



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERIA

# **DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA PROTOTIPO PARA RECUPERAR AROMAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ENOLÓGICA**

**MARIANNA CELESTE DELGADO GÓMEZ**

Tesis para optar al grado de  
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:  
**EDUARDO E. AGOSIN T.**

Santiago de Chile, Noviembre, 2013

© 2013, Marianna Delgado



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE  
ESCUELA DE INGENIERIA

# **DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA PROTOTIPO PARA RECUPERAR AROMAS DURANTE LA FERMENTACIÓN ENOLÓGICA**

**MARIANNA CELESTE DELGADO GÓMEZ**

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

**EDUARDO E. AGOSIN T.**

**JOSÉ R. PEREZ C.**

**EDMUNDO BORDEU S.**

**LUCIANO CHIANG S.**

Para completar las exigencias del grado de  
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Noviembre, 2013

## DEDICATORIA

*A mis padres, hermanos y novio*

*por su apoyo incondicional*

## AGRADECIMIENTOS

La siguiente tesis es el resultado del apoyo de muchas personas involucradas directa o indirectamente en el desarrollo del proyecto. En primer lugar agradezco a mi profesor tutor, Eduardo Agosin, quien ha sido mi guía y apoyo durante la realización de este proyecto. Agradezco muy especialmente al Pr. Ricardo Pérez, quien me ha apoyado a lo largo de este camino enseñándome a no perder el foco y concentrarme en lo mas importante.

Estoy especialmente agradecida con Viña Santa Rita, quien en dos oportunidades nos abrió sus puertas para realizar los ensayos en sus instalaciones. En especial, Felipe Ibañez nos apoyó arduamente en actividades críticas durante esta aventura. Muchas gracias!.

A mis compañeros del Laboratorio de Biotecnología muchas gracias por hacer el camino más fácil de transitar. En especial agradezco a Rodolfo Villanueva, cuyo apoyo en la parte final de este proyecto fue clave.

Estoy muy agradecida a mi familia quien me dió el apoyo para iniciar este proyecto de vida y superación profesional en Chile. Muchas gracias a mi novio, Miguel, quien a lo largo del camino me ha mantenido con una sonrisa cuando a veces no provocaba tanto.

Gracias al Fondo de Fomento al Desarrollo Científica y Tecnológico (Fondef) Ca12i10119 por hacer posible la ejecución de este proyecto de innovación.

## ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
ÍNDICE DE TABLAS .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Pérdidas aromáticas durante la fermentación enológica .....	1
1.2. Recuperación de compuestos aromáticos en fermentación enológica .....	7
1.2.1. Condensación .....	7
1.2.2. Extracción en fase sólida.....	9
1.2.3. Extracción en fase líquida (absorción).....	10
1.3. Principales configuraciones de condensación usadas en la industria.....	11
1.3.1. Sistemas con condensación dentro del tubo (condensadores <i>in-tube</i> ) ...	12
1.3.2. Sistemas de condensación fuera del tubo.....	16
1.4. Hipótesis y objetivos generales .....	21
1.5. Estructura del documento.....	22
2. DISEÑO DE SISTEMAS DE CONDENSACIÓN .....	23
2.1. Parámetros de interés para diseño de condensadores.....	23
2.1.1. Cálculo de calor transferido por unidad de tiempo (Q).....	24
2.1.2. Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor (U) .....	27
2.1.3. Cálculo de la diferencia de temperatura media logarítmica ( $\Delta T_{ml}$ ) .....	30
2.2. Diseño de prototipos de condensación.....	32
2.2.1. Diseño Prototipo 1. Condensación simple. Escala industrial.....	35
2.2.2. Diseño Prototipo 2. Condensación en dos etapas. Prueba de concepto .....	37
2.2.3. Diseño prototipo 3. Condensación en dos etapas. Prueba piloto .....	39

2.3.	Validación coeficiente de transferencia de calor y observaciones finales: mejoras para futuros trabajos.....	43
3.	MATERIALES Y METODOS .....	47
3.1.	Fermentaciones.....	47
3.1.1.	Mosto.....	47
3.1.2.	Cepas de levadura.....	48
3.1.3.	Cubas de fermentación .....	48
3.1.4.	Protocolo fermentación .....	49
3.1.5.	Registro de densidad y producción de CO <sub>2</sub> .....	49
3.2.	Implementación de prototipos de condensación .....	49
3.3.	Muestreo de condensado .....	56
3.4.	Análisis de condensados y vinos .....	56
3.4.1.	Extracción con SPME .....	56
3.4.2.	Análisis por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (GC-MS) .....	57
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	59
4.1.	Fermentaciones.....	59
4.1.1.	Evolución de la densidad del mosto en función del tiempo.....	60
4.1.2.	Producción de CO <sub>2</sub> durante el proceso fermentativo .....	61
4.2.	Recuperación volumétrica de condensado .....	65
4.3.	Concentración de compuestos odorantes en condensados recuperados.....	71
4.3.1.	Recuperación aromática relativa .....	72
4.3.2.	Composición del condensado en distintos puntos del proceso fermentativo .....	79
5.	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	83
	BIBLIOGRAFÍA.....	85
	ANEXOS.....	93
	ANEXO A-1: PROPIEDADES FÍSICAS AGUA, ETANOL Y COMPUESTOS ODORANTES DE INTERÉS .....	94
	ANEXO A-2: DESARROLLO ECUACION DE FLUJO A PARTIR DE GAS IDEAL .....	95

ANEXO B: PROPIEDADES REFRIGERANTE .....	96
ANEXO C : COEFICIENTE DE CONDENSACIÓN LOCAL PARA DIFERENTES CONTENIDOS DE HUMEDAD EN FLUJOS DE GAS NO-CONDENSABLE (CONDENSACIÓN LAMINAR) (Dharma Rao et al., 2008) .....	98
ANEXO D-1 : FACTOR DE CORRECCIÓN PARA CÁLCULO DE DTML (Kern, 1950).....	99
ANEXO D-2: DETALLE CÁLCULO COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR (U) MEDIDO EXPERIMENTALMENTE .....	100
ANEXO E: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 1 .....	101
ANEXO F: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 2 .....	102
ANEXO G: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 3.....	104
ANEXO H: ESTIMACIÓN DE CONDENSADO .....	106
ANEXO I: REGISTRO TEMPORAL DE VARIABLES MEDIDAS DURANTE FERMENTACIONES.....	107
ANEXO J: PERFIL AROMÁTICO PROTOTIPO 1.....	111
ANEXO K: PERFIL AROMÁTICO PROTOTIPO 2 .....	115

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1-1: Algunos compuestos odorantes de relevancia presentes en el vino y sus respectivos umbrales de percepción (Swiegers et al., 2005; Tominaga et al., 2000).....	3
Tabla 1-2: Patentes de recuperación del aroma en fase gaseosa basadas en el principio de condensación. ....	8
Tabla 2-1: Resumen características de los tres prototipos diseñados. ....	33
Tabla 2-2: Parámetros fermentativos comunes para el diseño de los tres prototipos evaluados.....	34
Tabla 2-3: Resumen dimensionamiento Prototipo 1 Escala industrial .....	36
Tabla 2-4: Resumen dimensionamiento Prototipo 2 Escala laboratorio.....	38
Tabla 2-5: Resumen dimensionamiento Prototipo 3 Escala piloto (semi-industrial) ...	41
Tabla 2-6: Validación coeficiente transferencia de calor global (U) .....	44
Tabla 3-1: Análisis inicial mosto cv Sauvignon Blanc .....	47
Tabla 3-2: Resumen fermentaciones realizadas durante vendimias 2012 y 2013 .....	50
Tabla 4-1: Recuperación volumétrica de condensado en los 3 prototipos evaluados....	66
Tabla 4-2: Influencia de la temperatura fermentativa en la concentración de familias odorantes en el vino (mg) (X+SD) .....	73
Tabla 4-3: Influencia de la temperatura fermentativa en la concentración de familias odorantes en el condensado (mg) (X+SD).....	74
Tabla 4-4: Recuperación total en fermentaciones a tres temperaturas del prototipo 3 ..	77
Tabla 4-5: Recuperación de compuestos odorantes cuya pérdida durante el proceso fermentativo se encuentra descrito en la literatura (expresado en porcentaje del total de producción).....	78
Tabla 4-6: Resumen del perfil aromático realizado a muestras de condensado en distintos puntos de la fermentación. Condensador 0°C .....	80
Tabla 4-7: Resumen del perfil aromático realizado a muestras de condensado en distintos puntos de la fermentación. Condensador -40°C .....	80

Tabla A-1: Propiedades físicas agua, etanol y compuestos odorantes de interés .....	94
Tabla B-1: Parámetros para la determinación de las propiedades fisicoquímicas del refrigerante (Mezcla propilenglicol-agua). .....	96
Tabla E-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 1.....	101
Tabla F-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 2.....	102
Tabla F-2: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador -40°C prototipo 2. ....	103
Tabla G-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 3.....	104
Tabla G-2: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador -40°C prototipo 3 .....	105
Tabla H-1: Estimación de condensado a partir de concentración de equilibrio en fase gaseosa. Flujo de CO <sub>2</sub> promedio: 0,3 LCO <sub>2</sub> /Lmosto h.....	106
Tabla I-1: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura. Fermentación 12°C.....	107
Tabla I- 2: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura. Fermentación 18°C.....	109
Tabla I-3: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura. Fermentación 25°C.....	110
Tabla J-1: Recuperación de compuestos odorantes evaluados en prototipo 1 .....	114
Tabla K-1 Perfil aromático muestras obtenidas en condensador 0°C. Resultados expresados en porcentaje del total de la muestra. ....	115
Tabla K-2: Perfil aromático muestras obtenidas en condensador -40°C. Resultados expresados en porcentaje del total de la muestra .....	116

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1: Evolución de volátiles totales, alcoholes, acetatos y ésteres etílicos en el espacio de cabeza de reactor durante la vinificación de mosto de uva de mesa (Stashenko et al., 1992). La síntesis de los alcoholes aumenta hasta el tercer día y luego se mantiene estable. La formación de acetatos llega a un máximo en el tercer día y luego decae casi a cero. La formación de esterres etílicos permanece constante a lo largo de toda la fermentación.....	5
Figura 1-2: Representación microaletas en forma helicoidal (a) y microaletas en forma “herringbone” (b). El coeficiente de transferencia de calor es de 2 a 4 veces más alto en tubos con ranuras “herringbone” que en tubos con ranuras helicoidales (Cavallini et al., 2003).....	15
Figura 1-3: Representación esquemática de un condensador de tubo y carcasa horizontal (Hewitt, 1994) .....	16
Figura 1-4: Ejemplo de tubos con geometrías mejoradas: (a) tubo integral-fin , (b) tubo Wolverine Turbo-C, (c) tubo Wieland GEWA-SC, (d) tubo Tred-D (Browne and Bansal, 1999).....	18
Figura 1-5: Representación condensador de tubo y carcasa con baffles segmentados. El flujo de gas presenta un recorrido de tipo zigzag, mientras que el líquido condensado se acumula en la parte inferior de la carcasa por debajo de los tubos con refrigerante (Hewitt, 1994) .....	19
Figura 1-6: Sección transversal de condensador de tubo y carcasa con baffle tipo ROD. El mejor desempeño en cuanto a transferencia de calor se obtiene con el baffle tipo ROD, seguido de cerca por el baffle tipo H (Yongqing et al., 2011). El baffle tipo H tiene la ventaja de generar un flujo mezclado mucho más eficiente que el baffle segmentado .....	19

Figura 2- 1: Diagrama de flujo para prototipo industrial (a) y para prototipo a escala laboratorio y semi-industrial (b).....	33
Figura 2-2: Representación prototipo 1. Sistema de condensación simple fuera de los tubos. ....	35
Figura 2-3: Prototipo 3. Plano vista lateral con dimensiones condensador 0°C .....	42
Figura 2-4: Prototipo 3. Representación 3D condensador 0°C. Se observan entrada-salida de refrigerante (superior) y entrada-salida gas fermentativo (izquierda) .....	42
Figura 2-5: Prototipo 3. Representación del interior de sistema de condensación a -40°C. Gas pasa por dentro de los tubos y condensa en recipientes cónicos. Sistema cuenta con capacidad para enfriar el flujo de hasta 3 fermentaciones de 600L. ....	43
Figura 3-1: P&ID prototipo 1 (3-1a). Vista frontal prototipo 1 (3-1b). Se muestra el indicador de flujo (F1-1), condensador (C-1), tanque de fermentación (T-1) y tanque de recolección de muestra (T-2) .....	52
Figura 3-2: P&ID prototipo 2 (3-2a). Vista prototipo 2 después de implementación (3-2b y 3-2c). Se observa el tanque fermentativo (T-1) con los condensadores en serie a 0°C (C-1) y a -40°C (C-2). El enfriamiento del condensador a 0°C se realizó con baño termoregulado (T-3). Mientras que el enfriamiento del condensador a -40°C se realizó con baño termoregulado (T-2).....	53
Figura 3-3: P&ID prototipo 3. Se observan los tres tanques fermentativos (T-1, T-2 y T-3) con sus respectivos condensadores a 0°C (C-1, C-2 y C-3). Se observa condensador a -40°C (C-4). El enfriamiento de los condensadores a 0°C se realizó en base a dos baños termoregulados (T-4 y T-5). El enfriamiento para condensador a -40°C independiente basado en probetas de inmersión IP-60 (Polyscience, USA) .....	54
Figura 3-4: Condensador -40°C con sistema de enfriamiento independiente IP-60 (Polyscience, USA) (3-4a) y cuba de 600L con condensador 0°C (3-4b) ..	55

Figura 3-5: Sistema de enfriamiento por inmersión. Se observa controlador y probeta de inmersión. Dicha probeta de sumerge en líquido y puede enfriar el mismo hasta $-60^{\circ}\text{C}$ (Polyscience, USA).....	55
Figura 4-1: Seguimiento de la densidad en fermentaciones realizadas a escala industrial y escala laboratorio (4-1a) y fermentaciones realizadas a escala piloto (4-1b).....	61
Figura 4-2: Producción de $\text{CO}_2$ instantáneo en fermentaciones llevadas a cabo en ensayo piloto a $25^{\circ}\text{C}$ , $18^{\circ}\text{C}$ y $12^{\circ}\text{C}$ . Se muestran dos réplicas en cada caso. ....	63
Figura 4-3: Producción de $\text{CO}_2$ instantáneo en fermentaciones llevadas a cabo en ensayo laboratorio a $25^{\circ}\text{C}$ . Se muestran dos réplicas.....	64
Figura 4-4: Cambios en la tasa de producción de $\text{CO}_2$ , producción de cetil hexanoato, acumulación de etil hexanoato en la fase líquida y pérdida del mismo compuesto durante fermentaciones a $20^{\circ}\text{C}$ (Mouret et al., 2012).....	67
Figura 4-5: Volumen de condensado en fracciones recuperadas en fermentaciones a escala laboratorio a $25^{\circ}\text{C}$ .....	68
Figura 4-6: Volumen de condensado en fracciones recuperadas en fermentaciones a escala piloto a $12^{\circ}\text{C}$ (a), $18^{\circ}\text{C}$ (b) y $25^{\circ}\text{C}$ (c).....	69

## RESUMEN

El vino es un producto chileno distintivo cuya calidad está determinada por la presencia de cientos de moléculas odorantes, producidas mayoritariamente durante la fermentación alcohólica. Hasta un 40% de los compuestos odorantes se pierden durante la fermentación por arrastre ocasionado por el dióxido de carbono. Algunas de las medidas que se toman industrialmente para minimizar las pérdidas aromáticas -por ejemplo la fermentación a bajas temperaturas- tienen efectos negativos en el proceso productivo (aumento en 20% el tiempo de fermentación promedio y en 30% los gastos energético). Este estudio tiene como objetivo diseñar e implementar un dispositivo capaz de recuperar los aromas que son liberados naturalmente durante la fermentación por el arrastre con CO<sub>2</sub>. Para ello se realizó un diseño racional de un sistema de recuperación basado en condensación. Se diseñaron 3 prototipos y se implementaron en fermentaciones a diversas escalas (desde escala laboratorio hasta escala industrial). El primer prototipo se basó en condensación en una etapa (0°C), mientras que los dos últimos se basaron en condensación en dos etapas (0 y -40°C). La recuperación aromática mostró que la mayor recuperación volumétrica y aromática se obtiene en los prototipos basados en dos etapas de condensación. En la segunda etapa de condensación se recuperan hasta el 90% de los compuestos perdidos en la corriente gaseosa. El prototipo 1 (condensación simple) tuvo una muy baja recuperación másica (menor al 1%) mientras que la recuperación de ésteres en el prototipo 3 (condensación en dos etapas) fue de 12% en fermentaciones a baja temperatura y de 51% en fermentaciones realizadas a mayor temperatura. Este estudio demostró que es posible recuperar significativamente compuestos liberados durante el proceso fermentativo con un sistema no-invasivo e inocuo como lo es la condensación. La recuperación aromática permitirá al enólogo la generación de vinos con mayor calidad y los consumidores se verán favorecidos al encontrar una variedad más amplia de vinos.

Palabras claves: recuperación aromas, fermentación enológica, condensación, compuestos odorantes

## ABSTRACT

Wine is a distinctive Chilean product whose quality is determined by the presence of hundreds of odorant molecules, mostly produced during wine fermentation. Release of carbon dioxide during fermentation can lead to aroma losses from wine must, resulting in degradation of the wine quality. Nowadays, wine industry is aware of aroma losses due to CO<sub>2</sub> release, thus wine fermentation are driven at low temperatures (8°C - 15°C). This practice leads to several threats to the winery such as an increased risk of problematic fermentations, a significant increase of fermentation time and energy expenditure. In fact, prolonged fermentation times can reduce the effective capacity in wineries more than 30%. This study aims to design and implement a device capable of recovering the aromas that are released naturally during fermentation by CO<sub>2</sub> stripping. This was achieved by rational design of a system based on condensation. Three prototypes were designed and implemented in fermentations at various scales (from laboratory scale to industrial scale). The first prototype was based on condensation in one phase (0 °C), while the other prototypes were based on condensation in two stages (0 and -40 ° C). Aromatic recovery showed that the highest volumetric and aromatic recovery is obtained in prototypes in two stages of condensation. Prototype 1 had a very low recovery (less than 1%), while recovery of acetate and esters in the prototype 3 was 12% in low-temperature fermentation and 51% in fermentations performed at higher temperatures. The increment in the recovery was explained by the incorporation of the second condensation stage, where up to 90% of the compounds lost in the gas stream were recovered. This study showed that it is possible to recover significantly amounts of compounds released during the fermentation process with a non-invasive and safe system. Aromatic recovery will allow the production of aromatically differentiated wines with higher quality.

Keywords: aroma recovery, wine fermentation, condensation, odor compounds

## **1. INTRODUCCIÓN**

El vino es un producto cuya calidad está directamente relacionada con los compuestos odorantes presentes en el producto final (Ferreira et al., 2008; Villamor and Ross, 2013). El aroma en el vino está altamente influenciado por el proceso fermentativo, en el cual los compuestos odorantes son sintetizados y revelados por la levadura (Swiegers et al., 2005). Estudios recientes han demostrado que hasta un 40% de los compuestos volátiles se pierden durante la fermentación por arrastre ocasionado por el dióxido de carbono generado ( $1.5 \text{ g/L}_{\text{mosto h}}$ ) (Morakul et al., 2012).

La industria enológica está consciente de las pérdidas aromáticas que ocurren durante la fermentación. Sin embargo, alguna de las medidas tomadas para evitarlas tienen efectos negativos en el proceso productivo. Por ejemplo, algunos productores de vino minimizan el arrastre de estos compuestos fermentando a bajas temperaturas - entre  $8-15 \text{ }^\circ\text{C}$  - (Reynolds et al., 2001), lo cual aumenta el tiempo de fermentación promedio hasta en un 20% y los gastos energéticos en un 30%. De ahí que propusimos la necesidad de implementar un sistema que sea capaz de recuperar los compuestos aromáticos liberados que se pierden durante el proceso fermentativo debido al arrastre con  $\text{CO}_2$ , sin comprometer el desarrollo del proceso fermentativo. Los procesos propuestos hasta la fecha se han enfocado en recuperar la totalidad de los aromas liberados en la corriente gaseosa durante la fermentación enológica, para luego reincorporarlos completamente al vino (Cremashi, 1951; Lagarde, 1952; Mirande, 1988; Poinard and Poinard, 1980). Sin embargo, los resultados de esta práctica no han tenido éxito a nivel comercial. Esta tesis tiene como principal objetivo diseñar un sistema de recuperación basado en condensación de aromas que permita aislar las fracciones de condensado valiosas para el incremento de la calidad del producto final.

### **1.1. Pérdidas aromáticas durante la fermentación enológica**

El vino es un producto chileno emblemático y uno de los más reconocidos a nivel mundial. De acuerdo a cifras del SAG ([www.sag.gob.cl](http://www.sag.gob.cl)), el año 2012 las exportaciones

totales de vino alcanzan US\$ 1.790 millones y 749 millones de litros, siendo el octavo productor y el quinto exportador mundial, con 150 países de destino y 1.500 millones de consumidores.

El aroma del vino es uno de los factores intrínsecos que más influyen su calidad y su aceptación por parte de los consumidores (King et al., 2010). El vino es un producto complejo en términos aromáticos. Los compuestos volátiles están definidos por más de 800 moléculas en muy bajas concentraciones (Ferreira et al., 2008), de éstas solo un 8-10% tienen capacidad odorante y conforman el aroma del vino. Los aromas del vino provienen de la uva (aromas varietales), son producidos durante la fermentación por las levaduras (aromas fermentativos) (Swiegers et al., 2006) o se desarrollan durante la crianza. Las moléculas odorantes corresponden a alcoholes, ésteres, aldehídos, cetonas, ácidos, terpenos, fenoles y compuestos azufrados en diversas concentraciones (Ferreira et al., 2008; Swiegers and Pretorius, 2005; Swiegers et al., 2006) (Tabla 1). No todos estos compuestos contribuyen a mejorar la calidad aromática del vino. Sin embargo, algunos compuestos de origen varietal como lo son los compuestos tiolados contribuyen positivamente, si se encuentran en concentraciones adecuadas. Por ejemplo, ciertos compuestos tiolados como el 3-mercaptohexanol (3MH), 4-metil-4-mercapto-2-pentanona (4MMP) y el acetato de 3-mercaptohexanol (Ac3MH), proveen de notas tropicales y frutales (pomelo, maracuyá, entre otros) muy apreciadas por los consumidores de vinos blancos (Coetzee and du Toit, 2012; Swiegers et al., 2006).

Diversos factores afectan las proporciones y características de los compuestos aromáticos del producto final. Las prácticas vitícolas (clima, suelo, agua, prácticas de crecimiento de la uva) (Jackson and Lombard, 1993) y enológicas (fermentación y procesos post-fermentativos) (de Revel et al., 1999) tienen una gran relevancia en el resultado y proporción final de los compuestos aromáticos en el vino.

Tabla 1-1: Algunos compuestos odorantes de relevancia presentes en el vino y sus respectivos umbrales de percepción (Swiegers et al., 2005; Tominaga et al., 2000).

Compuesto	Concentración en el vino (mg/L)	umbral de percepción (mg/L)	Descriptor aromático
Acetato de etilo	22,5-63,5	7,50 <sup>a</sup>	Solvente, frutal
Acetato de isoamilo	0,1-3,4	0,03 <sup>a</sup>	Banana, pera
Acetato de fenil etilo	0-18,5	0,25 <sup>a</sup>	Floral, rosa
Acetato de isobutilo	0,01-1,6	1,60 <sup>d</sup>	Banana, frutal
Acetato de hexilo	0-4,8	0,70 <sup>b</sup>	Caramelo
Butanoato de etilo	0,01-1,8	0,02 <sup>a</sup>	Floral, frutal
Hexanoato de etilo	0,03-3,4	0,05 <sup>a</sup>	Manzana verde
Octanoato de etilo	0,05-3,8	0,02 <sup>a</sup>	Jabón
Decanoato de etilo	0-2,1	0,20 <sup>e</sup>	Floral, jabón
Propanol	9,0-68	500,00 <sup>b</sup>	Picante
Butanol	0,5-8,5	150 <sup>a</sup>	Fusel
Isobutanol	9,0-174	40 <sup>a</sup>	Fusel
2-metil butanol	7-113	1,2	Vino tostado, frutal
Alcohol isoamilico	6,0-490	30 <sup>a</sup>	Esmalte uña
Hexanol	0,3-12,0	4 <sup>b</sup>	Verde, herbáceo
2-feniletanol	4,0-197	10 <sup>a</sup>	Floral, rosa
Diacetilo	<5	0,2 <sup>b</sup> / 2,8 <sup>c</sup>	Mantequilla
4MMP	0-400 ng/L	0,8 ng/L <sup>e</sup>	Parchita, orine gato Verde, cítrico,
3MH	0-19000 ng/L	60 ng/L <sup>e</sup>	Tropical
A3MH	0-2500 ng/L	4 ng/L <sup>e</sup>	Fruta de la pasión

<sup>a</sup>10% etanol <sup>b</sup>vino <sup>c</sup>vino tinto <sup>d</sup>cerveza <sup>e</sup>vino modelo <sup>f</sup>agua

El proceso fermentativo resulta de particular interés ya que durante la fermentación muchos de estos compuestos se producen, se liberan a la fase gaseosa y se pierden (Simpson and Miller, 1984; Stashenko et al., 1992). La fermentación alcohólica consiste en un proceso en el cual las azúcares presentes en el mosto (mayoritariamente glucosa y fructosa) se convierten principalmente en alcohol etílico y dióxido de carbono. El

proceso de fermentación se lleva a cabo por levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae* (Boulton et al., 2002). Durante este proceso, el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) generado (50L CO<sub>2</sub>/ L<sub>mosto</sub>) arrastra una cantidad importante de aromas desde el mosto en fermentación, lo que en principio significa una pérdida de calidad aromática del vino.

