrana.	15
Figura 5.	Descripción esquemática de la polarización de la concentración y la formación de la capa o gel de soluto sobre la superficie de la membrana.	16
Figura 6.	Regímenes del flux de permeado en función de la presión transmembrana.	17
Figura 7.	Principio de la planta.	20
Figura 8.	Conexión de módulo y conexión por etapas / graduada (escalonada).	21
Figura 9.	Planta continua de dos etapas.	21
Figura 10.	Proceso de elaboración del vino.	25
Figura 11.	secuencia de reacciones de la fermentación alcohólica.	29
Figura 12.	Distribución de tamaño de partículas en vinos antes de centrifugar.	37
Figura 13.	Distribución de partículas después de la centrifugación.	38
Figura 14.	Comportamiento de la microfiltración para diferentes presiones.	39
Figura 15.	Efecto de la resistencia hidráulica total normal.	39
Figura 16.	Observaciones SEM de la superficie de membrana para el vino centrifugado y sin centrifugar.	41
Figura 17.	Incidencia del vino centrifugado, vino sin centrifugar (crudo), solución de partículas grandes y partículas de permeado. A 15 kPa, B. 50 kPa, C. 100 k Pa.	42
Figura 18.	Microscopía electrónica de barrido de membranas.	43

LISTA DE ECUACIONES

Flux de permeado	18
Modelo de película o capa límite.....	18
Coeficiente de transferencia global	18
Presión transmembrana.....	19
Rechazo verdadero de la membrana.....	19
Rendimiento de la separación.....	19

Uso de la tecnología de membranas en la clarificación de vinos

RESUMEN

El presente trabajo tiene como propósito presentar lo que se conoce al respecto de la utilización de las membranas para la clarificación de los vinos. Para ello se pretende mostrar qué son las membranas, los tipos y su clasificación, los módulos y técnicas utilizadas, para luego realizar un bosquejo del proceso de preparación de los vinos, los problemas que se presentan por la sedimentación de partículas, la colmatación y cuál sería el aporte de aplicar estas tecnologías en la clarificación de los vinos.

Palabras claves: Tecnología de Membranas / Clarificación / Vinos

1 INTRODUCCIÓN

La producción de vinos es diferente a la producción de otras bebidas alcohólicas porque el resultado final no es predecible en su totalidad; éste sigue siendo un proceso de manufactura tradicional a pesar de las diferentes tecnologías que se han implementado para mejorarlo. En este proceso una de las principales operaciones es la filtración que normalmente se logra con filtros de tierra diatomácea; sin embargo el desperdicio y los costos son grandes. La filtración por membrana surge como una tecnología promisoría para mejorar los procesos de filtración y clarificación de los vinos con mejores resultados que los métodos tradicionales.

Los estudios realizados en el campo de la utilización de membranas para la clarificación de vinos se centran principalmente en dos áreas:

- Aplicación de filtración tangencial.
- Estudio del ensuciamiento de membranas durante la filtración.

El empleo de microfiltración tangencial (MFT) para la clarificación de vinos permite realizar un tratamiento suave del producto, una menor generación de residuos, y una mayor eficacia del proceso. A pesar de todas estas ventajas, el empleo de MFT en la clarificación de vinos no está ampliamente extendido; la preocupación de los productores por conseguir un vino de idénticas características al obtenido mediante filtros de tierras diatomáceas o con filtros de placas y la disminución del flujo de permeado causado por el ensuciamiento de las membranas, se encuentran entre los factores principales que están retardando su implementación. Además, el costo de la adquisición de los equipos es otra limitación para empresas con pequeños volúmenes de producción.

El conocimiento de los mecanismos que ocasionan el ensuciamiento de las membranas ha experimentado un avance notable, y el desarrollo de técnicas de prevención y disminución de éste ha pasado de escala de laboratorio a la implementación industrial.

El presente trabajo muestra el conocimiento que se tiene respecto a la aplicación de las técnicas de membrana en la producción de vinos, en éste se realiza una revisión bibliográfica de lo que se conoce respecto a los diferentes tipos de membranas y su utilización en la filtración para la clarificación de los vinos y la colmatación de las mismas.

2 VISIÓN GENERAL

2.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA

Una membrana puede ser concebida, como una fase intermedia semi - permeable, la cual separa dos fases entre sí y se opone al transporte de componentes de distinta naturaleza.

2.1.1 Filtración tangencial sobre membranas

La filtración tangencial sobre membranas se caracteriza principalmente porque el flujo de alimentación se mueve de forma tangencial sobre la membrana y perpendicular al flujo que la atraviesa.

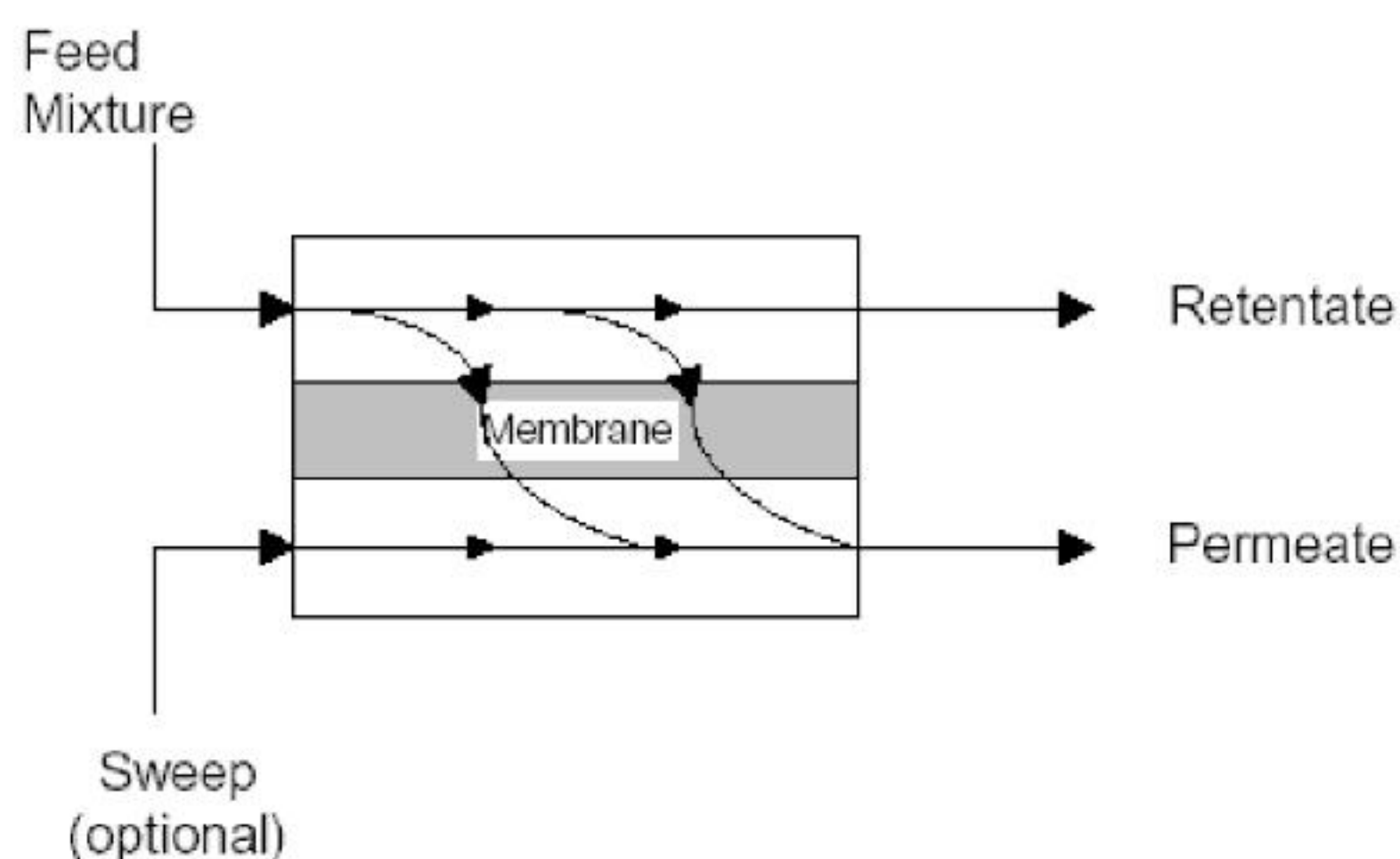


Figura 1. Filtración tangencial.

La fracción rechazada que continúa en la dirección del flujo alimentador se denomina retenido o concentrado, y el flujo o flux (caudal por unidad de área) de solución que pasa a través de la membrana, permeado. Influyen en la selectividad y rendimiento de separación, las propiedades de los solutos como el tamaño molecular, fuerza iónica, solubilidad y difusividad; las interacciones y cambios estructurales que puedan presentar los compuestos

con las condiciones del medio (temperatura, pH, concentración de sales), y la afinidad que estos presenten con la membrana(Dindore y col, 2005)

La filtración sobre membranas es una tecnología altamente innovadora empleada a nivel industrial como alternativa frente a los métodos convencionales de separación, tales como la destilación, centrifugación, extracción y la filtración convencional, por sus enormes ventajas, entre ellas, alta selectividad, separación sin la necesidad de materiales auxiliares o condiciones de operación extremas (como altas temperaturas), usualmente no hay cambios de fase, posibilidad de operación continua y automatizada, costos de procesamiento relativamente bajos.

Gran área de filtración por volumen del sistema, construcción modular, y por tanto, facilidad de integración entre varios módulos o adaptación a procesos ya existentes (Bowen y col.1995).

Estas ventajas hacen de la filtración sobre membranas una opción atractiva, principalmente para el tratamiento de materiales que implican altos costos o problemas para su separación como:

- Dispersión de coloides y partículas finas, en especial aquellas que son compresibles, tienen una densidad cercana a la de la fase líquida, tienen una alta viscosidad o son gelatinosos.
- Materiales biológicos, que a menudo se encuentran en el rango de tamaño coloidal, y que son sensibles a condiciones químicas o físicas extremas.
- Componentes de bajo peso molecular, orgánicos no volátiles, fármacos y sales disueltas.

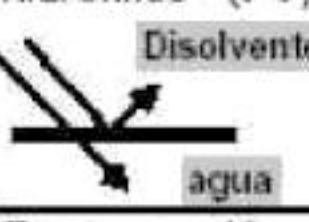
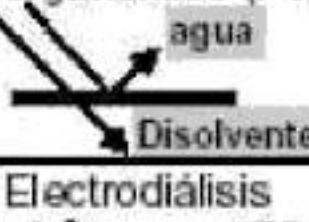
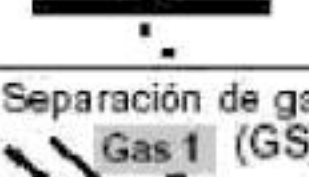
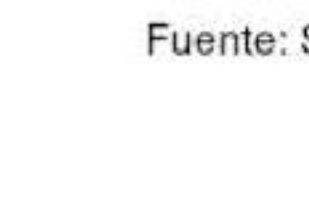
La principal desventaja de estas tecnologías radica en el alto costo de capital necesario para su adquisición, atribuido principalmente al alto valor de las membranas, además de las siguientes limitaciones:

- Se deben hacer paradas frecuentes de la operación para realizar la limpieza de la membrana por taponamiento u obstrucción.
- No trabajan muy bien con fluctuaciones o variaciones en la concentración.
- El tamaño de las partículas a separar está restringido por el corte molecular de la membrana.
- Siempre deben ser considerados los efectos de la temperatura y el pH en la difusividad del soluto y su incidencia en el desempeño del proceso.
- Altas presiones pueden ocasionar que las moléculas de mayor tamaño ingresen en la estructura de la membrana y taponen los poros, o provocar que la membrana colapse.
- Temperaturas muy altas pueden afectar la estructura de la membrana (por ejemplo las membranas poliméricas se derriten a temperaturas cercanas a los 200°C).

2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS TECNOLOGÍAS DE MEMBRANAS

En la Tabla 1 se encuentran los diferentes tipos de procesos de filtración sobre membranas, los cuáles son clasificados de acuerdo a la fuerza impulsora aplicada para lograr la separación, a la magnitud de esta fuerza y al tipo y rango de tamaño de los compuestos a separar. Los tipos de tecnologías utilizados con mayor frecuencia en aplicaciones industriales son los que funcionan con un diferencial de presión como fuerza motriz.

Tabla 1. Tipos de tecnologías de filtración sobre membranas.

Proceso	Fuerza directora	Retenido	Permeado	Ejemplos de aplicación
 Microfiltración (MF)	Diferencia de presión 0.1 - 5 bar	Partículas	Disolventes, Componentes diluidos	Lavado de pigmentos; Limpieza y reciclaje de agua-jabón; Separación aceite/agua de emulsiones; Combinación de extracción de sólidos y filtración
 Ultrafiltración (UF)	Diferencia de presión 1 - 10 bar	Partículas, Macromoléculas	Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular pequeña, Iones	Concentración y limpieza de productos biotecnológicos; Concentración de albúmina, gelatina, suero
 Nanofiltración (NF)	Diferencia de presión 10 - 40 bar	Partículas, Sustancias diluidas, Iones polivalentes	Disolventes, Componentes diluidos con masa molecular muy pequeña, Iones monovalentes.	Limpieza, Desalinización y Concentración de productos como : Colorantes, prod. químicos, prod. farmacéuticos; Concentración, reciclaje y limpieza de aguas residuales
 Osmosis inversa (OI)	Diferencia de presión bis 10 - 200 bar	Partículas y todos los componentes diluidos	Solamente disolventes (agua, MeOH, EtOH)	Desalinización de agua de mar; Limpieza de aguas residuales; Reciclaje de productos; Concentración de productos
 Pervaporación hidrofílica (PV)	Diferencia de presión parcial (parte de permeado vacío 10 - 100 mbar)	Disolventes y Sustancias contenidas	Agua	(Azeotropos) Deshidratación por ej. ésteres, cetonas, alcoholes, ácidos orgánicos, Dioxan
 Pervaporación organofílica (PV)	Diferencia de presión parcial (parte de permeado vacío 1 - 100 mbar)	Agua y Sustancias contenidas	Disolventes	Recuperación de disolventes Limpieza de aguas residuales por ej. éster, cetonas, alcoholes, hidrocarburos clorados
 Electrodialisis (ED)	Potencial eléctrico aprox. 1 V/celula	Sustancias no cargadas	Iones	Desalinización, reacciones electroquímicas, obtención de ácidos/bases proveniente de sales
 Separación de gases (GS)	Dif. de presión hasta 80 bar, parte permeado en vacío	Gas 1 o sea gas inerte	Gas 2 o sea gas inerte	Separación : Nitrógeno/oxígeno Recuperación de disolventes provenientes de aire de salida
 Diálisis (ME)	Diferencia de concentración	Macro-moléculas, Partículas	Suciedades Mw < 1000	Hemodíalisis extracción por membrana

Fuente: Schirg (2001)

3 MÓDULOS DE FILTRACIÓN TANGENCIAL

La pieza central de los sistemas de filtración sobre membranas es el módulo o la unidad del sistema que contiene la membrana.

Existen diversas configuraciones de módulos, cuyas características varían según el diseño, forma y disposición de la membrana, y son utilizados de acuerdo a criterios de proceso, asociados a:

- Buena conducción de flujo sin zonas de estancamiento
- Altas tasas de permeación
- Mínima caída de presión
- Baja tendencia al taponamiento
- Facilidad de limpieza
- Relación entre superficie de membrana y volumen del módulo elevada
- Costos favorables y posibilidad de cambio de membrana

De acuerdo a la forma de la membrana, los módulos más importantes son:

Tabla 2. Módulo de filtración

Tipo de módulo	Campo típico de aplicación	Superficie específica [m ² /m ³]
Tubular	Microfiltración (UF, NF con sólidos)	<80
Capilar	Micro-, Ultrafiltración	<1000
Fibra hueca	Separación de gases, Desalinización de agua de mar	<10000
Placa y bastidor	Electrodialisis, Pervaporación	100-400
Enrollamiento en espiral	Ósmosis Inversa, nano- ultra filtración	<1000

En la tabla 3 se presentan algunas características de cada módulo; de estos, los más comunes (en especial para las tecnologías que funcionan con presión) son los de membrana tubular, fibra hueca, placas y soporte y en espiral.

4 MATERIALES DE LAS MEMBRANAS

4.1 SINTÉTICAS ORGÁNICAS

Las membranas se sintetizan a través de polimerización, copolimerización, policondensación o poliadición de una gran variedad de monómeros u oligómeros.

Tabla 3. Características de módulos de membrana

	tubular	capilar	fibra hueca	placa y soporte	espiral	disco rotativo y cilindro
Características	$D_i = 6-25$ mm, superficie específica 30 a 200 m^2/m^3 , Flujo interno, tubo de apoyo, hasta 60 bar	$D_i = 0.5-6$ mm, superficie específica <1000 m^2/m^3 , flujo interno, hasta 10 bar de presión	$D_i = 0.04-0.5$ mm, superficie específica 500 a 9000 m^2/m^3 , flujo interno o externo, flujo autosostenible hasta 100 bar int., y 15 bar ext.	Superficie específica 30 - 500 m^2/m^3	Superficie específica 200 - 800 m^2/m^3 Resistencia moderada al taponamiento Limpieza no tan sencilla	
Ventajas	Flujo turbulento posible, no hay tendencia a la obstrucción, fácil de limpiar	Mayor superficie específica	Densidad de empaque elevada, bajos costos	Disponibilidad de muchos materiales, intercambiables, altas presiones, baja tendencia al taponamiento, facilidad de limpieza	Bajo costo, densidad superficial media (< 1000 m^2/m^3)	Menor densidad de superficial, soporta altas presiones (hasta 200 bar)
Desventajas	Costoso por baja superficie por volumen	Generalmente flujo laminar, menor intercambio de masa, menor resistencia a la presión	Tendencia a la obstrucción, poco flexible en la elección de materiales, difícil de limpiar	Peligro de fugas, cambio de membranas muy difícil, alto costo	Peligro de obstrucción por partículas	Membrana debe ser soldable
Aplicación	MF, UF, NF, OI Zumos de frutas, lácteos, colorantes	MF, UF, NF Zumos de frutas, lácteos, biotecnología	OI, GS Desalinización de agua de mar, Separación de gases	MF, UF, NF, OI PV, ED, GS	MF, UF, NF, OI GS, PV	UF, NF, OI Lixiviados de rellenos sanitarios

Fuente: Ali *et al.* (2000), Schirg (2001), Wagner (2001)

También se constituyen estructuras a través de procesos especiales de polimerización en los que se unen diferentes tipos de moléculas a un polímero ya existente, o a través de reacciones de red, para formar estructuras indisolubles de grandes moléculas (Schirg, 2001). Entre más fuerte esté estructurado el polímero mayor va a ser la estabilidad química y térmica de la membrana, implicando a su vez un bajo flux de permeado. Los polímeros sintéticos más comunes son: poliamida, polisulfón, polietersulfón, poliacrilamida, polivinilacohol y polipropileno. (Dasilva y col. 2004)

4.2 MEMBRANAS INORGÁNICAS

4.2.1 Membranas cerámicas

Las estructuras microporosas de cerámica pertenecen a los materiales más antiguos utilizados para la separación de sustancias. El método de elaboración es extremadamente sencillo. Se prensa y sintetiza silicato granulado, arcilla y óxido de metal en polvo, en placas, tubos y velas. De allí se forma una estructura porosa áspera con una repartición relativamente amplia del tamaño de la porosidad. El diámetro de un poro promedio se puede ajustar entre los 0.1 y 100 μm , esto se determina por el tamaño de los granos del polvo utilizado. Las membranas sintetizadas sobresalen por su buena consistencia térmica y su resistencia mecánica (Savov y col, 2001).

