



TRABAJO FINAL DE MÁSTER

**Máster en Ingeniería Química**

**VALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRO-ALIMENTARIOS  
MEDIANTE ELECTRODIÁLISIS CON MEMBRANAS BIPOLARES  
Y MONOPOLARES**



**Memoria i Anexos**

**Autor:** Misael Abenza Martínez  
**Director:** Oriol Gibert Agulló  
**Co-Director:** Mònica Reig i Amat  
**Convocatoria:** Junio 2018



## Resum

L'objectiu d'aquest treball és fer un estudi comparatiu dels processos d'electrodiàlisi (ED) y ED amb membranes bipolars (EDBM) per obtenir productes d'alt valor afegit com poden ser l'àcid tartàric ( $C_4H_6O_6$  o  $H_2T$ ) (additiu alimentari) a partir dels residus produïts en les indústries vinícoles.

Per un costat, s'utilitzarà la tècnica d'ED per concentrar l'àcid tartàric obtingut dels residus agro-alimentaris. Per altra part, la tecnologia d'EDBM es farà servir per produir l'àcid tartàric i hidròxid de potassi a partir de la sal corresponent (tartrat de potassi), la qual s'obté convencionalment mitjançant tractaments fisico-químics.

Experimentalment, s'estudiaran els dos processos (ED i EDBM) amb diferents tipus de membranes i concentracions inicials per determinar el funcionament òptim d'ambdues tecnologies i obtenir el màxim reaprofitament dels residus a tractar. Les proves experimentals es duran a terme a escala laboratori mitjançant una cel·la de membranes proporcionada per la companyia PCCell (Alemanya), la qual pot treballar mitjançant una disposició de membranes d'ED i d'EDBM. Les membranes que es faran servir seran membranes de la mateixa companyia.

Mitjançant la tècnica d'anàlisi de cromatografia iònica (CI), es determinarà les concentracions de les mostres recollides durant els experiments, a instants de temps diferents. A partir dels valors recollits de les concentracions iòniques del producte, que és l'àcid tartàric, es determinarà el factor de concentració, l'energia consumida i el rendiment faràdic. Amb els resultats obtinguts, es determinarà que les condicions òptimes de treball són la utilització d'una concentració d'àcid tartàric de 45 g/L i membranes aniòniques selectives per a àcids orgànics per tal d'obtenir 72 g/L mitjançant ED.

Respecte els experiments de EDBM, en primer lloc es caracteritzarà una mostra real de residu de la indústria del vi, concretament de lies, la qual conté principalment tartrat de potassi. Mitjançant EDBM es possible produir l'àcid (àcid tartàric) i la base (hidròxid de potassi) de la corresponent sal. Les mostres obtingudes durant l'experimentació, s'analitzen igualment mitjançant CI i es determinarà, també, el factor de concentració, l'energia consumida i el rendiment faràdic. Dels resultats de EDBM, s'observarà que es recupera 20,98 % d'àcid tartàric a partir de la sal de tartrat de potassi.

## Resumen

El objetivo de este trabajo es hacer un estudio comparativo de los procesos de electrodiálisis (ED) y ED con membranas bipolares (EDBM) para obtener productos de alto valor añadido como pueden ser el ácido tartárico ( $C_4H_6O_6$  o  $H_2T$ ) (aditivo alimentario) a partir de los residuos producidos en las industrias vinícolas.

Por un lado, se utilizará la técnica de ED para concentrar el ácido tartárico obtenido de los residuos agroalimentarios. Por otra parte, la tecnología de EDBM se utilizará para producir el ácido tartárico y hidróxido de potasio a partir de la sal correspondiente (tartrato de potasio), la cual se obtiene convencionalmente mediante tratamientos físico-químicos.

Experimentalmente, se estudiarán los dos procesos (ED y EDBM) con diferentes tipos de membranas y concentraciones iniciales para determinar el funcionamiento óptimo de ambas tecnologías y obtener el máximo aprovechamiento de los residuos a tratar. Las pruebas experimentales se llevarán a cabo a escala laboratorio mediante una celda de membranas proporcionada por la compañía PCCell (Alemania), la cual puede trabajar mediante una disposición de membranas de ED y de EDBM. Las membranas que se utilizarán serán membranas de la misma compañía.

Mediante la técnica de análisis de cromatografía iónica (CI), se determinará las concentraciones de las muestras recogidas durante los experimentos, a instantes de tiempo diferentes. A partir de los valores recogidos de las concentraciones iónicas del producto, que es el ácido tartárico, se determinará el factor de concentración, la energía consumida y el rendimiento farádico. Con los resultados obtenidos, se determinará que las condiciones óptimas de trabajo son la utilización de una concentración de ácido tartárico de 45 g/L y membranas aniónicas selectivas para ácidos orgánicos para obtener 72 g/L mediante ED.

Respecto los experimentos de EDBM, en primer lugar, se caracterizará una muestra real de residuo de la industria del vino, concretamente de lías, la cual contiene principalmente tartrato de potasio. Mediante EDBM es posible producir el ácido (ácido tartárico) y la base (hidróxido de potasio) de la correspondiente sal. Las muestras obtenidas durante la experimentación, se analizan igualmente mediante CI y se determinará, también, el factor de concentración, la energía consumida y el rendimiento farádico. De los resultados de EDBM, se observará que se recupera 20,98 % de ácido tartárico a partir de la sal de tartrato de potasio.

## Abstract

The objective of this work is to make a comparative study of electro dialysis processes (ED) and ED with bipolar membranes (EDBM) to obtain high value-added products such as tartaric acid ( $C_4H_6O_6$  or  $H_2T$ ) (food additive) from the waste produced in the wineries.

On the one hand, ED technique will be used to concentrate tartaric acid obtained from agri-food waste. On the other hand, the technology of EDBM will be used to produce tartaric acid and potassium hydroxide from the corresponding salt (potassium tartrate), which is obtained conventionally by means of physicochemical treatments.

Experimentally, the two processes (ED and EDBM) will be studied with different types of membranes and initial concentrations to determine the optimum operation of both technologies and obtain maximum reuse of waste to be treated. The experimental tests will be carried out on a laboratory scale using a membranes cell provided by the PCCell (Germany) company, which can work through a disposal of membranes of ED and EDBM. The membranes that will be used will be membranes of the same company.

Through the technique of analysis of ion chromatography (CI), the concentrations of the samples collected during the experiments, at different times of moment, will be determined. From the values collected from the ionic concentrations of the product, which is tartaric acid, the concentration factor, the energy consumed and the faradic performance will be determined. With the results obtained, it will be determined that optimal working conditions are the use of a 45 g/L tartaric acid concentration and selective anionic membranes for organic acids to obtain 72 g/L through ED.

With respect to the EDBM experiments, first, a real sample of waste from the wine industry, namely, lies, which mainly contains potassium tartrate. By means of EDBM it is possible to produce the acid (tartaric acid) and the base (potassium hydroxide) of the corresponding salt. The samples obtained during the experimentation, are also analyzed by CI and the concentration factor, the energy consumed and the faradic performance will be determined. Of the results of EDBM, it will be observed that 20,98 % of tartaric acid is recovered from potassium tartrate salt.





## Agradecimientos

Quisiera agradecer a José Luis Cortina ya que fue él quien hizo interesarme en este trabajo adaptándose a las necesidades que yo demandaba para la realización del proyecto.

También me gustaría agradecer a Mònica Reig y Xanel Vecino por su dedicación al enseñarme y facilitarme el aprendizaje en la planificación y ejecución de los experimentos y en el diseño de esta memoria la cual espero sirva para proyectos futuros.

También agradezco a Oriol Gibert por su disposición en la supervisión de este proyecto como director y en la ayuda proporcionada para la revisión de este proyecto.

A continuación, quisiera agradecer también tanto al proyecto de Waste2Products (CTM20-14-57302-R) como el de R2MIT2 (CTM2017-85346) por el soporte financiero dado para esta investigación por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y la Generalitat de Catalunya (ref.2017-SGR-312), España.

Por último, quiero agradecer a todos los lectores de este proyecto por interesarse en este proyecto al dedicar su tiempo preciado en el mismo. Espero que este trabajo les permita facilitar su comprensión sobre el tema y fomente la investigación de proyectos similares a estos u otros con el objetivo del reaprovechamiento de residuos en los procesos industriales.





## Glosario

- ED: Electrodiálisis.
- EDBM: Electrodiálisis con membranas bipolares.
- CI: Cromatografía iónica.
- ICP: Plasma de acoplamiento inductivo.
- DQO: Demanda química de oxígeno.
- H<sub>2</sub>O mLQ: Agua miliQ.
- H<sub>2</sub>T: Ácido tartárico.
- HT: Ion tartrato ácido, hidrógeno tartrato de hidrógeno o bitartrato.
- T<sup>2-</sup>: Ion tartrato.
- U [V]: Tensión eléctrica.
- ppb: Partes por billón.
- ppm: Partes por millón.
- rpm: Revoluciones por minuto.
- $\eta$  (%): Rendimiento farádico.
- $z = 1$  : Carga iónica.
- $F = 96500 \frac{C}{mol}$  : Constante de Faraday.
- $C_i \left[ \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank} [L]$ : Volumen final tanque del concentrado o ácido.
- $C_{i,0} \left[ \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank,0} [L]$ : Volumen inicial tanque del concentrado o ácido.
- $I [A]$ : Intensidad.
- $t [s; min; h]$ : Tiempo.
- $n$  : Número de pares/tríos de celdas.
- $E_c$  (%): Consumo energético.
- $V_{Cell} [V]$ : Tensión aplicada.
- $C_{product} \left[ \frac{kg}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank} [L]$ : Volumen final tanque del concentrado o ácido.
- $C_{product,0} \left[ \frac{kg}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank,0} [L]$ : Volumen inicial tanque del concentrado o ácido.
- FC: Factor de concentración.
- $C_{product} \left[ \frac{kg}{L} \text{ o } \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.

- $C_{product,0} \left[ \frac{kg}{L} \text{ o } \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $Q \left[ \frac{L}{h} \right]$ : Caudal.
- MIC: Membrana iónica catiónica.
- MIA: Membrana iónica aniónica.
- FCG = nº de ges (x g): Fuerza centrífuga relativa.
- $g = 9,81 \frac{m}{s^2}$ : Aceleración de la gravedad.
- $pK_a$ : Logaritmos negativos de las constantes de acidez o de disociación.





# Índice

## Tabla de contenido

<b>1</b>	<b><i>Prefacio</i></b>	<b>1</b>
1.1	Origen del trabajo	1
1.2	Motivación	1
1.3	Requerimientos previos	1
1.4	Alcance del trabajo	2
<b>2</b>	<b><i>Introducción</i></b>	<b>3</b>
2.1	Proceso de obtención del vino	3
2.2	Tipos de membranas utilizadas en ED	8
2.3	Electrodiálisis (ED)	9
2.4	Electrodiálisis con membranas bipolares (EDBM)	12
2.5	Fenómenos de transporte de las membranas	14
2.6	Técnicas de tratamiento de lías: comparativa bibliográfica	16
<b>3</b>	<b><i>Objetivos del trabajo</i></b>	<b>19</b>
<b>4</b>	<b><i>Metodología</i></b>	<b>21</b>
4.1	Funcionamiento de la planta	21
4.2	Tipos de membranas	28
4.3	Diseño experimental	30
4.3.1	Planificación de experimentos	30
4.3.2	Puesta en marcha	32
4.3.3	Realización del experimento	34
4.3.4	Limpieza del módulo	35
4.3.5	Mantenimiento y consideraciones del módulo	35
4.4	Análisis	36
4.4.1	Determinación de la concentración por cromatografía iónica (CI)	36
4.4.2	Determinación de la concentración por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	38



4.4.3	Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)	39
<b>4.5</b>	<b>Estimación la eficiencia del proceso</b>	<b>39</b>
4.5.1	Eficacia del proceso o rendimiento farádico ( $\eta$ (%))	40
4.5.2	Consumo energético ( $E_c$ )	40
4.5.3	Factor de concentración (FC)	41
<b>5</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>43</b>
<b>5.1</b>	<b>Concentración de ácido tartárico mediante ED</b>	<b>43</b>
5.1.1	Estudio del efecto de la concentración inicial	43
5.1.2	Estudio del comportamiento de membranas estándares o selectivas	48
5.1.3	Discusión de resultados obtenidos mediante ED	51
<b>5.2</b>	<b>Producción de ácido tartárico mediante EDBM</b>	<b>52</b>
5.2.1	Estudio de la producción de ácido tartárico a partir de una muestra sintética de bitartrato de potasio	52
5.2.2	Estudio de la producción de ácido tartárico a partir de una muestra real de lías, conteniendo principalmente bitartrato de potasio	54
5.2.3	Discusión de resultados obtenidos mediante EDBM	59
<b>6</b>	<b>Análisis del impacto ambiental</b>	<b>61</b>
<b>6.1</b>	<b>Descripción del medio de trabajo</b>	<b>61</b>
<b>6.2</b>	<b>Valoración de los impactos sobre el medio</b>	<b>61</b>
6.2.1	Repercusiones sociales y económicas del proyecto	61
6.2.2	Uso de los recursos y tratamiento de los residuos generados	62
6.2.3	Emisión de contaminantes	62
<b>6.3</b>	<b>Buenas prácticas de laboratorio</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>Análisis Económica</b>	<b>65</b>
<b>7.1</b>	<b>Costes materiales</b>	<b>65</b>
<b>7.2</b>	<b>Costes de personal</b>	<b>68</b>
<b>7.3</b>	<b>Coste total</b>	<b>68</b>
<b>8</b>	<b>Planificación</b>	<b>69</b>
<b>9</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>71</b>
<b>10</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>73</b>
<b>11</b>	<b>Anexo A</b>	<b>77</b>

<b>A1.</b>	<b>Manual de usuario</b>	<b>77</b>
<b>A1.1.</b>	<b>Instrucciones de montaje</b>	<b>77</b>







# 1 Prefacio

## 1.1 Origen del trabajo

En España, la industria de la vinicultura es la tercera más grande del mundo, con una producción de unos 33,5 millones de litros por hora durante el año 2016 en España (Aurand 2017). Por esta razón, es necesario que todos los residuos producidos sean reaprovechados logrando así una reducción de residuos y una obtención de materias primas a partir de las mismas. Para lograrlo, este trabajo tiene la finalidad de aprovechar uno de estos residuos (las lías del vino) para obtener ácido tartárico ( $H_2T$ ) en una mayor concentración y poder venderlo como materia prima.

## 1.2 Motivación

Los cambios en la forma de pensar de la sociedad, la innovación tecnológica y los cambios de normativas y leyes para una mayor calidad, seguridad, eficiencia y protección medioambiental han llevado a otros autores a cuestionarse cuál es el proceso óptimo para reducir el impacto ambiental de los residuos producidos por la industria vinícola y aprovechar estos residuos para beneficiarse de los mismos. En este caso, la motivación que me ha llevado a hacer este proyecto es la curiosidad en la manera cómo otros utilizan técnicas de separación ya existentes con el fin de valorizar los residuos de las lías del vino, mediante técnicas de ED y EDBM. En este caso, para la recuperación del  $H_2T$  de este residuo, ya que tiene gran cantidad de usos en ámbitos tan variados como en la industria alimentaria, farmacéutica y de vinicultura, entre otros (Kirschner 2005).

## 1.3 Requerimientos previos

Antes de la realización del proyecto es necesario conocer el proceso industrial de la vinicultura, así como saber qué concentraciones de  $H_2T$  se obtienen actualmente y en qué condiciones se trabaja. Así, los experimentos de este proyecto tendrán unas condiciones similares a las industriales. De esta manera, los resultados obtenidos tendrán validez y posteriormente podrán ser llevados a cabo a una escala industrial.

## 1.4 Alcance del trabajo

El alcance del trabajo consistirá en comparar el factor de concentración, eficiencia farádica y consumo energético de diferentes tipos de membranas a concentraciones iniciales diferentes y con diferentes voltajes de aplicación mediante ED para lograr identificar las condiciones óptimas de trabajo. Una vez finalizada la ED, se tratará y se analizará una muestra real para su caracterización. A continuación, se preparará una muestra sintética basada en la muestra real para determinar el funcionamiento de EDBM con las condiciones óptimas de trabajo y, por último, con la muestra real ya tratada, se utilizará experimentalmente en EDBM.

Por otro lado, no están dentro del alcance del proyecto los estudios de la variación de pH en la corriente salina ni la evolución de la temperatura en ninguna de las cuatro corrientes. No se estudiarán diferentes configuraciones de celda ni modos de operación, utilizando siempre una configuración de tres celdas y en modo batch.

## 2 Introducción

### 2.1 Proceso de obtención del vino

En la industria del vino, como en cualquier proceso industrial, se originan residuos que ocasionan un alto coste en los ámbitos de separación, almacenaje y eliminación y, además, provocan un impacto ambiental negativo. Por lo tanto, se requiere investigar en las diferentes partes del proceso para lograr cumplir ambos objetivos. En este caso, al observarse la *ilustración 1*, permitirá saber al lector en qué etapas está dividido el proceso de producción del vino.

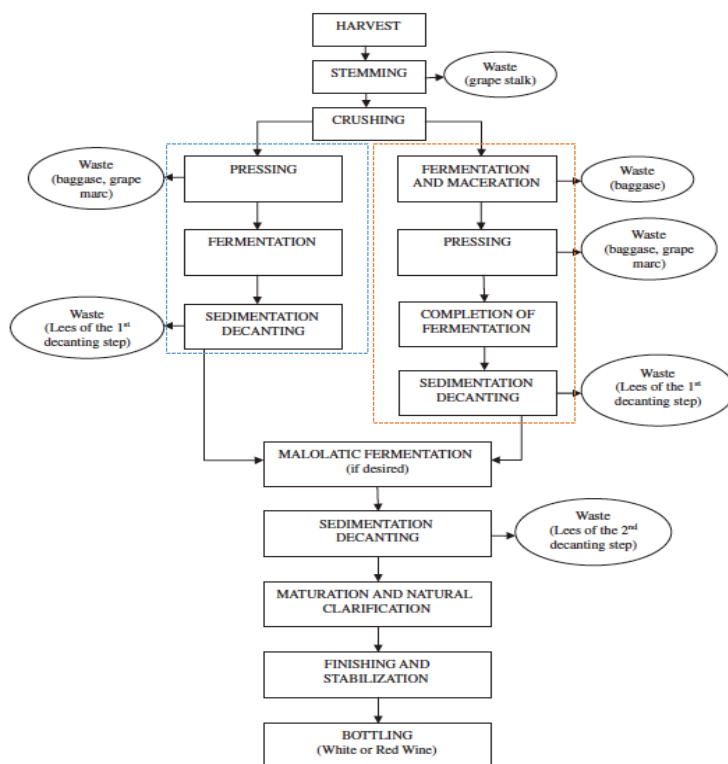


Ilustración 1. Proceso industrial de fabricación del vino (Fuente: Waste Management 31 (2011) 2327-2335).

En la *ilustración 1* se pueden observar los siguientes pasos (Vivanco 2016):

1. La cosecha de la vendimia.
2. Se separan los tallos de las uvas y estos primeros se recogen y son clasificados como residuos orgánicos.
3. Las uvas se aplastan para romper su piel y extraer el jugo, pero no se debe estrujar demasiado para evitar romper las semillas de las uvas.

Para el vino blanco (resaltado con un cuadro azul las etapas en la *ilustración 1*):

4. Se realiza el prensado para extraer el vino restante del producto sólido y separar el sólido (bagazo, orujo de uva)
5. Fermentación a temperaturas inferiores a 29°C
6. Sedimentación por decantación (lías)

Para el vino tinto (resaltado con un cuadro rojo las etapas en la *ilustración 1*):

7. Fermentación y maceración: El jugo que se extrae se mantendrá a una temperatura controlada (inferior a 29°C) durante unos días, permitiendo así la fermentación y así adquirir el color requerido. La maceración consiste en el contacto entre el líquido y las partes sólidas de la uva.
8. Prensado.
9. Completar la fermentación.
10. Sedimentación por decantación (en este proceso se generan las lías como residuo).

Para ambos vinos:

11. Fermentación maloláctica (opcional): Es un proceso microbiológico con el fin de desacidificar el vino transformándolo de ácido málico a láctico.
12. Sedimentación por decantación (en este proceso se generan las lías como residuo)
13. Crianza y clarificación natural: La crianza tiene el objetivo de caracterizar el gusto y aroma y estabilizar el vino con un aporte puntual de oxígeno. La clarificación natural consiste en eliminar proteínas y materia en suspensión con un clarificante para que precipite en la base del depósito.
14. Acabado y estabilización: El acabado consiste en tres procesos: la clarificación, la estabilización y la filtración. La estabilización consiste en hacer precipitar el H<sub>2</sub>T provocando una disminución de su solubilidad y separarlo del vino.
15. Embotellamiento.

Al residuo obtenido durante la sedimentación por decantación se llama lías y consiste en la materia sólida que queda en un depósito o bodega después de la fermentación. Las lías están formadas por las levaduras muertas y otra serie de sustancias procedentes de la uva (Bodegas Comenge 2015).