Diversos estudios se han enfocado en cuantificar la pérdida aromática durante el proceso fermentativo. Los compuestos que mayoritariamente se encuentran en el espacio de cabeza del mosto son alcoholes, acetatos y ésteres etílicos (Ferreira et al., 1996; Miller et al., 1987; Simpson and Miller, 1984; Stashenko et al., 1992). Simpson y Miller (1984) – el primer trabajo reportado en literatura sobre este tema - cuantificaron la síntesis (producción) y pérdida de diez compuestos volátiles durante la fermentación. Más específicamente, el acetato de isoamilo, acetato de etilo, y octanoato - , decanoato - y hexanoato- de etilo se produjeron y perdieron en cantidades significativas durante la fermentación. Mas tarde, Miller et al. (1987) determinaron que el 25% de los ésteres de acetato y los ésteres etílicos de ácidos grasos son arrastrados por el dióxido de carbono generado durante la fermentación. La pérdida de alcoholes superiores es más baja ( $\leq$  1%) que la de los ésteres, probablemente debido a la alta afinidad de los alcoholes por el agua.

Posteriormente, Staschenko et al. (1992) siguieron la concentración de diversos compuestos volátiles durante la fermentación vínica usando un instrumento de extracción acoplado a un GC-MS. Los resultados mostraron que la pérdida de volátiles ocurre mayoritariamente al tercer día de la fermentación y, después de este periodo, decrece hasta el final del proceso. A modo de ejemplo, la muestra analizada del espacio de cabeza fermentativa contenía: 47% alcoholes, 37% acetatos y 13% esterres etílicos. Entre los compuestos mayoritarios se encuentra el 1-pentanol (33,4%) y su acetato (33,2%). El estudio mostró que los ésteres etílicos de cadena larga (e.g hexanoico, octanoico y decanoico) se pierden en mayor proporción que los de cadena corta (etil acetato y etil propionato).

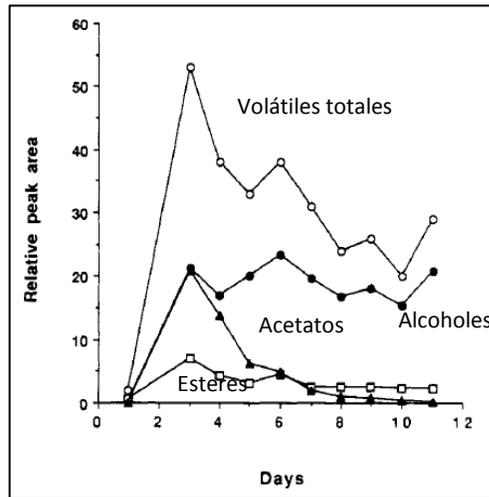


Figura 1-1: Evolución de volátiles totales, alcoholes, acetatos y ésteres etílicos en el espacio de cabeza de reactor durante la vinificación de mosto de uva de mesa (Stashenko et al., 1992). La síntesis de los alcoholes aumenta hasta el tercer día y luego se mantiene estable. La formación de acetatos llega a un máximo en el tercer día y luego decae casi a cero. La formación de ésteres etílicos permanece constante a lo largo de toda la fermentación.

Ferreira et al. (1996) evaluaron si efectivamente el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) fermentativo arrastra en cantidades significativas los compuestos volátiles sintetizados durante la fermentación. Para llevar a cabo el estudio se generaron diversas soluciones modelo de vino que simulaban distintas etapas de la fermentación. Posteriormente, estas soluciones fueron expuestas a diferentes temperaturas y flujos de  $\text{CO}_2$ . Los resultados mostraron que, en condiciones normales de fermentación, los ésteres etílicos de ácidos grasos y algunos acetatos de alcoholes son arrastrados mayoritariamente, lo que concuerda con lo encontrado por Stashenko et al. (1992). El decanoato de etilo fue el compuesto con mayor pérdida total. El estudio encontró que los alcoholes se pierden en menor medida que los ésteres, probablemente debido a la alta solubilidad de los alcoholes en el agua. Ferreira et al. (1996) estimaron que hasta un 80% de compuestos volátiles podían ser arrastrados por el dióxido de carbono. Sin embargo, el flujo de  $\text{CO}_2$  utilizado para la simulación del proceso de fermentación fue 36 veces mayor al flujo de

una fermentación normal (1 L / L • h, a 20°C). Por esta razón, las pérdidas de aroma resultantes de este estudio están probablemente sobreestimadas.

Lara (2006), mediante un balance de masas de los aromas de la fermentación vínica en *Vitis vinífera* cv. Sauvignon Blanc en una vinificación comercial determinó pérdidas de un 37% para el 3-mercaptohexanol (3-MH) y de un 38% para la 4-metil-mercapto-pentanona (4MMP), las cuales podrían estar asociadas a la corriente gaseosa de CO<sub>2</sub>, pero que no pudieron ser medidas con precisión debido a problemas con la técnica de cuantificación. Estos estudios demuestran que una parte considerable de los compuestos aromáticos liberados durante la fermentación vínica se pierden debido al arrastre ocasionado por el CO<sub>2</sub>. Por otra parte, Lara (2006) determinó la evolución de los principales acetatos y esteres, encontrando que la concentración en la corriente de CO<sub>2</sub> aumentaban al inicio de la fermentación y a partir de densidades de 1055g/L (40% de avance de la fermentación) se estabilizaban.

Más recientemente, Morakul et al. (2012) determinaron que 56% del hexanoato de etilo y 34% del acetato de isoamilo eran arrastrados por el CO<sub>2</sub> cuando las condiciones simulaban una fermentación de vino tinto (28-35°C). Incluso a una temperatura moderada de 20 °C, típica de las fermentaciones de vino blanco, 40% del hexanoato de etilo y 21% del acetato de isoamilo fueron arrastrados por el CO<sub>2</sub>.

Dado que en la literatura se ha reportado reiteradamente que el proceso fermentativo tiene una influencia clara en la pérdida de compuestos volátiles y odorantes de interés para la calidad final del vino (Morakul et al., 2012), es necesario evaluar las estrategias más usadas en la industria para minimizar estas pérdidas. En la sección siguiente discutimos diversos estudios enfocados en la recuperación de compuestos del aroma durante el proceso fermentativo.

## **1.2. Recuperación de compuestos aromáticos en fermentación enológica**

La industria vitivinícola está consciente de las pérdidas significativas de aroma que pueden ocurrir por arrastre de CO<sub>2</sub>. De ahí que las fermentaciones para la elaboración de vinos blancos se lleven a cabo a temperaturas muy bajas (entre 8°C - 15°C) (Muller et al., 1993; Reynolds et al., 2001). En efecto, al disminuir la temperatura fermentativa disminuye la presión de vapor en el espacio de cabeza de la mayoría de los compuestos aromáticos y por lo tanto se reduce la pérdida de compuestos odorantes de interés.

La aplicación de bajas temperaturas fermentativas resulta, sin embargo, en varias amenazas para la bodega como el mayor riesgo de fermentaciones problemáticas, un significativo incremento del tiempo de fermentación y un importante aumento del gasto en energía. De hecho, la prolongación del tiempo de fermentación puede mermar en cerca de un 30% la capacidad productiva efectiva de la bodega. En esta sección, se menciona algunas de las alternativas tecnológicas que se han evaluado en los últimos 40 años para llevar a cabo la recuperación aromática durante la fermentación enológica. Entre éstas, es necesario mencionar condensación, extracción en fase sólida y extracción en fase líquida.

### **1.2.1. Condensación**

Diversos estudios y patentes sugieren que el principio de condensación puede usarse para recuperar compuestos aromáticos de la corriente gaseosa generada en la fermentación (Cremashi, 1951; Lagarde, 1952; Mirande, 1988; Poinard and Poinard, 1980).

Tabla 1-2: Patentes de recuperación del aroma en fase gaseosa basadas en el principio de condensación.

<b>Patente N°</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Temperatura operación (°C)</b>	<b>Referencia</b>
USA2536994	Etapa de compresión + condensación	n.d	(Cremashi, 1951)
FR1016749	Condensación usando intercambiador de calor. Recuperación de alcoholes	0	(Lagarde, 1952)
FR2307037	Condensación de fase gaseosa fermentativa. Reintroducción total. Aumento en alcoholes	n.d	(Poinsard and Poinsard, 1976)
GB1566877	Condensación simple. Alta recuperación de alcoholes. Reintroducción total.	-50	(Poinsard and Poinsard, 1980)
US4265920	Destilación al vacío + condensación	-40	(Thijssen, 1981)
FR8710375	Condensación en dos etapas (C1 y C2)	C1: -5 to -15 C2: -15 to -50	(Modot et al., 1987)
FR2617184	Condensación en dos etapas (C1 y C2)	C1: 10 to -5 C2: -5 to -20	(Mirande, 1988)
DE10018096	Condensación en tres etapas (C1, C2 y C3)	C1: 0 C2: -20 C3: -30	(Bach, 2002)

De hecho, el primer estudio de recuperación de compuestos volátiles de la fermentación se basó en condensación (Cremashi, 1951). Cremashi (1951) propuso recuperar una parte relevante de los gases formados durante la fermentación en continuo utilizando una etapa de compresión seguida de una etapa de condensación. Esta patente propone que todo el producto recuperado se reintegre nuevamente al tanque fermentativo. Hasta la fecha no hay ninguna información relacionada con la aplicación comercial de esta

invención. Esto puede deberse al hecho de que la propuesta establecía introducir todo el producto recuperado al tanque fermentativo, lo que podría generar que algunas sustancias no deseadas (también recuperadas en la condensación) acabaran en el producto final disminuyendo su calidad. Mas adelante, Poinard (1980) propuso el diseño un dispositivo con dos objetivos: recuperación de los compuestos condensables del gas fermentativo y compresión del dióxido de carbono previamente purificado de la etapa anterior. Al igual que la primera patente se proponía el refluo inmediato al proceso fermentativo de los gases condensados. Posteriormente, Thijssen (1981) propuso concentrar bebidas alcohólicas destilando al vacío bebidas y luego recuperando un condensado concentrado. Mirande (1988) propuso adaptar condensadores convencionales en dos etapas a distintas alturas de la cuba fermentativa para diversificar las fracciones recuperadas, el objetivo de esta invención era poder fermentar a altas temperaturas (ej. Termovinificación) y recuperar la totalidad del condensado recuperado. A lo largo de los años la recuperación del aroma en base a condensación ha evolucionado, pasando de procesos con una sola etapa de condensación a procesos con condensación en hasta 3 etapas (Tabla 1-2).

### **1.2.2. Extracción en fase sólida**

La extracción en fase sólida de compuestos aromáticos requiere del uso de lechos sólidos en donde los compuestos aromáticos pueden ser adsorbidos, para posteriormente ser desorbidos con una matriz líquida. Los lechos sólidos más utilizados son los filtros de carbón activado. La patente de Venter (1974) propone pasar el gas fermentativo a través de filtros de carbón activado, para posteriormente desorber los compuestos aromáticos en un pequeño volumen de líquido (e.g vino, cerveza o etanol). Posteriormente, este volumen de líquido enriquecido con aromas podría usarse para mejorar los atributos sensoriales de un volumen mayor de vino o cerveza, siempre que se use una dosis adecuada (no descrita en esta patente).

Los sistemas de filtración con carbón han sido reportados en la literatura en diversos estudios (Muller et al., 1993; Todd et al., 1990). A diferencia de lo propuesto en la patente de Venter (1974), Todd et al. (2000) propusieron que la corriente gaseosa pasara inicialmente por una etapa de remoción de agua y posteriormente por la etapa de adsorción con carbón activado. Finalmente, cuando el carbón activado se saturara, los compuestos serían desorbidos usando vapor seco y no un líquido. Por otra parte, Muller et al. (1993) optimizó el proceso de recuperación conectando campanas de captura a los filtros de carbón con el fin del mantener el sabor y aroma deseado. En este estudio, se evaluó sensorialmente el vino reconstituido (con aromas recuperados añadidos) respecto de un vino control (sin aromas añadidos). Los resultados mostraron un incremento en la intensidad aromática en el vino reconstituido, concluyendo que era posible mejorar la calidad de un vino, reincorporando fracciones de los volátiles recuperados. Sin embargo, el uso de sistemas de carbón activado introduce un paso de desorción que es difícil de reproducir a escala industrial.

### **1.2.3. Extracción en fase líquida (absorción)**

La recuperación de aromas usando el proceso de absorción -extracción de un compuesto gaseoso en un líquido solvente- fue propuesta en el año 1970 (Yamada et al., 1970). Esta patente propone recuperar aromas aplicando dos etapas de absorción, cada etapa con líquidos de absorción diferentes. Los líquidos de absorción propuestos para la primera etapa son: agua, alcohol etílico, o glicerina. Mientras que los líquidos de absorción para la segunda etapa son: acetato de palmitato, estearato de fenilo, acetato de etilo o alcohol. En esta patente no se discute sobre la forma o metodología para reintroducir el condensado al producto ni tampoco se muestran resultados sensoriales del proceso.

Más recientemente, Yanniotis et al. (2007) evaluaron la recuperación aromática mediante tres pasos sucesivos: (1) evaporación de una matriz aromática, (2) paso de los gases evaporados a través de una solución higroscópica (para absorber parcialmente el agua) y (3) condensación como etapa final. Los resultados mostraron que una cantidad significativa de metanol, etanol y ésteres fueron absorbidos en la solución higroscópica.

La técnica de absorción para la recuperación de aromas tiene como desventaja la posible saturación del líquido de absorción (Yanniotis et al., 2007). Adicionalmente, los líquidos de absorción requieren de un manejo especial. Otros problemas asociados con esta técnica de recuperación son la contaminación del producto y la degradación de moléculas aromáticas durante el proceso (Karlsson and Trägård, 1997). La recuperación aromática usando líquidos de absorción difícilmente podría aplicarse en la industria vinícola dado que esto iría en contra de lo establecido por la ley (solo pueden agregarse al vino aromas naturales sin aditivos).

La mayoría de las patentes revisadas proponen la reintroducción completa del producto recuperado al proceso fermentativo, lo cual podría ser perjudicial en términos de calidad aromática. El escaso conocimiento o la existencia de protocolos incompletos para la correcta reintroducción del producto recuperado al vino podría ser una de las razones por las cuales no se ha observado éxito a escala industrial en las técnicas revisadas.

En definitiva, uno de los procesos más simples y reproducibles a nivel industrial para la recuperación aromática es la condensación. Merece la pena revisar los últimos avances en los sistemas de condensación disponibles en la industria con el fin de adaptar soluciones usadas en otras industrias que puedan ser de utilidad para optimizar el proceso de condensación enológico. Un sistema de condensación optimizado, sumado al conocimiento preciso de aquellas etapas del proceso fermentativo en las cuales se generan los aromas más relevantes para la calidad aromática del vino, podría representar una solución viable para las pérdidas aromáticas que consistentemente ocurren en la industria enológica. En la sección siguiente revisaremos de manera general los principales tipos de condensadores y los últimos avances en superficies de condensación mejorada.

### **1.3.Principales configuraciones de condensación usadas en la industria**

La condensación es un proceso de intercambio de calor convectivo en el cual ocurre un cambio de fase en un fluido de interés. El proceso convectivo de condensación está

influenciado por el calor latente ( $h_{fg}$ ), la tensión superficial en la interfaz líquido-vapor y la diferencia de densidades entre las dos fases (Incropera and DeWitt, 1999). El proceso de condensación normalmente resulta del contacto entre el vapor y una superficie fría en equipos industriales. La energía latente de vapor se libera, el calor se transfiere a la superficie, y se forma el líquido condensado.

En la industria existen diversos sistemas de intercambio de calor para el proceso de condensación, los cuales pueden agruparse dependiendo si la transferencia de calor ocurre de manera directa o indirecta. En los condensadores de contacto directo, el gas se contacta directamente con el refrigerante, son de bajo costo y diseño sencillo; sin embargo, su uso está restringido para aplicaciones en la cuales sea factible mezclar el vapor y el refrigerante. En los condensadores de contacto indirecto (condensadores de tubo y carcasa), el gas se separa del refrigerante por medio de una interfaz sólida (e.g. acero inoxidable o cobre). En particular, el interés de esta revisión se centra en condensadores de tubo y carcasa, en los cuales ocurre el cambio de fase gaseosa a fase líquida sin que el gas esté en contacto con el líquido refrigerante.

Los condensadores de tubo y carcasa se agrupan en dos, dependiendo de si la condensación ocurre dentro o fuera de los tubos. En esta sección mostraremos las ventajas y desventajas de los dos sistemas de condensación indirecta, así como los últimos avances encontrados en el estado del arte. Finalmente se presentarán algunas de las alternativas más interesantes en el ámbito de optimización de área de intercambio para procesos de condensación.

### **1.3.1. Sistemas con condensación dentro del tubo (condensadores *in-tube*)**

Los condensadores *in-tube* son preferibles cuando el refrigerante es gas (e.g. aire), o cuando el fluido condensable se encuentra a alta presión, ya que es menos costoso mantener la alta presión del fluido dentro de los tubos que dentro de la carcasa. Los sistemas de condensación *in-tube* han sido ampliamente revisados en la literatura ya que el fenómeno de flujo bifásico que ocurre dentro de los tubos contempla un desafío en los

sistemas de intercambio de calor (Dalkilic and Wongwises, 2009). En la literatura se han descrito los efectos que tienen diversas características del condensador (e.g orientación de los tubos) en los fenómenos de transferencia de calor y transferencia de masa (Dalkilic and Wongwises, 2009; Fronk and Garimella, 2013; Lips and Meyer, 2011). A continuación, se presentan dos de las características más relevantes reportadas en la literatura: la orientación y la geometría de los tubos.

#### **a) Efecto de la orientación de los tubos**

Los tubos dentro de un condensador pueden estar en posición horizontal, vertical o en otros casos inclinados. En los tubos verticales las fuerzas gravitatorias tienen un efecto significativo en la conducción del condensado por los tubos, mientras que en los tubos horizontales las interacciones cortantes líquido/vapor son más relevantes (Fronk and Garimella, 2013). Otra diferencia relevante entre los tubos verticales y horizontales radica en los patrones de flujos observados, encontrando flujos de tipo anular en los tubos vertical y flujo mixtos (desde anular hasta estratificado) en los tubos horizontales (Hewitt, 1994).

Los experimentos llevados a cabo con tubos verticales se han realizado con fluidos orgánicos y naturales, en flujo contra-corriente (Webb and Sardesai, 1981). Mientras que en tubos horizontales, la mayoría de las experiencias se han realizado con mezclas de refrigerantes sintéticos (Afroz et al., 2008; Dobson and Chato, 1998; Wang et al., 2012).

Por lo general, los estudios realizados describen la condensación de fluidos con un solo componente. Sin embargo, el fluido objetivo en este estudio consiste en una mezcla multicomponente compuesta principalmente por un fluido no-condensable ( $\text{CO}_2$ ) y vapor de agua. En este sentido, Webb y Sardesai (1981) condujeron un ensayo de condensación en tubos verticales de una mezcla multi-componente (agua y alcohol isopropílico) en presencia de un gas no-condensable (nitrógeno). Este estudio propuso un modelo de transferencia de calor multicomponente. Dicho modelo fue validado midiendo el calor y el cambio en la composición del líquido y del gas. Este sistema

multicomponente guarda cierta semejanza con el fluido esperado del proceso fermentativo, compuesto principalmente por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor de agua y etanol. Sin embargo, en este estudio no se presentan resultados en relación a los coeficientes de transferencia de calor, lo cual es generalmente uno de los datos más valiosos de estas investigaciones.

Más recientemente, algunos estudios se han enfocado en describir sistemas de condensación con tubos inclinados (Ghajar and Tang, 2010; Ghajar, 2005; Hetsroni et al., 2003). El ángulo de inclinación de los tubos puede tener un efecto significativo en el coeficiente de transferencia de calor. Pareciera posible encontrar un ángulo de inclinación óptimo pero hasta la fecha no existe una correlación general (Lips and Meyer, 2011).

#### **b) Efecto de la geometría de los tubos**

La forma de los tubos tiene una influencia significativa en la transferencia de masa y calor en la condensación in-tube. Los tubos pueden ser completamente lisos o pueden estar mejorados con microaletas y superficies rugosas, entre otros. El uso de tubos lisos en condensadores in-tube se encuentra ampliamente reportado en la literatura (Cavallini *et al.*, 2003). Es posible encontrar modelos que describen el proceso de condensación en tubos lisos, sin embargo los mismos están definidos para ciertos patrones de flujo (e.g. flujo anular, flujo estratificado) y tienen validez en un rango determinado.

El uso de técnicas de mejoramiento de los tubos ha surgido como respuesta a la necesidad latente en la industria de optimizar y mejorar el proceso de condensación. Las mejoras de los tubos pueden agruparse en técnicas pasivas y técnicas activas. Las técnicas pasivas implican modificaciones en la superficie del tubo, como por ejemplo el uso de microaletas (microranuras) y tubos corrugados, entre otros. Las técnicas activas requieren de fuerzas externas, como por ejemplo, campos eléctricos y vibración en la superficie del tubo.

En general, los tubos mejorados con microaletas (o microranuras) pueden aumentar hasta en 85% la transferencia de masa (Nualboonrueng et al., 2003) al compararlo con tubos lisos. El aumento de la transferencia de masa se debe al aumento del área efectiva de intercambio, a la turbulencia extra que producen estas microranuras y al efecto en la tensión superficial del líquido condensado (Cavallini *et al.*, 2003). Entre las más recientes microranuras estudiadas se encuentran las ranuras helicoidales y las ranuras “herringbone” (ranuras en forma de V) (Goto et al., 2001; Islam and Miyara, 2007; Miyara et al., 2000) . El coeficiente de transferencia de calor es de 2 a 4 veces más alto en tubos con ranuras “herringbone” que en tubos con ranuras helicoidales (Miyara et al., 2003).

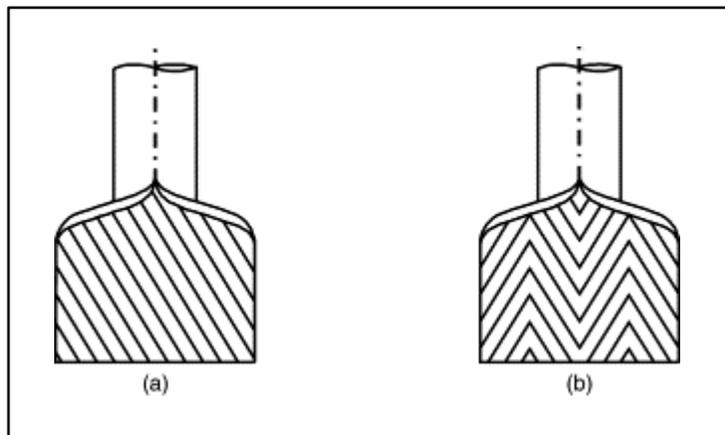


Figura 1-2: Representación microaletas en forma helicoidal (a) y microaletas en forma “herringbone” (b). El coeficiente de transferencia de calor es de 2 a 4 veces más alto en tubos con ranuras “herringbone” que en tubos con ranuras helicoidales (Cavallini et al., 2003)

Otro tipo de mejoramiento de tubos se ha basado en el uso de tubos corrugados. Estudios han demostrado que el uso de superficies corrugadas aumenta hasta 140% la transferencia de calor en comparación con superficies lisas (Cavallini et al., 2003; Zimparov, 2001). Este incremento en la transferencia de calor se debe al aumento en la turbulencia al interior del tubo. El uso de este tipo de tubos puede ayudar a disminuir el tamaño de los condensadores diseñados. Adicional al uso de tubos corrugados, se

encuentra reportado el uso de insertos dentro del tubo (e.g alambres enrollados) (Liao and Xin, 2000), sin embargo este tipo de mejoramientos no son comunes debidos a las caídas de presión que generan. De lejos, el uso de microrranuras es la técnica pasiva de mejoramiento más usada en la industria.

### 1.3.2. Sistemas de condensación fuera del tubo

La condensación fuera del tubo se lleva a cabo en equipos denominados condensadores de tubo y carcasa. Por lo general, estos condensadores cuentan con un banco de tubos por donde pasa el refrigerante, mientras que por el lado de la carcasa pasa el gas a condensar (Hewitt, 1994). El líquido condensado se acumula en el fondo de la carcasa por debajo de los tubos. La geometría típica de estos condensadores se aprecia en la Figura 1-3.

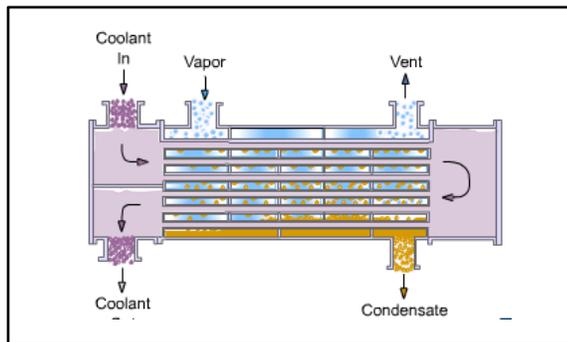


Figura 1-3: Representación esquemática de un condensador de tubo y carcasa horizontal (Hewitt, 1994)

En los sistemas de condensación fuera del tubo la transferencia de calor es contralada por los efectos combinados de la geometría superficial de los tubos, el goteo de condensado desde los tubos superiores y la velocidad de condensación del vapor (Browne and Bansal, 1999). La predicción de los coeficientes de calor se vuelve más complejo y el diseño de estos sistemas se basa en la precisión de las relaciones teóricas para la condensación del vapor (Browne and Bansal, 1999; Dalkilic and Wongwises, 2009).