El soporte se abre en una suspensión de partículas finas de metal dispersas o de uniones de metal orgánico. Después del secado se calcina el gel a la capa de óxido. Soportes más

frecuentes: Al_2O_3 , Capa separadora: TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 . Con ellas se alcanzan separaciones inferiores a 0.9 nm (Nanofiltración). Su Precio es de por lo menos 1000 EUR /m².

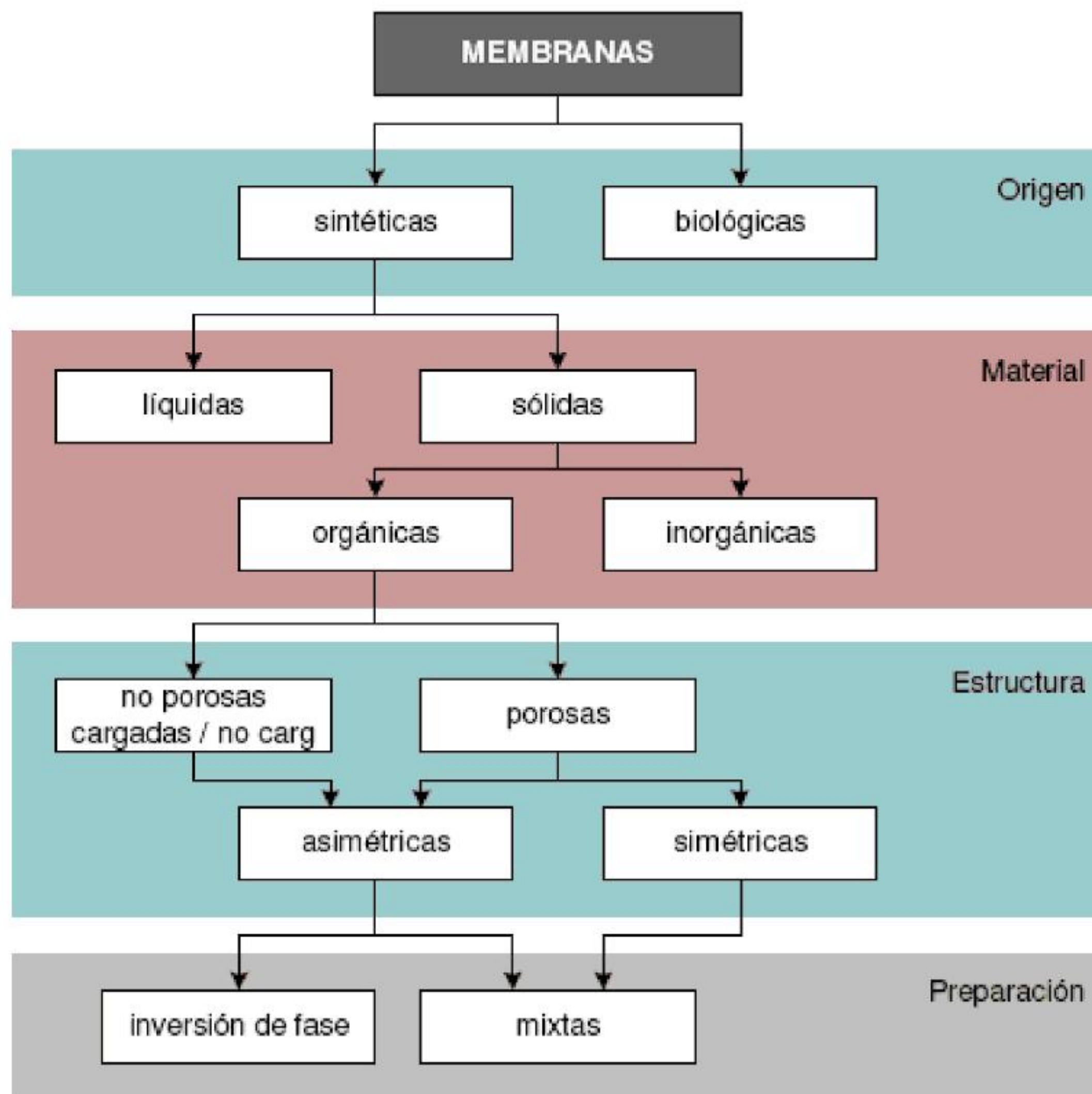


Figura 2. Clasificación de las membranas.

4.2.2 Membranas a base de masa de carbón

Estas se elaboran según dos métodos: membranas tubulares por extrusión de pasta de grafito sobre las cuales se cubre una capa de grafito por suspensión, ZrO_2 o SiC (Carburo silicio). Se usan en Micro-y Ultrafiltración. El segundo método consiste en un tejido de fibra de carbono con un cubrimiento de carbono (elaborado por carbonización). Para ello existen membranas de micro filtración con un tamaño de porosidad de 0.05 hasta 1.5mm. Precio de la membrana 2000 EUR /m².

4.2.3 Membranas de vidrio

Aunque el vidrio llena exigencias como las de presentar campos potenciales de aplicación futura (una estrecha distribución definida de poros, selectividad graduable por modificación de la superficie, estabilidad de presión, estabilidad térmica, estabilidad frente a disolventes orgánicos), no se ha impuesto entre otras cosas por el precio y por la baja porosidad y permeabilidad. La sustancia básica para la elaboración de membranas de vidrio en forma capilar, es la combinación dióxido de silicio, óxido de sodio y óxido de boro, conocidos también de los vidrios de ensayo, que se usan en los laboratorios.

4.2.4 Membranas zeolíticas

Lo mismo que las membranas de vidrio, las membranas zeolitas demuestran ventajas similares. Pero éstas son claramente más baratas de elaborar. El tamaño de sus poros está en el campo de los Ångstrom. De ahí que sean empleadas por ejemplo para el saneamiento de disolventes (Pervaporación).

4.2.5 Membranas de metal

Las membranas de metal son elaboradas por lo general por una unión a presión y sintetizado de polvo de metal de un grosor de grano determinado ó por el lixiviado de una fase de una aleación. Hasta ahora se ha encontrado una aplicación limitada en la separación de gases, aireación y limpieza de fluidos. El tamaño de los poros puede ser elaborado entre 0.1 y 5mm. Las membranas de tungsteno, iridio, molibdeno y otros materiales se destacan por una buena estabilidad mecánica y química. Por cierto, la implementación a gran escala podría limitarse por los costos de producción. La limpieza de membranas sintetizadas es en parte difícil.

4.3 POROSAS

Se usan especialmente en MF y UF, la dimensión de los poros varía de 0.1 a 10 μm . Se obtienen altas selectividades cuando el tamaño del soluto es mucho más grande que el tamaño de poro. Las membranas microporosas tienen poros de dimensiones entre 50 y 500 ángstrom.

4.4 NO POROSAS

Estas membranas son usadas para separar compuestos de tamaños similares, así como líquidos y gases. El transporte a través de la membrana está determinado por mecanismos de difusión y la separación se da por diferencias en la difusividad y la solubilidad de los compuestos.

4.5 MEMBRANAS DE INVERSIÓN DE FASE

Se obtienen estructuras porosas especiales cuando en el vertido de soluciones de polímeros se dan separaciones de fase, La más conocida es la membrana de acetato de celulosa. El acetato de celulosa diluido en acetona, se traza delgadamente sobre una placa de vidrio y una parte del disolvente se evapora, después se sumerge la película (concentrado de acetato de celulosa por secado del lado superior) en agua, así se adelgaza y extrae la acetona y se logra el acetato de celulosa. Las propiedades de la membrana pueden graduarse aún mediante la subsiguiente maleabilización de la misma entre los 70 y 90 °C. La importancia de las membranas de acetato de celulosa de inversión de fase está en la reducción (propensas a la hidrólisis, descomposición biológica, utilizable únicamente hasta los 30 °C, poca resistencia a la presión).

4.6 MEMBRANAS MIXTAS (COMPOSITE)

Aquí la membrana se sintetiza a partir de diferentes polímeros. Cada capa puede adecuarse individualmente a las exigencias. Las siguientes capas pueden ser posibles en una membrana de Ósmosis Inversa:

- Capa de protección no selectiva (superficie plana, relleno de lugares defectuosos, reacción de ensuciamiento mejora).
- Grosor espeso de capa separadora hasta por debajo de 0.05 micrómetros
- Varias capas de membranas de Micro- y Ultrafiltración (capas de apoyo).
- Velo de fibras para solidez.
- Existen dos formas de producción importantes:
- Procesos de inmersión (especialmente MF/UF)
- Polimerización límite de superficie

5 PROCESOS IMPULSADOS POR PRESIÓN: MICROFILTRACIÓN HASTA ÓSMOSIS INVERSA

Los procesos más comunes son Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI). Cuyo tamaño de poro es básico para su clasificación como se muestra en la figura 3 (Charcosset,2006).

5.1 POLARIZACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

Del lado de la alimentación ocurre un rechazo de por lo menos uno de sus componentes, los cuales convergen, al igual que los compuestos permeables, hacia la membrana por acción de la fuerza impulsora y del flujo de permeado. Estos compuestos se difunden también en dirección contraria al transporte convectivo, desde la zona próxima a la superficie de la membrana, denominada capa límite, hacia el flujo de alimentación, pero en menor medida. Este transporte molecular establece un gradiente de concentración en dirección

perpendicular a la membrana, que aumenta a medida que el perfil se aproxima a ésta (ver Figura 4); este fenómeno se conoce como polarización de la concentración y afecta el desempeño de la filtración disminuyendo el flux de permeado con el tiempo de operación.

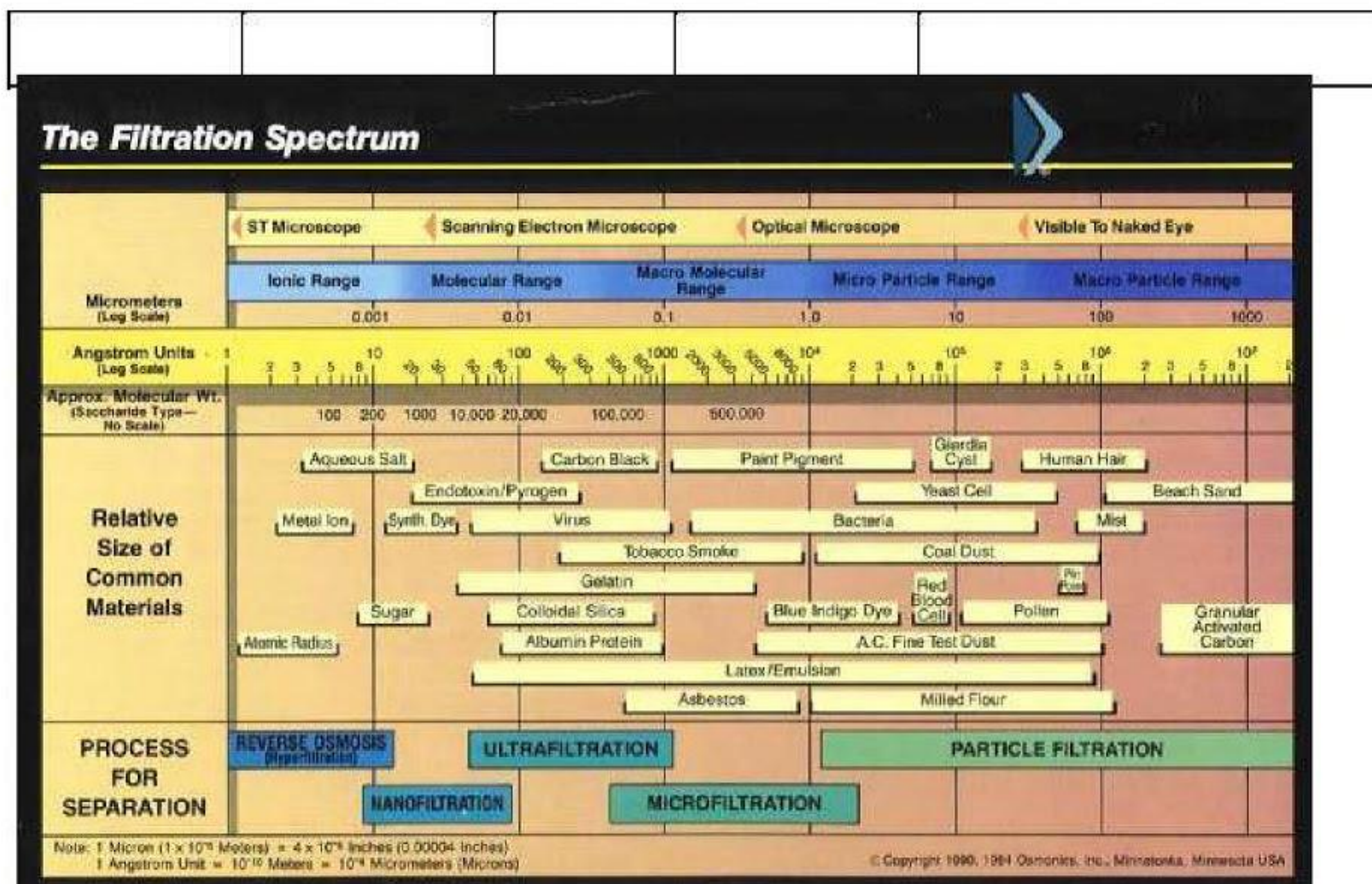


Figura 3. El espectro de filtración, tamaño de los poros, moléculas de masa, ejemplo de sustancia [Osmosis].

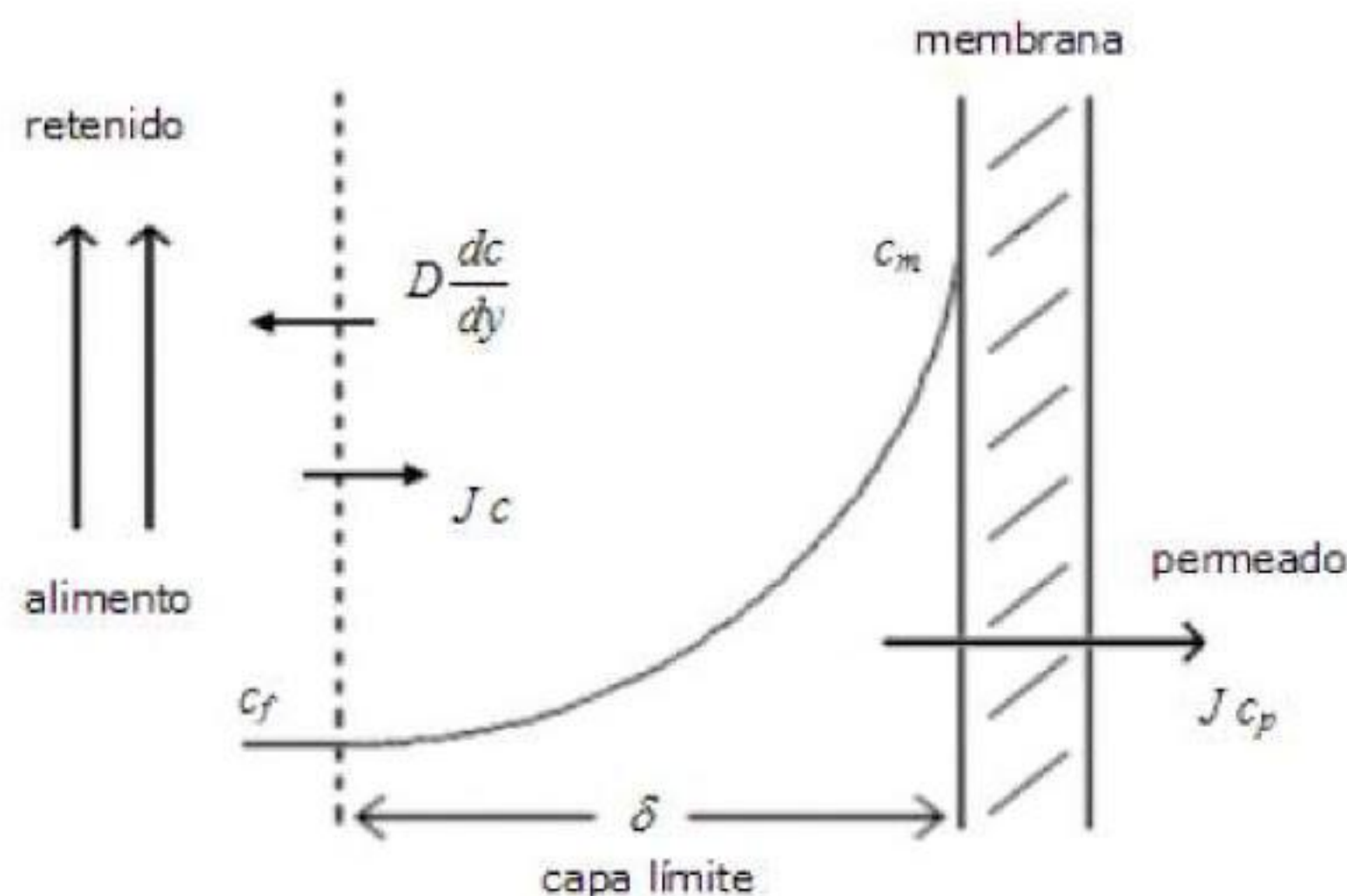
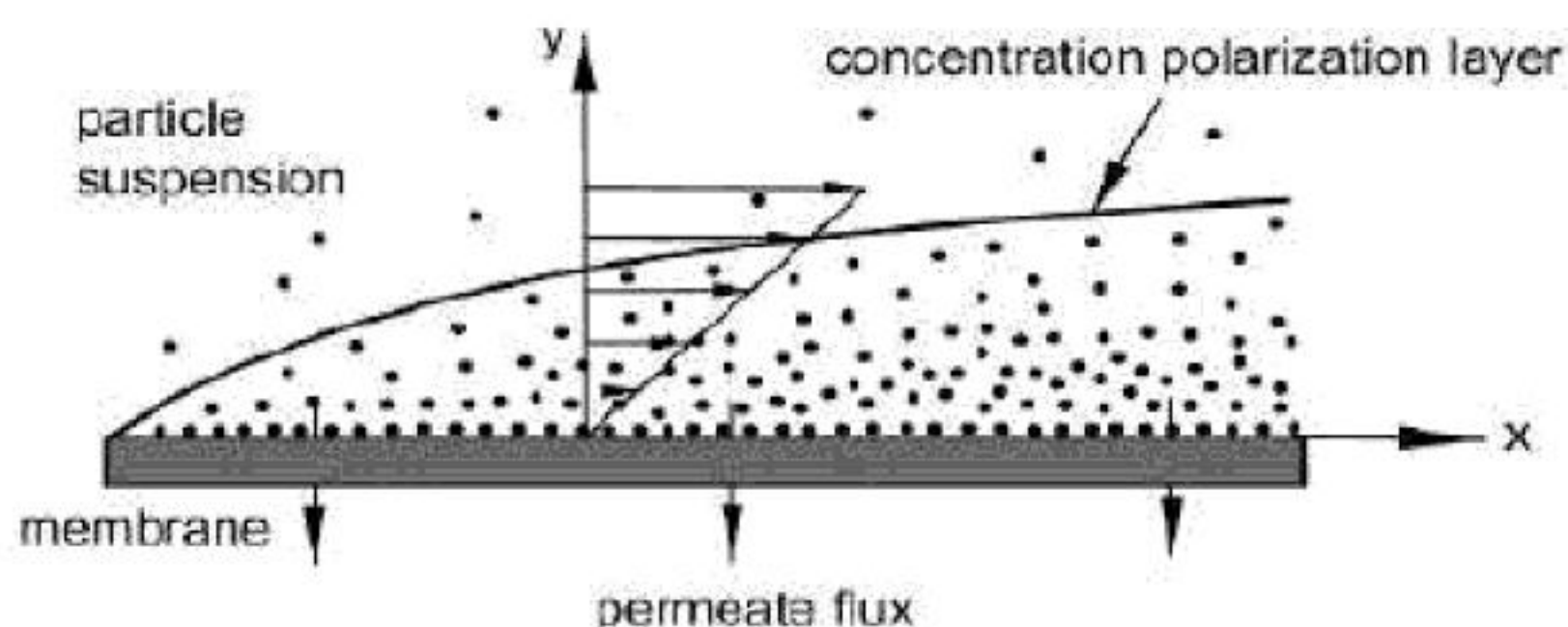


Figura 4. Polarización de la concentración en la superficie de la membrana. c_i representa la variación de la concentración del soluto en la capa límite, J es el flux de permeado y D es el coeficiente de difusión del soluto en el solvente.