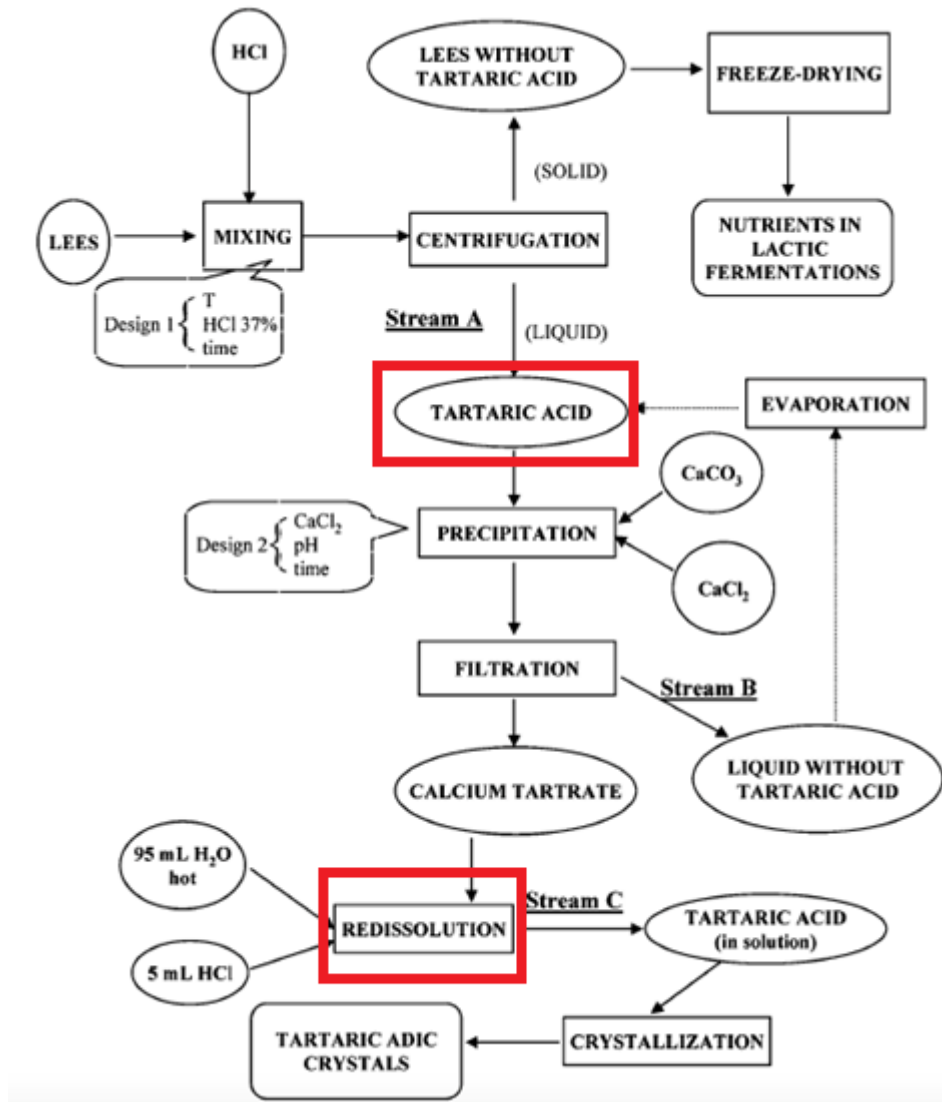


Ilustración 2. Tratamiento de las lías del vino (Rivas et al. 2006).

En la *ilustración 2* se visualiza un caso de proceso para el tratamiento de las lías (Rivas et al. 2006). Las lías se introducen en un mezclador con ácido clorhídrico (HCl). El producto resultante es llevado a centrifugar para separar la fase sólida de la líquida.

Los residuos sólidos sin H<sub>2</sub>T son secados en frío para su uso como nutrientes en fermentaciones lácticas. Sin embargo, la corriente líquida de H<sub>2</sub>T (B) es llevada a precipitar con carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>). Toda la fase sólida precipitada es filtrada para separar el tartrato de calcio (CaT) de la corriente de líquido sin H<sub>2</sub>T. Aunque este último se identifique de esta manera, sin embargo, sí que tiene una cantidad pequeña de ácido tartárico. Por eso, se evapora el agua de esta corriente y el ácido tartárico es recirculado a la corriente líquida de ácido tartárico (A) después del centrifugado.

El tartrato de calcio (CaT) se introduce en una disolución de 95 mL H<sub>2</sub>O a elevada temperatura y 5 mL HCl, con el fin de obtener H<sub>2</sub>T en disolución y, al pasarlo por una etapa de cristalización, se obtienen el H<sub>2</sub>T en forma de cristales.

Las etapas resaltadas en rojo son las fases en que, en este TFM, se propone utilizar diferentes técnicas para valorizar los residuos obtenidos. En concreto, en la etapa de obtención de H<sub>2</sub>T después de la fase de centrifugación, donde se podría aumentar su concentración mediante electrodiálisis con membranas monopolares y, en la etapa de redisolución, se podría substituir esta etapa por un proceso de electrodiálisis con membranas bipolares (EDBM) si se modifica la fase de precipitación por un reactor y las sales introducidas de calcio en esa etapa son modificadas por otras de potasio. A continuación, se someterá a una etapa de filtración o mediante un tratamiento de carbón activo que permita atravesar las sales de tartrato y el medio acuosa, pero retenga otros compuestos de mayor volumen y otros no deseados. De esta manera se obtiene el K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (tartrato de potasio) en fase acuosa y se valoriza este residuo mediante EDBM al obtener C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (ácido tartárico) y KOH (hidróxido de potasio).

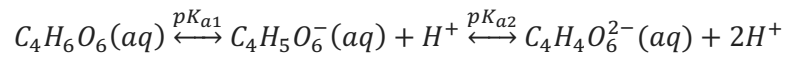
Las *ecuaciones 1* y *2* indican los logaritmos negativos de las constantes de acidez o de disociación, que es la fuerza que tienen las moléculas al disociarse (Vargas 2018). En la *ecuación 3* se indica el equilibrio entre las diferentes especies del H<sub>2</sub>T mientras que la *ilustración 3* está representado el diagrama de distribución de las formas iónicas del H<sub>2</sub>T.

$$pK_{a1} = 2,98$$

**Ecuación 1. Constante de disociación del H<sub>2</sub>T (Kontogiannopoulos et al. 2016).**

$$pK_{a2} = 4,34$$

**Ecuación 2. Constante de disociación del HT<sup>-</sup> (Kontogiannopoulos et al. 2016).**



Ecuación 3. Equilibrio de las tres formas del ácido tartárico (Kontogiannopoulos et al. 2016).

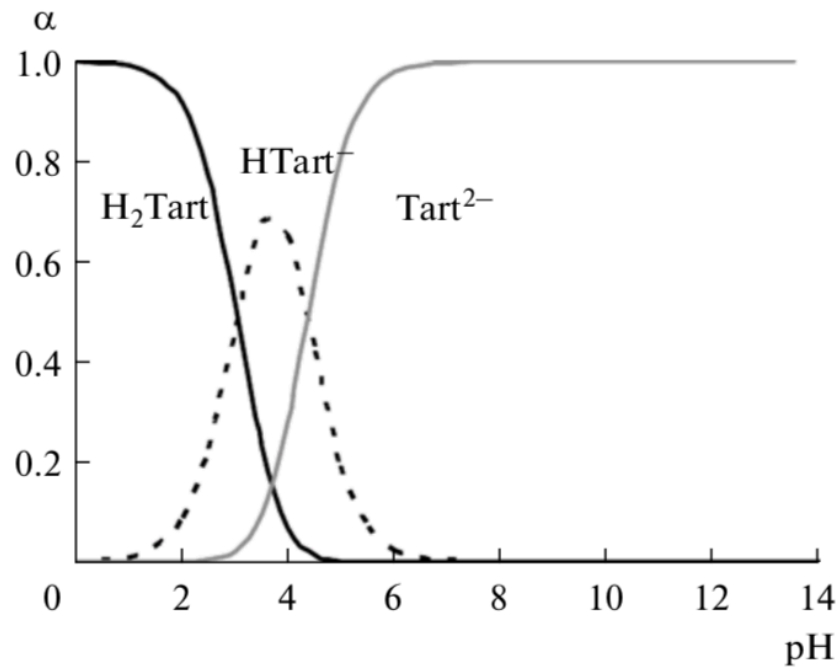


Ilustración 3. Diagrama de distribución de las formas iónicas del ácido tartárico (Eliseeva et al. 2012).

Si se analiza la *ilustración 3*, la especie de H<sub>2</sub>T predomina a pH inferior a 2 ya que hay una mayor cantidad de iones H<sup>+</sup> en la disolución e interactúan con el T<sup>2-</sup>. El HT<sup>-</sup> predomina entre el valor de pH de 3,6 y 3,7 y, por último, el T<sup>2-</sup>, predomina a pH superiores a 7, debido a que en la solución predomina OH<sup>-</sup> y no interactúa con el T<sup>2-</sup>.

## 2.2 Tipos de membranas utilizadas en ED

Las membranas de intercambio iónico usadas en ED son unas finas hojas fabricadas de materiales poliméricos las cuales permiten un transporte selectivo de los iones bajo un campo eléctrico entre los dos lados de la membrana y esto es debido al fenómeno conocido como exclusión de Donnan (Campione et al. 2018). No obstante, esta transferencia a través de las membranas nunca es ideal, ya que un gradiente elevado entre los dos extremos puede provocar un efecto de difusión entre iones y membranas con la misma carga y generar impurezas en las corrientes de los productos (Lee et al. 1998).

Las membranas monopolares solamente tienen un tipo de carga fija y permite migrar aniones o cationes mientras que las bipolares son un conjunto de dos membranas monopolares con cargas contrarias y entre ambas permiten la hidrólisis del agua al aplicar un campo eléctrico.

Se destacan dos tipos de membranas monopolares:

1. Membranas de intercambio aniónico (MIA): Contienen cargas positivas fijas, habitualmente grupos amónicos en su matriz, y permiten el paso de aniones (PCA GmbH 2016).
2. Membranas de intercambio catiónico (MIC): Contienen cargas negativas fijas, habitualmente ácido sulfónico en su matriz, y permiten el paso de cationes (PCA GmbH 2016).

Los más habituales para ambas cargas son las que se comentan a continuación (todas ellas son monopolares) (PCA GmbH 2016):

- Membranas estándar: Permiten el paso de cualquier tipo de catión o anión, respectivamente. Son las MIC y MIA básicas.
- Membranas selectivas a monovalentes: Permiten el paso de iones monovalentes, como el  $K^+$  en las MIC y el  $OH^-$  en las MIA.
- Membranas para ácidos monopróticos: Sólo existen en el caso de las MIA, y permiten la concentración de ácidos monopróticos como el HCl o el ácido fluorhídrico (HF), dejando pasar los iones de la base conjugada.



- Membranas de intercambio aniónico orgánico: Estas membranas permiten el paso de compuestos orgánicos con carga negativa (con estructura lineal o no lineal). Se clasifican por el tamaño de los poros.
- Membranas catiónicas finales: Membranas de intercambio catiónico de mayor espesor que ayudan a proteger los electrodos de iones indeseables.

La membrana utilizada en EDBM es:

- Bipolar: Es el conjunto de una MIA y una MIC unidas por contacto directo o separados por un medio poroso. Esta región intermedia se denomina región de transición. Estas membranas permiten la disociación de moléculas de agua al aplicar un campo eléctrico, debido al fenómeno de hidrólisis del agua. Este fenómeno consiste en la separación de una molécula de agua por un protón y un hidróxido (véase *ecuación 4*):



**Ecuación 4.** Ecuación química de la hidrólisis del agua.

El inconveniente de estas membranas es que requieren un coste de adquisición mayor y tienen una menor durabilidad comparadas con las membranas monopoles (Strathmann 2010).

El espesor de la mayoría de las membranas es de 200  $\mu\text{m}$ , a excepción de las membranas finales, que son de 400  $\mu\text{m}$ . Al ser materiales poliméricos termoplásticos, son altamente sensibles a altas temperaturas, por lo que se requiere evitar temperaturas superiores a 40°C (PCA GmbH 2016).

## 2.3 Electrodiálisis (ED)

El concepto de ED fue comentado por primera vez por Maigrot y Sabates en el siglo XIX en la década de los 90. No obstante, fue en los años 50 del siglo XX cuando se diseñó la primera planta de ED para sustancias iónicas con sus respectivas membranas. Lamentablemente, el estudio de este tipo de membranas se estancó, pero al cabo de unos años, se retomó el estudio y las variaciones que se han ido desarrollando han permitido aumentar la calidad y su utilización. Asimismo, también al estudiarse diferentes tipos de combinaciones con membranas bipolares o resinas de intercambio iónico han potenciado sus aplicaciones en los diferentes ámbitos de la industria (Campione et al. 2018).

La celda de ED se basa en una serie de unidades constituidas por membranas selectivas, colocadas en un orden estratégico (véase *ilustración 4*), llamadas unidades repetitivas o pares de celdas en este caso, con el fin de que la cantidad de los iones transferidos al compartimento del concentrado por las membranas tengan el mismo valor en cada una de las celdas y que en el compartimento del electrodo el balance de cantidad de iones a la entrada y a la salida sean iguales durante todo su funcionamiento.

Inicialmente, se introduce la disolución iónica en todos los compartimentos de la celda. En los extremos se encuentran dos electrodos que, al aplicar una corriente eléctrica perpendicular, permiten la transferencia de iones de la corriente de entrada a través de las membranas de carga contraria y en la dirección donde se sitúa el ánodo con carga contraria de los diferentes iones (Han et al. 2017). En la ED convencional, se utiliza una membrana de intercambio catiónico (MIC) seguida de otra de intercambio aniónico (MIA) con una secuencia alternada hasta llegar a los electrodos (Han et al. 2017).

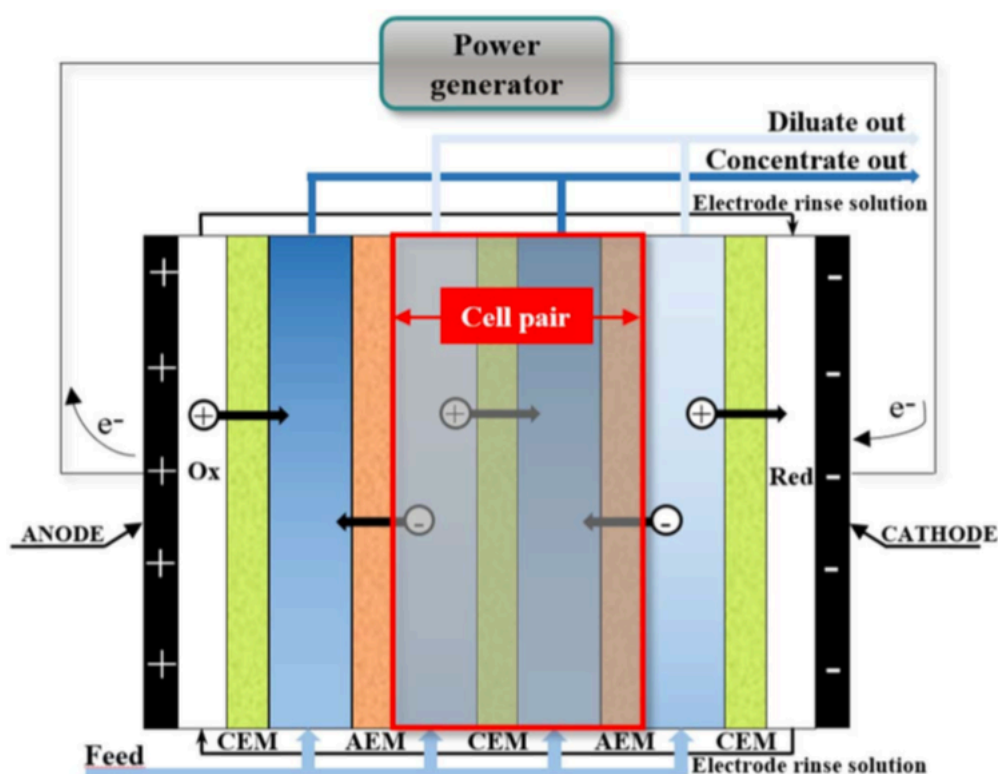


Ilustración 4. Esquema ED (Campione et al. 2018).

El compartimento del electrodo proporciona una corriente el cual circula entre los end spacers (espaciadores finales) y los electrodos y cuya finalidad es evitar que se quemen las membranas. La característica de esta corriente es que no debe variar su concentración a lo largo del tiempo. Por esta razón, la configuración de las membranas debe ser la adecuada para que la cantidad de entrada y de salida de los iones en la corriente sea constante; de esta manera, la resistencia proporcionada por los iones nunca será cero y no provocará ningún cortocircuito.

En la salida del compartimento donde se introduce la corriente de entrada, se obtiene una disolución diluida, mientras que en los compartimentos donde se han transferido los iones se obtiene el concentrado. Para obtener las diferentes disoluciones en los compartimentos, entre las diferentes membranas se colocan espaciadores los cuales permiten la dispersión de las corrientes a través del compartimento correspondiente (Campione et al. 2018) (véase *ilustración 5*).

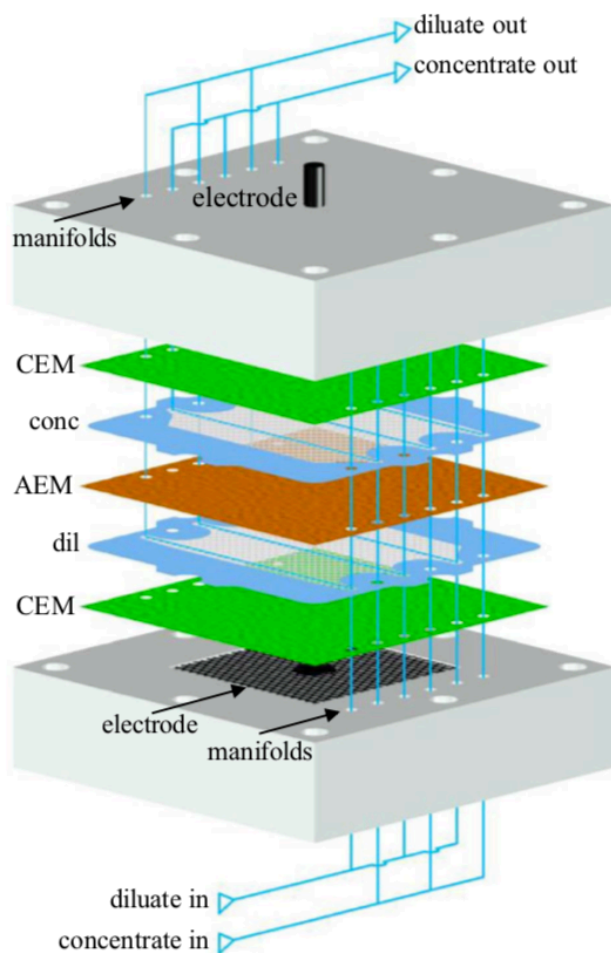


Ilustración 5. Montaje ED (Campione et al. 2018).

## 2.4 Electrodíálisis con membranas bipolares (EDBM)

El funcionamiento es similar al de la ED, pero con la única diferencia de que tiene membranas bipolares situadas entre las membranas estándar. Las membranas bipolares permiten la disociación de las moléculas del agua en la región de transición al aplicar un campo eléctrico, fenómeno conocido como la hidrólisis del agua, tal y como se observa en la siguiente reacción (véase ecuación 5):



Ecuación 5. Ecuación química de la hidrólisis del agua.

Durante la EDBM, los iones en disolución provenientes de la sal de la alimentación son atraídos por la carga contraria de los electrodos y transferidos por las membranas iónicas selectivas. Por este motivo, se obtienen, en diferentes compartimentos, soluciones ácidas y alcalinas debido a la unión de los iones producidos por la hidrólisis del agua y los iones de la sal. De esta manera, se tienen 3 compartimentos principales (sal, ácido y base) y el compartimento independiente del proceso, que son los electrodos (Campione et al. 2018).

En la ilustración 6 está representado un esquema de EDBM.

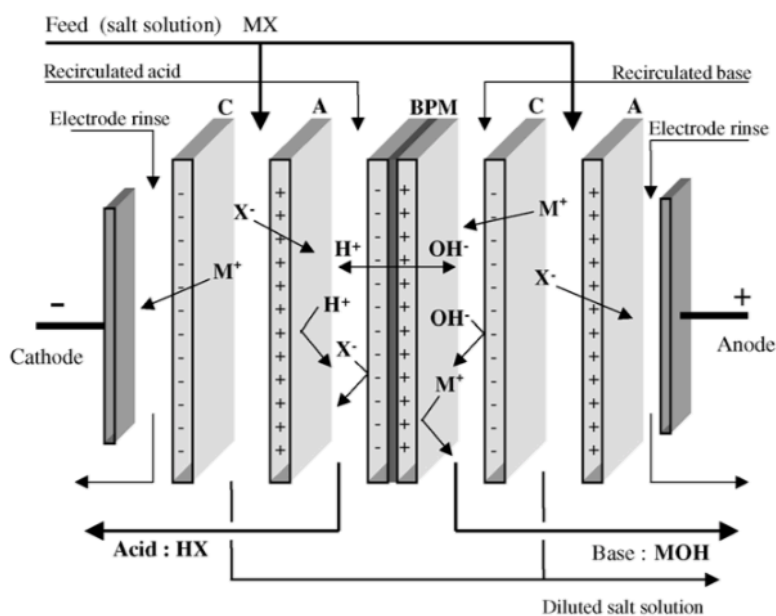


Ilustración 6. Esquema EDBM (Xu 2005).

En el proceso de EDMB, la corriente del diluido se identifica como el compartimento de sal, y representa a la sal introducida que, a lo largo del tiempo, su concentración disminuye al transferirse los iones de esa sal por las membranas hacia los compartimentos de ácido y base (Sun et al. 2017).

El compartimento de la base, el cual solamente tiene un uso en el proceso de EDMB, es la corriente donde hay un aumento de concentración de la base gracias al catión de la sal del compartimento de entrada y el  $\text{OH}^-$  producido por el lado aniónico de la membrana bipolar (Sun et al. 2017).

En cambio, en el compartimento del ácido, la concentración de la corriente del ácido aumenta, ya que se forma por el anión de la sal del compartimento de entrada y el  $\text{H}^+$  producido por el lado catiónico de la membrana bipolar (Sun et al. 2017).

En la *ilustración 7* se puede observar un equipo de ED/EDBM.