Los sistemas con condensación fuera del tubo pueden clasificarse dependiendo de si cuentan o no con baffles para restringir el paso del flujo de gas. A continuación se mencionan algunos estudios para condensadores con y sin presencia de baffles.

#### **a) Condensadores sin presencia de baffles**

Estos condensadores se diseñan de manera tal que el flujo de gas se encuentre cruzado a la dirección de los tubos. Generalmente se usan para aplicaciones de baja presión, en las cuales existen flujos altos de vapor y se requieren bajas caídas de presión (Hewitt, 1994). En ocasiones, es factible colocar más de una entrada de gas para minimizar la pérdida de presión y promover una mejor distribución del gas en el condensador. Se debe asegurar que exista un adecuado sistema de ventilación en este tipo de sistemas.

La geometría de la superficie de los tubos tiene un efecto en el coeficiente de transferencia de calor, algunas geometrías mejoradas (e.g. aletas) funcionan hasta 10 veces mejor que geometrías lisas (Cheng et al., 1996). Sin embargo, la tensión superficial producto de las aletas, causa retención de líquido en los espacios entre aletas disminuyendo el área efectiva de transferencia de calor. Se han propuesto algunas geometrías de aletas particulares con mejores efectos de la tensión superficial, algunos ejemplos se muestran en la Figura 1-4.

Por otro lado, y de acuerdo con la revisión presentada por Cavalli et al. (2003), la mayoría de los diseños de condensadores contemplan el uso de correlaciones para un solo tubo. Estas correlaciones son luego extrapoladas a un banco de tubo, despreciando algunos efectos relevantes como lo son: el efecto del “vapour shear”, el goteo del condensado y algunos detalles de la geometría.

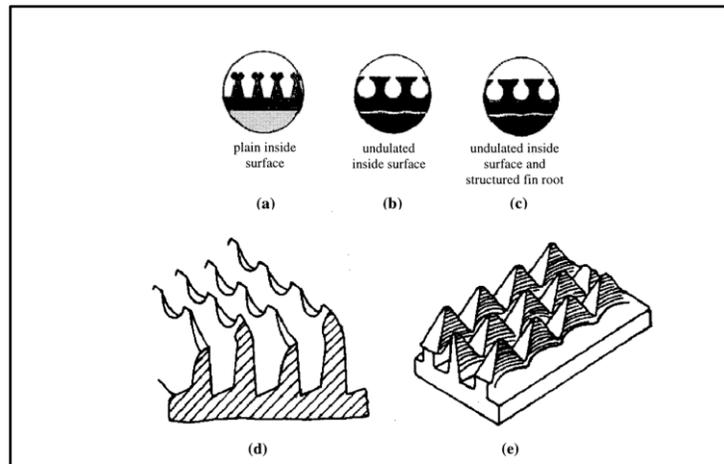


Figura 1-4: Ejemplo de tubos con geometrías mejoradas: (a) tubo integral-fin , (b) tubo Wolverine Turbo-C, (c) tubo Wieland GEWA-SC, (d) tubo Tred-D (Browne and Bansal, 1999).

#### **b) Condensadores con presencia de baffles:**

Los baffles cumplen el rol de soportar el arreglo de tubos dentro del intercambiador; además, los baffles forman pasajes para el flujo de gas que pasa por la carcasa. El tipo de baffle más común es el segmentado, el cual genera un movimiento de zigzag dentro de la carcasa (Figura 1-5); de esta manera se incrementa la transferencia de calor, pero con una alta caída de presión (Hewitt, 1994). Se han desarrollado diversos tipos de baffles que disminuyen la caída de presión, tales como: baffles deflectores, configuración “disk-and-donut”, entre otros (Bell, 2004; Soltan et al., 2004). Además de la caída de presión que generan estos baffles, existen otros problemas como por ejemplo: zonas muertas entre baffles, altas vibraciones y falla debido al flujo tipo zigzag. Para solucionar el problema de la vibración se inventó el “rod” baffle (Gentry and Okla, 1992). Posteriormente, se propuso el baffle helicoidal, el cual disminuye la caída de presión, sin embargo el coeficiente de transferencia de calor es menor al obtenido usando baffles “segmentado” (Zhang et al., 2009). Mas recientemente, un nuevo tipo de baffle en forma de H (Figura 1-6) fue propuesto por (Yongqing et al., 2011), a un mismo flujo de gas el coeficiente de transferencia de calor es mayor que el segmentado con una menor caída de presión. A algunos flujos de gas el deflector en forma H es una estructura buena para

el soporte de los tubos, induce un patrón de mezclado en el flujo y mejora en gran medida la transferencia de calor.

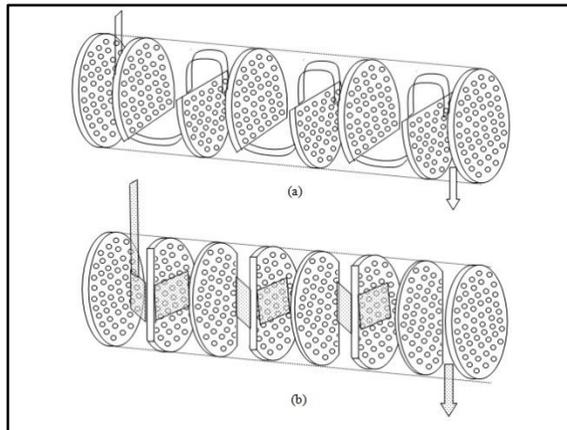


Figura 1-5: Representación condensador de tubo y carcasa con bafles segmentados. El flujo de gas presenta un recorrido de tipo zigzag, mientras que el líquido condensado se acumula en la parte inferior de la carcasa por debajo de los tubos con refrigerante (Hewitt, 1994)

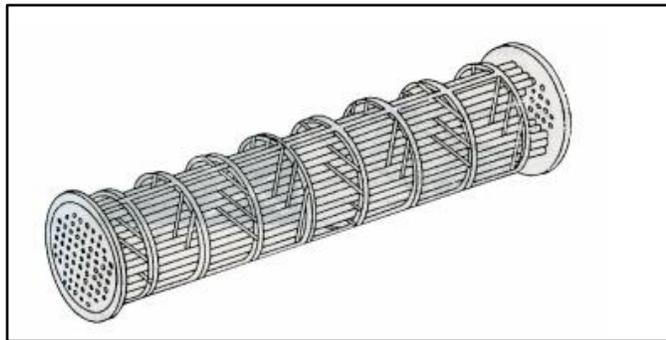


Figura 1-6: Sección transversal de condensador de tubo y carcasa con bafle tipo ROD. El mejor desempeño en cuanto a transferencia de calor se obtiene con el bafle tipo ROD, seguido de cerca por el bafle tipo H (Yongqing et al., 2011). El bafle tipo H tiene la ventaja de generar un flujo mezclado mucho más eficiente que el bafle segmentado

Existen diversas variedades de condensadores tal como se mostró en la revisión, la elección de un condensador debe ajustarse a las condiciones de operación a las cuales se

someterá el equipo en condiciones de estudio. Las condiciones del estudio de recuperación de aromas pueden enmarcarse en las siguientes premisas: el gas a condensar se mantiene a presión atmosférica, el gas a condensar estará compuesto por un fluido no-condensable, el refrigerante es escaso y las temperaturas que se pretenden alcanzar se encuentran en el rango de 0°C y -40°C.

#### **1.4.Hipótesis y objetivos generales**

El diseño, desarrollo e implementación de un sistema de recuperación fraccionada de aromas permitirá obtener condensados libres de defectos y ricos en compuestos aromáticos de interés para la industria enológica. Un sistema de condensación fraccionada diseñado correctamente permitirá maximizar la recuperación de los aromas varietales y fermentativos de mayor interés enológico. La recuperación de los aromas perdidos durante la fermentación y su reintegro sobre la base de criterios enológicos sólidos, permitirá mejorar la calidad del vino.

El objetivo general de esta tesis es diseñar e implementar un prototipo eficiente que retenga selectivamente los compuestos volátiles valiosos arrastrados por la corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> durante la fermentación enológica. Dentro de los objetivos específicos se encuentran los siguientes:

- 1) Diseñar e implementar un prototipo de recuperación a escala industrial (Cubas 40.000L).
- 2) Optimizar el prototipo de recuperación aromática usando una estrategia de “scale-down” a nivel laboratorio (reactor de 30L)
- 3) Validar experimentalmente el prototipo optimizado a nivel piloto (semi-industrial) (reactor de 650 L)

## **1.5. Estructura del documento**

Hasta aquí se realizó una revisión de la pérdida aromática durante la fermentación enológica con el fin de tener una idea general de la magnitud del problema. Posteriormente, revisamos los diferentes sistemas que se han desarrollado con el fin de minimizar el problema de pérdida aromática durante la fermentación. Adicionalmente, se mostraron algunas ideas y posibles alternativas novedosas para optimizar la transferencia de masa y calor en sistemas de recuperación basados en condensación. Finalmente se establecen los objetivos generales de la investigación realizada.

En el segundo capítulo identificamos los principales parámetros requeridos para el dimensionamiento del recuperador de aromas. Posteriormente, se muestra el dimensionamiento de los 3 prototipos diseñados en base a las correlaciones descritas previamente en la literatura. En el tercer capítulo se describen los materiales empleados para realizar las fermentaciones usadas para validar experimentalmente los prototipos diseñados, así como el detalle de la implementación de los mismos.

En el cuarto capítulo mostramos en primer lugar los resultados del seguimiento de las fermentaciones realizadas. En segundo lugar, se muestra el porcentaje de recuperación global de los compuestos volátiles en los sistemas implementados. Finalmente, mostramos una primera aproximación de la composición del condensado a medida que avanza la fermentación. En el quinto y último capítulo se presentan las conclusiones de esta tesis y se plantean una serie de recomendaciones para futuros trabajos.

## **2. DISEÑO DE SISTEMAS DE CONDENSACIÓN**

En el siguiente capítulo se describe el diseño racional de un prototipo de recuperación aromática basado en el principio de condensación. Este capítulo se divide en dos secciones. En la primera sección, se identifica los principales parámetros y correlaciones generales para el dimensionamiento de condensadores. La segunda sección hace referencia a los parámetros específicos para los tres prototipos evaluados y los principales resultados de dimensionamiento de los mismos.

### **2.1. Parámetros de interés para diseño de condensadores**

El diseño de condensadores se basa en el cálculo del área de intercambio requerida para lograr disminuir la temperatura de vapor del fluido por debajo de su temperatura de saturación (Incropera and DeWitt, 1999). Los parámetros descritos a continuación consideran que el flujo gaseoso del proceso fermentativo está compuesto por una mezcla de un fluido no-condensable - a la temperatura de trabajo - y otros compuestos minoritarios condensables (agua, etanol y compuestos odorantes). Los parámetros que se describirán a continuación corresponden a un sistema de condensación vertical de tubo y carcasa con condensación por fuera de los tubos. Se utilizará este tipo de condensadores, ya que por lo general son utilizados cuando las caídas de presión son bajas y los flujos de gas son altos.

La ecuación fundamental de transferencia de calor a través de una superficie está dada por la siguiente expresión (Incropera and DeWitt, 1999):

$$Q = UA\Delta T_{ml} \quad (2.1)$$

Donde,

Q, calor transferido por unidad de tiempo [kJ/h]

U, coeficiente de transferencia de calor global [kJ/h m<sup>2</sup>]

A, área de transferencia de calor [m<sup>2</sup>]

$\Delta T_{ml}$ , diferencia de temperatura media logarítmica [°C]

La metodología de diseño del condensador se basa en calcular el calor transferido por unidad de tiempo (Q), el coeficiente de transferencia de calor global (U) y la diferencia de temperatura media logarítmica ( $\Delta T_{ml}$ ), con el fin de poder determinar el área de transferencia de calor (A) a partir de la ecuación 2.1. A continuación se indican los parámetros de interés para el cálculo de cada uno de los términos relevantes de la ecuación 2.1.

### 2.1.1. Cálculo de calor transferido por unidad de tiempo (Q)

Para poder dimensionar el condensador se debe definir el flujo de calor que cede la corriente gaseosa para que: (a) ocurra un cambio de estado (gas a líquido) en los compuestos condensables y (b) se enfríe el gas no-condensable a la temperatura del refrigerante. El calor total se compone por la sumatoria de: calor necesario para enfriar la corriente de CO<sub>2</sub> y calor necesario para la condensación de agua, etanol y algunos compuestos odorantes de interés. El flujo de calor para cada uno de los componentes i de la corriente gaseosa, en los cuales ocurre un cambio de fase, está dado por la siguiente expresión:

$$Q_i = (F_{i\_entrada} - F_{i\_salida}) \cdot \Delta H_i \quad (2.2)$$

Donde,

$Q_i$ , calor transferido por unidad de tiempo	[J/h]
$F_{i\_entrada}$ , flujo másico de entrada al condensador del compuesto i	[mol/h]
$F_{i\_salida}$ , flujo másico de salida del condensado del compuesto i	[mol/h]
$\Delta H_i$ , calor latente de vaporización del compuesto i	[J/mol]

En una primera aproximación, se supuso que la corriente gaseosa de entrada al condensador está compuesta por vapor de agua, etanol y los compuestos odorantes de mayor concentración en el caldo de fermentación (acetato de etilo, acetato de isoamilo, hexanoato de etilo y 3-metilbutan-1-ol) (Anexo A-1). Estos compuestos fueron seleccionados por ser aquellos que presentan mayor carga térmica. Cabe mencionar que existen otros compuestos como los tioles que no presentan carga térmica apreciable debido a la baja concentración en la que se encuentran en el mosto, pero que sin embargo la condensación de los mismos es de alto interés debido a su bajo umbral olfativo. Es importante destacar que el principal componente condensable de la corriente de entrada al condensador a lo largo de la fermentación es agua; y por lo tanto, la temperatura de entrada del refrigerante no debería ser menor a 0°C para evitar la formación de hielo en la superficie externa de los tubos del condensador.

Tal como lo indica la expresión 2.2, se debe calcular el flujo de entrada y posible flujo de salida de los componentes de la corriente gaseosa a ser condensada. Los flujos de agua y etanol en la corriente gaseosa a la entrada y salida del condensador se estiman a partir de la aproximación de gas ideal. El desarrollo de la siguiente ecuación se presenta en detalle en el anexo A-2

$$m_i = \frac{p_i \cdot F_{CO_2} \cdot PM_i}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

Donde,

$m_i$ , Flujo másico de agua o etanol	[g/Lmosto h]
$p_i$ , Presión parcial de agua o etanol a la temperatura de entrada o salida	[Pa]
$F_{CO_2}$ , Flujo volumétrico de CO <sub>2</sub>	[L CO <sub>2</sub> / L mosto h]
$PM_i$ , Peso molecular del agua o etanol	[g/mol]
$R$ , constante universal de los gases	[L Pa/ mol K]
$T$ , temperatura	[K]

Las presiones parciales del agua y etanol a la temperatura de interés se calculan a partir de la Ley de Raoult:

$$p_i = x_i \cdot P_i^{sat} \quad (2.4)$$

Donde,

$p_i$ , presión parcial del compuesto i
$x_i$ , fracción molar en fase líquida
$P_i^{sat}$ , presión de saturación del compuesto i a la temperatura determinada

La fracción molar de agua en la fase líquida se estimó en 0,949, mientras que la fracción molar de etanol se estimó en 0,0051. Estas estimaciones se hicieron en base a la concentración final del vino cuando la concentración volumétrica de etanol es 12% v/v.

La presión de vapor de saturación del agua y del etanol -a la temperatura de entrada y salida del condensador- fue calculada a partir de la ecuación de estado de Antoine. Dicha ecuación es válida para el rango de temperaturas 273 - 351 K (Kretschmer and Wiebe, 1949) (Anexo A-1).

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.5)$$

Donde,

T, temperatura [°C]

$P_{Et}^{sat}$ , presión de vapor de etanol a la temperatura de interés [mmHg]

A, B y C, constantes (Anexo A-1)

El flujo másico de entrada al condensador de los compuestos aromáticos se obtuvo a partir de los datos de Morakul et al. (2012); en este estudio se determinó en primer lugar el coeficiente de partición de los compuestos volátiles de mayor concentración durante una fermentación enológica; y, posteriormente, se llevó a cabo un balance de masa para determinar el flujo másico de dichos compuestos en la corriente gaseosa de CO<sub>2</sub>.

El flujo de calor necesario para reducir la temperatura del CO<sub>2</sub> presente en la corriente gaseosa se obtiene a partir de la siguiente expresión

$$Q_{CO_2} = F_{entrada} \cdot (T_{entrada} - T_{salida}) \cdot C_{pCO_2} \quad (2.6)$$

Donde,

Q, flujo de calor [J/h]

$C_{pCO_2}$ , Capacidad calorífica, 0,844 [kJ/kg k] (Smith et al., 2003)

### 2.1.2. Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor (U)

El coeficiente global de transferencia de calor (U) se compone por: el coeficiente de transferencia por convección al interior de los tubos ( $h_i$ ), el coeficiente que rige la condensación del vapor sobre las paredes externas de los tubos ( $h_c$ ), el factor de

ensuciamiento o “fouling factor” (Rf) y la resistencia que ofrece las paredes del tubo a la transferencia de calor (hk).

**a) Coeficiente de convección interno (hi).** Este término cuantifica la influencia de las propiedades del fluido refrigerante, de la superficie y del flujo cuando se produce transferencia de calor por convección. El coeficiente de convección interno queda definido por la siguiente correlación.

$$Nu = 0,023 * Re^{0,8} * Pr^{0,33} \quad (2.7)$$

$$hi = \frac{Nu * k}{d_i} \quad (2.8)$$

Donde,

Nu, número adimensional de Nusselt

Re, número adimensional de Reynolds

Pr, número adimensional de Pr. En general, es función de la capacidad calorífica, conductividad térmica y la viscosidad.

k, conductividad térmica [W/m K]

di, diámetro interno tubería [m]

Esta correlación es válida para flujos altamente turbulentos ( $Re > 20000$ ). Sin embargo, esta ecuación reproduce datos experimentales dentro de un margen aproximado de  $\pm 20\%$  en los intervalos  $1000 < Re < 10000$  (Bird et al., 2006).

El coeficiente de convección interno es dependiente del número adimensional Reynolds (Re). Para su determinación se debe fijar el flujo del refrigerante y las dimensiones de los tubos a usar. A continuación, se muestra la expresión para la determinación del número adimensional Reynolds:

$$Re = \frac{g.e \cdot v_{refrigerante} \cdot d_i}{\mu} \quad (2.9)$$

Donde,

$g.e$ , es la gravedad específica del refrigerante [-]

$v_{refrigerante}$ , velocidad flujo del refrigerante [m/s]

$\mu$ , viscosidad del refrigerante a temperatura de operación [Pa.s]

Las propiedades de los refrigerantes cambian en función del tipo de refrigerante y la temperatura de operación del mismo (Anexo B).

**b) Coeficiente de condensación ( $h_c$ ).** El proceso de condensación que pretendemos abordar tiene la particular característica de contar con la presencia de una alta concentración de gas no-condensable. El gas no condensable (dióxido de carbono) genera una resistencia adicional a la transferencia de calor. Se encuentran tres tipos de resistencias en este proceso: (i) resistencia térmica a través de la capa de condensado, (ii) resistencia convectiva en la capa de gas no-condensable que se acumula en la superficie de enfriamiento y (iii) resistencia a la transferencia de masa -difusión del vapor- a través de la capa de gas no-condensable presente en la superficie de enfriamiento. Dada la complejidad del proceso representado, el coeficiente ( $h_c$ ) se estimó a partir de los resultados de modelación obtenidos por Rao et al. (2008) (Anexo C). En este estudio se generó una correlación gráfica para determinar el coeficiente de condensación en procesos con alta concentración de gas no-condensable (condensación en tubos verticales, tal como es nuestro caso). Se requiere como input el contenido de humedad de la corriente gaseosa fermentativa (150gm/kg aire seco) (Rankine, 2001). El valor leído en el gráfico es de 50 W/m<sup>2</sup> K. Este valor está dado para una mezcla con aire, mientras que en nuestro caso el fluido no condensable es dióxido de carbono. Sin embargo, usaremos este valor como primera aproximación.

Este valor es 16 veces menor al coeficiente de condensación para gases puros en superficies verticales (Grober et al., 1955), estimado en 1000 W/m<sup>2</sup> K. La condensación

en presencia de altas concentraciones de un gas no-condensable presenta una resistencia mayor al intercambio de calor que en casos de gases totalmente condensables. Lo anterior se debe a que el gas no-condensable se acumula en la superficie de condensación dificultando la transferencia de masa y calor (Al-Shammari et al., 2004; Li et al., 2011; Ma et al., 2008)

**c) Resistencia por ensuciamiento (*fouling factor*,  $R_f$ ).** El ensuciamiento consiste en el depósito de material no deseado en las paredes de intercambio de calor. El ensuciamiento tiene un efecto negativo en la transferencia de calor ya que reduce la eficiencia térmica. Para su determinación se utiliza un coeficiente medio, estimado para el proceso de condensación de gases, por lo que se le asigna el valor de 0,007 h·ft<sup>2</sup>·°F/Btu (Rase and Barrow, 1957), que en unidades internacionales corresponde a  $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}/\text{J}$ .

**d) Resistencia a la transferencia de calor ofrecida por el material de la tubería.** Se determinó con la siguiente expresión:

$$R_k = \frac{x}{k} \quad (2.10)$$

Donde, k corresponde a la conductividad térmica del material del tubo (ej. Acero inoxidable) a la temperatura de operación y x corresponde al espesor de la tubería.

Finalmente el coeficiente global de transferencia de calor (U) va a estar dado por:

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_c} + \frac{1}{h_i} + R_k + R_f} \quad (2.11)$$

### 2.1.3. Cálculo de la diferencia de temperatura media logarítmica ( $\Delta T_{ml}$ )

La diferencia de temperatura media logarítmica  $\Delta T_{ml}$  (LMTD, por sus siglas en inglés) para un flujo en contracorriente está dada por:

$$\Delta T_{ml} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{(T_1 - t_2)}{(T_2 - t_1)}} \quad (2.12)$$

Donde,

$T_1$ , temperatura de entrada del gas al condensador

$T_2$ , temperatura de salida del gas del condensador

$t_1$ , temperatura de entrada de refrigerante al condensador

$t_2$ , temperatura de salida de refrigerante al condensador

En el diseño se aplica un factor de corrección a la LMTD. Este factor de corrección es una función de las temperaturas de los fluidos y el número de pasos en la carcasa. El factor,  $F_t$ , es una corrección que indica cuán diferente es el flujo en estudio de un flujo en contracorriente.

$$\Delta T_{ml} = F_t \Delta T_{ml} \quad (2.13)$$

Por lo tanto, si  $F=1$  el flujo es en contracorriente; mientras que valores menores a 1 indican la penalidad para otros tipos de configuraciones. Este factor  $F$  se determina en función a dos ratios de temperatura adimensionales ( $R$  y  $S$ ). La representación gráfica para determinar  $F_t$  se encuentra en el Anexo D-1 (Kern, 1950)

$$R = \frac{(T_1 - T_2)}{(t_2 - t_1)} \quad (2.14)$$

$$S = \frac{(t_2 - t_1)}{(T_1 - t_1)} \quad (2.15)$$

En conclusión, el diseño de condensadores de una mezcla de fluidos no-condensables en alta concentración con compuestos condensables en baja concentración, se realiza en base a la ecuación general de transferencia de calor (ecuación 2.1). Sin embargo, dado que el gas no-condensable se acumula en la superficie de los tubos con refrigerante, se agregan resistencias extra a la transferencia de masa y calor. Es por ello que el

coeficiente local de transferencia de calor por condensación ( $h_c$ ) debe considerar la presencia de un fluido no-condensable.

En la sección siguiente se muestra el resultado de dimensionamiento de 3 prototipos evaluados. En primer lugar, se realizó un prototipo a escala industrial para verificar la hipótesis de recuperación por condensación simple. Posteriormente, se realizó un “scale-down” del proceso de recuperación y se llevó a cabo una prueba de concepto de recuperación fraccionada en un reactor a escala laboratorio. Finalmente, el concepto de recuperación fraccionada (condensación en dos etapas a diferentes temperaturas) se escaló a nivel piloto (semi-industrial).

## **2.2. Diseño de prototipos de condensación**

El diseño de los prototipos de recuperación aromática realizado en esta tesis siguió una metodología racional. En primer lugar, se realizó un diseño de un prototipo a escala industrial durante la vendimia 2012 basado en condensación en una etapa. Iniciamos el diseño a escala industrial con el fin de aprovechar el proceso de vendimia que ocurre una vez al año. Las lecciones aprendidas durante la implementación de este primer prototipo industrial nos incentivaron a realizar un *scale-down* del proceso de recuperación a finales del año 2012. El *scale-down* consistió en el diseño e implementación de un nuevo sistema de recuperación en fermentaciones a escala laboratorio. El *scale-down* arrojó resultados favorables, que generaron la necesidad de realizar un scale-up del sistema evaluado a escala laboratorio. Finalmente, realizamos la implementación del concepto evaluado previamente a escala laboratorio en fermentaciones semi-industriales durante la vendimia 2013.

El primer prototipo (escala industrial), se diseñó en base a un sistema simple con condensación por fuera de los tubos. El prototipo 2 (escala laboratorio) y 3 (escala piloto) se diseñaron en base a condensación en dos etapas en serie. En la Tabla 2-1 se muestra las diferencias entre cada uno de los prototipos diseñados.