Con el incremento de la presión, aumenta el flujo de filtración, que a su vez genera un mayor transporte convectivo de las moléculas retenidas hacia la superficie de la membrana, aumentando su concentración en la capa límite. La concentración de estas moléculas puede elevarse hasta alcanzar su límite de solubilidad, provocando la precipitación del soluto y la formación de un gel (sólido o tixotrópico) o capa de moléculas sobre la membrana (Figura 5). El flux alcanzado bajo estas condiciones es denominado flux crítico.

(a) Concentration Polarization



(b) Cake Formation

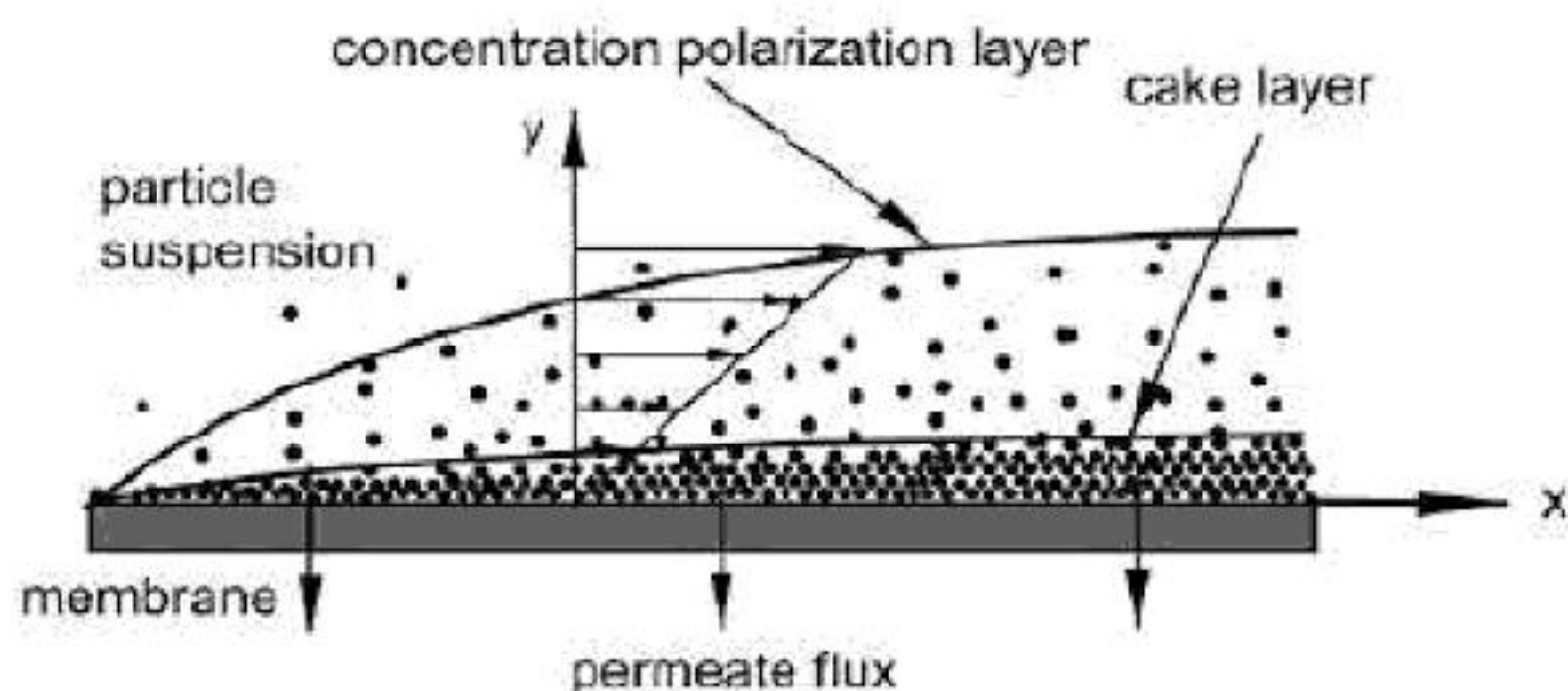


Figura 5. Descripción esquemática de la polarización de la concentración y la formación de la capa o gel de soluto sobre la superficie de la membrana.

En teoría, después de un tiempo de operación y bajo condiciones estables, la concentración de los solutos retenidos sobre la membrana se ajusta de tal forma, que el paso convectivo hacia la membrana será similar al paso difusivo de regreso, lo que se traduce en un gradiente de concentración del retenido estable dentro de la capa límite, y por lo tanto, un flux de permeado casi constante (Pérez y col ., 2004). Sin embargo, si la concentración de las moléculas retenidas sigue creciendo, aumentando por ejemplo, la presión de trabajo o disminuyendo la velocidad de flujo tangencial, crece la probabilidad de originar, primero una mayor compactación de la capa de soluto formada, seguida de la colmatación o taponamiento de la membrana (Kim y Yuan, 2005).

La colmatación de la membrana representa un problema considerable para la filtración en flujo tangencial, ya que implica un cambio (que puede ser reversible o irreversible) en las características de retención y una disminución de flujo a través de la membrana; limita su desempeño, reduce su tiempo de vida y aumenta los costos de limpieza (Grandison y col., 2000).

Por tales razones, es importante controlar dentro de rangos aceptables de operación, las variables que intervienen en la filtración, y utilizar mecanismos destinados a mantener la capa límite delgada y a minimizar la polarización de la concentración y el taponamiento de la membrana.

5.2 FLUX CRÍTICO

El valor de flux crítico es determinado básicamente por las condiciones hidrodinámicas dentro del módulo, la composición del alimento y el tamaño de poro de la membrana (Grandison y col., 2000). De acuerdo a la teoría de flux crítico, tres regímenes dependientes de la presión pueden distinguirse en la filtración de membranas (Figura 6).

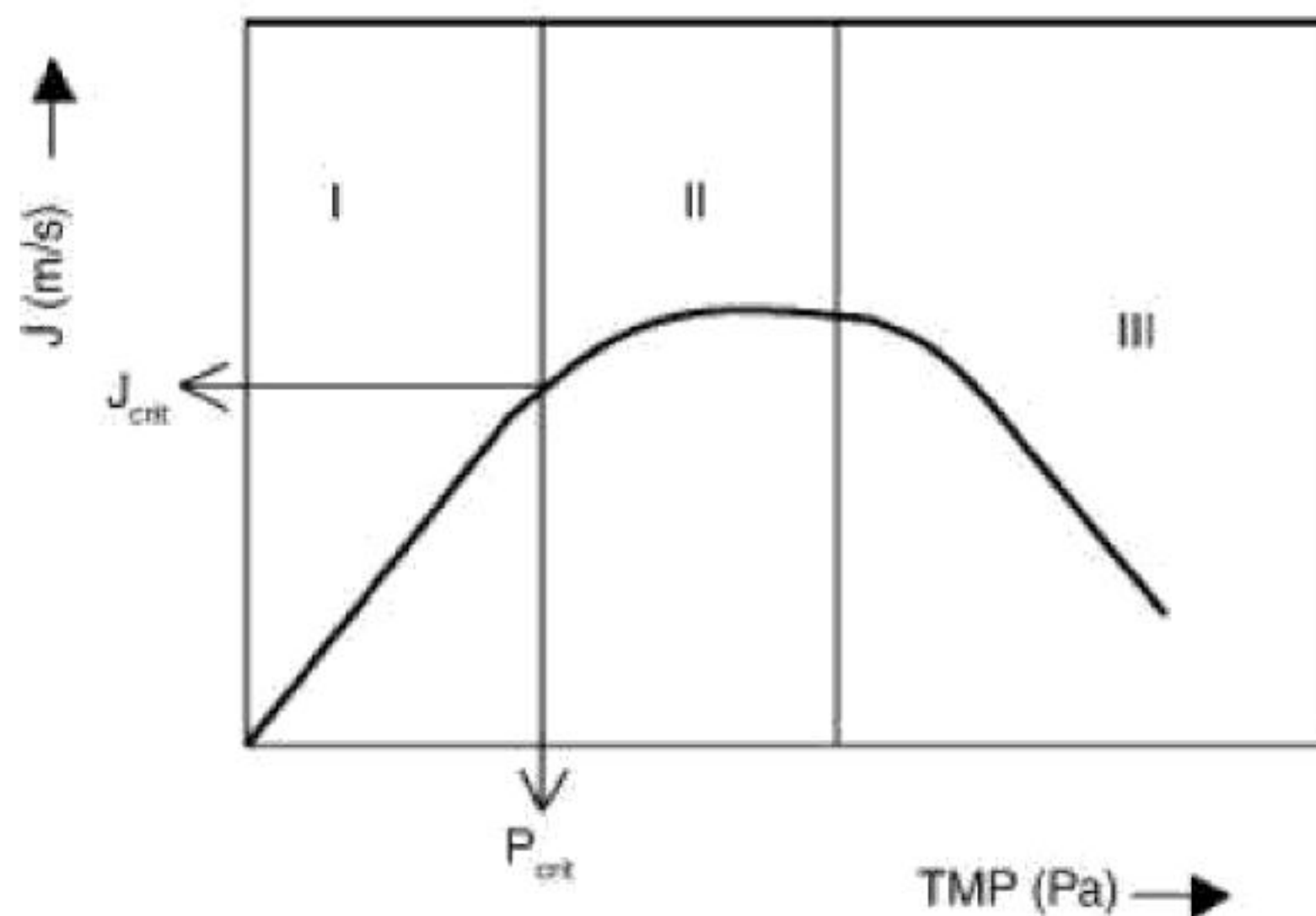


Figura 6. Regímenes del flux de permeado en función de la presión transmembrana.

En el régimen I, la presión está por debajo de la presión crítica y se efectúa una filtración sin la formación de la capa de soluto. La filtración en este régimen es conocida también como operación de flux subcrítica y permite obtener una selectividad óptima. Debido a las bajas tasas de permeación, la capacidad es baja y una gran área de membrana es necesaria.

En el régimen II, la presión está apenas por encima de la presión crítica y el flux es igual al flux crítico. En este régimen, el flux es independiente de la presión y del tamaño de poro de la membrana, sin embargo, la relación entre el grosor de la membrana y la presión podría

influir en el inicio del taponamiento de la membrana. Cuando la formación de torta es mínima, el régimen II lleva a una capacidad óptima y se escoge para membranas costosas con el fin de reducir el área de filtración, sin embargo la selectividad no es óptima.

En el régimen III la presión de trabajo está por encima de la presión crítica y el flux es dependiente del tiempo, decreciendo a medida que éste avanza, debido principalmente a la compactación de la capa de soluto. Para una operación dentro del régimen III, es necesario remover la colmatación del soluto después de cortos periodos, mediante métodos de limpieza apropiados.

5.3 TEORÍA DE LA FILTRACIÓN TANGENCIAL POR PRESIÓN

La separación del soluto y el solvente toma lugar en la superficie de la membrana, donde el soluto retenido causa un incremento local de la concentración; se establece por lo tanto un perfil dentro de la capa límite, que depende de las condiciones hidrodinámicas dentro del módulo. Con el aumento de la concentración en la superficie de la membrana habrá una tendencia del soluto a difundirse hacia el flujo alimentador de acuerdo a la ley de difusión de Fick. Un balance de materia sobre un elemento de la membrana, en estado estacionario, establece que la tasa de transporte convectivo del soluto hacia la superficie de la membrana será igual a la tasa de permeación del soluto a través de la membrana más la tasa de difusión del soluto hacia el volumen de alimentación (Figura 4). Si se asume que el coeficiente de difusión es constante y que el gradiente de concentración paralelo a la membrana es despreciable comparado con el gradiente ortogonal a la misma, el balance de materia resultaría en

$$Jc = D \frac{dc}{dy} + Jc_p \quad \text{Ec (1)}$$

donde J es el flux de permeado, c representa la variación de la concentración del soluto en la capa límite, c_p es la concentración del soluto en el permeado y D es el coeficiente de difusión del soluto en el solvente.

La integración de la Ec. 1 dentro del espesor de la capa límite δ , teniendo en cuenta las condiciones de frontera $c(y=\delta)=c_f$ y $c(y=0)=c_m$ resulta en

$$J = k_s \cdot \ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_f - c_p} \right) \quad \text{Ec (2)}$$

donde $k_s = D/\delta$ es el coeficiente de transferencia global del soluto en la capa límite y c_f y c_m son las concentraciones del soluto en el alimento y en la superficie de la membrana respectivamente.

El coeficiente de transferencia global se obtiene usualmente de correlaciones de la forma

$$Sh = \frac{K_s d_h}{D} = K Re^a Sc^b \left(\frac{d_h}{L} \right)^c \quad Ec (3)$$

La Ec. 2 se conoce como el modelo de película o capa límite. Este modelo teórico aplica a sistemas de transferencia de masa controlados donde el flux de permeado es independiente de la presión (la Ec. 2 no está expresada en función de la presión).

Existen otros modelos que describen la variación del flux en función de la presión (algunos de estos se detallarán más adelante).

Es común en los estudios experimentales expresar la presión de operación como un parámetro que contiene las tres presiones del sistema: la presión del alimento (P_i), la de salida del retenido (P_o) y del permeado (P_p); se denomina presión transmembrana y se define como

$$TMP = \frac{P_i + P_o}{2} - P_p \quad Ec (4)$$

Se establece de igual forma el rechazo verdadero de la membrana (Ec. 5) para cuantificar la capacidad de retención y permeación de la membrana respecto a un componente en particular.

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad Ec (5)$$

Y finalmente, el rendimiento de la separación se determina según

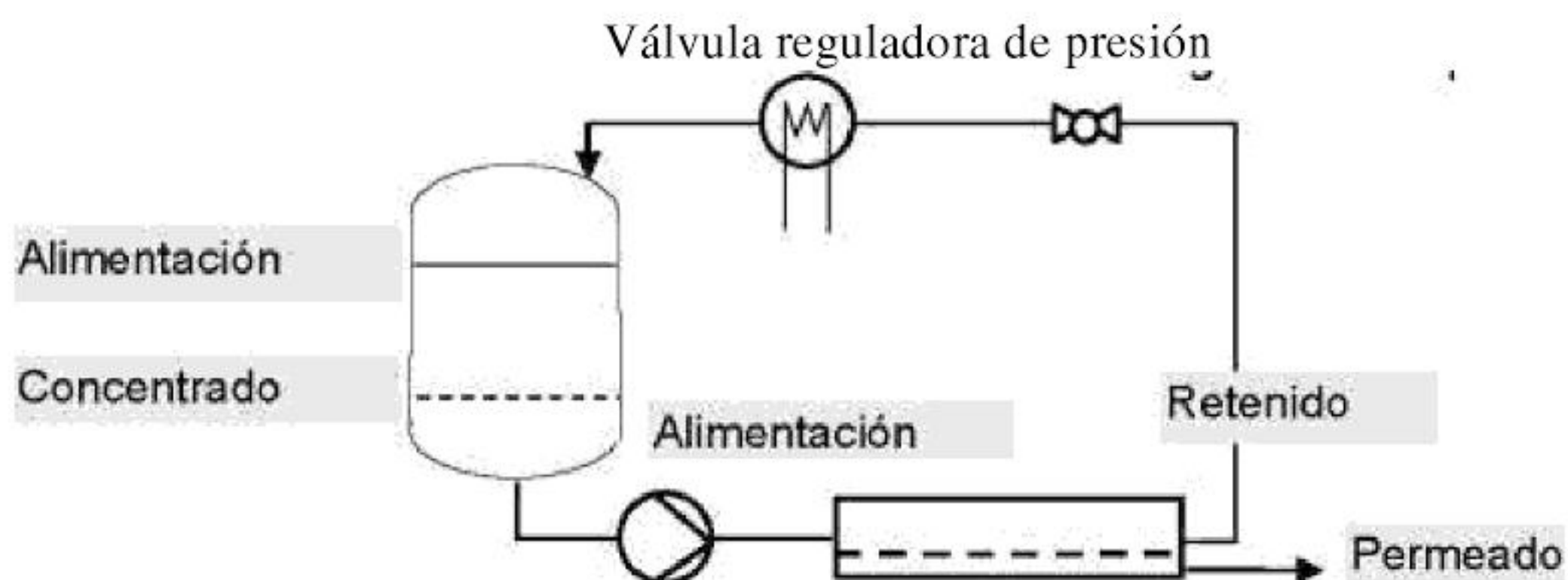
$$Y_i = \frac{V_r c_r}{V_f c_f} \quad Ec (6)$$

donde c_r es la concentraciones del soluto de interés en el retenido, y V_i representa el volumen final o flujo volumétrico de la fracción.

5.4 MODOS DE OPERACIÓN

Todos los procesos trabajan según el principio de flujo. Una bomba transporta la alimentación tangencialmente sobre la membrana. Una válvula de presión en la parte de retenido genera la presión necesaria; el permeado cae generalmente sin presión (a excepción, en ocasiones de estrangulamiento de permeado MF). Las membranas, generalmente membranas de polímero compuestas, ofrecen un respaldo para las diferentes materias disueltas /solubles, primero debido al tamaño de las moléculas, pero también por la carga y solubilidad.

Los procesos que trabajan con presión se diferencian esencialmente por su campo de separación.



Bomba Módulo de membrana
Figura 7. Principio de la planta.