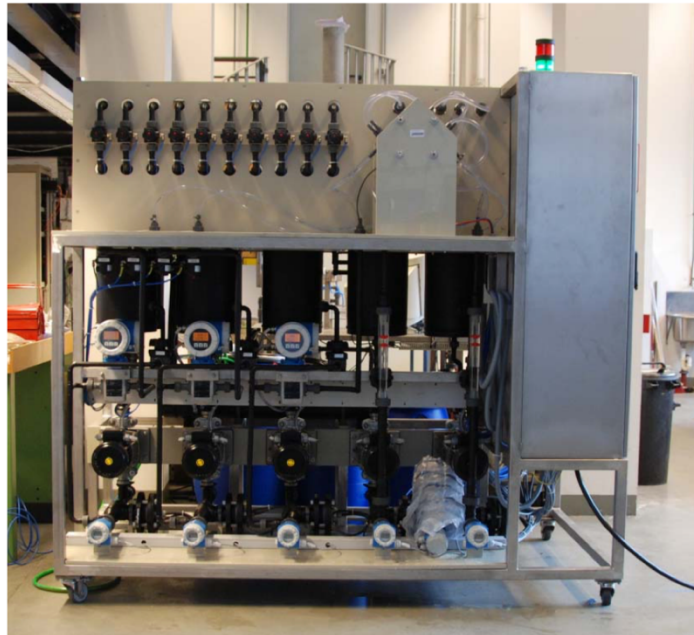


Ilustración 7. Equipo ED-EDMB (Zwijenberg et al. 2012).

## 2.5 Fenómenos de transporte de las membranas

Los procesos de transporte en membranas de intercambio iónico son los siguientes (véase *ilustración 8*):

### ***Migración iónica:***

Cuando los iones se encuentran situados en un campo eléctrico, sus movimientos quedan afectados por el hecho de estar cargados. Las partículas cargadas positivamente se desplazan hacia el electrodo negativo y las partículas negativas en el sentido opuesto. Los desplazamientos no se producen al azar, sino que los iones son arrastrados según su carga. De esta manera, se crea un flujo de iones desde la corriente más diluida a la más concentrada (Fraser 2017).

### ***Electroósmosis:***

Fenómeno electrocinético que produce el desplazamiento de moléculas en un fluido ionizado por un medio permeable por influencia de un campo eléctrico. En las paredes de los orificios o capilares se sitúan la capa fija, donde la pared del capilar atrae y retiene a una capa de iones de carga contraria a la misma ya sea aplicando el campo electromagnético o no, por lo tanto, la velocidad del fluido es cero. En la sección central de los capilares se sitúa el líquido neutro donde el resto de aniones y cationes se encuentran formando un líquido neutro con una velocidad del fluido constante e igual por toda esta sección. Por último, entre la capa fija y el líquido neutro se sitúa la capa móvil, donde el fluido está ionizado con la carga contraria a la de la pared capilar pero no está suficientemente próximo a la pared para quedar retenido si se aplica un campo electromagnético. En esta capa, la velocidad del fluido depende de manera proporcional a la distancia entre la molécula y la pared capilar. Con la aplicación de una diferencia de potencial se obtiene un desplazamiento del fluido en la dirección del electrodo con carga contraria al de la molécula polarizada o iones. Y es así como el flujo electroosmótico toma la dirección del campo eléctrico que se induce al capilar. (Cornell et al. 2015).

**Difusión:**

La difusión (en este caso iónica al ser un proceso de ED) es un proceso físico irreversible y que no requiere de aporte energético, ya que la principal fuerza impulsora de este fenómeno es el aumento de entropía total del sistema. Al haber una diferencia de concentración entre los iones de las diferentes corrientes, los iones de la corriente del concentrado pasan a través de la membrana hacia al diluido con el fin de reducir el desorden molecular del sistema conjunto formado por las partículas difundidas o soluto y el medio donde se difunden o disuelven. Este fenómeno de transporte no es deseado para el proceso de ED, cuyo objetivo es precisamente el contrario, el obtener la mayor diferencia de concentración entre el diluido y el concentrado. Normalmente, los procesos de difusión están sujetos a la ley de Fick. La membrana permeable puede permitir el paso de partículas y disolventes, pero siempre a cuando las concentraciones en ambos lados de la misma sean diferentes (Philibert 2005).

**Osmosis:**

La osmosis es un tipo de difusión no deseado en el proceso de ED relacionado con la transferencia de las moléculas del solvente a través de una membrana semipermeable en el sentido donde haya mayor concentración de las partículas del soluto en uno de los lados de la membrana las cuales estas partículas no pueden atravesar la membrana y se realiza una igualación de la concentración con una distribución no homogénea del solvente y soluto a ambos lados de la membrana semipermeable. Tal comportamiento supone una difusión simple a través de la membrana, sin gasto de energía (Chen et al. 2018).

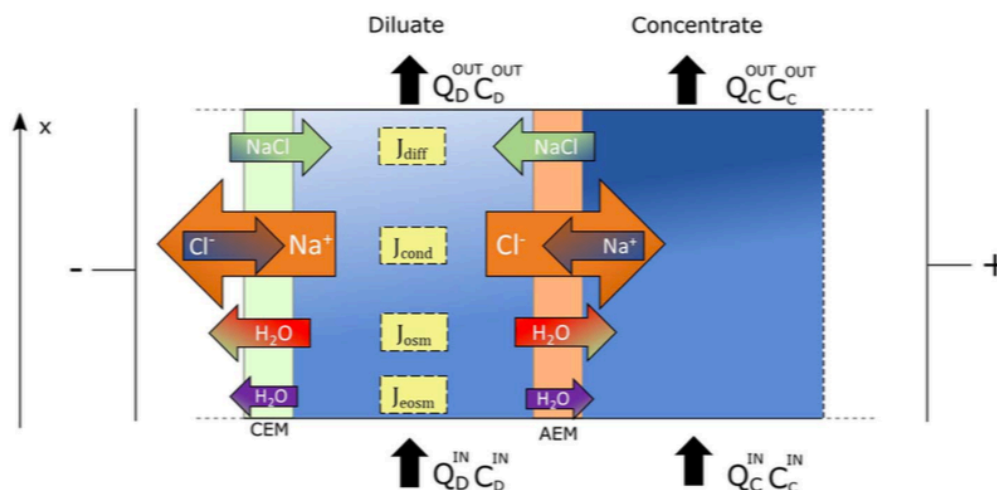


Ilustración 8. Fenómenos de transporte a lo largo del compartimento y a través de las membranas (Campione et al. 2018).

## 2.6 Técnicas de tratamiento de lías: comparativa bibliográfica

En este subtema se comentarán diferentes tratamientos que otros autores ya han investigado sobre la recuperación de H<sub>2</sub>T de las lías del vino.

Por ejemplo, Salgado et al. realizaron un trabajo para estudiar la eficacia del sustrato mediante la obtención del H<sub>2</sub>T, tartratos y otros nutrientes en la recuperación de los procesos de tratamiento de las lías del vino. Las etapas que tienen cierto interés con el proyecto de esta memoria son las etapas de cristalización de H<sub>2</sub>T y precipitación del mismo en forma de tartrato de calcio (CaT).

El objetivo era la producción de xilitol mediante bioconversión por el microorganismo *D. hansenii* al ser recuperado en diferentes etapas del proceso para utilizarse como diferentes tipos sustratos y analizar la calidad de estas mediante el proceso de fermentación comparándose la concentración producida de xilitol con sustratos diferentes. Para el proceso de cristalización las condiciones de operación fueron las siguientes: la corriente con H<sub>2</sub>T obtenido en la segunda operación de centrifugación es llevado al rotovapor que trabaja a una temperatura de 50°C de temperatura para concentrar el H<sub>2</sub>T mediante evaporación al vacío; luego, el H<sub>2</sub>T disuelto en etanol con una relación volumétrica 1:1 es cristalizado mediante enfriamiento a una temperatura de -20°C durante 24 horas. Por último, se descongela a 4°C. Para el caso de precipitación no se indica ninguna condición de operación (Salgado et al. 2010) Como resultado de este proyecto, lograron recuperar un 63,2% de sal de H<sub>2</sub>T y un 34% en forma de CaT.

Otro caso de estudio fue el que realizaron Versari et al. con el fin de recuperar el H<sub>2</sub>T de desechos enológicos de origen industrial mediante un proceso de columnas con resinas de intercambio aniónico, con una concentración de 26 g/L de H<sub>2</sub>T antes de la precipitación con CaCl<sub>2</sub>. Se realizaron los experimentos con las condiciones siguientes: pH=5,2, 6,5 y 9, agitando las disoluciones a 50 rpm durante 2 h a 20°C. De esta manera obtuvieron de las lías una recuperación del 83,1% del H<sub>2</sub>T (Versari et al. 2001).

Kontogiannopoulos et al. utilizaron membranas de ultrafiltración y nanofiltración para recuperar el H<sub>2</sub>T y polifenoles de las lías del vino. El H<sub>2</sub>T inicialmente tenía una concentración de 44,2 g/L, y se utilizaron membranas con poros de varios tamaños y materiales. Los resultados mostraron que las membranas de nanofiltración NF 270 eran las más óptimas para recuperar el H<sub>2</sub>T porque era el experimento con el que más concentración de H<sub>2</sub>T se había recuperado en el concentrado (30,583 ppm) y menos cantidad del mismo en el permeado (6,053 ppm) con respecto a la concentración de la alimentación el cual antes del experimento fue diluida y tratada (18,721 ppm).



Además, en un proyecto anterior, recuperaron el H<sub>2</sub>T mediante resinas de intercambio iónico (Lewatit MonoPlus S 108 H). El procedimiento que siguieron fue diluir las lías del vino con agua desionizada con ratios de dilución diferentes y acidificar con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (24 N) al pH deseado. La mezcla fue agitada a 300 rpm durante 4 horas a temperatura ambiente y, las muestras resultantes, fueron centrifugados a 8000 x g ( $g=9,81 \text{ m/s}^2$ ) durante 15 minutos a 4°C para remover la fase sólida (resina y partículas sólidas) de la fase líquida (H<sub>2</sub>T y K<sup>+</sup>). La media del porcentaje recuperado de H<sub>2</sub>T fue de 44,2% (Kontogiannopoulos et al. 2017, 2016).

Rivas et al., tenían un proyecto de recuperación de H<sub>2</sub>T en forma de residuo sólido para utilizarlo como sustrato para el Lactobacillus con una concentración de 77,5 g/L en la corriente del líquido después de someterse a la centrifugación para separar las lías del H<sub>2</sub>T y 71,62 g/L al disolver el tartrato de calcio con HCl para obtener H<sub>2</sub>T. El proceso para su obtención sigue el esquema de la *ilustración 2* (Rivas et al. 2006).

Estas técnicas que se han comentado en los párrafos anteriores pueden ser empleadas en industrias de diferentes ámbitos donde los residuos producidos en los procesos se puedan reutilizar o valorizar. Por ejemplo, en el ámbito que nos concierne, que es la industria de vinicultura, si se utiliza la electrodiálisis se tendrán diferentes aplicaciones. La ED, permitirá eliminar los iones en disolución de las aguas residuales pertenecientes del tratamiento de las lías al ser transferidos estos iones del corriente del diluido hacia la corriente del concentrado y ser recuperado con una mayor concentración con el fin de reutilizarse o venderse.

Otro caso que se podría estudiar es el proceso de EDMB, ya que se eliminarían de las lías del vino las sales de tartrato (formadas principalmente por iones como el K<sup>+</sup> y el Ca<sup>2+</sup>). De esta manera, las empresas de fabricación del vino lograrían recuperar el H<sub>2</sub>T juntamente con alguna base como el KOH o el CaOH<sub>2</sub> y eliminar estas sales de tartrato.



### 3 Objetivos del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es la recuperación de  $H_2T$  obtenido de las lías para su posterior valorización mediante las técnicas de electrodiálisis (ED) y electrodiálisis con membranas bipolares (EDBM), ya sea en forma de  $H_2T$  más concentrado o en sales de tartrato, para generar productos de alto valor añadido y que puedan ser utilizados en otras partes del proceso o incluso en otros sectores, como el farmacéutico, el cosmético o de construcción, debido a las propiedades inherentes del  $H_2T$ .

Los objetivos específicos son el estudio de las condiciones óptimas de trabajo en ambas técnicas para obtener una mayor rentabilidad, así como los cálculos de rendimiento, consumo energético y factor de concentración obtenidos mediante ambas técnicas.



## 4 Metodología

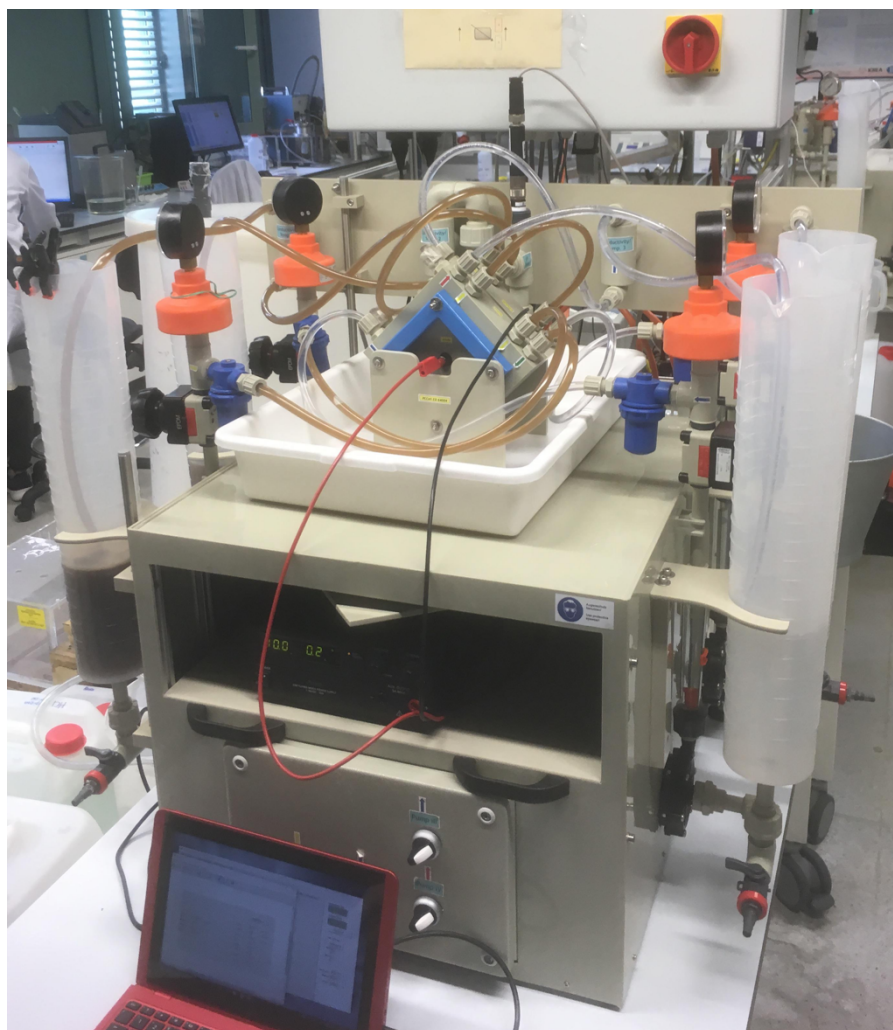
En los siguientes subapartados se detalla la metodología experimental utilizada para el trabajo. Inicialmente, se dará a conocer el funcionamiento de la planta para que el lector de este trabajo pueda entender y replicar el experimento si fuese su voluntad. También se detallará el tipo de membranas utilizadas para los experimentos, la clasificación de los experimentos y el procedimiento a seguir de los mismos. Para finalizar, se explicarán las técnicas utilizadas para poder analizar las muestras y obtener los resultados de los experimentos.

### 4.1 Funcionamiento de la planta

Antes de comenzar con la explicación del funcionamiento de la planta, es necesario comentar el equipamiento de la misma:

- 1 ordenador con software PCell frontend.
- Módulo de electrodiálisis:
  - 4 depósitos o tanques.
  - 1 celda de electrodiálisis PCell ED 64-4.
  - 4 unidades de bombeo.
  - 4 caudalímetros.
  - 4 filtros.
  - 4 sensores de conductividad.
  - 1 sensor de pH en la corriente de alimentación.
  - 1 fuente de corriente Manson HCS-3202.
- Conexiones eléctricas e hidráulicas.

Con la *ilustración 9*, se puede observar de manera visual todo el conjunto del equipo:



Il·lustració 9. Fotografia general del mòdul empleat per a la realització de les experiències (Font: Propia).

La cèl·lula d'electrodiàlisi utilitzada en el laboratori és la PCell ED 64-4 (vegeu *il·lustració 10*), apta per a ED, EDBM. Aquesta cèl·lula té la possibilitat de ser utilitzada de 2 a 4 compartiments. No obstant això, en aquest projecte es treballa amb 3 compartiments per a ED (diluint, concentrant i netejant els electrodos) i per a EDBM s'utilitzen els 4 compartiments (diluint, àcid, base i netejant els electrodos).

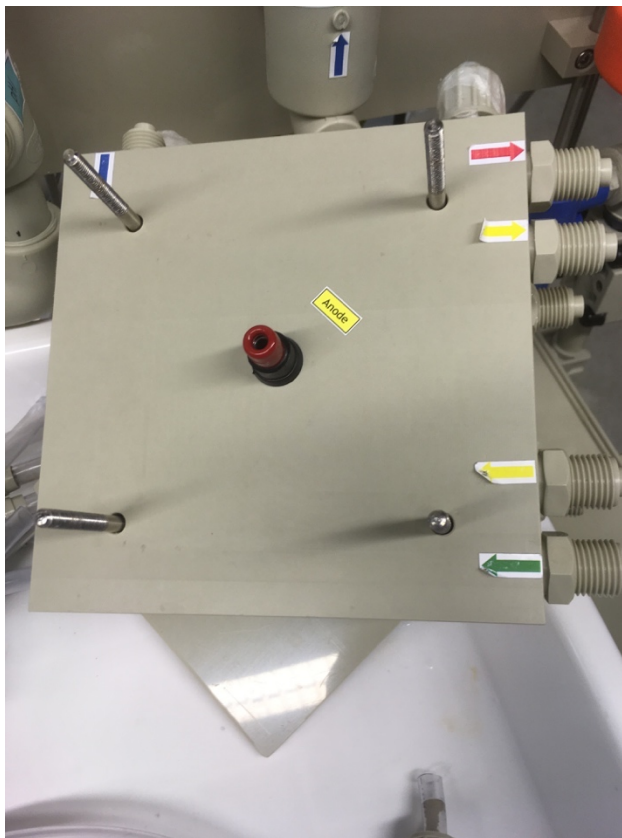


Ilustración 10. Celda de electrodiálisis (Fuente: PCell).

La unidad de ED consiste en una cámara catódica y una anódica, separadas por el conjunto de membranas y espaciadores adecuados para cada experimento.

Gracias a la *ilustración 11*, se pueden identificar las diferentes partes de la cámara del ánodo. Además, también representa el esquema de la cámara del cátodo, con la única diferencia que la posición de las entradas y salidas se encuentran en la posición inversa, es decir, que las partes 10 y 3 representarían la entrada y la salida del concentrado.

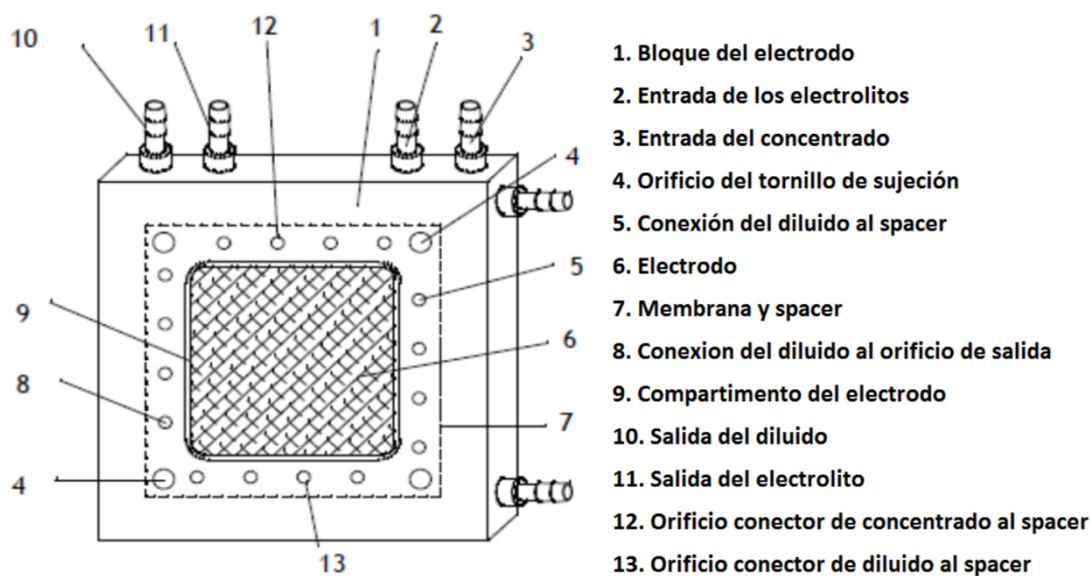


Ilustración 11. Esquema del ánodo (Fuente: Manual PCell).

El interior de la celda, se divide en diferentes compartimentos, por los cuáles las disoluciones a tratar recorren a través de ellos. Entonces, dependiendo del tipo de experimento se utilizarán más o menos compartimentos (Para el montaje de la celda, véase *anexos A1.1.*).

Por ejemplo, para el caso de ED, se utilizan 3 compartimentos, que son el electrodo, el concentrado y el diluido (véase *ilustración 12*).