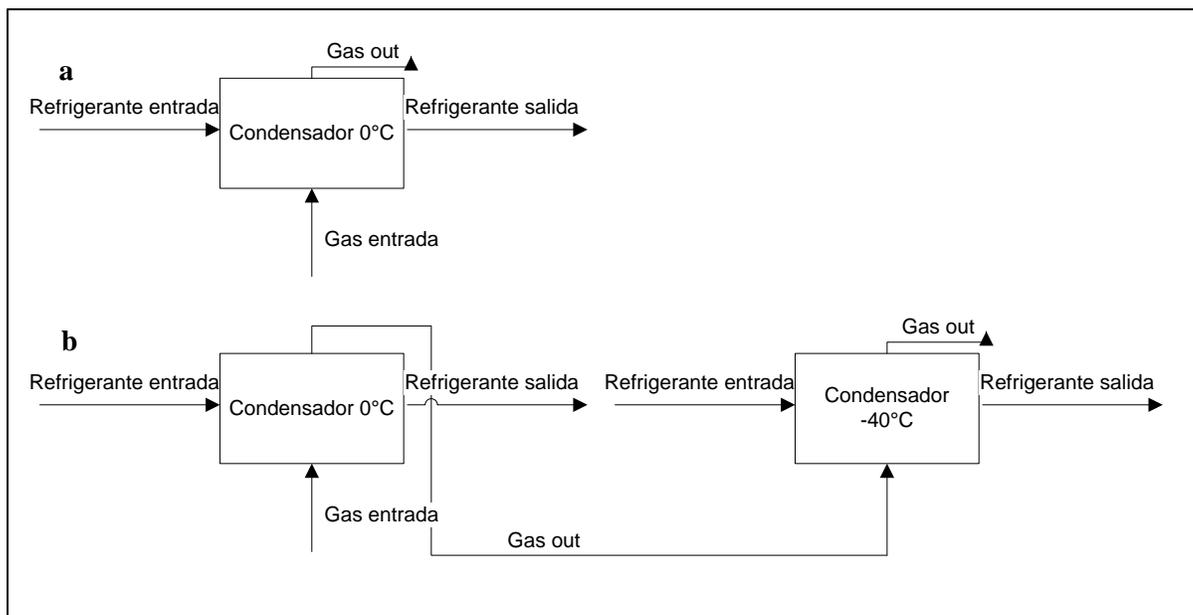


Figura 2-1: Diagrama de flujo para prototipo industrial (a) y para prototipo a escala laboratorio y semi-industrial (b)

Tabla 2-1: Resumen características de los tres prototipos diseñados.

Características	Prototipo 1	Prototipo 2	Prototipo 3
<b>Escala de diseño</b>	Industrial. Fermentación 20.000L	Prueba de concepto. Fermentación 30L	Piloto. Fermentación 600L
<b>Etapas de condensación</b>	1	2	2
<b>Temperatura operación</b>	0°C	0°C y -40°C	0°C y -40°C
<b>Material construcción</b>	Acero inoxidable	Borosilicato	Acero inoxidable
<b>Tipo refrigerante</b>	Mezcla monopropilenglicol- agua	Etanol	Mezcla monopropilenglicol- agua (0°C) Etanol (-40°C)
<b>Fecha Implementación</b>	Mar-Jun 2012	Sept-Dic 2012	Mar – Jun 2013

En general, el proceso fermentativo determina gran parte de los parámetros que definen el proceso de recuperación aromática. La temperatura fermentativa constituye uno de los parámetros de mayor relevancia, ya que se parte del supuesto que los gases fermentativos se encuentran en equilibrio con la temperatura de fermentación. En la Tabla 2-2 se mencionan parámetros fermentativos que son comunes al diseño de los tres prototipos evaluados.

Tabla 2-2: Parámetros fermentativos comunes para el diseño de los tres prototipos evaluados.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Temperatura fermentación [°C]	30
Temperatura entrada al condensador [°C]	30
Flujo máximo CO <sub>2</sub> [g/(L·h)]	1,5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Morakul et al., 2011

En todos los casos, los diseños se realizaron considerando que el proceso fermentativo ocurre a una temperatura máxima de 30°C. En general, las fermentaciones de vinos blancos se llevan a cabo a temperaturas entre 18°C y 20°C - aunque en algunos puntos de la fermentación se pueden alcanzar temperaturas de hasta 23°C (Rankine, 2001). El condensador se diseñó con la suficiente flexibilidad para permitir su aplicación en fermentaciones de vinos tintos, las cuales por lo general ocurren a 30°C y en algunos casos pueden llegar a 33°C. La temperatura de entrada al condensador se asume en 30°C, suponiendo que los gases en el espacio de cabeza del fermentador están en equilibrio térmico con el mosto en fermentación.

A continuación, se detallan los resultados de cálculo para cada uno de los prototipos evaluados. Cada sección estará dividida en un apartado de supuestos y un apartado de resultados de dimensionamiento.

### 2.2.1. Diseño Prototipo 1. Condensación simple. Escala industrial

Este prototipo fue diseñado en base a un sistema de condensación por fuera de los tubos para un proceso fermentativo industrial (reactor de 20.000L). Como una primera aproximación, y para simplificar el diseño, se supuso que los gases con capacidad odorante de interés condensaban totalmente a una temperatura de 0°C, ya que en su gran mayoría presentan temperaturas de ebullición normal superiores a 100°C (Anexo A-1). Además, la revisión bibliográfica llevada a cabo evidenció que disminuir la temperatura de la corriente de salida a 0°C genera una disminución en la concentración de equilibrio de los compuestos de mayor carga térmica de hasta 80% (Anexo A-1 y Anexo H). Luego, como una primera aproximación se supondrá que dichos compuestos condensan totalmente.

#### *Supuestos*

- Gases de interés condensan totalmente a 0°C
- Refrigerante usado (mezcla agua y monopropilenglicol g.a.) ingresa al condensador a una temperatura de -3°C.

#### *Características del condensador:*

El condensador cuenta con una carcasa cilíndrica, dentro de la cual pasan tubos de acero inoxidable alineados longitudinalmente (Figura 2-1). Por dentro de los tubos circula el refrigerante, mientras que por su parte exterior lo hace el vapor.

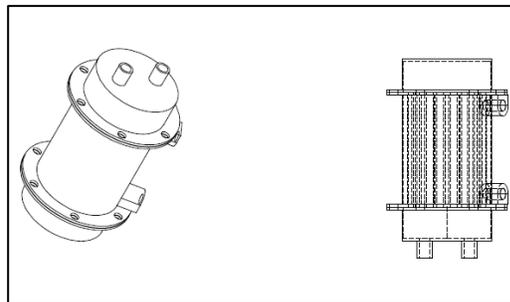


Figura 2-2: Representación prototipo 1. Sistema de condensación simple fuera de los tubos.

Aplicando las ecuaciones desarrolladas en la sección 2.1 se determinaron los parámetros de interés específicos para el prototipo 1. El detalle para el cálculo del flujo de energía se encuentra en el Anexo E. A continuación se muestra un resumen de los parámetros de dimensionamiento más relevantes (Tabla 2-3).

Tabla 2-3: Resumen dimensionamiento Prototipo 1 Escala industrial

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Q: Flujo de energía [W]</b>	<b>597</b>
Coeficiente de convección interno (hi) [W/m <sup>2</sup> K]	1459
Tipo de refrigerante	40:60 propilenglicol:agua
Flujo del refrigerante [L/min]	25
Coeficiente de condensación (hc) [W/m <sup>2</sup> K]	350*
Factor de ensuciamiento [m <sup>2</sup> /W K]	1,2 E-3
Resistencia transferencia acero [m <sup>2</sup> /W K]	1,8 E-4
<b>U: Coeficiente global de transferencia de calor [W/(m<sup>2</sup>·K)]</b>	<b>202</b>
<b>dT<sub>ml</sub> [K]</b>	<b>11,5</b>
<b>A: Área de intercambio de calor [m<sup>2</sup>]</b>	<b>0,23</b>
Diámetro externo tubo [m]	0,0172
Espesor tubo [m]	0,00232
Largo tubos [m]	0,2
<b>Número de tubos</b>	<b>22</b>

\*En este diseño se subestimó el efecto de la presencia del gas no-condensable en el proceso de condensación y por ende se utilizó un valor más cercano al de gases puros condensable 1000W/m<sup>2</sup>K con un factor de seguridad de 75%.

Posteriormente, se construyó un prototipo de recuperación en acero inoxidable, con condensación por fuera de los tubos. Este prototipo fue implementado en las instalaciones de Viña Santa Rita durante la vendimia 2012. Los resultados de recuperación aromática se muestran en el capítulo 4.

### **2.2.2. Diseño Prototipo 2. Condensación en dos etapas. Prueba de concepto**

La implementación del prototipo 1 evidenció que el supuesto de condensación total de los compuestos de interés no era válido. Por lo tanto, propusimos diseñar un sistema de condensación en dos etapas. Una primera etapa de condensación operando a 0°C removería principalmente agua y etanol (condensador 1), mientras que en una segunda etapa de condensación a -40°C se condensarían los principales compuestos odorantes de interés (condensador 2). La hipótesis de condensación en etapas fue evaluada en una prueba de concepto en fermentaciones a escala laboratorio ( $V = 30L$ ). La condensación en ambos condensadores se realizó por fuera del tubo.

#### *Supuestos Condensador 1:*

- el refrigerante (etanol 95%), ingresa al condensador a una temperatura de 0°C.
- los gases de interés (compuestos aromáticos) condensan solo un 5%.
- el gas ingresa al condensador saturado de agua y etanol.

#### *Supuestos Condensador 2:*

- el refrigerante (etanol 95%) ingresa al condensador a una temperatura de -40°C.
- los gases de interés (compuestos aromáticos) condensan completamente a -40°C.
- El flujo de agua y etanol de entrada al condensador corresponde a la salida del condensador 1.

### Características de los condensadores:

El condensador cuenta con una carcasa cilíndrica de borosilicato (Pirex®), dentro de la cual pasa un serpentín del mismo material. Por dentro del serpentín circula el refrigerante, mientras que por su parte exterior lo hace el vapor. Los condensadores están colocados en serie: en primer lugar el gas ingresa al condensador 1 (0°C) y posteriormente al condensador 2 (-40°C). Aplicando las ecuaciones de la sección 2.1 se determinó los parámetros de interés específicos para el prototipo 2. El detalle para el cálculo del flujo de energía se encuentra en el Anexo F. A continuación, se resume los parámetros de dimensionamiento más relevantes (Tabla 2-4).

Tabla 2-4: Resumen dimensionamiento Prototipo 2 Escala laboratorio

Parámetro	Condensador 0°C	Condensador -40°C
<b>Q: Flujo de energía (W)</b>	<b>0,754</b>	<b>0,8</b>
Coefficiente de convección interno (hi) [W/m <sup>2</sup> K]	251	166
Tipo de refrigerante	Propilenglicol-agua % 70	
Flujo del refrigerante [L/min]	4	
Coefficiente de condensación (hc) [W/m <sup>2</sup> K]	50	35
Factor de ensuciamiento [m <sup>2</sup> /W K]	1E-3	1E-3
Resistencia transferencia borosilicato [m <sup>2</sup> /W K]	1E-3	1E-3
<b>U: Coeficiente global de transferencia de calor [W/(m<sup>2</sup>·K)]</b>	<b>38</b>	<b>40</b>
<b>dT<sub>ml</sub> [K]</b>	<b>11,5</b>	<b>17</b>
<b>A: Área de intercambio de calor [m<sup>2</sup>]</b>	<b>3E-3</b>	<b>1,3E-3</b>
Diámetro externo tubo [cm]	0,8	
Espesor tubo [cm]	1,2E-3	
Número de tubos	1	1
<b>Altura condensador [cm]</b>	<b>20</b>	<b>30</b>

Finalmente se construyeron dos condensadores de borosilicato (Pyrex®) que fueron implementados en fermentaciones a escala laboratorio (V=35L). Los resultados de recuperación aromática se muestran en el capítulo 4.

### **2.2.3. Diseño prototipo 3. Condensación en dos etapas. Prueba piloto**

La implementación del prototipo 2 evidenció que la condensación en dos etapas era efectiva para la recuperación de los compuestos de interés. En consecuencia, se realizó el escalado de la prueba de concepto descrita en la sección anterior, manteniendo la cantidad de etapas y las temperaturas de operación (0°C y -40°C). La condensación en el condensador de 0°C se mantuvo por fuera del tubo. La principal diferencia con la prueba de concepto, fue el diseño de un sistema de condensación in-tube para el condensador a -40°C. A continuación se describen los principales supuestos de cada condensador; posteriormente, se indican algunas modificaciones que se realizaron al diseño del condensador de -40°C.

#### *Supuestos Condensador 1:*

- el refrigerante (Etanol 100%) ingresa al condensador a una temperatura de 0°C.
- los gases de interés (compuestos aromáticos) condensan solo un 5%.
- el gas ingresa al condensador saturado de agua y etanol.

#### *Supuestos Condensador 2:*

- el refrigerante (Etanol 100%) alcanza una temperatura de -40°C.
- los gases de interés (compuestos aromáticos) condensan completamente a -40°C.
- El flujo de agua y etanol de entrada al condensador corresponde a la salida del condensador 1.

### *Descripción general*

El diseño del prototipo 3 se basa en un sistema de condensación en dos etapas en serie. La primera etapa está constituida por un condensador operando a 0°C (Condensador 1); y la segunda en un condensador operando a -40°C (Condensador 2).

### *Características de los condensadores:*

El condensador 1 (0°C) cuenta con una carcasa cilíndrica de acero inoxidable dentro de la cual pasa un tubo (del mismo material) con dos pasos por dentro de la carcasa (Figura 2-2 y Figura 2-3). Por dentro del tubo circula el refrigerante, mientras que por el exterior lo hace el gas fermentativo.

El condensador 2 (-40°C) cuenta con una carcasa cilíndrica de acero inoxidable dentro de la cual pasan tubos alineado longitudinalmente. Por dentro de los tubos circula el gas fermentativo, mientras que por el exterior se realiza la transferencia de calor con un líquido refrigerante a -40°C. El condensador 2 consiste en un dispositivo con una carcasa común para condensar gases de hasta tres cubas fermentativas independientes (Figura 2-4).

Aplicando las ecuaciones de la sección 2.1 se determinó los parámetros de interés específicos para el condensador 1 (0°C) del prototipo 3.

Para el diseño del condensador 2 (-40°C) se usaron las mismas ecuaciones. Sin embargo, el valor del coeficiente global de transferencia de calor  $U$  se estimó experimentalmente. La determinación experimental de este coeficiente se realizó considerando únicamente el enfriamiento de un flujo determinado de  $\text{CO}_2$  hasta -40°C (Tabla 2-5). Con este fin, se introdujo un tubo de acero inoxidable de 20cm de largo en un baño temperado a -40°C, por el cual se hizo pasar un flujo de 10L/min de  $\text{CO}_2$  y se midieron las temperaturas de entrada y salida del gas en el tubo de acero inoxidable. En base a la ecuación 2.1, se obtuvo que el coeficiente global de transferencia de calor era  $39 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ; y luego se determinó el área total de intercambio requerida.

A continuación se muestra un resumen de los parámetros de dimensionamiento más relevantes. El detalle para el cálculo del flujo de energía se encuentra en el Anexo G.

Tabla 2-5: Resumen dimensionamiento Prototipo 3 Escala piloto (semi-industrial)

<b>Parámetro</b>	<b>Cond. 0°C</b>	<b>Cond. 40°C</b>
<b>Q: Flujo de energía (W)</b>	<b>15</b>	<b>7,7</b>
Coefficiente de convección interno (hi) [W/m <sup>2</sup> K]	1275	-
Tipo de refrigerante	Propilengicol-agua 30%	Etanol 95%
Flujo del refrigerante [L/min]	5	-
Coefficiente de condensación (hc) [W/m <sup>2</sup> K]	50	-
Factor de ensuciamiento [m <sup>2</sup> /W K]	1E-3	-
Resistencia transferencia acero inoxidable [m <sup>2</sup> /W K]	6E-5	-
<b>U: Coeficiente global de transferencia de calor [W/(m<sup>2</sup>·K)]</b>	<b>45</b>	<b>39</b>
dTml [K]	11,4	15,2
A: Área de intercambio de calor [m <sup>2</sup> ]	3E-2	0,013
Diámetro externo tubo [mm]	12,7	9,5
Espesor tubo [mm]	1	-
Número de tubos	4	2
Altura condensador [cm]	20	60

En la figura a continuación se muestra el diseño final del condensador 1 (0°C). En la figura se aprecia que dentro de la carcasa cilíndrica se dispone un tubo vertical con dos pasos por la carcasa cilíndrica.

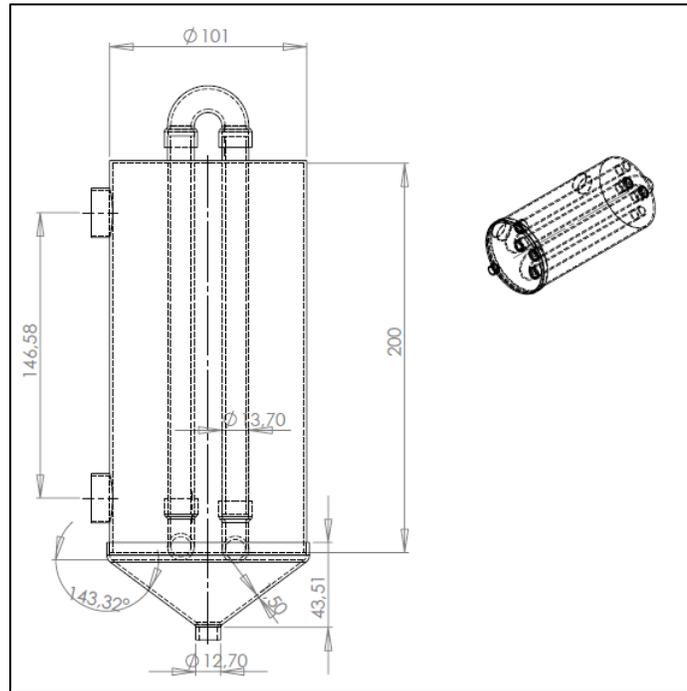


Figura 2-3: Prototipo 3. Plano vista lateral con dimensiones condensador  $0^\circ\text{C}$

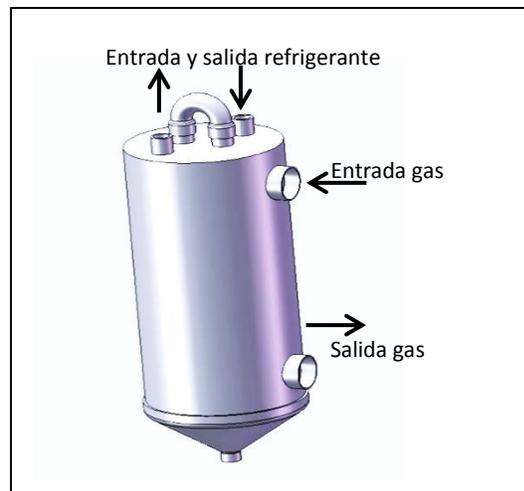


Figura 2-4: Prototipo 3. Representación 3D condensador  $0^\circ\text{C}$ . Se observan entrada-salida de refrigerante (superior) y entrada-salida gas fermentativo (izquierda)

Tal cómo se especifica en las bases de diseño, el condensador de  $-40^\circ\text{C}$  consiste en una carcasa común para las tres cubas con tres sets de tubos independientes para cada proceso fermentativo. A continuación se muestra la representación 3D interna del equipo.

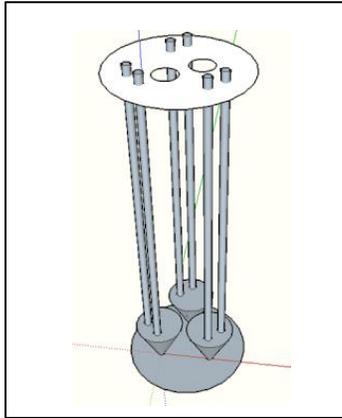


Figura 2-5: Prototipo 3. Representación del interior de sistema de condensación a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Gas pasa por dentro de los tubos y condensa en recipientes cónicos. Sistema cuenta con capacidad para enfriar el flujo de hasta 3 fermentaciones de 600L.

### **2.3. Validación coeficiente de transferencia de calor y observaciones finales: mejoras para futuros trabajos**

El coeficiente global de transferencia de calor ( $U$ ) fue medido experimentalmente durante la respectiva implementación de los prototipos diseñados. El detalle de cálculo del coeficiente global de transferencia ( $U$ ) se presenta en el anexo D-2. El coeficiente global de transferencia de calor ( $U$ ) medido experimentalmente se encuentra por debajo del valor estimado en todos los casos (Tabla 2-5). Este coeficiente ( $U$ ) está compuesto por varios términos, siendo uno de los más sensible el coeficiente de transferencia de calor por condensación ( $h_c$ ). La diferencias encontradas entre el valor estimado y el valor real del coeficiente ( $U$ ) podrían deberse a una influencia del gas no-condensable - en la transferencia de masa y calor- mayor a las que consideramos en un principio.

Tabla 2-6: Validación coeficiente transferencia de calor global (U)

<b>Prototipo</b>	<b>Condensador</b>	<b>U calculado (W/m<sup>2</sup>·K)</b>	<b>U real medido (W/m<sup>2</sup>·K)</b>
1	0°C	223	85,7
2	0°C	38	22,2
	-40°C	40	8,4
3	0°C	45	5,0
	-40°C	39	3,4

La presencia de un gas no-condensable puede reducir de manera considerable la transferencia de calor por condensación. El fluido no-condensable se acumula en la pared y hace que la transferencia de masa sea por difusión -proceso mucho más lento que la convección- por lo tanto se reduce la eficiencia de la transferencia (Li et al., 2011). En el primer prototipo evaluado el efecto de la presencia del gas no-condensable no fue tomado en consideración y dicho efecto se refleja en el valor de U obtenido en las mediciones experimentales. El efecto del gas no-condensable depende la concentración del mismo en la corriente a condensar, 0,5% de aire en vapor de agua puede reducir la transferencia de calor en 50% (Minkowycz and Sparrow, 1966). Este efecto se ve potenciado a medida que aumenta la concentración del gas no-condensable (Oh and Revankar, 2006).

Debido a las grandes diferencias encontradas en el primer prototipo, optamos por usar un  $h_c$  más conservador y cercano a los valores reportados en la literatura para procesos similares al nuestro (con alta concentración de gas no-condensable). Sin embargo a pesar de mejorar la estimación del  $h_c$ , aun encontramos diferencias de hasta 70% con el valor de U calculado. Cabe destacar que las diferencias obtenidas pueden deberse a que el  $h_c$  usado en nuestro caso fue obtenido de la literatura para una mezcla con aire, cuando en

nuestro caso el fluido es dióxido de carbono. Por lo tanto podría haber un efecto del tipo fluido no-condensable -y la resistencia que este ejerce- en la magnitud del coeficiente de transferencia de calor por condensación ( $h_c$ ) que no fue considerada.

Otra explicación para las diferencias encontradas puede deberse a los bajos flujos obtenidos experimentalmente. El efecto del gas no-condensable, comentado previamente, se ve potenciado a bajos flujos. En nuestro caso el flujo de  $\text{CO}_2$  fue más bajo de lo estimado entrando en régimen laminar. Por lo general, bajas presiones y flujos con un número de Reynolds bajo acentúan la reducción en la transferencia de masa ocasionada por la presencia del gas no-condensable (Maheshwari et al., 2004; Wang and Tu, 1988).

Las diferencias entre el valor de  $U$  calculado y el valor obtenido experimentalmente se hacen más pronunciadas en el 3er prototipo. En particular para el  $U$  de  $-40^\circ\text{C}$ , podríamos estar en presencia de un efecto combinado entre los bajos flujos y la temperatura cuyo efecto no fue considerado.

En este capítulo se identificó los principales parámetros de interés para el dimensionamiento de condensadores con condensación por fuera de los tubos. Se desarrolló también las ecuaciones para el diseño racional de un sistema de recuperación de aromas, que convergió en el diseño de tres prototipos de recuperación. El primer prototipo de condensación simple, operando a 0°C, suponía que la mayoría de los compuestos de interés serían condensados significativamente a esa temperatura; lo cual resultó incorrecto. En el siguiente diseño, se estableció como supuesto que la condensación debía ocurrir en dos etapas a diferentes temperaturas, 0°C y -40°C para lograr aumentar la cantidad de compuestos condensados. En el capítulo 4 se mostrará el resultado de recuperación aromática de cada uno de los prototipos.

De acuerdo con la revisión realizada en el capítulo 1 existen mejoras sustanciales que podrían implementarse en próximos diseños de recuperación aromática basados en condensación. Algunas mejoras relevantes podrían ser el uso de baffles optimizados para sistemas de condensación fuera del tubo (ej. baffles tipo ROD). Con la incorporación de este tipo de baffles se podría generar patrones de flujo que aumenten la transferencia de calor. Inclusive, se podría intentar mejorar los tubos del refrigerante (e.g con microaletas) para aumentar la transferencia de calor siempre que se confirme que estas ranuras no favorecerán el atrapamiento de moléculas de gas entre-ranuras.

### 3. MATERIALES Y METODOS

En esta capítulo se muestran los materiales usados para llevar a cabo las fermentaciones vínicas, así como la implementación de los prototipo de recuperación (cfr capítulo 2).

#### 3.1.Fermentaciones

##### 3.1.1. Mosto

Los mostos utilizados en todos los experimentos fueron mostos de *Vitis vinífera* cv. Sauvignon blanc, los cuales contienen naturalmente precursores de compuestos tiolados. En todos los casos el mosto, provisto por Viña Santa Rita, fue obtenido a partir de uva proveniente del Valle de Leyda.