Elementos en común:

- Impulsado por presión
- Todos los caudales son de fase líquida
- Básicamente el sistema se compone de una bomba, un módulo de membrana y una válvula de presión

Diferencias:

- No hay presión osmótica en la microfiltración
- La Microfiltración puede alcanzar el más alto flujo de permeado pero también necesita el flujo más elevado (una gran bomba)
- Pérdidas de presión en los módulos y conducciones; sobre todo relevantes en MF (a medida de la longitud)
- la Ósmosis Inversa necesita la mayor presión (generalmente 30 bar pero también hasta 200 bar)

5.4.1 Procesos básicos

Los procesos de membrana usados con más frecuencia son Microfiltración (MF), Ultrafiltración (UF), Nanofiltración (NF) y Ósmosis Inversa (OI) (Jiao y col.2003, D Juric y col 2004). Todos estos son procesos que funcionan con presión. El que se emplea con más frecuencia es el proceso discontinuo. El siguiente esquema muestra el principio básico de una planta sencilla de proceso discontinuo compuesta de: recipiente alimentador, bomba, módulo de membrana y válvula de presión.

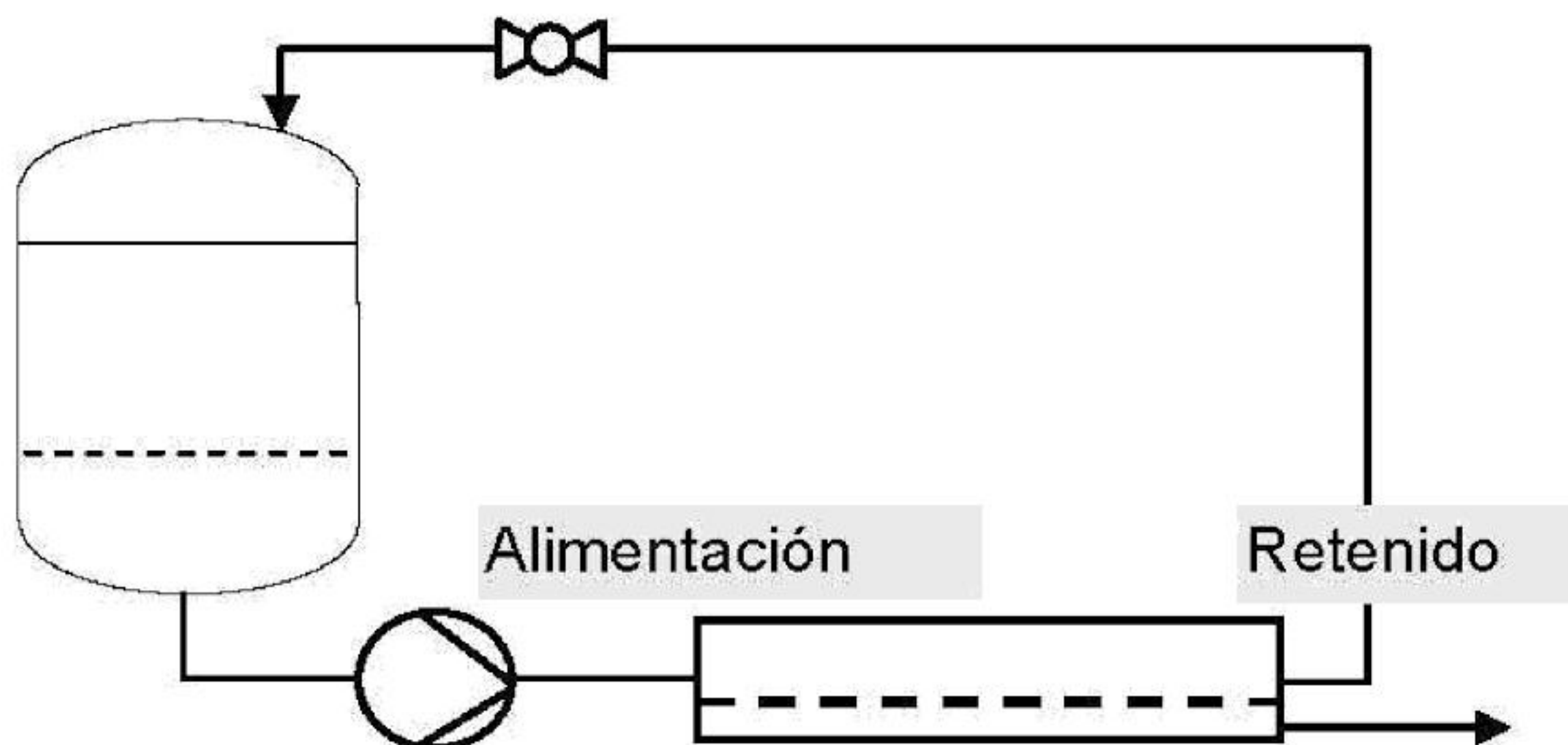


Figura 8. Conexión de módulo y conexión por etapas / graduada (escalonada).

Aparte de las plantas de experimentación, las plantas industriales casi nunca trabajan con un sólo módulo de membrana. Para aumentar la capacidad, se conectan los módulos paralelamente; para aumentar el grado de concentrado, se ponen en fila, y para aumentar la calidad de permeación deben estar nuevamente todas las etapas de la membrana una detrás de otra. En el caso de una planta de dos etapas, la alimentación de la segunda etapa está compuesta de: permeado de la primera, alimentación de la primera etapa en bruto y el concentrado de la segunda. Es necesario un recipiente de amortiguación para la regulación de la segunda etapa.

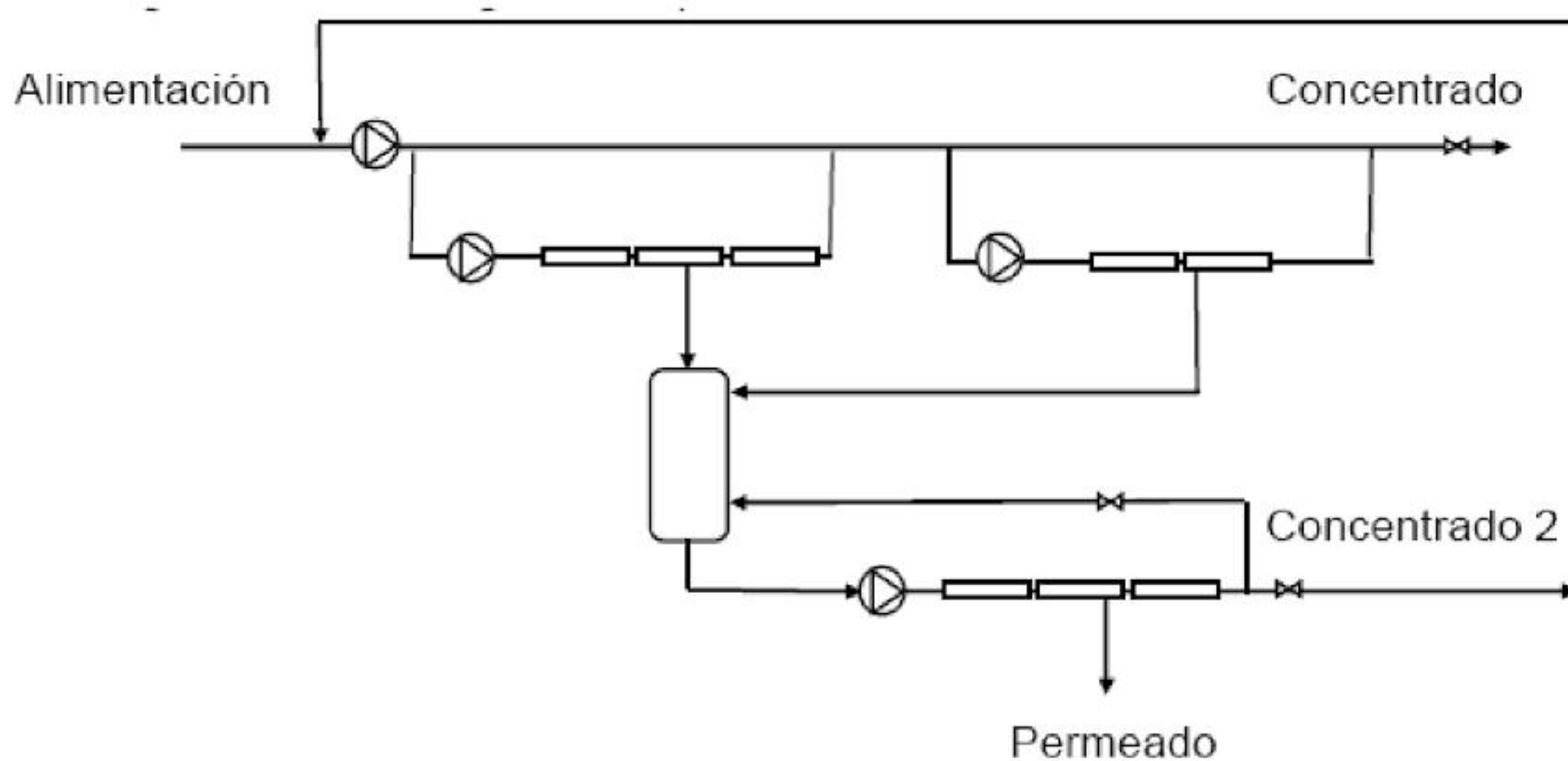


Figura 9. Planta continua de dos etapas.

5.5 APLICACIONES:

Tabla 4. Algunas aplicaciones de membrana en el campo industrial

Ejemplo de aplicación	Área de aplicación	Proceso de membrana
Tratamiento de aguas para alimentación de calderas Agua estéril Agua desmineralizada	Tratamiento de agua	RO, ED RO, UF RO
Emulsiones de agua oleaginosa Agua de enjuague galvanizada Laca electropermutable Proceso de agua en la industria papelera y textil	Tratamiento de aguas residuales aplicaciones de reciclaje	MF, UF RO UF NF
Proceso de tratamiento de agua Electrólisis cloro - alcalina Proceso de recuperación de gas Producción de colorantes Producción de pigmentos	Industria química	RO, NF ED GS NF MF PV

6 DESARROLLO DEL MERCADO DE LA TÉCNICA DE MEMBRANAS

El mundo del vino en los últimos años ha sufrido numerosos cambios y a pesar de que los países Europeos como Francia, Italia, Alemania y España son los abanderados de su producción, países de Asia y Oceanía están liderando cambios en el mercado, en América los líderes son Argentina y Chile. Colombia es un país en donde esta industria apenas está en desarrollo.

España se mantiene a la cabeza de la superficie mundial de viñedo con 1.230.000 hectáreas (15,53% del total) seguida de Francia con 914.000 e Italia con 908.000. Detrás se encuentran países como Turquía (530.000), Estados Unidos (415.000), China (326.000), Irán (270.000), Portugal (261.000), Rumania (247.000) o Argentina (205.000). Europa representa el 63% del viñedo, seguida de Asia (19%) y América (12%).

Durante muchos años se alternaron Francia e Italia como primer país productor de vino del mundo. En estos últimos años Francia se ha consolidado en cabeza: 53,3 millones de hectolitros en 2005, 57,54 en 2004 y 60,43 en el año 2003 (20% de la producción total). Italia ocupa la segunda posición con 51 millones en 2005 (19%), 51,62 en 2004 y 56,45 en 2003. España es tercera con 30,5 millones en 2005(11,40%) , 41,69 en 2004 y 33,72 en 2003. El cuarto puesto pertenece a los Estados Unidos con 19,8 millones en 2005(7,40%), 23,30 en 2004 y 19,05 en 2003. A continuación se encuentran países como Argentina con 15,8 millones en 2005 12,53 (2004) y 15,89 (2003), Australia con 10,2 millones en 2005 8,06 (2004) y 8,51 (2003), Alemania con 9,0 millones en 2005, 9,85 (2004) y 12,123 (2003), siguiendo en su orden Portugal, Chile, Rumanía, la antigua Unión Soviética, Gran Bretaña, la ex Yugoslavia. (Organización internacional del vino., 2005)

Debido a estos altos volúmenes que se mueven en la industria vitícola, es importante mejorar las técnicas de su preparación y lo que hoy puede ser costoso como la tecnología de membranas en un futuro no lo será.

Teniendo en cuenta la tecnología de membranas y su utilización, se pueden hacer predicciones de cómo sería el comportamiento de sus ventas para el año 2005 y extrapolar su crecimiento a partir del comportamiento de las ventas en el mercado americano de aplicación; según la tabla siguiente:

Tabla 5. El mercado americano de membranas y módulos de membrana en millones de dólares.

	1986	1988	1990	1995	2000	2005	Crecimiento, % p.a.
Separación de gases	10	31	51	85	125	185	8
Pervaporación	0	1	1	28	61	135	17
Electroquímica	14	20	22	31	57	105	13
Industria alimenticia	48	57	64	92	134	197	8
Hemodiálisis	87	96	110	175	222	283	5
Tecnología ecológica	43	57	65	94	137	207	8
Industria de semiconductores	58	74	87	120	181	271	8
Agua pura y potable	47	57	62	102	160	256	9
Biotechnología	72	100	123	195	370	675	13
Secados y otros	1	1	3	5	15	30	20
Total	380	494	588	927	1462	2344	9.7

Fuente: Crull, 1995

Todo esto significa que el crecimiento es constante y se podría decir que el mercado mundial se debería por lo menos duplicar para el año 2006.

7 VINOS

7.1 PROCESO DE ELABORACIÓN DE VINOS

El Proceso de elaboración de los vinos es un proceso todavía de manufactura a pesar de la tecnología aplicada; para su elaboración se seleccionan las uvas que deben cumplir con los siguientes parámetros para poder entrar al proceso: Alcohol probable: 10 %, Acidez: 4 a 5 gr. de H₂SO₄ / lt., pH : 3.4 a 4.8 una vez se analicen las uvas, son transportadas desde el viñedo en camiones de plataforma dentro de cestas plásticas, estas son vaciadas manualmente en una tolva ubicada al inicio de la cinta transportadora, donde personal colocado a lo largo de la misma se encarga de seleccionar las uvas de mayor calidad, eliminando hojas, uvas podridas, uvas verdes y cualquier impureza o sustancia extraña que pueda perjudicar el proceso disminuyendo la calidad del producto final. Posteriormente se realiza el despajillado – estujado en donde los racimos de uvas son desgranados, caen dentro de un cilindro horizontal perforado con un eje axial que tiene bastones a todo lo

largo dispuestos en forma helicoidal y que golpean los racimos a medida que van cayendo, el cilindro y el eje giran en sentido contrario, de esta manera los granos pasan a través de las perforaciones del cilindro y los raspones son expulsados al exterior; una vez las uvas caen a la prensa, esta oprime la vendimia contra el cilindro de acero inoxidable. Esta prensa tiene un programa de prensado que por lo general dura dos horas, durante el prensado la presión que llega a producirse es de 2 bar, dependiendo del programa la membrana se infla y desinfla cada cierto tiempo aumentando progresivamente la presión hasta terminar el prensado.

Posteriormente viene el enfriamiento y la clarificación con el objeto de evitar el comienzo de la fermentación debido a la temperatura con que sale el mosto de la prensa y a las levaduras presentes en él, se le disminuye inmediatamente la temperatura utilizando un intercambiador de calor, donde se deja el mosto con 10 ° C para luego ser enviado a los tanques buffer donde permanece por 24 horas para que precipite en forma natural gran parte de los sólidos, lo que constituye una clarificación parcial del mosto, luego es trasegado y enviado a centrifugación para aligerar la clarificación; puesto que la precipitación de los sólidos en forma natural es muy lenta, se aligera por medio de una centrífuga de discos que aumenta alrededor de 5.000 veces el peso de las partículas sólidas obligándolas a precipitar y ser separadas del mosto, en esta operación se logra reducir los sólidos a menos de 1 %. Luego del centrifugado, el mosto pasa a los tanques de fermentación, donde se les agrega bentonita para facilitar la clarificación por el arrastre de las macromoléculas de proteínas, tiamina y fosfato para satisfacer las necesidades de nutrición a las levaduras y proporcionarles factores de crecimiento; la fermentación se lleva a cabo entre 14 ° y 17 ° C, la alta eficiencia del sistema permite solo un error de ± 0.5 ° C con respecto al punto de consigna, lo que lo hace altamente confiable, al finalizar la fermentación, el mosto se ha ido transformando en vino y como ya no se produce CO₂ es necesario protegerlo, para esto se cierran los tanques, se disminuye la temperatura y se agrega CO₂ por medio de una bombona para impedir oxidaciones y ataques de microorganismos aeróbicos.

Al final de la fermentación el vino se somete a una decantación estática, se trasiega a otro tanque donde se le aplica un tratamiento de clarificación y se ajusta el SO₂ libre alrededor de 35 a 40 mg. / lt; llegada esta parte el vino aun contiene impurezas, por lo que se hace necesario una filtración, esta se realiza en filtro de platos horizontales de malla muy fina que sirve de soporte al coadyuvante que en este caso es Kieselgur o tierra diatomácea, se utilizan diversos tipos de coadyuvante como: dicalite rojo, dicalite azul, se debe controlar la clasificación del Kieselgur y las presiones de entrada y salida del filtro para asegurar una buena operación.

Los vinos contienen cierta cantidad de ácido tartárico, que con el transcurso del tiempo y por la temperatura en que los mantienen los expendedores puede precipitar en forma de bitartrato de potasio, que aunque no afecta la calidad del mismo si ejerce consecuencias negativas en su presentación predisponiendo al consumidor en contra del vino, por lo que se hace necesario la eliminación de este ácido en la bodega antes del embotellado; para este fin se utiliza un tanque donde se baja bruscamente la temperatura del vino hasta - 1 ° C, ya que este ácido cambia su solubilidad en estas condiciones y también se le agrega bitartrato

de potasio para favorecer la nucleación y por ende la precipitación del ácido bajo esa forma llamada también tártraro. Así es eliminado este ácido sin alterar los otros componentes del vino; para eliminar las sales de tartrato de potasio que se forma en la estabilización anterior el vino se somete a una segunda filtración sobre tierra diatomácea con porosidad más fina a la utilizada en la filtración media.; después de esto el vino se almacena en tanques de acero inoxidable por un período de 3 a 4 meses, manteniendo una atmósfera de CO₂ sobre el mismo con el objeto de protegerlo de la oxidación y el ataque de microorganismos aeróbicos.