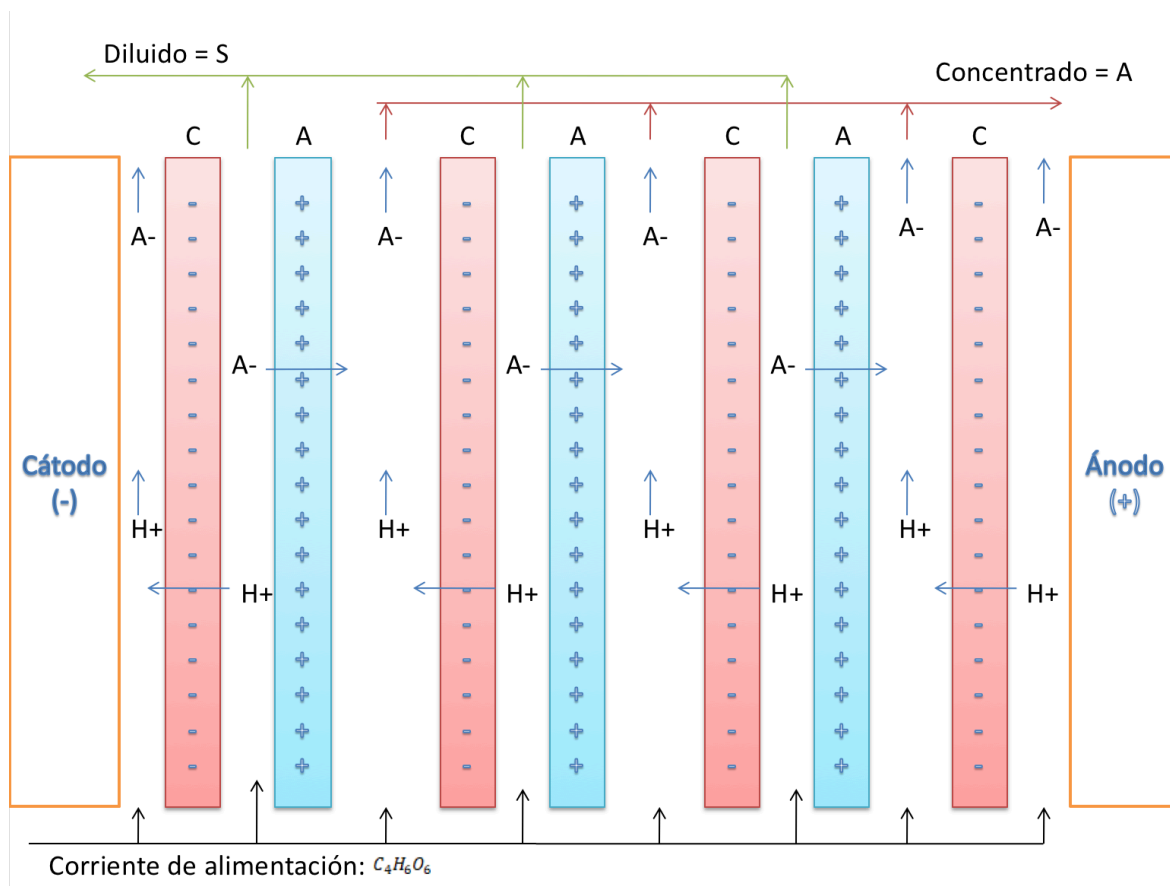


Ilustración 12. Esquema ED (Fuente: Propia).

No obstante, para EDBM se utiliza 4 compartimentos (electrodo, sal, base y ácido) tal y como se puede observar gracias a la *ilustración 13*.



Para poder ajustar el flujo volumétrico, se utiliza el caudalímetro que tienen cada una de las bombas hidráulicas y para ajustar la tensión necesaria para aplicar corriente eléctrica se utiliza una fuente de alimentación HCS-3202.

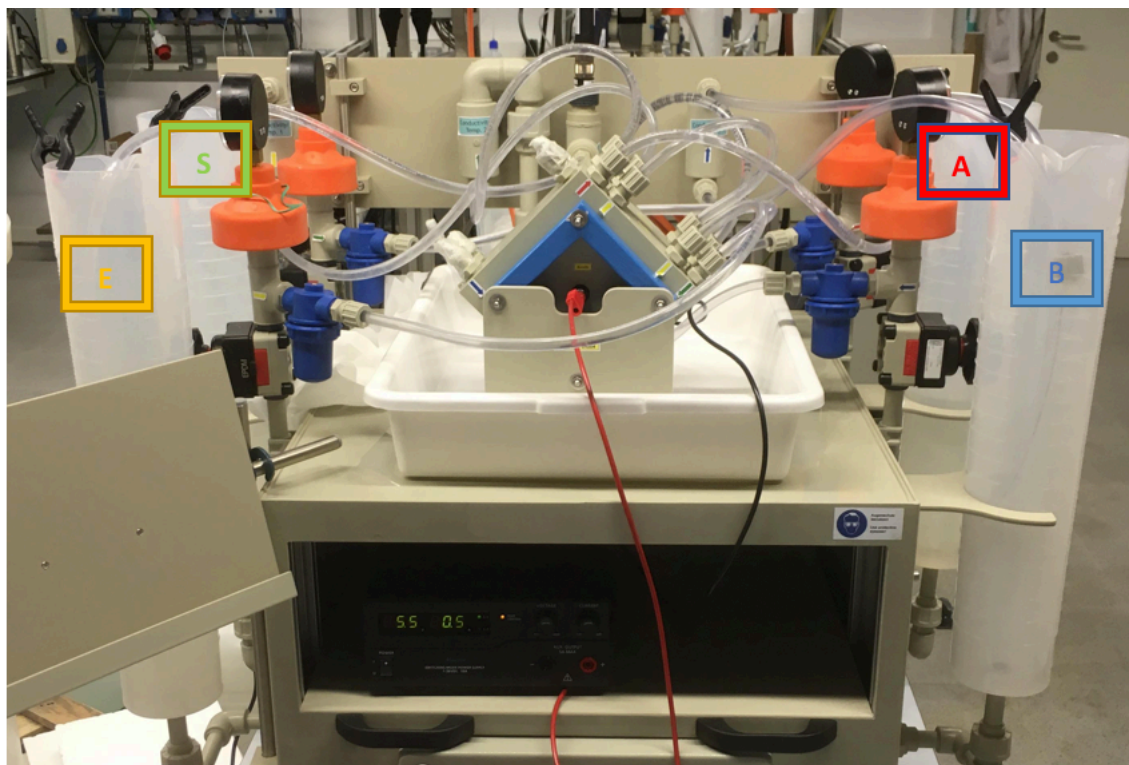


Ilustración 14. Equipo de ED-EDMB (Fuente: Propia).

			<i>ED</i>	<i>EDBM</i>
Amarillo	I	E	Electrodo	Electrodo
Verde	II	S	Diluido	Sal
Azul	III	B	No aplica	Base
Rojo	IV	A	Concentrado	Ácido

Tabla 1. Identificación de tanques y su contenido (Fuente: Propia).

En la *ilustración 14*, se identifica cada depósito con una letra y un color y en la *tabla 1* se indica que tipo de disolución se debe introducir en cada tanque y facilitar el montaje del experimento.

Para la recogida de datos, se utiliza un ordenador con el software PCell frontend. Este software proporciona un registro constante de los valores de temperatura, conductividad, potencial e intensidad aplicados en el tiempo de cada corriente. Además, para la corriente de alimentación, también se registra el pH.

Con este software, se puede escoger la cantidad de datos por unidad de tiempo recogidos, así como comprobar y controlar el estado de las bombas y el potencial aplicado para los experimentos de ED y EDBM. También se visualizan los diferentes parámetros proporcionados por los diferentes sensores durante el experimento y, gráficos de la evolución de los diferentes parámetros a lo largo del tiempo.

## 4.2 Tipos de membranas

En el transcurso de la fase experimental, se han utilizado una serie de membranas diferentes. Inicialmente, se detallará el dimensionamiento de las membranas y la superficie activa y, posteriormente se explicará la funcionalidad y las propiedades de cada tipo de membrana.

Las membranas tienen un dimensionado de 110 x 110 cm y una superficie activa de 64 cm<sup>2</sup>. En la *ilustración 15* se puede ver una celda de ED abierta y algunas membranas colocadas en su interior.

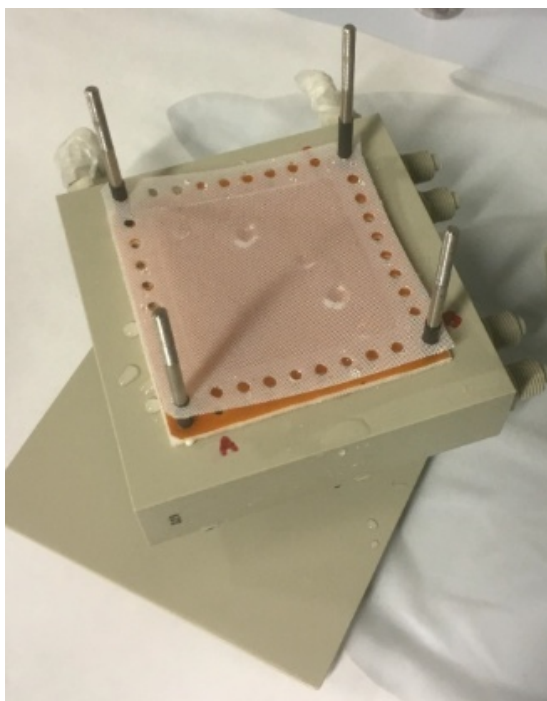


Ilustración 15. Membranas utilizadas para los experimentos de ED-EDMB (Fuente: Propia).

Entre las diferentes membranas es necesaria un material plástico, habitualmente polietileno, con una estructura en forma de malla, conocido como espaciador (véase *ilustración 16*). Su finalidad es proporcionar los canales de flujo a través de los cuales fluyen las disoluciones y evitar las fugas entre diferentes corrientes, además de actuar como protectores de las membranas.

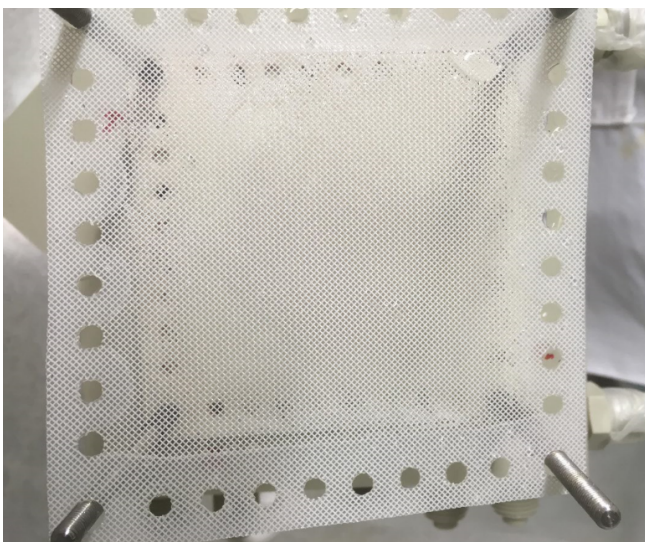


Ilustración 16. Espaciador (Fuente: Propia).

En la siguiente tabla se detallan los diferentes tipos de membranas utilizadas en este proyecto (todas ellas de la empresa PCCell)

TIPO	MEMBRANA	DESCRIPCIÓN
ANIÓNICA ESTÁNDAR	PC SA	Permiten el paso de cualquier tipo de anión
CATIÓNICA ESTÁNDAR	PC SK	Permiten el paso de cualquier tipo de catión
ANIÓNICA SELECTIVA (PARA ÁCIDOS ORGÁNICOS)	PC 100 D	Permiten el paso de aniones de ácidos orgánicos con una masa de alrededor de 100 Dalton.
CATIÓNICA FINAL	PC SC	Protegen los electrodos del paso de iones indeseables.
BIPOLARES	PC bip	Combinación de una MIA y una MIC en contacto directo. Permiten la disociación de moléculas de agua en su región de transición.

Tabla 1. Tipos de membranas (Fuente: Propia).

## 4.3 Diseño experimental

### 4.3.1 Planificación de experimentos

Para llevar a cabo los experimentos, es fundamental una correcta planificación de los experimentos. Las configuraciones para la colocación de las membranas están representadas por letras con un orden de izquierda a derecha donde C representa la membrana catódica, A la membrana anódica y BP la membrana bipolar. Para los experimentos con ED se estudiarán como afectan diferentes concentraciones y diferentes tipos de membranas aniónicas (estándar y selectiva para ácidos orgánicos) (véase *tabla 3*).

	Concentración inicial de sal [g/L]	Tipo de membrana aniónica
<b>EXPERIMENTOS</b>	70 g/L	Aniónica estándar
	45 g/L	Aniónica estándar
	45 g/L	Aniónica para ácidos orgánicos
	70 g/L	Aniónica para ácidos orgánicos

Tabla 2. Diseño de experimentos ED (Fuente: Propia).

Las condiciones iniciales para ED fueron las siguientes:

- Tensión: 5,5 V.
- Intensidad máxima: 5 A.
- Corriente electrodo: 87,5 L/h.
- Corriente diluido: 13 L/h.
- Corriente concentrado: 13 L/h.
- Configuración: CACACAC.

En cambio, para el experimento con EDBM, se utilizan las condiciones iniciales más óptimas estudiadas con los experimentos de ED, que son 45 g/L de H<sub>2</sub>T y membranas aniónicas para ácidos orgánicos, y se trabaja con una muestra sintética y con muestra real para observar como interactúa el proceso (véase *tabla 4*).

<b>EXPERIMENTOS</b>	Muestra sintética
	Muestra real

Tabla 3. Resumen de experimentos EDBM (Fuente: Propia).

Las condiciones iniciales para EDBM fueron las siguientes:

- Tensión aplicada: 10 V.
- Intensidad máxima: 5 A.
- Corriente electrodo: 87,5 L/h.
- Corriente sal: 13 L/h.
- Corriente base: 13 L/h.
- Corriente ácido: 13 L/h.
- Membranas aniónicas para ácidos orgánicos.
- [KHT] inicial = 10 g/L.
- [H<sub>2</sub>T] inicial = 0,05 M.
- [KOH] inicial = 0,05 M.
- Configuración: ACBPACBPACBPA.

Es necesario que haya una concentración de iones en el ácido y base para evitar un cortocircuito y se quemem las membranas.

#### 4.3.2 Puesta en marcha

La puesta en marcha consiste principalmente en 3 objetivos:

1. Preparación de reactivos.
2. Ajuste de pH.
3. Comprobación del funcionamiento de la planta.

1) Preparación de reactivos:

- **ED (Disolución sintética de H<sub>2</sub>T):**

Al utilizarse 3 corrientes con el mismo reactivo, H<sub>2</sub>T, y para cada uno se trabaja con un volumen de 1 L, se prepara 3 L de 70 g/L y 45 g/L para los experimentos correspondientes. Estas muestras se deben conservar en el frigorífico.



- **EDBM (Disoluciones sintéticas de KHT, KOH y H<sub>2</sub>T):**

En este caso, el reactivo es KHT y, debido a la configuración escogida, se utiliza para la corriente del electrodo y la sal. La concentración a preparar es de 10 g/L en un volumen de 2 L. Para la corriente de base se prepara KOH 0,05 M y para la del ácido será H<sub>2</sub>T 0,05 M de 1 L cada uno.

- **EDBM (Muestra real):**

Para la corriente de base se prepara KOH 0,05 M y para la del ácido será H<sub>2</sub>T 0,05 M de 1 L cada uno. Sin embargo, para las corrientes del electrodo y la sal se utiliza como muestra real unos residuos producidos por una empresa local de producción de vino (no se detalla el nombre de la empresa por acuerdos de confidencialidad).

En este caso es necesario tratar la muestra real (lías) para eliminar compuestos que podrían alterar los resultados y el funcionamiento del experimento. Para lograrlo, se introducen las muestras en la centrifugadora a 5000 rpm, con 4 minutos de aceleración, 4 minutos a máxima velocidad y 4 minutos de desaceleración. Cuando se tengan las muestras centrifugadas, se debe separar la fase líquida de la fase sólida.

Con la fase líquida separada totalmente, es necesario tratarla con carbón activo varias veces para adsorber iones u otras sustancias no deseadas. En este caso, se trató la muestra durante 1 hora. Finalmente, guardar la muestra real tratada en recipientes y, en este caso, no es necesario introducirlo en un frigorífico, ya que a temperatura ambiente no se degrada.

## 2) Ajuste de pH:

Únicamente para la preparación de reactivos de H<sub>2</sub>T para los experimentos de ED se requiere ajustar el pH a 3,7 para que la especie predominante sea el ion HT<sup>-</sup>. Es necesario que predomine el HT<sup>-</sup> antes de iniciar la parte experimental, porque las membranas utilizadas trabajan mejor con iones monovalentes.

El pH se ajustará mediante la adición de NaOH concentrado, ya que se debe subir desde 1,7 hasta 3,7.

### 3) Comprobación del funcionamiento de la planta:

Con agua destilada en todos los depósitos con los cuales se van a trabajar, conectar el módulo al ordenador mediante una conexión USB, iniciar el software PCell frontend y encender el módulo. Activar las bombas, pero mantener desactivada la tensión eléctrica para evitar dañar las membranas ya que el agua desionizada no tiene iones con los cuales pueda circular la corriente eléctrica y provocaría un cortocircuito. Seguidamente, se debe comprobar y ajustar, si es necesario, el caudal de cada corriente.

Si está todo correcto, extraer el agua de los depósitos y conexiones hidráulicas para evitar la dilución de las disoluciones durante el experimento y luego introducir las disoluciones en los tanques correspondientes.

### 4.3.3 Realización del experimento

Una vez preparada la celda de ED, conectar el ordenador al equipo, encender el equipo y activar el software. Activar las bombas y conectar los cables con la fuente de alimentación para aplicar corriente eléctrica (tensión e intensidad máxima). Una vez empiezan a circular las soluciones por la celda, se debe observar que no aparezcan burbujas de aire en los conductos, y si es así, eliminarlas extrayéndolas con una jeringa.

Una vez empezado el experimento, recoger un volumen de 10 mL de las disoluciones de los diferentes tanques para un intervalo de tiempo para analizar el pH de las mismas y anotar los diferentes parámetros recogidos en el ordenador. Los datos a recoger son: el tiempo de recogida de muestra, la temperatura, la conductividad, la intensidad, la tensión y el pH de la corriente de alimentación. Además, se anotan los valores de volumen de los depósitos, caudal y presión, además de controlar que el caudal se mantiene constante y la presión no supere los 0,5 bar.

El experimento finalizará cuando la concentración de la corriente del diluido o sal sea inferior a  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  para evitar un cortocircuito y se quemen las membranas. En ese momento, se apaga la corriente eléctrica, y se desactiva las bombas.

A continuación, se procede a realizar la limpieza del módulo.

#### 4.3.4 Limpieza del módulo

Con la celda desconectada, se vacían los depósitos y se desechan las disoluciones restantes. Las disoluciones de ácidos, bases y electrodo se almacenan en tanques para un estudio posterior. En cambio, la disolución del diluido se elimina vertiéndola en el tanque de residuos.

A continuación, se introduce agua desionizada en los depósitos y se activan las bombas, pero sin alimentación eléctrica. Se deja circular hasta que los valores de conductividad se estabilicen y se tenga que apagar las bombas, vaciar los tanques, desechar esta agua, volver a llenar de agua destilada y encender las bombas. Repetir este procedimiento hasta que la conductividad de todas las corrientes sea inferior a 0,10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Una vez limpia, se desconecta el ordenador del módulo y se apaga el ordenador y el módulo.

En el caso de que no se vaya a volver utilizar el módulo de ED durante más de una semana, se han de vaciar todos los depósitos, desconectar los tubos de la celda y vaciar totalmente el agua de la misma. A continuación, llenar la celda de NaCl 15 % en masa por todos los orificios con una pipeta Pasteur, para ayudar a la conservación de las membranas. Además, se han de tapar todos los orificios y depósitos para evitar que se ensucien.

#### 4.3.5 Mantenimiento y consideraciones del módulo

Es necesario garantizar un adecuado funcionamiento del módulo. Por lo tanto, se recomienda una serie de actuaciones de mantenimiento preventivo.

Para ED, el voltaje máximo se calcula de la siguiente manera:

$$U_{m\acute{a}x} = 2,5 V \text{ electrodos} + 1 V * n^{\circ} \text{ par celdas}$$

Ecuación 6. Voltaje máximo ED.

Al utilizar 3 pares de celda, la tensión máxima es de 5,5 V.

Para EDBM, el cálculo difiere un poco:

$$U_{m\acute{a}x} = 2,5 V \text{ electrodos} + 1,5 V * n^{\circ} \text{ trío celdas} + 1 V * n^{\circ} \text{ membranas bipolares}$$

Ecuación 7. Voltaje máximo EDBM.

Como en este caso, hay 3 tríos de celdas y 3 membranas bipolares, la tensión máxima es de 10 V.

Por lo tanto, estos valores no deben ser superados durante los diferentes experimentos. Además, para ambas técnicas, la intensidad máxima es de 5 A. Por otro lado, las temperaturas de trabajo se pueden leer a través del software y jamás deben superar los 40°C ya que pueden dañar a las membranas. La presión máxima es 0,5 bares, la cual se puede observar con el manómetro de cada corriente. Si la celda está en desuso, introducir una disolución de NaCl al 15% en masa para conservar las membranas. Además, tapar los depósitos y orificios mientras el módulo no esté en funcionamiento, para evitar la suciedad. Si se observa que los filtros requieren de una limpieza, limpiarse con agua destilada a presión. No obstante, si aun así no hay mejoría, se retirarán para introducirlos en una disolución de HNO<sub>3</sub> (65% en volumen) y este recipiente introducirlo en ultrasonidos, para facilitar la limpieza de los mismos.

## 4.4 Análisis

Para las muestras obtenidas en los experimentos, se determina el pH para observar el buen funcionamiento del experimento y la concentración de cada ion con cromatografía iónica para determinar las concentraciones reales de las muestras. No obstante, antes de realizar el experimento con la muestra real, se caracteriza la muestra mediante cromatografía iónica (CI), plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y demanda química de oxígeno (DQO).