Para asegurar la disponibilidad de mosto a lo largo de todo el período de vendimia 2013 se guardaron 5000L de mosto en un tanque de acero inoxidable de 5500 L. El mosto fue sometido a un pre-tratamiento para minimizar el inicio espontáneo del proceso fermentativo. Este consistió en disminuir el pH de 3,2 a 2,8 con ácido tartárico, posteriormente se ajustó a 3,2 con NaOH (2.5 M) y aumentar el contenido de sulfuroso libre a 60 ppm. El mosto se mantuvo a 5°C durante todo el proceso de vendimia.

Tabla 3-1: Análisis inicial mosto cv Sauvignon Blanc

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Nitrógeno (YAN)	185 mg/L
Azúcares	227 g/L
pH	2,8
Sulfuroso libre	60 mg/L
Densidad	1092 g/L

### **3.1.2. Cepas de levadura**

Tanto a escala industrial, como a escala piloto, se utilizó una cepa comercial de *Saccharomyces cerevisiae* (VIN7, Anchor Wineyeast, Sudáfrica), elegida por ser una cepa específica para la fermentación de esta variedad blanca y con buen desempeño a bajas temperaturas. Cada cuba fue inoculada con una población inicial de  $8 \times 10^7$  células/mL después de ser rehidratadas en un pie de cuba con mosto diluido a 30°C durante 10 horas.

En el estudio a escala laboratorio el mosto fue inoculado con una población de  $8 \times 10^7$  células/mL de la cepa comercial *Saccharomyces cerevisiae* Uvaferm WAM® (Lallemand, 2012), capaz de potenciar el aroma varietal de *Vitis vinífera* cv. Sauvignon Blanc.

### **3.1.3. Cubas de fermentación**

La fermentación enológica a escala laboratorio se realizó en un reactor de 50L de acero inoxidable (Bioengineering AG D931) que cuenta con una chaqueta de enfriamiento de 4L capaz de mantener la temperatura del reactor constante.

Las fermentaciones a escala piloto se llevaron a cabo en tres cubas fermentativas de acero inoxidable (650L) provistas por Viña Santa Rita (Alto Jahuel, Comuna de Buin). Las cubas contaban con una placa interna para enfriamiento de dimensiones 150x30x1 cm, conectada a la línea de frío provista por la viña (glicol-agua, -5°C). El sistema de control de temperatura que se implementó constaba de un sensor de temperatura PT100 (Veto, Chile) acoplado a un controlador de temperatura (Danfoss, USA). El controlador activaba la apertura o cierre de una válvula solenoide (Fitvalv, Chile), conectada a la entrada de la línea de frío de la placa de enfriamiento del reactor.

Las fermentaciones a escala industrial se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable de 40.000 L (Viña Santa Rita, Comuna de Buin, Santiago de Chile). Este

contaba con chaqueta de enfriamiento alimentado por línea de frío de propilenglicol-agua, para el control de temperatura.

#### **3.1.4. Protocolo fermentación**

Todas las fermentaciones realizadas siguieron el protocolo de fermentación usado en la elaboración de vinos a escala industrial de variedades blancas aplicado en Viña Santa Rita. El mosto fue inicialmente corregido a pH 3,2 y a un nivel de sulfuroso libre de 20 ppm (cuando fue necesario). Posteriormente, se adicionó varios suplementos nutricionales, i.e. Biovin (Engel, Santiago de Chile, Chile), FermoPlus Blanc (AEB, Brescia, Italia) y fosfato diamonio (Sigma-Aldrich, USA) en concentraciones de 20g/hL, tanto al inicio de la fermentación, como cuando la densidad del mosto alcanzó una densidad de 1070g/L. Una vez que las cubas fueron llenadas - manualmente – hasta el 75% de su capacidad, éstas se calentaron hasta 18°C. Se inocularon con el pie de cuba al momento en que la diferencia de temperatura entre el mosto y el inóculo fuese menos de 5°C.

#### **3.1.5. Registro de densidad y producción de CO<sub>2</sub>**

Se siguió la evolución de la fermentación en base a la disminución de densidad del mosto utilizando hidrómetros calibrados (Alla France ®, Chemillé, Francia).

La producción de CO<sub>2</sub> se registró mediante medidores de flujo de masa apropiados según la escala de trabajo: escala industrial, T mass S (Endress+ Hauser, Suiza); escala piloto, MV-304® (MASS FLOW, Holanda); y escala laboratorio, FMA-A2000 (Omega, USA).

### **3.2. Implementación de prototipos de condensación**

Durante los años 2012 y 2013 se realizaron 10 fermentaciones vnicas en reactores de diferente escala. A modo de resumen, se incluye una tabla con las fermentaciones

realizadas, la temperatura de fermentación, así como el sistema de recuperación de compuestos volátiles implementado en cada caso (Tabla 3-2).

Tabla 3-2: Resumen fermentaciones realizadas durante vendimias 2012 y 2013

<b>Sistema recuperación</b>	<b>Prototipo</b>	<b>Vendimia</b>	<b>Reactor (L)</b>	<b>Temperatura fermentación (°C)</b>	<b>Número fermentaciones</b>	<b>Cond. (0°C)</b>	<b>Cond. (-40°C)</b>
Simple	1	2012	40.000	12	2	x	
	2	2012	50	25	2	x	x
Dos etapas	3	2013	600	12	2	x	x
	3	2013	600	18	2	x	x
	3	2013	600	25	2	x	x

Durante la vendimia 2012, implementamos el prototipo 1 en un reactor a escala industrial (40.000L) (Figura 3-1). El sistema de enfriamiento utilizado para enfriar el condensador fue provisto por la viña (monopropilenglicol- agua, -3°C). Las fermentaciones de este ensayo estuvieron sujetas a las características fermentativas de Viña Santa Rita. Así, por ejemplo, la temperatura fermentativa fluctuó entre 9°C y 14°C, con una temperatura promedio de 12°C. De hecho, tal como discutiremos más adelante, algunos parámetros como la tasa de liberación de CO<sub>2</sub> no pudieron ser evaluados rigurosamente en estas fermentaciones por estar altamente influenciados por las perturbaciones externas (aperturas constantes del portalón o tapa superior de cuba fermentativa).

Posteriormente, en el transcurso del año 2012 implementamos el prototipo 2 en un reactor a escala laboratorio (50L) con mosto proveniente de la vendimia 2012 (Figura 3-

2). En este caso, el frío requerido para los condensadores fue provisto por 2 baños termoregulados con control interno de temperatura. El refrigerante del condensador a 0°C fue provisto por el baño HAAKE-50 (Thermo Fisher Scientific, USA) y bombeado a 4L/min. El rango de operación de este equipo es de -50°C a 100°C. El refrigerante del condensador a -40°C fue provisto por el baño MPG-40 (Shanghai Yiheng Tech, China) y bombeado a 4L/min. El rango de operación de este baño es de -40°C a 100°C.

Las fermentaciones conducidas en el ensayo a escala laboratorio se realizaron a una temperatura constante de 25°C con el fin de generar mayor volumen de condensado para su análisis posterior.

Finalmente, durante la vendimia 2013 implementamos el prototipo 3 en reactores de escala piloto (semi-industrial) de 600L (Figura 3-3). Estas fermentaciones se realizaron a tres temperaturas (12°C, 18°C y 25°C).

El sistema de enfriamiento implementado para el condensador operando a 0°C se muestra en la Figura 3-3. El frío para el condensador 0°C inicialmente estaba provisto por la línea de frío de Viña Santa Rita. Sin embargo, este sistema fue modificado ya que la capacidad de enfriamiento era muy baja. Finalmente se cambió la línea de enfriamiento de VSR por un sistema integrado por dos baños termoregulados operando a -10°C (T-5) y otro operando a -15°C (T-4) - descritos en la implementación del prototipo a escala laboratorio-. Fue necesario que los baños operaran a una temperatura menor a 0°C, ya que las pérdidas pasivas generadas en las líneas de frío hacia los tres condensadores eran altas. El segundo baño regulado (T-4) cumplió la función de aumentar la capacidad de enfriamiento del baño regulado 1 (T-5), suministrando un flujo constante de 3L/min de etanol a -15°C.

Por otro lado, el condensador a -40°C contó con un sistema de enfriamiento basado en probetas de inmersión IP-60 (Polyscience, USA) (Figura 3-4). Este sistema consiste en probetas que al ser sumergidas enfrían hasta -60°C el líquido en el cual se sumergen (Figura 3-5).

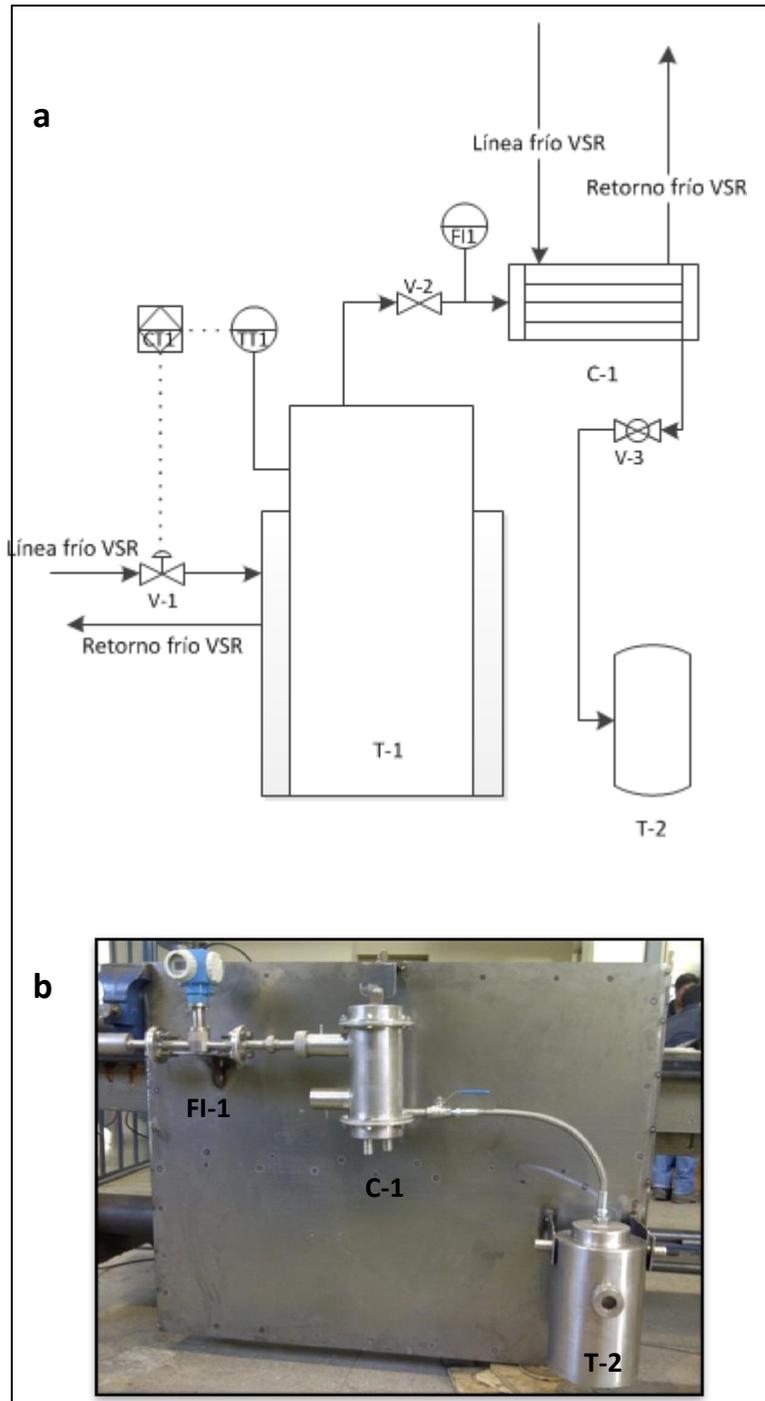


Figura 3-1: P&ID prototipo 1 (3-1a). Vista frontal prototipo 1 (3-1b). Se muestra el indicador de flujo (FI-1), condensador (C-1), tanque de fermentación (T-1) y tanque de recolección de muestra (T-2)

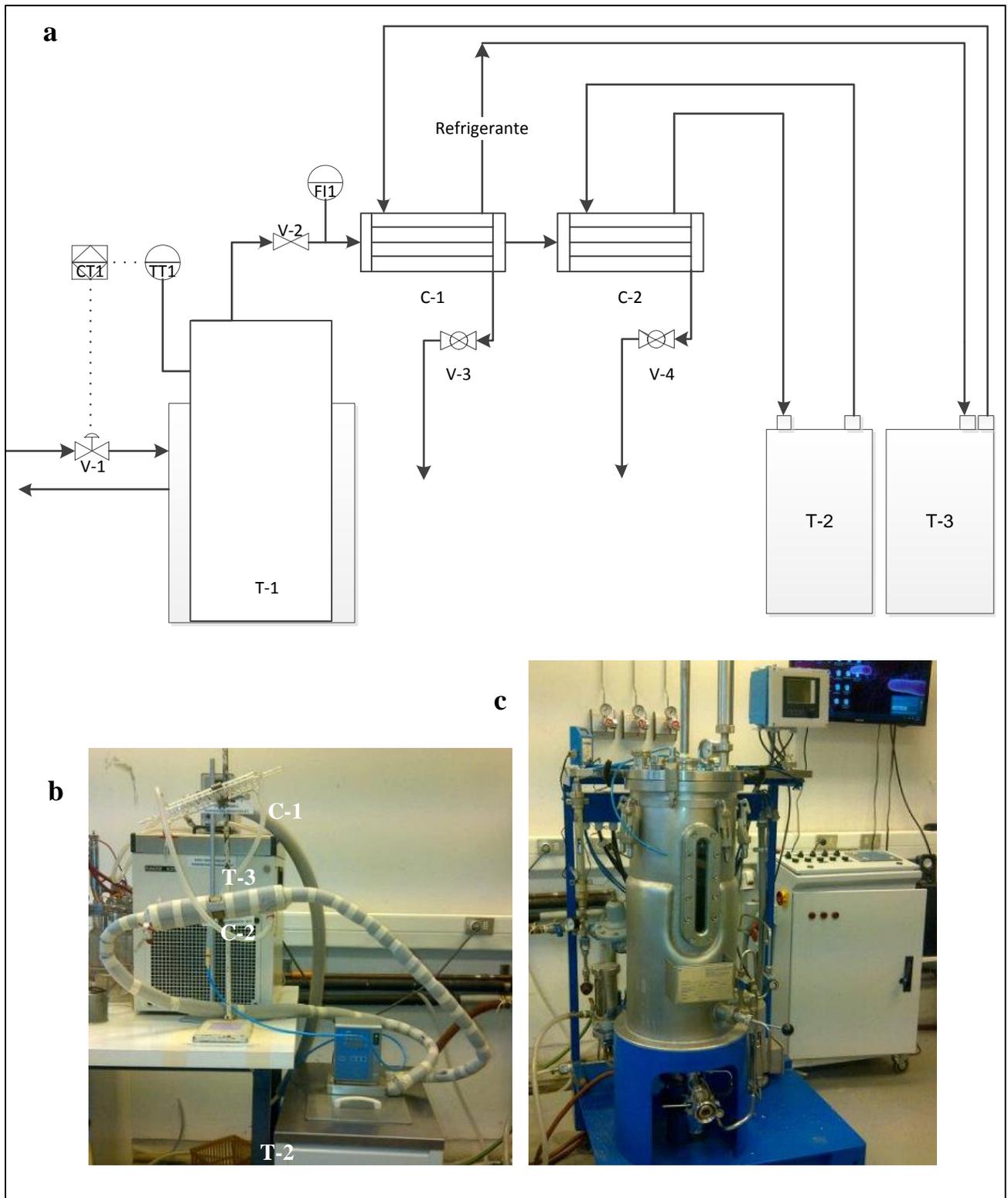


Figura 3-2: P&ID prototipo 2 (3-2a). Vista prototipo 2 después de implementación (3-2b y 3-2c). Se observa el tanque fermentativo (T-1) con los condensadores en serie a 0°C (C-1) y a -40°C (C-2). El enfriamiento del condensador a 0°C se realizó con baño termoregulado (T-3). Mientras que el enfriamiento del condensador a -40°C se realizó con baño termoregulado (T-2)

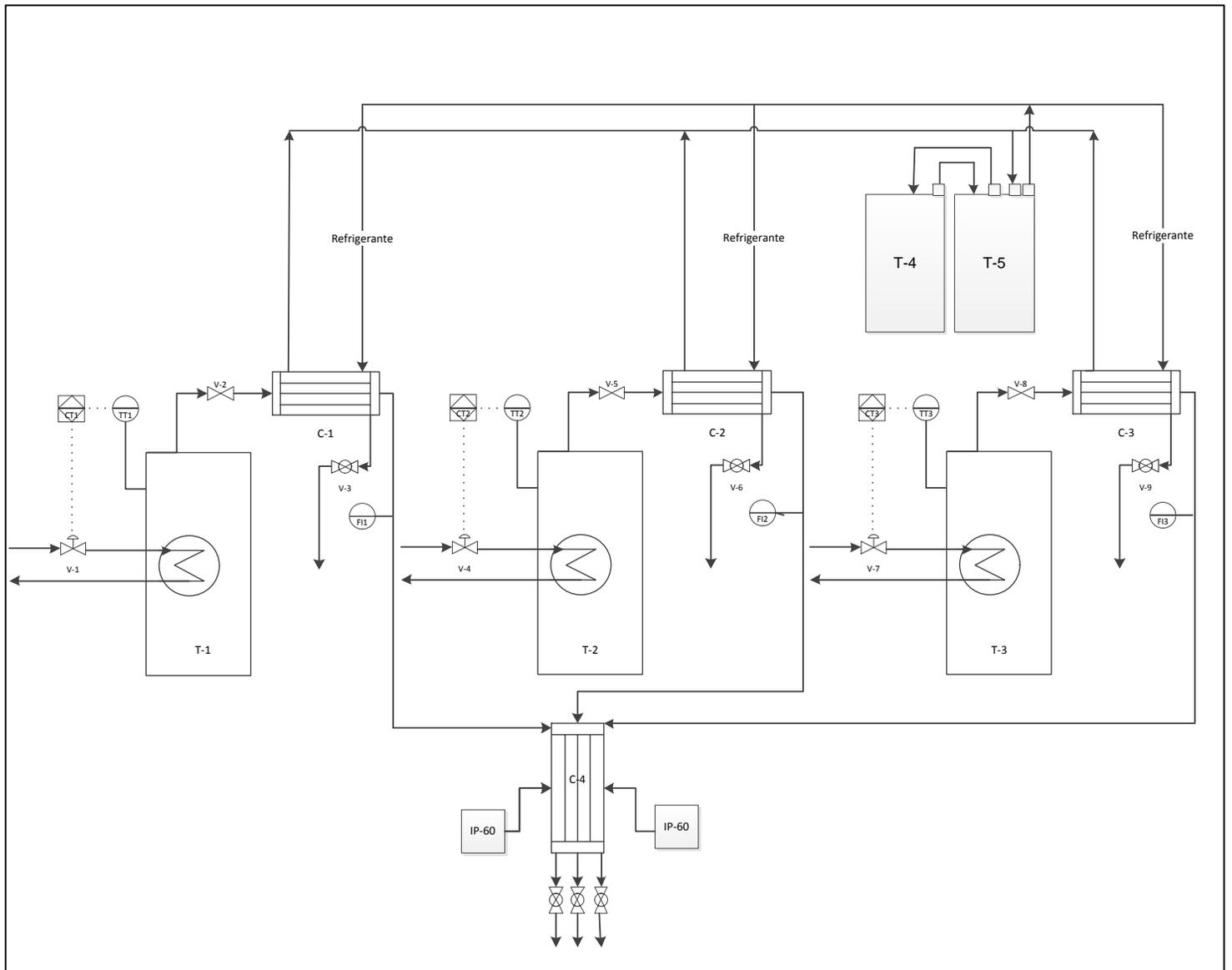


Figura 3-3: P&ID prototipo 3. Se observan los tres tanques fermentativos (T-1, T-2 y T-3) con sus respectivos condensadores a 0°C (C-1, C-2 y C-3). Se observa condensador a -40°C (C-4). El enfriamiento de los condensadores a 0°C se realizó en base a dos baños termoregulados (T-4 y T-5). El enfriamiento para condensador a -40°C independiente basado en probetas de inmersión IP-60 (Polyscience, USA)

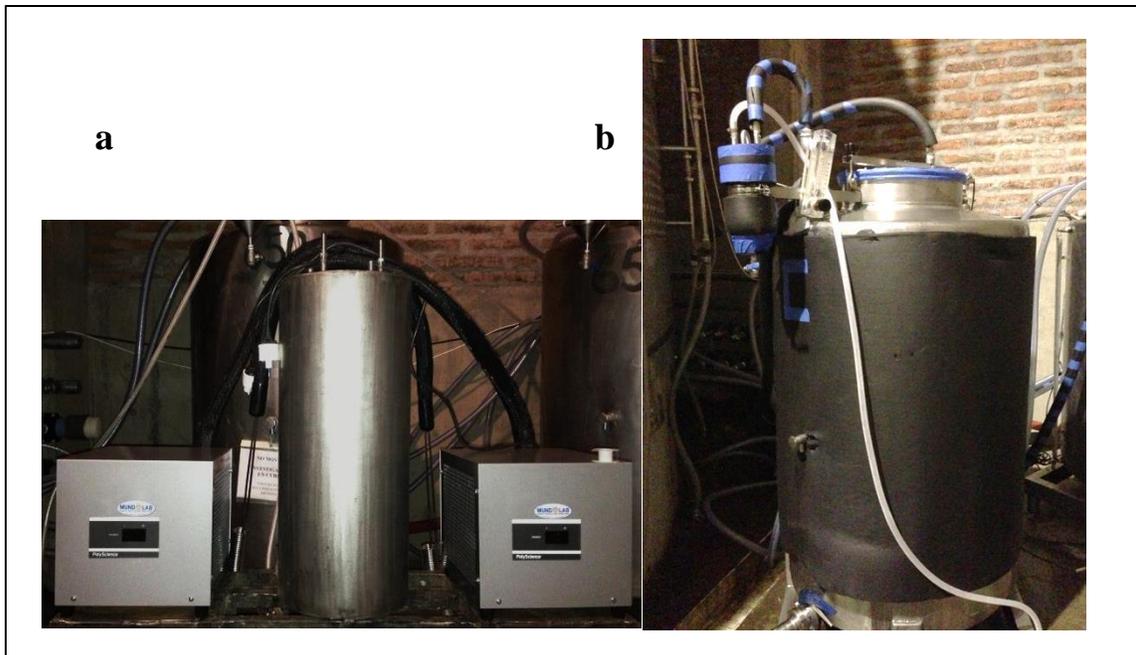


Figura 3-4: Condensador  $-40^{\circ}\text{C}$  con sistema de enfriamiento independiente IP-60 (Polyscience, USA) (3-4a) y cuba de 600L con condensador  $0^{\circ}\text{C}$  (3-4b)



Figura 3-5: Sistema de enfriamiento por inmersión. Se observa controlador y probeta de inmersión. Dicha probeta se sumerge en líquido y puede enfriar el mismo hasta  $-60^{\circ}\text{C}$  (Polyscience, USA)

### **3.3.Muestreo de condensado**

Se recolectó y almacenó –debidamente identificado- el condensado de cada uno de los condensadores (0°C y - 40°C) en los siguientes rangos de densidad del mosto: 1085-1077g/L, 1077-1069 g/ L, 1069-1061 g/ L, 1061-1053 g/ L, 1053-1045 g/ L, 1045-1037 g/ L, 1037-1029 g/ L, 1029-1021 g/ L, 1021-1013 g/ L y 998 g/ L. La selección de las densidades se basó en la obtención de 9 puntos de muestreo espaciados cada 8 puntos de densidad y un último punto correspondiente al fin de la fermentación (998g/L). El condensado se almacenó en recipientes de vidrio previamente burbujeados con argón, para ser posteriormente almacenados a -80°C. A cada muestra, se le determinó el volumen de condensado obtenido.

### **3.4.Análisis de condensados y vinos**

El análisis de condensados y vinos se llevó a cabo usando la técnica de microextracción en fase sólida (SPME) y posterior análisis con GC-MS.

#### **3.4.1. Extracción con SPME**

En esta técnica se expone una fibra de sílica recubierta con una combinación de polímeros adsorbentes en el espacio de cabeza de la muestra. Así, los analitos de interés se adsorben en los sitios activos de los polímeros (Chin et al., 2007). Esta técnica ofrece la ventaja de reducir el tiempo de extracción a una hora, en comparación con el uso de resinas apolares que requiere de un tiempo de extracción de hasta 24 horas.

Los compuestos aromáticos presentes en los diferentes condensados fueron extraídos usando la técnica de HS-SPME (Fedrizzi et al., 2007). La fibra de extracción empleada fue un fibra combinada 2 cm-50/30um DVB/Carboxen™/PDMS StableFlex™ (Supelco) (DVB/CAR/PDMS) la cual, de acuerdo a la literatura, es la que presenta una mayor afinidad por los compuestos volátiles de la muestra de vino debido a la polaridad que se

logra con esta combinación (Prikryl and Sevcik, 2008; Zhang et al., 2011). La fibra seleccionada fue pre-acondicionada de acuerdo a las recomendaciones del fabricante.