Proceso estándar de elaboración del vino

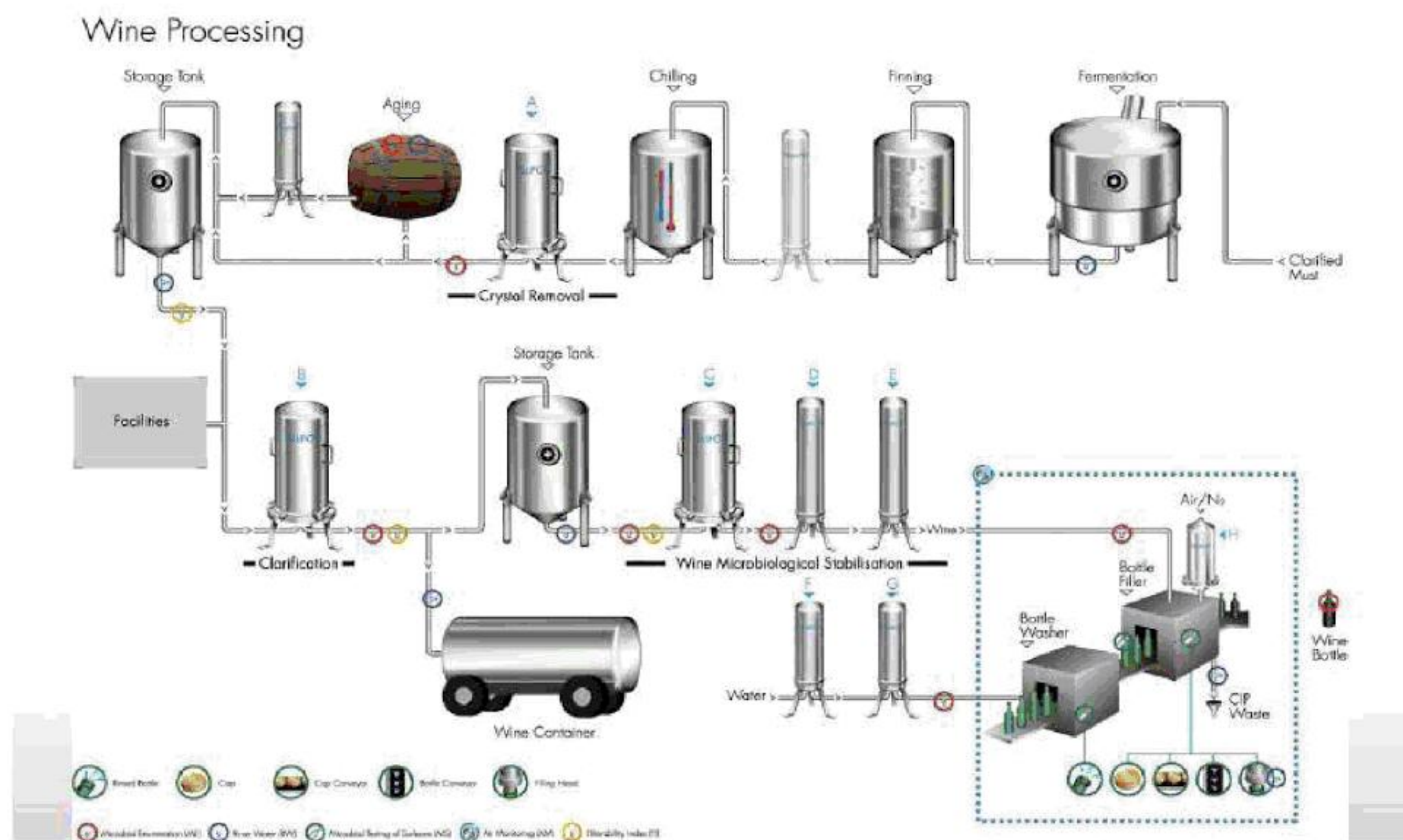


Figura 10. Proceso de elaboración del vino.

Antes de proceder al llenado de las botellas toda la línea se somete a una limpieza, desinfección y esterilización para evitar contaminaciones; las botellas que se utilizan para el envasado de los vinos son siempre nuevas y antes de ser llenadas se las lava y esteriliza. Los corchos utilizados son cilíndricos y se fabrican de corcho natural lo que permite que el vino "respire" y se produzcan ciertas reacciones de óxido – reducción que provoquen el envejecimiento de los mismos (en el caso de los corchos de los vinos espumosos tienen dos capas de corcho natural que entran en contacto con el vino y el resto corcho aglomerado, porque en este caso no se desean las reacciones anteriores).

Al final del proceso luego que la taponadora regresa las botellas a la línea se les coloca manualmente una cápsula plástica termoencogible, que al pasar por una resistencia, se adhieren fuertemente a la botella. Antes del etiquetado las botellas pasan frente a una lámpara donde un obrero se encarga de examinar la limpidez del vino por transparencia, sacando no solo las que presentan turbidez sino también cualquier tipo de irregularidad tal como manchas en la botella, restos de corcho en el vino, corcho mal colocado, llenado incompleto, botellas con desperfectos, etc. Acto seguido, las botellas llegan a la etiquetadora, que les coloca el collarín, donde aparece el mes y año de la cosecha, la etiqueta donde se puede ver la denominación comercial, tipo de vino, grado alcohólico, emblema de la casa y cierta información relacionada con el vino.

Para el empaque se utilizan cajas de cartón con separadores, que tienen capacidad para 12 botellas, son llenadas manualmente, cerradas con cinta plástica para empaque y enviadas hacia el almacenado.; las cajas son dispuestas sobre paletas colocadas 85 sobre cada una, donde serán trasladadas al almacén de productos terminados. Dependiendo del tipo de vino el proceso sufre algunas modificaciones como agregar CO₂, utilizar otra materia prima o variar el proceso de estrujado.

7.2 CORRECCIÓN DE AZÚCAR O CHAPTALIZACIÓN

La adición de azúcar al mosto se llama chaptalización. Fue, Chaptal quien concibió en 1802 esta idea en su libro “ARTE DE HACER LOS VINOS.” Chaptal buscaba aumentar la “fuerza” del vino y asegurar su conservación. El exceso de azúcar produce una fermentación difícil y hay peligro de procesos patogénicos. Para obviar este inconveniente se deben tomar medidas como: anticipar la vendimia, pero sin coger las uvas verdes porque no tienen buenas características o diluir el mosto, aunque algunas legislaciones lo prohíben, para normalizar la concentración. Cuando la ley así lo permite se debe agregar 17 g/L los cuales aumentan el contenido alcohólico en un grado. La edulcoración debe hacerse, al inicio de la fermentación cuando el mosto empiece a calentarse (Peynaud, 1984.)

Un mosto con 10o Brix contiene aproximadamente 10% de azúcar, considerando que dos grados Brix producen aproximadamente 1oGL, se deben hacer las correcciones necesarias para lograr alcanzar la cantidad deseada de alcohol en el vino, (Corazza y col , 2001).

7.3 CORRECCIÓN DE LA ACIDEZ

La medición del pH en el vino tiene un marcado interés. Este dato es importante por su efecto sobre microorganismos, matiz del color, sabor, potencial redox, relación entre el dióxido de azufre libre y combinado,. Los vinos de mesa deben tener un pH inferior a 3.6. (Barceló, 1990).

El pH excesivo en el vino resulta en problemas de diferentes tipos, pero si pudiéramos destacar uno de ellos, sería el de los riesgos microbianos. Un pH alto, es decir, una acidez baja hace que el riesgo de alteraciones debido a microorganismos se eleve notablemente en los vinos. Aparte de problemas microbianos existen otros inconvenientes que también

inducen los pH altos, como puede ser una mayor oxidación de los mostos o de los vinos y problemas de clarificación. El pH reportado para una buena iniciación de los vinos es de 3.4 a 3.5 como máximo y en acidez total un mínimo de 6.1g/L, expresados en ácido tartárico (Bodegas, 2005).

La Oficina Internacional de la Vid y del Vino (O.I.V.) define la acidez total como la suma de todas las acideces valorables que contiene el vino, hasta un pH de 7.0, por adición de solución de hidróxido sódico. Los ácidos que se valoran son principalmente el tartárico, málico, láctico, succínico, acético, etc. La acidez total normalmente debe ser menor de 3.3 g/L expresadas como ácido tartárico, en vino de naranja se valora ácido cítrico, hasta pH 8.1 – 8.2 (Barceló, 1990; Corazza y col., 2001).

Hay muchas investigaciones sobre la acidez total de mostos y vinos de uva, que explican que cuanta más cantidad de agua se repone durante la temporada, la acidez es mayor. Sin embargo, otros autores encontraron que vides bajo riego y luego sin riego hasta cosecha obtuvieron los valores más altos de acidez. Al mismo tiempo, vides sometidas a déficit hídrico durante toda la temporada tienden a aumentar los valores de pH en el vino. Sin embargo, otros autores no encontraron diferencias de pH en el vino entre vides con y sin estrés hídrico. Esto nos da una idea de las diferentes variables que se pueden encontrar en la producción de vinos, sometidos a diferentes condiciones climáticas. Lo anterior se puede extrapolar a cualquier vino o vino de frutas (Acevedo y col 2005).

Para aumentar la acidez de los vinos, se usan principalmente el ácido tartárico y el cítrico. En condiciones iguales, el ácido cítrico tiene un poder ácido superior al tartárico y su poder disociante es mayor. La disminución de la acidez se efectuará adicionando carbonato de calcio el cual disminuirá la acidez en 1° al adicionar 1.0 g/L CaCO_3 . Una importante vía de acidificación biológica es la selección y utilización de levaduras productoras de ácidos orgánicos en el curso de la fermentación alcohólica. La hipótesis más difundida postula dicha formación por fijación de CO_2 sobre el piruvato, producto final de la glucólisis, para dar oxaloacetato que es reducido a continuación a ácido málico (Yeramian, y col., 2001; Sepúlveda, 1999).

7.4 PAPEL DEL SO_2 EN EL VINO

El anhídrido sulfuroso (llamado también dióxido de azufre, antioxidante E-220 o sencillamente SO_2 (Boulton y col., 1996), es sin lugar a dudas el aditivo más ampliamente utilizado en vinificación y también el más indispensable. (Salton y col., 2000). Los efectos antioxidantes y antimicrobianos del anhídrido sulfuroso lo convierten en una herramienta prácticamente imprescindible, no solo en la elaboración de vinos, sino también en la de otros productos alimentarios (Zamora, 2005). El SO_2 , puede ser analizado directamente de los vinos, por cromatografía líquida de alta resolución HPLC (Moore, 1987).

La necesidad del uso de SO_2 para mantener la calidad de vinos fue estudiada por Ough (1985). Los problemas causados por la falta de SO_2 aumentaron dramáticamente al aumentar la temperatura de almacenaje. Vinos de frutas, incluidos los sin alcohol, no deben

contener mas de 200 mg/L SO_2 (Azti- Difusión Tecnológica, 2001). Sin embargo, un exceso en la adición de este aditivo conllevaría problemas de diversa índole. Una alta concentración de dióxido de azufre puede alterar el aroma y el sabor del vino, puede provocar una excesiva formación de sulfuro de hidrógeno y mercaptanos, e incluso puede ser nociva para la salud del consumidor. Por esta última razón los niveles máximos de anhídrido sulfuroso en el vino están regulados por ley (Zamora, 2005).

La adición de SO_2 ha creado gran controversia ya que a este se le atribuyen dolores de cabeza, ataques de asma, pérdida de sentido, y choque anafiláctico. Se ha creado una conciencia pública cada vez mayor con respecto al uso de SO_2 en vinos la cual ha creado la necesidad de reducir o reemplazar su uso. Aunque se encontraron efectos positivos al usar ácido ascórbico. (Panagiotakopoulou y Morris 1991).

El pardeamiento oxidativo de los vinos durante la producción y el almacenaje fue considerado por mucho tiempo un gran problema en la industria vinícola. El pardeamiento puede ser debido a reacciones enzimáticas y no enzimáticas, ya que el vino contiene una gran cantidad de compuestos fenólicos que son susceptibles a oxidación. El SO_2 es efectivo para controlar la presencia de microorganismos no deseados y los cambios de color en el vino al reaccionar con el acetaldehído y bloquearlo bajo la forma de combinación sulfítica estable, proporciona un mejor gusto, conservando la frescura y el aroma (Clariss y Justin 1991; Bonilla y col., 2001)

7.5 ASPECTOS BIOQUÍMICOS DE LAS FERMENTACIONES

Las fermentaciones a bajas temperaturas (13°C o inferiores) tienen gran interés para la producción de vinos, especialmente los de gran potencial aromático. A pesar de las ventajas que presentan las bajas temperaturas, estas dificultan la realización de la fermentación alcohólica, llegando incluso al punto de comprometer su viabilidad debido a fermentaciones más largas, paradas y modificación de las poblaciones de microorganismos (Peynaud, 1984). Otro aspecto a considerar es que la temperatura no sólo afecta la cinética de la fermentación, sino también el metabolismo de las levaduras que es lo que determina la composición química del vino (Novo y col., 2001).

Podemos definir la fermentación alcohólica (ver figura 1) como el proceso bioquímico por el cual las levaduras transforman los azúcares del mosto en etanol y CO_2 (Mesas, 1999). Para que la fermentación alcohólica tenga lugar, el mosto ha de hallarse en condiciones de limitación de oxígeno. En condiciones de aerobiosis las levaduras se multiplican abundantemente con un rendimiento en biomasa muy alto ya que se consigue 1 g de levadura por cada 4 g de azúcares consumidos. En anaerobiosis las levaduras realizan la fermentación, es decir degradan los azúcares de forma incompleta generando etanol, CO_2 y energía. En estas condiciones el rendimiento en biomasa es de tan sólo 1 g de levadura por cada 100 g de azúcares consumidos (Navarre, 1994 en Mezas y Alegre 1999). En investigaciones recientes sobre el análisis de la actividad de levadura y la utilización de sustratos de jugos de frutas tropicales como la piña, mango y papaya, se encontró un alto grado de adaptabilidad de las levaduras en estos sustratos, la piña fue la fruta que mejores

resultados dió para la elaboración de vinos de fruta tropical, para el mango y papaya se debe aumentar la cantidad de azúcar (Ezeronye, 2004).

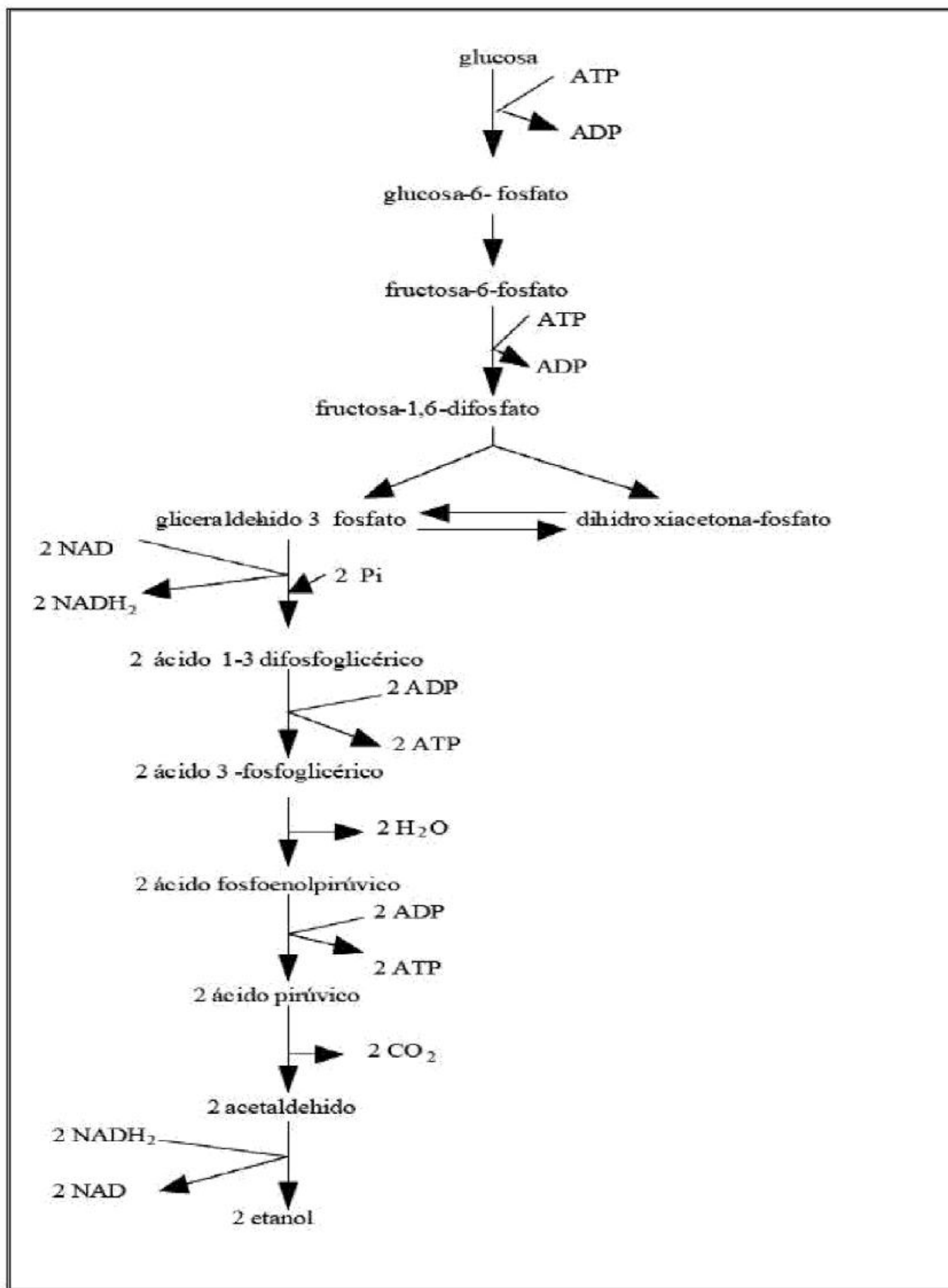


Figura 11. secuencia de reacciones de la fermentación alcohólica.

Fuente: Mesas y Alegre, 1999

En cuanto a la composición del mosto, es imprescindible que este contenga los nutrientes suficientes si queremos elaborar vinos blancos de calidad. Por ello la industria enológica ha desarrollado activadores complejos de fermentación, que son productos cuya finalidad es aumentar la complejidad nutricional del mosto supliendo las deficiencias de nutrientes y facilitando el metabolismo de las levaduras productoras de alcohol. Varela, y colaboradores (2001) evaluaron el efecto de varios activadores de fermentación de diferente composición, entre ellos:

- Activador A: Activador comercial: fosfato amónico, clorhidrato de tiamina, celulosa y levadura.
- Activador B: Fosfato biamónico.

Los resultados indican que el activador A es el único que incide en la cinética fermentativa, con arranques de fermentación más rápidos y duraciones de fermentación más cortas, independientemente de los microorganismos empleados.

7.6 PRODUCTOS SECUNDARIOS DE LA FERMENTACIÓN ALCOHÓLICA

Durante la fabricación alcohólica además de etanol y CO₂ se produce cierta cantidad de otros compuestos que en gran medida contribuyen al sabor y aroma final del vino. Peynaud (1984) identifica los siguientes:

7.6.1 Glicerol

Cuantitativamente es el segundo componente mayoritario del vino después del etanol y agua. Se encuentra en cantidades de 6 a 10 g/L y a él se atribuyen los caracteres de suavidad y aterciopelado del vino. Se genera a partir de la fosfodihidroxiacetona por reducción y defosforilación de la misma.

7.6.2 Acetaldehído

Aparece durante la fabricación alcohólica por decarboxilación del ácido pirúvico, aunque también puede proceder de la oxidación del etanol. En exceso provoca en el vino la denominada maderización o gusto oxidado.