### 4.4.1 Determinación de la concentración por cromatografía iónica (CI)

La CI es una técnica de separación que permite el análisis de disoluciones complejas mediante la separación de los iones de la muestra. Esta separación se produce en dos fases bien definidas: la fase estacionaria y la fase móvil.

- Fase estacionaria: Se emplea una resina de intercambio iónico, de elevada masa molecular y esencialmente insoluble. Basándose en los equilibrios de intercambio iónico entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo en la superficie de la resina (Nguyen 2015).

El objetivo de esta fase es el de retrasar el paso de los componentes debido al tamaño molecular y a la carga total de la misma. De esa manera, en el cromatograma se obtendrán diferentes picos en tiempos de retenciones diferentes con los cuales se pueden hallar las concentraciones de los iones de interés.

No obstante, previamente se habrán preparado patrones de los iones a estudiar y habrán sido analizados con este equipo (véase *ilustración 17*).

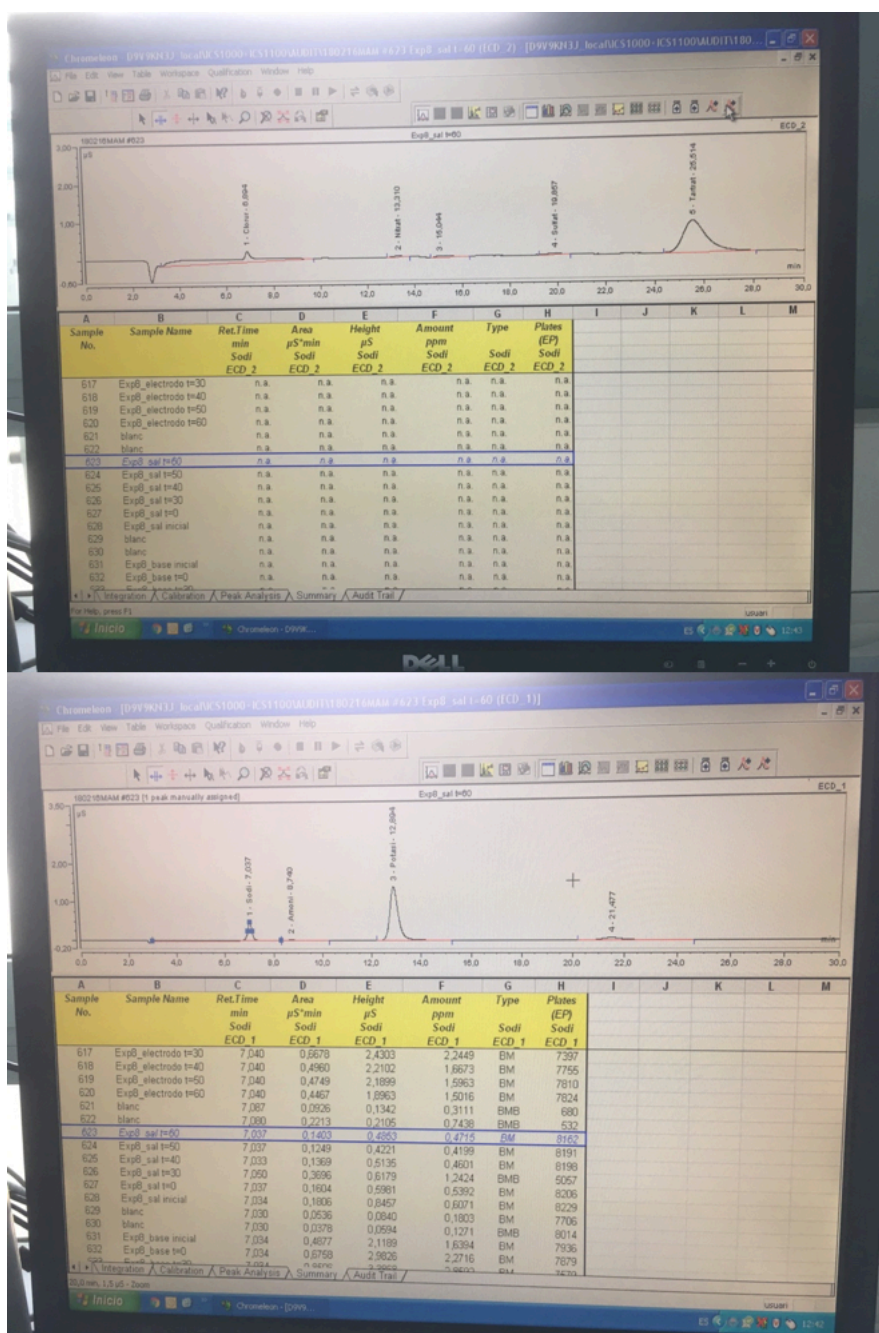


Ilustración 17. Ejemplos de un cromatograma aniónico y catiónico, respectivamente (Fuente: Propia).

- Para garantizar una correcta separación de la muestra, el tiempo de retención del analito debe ser sustancialmente diferente con el resto de componentes para que sea fácilmente identificable que iones pertenecen a la muestra o al analito.
- Fase móvil: Suelen ser soluciones acuosas con cierta cantidad de algún disolvente orgánico miscible. Los iones de la fase móvil compiten con los del analito por los puntos activos del relleno del intercambiador iónico (Nguyen 2015).

Mediante la altura y la base del pico, se calcula el área del pico. Los picos de los patrones permiten identificar que ion representa en un tiempo de retención concreto y la conversión entre el área de los picos y su concentración de la disolución.

En este TFM, se analizan las muestras mediante un cromatógrafo aniónico y uno catiónico (ICS 1100 e ICS 1000, respectivamente) y un muestreador automático. Para la separación cromatográfica, se utilizan eluyentes aniónicos y catiónicos que tienen la función de la fase móvil para las diferentes columnas. Para preparar el eluyente aniónico, se diluyen 0,954 g de carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y 0,134 g de bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) en 2 L de agua mLQ. En cambio, para el eluyente catiónico, se prepara una disolución con 3,9 mL de ácido metasulfónico y se enrasa con agua mLQ hasta 2 L.

Las concentraciones de los iones que se quieren estudiar deben situarse entre los valores de concentraciones límites del CI que son de 10 ppm a 300 ppm. Por este motivo, será necesario diluir las muestras con un factor de dilución (FD) correcto, ya que todas ellas tienen una concentración superior a los 300 ppm.

Por último, las muestras han de ser filtradas con un filtro de 20  $\mu\text{m}$  antes de ser analizadas mediante los equipos de CI.

#### **4.4.2 Determinación de la concentración por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

La técnica de ICP se utiliza para determinar la concentración de diferentes elementos a niveles de partes por millones (ppm) o incluso partes por billón (ppb). El ICP funciona usando un plasma de argón en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra se ioniza en el plasma y los iones emiten luz a diferentes longitudes de onda características que posteriormente se miden. El argón necesita que los niveles de oxígeno, agua e hidrocarburos sean bajas ya que afectan negativamente a las lecturas de datos (Carburos Metalicos 2018).

#### 4.4.3 Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica por medios químicos y convertirla en dióxido de carbono y agua y tiene como finalidad la determinación del grado de contaminación expresado en  $\left[\frac{mg\ O_2}{L}\right]$  (Laboratorios INTEMAN S.A. 2010). Para determinar la DQO se requiere del reactor HI 839800 de la marca comercial Hanna con la finalidad de calentar las muestras con un sistema de control de temperatura muy preciso para realizar la digestión y de un fotómetro para la medida de DQO identificado como HI 83224 de la misma marca (Hanna instruments 2018).

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Homogeneizar las muestras con un agitador si es necesario.
2. Precalentar el reactor a 150°C.
3. Añadir 2 mL de agua desionizada dentro de un vial con la muestra digestora para determinar el DQO, el cual se usará como un blanco y, en los otros viales añadir 2 mL de las muestras a analizar.
4. Homogeneizar y colocar durante 2 horas a calentar los viales.
5. Apagar el reactor y esperar 20 min para enfriar las muestras.
6. Invertir los viales varias veces mientras estén templados y, a continuación, dejarlos enfriar en la parrilla de enfriamiento hasta llegar a temperatura ambiente.
7. Introducir el blanco en el fotómetro, seleccionar el método “Demanda Química de Oxígeno (Rég. Alto)” y pulsar “Zero”.
8. A continuación, introducir las muestras a estudiar una a una y pulsar “Read” para recoger el valor de DQO.

#### 4.5 Estimación la eficiencia del proceso

La eficiencia de los procesos de separación y concentración se evalúa utilizando los siguientes parámetros: Eficacia del proceso, consumo energético y factor de concentración.

#### 4.5.1 Eficacia del proceso o rendimiento farádico ( $\eta$ (%))

El rendimiento farádico es un parámetro importante para valorar el proceso ya que permite saber la fracción de corriente aplicada total respecto a la corriente eléctrica usada para transferir iones del tanque del diluido o sal hacia el tanque del concentrado (Frioui et al. 2017)

La eficacia del proceso se calcula de la siguiente manera:

$$\eta (\%) = \frac{z * F (C_i * v_{tank} - C_{i,0} * v_{tank,0})}{\int_0^t I(t) dt * n} * 100$$

Ecuación 8. Eficacia del proceso o rendimiento farádico.

Donde:

- $\eta$  (%): Rendimiento farádico.
- $z$ : Carga iónica.
- $F = 96500 \frac{C}{mol}$ : Constante de Faraday.
- $C_i \left[ \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank} [L]$ : Volumen final del tanque del concentrado o ácido.
- $C_{i,0} \left[ \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank,0} [L]$ : Volumen inicial del tanque del concentrado o ácido.
- $I [A]$ : Intensidad.
- $t [s]$ : Tiempo de operación.
- $n$ : Número de pares/tríos de celdas.

En este caso, el valor de  $z$  es igual 1 porque el  $H_2T$  es un ácido y tiene carga neutra.

#### 4.5.2 Consumo energético ( $E_c$ )

El consumo energético es la cantidad de energía necesaria para producir 1 kg de producto.

El consumo energético se calcula de la siguiente manera:



$$E_c \left( \frac{kWh}{kg\text{product}} \right) = \frac{(V_{Cell} * I * t) / 1000}{v_{tank} \cdot C_{product} - v_{tank,0} \cdot C_{product,0}}$$

Ecuación 9. Consumo energético.

Donde:

- $E_c$  (%): Consumo energético.
- $V_{Cell}$  [V]: Tensión aplicada.
- $C_{product}$   $\left[ \frac{kg}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank}$  [L]: Volumen final del tanque del concentrado o ácido.
- $C_{product,0}$   $\left[ \frac{kg}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $v_{tank,0}$  [L]: Volumen inicial del tanque del concentrado o ácido.
- $I$  [A]: Intensidad.
- $t$  [h]: Tiempo de operación.

#### 4.5.3 Factor de concentración (FC)

El FC indica la proporción de aumento de concentración en un instante de tiempo respecto la concentración inicial.

El FC se calcula de la siguiente manera:

$$FC = \frac{C_{product}}{C_{product,0}}$$

Ecuación 10. FC.

Donde:

- FC: Factor de concentración.
- $C_{product}$   $\left[ \frac{kg}{L} \text{ o } \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración final del ion en el tanque del concentrado o ácido.
- $C_{product,0}$   $\left[ \frac{kg}{L} \text{ o } \frac{mol}{L} \right]$ : Concentración inicial del ion en el tanque del concentrado o ácido.



## 5 Resultados y discusión

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de ED y EDBM, además de la caracterización de la muestra real. Posteriormente, se discutirán los valores obtenidos con respecto a los obtenidos por otros autores de la literatura.

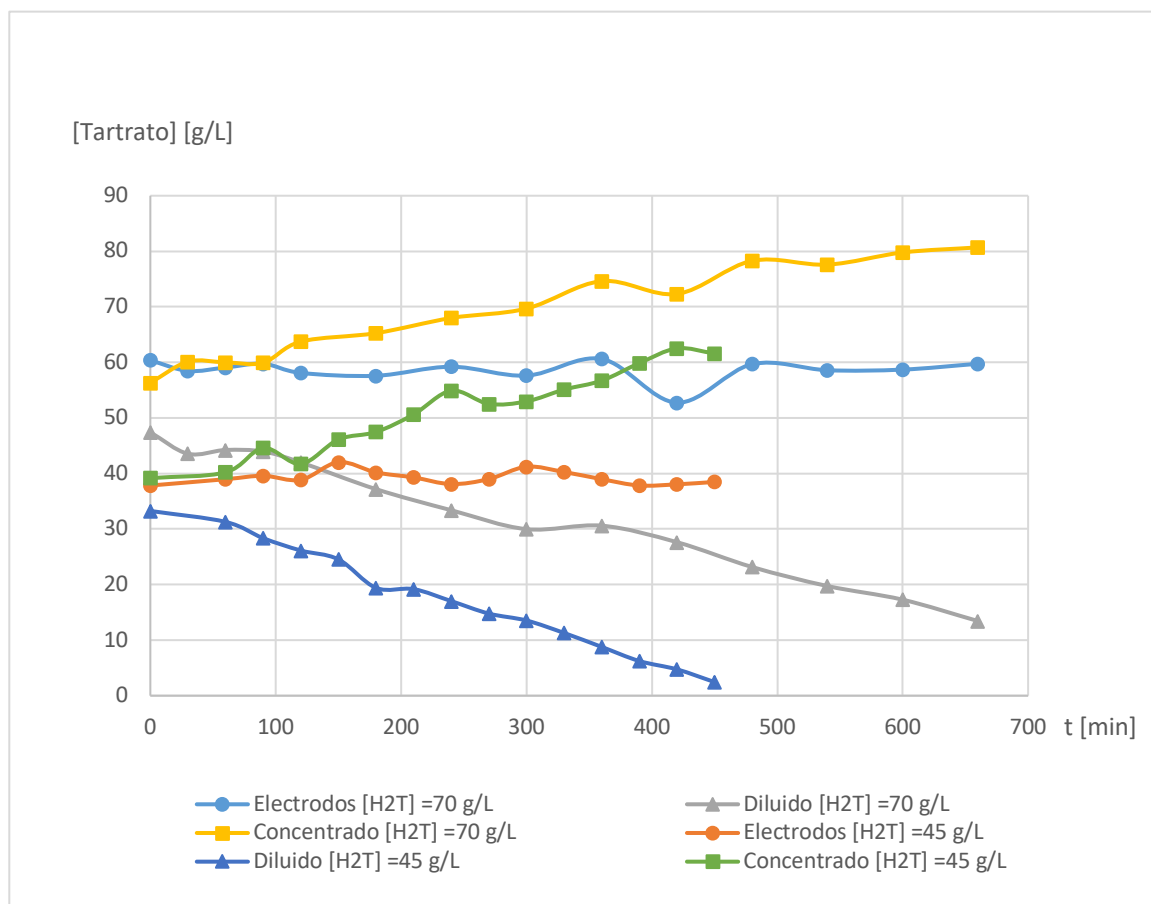
### 5.1 Concentración de ácido tartárico mediante ED

Durante los experimentos de ED se ha estudiado el efecto de la concentración inicial y la tipología de las membranas en el proceso global de ED para la concentración de H<sub>2</sub>T.

#### 5.1.1 Estudio del efecto de la concentración inicial

Para este primer estudio se utilizaron muestras sintéticas de H<sub>2</sub>T 45 g/L y 70 g/L como soluciones iniciales y se trataron mediante membranas aniónicas estándares y membranas aniónicas selectivas a ácidos orgánicos.

- Membranas aniónicas estándares:  
En este caso, la comparativa a realizar será la determinación de cómo son de eficaces las membranas aniónicas estándar con concentraciones diferentes. Inicialmente, se observa cómo evoluciona el ion tartrato (véase *ilustración 18*).



**Il·lustració 18.** Evolució de la concentració de tartrato en cada una de les corrents amb membranes anióniques estàndards (Fuente: Propia).

En la *il·lustració 18* se puede observar que, a mayor concentración, el tiempo del experimento aumenta considerablemente debido a que la concentración inicial en la corriente del diluido es mayor y requiere de más tiempo para que la concentración del tartrato en esta corriente se reduzca hasta llegar a los valores de conductividad de  $\frac{1 \text{ mS}}{\text{cm}}$ . Además, también se puede ver que el experimento ha sido realizado con éxito porque el ion tartrato aumenta en la corriente del concentrado, disminuye en la corriente del diluido y del electrodo se mantiene constante. Los resultados de las concentraciones de las corrientes del diluido y del concentrado se encuentran en la *tabla 4*.

Corriente	[H <sub>2</sub> T] final [g/L]	
	[H <sub>2</sub> T] = 45 g/L	[H <sub>2</sub> T] = 70 g/L
Diluido	2,4	13,4
Concentrado	61,6	80,7

Tabla 4. Concentraciones finales en la comparativa de concentraciones iniciales diferentes (Fuente: Propia).

A continuación, en la siguiente ilustración está representado el cálculo del FC en cada instante de tiempo:

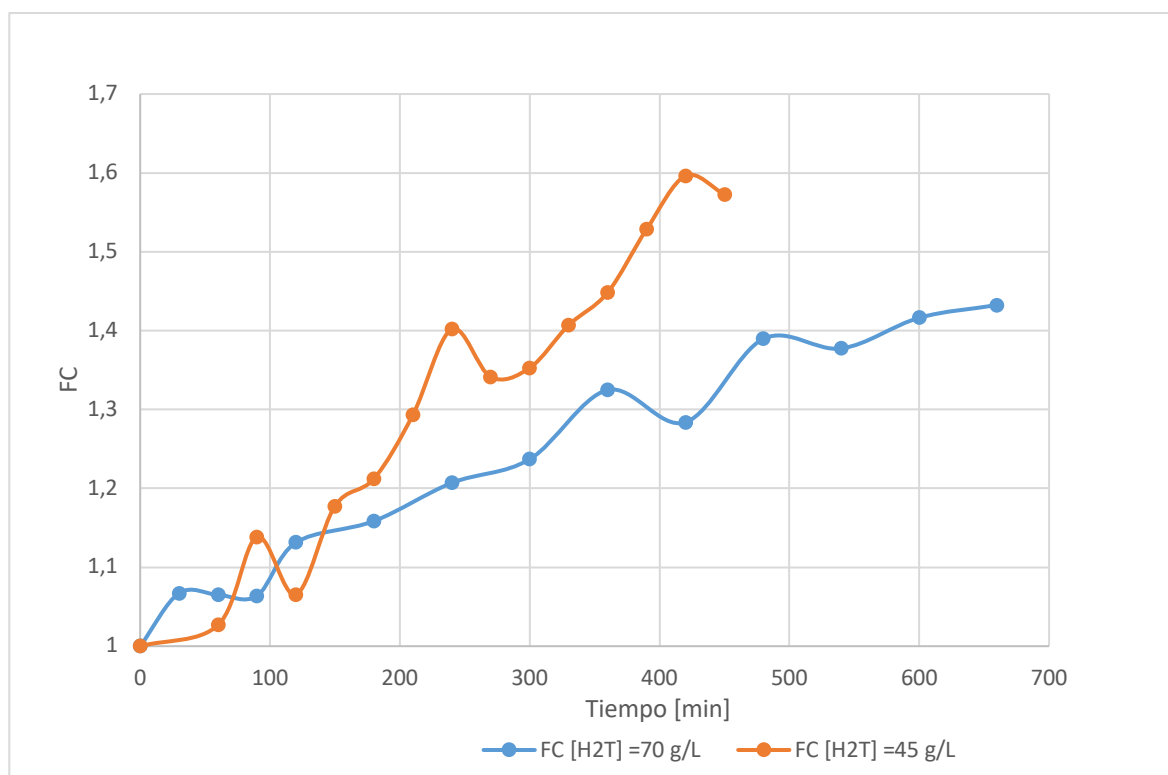


Ilustración 19. Factores de concentración para concentraciones diferentes con membranas estándares (Fuente: Propia).

Como se puede observar en la *ilustración 19*, el experimento con menor concentración de H<sub>2</sub>T obtiene un FC más diferenciado del experimento con mayor concentración respecto el tiempo. Por lo tanto, el experimento de 45 g/L (de 1 a 1,6) es más eficiente a lo largo del tiempo con respecto al otro experimento (de 1 a 1,4) ya que aumenta su concentración en un tiempo menor

En la siguiente tabla se encuentran los resultados obtenidos del rendimiento farádico y del consumo energético representados como valores medios o mediante rangos dependiendo de si los valores son constantes o no al largo del tiempo.

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
[H <sub>2</sub> T] = 45 g/L	De 22,2 hasta 42,3	0,998743329
[H <sub>2</sub> T] = 70 g/L	De 9,5 hasta 42	0,959334962

Tabla 5. Rendimiento y consumo energético con membranas aniónicas estándares (Fuente: Propia).

Como se puede ver en la *tabla 5*, el consumo energético medio es prácticamente iguales en ambos experimentos. En cambio, el rendimiento tiene una tendencia en alza en ambos experimentos. No obstante, el rendimiento inicial del experimento con una concentración inicial de 45 g/L es superior al de 70 g/L, pero, al final del experimento, los rendimientos son similares.