La extracción de los compuestos en el condensado se llevó a cabo exponiendo la fibra al espacio de cabeza generado en un recipiente de 20mL al que se le agregará al menos 5 mL de muestra, sellado con septum de PTFE. El tiempo de exposición de la fibra fue de 30 minutos. La muestra se equilibró 30°C (agitación 350 rpm) (Zhang et al., 2011). De esta manera se logrará alcanzar el equilibrio líquido-gas para la correcta adsorción de los compuestos presentes en la fase gaseosa al polímero de la fibra. La fibra, con los compuestos adsorbidos, será desorbida en el puerto inyector del cromatógrafo de gases a 250°C por 30 minutos (Zhang et al., 2011).

### **3.4.2. Análisis por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (GC-MS)**

La caracterización de las muestras de condensado a través de un perfil aromático utilizando la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS), permite la identificación y cuantificación de los compuestos volátiles responsables de determinadas características aromáticas (Capone et al., 2011; Fedrizzi et al., 2007; Jung and Ebeler, 2003)

Para el análisis de las muestras se usó un equipo cromatógrafo de gases Agilent 6890 equipado con un espectrómetro de masas 5975. El horno se manejó automáticamente con una rampa de temperatura: inicialmente la temperatura es de 40°C la que se mantiene 5 minutos, le sigue una rampa creciente de temperatura de 3°C/min hasta alcanzar los 240°C, la que se mantiene por 25 min. La columna de separación utilizada fue la HP 1-MS (30m, 0.25um, 0.25um) de bajo sangrado (Agilent, California, USA). El gas de transporte usado fue helio (pureza 99,999%) con flujo de 1,9 ml/min. Para obtener el espectro de masas, se empleó la ionización de impacto electrónico a 70eV.

El ensayo se realizó en triplicado y la cuantificación de los compuestos se analizó usando el método del estándar interno (nonanol), considerando un factor de respuesta

igual a 1. Las muestras de vino se diluyeron 1:10, y los condensados 1:1000. El área del peak que se obtuvo para cada compuesto identificado, en cada uno de los 3 diferentes análisis se tabuló, y se le calculó su coeficiente de variación (CV en %). Los valores considerados deben poseer un  $CV < 10\%$ , considerando al menos 2 de los valores tabulados.

Los compuestos principales que se cuantificaron en las muestras analizadas y se compararon con los espectros de masa de los compuestos disponibles en 3 bibliotecas (NIST98, Wiley, AROMLIB), mediante el uso del programa ChemStation® (ChemStation software para GC, Hewlett-Packard, Waldbronn, Germany).

Un diseño factorial de bloque completo fue realizado para evaluar el efecto de la temperatura en la recuperación aromática en el prototipo 3. Cada fermentación fue llevada a cabo en duplicado. Los resultados fueron evaluados estadísticamente por diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) con el análisis de varianza (ANOVA). Este análisis estadístico se realizó utilizando el modelo general lineal PROC (GLM) perteneciente a la versión de MINITAB 12 (Minitab Inc., Pennsylvania, EE.UU).

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Durante las vendimias 2012 y 2013, se evaluaron tres sistemas de recuperación de compuestos odorantes desde la corriente gaseosa de la fermentación enológica. El primero, basado en una condensación simple; el segundo y tercero, en una condensación en dos etapas operando a temperaturas diferentes. En este capítulo mostraremos los resultados del seguimiento de las fermentaciones y los resultados de recuperación de compuestos volátiles en los sistemas implementados.

### **4.1.Fermentaciones**

La fermentación alcohólica es un proceso en el cual las azúcares presentes en el mosto (mayoritariamente glucosa y fructosa) se convierten principalmente en alcohol etílico y dióxido de carbono. Durante la fermentación alcohólica, el dióxido de carbono generado ( $\text{CO}_2$ ) arrastra una cantidad importante de aromas (hasta 70% de algunos compuestos) desde el mosto en fermentación hacia el espacio de cabeza del fermentador (Mouret et al., 2012; Stashenko et al., 1992). A continuación, se muestran las características de las fermentaciones realizadas en base a la densidad del mosto y el dióxido de carbono instantáneo.

Durante los años 2012 y 2013 se realizaron 10 fermentaciones vínicas en reactores de diferente escala con el fin de verificar el funcionamiento de los prototipos previamente diseñados. A modo de resumen, se muestra una tabla con las fermentaciones realizadas en el capítulo 3 (Tabla 3.2).

Las fermentaciones para validar el funcionamiento del prototipo 1 se realizaron en cubas industriales de capacidad 40.000L a una temperatura promedio de 12°C. Las fermentaciones para validar el prototipo 2 se realizaron a escala laboratorio (50L) a una temperatura de 25°C. Finalmente, las fermentaciones realizadas para validar el prototipo 3 se realizaron a escala semi-industrial (600L) a tres temperaturas (12°C, 18°C y 25°C). El registro de las variables medidas en dichas fermentaciones se encuentra en el Anexo I

#### **4.1.1. Evolución de la densidad del mosto en función del tiempo**

El seguimiento de la densidad del mosto durante el proceso fermentativo es una práctica común en la industria enológica para determinar el avance de la fermentación de una manera simple, económica y expedita. En función de la densidad, se determina las etapas del proceso fermentativo en las cuales deben realizarse ciertas adiciones (oxígeno, nitrógeno y otros nutrientes) necesarias en el proceso fermentativo. La evolución de la densidad en el tiempo durante las fermentaciones realizadas se muestra en la Figura 4-1.

El uso de menores temperatura fermentativas ( $12^{\circ}\text{C}$ ) incrementa, en promedio, 2.4 veces el tiempo de fermentación con respecto a las fermentaciones a  $25^{\circ}\text{C}$ . El tiempo requerido para completar la fermentación a  $25^{\circ}\text{C}$  fue de  $115 \pm 35$  h; mientras que las fermentaciones conducidas a  $12^{\circ}\text{C}$  presentaron un promedio de duración de  $275 \pm 75$ h. Estos resultados coinciden con los obtenidos previamente por Coleman et al. (2007).

La industria enológica está consciente del efecto tan significativo que tiene la temperatura de fermentación en el tiempo del proceso. Sin embargo, por lo general se prefiere fermentar los vinos blancos a bajas temperaturas con el fin de disminuir las pérdidas de compuestos odorantes por la corriente gaseosa. A continuación mostramos la cantidad de  $\text{CO}_2$  que se genera instantáneamente durante la fermentación, el cual es el principal responsable del arrastre de los compuestos odorantes.

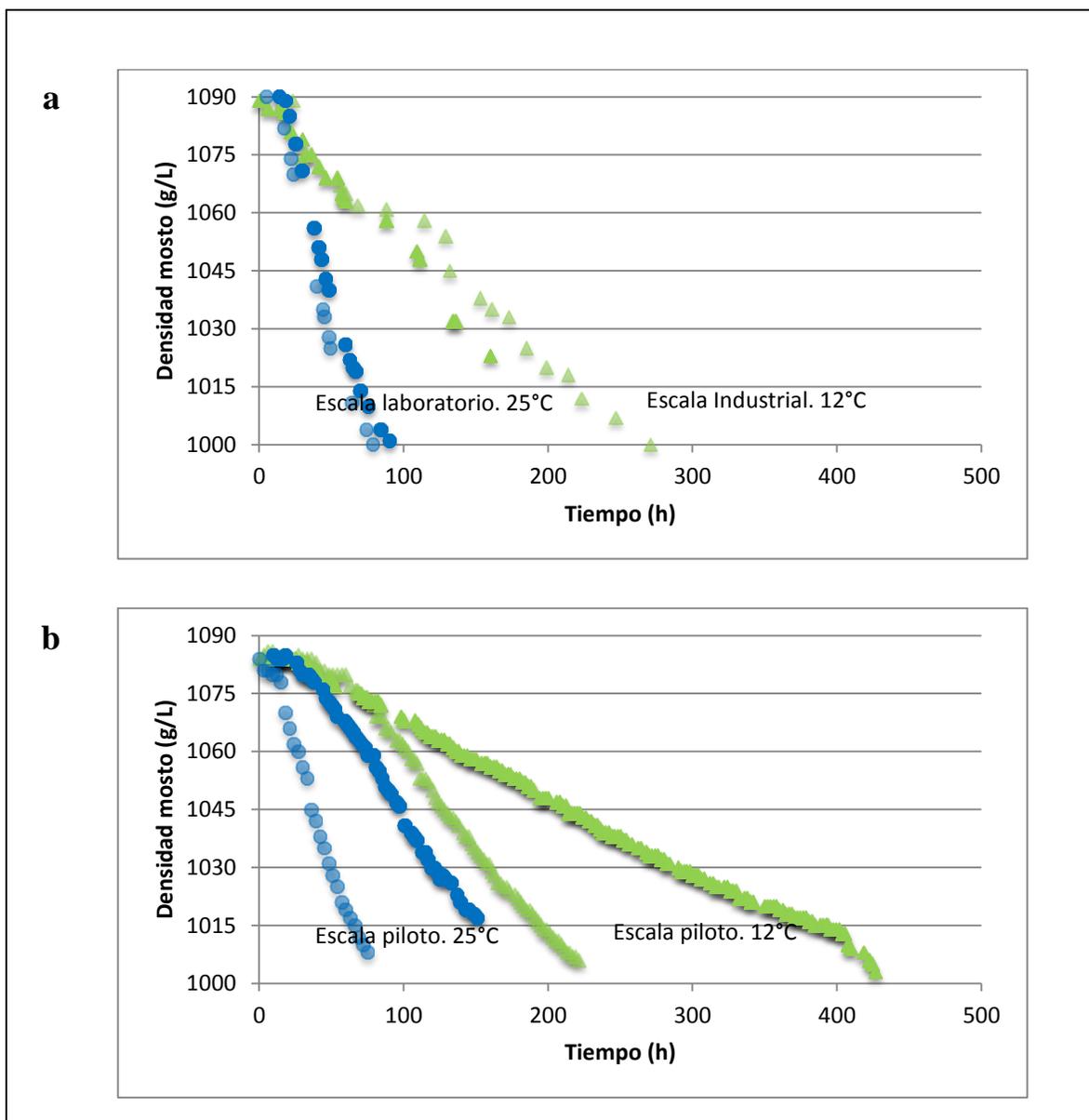


Figura 4-1: Seguimiento de la densidad en fermentaciones realizadas a escala industrial y escala laboratorio (4-1a) y fermentaciones realizadas a escala piloto (4-1b).

#### 4.1.2. Producción de CO<sub>2</sub> durante el proceso fermentativo

Durante el proceso fermentativo el metabolismo de la levadura genera hasta 50 L CO<sub>2</sub>/L mosto (Morakul et al., 2011). Por lo general, la tasa de producción de CO<sub>2</sub> se ve afectada por la temperatura de fermentación (Bely et al., 1990). En esta sección evaluamos la evolución del CO<sub>2</sub> instantáneo - normalizada por el volumen de las fermentaciones

estudiadas – en función del tiempo (Figura 5-2). Los resultados muestran que la producción de dióxido de carbono presenta una fase de crecimiento exponencial. En general, se observa que la tasa máxima de generación instantánea se alcanza en menor tiempo en la fermentación a mayor temperatura (25°C), seguida de la fermentación a 18°C.

Por otra parte, se observa que la tasa máxima de producción de CO<sub>2</sub> es similar (no hay diferencias estadísticamente significativas) en las fermentaciones a 25°C y 12°C ( $p>0,05$ ). Por su parte, la tasa máxima de CO<sub>2</sub> alcanzada en la fermentación a 18°C es menor a la alcanzada en las otras temperaturas evaluadas ( $p<0,05$ ). De acuerdo con la literatura se esperaría que la tasa máxima alcanzada fuese distinta en los tres casos y que la producción normalizada (CO<sub>2</sub> instantáneo/CO<sub>2</sub> max) se mantuviese igual en los tres casos ya que, la cantidad de azúcar y biomasa inicial de las fermentaciones fue igual en los tres tratamientos evaluados (Bely et al., 1990). En nuestro caso la producción de CO<sub>2</sub> en las fermentaciones realizadas a 25°C y 18°C presenta la tendencia reportada en la literatura, mientras que la fermentación realizada a 12 ° C tiene una producción de CO<sub>2</sub> por encima de lo esperado.

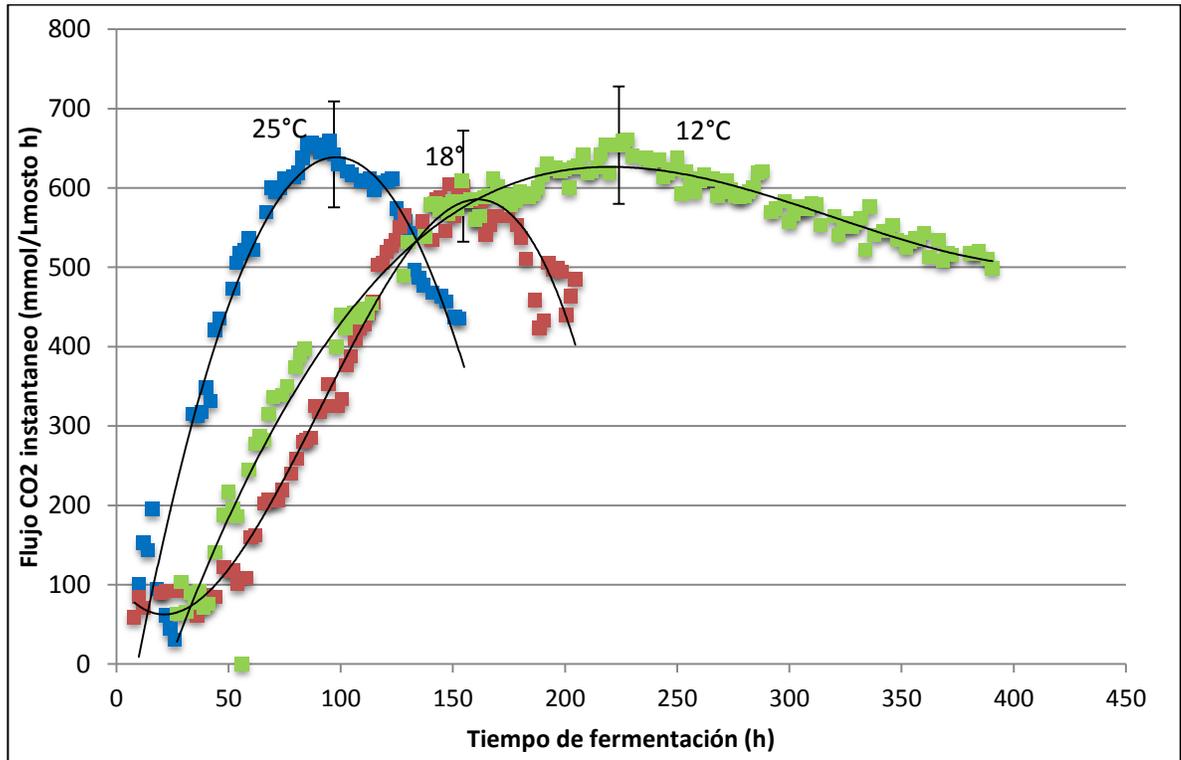


Figura 4-2: Producción de CO<sub>2</sub> instantáneo en fermentaciones llevadas a cabo en ensayo piloto a 25°C, 18°C y 12°C. Se muestran dos réplicas en cada caso.

Con lo anterior, se hace evidente que ocurre una liberación significativa de dióxido de carbono durante el proceso fermentativo. Dicha liberación ocurre de manera más rápida en fermentaciones conducidas a mayor temperatura. Por otro lado, la producción instantánea de CO<sub>2</sub> en las fermentaciones conducidas en escala laboratorio es hasta 30% mayor que en las fermentaciones a escala piloto (600L) (Figura 5-3). Lo anterior puede deberse a que las condiciones controladas de laboratorio permiten minimizar las pérdidas gaseosas que suelen ocurrir en una cuba semi-industrial o industrial. Por lo tanto es posible, que a escala piloto (semi-industrial) estemos perdiendo una fracción de CO<sub>2</sub> gaseoso y se vea afectada la recuperación del prototipo evaluado.

De acuerdo al balance de carbono teórico se espera que la producción de CO<sub>2</sub> total en un mosto con estas condiciones fuese de 26500L (El Haloui et al., 1988). En nuestro caso la fermentación que alcanzó el valor más cercano fue la realizada a 12°C, las

fermentaciones a 18°C y 25°C estuvieron 34% y 40% por debajo del valor teórico respectivamente. Esto puede deberse a problemas en la hermeticidad de las cubas, y problemas en el registro de los datos ocasionados por eventos de taponamiento que ocurrían en el sistema de recuperación. Para solventar estos problemas se debe sobredimensionar el condensador de 0°C para que no ocurran taponamiento que afecten el registro del gas producido durante el proceso fermentativo.

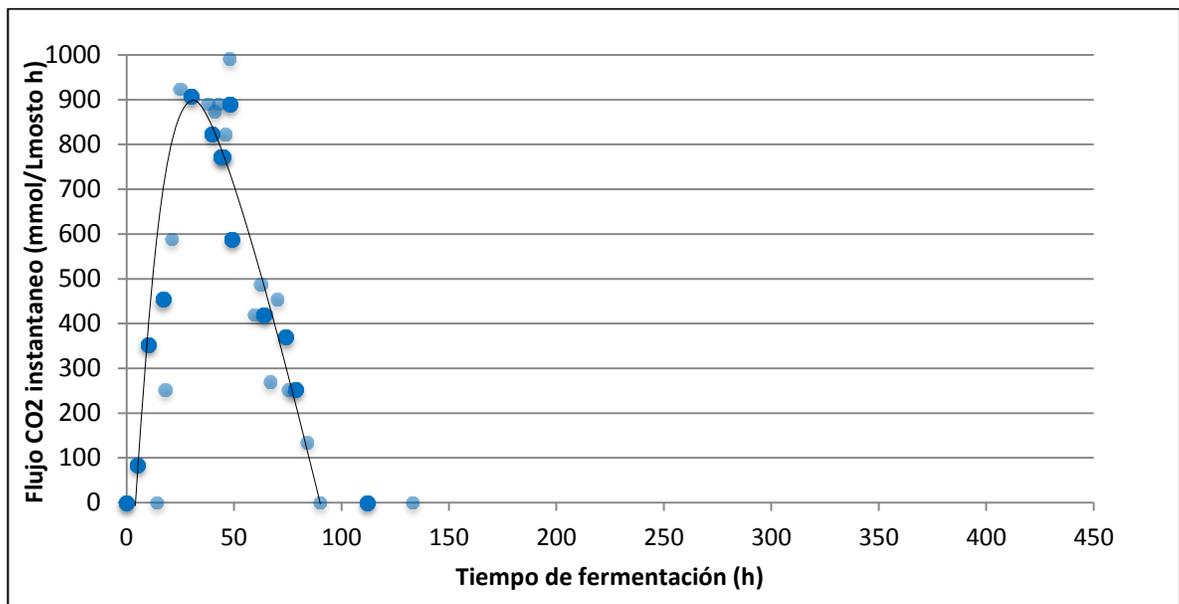


Figura 4-3: Producción de CO<sub>2</sub> instantáneo en fermentaciones llevadas a cabo en ensayo laboratorio a 25°C. Se muestran dos réplicas.

No se muestran los valores obtenidos para la fermentación industrial de 40,000L ya que las constantes perturbaciones externas durante el proceso (apertura del portalón superior para adición de nutrientes, evaluación del estadio de la fermentación) no permitieron seguir correctamente la evolución de la producción de CO<sub>2</sub>.

En la sección siguiente se reporta como el avance de la fermentación y las características de liberación de CO<sub>2</sub> influyen en la cantidad de producto recuperado.

## 4.2. Recuperación volumétrica de condensado

En general se observa que la recuperación específica de todos los prototipos evaluados (Tabla 4-1) se encuentra por debajo de la recuperación teórica esperada (Anexo H). En base a las concentraciones de equilibrio estimamos que la recuperación específica debía encontrarse cercana a los 7 mL/L<sub>mosto</sub> y 2 mL/L<sub>mosto</sub>, a 0°C y -40°C respectivamente. En nuestro caso, ninguno de los prototipos superó 1 mL/L<sub>mosto</sub>. La cantidad de condensado recuperado depende de cuatro parámetros principalmente: la temperatura de fermentación, la temperatura de condensación, el estadio de la fermentación y el prototipo evaluado (Tabla 4-1). A continuación se discute la influencia de cada uno de estos parámetros:

*Efecto de la temperatura de fermentación:* el aumento de la temperatura fermentativa tiene un impacto positivo en la recuperación de condensado (Tabla 4-1). El mayor volumen de condensado se obtuvo en las fermentaciones a 25°C ( $1,5 \pm 0,3$  mL/L<sub>mosto</sub>), en promedio 5 veces mayor al volumen de condensado obtenido en fermentaciones a menor temperatura. A medida que se eleva la temperatura de fermentación, la presión de vapor de agua y de etanol –en el espacio de cabeza del reactor– en una matriz modelo de fermentación también se eleva (Guerzoni et al., 1997), generando un mayor arrastre por los gases fermentativos. Adicionalmente, Morakul et al., (2010) sugirieron que las pérdidas de compuestos volátiles durante la fermentación aumentan en función de la temperatura debido a un aumento de los coeficientes de partición líquido-gas de los compuestos aromáticos mayoritarios, tales como hexanoato de etilo o acetato de isoamilo, entre otros.

*Efecto de la temperatura de condensación:* la mayor recuperación se obtiene en el condensador operando a 0°C. La recuperación a -40°C no es despreciable; de hecho, el volumen de condensado a -40°C corresponde al 75% del volumen recuperado a 0°C ( $0,8 \pm 0,2$  mL/L mosto). El mosto está compuesto en un 86% por agua, 11,2% de etanol y 0,5% de compuestos aromáticos (Sumbly et al., 2010). Por lo tanto, se presume que la mayor recuperación de condensado ocurre a 0°C ya que a esta temperatura disminuye en

80% la concentración de equilibrio del agua y de etanol. Durante la fermentación, los componentes de la matriz líquida se encuentran en equilibrio con la fase gaseosa; el CO<sub>2</sub> gaseoso generado arrastra parte de los compuestos presentes en el espacio de cabeza. Dado que la composición (condensable) del espacio de cabeza del reactor es mayoritariamente agua es esperable que en el condensador de 0°C se obtenga principalmente agua. El volumen obtenido en el condensador de -40°C debería estar compuesto mayoritariamente por compuestos (alcoholes, esteres etílicos y acetilados, tioles, etc..) que no alcanzan una disminución de la presión de vapor suficiente en el primer condensador (0°C). Se observa una alta recuperación en el condensador a -40°C, ya que en esta etapa se logra disminuir en 96% la concentración de equilibrio de los compuestos odorantes mayoritarios (Anexo H) de los compuestos que aún quedan en fase gaseosa en la corriente fermentativa de los compuestos que mayoritariamente se encuentran en la corriente. Con lo anterior se hace evidente la necesidad de implementar sistemas con al menos dos etapas de condensación, ya que la condensación a una sola temperatura sería insuficiente.

Tabla 4-1: Recuperación volumétrica de condensado en los 3 prototipos evaluados.

<b>Prototipo</b>	<b>V<sub>llenado</sub> (L)</b>	<b>T. ferm. (°C)</b>	<b>V recuperado (mL)</b>	<b>V<sub>total</sub> recuperado específico (mL/L<sub>mosto</sub>)</b>	<b>V<sub>recuperado</sub> específico 0°C (mL/L<sub>mosto</sub>)</b>	<b>V<sub>recuperado</sub> específico -40°C (mL/L<sub>mosto</sub>)</b>
1	24 500	12	8027	0,33	0,33	-
	36 000	12	5720	0,16	0,16	-
2	35	25	58 ± 7	1,7 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,66 ± 0,03
3 <sup>a</sup>	500	12	414	0,8	0,5	0,37
	500	18	512	1,0	0,6	0,46
	500	25	634	1,3	0,7	0,58

<sup>a</sup>Prototipo 3 no cuenta con réplicas para la medición del volumen

*Efecto del avance de la fermentación:* en general, la mayor cantidad de condensado se obtuvo en las etapas finales del proceso fermentativo. Entre las densidades de 1040 g/L y 995 g/L –segunda mitad del proceso fermentativo- se recolectó el 38% del volumen total de condensado. Esto coincide con lo descrito en Mouret et al. (2012) en donde indican que los compuestos aromáticos deben primero generarse en el proceso metabólico de la levadura, luego logran el equilibrio con la fase gaseosa (migran de la fase líquida a la fase gaseosa) y finalmente son arrastrados por el CO<sub>2</sub> gaseoso a partir de densidades aproximadas de 1060 g/L (Figura 4-4).