7.7 LIMPIDEZ EN VINOS

La limpidez es una cualidad que exige el consumidor tanto en copa como en botella; esta debe ser mayor en vinos blancos pues es más fácil detectarla, por ello se debe tener en cuenta a pesar de que el enturbiamiento no afecta las características organolépticas. Esta limpidez debe conservarse no importando cuáles sean las condiciones de almacenamiento, temperatura o materia prima utilizada. El pardeamiento de vinos blancos finos, conocido como remontado, es probablemente uno de los mayores problemas en la comercialización

de este tipo de vinos. En efecto, bastan pocos meses para que su típico color amarillo pálido evolucione hacia tonalidades crecientemente marrones, acompañadas de alteraciones en los caracteres organolépticos que provocan el rechazo del consumidor. Es bien conocido que los compuestos fenólicos son los responsables del pardeamiento de mostos y vinos. En los primeros, las reacciones de pardeamiento (fundamentalmente enzimáticas) son rápidas en tanto que en los vinos estas reacciones son principalmente químicas y transcurren mucho más lentamente. (Barón y col., 1998)

Entre los compuestos que contribuyen a la turbidez de los vinos se encuentran las proteínas inestables de bajo peso molecular (12.6 a 30 KDa) y de bajo punto isoelectrico (Hsu y col., 1987).

La clarificación para la obtención de la limpidez es distinta de la estabilización que se utiliza para la conservación de dicha limpidez; ya que la clarificación no es siempre un medio de estabilización pues un vino puede volverse turbio una vez filtrado si es atacado por las precipitaciones por exceso de hierro, cobre o desdoblamiento de proteínas que se conoce como quiebra. Por el contrario los productos utilizados en la clarificación no siempre son estabilizantes.

El vino debe considerarse un líquido que contiene un gran número de partículas en suspensión; los fenómenos concernientes a la limpidez y clarificación de los vinos se basan en la carga eléctrica de las partículas. La mayoría de las partículas como taninos, polifenoles y bacterias están negativamente cargadas contrario a las fibras de celulosa y proteínas que están positivamente cargadas. La existencia de partículas produce un rechazo entre ellas, pero si estas pierden carga, se aglomeran y se sedimentan. Por ello se realizan diferentes tipos de clarificación: la espontánea utilizando el principio de aglomeración espontánea, el encolado usando diferentes sustancias para ayudar a la aglomeración y el filtrado por membranas.

7.8 CLARIFICACIÓN Y AGENTES CLARIFICANTES

Al vino, se le agrega una sustancia adsorbente o reactiva para reducir o para quitar la concentración de uno o más componentes indeseables. Los agentes clarificantes o “agentes de terminado” se utilizan para alcanzar claridad y para mejorar color, sabor y estabilidad física (Morris y Main 1995).

La bentonita elimina proteínas actuando por interacción electrostática, por esta razón elimina preferentemente aquellas proteínas que presentan mayor carga electrostática positiva en el vino, es decir aquellas proteínas de mayor punto isoelectrico (Canals y col., 1998).

Dependiendo del tipo de vino los agentes clarificantes tienen efectos sobre el color y la retención de compuestos fenólicos. (Main y Morris 1994., Sims y col, 1995, Barón y col., 1998., Weiss y Bisson 2002., Gram y Sthephen 2004).

7.8.1 Descripción de los agentes usados en la clarificación de vinos

Clasificación de los agentes clarificantes de acuerdo a su naturaleza

- a) Tierras: bentonita, arcilla
- b) Proteínas: Caseína, gelatina, isinglass (vejiga procesada de esturión (*Acipenser sturio*)), caseína, albúmina.
- c) Polisacáridos: agares
- d) Carbones
- e) Polímeros sintéticos: PVPP, nylon
- f) Dióxidos de silicio

Tabla 6. Rangos típicos de aplicación de agentes clarificantes de vinos

Agente	Rango común de aplicación (mg/L)
Caseína	60 a 120
Albúmina	N/A
Isinglas	10 a 120
Gelatina	15 a 120
Bentonita en su forma sódica	120 a 720
Silica sólida	40 a 200
PVPP	120 a 240
Agar/Alginato	120 a 480
Carbón activado	120 a 600

Fuente: Boulton y col., 1996

7.8.1.1 Bentonita

La bentonita es un material arcilloso de origen volcánico, a menudo se llama arcilla de Montmorillonite, ciudad francesa en donde la bentonita fue explotada por primera vez. Esta arcilla consiste en silicato de aluminio hidratado que es un complejo con componentes catiónicos cambiables lo que hace que su modo de acción sea electrostático. La bentonita de calcio y del sodio son dos formas que están comercialmente disponibles para la clarificación del vino. La forma hidratada de sodio es mejor ya que tiene un área superficial más reactiva lo que la hace más eficaz (Henry, 1998). La superficie plana de una plaqueta hidratada de bentonita se carga negativamente, por lo tanto las partículas positivamente cargadas como las proteínas se fijan por absorción sobre la superficie de la bentonita. La reacción ocurre rápidamente pero la gravedad hace que caigan lentamente al fondo del envase. La bentonita se utiliza principalmente para quitar las proteínas (estabilización de la proteína) del vino blanco y del jugo. También atrae otros compuestos positivamente

cargados tales como antocianinas, otros fenoles y el nitrógeno. La bentonita se puede también utilizar para quitar la polifenoloxidasas del jugo. La bentonita está disponible tradicionalmente de forma que tenga que ser preparada en agua caliente y activada en 24 a 48 horas. (Morris y Main 1995).

La mayoría de las bentonitas se deben hidratar para luego ser adicionadas lentamente y evitar su congregación. Las plaquetas de la bentonita de calcio tienden a producir atascamiento de la proteína.

Los precipitados de bentonita del calcio precipitan más lentamente que la bentonita de sodio. La bentonita de calcio se emplea en Europa en jugos y vinos (Zoecklein, 1988).

La decisión sobre la dosis a emplear de bentonita es muy importante, ya que esta puede afectar los aromas, la untuosidad y la calidad de la espuma en vinos de uva. Según los trabajos de Guillou y colaboradores (1998) la bentonita en dosis de 50 g/hL puede eliminar el 7% de acetatos de alcoholes superiores, el 10% de linalol, el 18% de 2-fenil-etanol, y porcentajes aún mayores de ésteres de ácidos grasos y etanol, todas estas sustancias aromáticas.

Además, según Lubbers y colaboradores (1996), la acción fijadora de aromas de la bentonita parece ser mayor en presencia de azúcares, por lo que será mejor tratar vinos que mostos. El mismo trabajo confirma que la acción fijadora de aromas de la bentonita se ve incrementada en presencia de proteínas, debido a que estas son fijadoras de sustancias volátiles. La adición de bentonita causa pocos efectos significativos en la composición de vinos, el contenido de nitrógeno total usualmente se reduce alrededor de un 10 % con la adición de 500 mg/L de bentonita. Para determinar la dosis de bentonita necesaria para estabilizar un vino, se utilizan diversos criterios o pruebas de estabilidad. Se prepara un banco de clarificación en el que a diferentes tubos se añaden dosis crecientes de bentonita o de bentonita asociada a otros clarificantes (Henry, 1998). El posterior análisis de turbidez, color, índice de colmatación y estabilidad proteica son los criterios para decidir la dosis más adecuada. El problema es que según la prueba elegida, la dosis de bentonita necesaria puede variar (Toland y col., 1996).

Stankovi y colaboradores. (2004) estudiaron el impacto de dos agentes clarificadores (bentonita y gelatina) en las materias coloreadas de los vinos rojos jóvenes Vranac, Pinot Noir y Gamay Noir. Ambos agentes causaron la disminución de estas sustancias. El efecto es más intenso con dosis de bentonita de 1 g/l, pero la variabilidad depende de la variedad. Una disminución más alta de la intensidad del color fue encontrada, de las antocianinas y de los polímeros coloreados (hasta 44 %), pero más bajo en los antocianinas (hasta 20 %). El uso de la bentonita en dosificaciones más altas que las recomendadas puede hacer obtener un color ladrillo pronunciado. Pocos cambios ocurrieron en las materias coloreadas después de tratar el vino con gelatina.

7.8.1.2 Gelatina

Las gelatinas provienen de proteína animal (Marchal y col, 2002), son frecuentemente usadas para la clarificación, estabilización y reducción de la turbidez o la astringencia de muchos vinos (Versari y col., 1998). Gelatinas comerciales de dos diferentes fracciones de pesos moleculares (16,000 y 190,000 daltons en promedio), fueron estudiados en cuatro vinos con distinta composición de taninos condensados. Los compuestos polifenólicos no proantocianinas no precipitaron con gelatina. Los porcentajes de precipitación para la gelatina en general, se ven más dependientes de la composición de los vinos pero en muchos casos la gelatina precipita más fracciones de taninos (Maury y col, 2001).

Los efectos de la gelatina como agente clarificador, fueron evaluados para remover polifenoles de los vinos. En este estudio los polifenoles fueron analizados por cromatografía líquida de alta resolución en fase reversa (HPLC.). La composición y el contenido de compuestos fenólicos en los vinos no fueron significativamente afectados por los tratamientos, las gelatinas preferiblemente remueven compuestos de alto peso molecular.

La precipitación de proantocianinas fue casi similar para todas las gelatinas examinadas excepto para las proteínas de grandes pesos moleculares, los cuales precipitan bajas cantidades de proantocianinas con una adicional epigallocatequina rica en taninos (Sarni-Manchado y col., 1999).

7.8.1.3 Carbón activado

El carbón activado tiene una extraordinaria área de superficie y poros que logran una gran capacidad de adsorción. Comercialmente se encuentran en el mercado grados alimenticios con rangos entre 300 y 2000 m²/g. El modo de acción es extremadamente complejo y está sujeto a estudios y debates. La adsorción es la propiedad más estudiada del carbón activado. Esta ocurre cuando los componentes de un líquido (alimento o bebida) se unen a un sólido (carbón activado). Esta unión puede ser de naturaleza física o química aunque hay veces que implica ambos. La adsorción física implica la atracción entre cargas eléctricas diferentes del adsorbente y el adsorbato, mientras que la adsorción química es el producto entre la reacción de un adsorbente y el adsorbato.

La capacidad de adsorción depende de las características físicas y químicas del adsorbente (carbón), las características físicas y químicas del adsorbato (alimento o bebida), la concentración del adsorbato en la solución líquida, las características de la fase (pH, temperatura) y el tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente (tiempo de residencia) (National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review Compiled by OMRI for the USDA National Organic Program, 2002).

La cantidad usada en el tratamiento de los vinos incluyendo jugos de los cuales el vino va a ser producido, no debe exceder 25 lbs/1000 gal. (3.0 g/L). Baron y colaboradores (1998) estudiaron el pardeamiento medido a una absorbancia a 420 nm y observaron que la

clarificación con carbón activo mostró una mayor eficacia en su actuación, con descenso más acusado del color a esta longitud de onda respecto al vino tratado sin carbón activo. A partir de los tratamientos de clarificación, la tendencia observada es el aumento del color a 420 nm para ambos vinos, si bien mucho más acusada para el vino que fue tratado con el clarificante sin carbón activo.

7.9 LA COLMATACIÓN DE MEMBRANAS

El vino normalmente es un sistema multicomponente resultante de las fermentaciones alcohólicas y malolácticas, posee compuestos como ácidos orgánicos, sales, polifenoles, macromoléculas, agregados coloidales, microorganismos como levaduras y bacterias lácticas, residuos celulares y cristales de tartrato ácido de potasio. El proceso de colmatación resulta de una interrelación de la colmatación interna ocasionada por partículas pequeñas y macromoléculas y la colmatación externa ocasionada por especies retenidas, este fenómeno depende de las características del fluido a ser filtrado, de las condiciones hidrodinámicas y de las características de la membrana, el que a su vez es fuertemente influenciado por las interacciones fisico-químicas que ocurren entre los constituyentes de la membrana, las partículas y los poros, así como las interacciones entre los constituyentes

A pesar de las ventajas de la microfiltración, el problema que se presenta es la colmatación de las membranas cuya consecuencia es la reducción en la tasa de permeación, afectando la viabilidad económica del proceso y existiendo una retención de polisacáridos, fenoles y otros compuestos. La colmatación de la membrana depende del proceso del vino pero también de la membrana y las condiciones de proceso. Los avances en la tecnología han podido superar la reducción de la retención mas no así la tasa de permeación. En los vinos el principal problema es la variabilidad de ellos, la irreversibilidad de la colmatación debido a interacciones fisico-químicas entre componentes presentes en vinos y membranas, ocasionando problemas en la limpieza.

El estudio de los mecanismos de colmatación permite:

- 1) Estar en posición de controlarla o reducirla.
- 2) Mejorar los procedimientos de limpieza.
- 3) Adaptar el material y/o los procesos al material que se filtra.

Las fermentaciones alcohólicas y malolácticas en el vino son un sistema compuesto de numerosos solutos como ácidos orgánicos, polifenoles, sales, macromoléculas y agregados coloidales de gran tamaño, microorganismos (levaduras, bacterias lácticas), partículas grandes como fibras celulares, cristales de tartrato de hidrógeno y potasio que causan la colmatación de las membranas.

Como los principales problemas se presentan durante el proceso de la elaboración del vino por los constituyentes disueltos en él, los estudios se han enfocado hacia la colmatación ocasionada por las partículas y coloides presentes en el vino utilizando membranas de microfiltración. Para mirar el efecto de la colmatación de las membranas en los vinos se

realiza la comparación del vino con sus componentes regularmente encontrados y después de haber sido sometido a un proceso de centrifugación de partículas; se comparan entonces las partículas recobradas por centrifugación y las partículas en el permeado sin afectar la calidad del vino. La concentración y la distribución del tamaño se determinan por conteo en un equipo contador de colonias mientras que los constituyentes coloidales se determinan por un barrido de luz dinámico (LDS). Finalmente se realiza la cinética de la colmatación de la membrana con microscopía electrónica de barrido (SEM) observando su superficie y observando cómo la presencia de partículas afecta el flujo.

La colmatación de las membranas reduce la tasa de permeación afectando la rentabilidad del proceso y ocasiona el riesgo de retener polisacáridos y polifenoles, sin embargo se han realizado avances al respecto. El principal problema es la irreversibilidad de la colmatación que resulta de las interacciones físico-químicas de los componentes y la limpieza de las membranas.

A continuación se presenta una tabla de los constituyentes de los vinos antes y después de la clarificación y centrifugación; en donde los azúcares neutros como la manosa se originan de la pared celular de las levaduras, azúcares como la ramnosa, arabinosa, xilosa y galactosa son el resultado de la hidrólisis de polisacáridos de la pectina de la uva, los polifenoles son monoméricos, taninos y derivados de pigmentos.; estos últimos se determinan por el índice total de polifenoles (TPI).

Tabla 7. Comparación de componentes del vino antes y después de la clarificación
Analyses on the crude and centrifuged wine

	Crude wine	Centrifuged wine
Ethanol (% (v/v))	12.8	12.8
pH	3.7	3.7
Neutral sugars (mg l ⁻¹)		
Rhamnose	36 ± 5	34 ± 4
Arabinose	159 ± 14	152 ± 4
Xylose	7 ± 1	7 ± 1
Mannose	95 ± 1	92 ± 10
Galactose	117 ± 2	111 ± 4
Total	414 ± 23	396 ± 23
TPI ^a	47	47
Tannins		
Total (mg l ⁻¹)	780	837
DP ^b	3	3

^a Total polyphenol index (absorbency at 280 nm and under 1 cm optical path).

^b Mean degree of polymerisation.

Al observar la tabla se evidencian diferencias muy ligeras en cuanto al contenido de compuestos pero que sin embargo nos permiten esclarecer el papel que desempeñan en la colmatación de las membranas, pues al someter el vino a centrifugación y las membranas al lavado con una solución preparada de constituyentes del vino de etanol, ácido cítrico, ácido málico entre otros para luego recuperar las partículas se puede observar la distribución de tamaño de estas en el vino; con ayuda del conteo y del LDS. Como lo muestran las figuras 12 y 13.

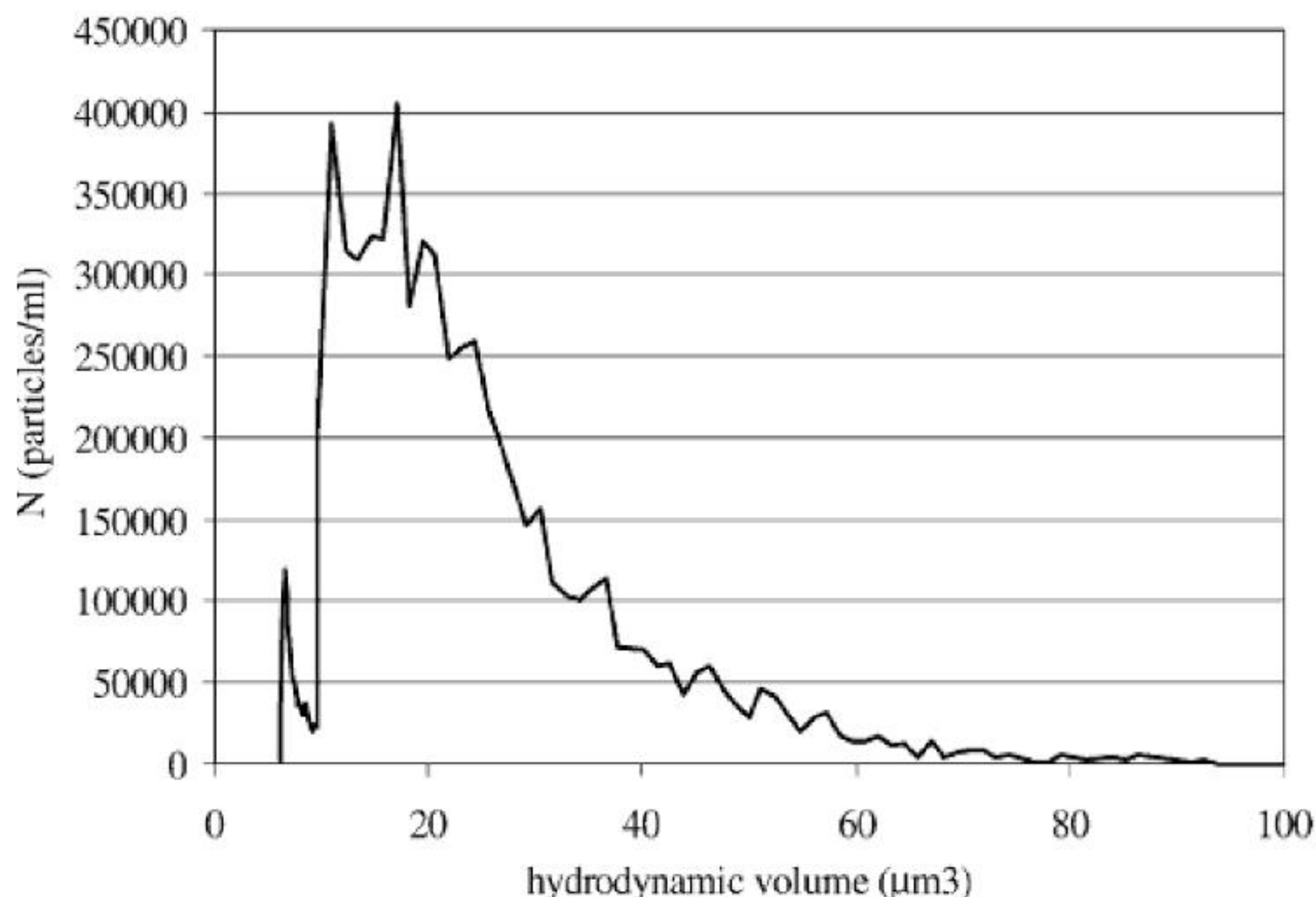


Figura 12. Distribución de tamaño de partículas en vinos antes de centrifugar.