- Membranas selectivas a ácidos orgánicos:

A continuación, se valorarán los resultados obtenidos con concentraciones diferentes (45 y 70 g/L de H<sub>2</sub>T), pero con la diferencia que las membranas aniónicas estándar han sido sustituidas por membranas aniónicas selectivas para ácidos orgánicos. En la siguiente ilustración está representado el FC en función del tiempo:

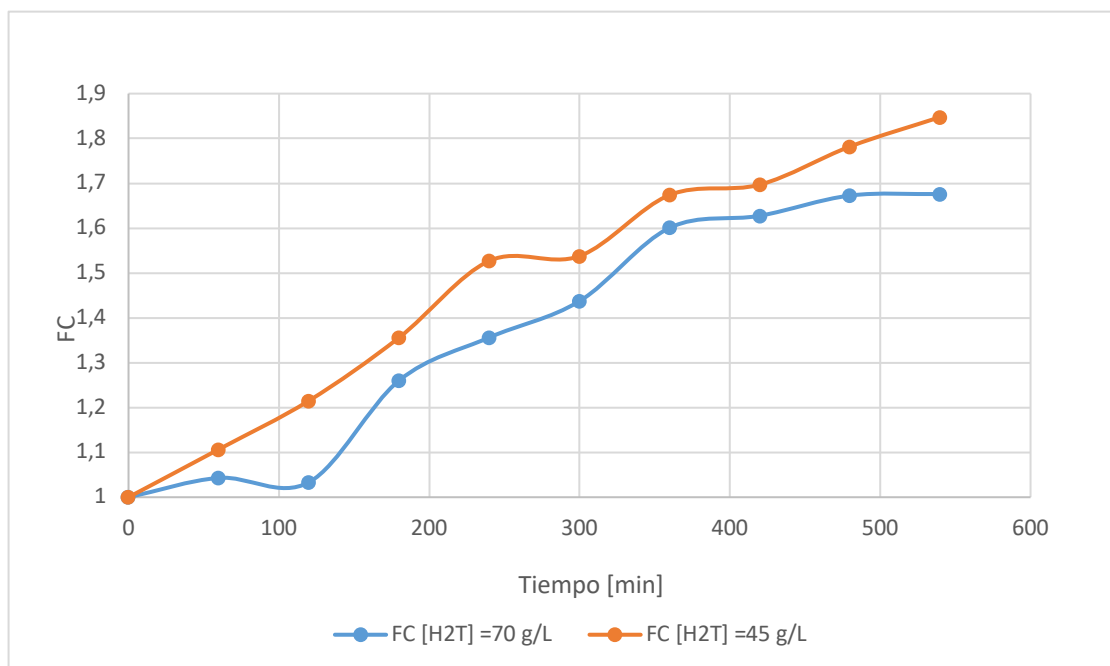


Ilustración 20. Factores de concentración para concentraciones diferentes con membranas selectivas para ácidos orgánicos (Fuente: Propia).

Con los resultados graficados en la *ilustración 20*, el experimento con mayor concentración inicial de H<sub>2</sub>T se observa que, de nuevo, tiene un FC más pequeño (de 1 a 1,7) que a concentraciones iniciales más pequeñas (de 1 a 1,8). Por lo tanto, se puede concluir que, para este tipo de membranas, las concentraciones muy elevadas también afectan negativamente al rendimiento de transferencia de iones a través de las mismas.

Los resultados obtenidos del rendimiento farádico y del consumo energético son los siguientes:

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
[H <sub>2</sub> T] = 45 g/L	De 33,3 hasta 82,1	De 1 hasta 0,4
[H <sub>2</sub> T] = 70 g/L	De 15,3 hasta 72	De 1,2 hasta 0,5

Tabla 6. Rendimiento y consumo energético con membranas aniónicas selectivas a ácidos orgánicos (Fuente: Propia).

Con los resultados encontrados en la *tabla 6*, se puede observar que en ambos casos el rendimiento farádico aumenta en el transcurso del tiempo. No obstante, tiene un mayor rendimiento medio el experimento con 45 g/L. Respecto al consumo energético, el rango de

valores es muy similar y disminuye constantemente a lo largo del experimento, aunque se puede comprobar que en el experimento con 45 g/L el consumo es menor.

- Resultados de la comparativa:

En resumen, los datos del FC nos indica que las membranas PC-Cell selectivas para ácidos orgánicos son más óptimas para concentrar soluciones de H<sub>2</sub>T con concentraciones de 45 g/L (FC final = 1,9). Por otro lado, el consumo energético obtenido es más bajo a los experimentos restantes ya que su rango va desde 1 hasta  $0,4 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  y tiene un rendimiento que va desde 33,3 hasta 82,1 %, que son valores bastante superiores en comparación con el resto de resultados obtenidos en los otros experimentos. ....

### 5.1.2 Estudio del comportamiento de membranas estándares o selectivas

En este estudio se analiza cómo afecta en el resultado diferentes tipos de membranas con una concentración inicial similar.

- [H<sub>2</sub>T] = 70 g/L:

A continuación, se analiza cómo afecta a las diferentes membranas estudiadas una concentración de 70 g/L.

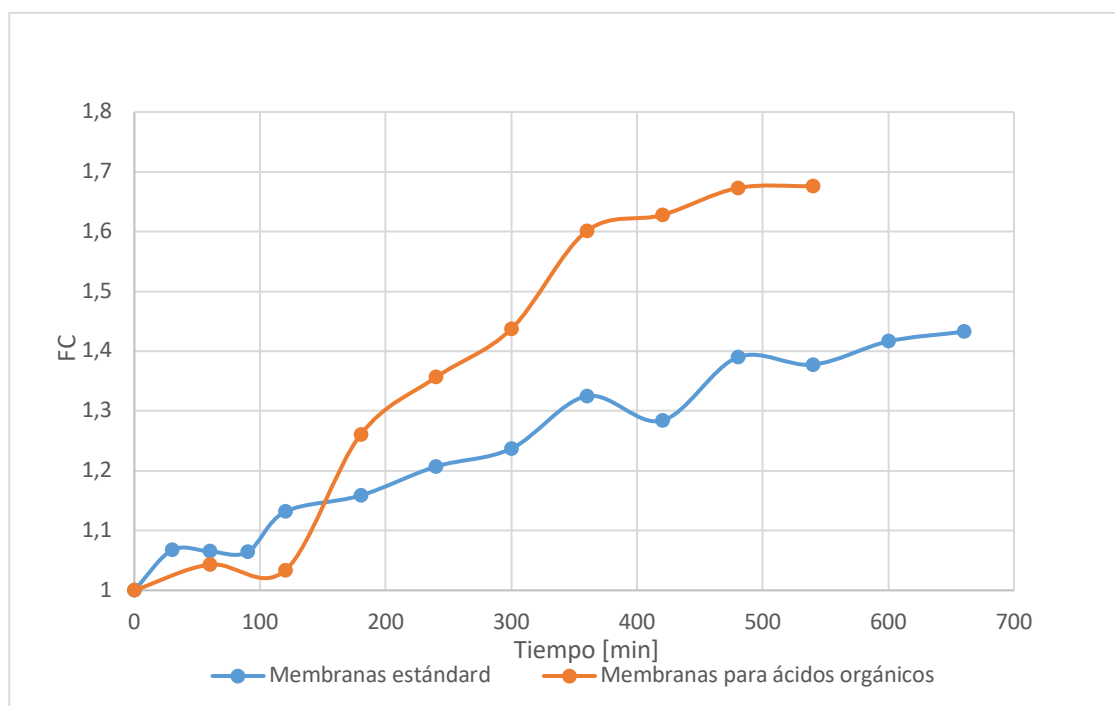


Ilustración 21. Factores de concentración para diferentes tipos de membranas con 70 g/L (Fuente: Propia).



Se observa en la *ilustración 21* que el experimento con membranas selectivas a ácidos orgánicos tiene un mayor FC que con las membranas estándar y aumenta en un tiempo menor. Por lo tanto, se puede concluir que funcionan mejor las membranas especializadas en ácidos orgánicos (de 1 hasta 1,7) que las membranas estándar (de 1 hasta 1,4) para concentraciones de 70 g/L.

Los resultados obtenidos del rendimiento farádico y del consumo energético son los siguientes:

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
<b>Estándar</b>	33,15607658	0,959334962
<b>Selectiva para ácidos orgánicos</b>	De 15,3 a 72	De 1,2 hasta 0,5

Tabla 7. Rendimiento y consumo energético con  $[H_2T] = 70$  g/L (Fuente: Propia).

Tal y como se observa en la *tabla 7*, las membranas para ácidos orgánicos tienen un mayor rendimiento farádico (72 %) y un menor consumo energético  $\left( 0,5 \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right)$  en la etapa final del experimento.

Por lo tanto, a concentraciones de 70 g/L de  $H_2T$ , es más conveniente trabajar con membranas selectivas para ácidos orgánicos por su mayor rendimiento, menor consumo en periodos largos y mayor FC.

- $[H_2T] = 45$  g/L:  
En esta sección se comentan los resultados obtenidos mediante membranas diferentes con una concentración de 45 g/L.

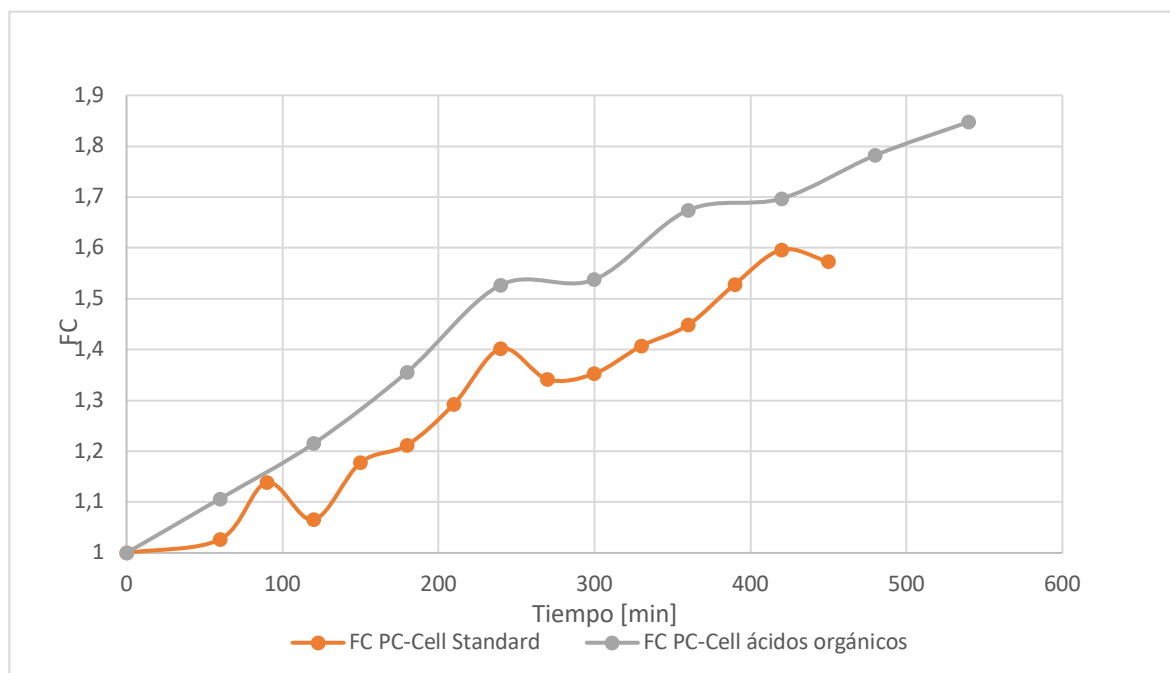


Ilustración 22. Factores de concentración con membranas diferentes con concentraciones de 45 g/L (Fuente: Propia).

Si analizamos los resultados de los FC de ambos experimentos que se encuentran representados en la *ilustración 22*, podemos concluir que el experimento con membranas PC-Cell selectivas a ácidos orgánicos permiten obtener un mayor FC, es decir, se obtiene una mayor concentración (de 1 a 1,9) en el mismo tiempo en comparación con el experimento con membranas estándar (de 1 a 1,6). Por lo tanto, las membranas de PC-Cell de ácidos orgánicos tienen una mayor selectividad al transferir el  $H_2T$  en concentraciones de 45 g/L.

Los resultados obtenidos del rendimiento farádico y del consumo energético son los siguientes:

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
<b>Estándar</b>	De 9,6 hasta 42,3	De 1,1 hasta 0,8
<b>Selectiva para ácidos orgánicos</b>	De 33,3 hasta 82,1	De 1 hasta 0,4

Tabla 8. Rendimiento y consumo energético con  $[H_2T] = 45$  g/L (Fuente: Propia).

Al analizarse los resultados de la tabla 8, se puede concluir que las membranas selectivas para ácidos orgánicos son más eficientes ya que su rendimiento es muy superior al estándar y tiene un coste energético inferior en las etapas finales del experimento.

- Resultados de la comparativa:

En conclusión, las membranas selectivas para ácidos orgánicos son más efectivas que las membranas estándares para concentraciones iniciales de 45 g/L de H<sub>2</sub>T ya que se obtiene un rendimiento superior al resto (de 33,3 hasta 82,1 %), un FC final de 1,9 y con un menor consumo energético (de 1 hasta  $0,4 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ ).

### 5.1.3 Discusión de resultados obtenidos mediante ED

Al analizarse todos los resultados de los experimentos de ED se puede concluir que las condiciones óptimas de trabajo serían a 45 g/L de H<sub>2</sub>T, con membranas aniónicas selectivas para ácidos orgánicos, porque se obtiene el FC más elevado, que es 1,85, un rendimiento de 82,14% y un consumo energético de 0,4 kWh/kg producto. Además, se recupera un 84,8% más de H<sub>2</sub>T de la concentración que había inicialmente.

Salgado et al. obtuvieron 1,56 kg de H<sub>2</sub>T por cristalización respecto a los 2,47 kg iniciales de H<sub>2</sub>T (63,15 % recuperado), además de 0,07 kg de H<sub>2</sub>T por la corriente del líquido centrifugado después de haber precipitado con CaCl<sub>2</sub> (2,83 % recuperado) y en forma de sales de tartrato de calcio 0,84 kg de H<sub>2</sub>T (34%). Por lo tanto, recuperaron casi el 100% del H<sub>2</sub>T, aunque a través de 3 etapas del proceso, resultando en un elevado coste en la recuperación del H<sub>2</sub>T, sobretodo en los dos últimos, ya que se requieren de más procesos de tratado o separación para recuperar el H<sub>2</sub>T en forma de sal. Por lo tanto, en este caso, si la recuperación del H<sub>2</sub>T no es necesaria que sea del 100 %, se recomienda el uso de ED ya que se recupera un 88,5% (Salgado et al. 2010).

Versari et al. recuperaron un 83 % de H<sub>2</sub>T con resinas de intercambio iónico. Por lo tanto, es más conveniente en este caso el uso de ED porque se obtiene una mayor recuperación y no es necesario dedicar tiempo extra para la regeneración de las resinas y para el tratamiento de las muestras antes de su análisis (Versari et al. 2001).

Kontogiannopoulos et al. lograron recuperar H<sub>2</sub>T mediante nanofiltración, obteniendo un factor de concentración de 1,63. Como el obtenido en este proyecto fue de 1,85 y no se requiere tratar con una resina para eliminar el K<sup>+</sup> de la disolución de las lías del vino y luego remover esa resina de la disolución, se puede concluir que la opción con ED es más eficaz (Kontogiannopoulos et al. 2017).

Kontogiannopoulos et al. obtuvieron en otro proyecto de recuperación de ácido tartárico mediante resinas de intercambio catiónico un porcentaje medio de 76,6% de recuperación de  $H_2T$  y lograron obtener una concentración de 44,118 ppm. El inconveniente es la importancia de realizar una buena dilución antes de iniciar el tratamiento ya que afecta negativamente a la recuperación de  $H_2T$  una dilución con un factor de dilución muy pequeño y, además, la concentración obtenida es tan pequeña en comparación con el proyecto de esta memoria que no sería eficiente llevarlo a escala industrial. Por lo tanto, el proceso de ED es mucho más efectivo (Kontogiannopoulos et al. 2016).

## 5.2 Producción de ácido tartárico mediante EDBM

### 5.2.1 Estudio de la producción de ácido tartárico a partir de una muestra sintética de bitartrato de potasio

En este apartado, se analiza los resultados obtenidos con una muestra sintética de tartrato de potasio (KHT) de 10 g/L tratada mediante EDBM para la producción de  $H_2T$  y KOH.

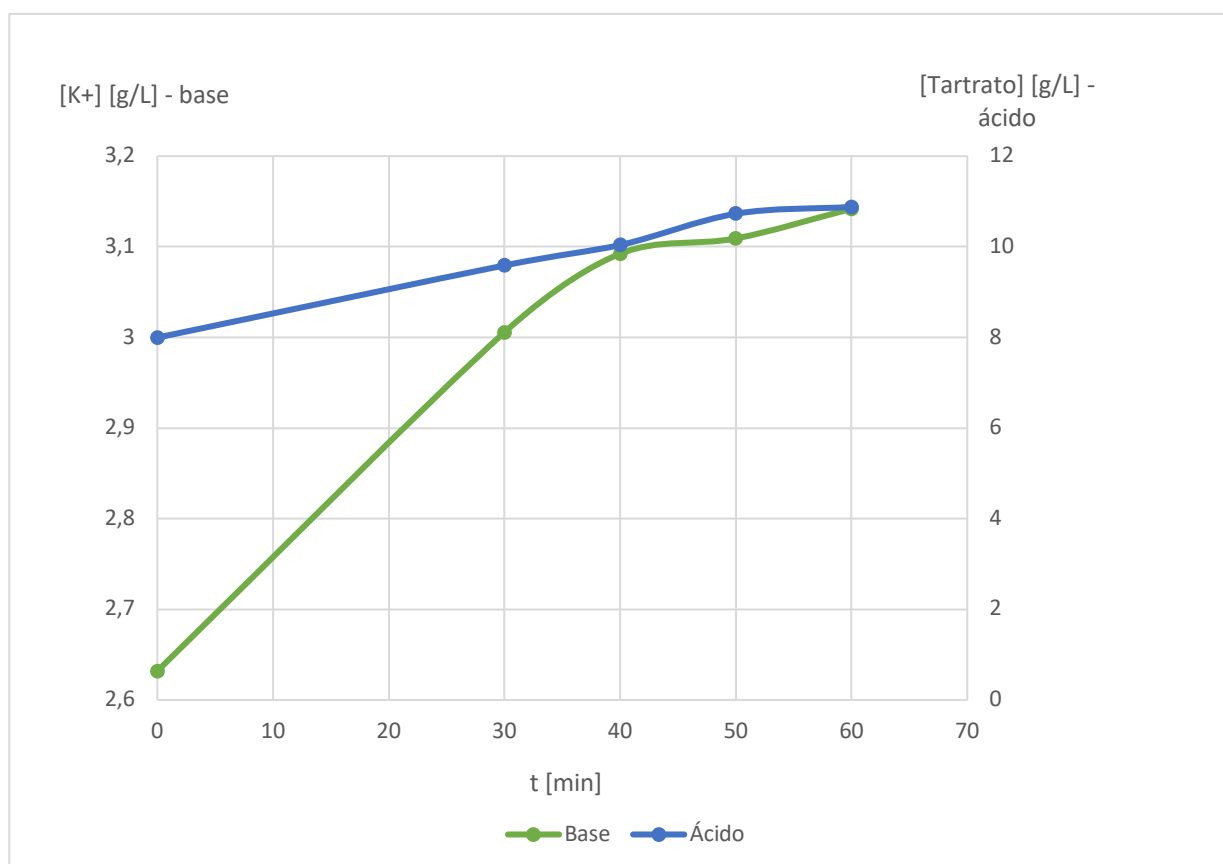


Ilustración 23. Evolución de los iones de tartrato y potasio durante EDBM con muestra sintética (Fuente: Propia).

Tal y como se puede observar en la *ilustración 23*, los iones de tartrato y potasio aumentan hasta 3,1 g/L y 10,9 g/L respectivamente, durante el transcurso del tiempo en sus corrientes respectivas de ácido y base. Como resultado, la cantidad de sales de KOH y H<sub>2</sub>T son los siguientes (véase *tabla 9*).

Corriente	[KOH] = 0,05 M = 3,3 g/L		[H <sub>2</sub> T] = 0,05 M = 7,5 g/L	
	[KOH] [g/L]	KOH recuperado (%)	[H <sub>2</sub> T] [g/L]	H <sub>2</sub> T recuperado (%)
Base	4,5	19,4	0	0
Ácido	0	0	11	36,1

Tabla 9. Concentraciones finales de KOH y H<sub>2</sub>T en diferentes corrientes (Fuente: Propia).

A continuación, en la siguiente ilustración está representado el FC del experimento de EDBM con la muestra sintética:

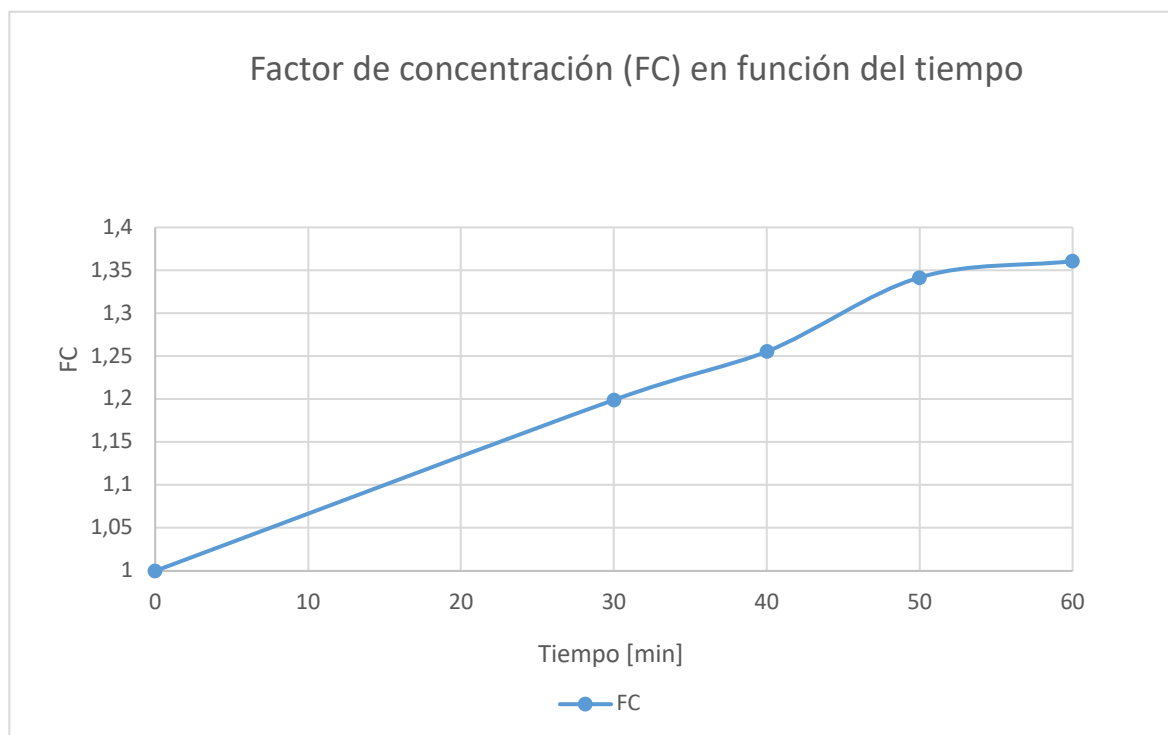


Ilustración 24. Factores de concentración de H<sub>2</sub>T del EDBM con muestra sintética (Fuente: Propia).