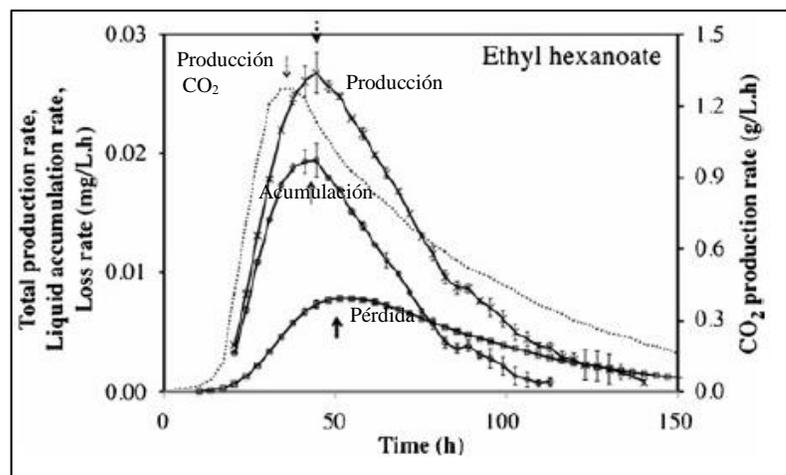


Figura 4-4: Cambios en la tasa de producción de CO<sub>2</sub>, producción de etil hexanoato, acumulación de etil hexanoato en la fase líquida y pérdida del mismo compuesto durante fermentaciones a 20°C (Mouret et al., 2012)

Las fermentaciones realizadas a escala industrial (40.000L) – prototipo de una etapa - no presentan una tendencia clara en cuanto al condensado recuperado en distintos puntos de la fermentación. Las perturbaciones externas (apertura de la puerta superior del reactor para adiciones de nutrientes y oxígeno) afectaron el equilibrio en el espacio de cabeza y en consecuencia la cantidad de condensado recuperado. Adicionalmente, el enfriamiento del prototipo evaluado a escala industrial era provisto por Viña Santa Rita S.A y se tenía poco control en la temperatura del mismo, dependiendo de los requerimientos energéticos de la bodega la temperatura de la línea de frío podía fluctuar entre -8°C y

2°C. Por lo tanto, se observaron eventos de congelamiento en las paredes internas del condensador que también podrían haber influido en la recuperación de condensado. Adicionalmente, tal como se discutió previamente este prototipo fue diseñada subestimando el efecto negativo en el proceso de condensación de una alta concentración de gas no-condensable. Lo anterior, se traduce en poca eficiencia en el proceso de recuperación.

En líneas generales en las fermentaciones de menor escala, se observa un peak de recuperación de condensado a densidades de 1040g/L aproximadamente (posterior a la etapa tumultuosa de generación de dióxido de carbono) (Figura 4-5). En este punto ya se han sintetizado los compuestos odorantes, el espacio de cabeza está completamente saturado con agua, etanol y se han formado mayoritariamente los compuestos odorantes de interés.

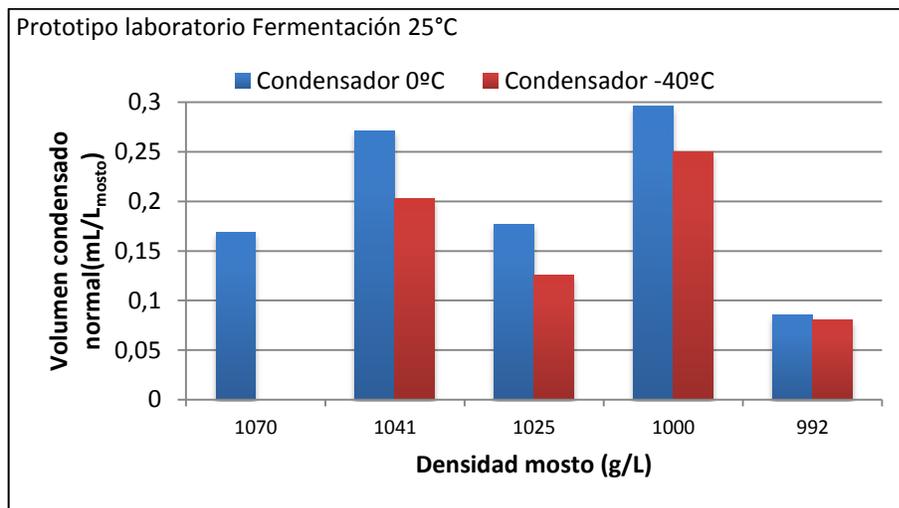


Figura 4-5: Volumen de condensado en fracciones recuperadas en fermentaciones a escala laboratorio a 25°C

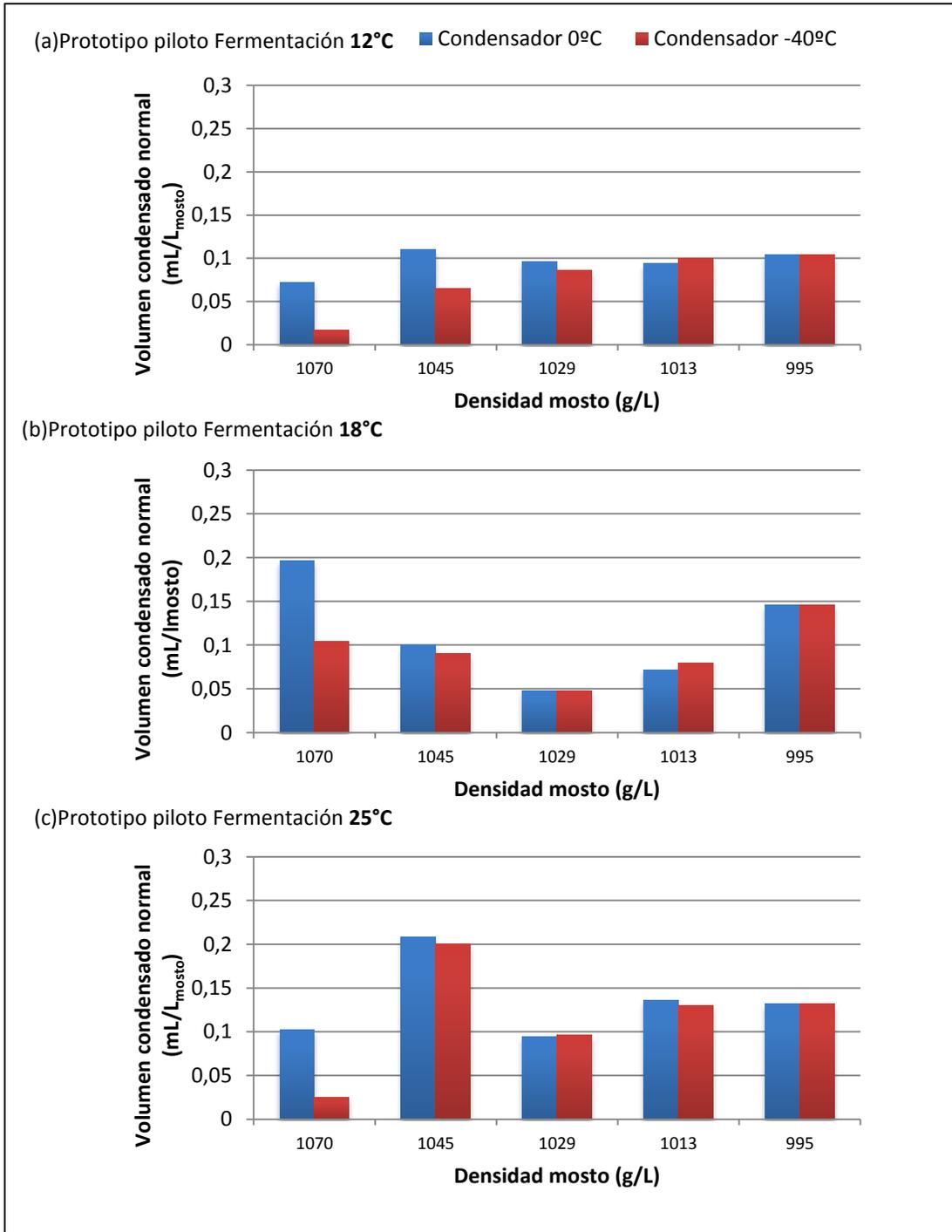


Figura 4-6: Volumen de condensado en fracciones recuperadas en fermentaciones a escala piloto a 12°C (a), 18°C (b) y 25°C (c)

Por último, se observa un *efecto general del prototipo de recuperación evaluado*. Los prototipos evaluados en distintas fermentaciones tuvieron distintas eficiencias de recuperación volumétrica (Tabla 4-2). En el caso del primer prototipo evaluado, éste contaba con una sola etapa de condensación a 0°C. El diseño de este sistema no consideró la implementación de baffles internos que aumentarían el tiempo de residencia del gas a condensar dentro del equipo. Lo anterior podría explicar la baja recuperación volumétrica obtenida en las dos fermentaciones realizadas. En otras palabras, no se disponía de un tiempo de contacto suficiente para que ocurriera la disminución de la temperatura del gas condensable por debajo del punto de saturación. Adicionalmente, tal como mencionamos previamente, este prototipo subestimó el efecto de la alta concentración de CO<sub>2</sub> en el proceso de condensación y en consecuencia el prototipo fue poco eficiente.

Por el contrario, la recuperación volumétrica en el prototipo 3 fue 2.5 veces mayor a la obtenida en el prototipo 1. Esto se debe básicamente a dos razones: i) en primer lugar el prototipo 3 contó con una segunda etapa de condensación a -40°C, en donde se logró recuperar un volumen considerable que no era posible recuperar con el primer prototipo (etapa a -40°C recupera en promedio 46% del volumen total recuperado) y ii) el prototipo 3 contaba con baffles segmentados que aumentaban el tiempo de residencia del gas en la primera etapa de condensación.

La mayor diferencia entre el prototipo 2 y prototipo 3 –aparte del material con que fueron construidos– fue que la condensación en la segunda etapa (-40°C) ocurría por fuera de los tubos en el primer caso y por dentro de los tubos en el segundo caso. Lo anterior no tuvo influencia en la recuperación volumétrica, la cual fue del mismo orden en ambos prototipos. La elección de condensación por dentro del tubo para el 3er prototipo se debió a un tema netamente de implementación. En Viña Santa Rita no disponíamos de una línea de enfriamiento a -40°C, por lo tanto la solución más apropiada fue hacer pasar el gas por dentro de los tubos y que los tubos estuviesen en un

tanque con etanol enfriado a  $-40^{\circ}\text{C}$ . Esta decisión debería revisarse con suma atención en la implementación a nivel industrial de los siguientes prototipos.

Los resultados obtenidos hasta aquí sugieren que el diseño de un prototipo de recuperación aromática debe al menos tener dos etapas de condensación. El diseño con dos etapas de condensación tuvo una recuperación mayor, ya que el condensador de  $-40^{\circ}\text{C}$  (etapa 2) permite recuperar en promedio 40% del volumen total recuperado.

La poca recuperación volumétrica en todos los prototipos evaluados puede deberse principalmente a dos razones: la poca hermeticidad de las cubas industriales y una baja eficiencia de los prototipos diseñados. Los siguientes prototipos a evaluar deberán considerar el uso de superficies mejoradas, con el fin de mejorar la recuperación volumétrica de condensado.

### **4.3. Concentración de compuestos odorantes en condensados recuperados**

La recuperación aromática es el indicador de éxito de los prototipos diseñados. Recuperar un cierto volumen condensado se puede considerar exitoso, si en este volumen se encuentra una concentración másica significativa de compuestos aromáticos.

Lamentablemente, el muestreo y cuantificación de compuestos odorantes durante la implementación del prototipo 1 (escala industrial) estuvo influenciada por diversas perturbaciones, tales como apertura periódica del portalón, dificultades en el registro de  $\text{CO}_2$  instantáneo, congelamiento dentro de las paredes del condensador por poco control de la temperatura de la línea de enfriamiento, entre otros. Estas perturbaciones -sumadas al hecho de que este prototipo contaba con una sola etapa de condensación- influyeron significativamente en la baja recuperación de dicho prototipo (Anexo H). Finalmente, los problemas y dificultades que se presentaron en la implementación a escala industrial, fueron la principal motivación para optimizar el prototipo de recuperación en escalas donde pudiésemos tener mayor control de las variables implicadas en el proceso.

#### 4.3.1. Recuperación aromática relativa

Con el fin de evaluar el desempeño global del prototipo de recuperación se cuantificaron diversos compuestos tanto en el vino como en el condensado. Posteriormente, la recuperación relativa se expresó como la masa de compuesto *i* en el condensado dividido por la masa total generada de este compuesto. Discutiremos brevemente los resultados de la cuantificación en el vino y el condensado para finalmente discutir los resultados de recuperación de las diversas familias de compuestos odorantes evaluadas (ésteres etílicos, acetatos, ácidos y alcoholes).

##### *i) Compuestos aromáticos en el vino.*

En primer lugar se llevó a cabo la cuantificación de 19 compuestos aromáticos en el vino pertenecientes a las familias de ésteres etílicos, acetatos, ácidos y alcoholes. Los resultados mostraron que las concentraciones más altas de estos compuestos se encontraban en los vinos fermentados a menor temperatura (12°C) (Tabla 4-2), sin diferencia significativa entre 12 y 18°C. Esta tendencia concuerda con un estudio realizado previamente, donde las diferencias fueron atribuidas tanto al efecto evaporativo del aumento de temperatura como a las expresiones diferenciales de genes involucrados en rutas metabólicas de compuestos aromáticos (Molina et al., 2007). Adicionalmente, se ha reportado que mayores temperaturas fermentativas aumentan el coeficiente de partición líquido-vapor favoreciendo la migración de los compuestos odorante de la fase líquida a la fase gaseosa (Morakul et al. 2012).

Por su parte, las concentraciones de ésteres etílicos, ésteres acetilados y ácidos en el vino estaban dentro de los rangos reportados en la literatura (Swiegers et al., 2005). Por el contrario, las concentraciones de alcoholes fueron menores a las reportadas en la literatura (Escudero et al., 2007; Swiegers et al., 2009), posiblemente debido a limitaciones de la técnica de extracción usada. En efecto, la extracción empleada en todos los casos fue la técnica de micro-extracción en fase sólida (SPME). Esta técnica emplea una fibra recubierta con combinaciones de polímeros por lo general más afines a

los ésteres y ácidos que a compuestos alcohólicos (Jung and Ebeler, 2003; Zhang et al., 2011). Dada la complejidad de la matriz evaluada, es posible que la baja afinidad por los compuestos alcohólicos tenga un efecto significativo en la cuantificación final. Sin embargo, a pesar de que la técnica podría estar influyendo en la cuantificación total, las tendencias y diferencias entre tratamientos si pueden ser comparados. Los resultados indican que, en general, a menor temperatura fermentativa el perfil aromático del vino presenta mayores concentraciones de compuestos odorantes (salvo para los alcoholes).

Tabla 4-2: Influencia de la temperatura fermentativa en la concentración de familias odorantes en el vino (mg) ( $\bar{X}$ +SD)

<b>Familia de compuestos</b>	<b>12°C</b>	<b>18°C</b>	<b>25°C</b>
Etil acetato	5241 ± 160 <sup>a</sup>	4656 ± 169 <sup>a</sup>	3535 ± 225 <sup>b</sup>
Esteres etílicos <sup>1</sup>	1153 ± 250 <sup>a</sup>	1081 ± 238 <sup>a</sup>	1083 ± 182 <sup>a</sup>
Esteres Acetilados <sup>2</sup>	2731 ± 128 <sup>a</sup>	2559 ± 111 <sup>a</sup>	2262 ± 63 <sup>b</sup>
Alcoholes <sup>3</sup>	4764 ± 47 <sup>a</sup>	4268 ± 46 <sup>a</sup>	3805 ± 63 <sup>b</sup>
Ácidos <sup>4</sup>	822 ± 40 <sup>a</sup>	658 ± 32 <sup>b</sup>	485 ± 14 <sup>c</sup>

<sup>1</sup>Esteres etílicos: etil hexanoato, etil octanoato, etil dodecanoato y etil butirato.

<sup>2</sup>Esteres acetilados: isobutil acetato, isoamil acetato y hexil acetato.

<sup>3</sup>Alcoholes: isobutanol, isoamil alcohol, hexanol, 2,3-butanediol y 2-feniletanol.

<sup>4</sup>Acidos: ácido hexanoico, ácido octanoico y ácido dodecanoico

Letras distintas para una misma familia de compuestos indican diferencias significativas (p<0,05)

## ii) *Compuestos aromáticos en los condensados*

Posteriormente, evaluamos la concentración de los mismos compuestos odorantes evaluados en el vino en los condensados recuperados (Tabla 4-3). En las muestras

evaluadas hay una influencia clara de la temperatura de fermentación y del condensador al cual pertenece la muestra. La mayor concentración de compuestos aromáticos se obtiene en las muestras correspondientes a la fermentación a 25°C. Esto debido principalmente a que a mayor temperatura el equilibrio desplaza los compuestos odorantes a la fase gaseosa. La mayoría de los compuestos recuperados –especialmente esteres y acetatos- son recuperados en el condensador a -40°C (entre 78,6% y 100%). A esta temperatura se logra disminuir la presión de vapor de estos compuestos en un 97% con respecto a la primera etapa de condensación a 0°C. Esto coincide con los análisis sensoriales preliminares que se llevaron a cabo, en donde se apreció que los condensados obtenidos a -40°C estaban asociados a notas frutosas (ésteres). Por el contrario, los condensados aromáticos obtenidos a 0°C fueron relacionados con caracteres más herbáceos.

Tabla 4-3: Influencia de la temperatura fermentativa en la concentración de familias odorantes en el condensado (mg) ( $\bar{X}$ +SD)

Familia de compuestos	0°C			-40°C		
	12°C	18°C	25°C	12°C	18°C	25°C
Etil acetato	0,83± 0,06 <sup>a</sup>	0,88± 0,05 <sup>a</sup>	9,1± 0,4 <sup>b</sup>	24± 1 <sup>a</sup>	72± 3 <sup>b</sup>	86 ± 4 <sup>c</sup>
Esteres etílicos <sup>1</sup>	2,7± 0,2 <sup>a</sup>	5,5 ± 0,3 <sup>b</sup>	66 ± 4 <sup>c</sup>	189 ± 16 <sup>a</sup>	309 ± 15 <sup>b</sup>	608 ± 52 <sup>c</sup>
Esteres acetilados <sup>2</sup>	1,6 ± 0,1 <sup>a</sup>	4,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	46 ± 2 <sup>c</sup>	170 ± 11 <sup>a</sup>	407 ± 30 <sup>c</sup>	547 ± 37 <sup>c</sup>
Alcoholes <sup>3</sup>	1,29 ± 0,06 <sup>a</sup>	1,5± 0,1 <sup>a</sup>	7,1 ± 0,4 <sup>b</sup>	1,73± 0,1 <sup>a</sup>	2,1 ± 0,1 <sup>b</sup>	3,0 ± 0,2 <sup>c</sup>
Ácidos <sup>4</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	0,1 ± 0,0 <sup>a</sup>	n.d	n.d	n.d	n.d

<sup>1</sup>Esteres etílicos: etil hexanoato, etil octanoato, etil dodecanoato y etil butirato.

<sup>2</sup>Esteres acetilados: isobutil acetato, isoamil acetato y hexil acetato.

<sup>3</sup>Alcoholes: isobutanol, isoamil alcohol, hexanol, 2,3-butanediol y 2-feniletanol.

<sup>4</sup>Ácidos: ácido hexanoico, ácido octanoico y ácido dodecanoico. Excluido ácido acético.

Letras distintas para una misma familia de compuestos indican diferencias significativas (p<0,05)

En general, la mayoría de los aromas recuperados corresponden a ésteres, mientras que los alcoholes superiores se encuentran en bajas cantidades. Esta tendencia coincide con el hecho de que los esteres tienen una mayor volatilidad que los alcoholes. Por otra parte, no fue posible cuantificar correctamente los ácidos a  $-40^{\circ}\text{C}$  - ni en algunas muestras de los condensados a  $0^{\circ}\text{C}$  -, debido a la dilución aplicada (1:1000). Esta dilución fue aplicada con el fin de cuantificar ciertos compuestos que estaban en más altas concentraciones y que al evaluarlos en muestras puras saturaban el instrumento de medición. En experiencias que se realicen posteriormente se deberá revisar esta metodología de dilución, con el fin de mejorar la cuantificación de aquellos compuestos en más bajas concentraciones.

ii) *Recuperación relativa final*

Finalmente, se muestran los resultados de recuperación total de cada una de las familias de compuestos evaluados (Tabla 4-4). La recuperación relativa se definió según la siguiente expresión:

$$\% \text{Recuperación relativa} = \frac{\text{masa}_i \text{ condensado}}{\text{masa}_i \text{ condensado} + \text{masa}_i \text{ vino}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

La recuperación más alta ocurre en las familias de ésteres etílicos (hasta 51%) y acetatos (hasta 26%) a las 3 temperaturas de fermentación evaluadas. De los 4 ésteres evaluados, el que presentó mayor recuperación relativa fue el etil octanoato (26-70% dependiendo de la temperatura). Esto coincide con el hecho de que es uno de los compuestos con mayor volatilidad y su presión de vapor disminuye hasta en 95% a temperaturas cercanas a los  $-40^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, entre los acetatos con mayor recuperación, encontramos al hexil acetato, con una recuperación entre 19 y 67% dependiendo de la temperatura fermentativa.

Con respecto a la influencia de la temperatura fermentativa, la recuperación a  $25^{\circ}\text{C}$  es significativamente mayor que a  $12^{\circ}\text{C}$ . Se ha reportado que a  $25^{\circ}\text{C}$  la volatilidad de los compuestos odorantes evaluados es en promedio 2,5 veces más que a  $12^{\circ}\text{C}$ ; lo que

concuera con que sea a esta temperatura que obtengamos una mayor recuperación (Cepeda, 2010; Covarrubias-Cervantes et al., 2004; Lipnizki et al., 2002) (Anexo J). Inclusive a bajas temperaturas fermentativas (12°C) –generalmente usada a nivel industrial- las pérdidas de etil hexanoato y etil octanoato son significativas (12% y 26% respectivamente). Previamente, se reportó que a 20°C existían pérdidas de 46,2% del etil hexanoato durante la fermentación alcohólica (Mouret et al., 2012). Por otro lado, la fermentación a 25°C produjo pérdidas significativas para todos los compuestos estudiados, con la excepción del etil acetato, el cual aparentemente condensa muy poco, menos del 3% del total.

Debido a la baja recuperación relativa del etil acetato, éste se muestra de manera separada a los esteres y acetatos en la Tabla 5-4. Esta “pérdida limitada” puede atribuirse a un coeficiente de partición líquido-gas ( $k_i$ ) relativamente bajo. Por ejemplo, el coeficiente de partición de este compuesto es 50% menor al coeficiente de partición del etil hexanoato en condiciones fermentativas similares (Morakul et al. 2011). Por otra parte, el peso molecular del etil acetato es 49% y 39% menor que el peso molecular del etil octanoato y etil hexanoato. Lo anterior implica que el etil acetato presenta mayor afinidad a la matriz acuosa vínica y consecuentemente menor volatilidad (Seuvre et al., 2007). Una menor volatilidad está directamente relacionada con una menor recuperación en el prototipo evaluado.

Tabla 4-4: Recuperación total en fermentaciones a tres temperaturas del prototipo 3

Compuesto odorante	Recuperación relativa (%)		
	12°C	18°C	25°C
Etil acetato	0,5	1,6	2,7
Esteres total	16	26	41
Etil hexanoato	12	25	55
Etil octanoato	26	38	70
Etil dodecanoato	0,6	6	13
Etil butirato	2	8	31
Acetatos total	6	14	21
Isobutil acetato	2	11	17
Isoamil acetato	3	10	15
Hexil acetato	19	37	67
Alcoholes	<0,1	<0,3	<0,4

Mouret et al. (2012) cuantificaron la pérdida aromática durante fermentaciones isotérmicas a 20°C y 30°C a escala piloto con mosto sintético. Los resultados mostraron pérdidas de hasta 70% (del total producido) en compuestos como el hexanoato de etilo. En la Tabla 4-5, se indica que la recuperación a las tres temperaturas fermentativas evaluadas se encuentra por debajo de esos rangos. Más aun, la recuperación a 25°C del isoamil acetato e isobutanol, se encuentra por debajo de los valores de condensado reportados a 20°C. La baja recuperación del isobutanol concuerda con el bajo coeficiente de partición de este compuesto y consecuente baja volatilidad y alta afinidad por la matriz vínica (Morakul et al., 2011).

En el caso del etil hexanoato, uno de los compuestos con mayor volatilidad, la recuperación a 25°C es de 55%, levemente mayor a la pérdida reportada a 20°C. Sin embargo, la recuperación a 18°C es 45% menor a la pérdida reportada a 20°C. Si bien no es posible comparar linealmente entre temperaturas – ya que existen efectos a nivel

metabólico que afectan la síntesis de los compuestos- lo anterior podría indicar que aún existe una fracción de los compuestos que no está siendo recuperado. Para realizar la recuperación de esta fracción aún no recuperada proponemos una tercera etapa de condensación total a  $-80^{\circ}\text{C}$ . Con lo anterior, podríamos asegurar una condensación completa de todos aquellos compuestos que no logren condensar en las primeras dos etapas de condensación.

Tabla 4-5: Recuperación de compuestos odorantes cuya pérdida durante el proceso fermentativo se encuentra descrito en la literatura (expresado en porcentaje del total de producción)

<b>Experimento</b>	<b>Recuperación relativa (%)</b>		
	<b>Isoamil acetato</b>	<b>Hexanoato etilo</b>	<b>Isobutanol</b>
Isoterma a $12^{\circ}\text{C}$	3,3	12,3	0
Isoterma a $18^{\circ}\text{C}$	9,8	25	0,01
Isoterma a $25^{\circ}\text{C}$	14,6	55,0	0,01
Pérdidas aromáticas de acuerdo a la literatura (Mouret et al., 2012)			
Isoterma a $20^{\circ}\text{C}$	27,1	46,2	0,63
Isoterma a $30^{\circ}\text{C}$	44,1	70,9	1,33

A pesar de que el prototipo 3 representa una mejora considerable con respecto al prototipo 1, existe espacio para ciertas modificaciones del diseño que permitirían mejorar el proceso de condensación. La presencia de un gas no-condensable a alta concentración (dióxido de carbono) hace que el diseño del condensador sea complejo y que se tengan que tomar medidas especiales. En el siguiente diseño se deberían incluir el uso de baffles optimizados para aumentar el tiempo de residencia del gas en el condensador y el uso de microrranuras en los tubos con el fin mejorar la eficiencia de la condensación. Adicionalmente, se propone evaluar la incorporación de un condensador total operando a  $-80^{\circ}\text{C}$  con el fin de asegurar un balance completo que permita cuantificar el total de los compuestos perdidos durante el proceso fermentativo. Esto es

particularmente apropiado para el acetato de etilo y otros compuestos altamente volátiles.