La distribución en tamaño es muy estrecha contrario a lo que sucede cuando el vino es centrifugado. Al centrifugar el vino se remueve el 96.7 % de las partículas como lo muestra la figura 13 en donde la turbidez fue de 7 N.T.U sin modificar la composición de polisacáridos y polifenoles. El conteo no permite obtener partículas por debajo de un diámetro hidrodinámico de 1.5 μm que corresponde a bacterias y hebras celulares, macromoléculas de tipo coloidal que se determinan mejor por DLS.

Se concluye entonces que se puede evidenciar presencia de grandes partículas en el vino crudo con diámetros hidrodinámicos entre 2 y 5 μm que contribuyen al 91% de la turbidez y pequeñas partículas de tipo coloidal con diámetros hidrodinámicos por debajo de 2 μm .

Una vez caracterizado el vino se somete a estudios en planta piloto de microfiltración con membranas de polietersulfona (PES) y Polivinilpiridona (PVP) con diámetros de 1.5 y 2,5 mm capilar. el promedio del poro fue de 0.1 μ , la resistencia de la membrana fue de 0.92 x 10⁻¹¹/ m. Las condiciones se operan con 750 ml de volumen de filtrado, velocidad media

de flujo tangencial 2 m/s y temperatura de 20°C; la presión transmembranal se ajustó a 15, 50 a 100 Kilopascales, la densidad de flujo se determina por peso 0.001g. La turbidez en el vino crudo fue de 80 N.T.U.; el análisis de conteo permite determinar la distribución estrecha entre la distribución de tamaño de las partículas ; los volúmenes están entre 4 y 70 μm^3 que corresponden a diámetros de levaduras y bacterias lácticas, hebras celulares y cristales de tartrato ácido de potasio como se observa por microscopía.

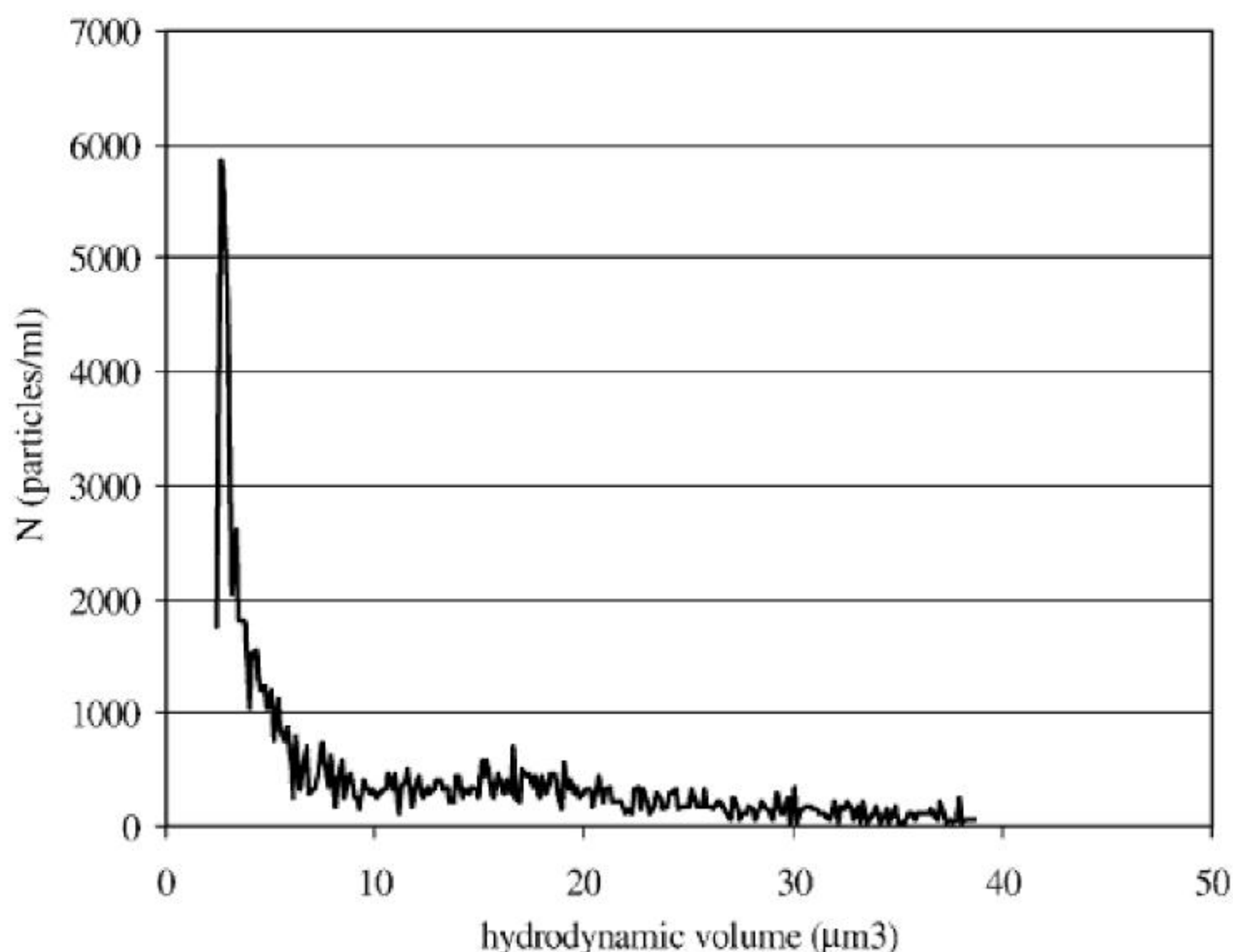


Figura 13. Distribución de partículas después de la centrifugación.

En el vino sin centrifugar, la TPM (presión transmembrana) entre 15 y 100 kPa disminuye el efecto del desempeño de la microfiltración; el flux disminuye con la TPM y después de 5 minutos se observa una correlación negativa entre flujos y TPM con una estabilización después de 2 horas como lo muestra la figura 14

Cuando se procesan fluidos biológicos como el vino, la colmatación es de dos tipos: interna ocasionada por la adsorción molecular y la deposición de coloides en el poro de la membrana y la externa ocasionada por la polarización de los compuestos retenidos en la membrana que originan la torta. Los mecanismos de la colmatación dominante en la microfiltración se determinan en una curva de resistencia total (R_t) versus tiempo. La colmatación externa (formación de la torta) lleva a una curva de R_t vs t con un descenso de pendiente con la producción de la colmatación. Por ello se concluye que el mecanismo de colmatación es externo en el vino sin centrifugar como lo muestra la figura 15

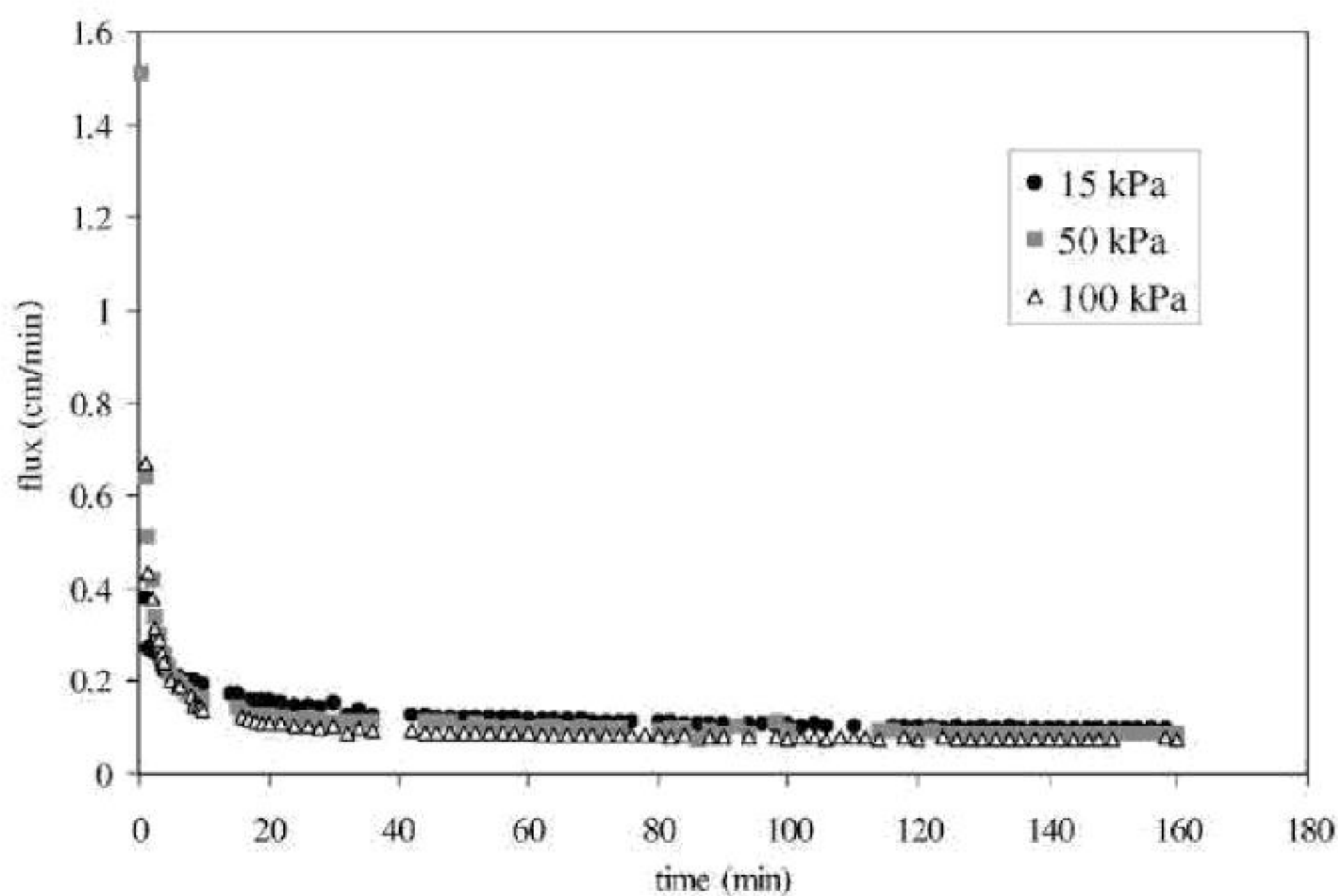


Figura 14. Comportamiento de la microfiltración para diferentes presiones.

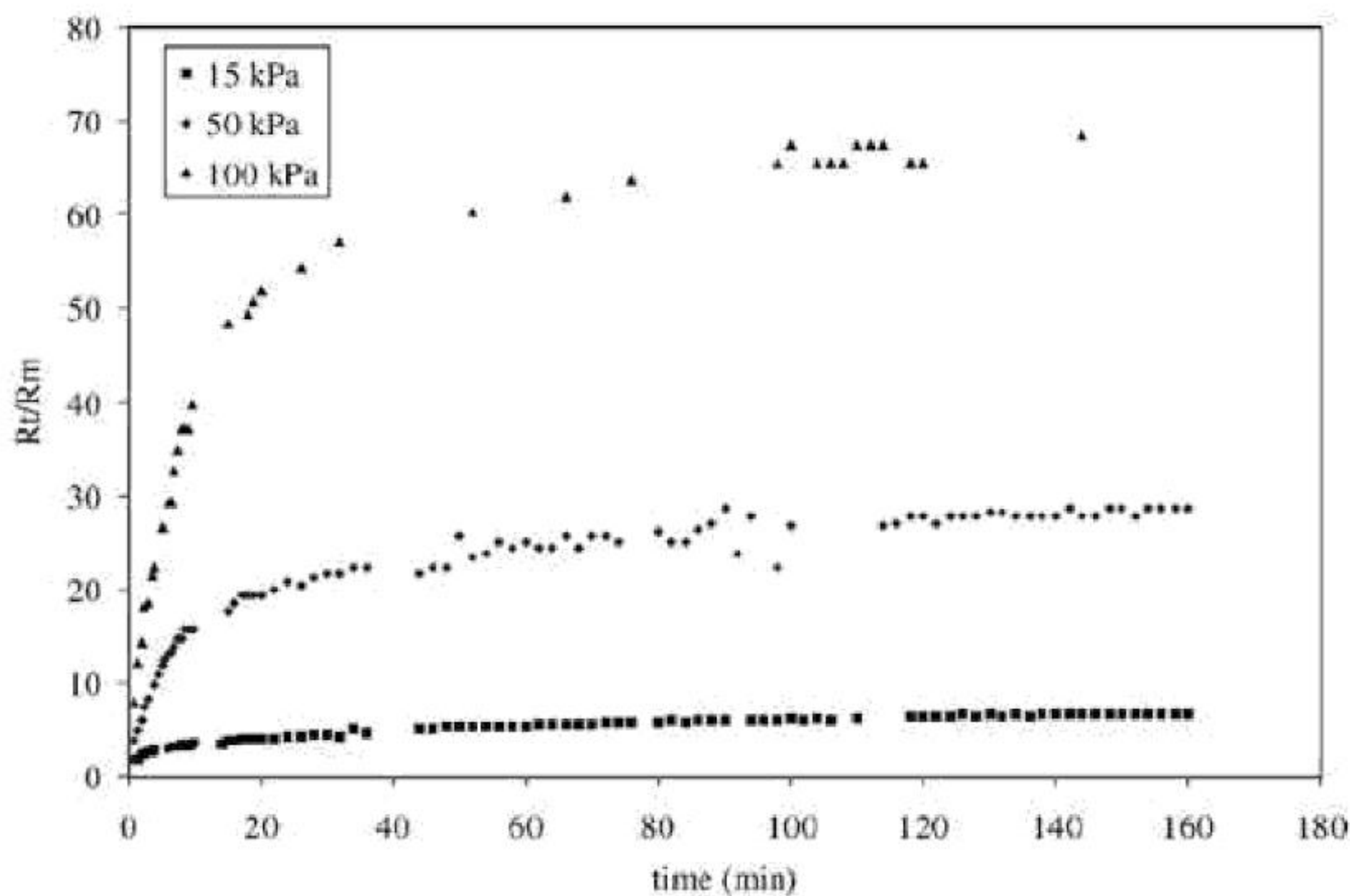


Figura 15. Efecto de la resistencia hidráulica total normal.
(resistencia total R_t / Resistencia de membrana R_m) vs tiempo en el vino sin centrifugar

La contribución de la colmatación reversible e irreversible a la resistencia al final de la prueba, aclara que solo existe una contribución importante en la colmatación irreversible como lo muestra la tabla 10

Tabla 8. Contribución de la resistencia hidráulica de colmatación reversible R_{rf}/R_m e irreversible R_{if}/R_m para el entendimiento de la colmatación al final de la microfiltración

	15 kPa	50 kPa	100 kPa
Crude wine			
R_{rf}/R_m	3.3	22.2	63
R_{if}/R_m	2.3	4.4	5.4
Centrifuged wine			
R_{rf}/R_m	1.8	15.8	33.1
R_{if}/R_m	2.4	2.9	5.9
Particles			
R_{rf}/R_m	2.4	11.6	29.8
R_{if}/R_m	1.9	1.8	7.1
Permeate			
R_{rf}/R_m	0.6	4.4	9.6
R_{if}/R_m	1.6	6.5	13.9

Se muestra cómo el aumento de TPM de 15 kPa a 100 kPa solo tiene incidencia en la colmatación reversible. Las observaciones por SEM determinan que el aumento de TPM en el vino sin centrifugar no tiene una formación evidente de torta en la superficie de la membrana. Como se muestra en la figura 21. cuando se aumenta la TPM se depositan bacterias y algunos agregados orgánicos pero son insuficientes para cubrir la totalidad de la membrana, es decir la porosidad permanece visible como se observa en la figura 16. La mayoría de las bacterias se removieron fácilmente indicando que el impacto negativo de TPM sobre el Flux es debido a la polarización reversible de las partículas retenidas.

Cuando se repiten las pruebas con el vino centrifugado a 15 kPa, 50 kPa y 100 kPa, se observa una ligera contribución de la microfiltración al flujo del vino pues en sí su comportamiento es similar como lo muestra la figura 17 sin embargo la clarificación mejora, esto debido a la remoción de partículas.

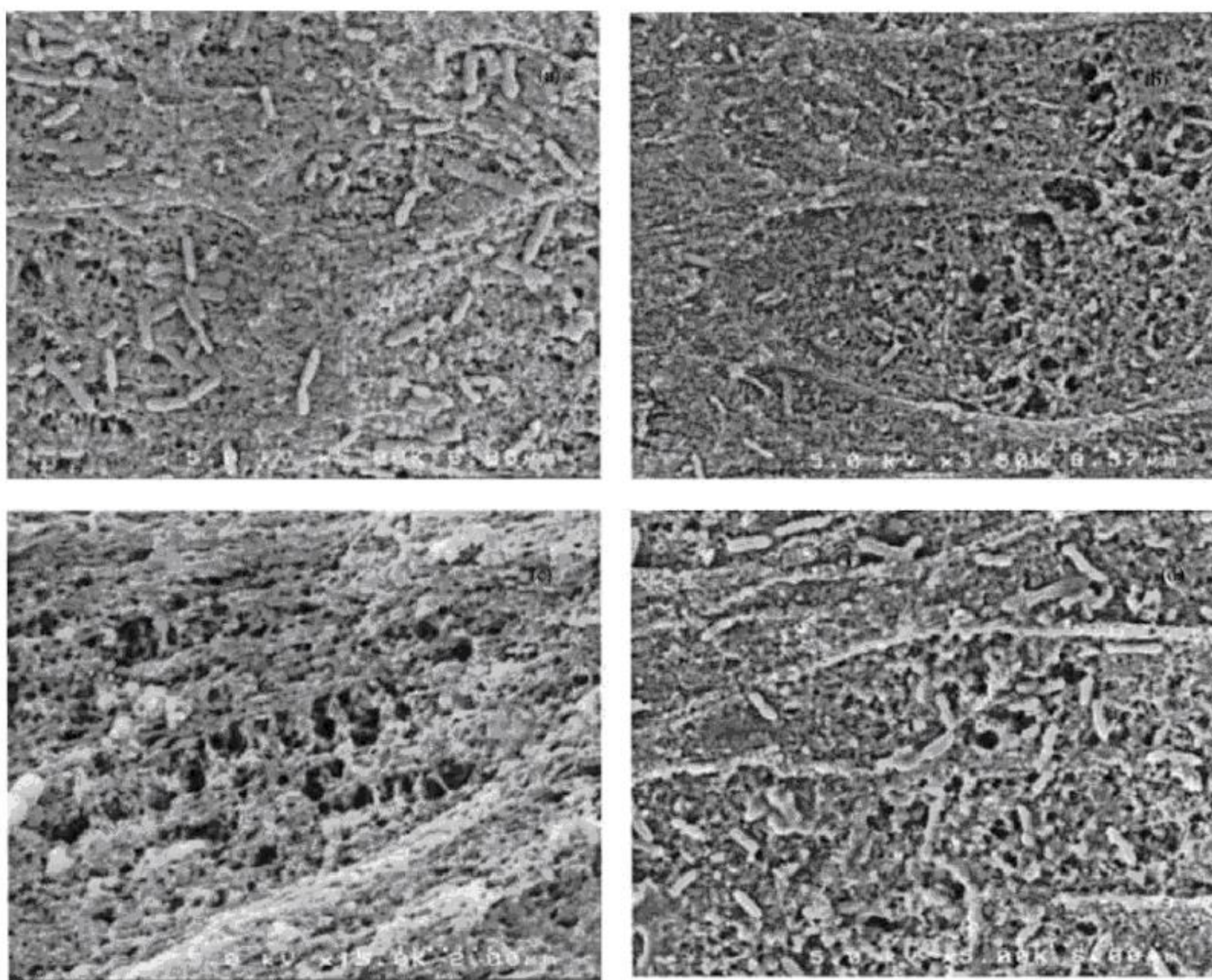


Figura 16. Observaciones SEM de la superficie de membrana para el vino centrifugado y sin centrifugar.