Gracias a la *ilustración 24*, se puede observar que el factor de concentración aumenta de manera constante hasta el minuto 50 hasta un valor de 1,35. A partir de ese instante de tiempo, el FC aumenta con más lentitud, ya que la concentración de la sal ya es bastante pequeña y le cuesta más aumentar la concentración del ácido.

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
<b>Muestra sintética</b>	56,3	1,1

Tabla 10. Rendimiento farádico y consumo energético de la muestra sintética en EDBM (Fuente: Propia).

Con la *tabla 10* se puede observar que el rendimiento farádico y el consumo energético se mantienen constante y si se compara con los experimentos de ED, tiene un consumo energético superior en comparación de todos los experimentos a excepción de las fases iniciales de los experimentos con concentraciones de 70 g/L. Si se compara con el rendimiento, tiene un mayor valor en comparación con el resultado máximo obtenido en los experimentos con membranas estándares (42,3 %) y en las fases iniciales de los experimentos con membranas para ácidos orgánicos (33,3 %). No obstante, en las fases posteriores de estos últimos, el coste energético se reduce hasta llegar en uno de los experimentos al valor de  $82,1 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ .

En conclusión, al tener un FC que aumenta constantemente si hay iones en la corriente de la sal y se obtiene un rendimiento y  $E_c$  constante durante todo el tiempo, nos indica que este experimento funcionaría de manera estable si se aplicara en un modo de operación de proceso en continuo.

### 5.2.2 Estudio de la producción de ácido tartárico a partir de una muestra real de lías, conteniendo principalmente bitartrato de potasio

Antes de hacer el experimento de EDBM, se hizo la caracterización de la muestra real de las lías. Para ello se analizaron las concentraciones iónicas mediante Cl (*tabla 11*), el DQO (*tabla 12*), el pH y la conductividad (*tabla 13*) y las concentraciones mediante ICP (*tabla 14*), tanto para la muestra sin tratar, como para las mismas muestras tratada con carbón activo.

Concentración [ppm]		
<b>Cationes</b>	Na <sup>+</sup>	340,19 ± 32,39
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	560,05 ± 60,15

	K <sup>+</sup>	2778,83 ± 348,67
	Mg <sup>2+</sup>	238,14 ± 40,55
	Ca <sup>2+</sup>	301,08 ± 36,62
<b>Aniones</b>	Cl <sup>-</sup>	1001,40 ± 161,69
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,35 ± 2,88
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	959,13 ± 104,72
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	309,77 ± 36,93
	T <sup>2-</sup>	3242,35 ± 764,09

Tabla 11. Concentración de iones en la muestra real tratada con carbón activo obtenidos por CI (Fuente: Propia).

En la *tabla 11* se puede observar que los iones que más abundan son el K<sup>+</sup> y el T<sup>2-</sup> y los que menos abundan son el Mg<sup>2+</sup> y el NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

<b>DQO muestra sin tratar [mg O2/L]</b>	<b>464920 ± 262886,32</b>
<b>DQO muestra tratada [mg O2/L]</b>	<b>259482,70 ± 127319,82</b>

Tabla 12. DQO de las muestras (Fuente: Propia).

En la *tabla 12* se puede ver como se reduce a la mitad el DQO al ser tratada la muestra.

	<b>Muestra sin tratar</b>	<b>Muestra tratada</b>
<b>pH</b>	3,59 ± 0,02	4,12 ± 1,04
<b>Conductividad [mS/cm]</b>	12,85 ± 0,48	9,18 ± 3,60

Tabla 13. pH y conductividad de las muestras (Fuente: Propia).

Como se puede observar en la *tabla 13*, el pH aumenta al ser tratada la muestra y se reduce la conductividad ya que una cantidad considerable de iones han sido extraídos de la disolución mediante el tratamiento con carbón activo.

		Concentraciones de las muestras reales obtenidas por ICP	
		Muestra sin tratar	Muestra tratada
[ppb] en solución	Pb	88,32	52,82
	Ce	10,82	-
	Ni	332,17	1819,99
	Cu	366,17	368,83
	Mn	3417,95	476,58
	Zn	-	1676,42
	Hg	43,92	-
	Na	460498	143650
	Ag	103,43	-
	Au	32,31	-
[ppm] en solución	Fe	8,32	-
	Ca	395,67	88,69
	K	3799,27	965,62
	P	577,34	146,61
	Mg	328,81	64,42
	Zn	7,00	-

Tabla 14. Concentraciones obtenidas por ICP de la muestra sin tratar y tratada con carbón activo (Fuente: Propia).



Por último, la tabla 14 indica las concentraciones obtenidas por ICP de una muestra sin tratar y otra tratada. Como se puede observar, las concentraciones de los iones son inferiores en el caso de la muestra tratada porque se eliminado los iones de la disolución debido al carbón activo.

Al finalizar el experimento de EDBM tratando la muestra real de las lías, se obtuvieron los siguientes resultados con respecto a la evolución de los iones de tartrato y potasio:

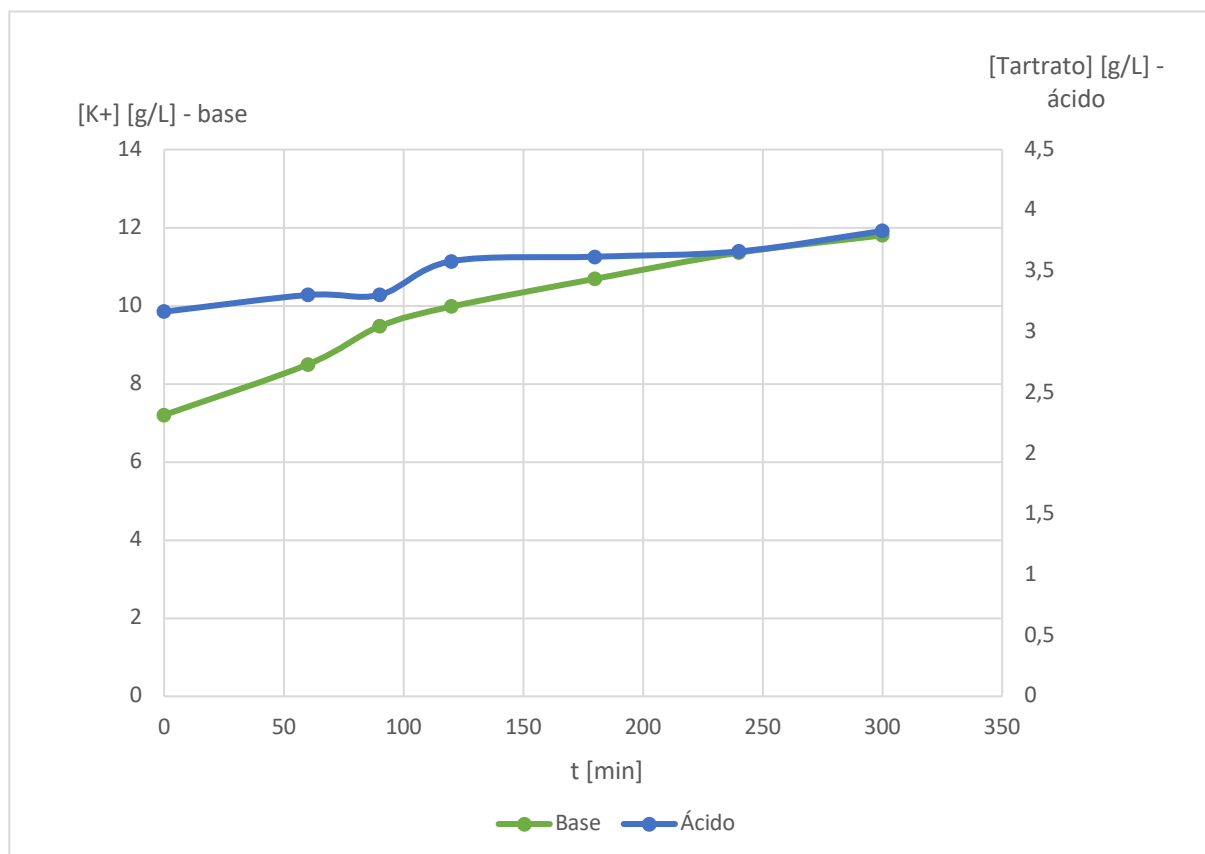


Ilustración 25. Evolución de los iones de tartrato y potasio en la muestra real con EDBM (Fuente: Propia).

En la *ilustración 25* se puede observar que la transferencia de iones de  $K^+$  y  $T^{2-}$  de la corriente de la sal al de la base y al concentrado respectivamente. Por eso, la concentración de  $K^+$  en el compartimento de la base aumenta de 7,2 a 11,8 g/L y, en el ácido, la concentración de  $T^{2-}$  se eleva de 3,2 a 3,8 g/L.

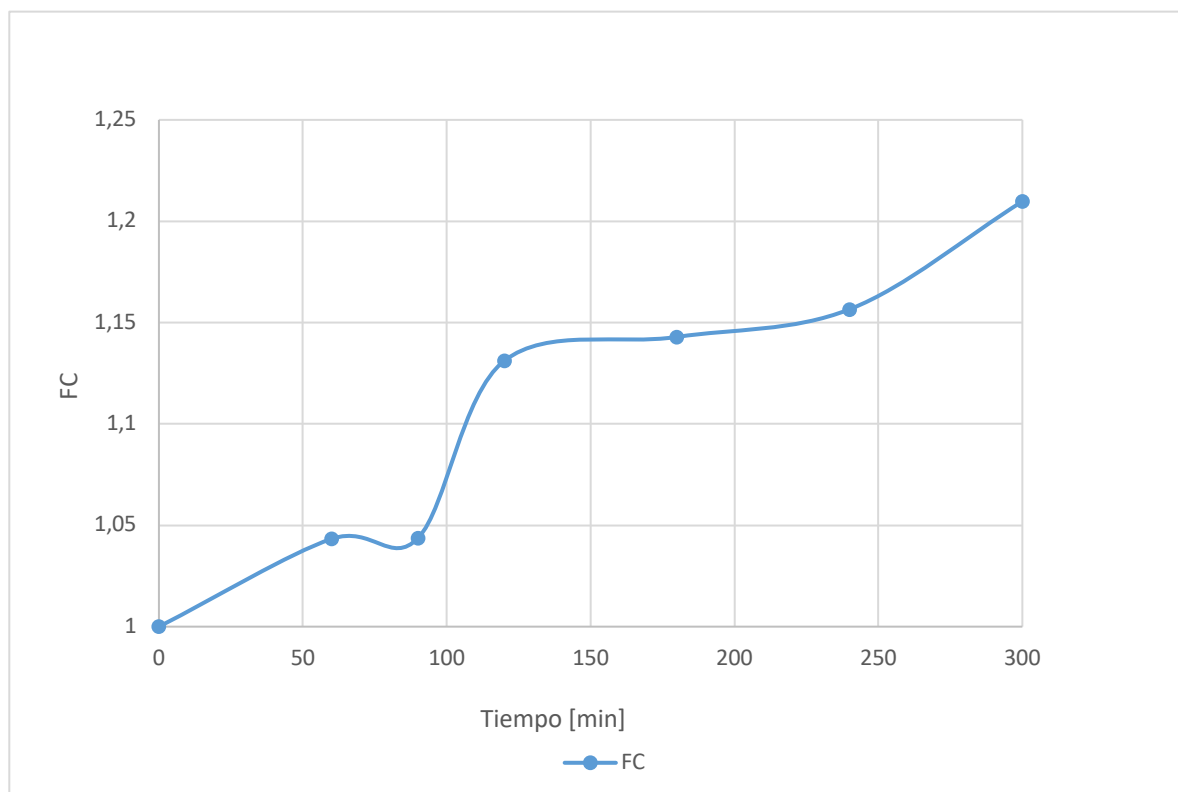


Ilustración 26. Factores de concentración en la muestra real con EDBM (Fuente: Propia).

Al observar los resultados de la *ilustración 26*, se puede resaltar que, aunque los valores tienden al alza, el valor en el instante de 90 minutos apenas hay diferencia respecto el anterior, también observable en la *ilustración 25* al verse un cambio pronunciado en la tendencia de los valores de concentraciones. Esto es debido a que, como el intervalo de datos es más pequeño en comparación con los de otros experimentos, tiene un menor margen de error y cualquier error en la dilución y análisis de la muestra puede afectar de manera notable en la concentración y, consecuentemente, en los cálculos posteriores.

	$\eta$ (%)	$E_c \left[ \frac{kWh}{kg \text{ producto}} \right]$
<b>Muestra sintética</b>	4,9	12,2

Tabla 15. Rendimiento farádico y consumo energético de la muestra sintética en EDBM (Fuente: Propia).

Si se observan, en la *tabla 15*, los resultados obtenidos en el experimento de EDBM con muestra real, hay un rendimiento farádico muy bajo (4,9 %) y un consumo energético bastante elevado ( $12,2 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ ). Esto es debido a que hay más iones que toman parte en el experimento y son transferidos a través de las membranas.

Al analizarse todas las corrientes en respecto a estos otros iones ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) se ha observado que, en el electrodo, la concentración de todos los iones se mantiene constante y en la sal se reducen. En cambio, en la corriente de la base aumenta la concentración de los cationes y en el ácido los que aumentan son los aniones. Esto es coherente ya que, dependiendo de la carga del ion, se transfiere por la membrana de carga contraria hacia los compartimentos de la base y/o el ácido. Además, se obtuvo una concentración de KOH mucho más elevada que el  $\text{H}_2\text{T}$ , pero, como el aspecto que interesa es el  $\text{H}_2\text{T}$ , los cálculos de rendimiento y de consumo se hacen con respecto a este último y es esa la razón que dan unos valores tan bajos en el rendimiento y un elevado consumo energético.

Al compararse estos resultados con los de los experimentos de ED y con EDBM al utilizarse la muestra sintética se puede observar que el rendimiento farádico del proceso de EDBM con muestra real es inferior incluso para los experimentos de ED con membranas estándares y 70 g/L. Esto es debido a que la muestra utilizada de  $\text{H}_2\text{T}$  en los experimentos de ED su concentración era mucho mayor (70 g/L) y era una muestra sintética sin ningún otro ion que se transfiriera por la membrana.

### 5.2.3 Discusión de resultados obtenidos mediante EDBM

En resumen, se obtienen un aumento bastante considerable de concentración del KOH, la reducción de iones en la corriente de la sal para lograr una corriente libre de iones y un pequeño aumento de concentración de  $\text{H}_2\text{T}$ . No obstante, tiene elevados tiempos de duración del experimento de EDBM con la muestra real, se obtiene un incremento de FC de  $\text{H}_2\text{T}$  bastante pequeño y, con un  $E_c$  bastante elevado para un rendimiento muy bajo.

Por último, la cantidad de KOH y  $\text{H}_2\text{T}$  producida en los compartimentos de base y ácido, respectivamente, son los siguientes:

$$[\text{KOH}] = 6,6 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{KOH}$$

$$[\text{H}_2\text{T}] = 0,67 \frac{\text{g}}{\text{L}} \text{H}_2\text{T}$$

Por lo tanto, se recupera un 20,98 % de  $\text{H}_2\text{T}$  y un 63,87 % de KOH de la muestra real con EDBM.

Salgado et al. obtuvieron 0,84 kg de H<sub>2</sub>T en disolución al solubilizar con agua caliente el CaT (34 % de H<sub>2</sub>T obtenido que es posible recuperar mediante cristalización y sistemas de membrana); por lo tanto, el proceso de precipitación con sales de calcio permite una mayor recuperación del H<sub>2</sub>T (Salgado et al. 2010).

Rivas et al. obtienen 77,5 g/L en el centrifugado en forma de H<sub>2</sub>T y 71,72 g/L en la redisolución en forma de ácido después de haber disuelto la sal de tartrato de calcio. Con este proceso, logran recuperar el 92,4% de H<sub>2</sub>T, un valor muy diferente al 20,98 % en este proyecto. Por lo tanto, sería más conveniente el procedimiento de Rivas para la obtención del H<sub>2</sub>T que con EDBM (Rivas et al. 2006).

## 6 Análisis del impacto ambiental

En este apartado se analiza el impacto ambiental generado por el proyecto en cuestión. Los residuos generados en los experimentos y en los análisis de las muestras, así como también el consumo energético del proceso de ED y EDBM y su influencia en el medio. Todos ellos deben ser gestionados para reducir el impacto ambiental.

### 6.1 Descripción del medio de trabajo

El proyecto se ha realizado durante casi 5 meses en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la EEBE. Debido a las características del módulo de trabajo (dimensiones, nulas emisiones de gases, poca contaminación acústica y térmica), no generan ningún impacto sustancial en los niveles de calidad del medio ambiente. Por lo tanto, la gestión de residuos ha sido correcta, ya que se han depositado cada disolución al contenedor correspondiente para su recogida y gestión mediante una empresa externa.

### 6.2 Valoración de los impactos sobre el medio

Se pueden identificar diferentes tipos de impactos:

1. Repercusiones sociales y económicas del proyecto.
2. Uso de los recursos y tratamiento de los residuos generados.
3. Emisión de contaminantes.

#### 6.2.1 Repercusiones sociales y económicas del proyecto

Este proyecto pretende reducir la contaminación de compuestos orgánicos y no orgánicos de aguas residuales de la industria vinícola para reutilizar el agua obtenida o devolverla al medio ambiente. Además, también se busca el recuperar y reutilizar parte de estos residuos para valorizarlos. Por lo tanto, el impacto resultante será beneficioso socialmente y para el medio ambiente.

## 6.2.2 Uso de los recursos y tratamiento de los residuos generados

El uso de envases de plásticos, puntas para las pipetas, preparaciones incorrectas de reactivos, errores experimentales en las diluciones y residuos generados, ocasionan un impacto ambiental negativo en la compra de nuevos envases para las disoluciones y muestras y nuevas puntas para el desarrollo del proyecto. Por lo tanto, se realizará una buena gestión al reutilizarse los recipientes de plástico y los que no son posibles una reutilización, introduciéndolos en el contenedor correspondiente. Para cada disolución se ha depositar en el contenedor correspondiente para su recogida y gestión mediante una empresa externa.

## 6.2.3 Emisión de contaminantes

El módulo requiere de energía eléctrica para su funcionamiento, la ED consume  $1,1 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  aproximadamente, la EDBM con muestra sintética, consume unos  $1,3 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  y con muestra real unos  $15,7 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ . Como la emisión en la producción de energía eléctrica en la península es de  $649 \frac{g \text{ CO}_2}{kWh}$  producido (Ministerio de Industria 2016), entonces, el CO<sub>2</sub> emitido en el ambiente es de 713,9 g CO<sub>2</sub>, 843,7 g CO<sub>2</sub> y 10189,3 g CO<sub>2</sub>, respectivamente. Si se tiene en cuenta que en España se han emitido en 2017 unos 74,8 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> (Sergio Fernández 2018), se puede comentar que las emisiones producidas en este proyecto son ínfimas.

## 6.3 Buenas prácticas de laboratorio

En el transcurso de este proyecto se procederá a hacer una gestión de los residuos mediante un procedimiento para que el conjunto de recursos utilizados sea tratado correctamente. Además, los recursos generados se gestionarán en el proceso de desechado para minimizar el impacto. En la *tabla 16* se indica que residuos se han producido, dónde se generan y cómo se gestionan.

<b>Residuo generado</b>	<b>Proceso donde se genera</b>	<b>Vía de gestión</b>
Soluciones KHT	Módulo de ED/EDBM	Contenedor de soluciones acuosas inorgánicas ácidas
Soluciones ácidas H <sub>2</sub> T	Módulo de ED/EDBM	Contenedor de soluciones acuosas inorgánicas ácidas
Soluciones básicas KOH	Módulo de ED/EDBM	Contenedor de soluciones acuosas inorgánicas básicas
Filtros	Filtración de muestras para Cl	Contenedor de sólidos absorbentes contaminados
Vidrio	Preparación de muestras mediante material de laboratorio	Contenedor verde de recogida selectiva de vidrio
Envases de plástico	Recogida de muestras	Contenedor de sólidos absorbentes contaminados
Papel	Elaboración del proyecto	Contenedor azul de recogida selectiva

Tabla 16. Clasificación de los residuos generados (Fuente: Propia).





## 7 Análisis Económica

Al calcular los gastos al realizarse este proyecto, se han diversificado en diferentes categorías: Costes materiales y costes del personal.

### 7.1 Costes materiales

Inicialmente, se calculan los costes de reactivos a partir del precio unitario de cada uno y la cantidad utilizada (véase *tabla 17*).

Reactivos				
Concepto	Cantidad utilizada	Unidad	Precio unidad [€/un]	Precio total [€]
Ácido tartárico	0,8475	kg	25,59	21,69 €
Hidróxido de sodio 12,5 M	0,5	kg	3,56	1,78 €
Bitartrato de potasio 10 g/L	0,02	kg	41,05	0,82 €
Hidróxido de potasio 0,05 M	0,0028055	kg	48,2	0,14 €
Bicarbonato sódico	0,01072	kg	14,94	0,16 €
Carbonato sódico	0,08586	kg	19,89	1,71 €
Ácido metasulfónico	0,351	L	107,2	37,63 €
Agua mLQ	30	L	1	30,00 €
			<b>Subtotal</b>	<b>93,92 €</b>

Tabla 17. Costes de los reactivos utilizados (Fuente: Propia).

A continuación, se calculan los costes de los materiales de un solo uso (véase *tabla 18*).

<b>Material de un solo uso</b>			
<b>Concepto</b>	Cantidad	Precio unidad [€/un]	Precio total [€]
Guantes	200	0,07	14,00 €
Jeringuillas	29	0,14	4,06 €
Filtros 0,20 µm	50	0,68	34,00 €
Pipeta Pasteur	20	0,02	0,40 €
Puntas de micropipeta	35	0,05	1,75 €
Bolsas de PE	13	0,2	2,60 €
<b>Subtotal</b>			<b>56,81 €</b>

Tabla 18. Costes asociados a materiales de un solo uso (Fuente: Propia).

En la *tabla 19* se muestran los costes de los materiales de más de un uso.

<b>Material de más de un uso</b>			
<b>Concepto</b>	Cantidad	Precio unidad [€/un]	Precio total [€]
Membrana aniónica estándar	3	20	60,00 €
Membrana catiónica estándar	4	20	80,00 €
Membrana aniónica selectiva	4	17,6	70,40 €
Membranas bipolares	3	87,15	261,45 €
Espaciadores	11	14	154,00 €
Filtros planta ED	8	6,5	52,00 €
Tubos de ensayo	22	0,18936	4,17 €
Botes de 1 L	27	1,3425	36,25 €
Botes de 50 mL	400	0,68	272,00 €
Botes de 25 mL	69	0,9814	67,72 €
<b>Subtotal</b>			<b>1.057,98 €</b>

Tabla 19. Costes debidos a materiales de más de un uso (Fuente: propia).

Además, se realiza el cálculo para determinar el coste energético del módulo. Para el ED se consume  $1,1 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  aproximadamente, para el EDBM con muestra sintética, consume unos  $1,3 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  y para con muestra real unos  $15,7 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ . Como la cantidad de producto generado es de 20 g aproximadamente, el coste del mismo es tan bajo que no se tendrá en cuenta en los cálculos globales.

Finalmente, se incorpora en este apartado la amortización de los equipos utilizados (véase *tabla 20*). Para realizar estos cálculos se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Amortización [€]} = \frac{\text{Coste equipo [€]}}{\text{Vida útil del equipo [años]}} * \text{Tiempo de uso [años]}$$

Ecuación 11. Amortización de equipos.

Amortizaciones				
Concepto	Coste unitario [€]	Vida útil estimada [años]	Tiempo de uso [años]	Amortización [€]
<i>MÓDULO DE ED</i>				
Celda de ED	1.950,00 €	10	0,25	48,75 €
Sistema de bombeo	6,91 €	5	0,25	0,35 €
Tanques externos	860,00 €	20	0,25	10,75 €
Software, sensores, indicadores, filtros, ...	16.280,00 €	5	0,25	814,00 €
<i>EQUIPOS</i>				
Cromatógrafo	15.000,00 €	10	0,25	375,00 €
Balanza electrónica	870,00 €	5	0,2	34,80 €
Agitador magnético	150,96 €	5	0,1	3,02 €
Equipo de DQO	1.438,65 €	10	0,05	7,19 €
Subtotal				1.293,86 €
Total				2.502,57 €

Tabla 20. Costes relacionados a las amortizaciones de los equipos utilizados (Fuente: Propia).

## 7.2 Costes de personal

En este apartado, se consideran los costes relaciones con el personal encargado de la realización del proyecto. Además, se tienen en cuenta las horas de dedicación de las personas que han dado un soporte activo, así como la dirección y asesoramiento en la elaboración de los experimentos y en esta memoria. De manera resumida, en la *tabla 21*, se muestra un resumen de los costes relacionados con el personal que han formado parte de este proyecto.

<b>Coste del personal</b>			
<b>Concepto</b>	<b>Tiempo [h]</b>	<b>Coste unitario [€/un]</b>	<b>Coste total [€]</b>
Lectura bibliográfica	60	12,5	750 €
Planificación	10	12,5	125 €
Experimentación	100	12,5	1.250 €
Análisis de muestras	50	12,5	625 €
Elaboración de la memoria	150	12,5	1.875 €
Dirección del proyecto	110	50	5.500 €
		<b>Total</b>	<b>10.125 €</b>

Tabla 21. Costes relacionados con los recursos humanos (Fuente: Propia).

## 7.3 Coste total

En conclusión, al sumarse los costes materiales y los costes del personal, en la *tabla 22*, se presenta el importe total de los gastos en la realización de este proyecto.

<b>Coste total</b>	
<b>Concepto</b>	<b>Coste total [€]</b>
<b>Costes por material</b>	2.502,57 €
<b>Costes de personal</b>	10125
<b>Total</b>	<b>12.627,57 €</b>

Tabla 22. Costes totales (Fuente: Propia).

## 8 Planificación

A continuación, se visualiza un diagrama de Gantt (véase *ilustración 27*) donde se exponen las actividades realizadas del proyecto durante las 25 semanas de la realización del mismo. Inicialmente, se realiza la búsqueda bibliográfica la cual tiene una larga duración con el fin de planificar los experimentos y preparar la memoria. En la fase de planificación de los experimentos se adquieren los conocimientos necesarios para realizar correctamente la metodología experimental. Gracias a estos conocimientos, ya es posible el comienzo de la realización de los experimentos, el análisis de las muestras obtenidas y la discusión de los resultados mediante el tratamiento de datos. Por último, las últimas semanas se dedican a la elaboración de la memoria y a su revisión.

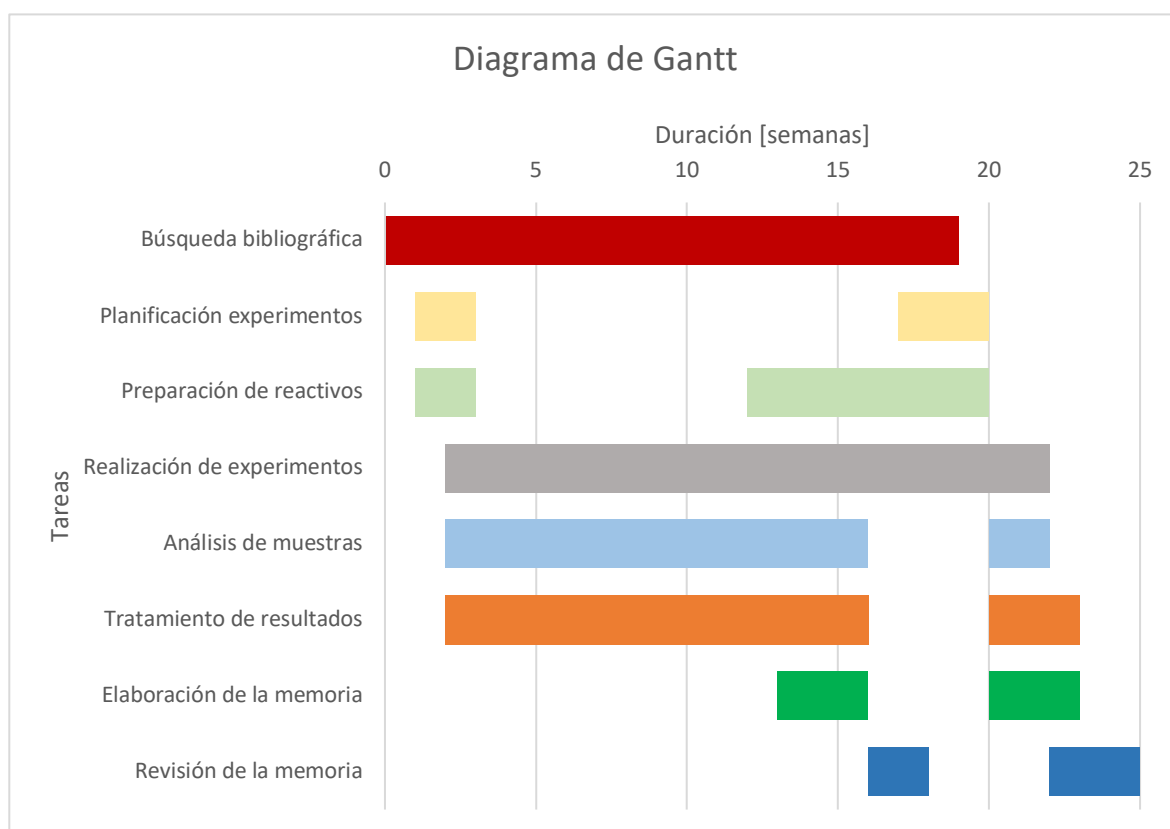


Ilustración 27. Diagrama de Gantt de las actividades del proyecto (Fuente: Propia).



## 9 Conclusiones

Al finalizarse este proyecto, se puede concluir que las técnicas de ED y EDBM son factibles para la eliminación de residuos en las lías del vino en disolución acuosa y revalorizar estos residuos al aumentar su concentración de H<sub>2</sub>T en el caso de ED u obtener H<sub>2</sub>T y KOH con EDBM.

Respecto a la ED, se puede concluir que las condiciones de trabajo óptimas serían con 45 g/L de H<sub>2</sub>T y membranas PC-Cell aniónicas selectivas para ácidos orgánicos ya que se obtiene un FC más elevado (1,9) en menos tiempo de operación y una mayor eficacia (82,1 %) con un coste energético más bajo ( $0,4 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ ) respecto a concentraciones de 70 g/L y membranas PC-Cell aniónicas estándares.

Si algo se tiene que comentar sobre el EDBM es que, si el objetivo es la extracción de las sales de una corriente de agua para cumplir la normativa de tratamiento de aguas residuales, entonces es una muy buena técnica, ya que es capaz de eliminar las impurezas iónicas de esta agua. No obstante, si el objetivo primordial es la obtención de únicamente H<sub>2</sub>T con una mayor concentración, sería más recomendable utilizar un proceso de ED, porque obtendría una mayor recuperación de H<sub>2</sub>T de la concentración que se tenía inicialmente (ED: 84,8 % con respecto EDBM: 20,98 %) con una mayor eficacia (ED: 82,14 % con respecto EDBM: 4,9 %) y menor consumo energético (ED:  $0,4 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$  con respecto EDBM:  $12,2 \frac{kWh}{kg \text{ producto}}$ ). Además de que no se tendría que invertir en equipamiento, coste y tiempo en separar los diferentes ácidos y bases que se formarían en el caso de EDBM al tratar con muestras reales que tienen diferentes sales y iones en la disolución. Para acabar, si se quiere obtener diferentes ácidos y bases para valorizar todas estas sales, entonces sería recomendable el EDBM.

Se necesitaría investigar en futuros proyectos, con residuos reales de H<sub>2</sub>T obtenidos en la industria de la vinicultura con el fin de conocer la rentabilidad de llevar el proceso de ED a escala industrial. También, en el caso de EDBM, se deberían intentar estudiar técnicas para separar el conjunto de ácidos y bases que se forman en las corrientes correspondientes, debido a las diferentes sales obtenidas a través de los residuos de las lías, para que sean eficientes y económicas el proceso de separación de las mismas y se puedan valorizar estos residuos.





## 10 Bibliografía

- AURAND, J., 2017. LOS DATOS SOBRE LA COYUNTURA VITIVINÍCOLA MUNDIAL. ,
- BODEGAS COMENGE, 2015. ¿Qué son las lías y para qué sirven? – Comenge. [en línea]. [Consulta: 11 junio 2018]. Disponible en: <https://www.comenge.com/blog/enologia/que-son-las-lias-del-vino.html>.
- CAMPIONE, A., GURRERI, L., CIOFALO, M., MICALE, G., TAMBURINI, A. y CIPOLLINA, A., 2018. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications. *Desalination*. 2018. pp. 121-160. ISSN 00119164.
- CARBUROS METALICOS, 2018. *plasma de acoplamiento inductivo (ICP)*. 2018. S.l.: s.n.
- CHEN, X., THORNTON, S.F. y PAO, W., 2018. Mathematical model of coupled dual chemical osmosis based on mixture-coupling theory. *International Journal of Engineering Science*, vol. 129, pp. 145-155. ISSN 00207225. DOI 10.1016/j.ijengsci.2018.04.010.
- CORNELL, S., BIO, B.K. y GORDON, M., 2015. Kirby Research Group at Cornell : Microfluidics and Nanofluidics : Kirby Research Group at Cornell : Microfluidics and Nanofluidics : , pp. 1-10.
- ELISEEVA, T. V, KRISILOVA, E. V., VASILEVSKY, V.P. y NOVITSKY, E.G., 2012. Electrodialysis of solutions of tartaric acid and its salts. *Petroleum Chemistry*, vol. 52, no. 8, pp. 609-613. ISSN 0965-5441. DOI 10.1134/S0965544112080075.
- FRASER, S., 2017. 8.9D: Ionic migration - Chemistry LibreTexts. [en línea]. [Consulta: 12 junio 2018]. Disponible en: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/General\\_Chemistry/Book%3A\\_Chem1\\_\(Lower\)/08%3A\\_Solution\\_Chemistry/8.9%3A\\_Ions\\_and\\_Electrolytes/8.9D%3A\\_Ionic\\_migration](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/08%3A_Solution_Chemistry/8.9%3A_Ions_and_Electrolytes/8.9D%3A_Ionic_migration).
- FRIQUI, S., OUMEDDOUR, R. y LACOUR, S., 2017. Highly selective extraction of metal ions from dilute solutions by hybrid electro dialysis technology. *Separation and Purification Technology*, vol. 174, pp. 264-274. ISSN 18733794. DOI 10.1016/j.seppur.2016.10.028.
- HAN, L., GALIER, S. y BALMANN, H., 2017. A phenomenological model to evaluate the performances of electro dialysis for the desalination of saline water containing organic solutes. *Desalination*, vol. 422, pp. 17-24. ISSN 00119164. DOI 10.1016/j.desal.2017.08.008.
- HANNA INSTRUMENTS, 2018. Medidores DQO (Agua Residual) - HANNA Instruments, Fabricante de instrumentos de medida y análisis. [en línea]. [Consulta: 5 junio 2018]. Disponible en: <http://www.hannainst.es/catalogo-por-aplicaciones/aguas/agua-residual/medidores-dqo>.

- KIRSCHNER, M., 2005. Tall oil situation. *Forest Chemicals Review*, vol. 115, no. 5-6, pp. 5-6. ISSN 15200191. DOI 10.1002/14356007.a26.
- KONTOGIANNOPOULOS, K.N., PATSIOS, S.I. y KARABELAS, A.J., 2016. Tartaric acid recovery from winery lees using cation exchange resin: Optimization by Response Surface Methodology. *Separation and Purification Technology*, vol. 165, pp. 32-41. ISSN 18733794. DOI 10.1016/j.seppur.2016.03.040.
- KONTOGIANNOPOULOS, K.N., PATSIOS, S.I., MITROULI, S.T. y KARABELAS, A.J., 2017. Tartaric acid and polyphenols recovery from winery waste lees using membrane separation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 12, pp. 2934-2943. ISSN 10974660. DOI 10.1002/jctb.5313.
- LABORATORIOS INTEMAN S.A., 2010. Kenbipedia - ¿Qué es la DQO y la DBO? [en línea]. [Consulta: 24 junio 2018]. Disponible en: [http://www.kenbi.eu/kenbipedia\\_3.php](http://www.kenbi.eu/kenbipedia_3.php).
- LEE, H. y MOON, S., 1998. Principles of Electrodialysis. *Trends in Food Science and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 107-113.
- MINISTERIO DE INDUSTRIA, E. y T., 2016. Factores de emisión de CO<sub>2</sub> y coeficientes de paso a energía primaria de diferentes fuentes de energía final consumidas en el sector de edificios en España. *Documento Reconocido del Reglamento de Instalaciones Térmicas en los Edificios (RITE)*, pp. 16, 17, 18. ISSN 1098-6596. DOI 10.1017/CBO9781107415324.004.
- NGUYEN, B., 2015. Cromatografía de Intercambio iónico. [en línea]. [Consulta: 5 junio 2018]. Disponible en: <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/2015/08/15/cromatografia-de-intercambio-ionico/>.
- PCA GMBH, 2016. Technical data sheet PCA Membranes. *PCA GmbH* [en línea]. [Consulta: 12 junio 2018]. Disponible en: <https://www.pca-gmbh.com/publi/PCAMembranes.pdf>.
- PHILIBERT, J., 2005. One and a half century of diffusion: Fick, Einstein, before and beyond. *Diffusion Fundamentals*, vol. 4, pp. 1-19. ISSN 00029165. DOI 10.1093/ajcn/29.2.205.
- RIVAS, B., TORRADO, A., MOLDES, A.B. y DOMÍNGUEZ, J.M., 2006. Tartaric acid recovery from distilled lees and use of the residual solid as an economic nutrient for *Lactobacillus*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 54, no. 20, pp. 7904-7911. ISSN 00218561. DOI 10.1021/jf061617o.
- SALGADO, J.M., RODRÍGUEZ, N., CORTÉS, S. y DOMÍNGUEZ, J.M., 2010. Improving downstream processes to recover tartaric acid, tartrate and nutrients from vinasses and formulation of inexpensive fermentative broths for xylitol production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 90, no. 13, pp. 2168-2177. ISSN 00225142. DOI 10.1002/jsfa.4065.

- SERGIO FERNÁNDEZ, 2018. Generación eléctrica en España 2017. Bajan las renovables, suben las emisiones | DiarioRenovables | Energías renovables. Eólica, solar, fotovoltaica, baterías, movilidad sostenible. *Diario renovables* [en línea]. [Consulta: 10 junio 2018]. Disponible en: <https://www.diariorenovables.com/2018/01/generacion-electrica-espana-2017-bajan.html>.
- STRATHMANN, H., 2010. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*, vol. 264, no. 3, pp. 268-288. ISSN 00119164. DOI 10.1016/j.desal.2010.04.069.
- SUN, X., LU, H. y WANG, J., 2017. Recovery of citric acid from fermented liquid by bipolar membrane electrodialysis. *Journal of Cleaner Production*, vol. 143, pp. 250-256. ISSN 09596526. DOI 10.1016/j.jclepro.2016.12.118.
- VARGAS, C., 2018. Químicas: Definición de pKa. ,
- VERSARI, A., CASTELLARI, M., SPINABELLI, U. y GALASSI, S., 2001. Recovery of tartaric acid from industrial enological wastes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 76, no. 5, pp. 485-488. ISSN 02682575. DOI 10.1002/jctb.412.
- VIVANCO, 2016. ¿CÓMO ES EL PROCESO DE ELABORACIÓN DEL VINO TINTO? [en línea]. [Consulta: 8 junio 2018]. Disponible en: <http://www.campusdelvino.com/blog/item/79-proceso-elaboracion-vino>.
- XU, T., 2005. *Ion exchange membranes: State of their development and perspective*. 2005. S.l.: s.n. ISBN 03767388.
- ZWIJNENBERG, H., ABDU, S., MESSALEM, R., SCHIEK, T., BAUER, B., MELIN, T., BORNEMAN, Z. y WESSLING, M., 2012. New ED - Advanced Bipolar Membrane Processes for Remediation of Highly Saline Wastewater Streams. *2nd Nano4water Workshop*. S.l.: s.n.,



## 11 Anexo A

### A1. Manual de usuario

#### A1.1. Instrucciones de montaje

Para la preparación de la celda de membranas para el proceso de electrodiálisis se seguirán los siguientes pasos:

1. Realizar el diseño esquemático de la colocación de las membranas ya sea en ED o EDBM para la facilitación en el seguimiento al realizarse la parte experimental.
2. Separar los dos electrodos.
3. El cátodo se apoya cara arriba en una bandeja o similar porque será necesario introducir agua. Mientras tanto, el ánodo se retira hasta que se haya hecho el diseño completo del ED mediante la colocación de las membranas y los espaciadores.
4. Colocación de las membranas y espaciadores siguiendo el orden del esquema.
5. Para el montaje de la celda de ED se utilizan 2 membranas catiónicas finales, 2 membranas catiónicas estándares, 3 membranas aniónicas estándares o selectivas para ácidos orgánicos, 2 espaciadores para los electrodos (espaciadores end) y 6 espaciadores estándares.

Para el montaje de la celda de membranas para EDBM se utilizan 2 membranas catiónicas finales, 2 espaciadores para los electrodos, 2 membranas catiónicas estándares, 3 membranas aniónicas selectivas para ácidos orgánicos, 3 membranas bipolares y 9 espaciadores estándares.

6. Durante la colocación de las membranas, debido a que estas se deben mantenerse siempre sumergidas (según especificaciones del fabricante), será necesario humidificarlas con agua destilada.
7. La colocación de los espaciadores es crucial para que cada corriente circule por su circuito, diferenciándose la corriente del diluido, del concentrado o ácido, de la base o de la limpieza de los electrodos.
8. Al finalizar la colocación de los espaciadores y las membranas,
9. se colocará el ánodo y se sujetará mediante tornillos con sus.
10. Apretar con el dinamómetro los tornillos en forma de cruz en las siguientes presiones consecutivamente:

$$P = 2 N * m ; P = 4 N * m ; P = 6 N * m$$

11. La tapa superior se fija con los tornillos.
12. En la bandeja, colocar el conjunto del ED de una manera que facilite la instalación de los circuitos hidráulicos del mismo (ánodo delante, cátodo atrás).
13. Conectar los tubos del circuito para cada una de las corrientes a tratar (*tabla 24*).

			<i>ED</i>	<i>EDBM</i>
Amarillo	I	E	Electrodo	Electrodo
Verde	II	S	Diluido	Sal
Azul	III	B	No aplica	Base
Rojo	IV	A	Concentrado	Ácido

Tabla 23. Compartimentos de la planta (Fuente: Propia).