A. Vino sin centrifugar 50 kPa sin lavado. B. vino sin centrifugar lavado con vino sintético a 50 kPa. C. vino sin centrifugar lavado con vino sintético a 15 kPa. D. Vino centrifugado sin lavado a 50 kPa

La resistencia a la colmatación reversible es menor que la observada con partículas finas. Para 15 kPa y 50kPa, su contribución a la resistencia reversible es alta con TPM altas de 100 kPa. Esto demuestra que las partículas finas tienen una alta incidencia en la formación de depósitos en la superficie de la membrana. Las grandes partículas inducen la colmatación externa.

Las observaciones por SEM, evidencian que cuando solo partículas grandes se procesan, la capa de polarización que se forma por las especies retenidas, forman una torta que es resistente a la redispersión como lo muestra la figura 18. Este depósito se forma por bacterias, levaduras y compuestos orgánicos.

Todo esto implica que en el proceso de clarificación de vinos, es de particular importancia la colmatación de las membranas y a pesar de ser costosas y que en las pruebas experimentales muestran poca contribución al mejoramiento del flujo y mucho a la turbidez, se debe continuar con los estudios de las partículas que ocasionan este fenómeno y a la contribución de pretratamiento de estas partículas antes de ser sometidas a la filtración como por ejemplo la hidrólisis enzimática; siendo algunas de las ventajas de la

utilización de la técnica de membranas la posibilidad de lavarlas y reutilizarse en el proceso, disminuyen la contaminación del producto y la reacción que podría causar los agentes clarificantes normalmente utilizados y evitan el agotamiento de los recursos naturales.

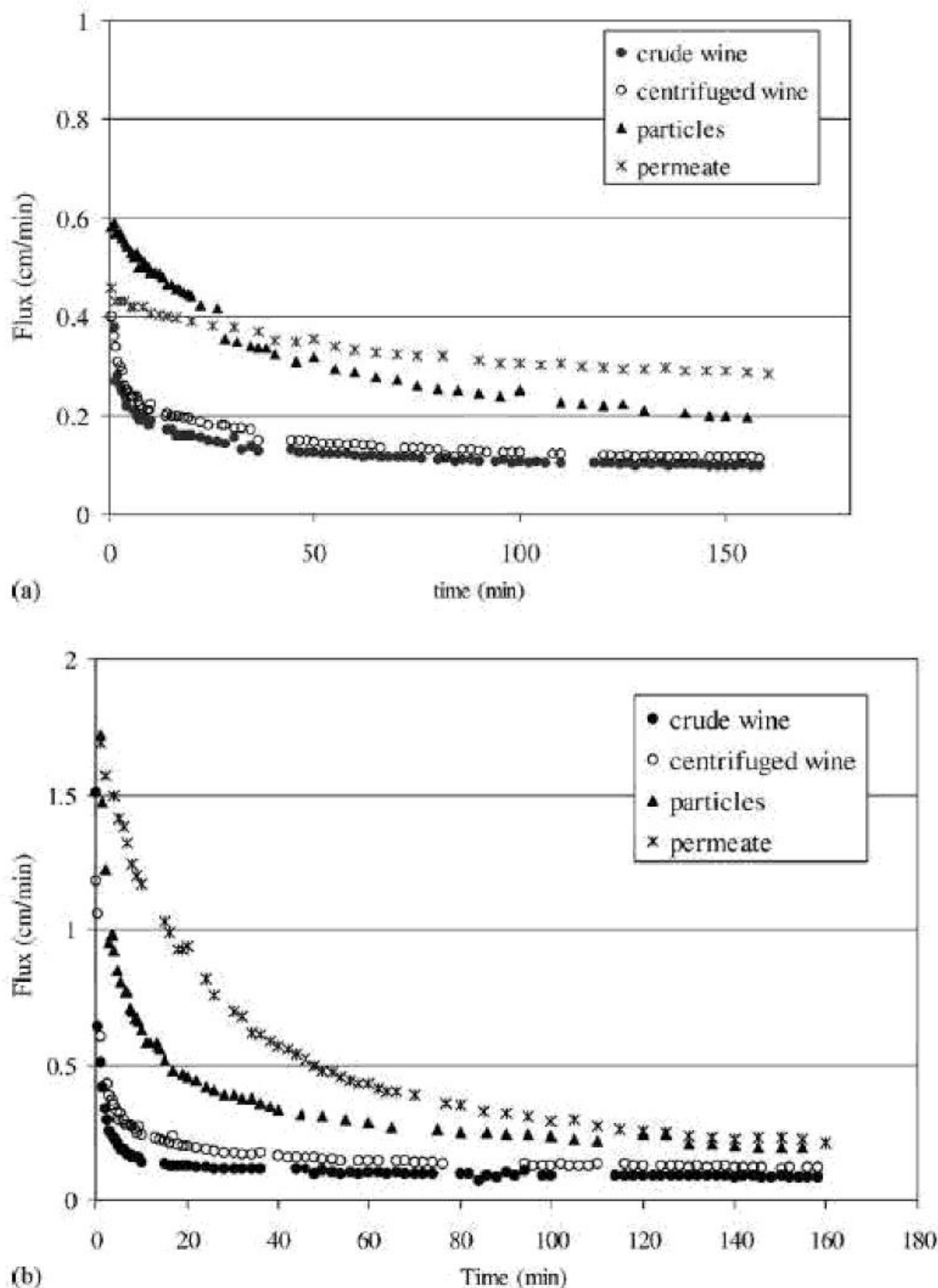


Figura 17. Incidencia del vino centrifugado, vino sin centrifugar (crudo), solución de partículas grandes y partículas de permeado. A. 15 kPa, B. 50 kPa, C. 100 k Pa.

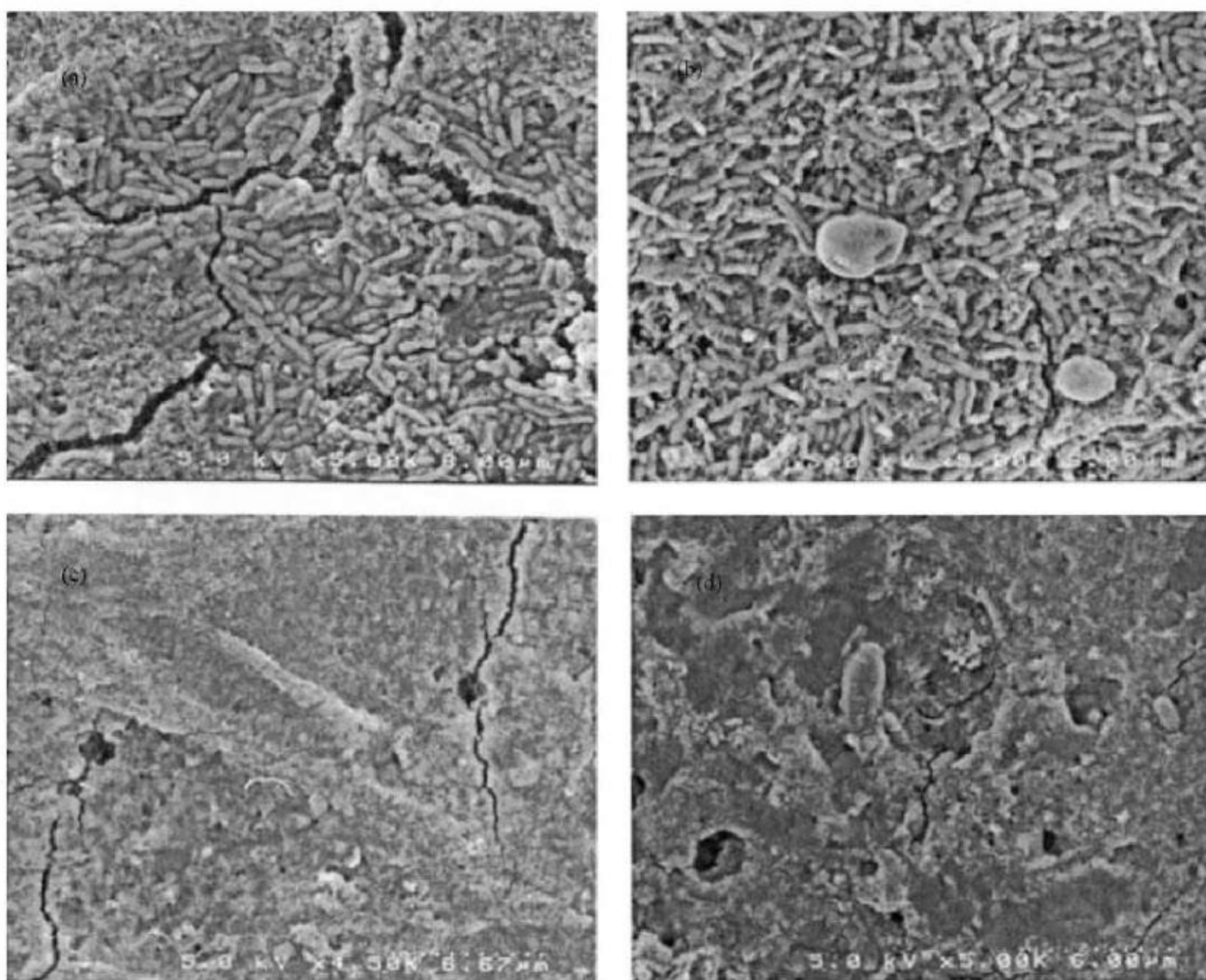


Figura 18. Microscopía electrónica de barrido de membranas.

a. partículas sin lavado b. partículas sometidas a lavado de vino c. partículas c. permeado de membranas lavadas con vino, 50 KPa d. permeado de membranas lavadas con vino 100 KPa

8 CONCLUSIONES

- 1) La utilización de membranas mejora el rango de permeación del fluido.
- 2) La variabilidad de los vinos, la irreversibilidad de la colmatación, las interacciones entre las moléculas de los vinos y las membranas, resultan en dificultades para la limpieza de estas y se debe enfocar el estudio hacia esos factores.
- 3) Para resolver los problemas que se presentan con la colmatación de las membranas se deben enfocar los estudios hacia: estar en posición de controlar los factores que la ocasionan o reducirlos, mejorar los procedimientos de limpieza y adaptar el material y/o el proceso al material que va a ser filtrado.
- 4) Los polifenoles son compuestos que ocasionan el principal problema en la irreversibilidad de la colmatación de las membranas a pesar de que el vino posee un

sinnúmero de partículas de tipo químico y biológico que se pueden tratar más fácilmente.

- 5) La colmatación en el proceso de elaboración del vino en general está influenciada por la colmatación interna por los constituyentes disueltos y los coloides que pueden penetrar en los poros de la membrana y esta está fuertemente desarrollada en los primeros minutos del proceso dependiendo de la presión transmembrana.
- 6) El flux de permeado es directamente proporcional a la presión transmembrana (el efecto de la presión sobre la variable de respuesta es mayor que el de caudal de alimentación); sin embargo, el aumento de la presión transmembrana promueve la expresión de la polarización de la concentración y a su vez, aumenta la probabilidad de causar la colmatación de la membrana.
- 7) A pesar de que la tecnología de membranas es costosa, es una técnica que podría resultar beneficiosa en el tratamiento de la clarificación de los vinos con óptimos resultados, disminuyendo la contaminación del producto. Con una buena técnica de lavado se reutilizan en el proceso y evitan el agotamiento de los recursos naturales.

9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Alcalde., J, Moreno-Arribas.,M.V, Martin., P,Polo., M.C. Influence of malolactic fermentation, postfermentative treatments and ageing with lees on nitrogen compounds of red wines. Food Chemistry xxx (2006) xxx-xxx
- (2) Ancin., C, Ayestaran., B, Corroza., M, Garrido., J, Gonzalez., A. Influence of prefermentation clarification on the higher alcohol contents of wines. Food Chemistry.1996, Vol. 55, No. 3, 241-249
- (3) Ayestarán., B, Garrido., J, Ancin., C. Sedimentation clarification of viura musts. Uses of amino acids during fermentation. Food Chemistry.1998,, Vol. 63, No. 2, pp. 191-197
- (4) Barceló, J. G. Técnicas analíticas para vinos,1990. 1ª ed., GAB, Barcelona.
- (5) Barón, R., M. Mayén, J. Mérida, y M. Medina. 1998. Efecto de dos métodos de clarificación sobre la evolución del color y la fracción de polifenoles en vinos blancos finos. Información Tecnológica. 9(2):93-99.
- (6) Bodegas. J.. Las soluciones del aumento de pH están en el viñedo y en la elaboración. II Encuentro de Enólogos, Fundación para la cultura del vino No 11 de abril.2005
- (7) Bonilla, F., M. Mayen, J. Merida and M. Medina. Yeasts used as fining treatment to correct browning in white wines. J. Agric. Food Chem., 2001. 49 (4): 1928 - 1933.
- (8) Bowen. R, Jenner, F. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles an assessment and review. Advances in colloids and interface Science 1995. 56 141-200.
- (9) Canals, J.M. L. Arola and F. Zamora. Protein fraction analysis of white wine by FPLC. Am. J. Enol. Vitic. 1998. 49: 383-388.

- (10) Charcosset, C., Membrane processes in biotechnology: An overview. *Biotechnology Advances*. 2006, 24: 482–492.
- (11) Corazza, M., D. Rodrigues and J. Nozaki. Preparation and Characterization of Orange Wine. *Quim. Nova*. 2001, 24 (4): 449–452.
- (12) Da silva., C., Silveira., M., Riveros., R., Zeni., M. Concentración de pectinasas por ultrafiltración con membranas de polisulfonas. *Revista iberoamericana de polímeros*. 2004, 5(3).
- (13) Dindore., V., Brilman., D., Versteeg., G. Modelling of cross-flow membrane contactors: Mass transfer with chemical reactions. *Journal of Membrane Science*. 2005, 255 275–289
- (14) Djuric., M., Gyura., J., Zavargo., Z., Seres., Z., Teki., M. Modelling of ultrafiltration of non-sucrose compounds in sugar beet processing. *Journal of Food Engineering*. 2004, 65 : 73–82
- (15) Goncalves., F., Fernández., C., De Pinho., M. White wine clarification by micro:ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability. *Separation and Purification Technology*. 2001, 22-23, 423–429
- (16) Grandison A., Youravong W., Lewis M., Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk, *Lait*, 80 (2000) 165–174
- (17) Hernández., T., Estrella., I., Carcavilla., D., Martín., P., Moreno-Arribas., M.V. Phenolic compounds in red wine subjected to industrial malolactic fermentation and ageing on lees. *Analytica Chimica*. 2006, Acta 563 116–125
- (18) Jiao., B., Cassano., A., Drioli., E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*. 2004, 63 : 303–324.
- (19) Kim A.S., Yuan R., A new model for calculating specific resistance of aggregated colloidal cake layers in membrane filtration processes, *Journal of Membrane Science*, 249 (2005) 89–101
- (20) Mesas, J. and M. Alegre. The role of the microorganisms in winemaking. *Cienc. Tecnol. Aliment*. 1999. 2(4):174–183.
- (21) Morris, J.R. and G.L. Main. Fining Agents for Wine. 1995. *Proc 14th Annu. NM conf.* pp. 116
- (22) Novo, M., G. Beltran, M. Torija, M. Poblet, N. Rozes, J. Guillamon y A. Mas. Fermentaciones a Bajas Temperaturas: resultados preliminares Departamento de Ingeniería Química, Unidad de Enología del CeRTA (Generalitat de Catalunya), Facultad de Enología, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona. VI Jornadas Científicas grupos de investigación enología. 2001
- (23) Olivero., R. Optimización del proceso de clarificación en la elaboración de vino de naranja criolla (*Citrus sinensis*). Universidad de Puerto Rico. 2006
- (24) Perez B., Ospina S., Godoy R., Cultivos de alta densidad celular por retención interna: Aplicación a la fermentación continua de etanol, *Revista Colombiana de Biotecnología*, 6, 2 (2004)
- (25) Salazar., F., De Bruijn., J., Guell., C., Lopez., F. Improvement of wine crossflow microfiltration by a new hybrid process. *Journal of Food Engineering* xxx (2006) xxx–xxx

- (26) Salton, M., C. Daut and L. Rizzon.. Influence of sulfur dioxide and grape varieties at the formation of some volatile compounds and at the sensory quality of the wine distillate. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, 2000. 20(3):302-308.
- (27) Savov., V, Kujumdzieva A.;Rasheva , T. Membrana filtration. Methods in biotechnology and enviroment protetion. 2001
- (28) Schirgr., P., Introducción a la teoría y práctica de la técnica de membranas. 2001.
- (29) Urkiaga., A, De Las Fuentes., L, Acilo., M., Uriarte., J. Membrana comparison for wine by microfiltration. *Desalination* .2002,48: 115-120
- (30) Varela, F., C. Uthurry, F. Calderón, M. González, B. Colomo y J. Suárez Lepe. Efecto de activadores de fermentación sobre la cinética fermentativa y producción de volátiles secundarios de distintas cepas de levadura. VI Jornadas Científicas 2001 Grupos de Investigación Enológica Valencia, 5-7 de junio.
- (31) Vernhet., A, Bellone- Fontaine., M, Brillouet., J, Roesink., E, Moutounet., M. Wetting properties of microfiltration membrane: determination by means of the capillary rise technique and incidence on the absortion of wine polysacharides and tannins . *Journal of Membrane Science*. 1997, 128 : 163–174
- (32) Vernhet., A, Cartalade., D, Moutounet., M. Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines. *Journal of Membrane Science*.2003, 211 : 357–370
- (33) Yeramian N., F. Varela, F. Calderón, B. Colomo, A. Morata, J.A. Suárez Lepe y E.D. Sancho. Acidificación del Mosto por *Saccharomyces* spp. VI Jornadas Científicas 2001 Grupos de Investigación Enológica. 2001 pp. 56-82
- (34) Zamora F. El Anhídrido Sulfuroso; Algunas Reflexiones Sobre Este Aditivo. 2005. *Enólogos* N° 38. <http://www.enologo.com/tecnicos/eno38/eno38.html>