Villanueva (2003) al comparar el impacto olfativo (OAV) de los principales compuestos odorantes de (vinos + condensados) fermentados a 25°C versus un vino fermentado a 12°C, concluyó que, inclusive si se agregara el total del condensado obtenido a 25°C al vino, los OAV serían menores que los del vino control a 12°C. A pesar que los compuestos evaluados no fueron necesariamente los más significativos desde un punto de visto olfativo, como tioles u aromas varietales, estos resultados apuntan en forma clara a la necesidad de desarrollar protocolos sensoriales para evaluar la mejor estrategia de reincorporación del condensado al vino.

#### **4.3.2. Composición del condensado en distintos puntos del proceso fermentativo**

Procesos patentados anteriormente proponen la reintroducción total del condensado recuperado al vino. Sin embargo, una de las principales propuestas de esta investigación consiste en presentar las características que podrían aportar condensados provenientes de distintas etapas de la fermentación.

En el ensayo realizado a escala laboratorio, evaluamos el perfil aromático de los condensados obtenidos en 5 etapas del proceso fermentativo. A continuación se muestra un resumen del perfil aromático de los condensados obtenidos a las dos temperaturas de condensación en distintos puntos de la fermentación.

Tabla 4-6: Resumen del perfil aromático realizado a muestras de condensado en distintos puntos de la fermentación. Condensador 0°C

Composición <sup>a</sup>	Densidad (g/L)				
	1070	1045	1025	1000	992
% Alcoholes	69	67	54	64	92
% Esteres y acetatos	29	33	46	35	8
% Otros <sup>b</sup>	2	-	-	1	
Alcohol mayoritario	Alcohol isoamilico (85%) <sup>c</sup>	Alcohol isoamilico (78%)	Alcohol isoamilico (67%)	Alcohol isoamilico (72%)	Alcohol isoamilico (77%)
Esteres y acetatos mayoritarios	Acetato de etilo (41%) <sup>d</sup>	Acetato de isoamilo (48%)	Acetato de isoamilo (61%) Acetato de etilo (24%)	Acetato de etilo (74%)	

<sup>a</sup> Porcentaje de una familia de compuestos en el total de la muestra <sup>b</sup>Otros: 4-nonanona, ácido acético, entre otros. <sup>c</sup>calculado como porcentaje del total de alcoholes. <sup>d</sup>calculado como porcentaje del total de acetatos y esterés

Tabla 4-7: Resumen del perfil aromático realizado a muestras de condensado en distintos puntos de la fermentación. Condensador -40°C

Composición <sup>a</sup>	Densidad (g/L)				
	1070	1045	1025	1000	992
% Alcoholes	n.d	33	18	97	45
% Esteres y acetatos	n.d	67	79	3	55
Alcoholes mayoritarios	-	2-metil-butanol (39%)	Alcohol isoamilico (44%)	Alcohol isoamilico (78%)	Alcohol isoamilico (67%)
Esteres y acetatos mayoritarios	-	Acetato de isoamilo (55%)	Acetato de isoamilo (61%)		Acetato de etilo (62%)

<sup>a</sup> Porcentaje de una familia de compuestos en el total de la muestra

En general, las fracciones de condensado obtenidas a 0°C están compuestas mayoritariamente por alcoholes, mientras que las fracciones obtenidas a -40°C contienen esteroides y acetatos. Lo anterior mantiene cierta similitud con los resultados obtenidos en el ensayo a escala piloto, en donde los esteroides se encontraban en el condensado a -40°C, mientras que los alcoholes se recuperaban en la fracción a 0°C. A diferencia del ensayo a escala piloto, estas muestras no se diluyeron para ser analizadas, por lo que la cuantificación tiene ciertos inconvenientes que podrían afectar las conclusiones generales. Sin embargo, es una primera aproximación efectiva para determinar las características principales de los condensados obtenidos en distintas etapas de la fermentación.

Entre los alcoholes presentes en el condensador de 0°C el que se encuentra mayoritariamente es el alcohol isoamílico. Los alcoholes están presentes de manera homogénea en las muestras evaluadas y se acentúa su aparición en la última fracción evaluada (992 g/L). Estos compuestos son de menor volatilidad que la mayoría de los esteroides, sin embargo se encuentran presentes en mayor concentración, Otra posible explicación de la presencia mayoritaria de alcoholes en el condensado a 0°C es la disminución de su presión de vapor hasta en 90% a 0°C. A mayor abundamiento, los alcoholes son generalmente solubles en agua por lo cual se esperaría que se mantuvieran en solución en el producto condensado.

Entre los acetatos mayoritarios en el condensador de -40°C se encuentran el acetato de isoamilo y acetato de etilo con notas de banana, pera, frutal. Estos tienen un umbral de percepción bajo (0,03 y 7,5 mg/L respectivamente), lo que es consecuente con las notas frutosas percibidas en los análisis sensoriales preliminares de las muestras obtenidas a esta temperatura de condensación (G Casaubon, comunicación personal).

El volumen limitado (5-8 mL) obtenido en cada una de las muestras no permitió optimizar la técnica de cuantificación y por ende no fue posible expresar en concentraciones las áreas obtenidas en los cromatogramas. De haber tenido la concentración (expresada en µg/L) hubiese sido posible determinar si las

concentraciones presentes en los condensados superaban el correspondiente umbral de percepción. En el anexo K se detalla la composición de cada una de las muestras evaluadas en el prototipo 2.

En resumen, este análisis preliminar de la composición de los condensados permitió comprobar que efectivamente el condensador  $-40^{\circ}\text{C}$  es el responsable de la condensación de compuestos odorantes como ésteres y acetatos. Lamentablemente, la técnica empleada no permite la detección de compuestos en muy bajas concentraciones – como tioles - que tienen un alto impacto en la calidad aromática del vino.

## 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Durante el año 2012 y 2013 se diseñaron, construyeron e implementaron 3 prototipos de recuperación aromática. La optimización tuvo un enfoque racional, empezando con un diseño simple con una etapa de condensación y terminando con un prototipo con dos etapas de condensación implementado a escala semi-industrial.

Para probar el éxito de los prototipos de recuperación se llevaron a cabo fermentaciones en diferentes escalas (industrial, laboratorio y piloto) a diferentes temperaturas (12, 18 y 25 °C). La mayor recuperación volumétrica de condensado ocurrió a mayores temperaturas fermentativas. Los resultados mostraron que en las fermentaciones conducidas a 25°C, la recuperación volumétrica fue en promedio 5 veces mayor a la recuperación en fermentaciones conducidas a menor temperatura. Esto se explica porque la volatilidad de los compuestos condensables presentes en el gas fermentativo (agua, etanol y compuestos odorantes) se eleva hasta 3 veces al aumentar la temperatura en 13°C.

Con respecto a las etapas de condensación, el mayor volumen recuperado se encontró en la etapa de condensación a 0°C, principalmente debido a la condensación de agua y alcoholes. Sin embargo, el volumen recuperado en el condensador a -40°C fue 75% del volumen condensado a 0°C. Por esta razón la recuperación del prototipo 1 -con una sola etapa de condensación a 0°C- fue muy baja y conllevó al diseño y optimización en un prototipo con dos etapas de condensación.

Las muestras de condensado recuperadas estaban compuestas mayoritariamente por ésteres etílicos y acetatos. Los compuestos encontrados en mayor concentración fueron: etil octanoato, hexil acetato, acetato de isoamilo y acetato de etilo. Se observó que el 90% de los compuestos odorantes recuperados se encontraban en las muestras obtenidas a -40°C ya que a esta temperatura se disminuye en 97% la volatilidad de los compuestos volátiles que no logran condensar a 0°C.

Si bien el prototipo 3 –con dos etapas de condensación- presentó una mejora significativa en la recuperación de compuestos de interés, la literatura reporta valores de pérdida aromática más altos que los recuperados con nuestro prototipo. Es por ello que las próximas etapas deberían incluir la optimización del área de intercambio de calor, así como la adopción de sistemas como el uso de baffles optimizados o áreas de intercambio mejoradas. El uso de baffles optimizados permitiría aumentar el tiempo de residencia del gas fermentativo dentro del condensador, mientras que por otro lado, el uso de áreas de intercambio mejoradas (como micro-ranuras) permitiría aumentar por un lado el área de intercambio y favorecer a la disminución del volumen global del sistema de condensación.

El sistema de enfriamiento a  $-40^{\circ}\text{C}$  y la hermeticidad de las cubas fermentativas serán los principales problemas a resolver para dar el siguiente paso de escalamiento. El escalamiento industrial conlleva grandes retos, especialmente diseñar un sistema de enfriamiento tal que logre mantener a  $-40^{\circ}\text{C}$  el sistema de condensación en condiciones industriales. Adicionalmente, será necesario un sistema de coordinación con el equipo humano de la bodega para limitar los eventos que influyan negativamente en la hermeticidad de la cuba. En la medida que se asegure que el dióxido de carbono generado fluya a través del equipo de recuperación, aumentaran las probabilidades de éxito del sistema.

A modo de conclusión general, el diseño e implementación del sistema de recuperación aromática permitió evidenciar la necesidad de un prototipo con al menos dos etapas de condensación, ya que en la segunda etapa de condensación ocurre la recuperación del 90% de los compuestos perdidos en la corriente gaseosa. Los resultados muestran que la recuperación alcanzada con el último prototipo se encuentra en los rangos de pérdida aromática reportados en la literatura. Sin embargo, deberán realizarse estudios con el fin de minimizar el área de intercambio requerida y los requerimiento energéticos para la segunda etapa de condensación con el fin de alcanzar el escalamiento industrial.

## BIBLIOGRAFÍA

- Afroz, H., Miyara, A., Tsubaki, K., 2008. Heat transfer coefficients and pressure drop during in-tube condensation of CO<sub>2</sub>/DME mixture refrigerant. *International Journal of Refrigeration* 31, 1458–1466.
- Al-Shammari, S.B., Webb, D.R., Heggs, P., 2004. Condensation of steam with and without the presence of non-condensable gases in a vertical tube. *Desalination* 169, 151–160.
- Bach, H.-P., 2002. Apparatus for recovering aromatic materials from fermentation carbonic acid comprises condensers arranged apart with parallel alternating upper and lower and/or front or back cooling plates which form a channel. DE10018096C1.
- Bell, K., 2004. Heat Transfer design for the process industries. *ASME Journal of Heat Transfer* 126, 877–885.
- Bely, M., Sablayrolles, J., Barre, P., 1990. Description of alcoholic fermentation kinetics: Its variability and significance. *American Journal of Enology and Viticulture* 319–324.
- Bird, R., Stewart, W., Lightfoot, E., 2006. Fenómenos de transporte. Lumisa Wiley, Mexico.
- Boulton, R., Singleton, V., Bisson, L., Kunkee, R., 2002. Teoría y práctica de la elaboración del vino. Huesca, España.
- Browne, M.W., Bansal, P.K., 1999. An overview of condensation heat transfer on horizontal tube bundles. *Applied Thermal Engineering* 19, 565–594.
- Capone, D.L., Sefton, M. a, Jeffery, D.W., 2011. Application of a modified method for 3-mercaptohexan-1-ol determination to investigate the relationship between free thiol and related conjugates in grape juice and wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59, 4649–58.
- Cavallini, a., Censi, G., Del Col, D., Doretti, L., Longo, G. a., Rossetto, L., Zilio, C., 2003. Condensation inside and outside smooth and enhanced tubes — a review of recent research. *International Journal of Refrigeration* 26, 373–392.
- Cepeda, E.A., 2010. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Mixtures of 3-Methyl-1-butanol + 3-Methyl-1-butyl Ethanoate and 1-Pentanol + Pentyl Ethanoate at 101 . 3 kPa. *Journal of Chemical Engineering Data* 55, 2349–2354.

- Cheng, W., Wang, C., Robert, Y., 1996. Film condensation of HCFC-22 on horizontal enhanced tubes. *International communications in heat and mass transfer* 23, 79–90.
- Coetzee, C., du Toit, W.J., 2012. A comprehensive review on Sauvignon blanc aroma with a focus on certain positive volatile thiols. *Food Research International* 45, 287–298.
- Conde Engineering, M., 2011. Thermophysical properties of brines. *Models*.
- Covarrubias-Cervantes, M., Mokbel, I., Champion, D., Jose, J., Voilley, A., 2004. Saturated vapour pressure of aroma compounds at various temperatures. *Food Chemistry* 85, 221–229.
- Cremashi, V.M., 1951. Continuous fermentation of wine and the like. US Patent 2536994.
- Dalkilic, a. S., Wongwises, S., 2009. Intensive literature review of condensation inside smooth and enhanced tubes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52, 3409–3426.
- De Revel, G., Martin, N., Pripis-Nicolau, L., Lonvaud-Funel, A., Bertrand, A., 1999. Contribution to the knowledge of malolactic fermentation influence on wine aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47, 4003–4008.
- Dharma Rao, V., Murali Krishna, V., Sharma, K., Mohana Rao, P., 2008. Convective condensation of vapor in the presence of a non-condensable gas of high concentration in laminar flow in a vertical pipe. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, 6090–6101.
- Dobson, M., Chato, J., 1998. Condensation in smooth horizontal tubes. *Journal of Heat Transfer* 120, 193–213.
- El Haloui, N., Picque, D., Corrieu, G., 1988. Alcoholic fermentation in winemaking: On-line measurement of density and carbon dioxide evolution. *Journal of Food Engineering* 8, 17–30.
- Escudero, A., Campo, E., Fariña, L., Cacho, J., Ferreira, V., 2007. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of agricultural and food chemistry* 55, 4501–10.
- Fedrizzi, B., Versini, G., Lavagnini, I., Nicolini, G., Magno, F., 2007. Gas chromatography-mass spectrometry determination of 3-mercaptohexan-1-ol and 3-mercaptohexyl acetate in wine: a comparison of headspace solid phase microextraction and solid phase extraction methods. *Analytica chimica acta* 596, 291–7.

Ferreira, V., Escudero, A., Campo, E., Cacho, J., 2008. The chemical foundations of wine aroma- a role aiming at wine quality, personality and wine expression, in: Thirteenth Australian Wine Industry Technical Conference. pp. 142–150.

Ferreira, V., Peña, C., Escudero, A., Cacho, J., 1996. Losses of volatile compounds during fermentation. *European Food Research and Technology* 202, 318–323.

Fronk, B.M., Garimella, S., 2013. In-tube condensation of zeotropic fluid mixtures: A review. *International Journal of Refrigeration* 36, 534–561.

Gentry, C., Okla, B., 1992. ROD Baffle heat exchanger.

Ghajar, A., 2005. Non-Boiling Heat Transfer in Gas- Liquid Flow in Pipes. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering XXVII*, 47–73.

Ghajar, A., Tang, C., 2010. Importance of Non-Boiling Two-Phase Flow Heat Transfer in Pipes for Industrial Applications. *Heat Transfer Engineering* 31, 711–732.

Goto, M., Inoue, N., Ishiwatari, N., 2001. Condensation and evaporation heat transfer of R410A inside internally grooved horizontal tubes. *International Journal of Refrigeration* 24, 628–638.

Green, D., Perry, R., 2008. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th editio. ed. McGraw-Hill.

Grober, H., Erk, S., Grigull, U., 1955. *Basic laws of heat transfer (in German)*, Berlin. ed. Springer.

Guerzoni, M.E., Nicoli, M.C., Massini, R., Lericci, C.R., 1997. Ethanol vapour pressure as a control factor during alcoholic fermentation. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 13, 11–16.

Hetsroni, G., Mewes, D., Enke, C., Gurevich, M., Mosyak, A., Rozenblit, R., 2003. Heat transfer to two-phase flow in inclined tubes. *International Journal of Multiphase Flow* 29, 173–194.

Hewitt, G., 1994. *Process Heat Transfer*. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Incropera, F., DeWitt, D., 1999. Ebullición y condensación, in: *Fundamentos de Transferencia de Calor*. Prentice Hall, Mexico, pp. 536–554.

Islam, M., Miyara, A., 2007. Liquid film and droplet flow behaviour and heat transfer characteristics of herringbone microfin tubes. *International Journal of Refrigeration* 30, 1408–1416.

- Jackson, D., Lombard, P., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality- A review. *American* 44, 409–430.
- Jung, D.-M., Ebeler, S.E., 2003. Headspace solid-phase microextraction method for the study of the volatility of selected flavor compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 200–5.
- Karlsson, H., Trägård, G., 1997. Aroma recovery during beverage processing. *Journal of Food Engineering* 34, 159–178.
- Kern, D., 1950. *Process Heat Transfer*. McGraw-Hill, New York, NY.
- King, E., Kievit, R., Curtin, C., Swiegers, J., Pretorius, I., Bastian, S., Leigh, F., 2010. The effect of multiple yeasts co-inoculations on Sauvignon Blanc wine aroma composition, sensory properties and consumer preference. *Food Chemistry* 122, 618–626.
- Kretschmer, C., Wiebe, R., 1949. Liquid-vapor equilibrium of ethanol-toluene solutions. *Journal of American Chemistry Society* 71, 183–195.
- Lagarde, C., 1952. Perfectionnements aux appareils pour le traitement des moûts et des vins au cours de la vinification. Patent FR1016749.
- Lara, M., 2006. Implementación y análisis de un balance de aromas en la cadena de producción de Sauvignon blanc: parte 2: etapa de fermentación alcohólica [WWW Document]. Pontificia Universidad Católica de Chile.
- Li, J.-D., Saraireh, M., Thorpe, G., 2011. Condensation of vapor in the presence of non-condensable gas in condensers. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54, 4078–4089.
- Liao, Q., Xin, M., 2000. Augmentation of convective heat transfer inside tubes with three-dimensional internal extended surfaces and twisted-tape inserts. *Chemical Engineering Journal* 78, 95–105.
- Lipnizki, F., Olsson, J., Trägård, G., 2002. Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance. *Journal of Food Engineering* 54, 183–195.
- Lips, S., Meyer, J.P., 2011. Two-phase flow in inclined tubes with specific reference to condensation: A review. *International Journal of Multiphase Flow* 37, 845–859.

- Ma, X.-H., Zhou, X.-D., Lan, Z., Li, Y.-M., Zhang, Y., 2008. Condensation heat transfer enhancement in the presence of non-condensable gas using the interfacial effect of dropwise condensation. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 51, 1728–1737.
- Maheshwari, N., Saha, D., Sinha, R., Aritomi, M., 2004. Investigation on condensation in presence of a noncondensable gas for a wide range of Reynolds number. *Nuclear Engineering and Design* 227, 219–238.
- Miller, G.C., Amon, J.M., Simpson, R.F., 1987. Loss of aroma compounds in carbon dioxide effluent during white wine fermentation. *Food Technology in Australia* 39, 246–249.
- Minkowycz, W., Sparrow, E., 1966. Condensation heat transfer in the presence of noncondensables, interfacial resistance, superheating, variable properties, and diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 9, 1125–1144.
- Mirande, H., 1988. Process for improving aromatic qualities of fermentation products and device for its implementation. Patent FR2617184A1.
- Miyara, A., Nonaka, K., Taniguchi, M., 2000. Condensation heat transfer and flow pattern inside a herringbone-type micro-fin tube. *International Journal of Refrigeration* 23, 141–152.
- Miyara, A., Otsubo, Y., Ohtsuka, S., Mizuta, Y., 2003. Effects of fin shape on condensation in herringbone microfin tubes. *International Journal of Refrigeration* 26, 417–424.
- Modot, M., De Lapasse, P., Maistre, F., 1987. Process for fermentation. Patent FR8710375.
- Molina, A.M., Swiegers, J.H., Varela, C., Pretorius, I.S., Agosin, E., 2007. Influence of wine fermentation temperature on the synthesis of yeast-derived volatile aroma compounds. *Applied microbiology and biotechnology* 77, 675–87.
- Morakul, S., Athes, V., Mouret, J.-R., Sablayrolles, J.-M., 2010. Comprehensive study of the evolution of gas-liquid partitioning of aroma compounds during wine alcoholic fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58, 10219–25.
- Morakul, S., Mouret, J.-R., Nicolle, P., Aguera, E., Sablayrolles, J.-M., Athès, V., 2012. A dynamic analysis of higher alcohol and ester release during winemaking fermentations. *Food and Bioprocess Technology*.

- Mouret, J.R., Morakul, S., Nicolle, P., Athes, V., Sablayrolles, J.M., 2012. Gas–liquid transfer of aroma compounds during winemaking fermentations. *LWT - Food Science and Technology*.
- Muller, C.J., Fugelsang, K.C., Wahlstrom, V.L., 1993. Capture and use of volatile flavor constituents emitted during wine fermentations, in: Gump, B.H. (Ed.), *Beer and Wine Production: Analysis, Characterization and Technological Advances*. American Chemical Society, Washington DC, pp. 219–234.
- Nualboonrueng, T., Kaewon, J., Wongwiset, S., 2003. Two-phase condensation heat transfer coefficients of HFC-134a at high mass flux in smooth and micro-fin tubes. *International communications in heat and mass transfer* 30, 577–590.
- Oh, S., Revankar, S.T., 2006. Experimental and theoretical investigation of film condensation with noncondensable gas. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 49, 2523–2534.
- Poinsard, E.M., Poinsard, R.G., 1980. Improvements in or relating to an apparatus for providing purified carbonic gas, and recovering other vapours from the gaseous medium produced by fermentin liquids. Patent GB1566877.
- Poinsard, R.G., Poinsard, E.M., 1976. Epurateur de gaz carbonique par auto-récupération pour récupiéats a liquides fermentescibles. Patent FR 2307037.
- Prikryl, P., Sevcik, J.G.K., 2008. Characterization of sorption mechanisms of solid-phase microextraction with volatile organic compounds in air samples using a linear solvation energy relationship approach. *Journal of chromatography. A* 1179, 24–32.
- Rankine, B., 2001. *Manual práctico de Enología*. Acribia, Barcelona, España.
- Rase, H., Barrow, M., 1957. *Project engineering of process plants*. Wiley, New York, NY.
- Reynolds, A.G., Cliff, M., Girard, B., Kopp, T.J., 2001. Influence of fermentation temperature on composition and sensory properties of Semillon and Shiraz wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 52, 235–240.
- Seuvre, A.-M., Philippe, E., Rochard, S., Voilley, A., 2007. Kinetic study of the release of aroma compounds in different model food systems. *Food Research International* 40, 480–492.
- Simpson, R.F., Miller, G.C., 1984. Special procedures for white wines: Conserving Flavour. *Advances in grape growing and winemaking technology*, in: 5th Australian Wine Industry Technical. Perth, Adelaide, pp. 365–375.

- Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., 2003. *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. McGraw-Hill Interamericana, México.
- Soltan, B., Saffar-Avval, M., Damangir, E., 2004. Minimizing capital and operating costs of shell and tube condensers using optimum baffle spacing. *Applied Thermal Engineering* 24, 2801–2810.
- Stashenko, H., Macku, C., Shibamoto, T., 1992. Monitoring volatile chemicals formed from must during yeast fermentation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40, 2257–2259.
- Sumby, K.M., Grbin, P.R., Jiranek, V., 2010. Microbial modulation of aromatic esters in wine: Current knowledge and future prospects. *Food Chemistry* 121, 1–16.
- Swiegers, J.H., Bartowsky, E.J., Henschke, P.A., Pretorius, I.S., 2005. Yeast and bacterial modulation of wine aroma and flavour. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11, 139–173.
- Swiegers, J.H., Francis, I.L., Herderich, M.J., Pretorius, I.S., 2006. Meeting consumer expectations through management in vineyard and winery the choice of yeast for fermentation offers great potential to adjust the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Australian and New Zealand Wine Industry Journal* 21, 34–42.
- Swiegers, J.H., Kievit, R.L., Siebert, T., Lattey, K. a, Bramley, B.R., Francis, I.L., King, E.S., Pretorius, I.S., 2009. The influence of yeast on the aroma of Sauvignon Blanc wine. *Food microbiology* 26, 204–11.
- Swiegers, J.H., Pretorius, I.S., 2005. Yeast modulation of wine flavour. *advances in Applied Microbiology* 57, 131–175.
- Thijssen, H.A.C., 1981. Process for concentration of alcoholic beverages. US Patent 4265920.
- Todd, D.F., Castronovo, C., Fugelsang, K.C., Gump, B.H., Muller, C.J., 1990. Ethanol emissions control from wine fermentation tanks using charcoal adsorption. A Pilot Study. California.
- Tominaga, T., Baltenweck-Guyot, R., Peyrot des Gachons, C., Dubourdieu, D., 2000. Contribution of volatile thiols to the aromas of white wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *American Journal of Enology and Viticulture* 51, 178–181.
- Villamor, R.R., Ross, C.F., 2013. Wine matrix compounds affect perception of wine aromas. *Annual review of food science and technology* 4, 1–20.

Wang, C., Tu, C.-J., 1988. Effects of non-condensable gas on laminar film condensation in a vertical tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 31, 2339–2345.

Wang, L., Dang, C., Hihara, E., 2012. Experimental and Theoretical Study on Condensation Heat Transfer of Nonazeotropic Refrigerant Mixtures R1234yf / R32 Inside a Horizontal Smooth Tube, in: *International Refrigeration and Air Conditioning Conference*.

Webb, D.R., Sardesai, R.G., 1981. Verification of multicomponent mass transfer models for condensation inside a vertical tube. *International Journal of Multiphase Flow* 7, 507–520.

Yamada, M., Komoda, H., Mano, F., 1970. Capturing and preserving flavor of alcoholic beverages. US Patent 3526509.

Yanniotis, S., Tszilioni, K., Dendrinou, G., Mallouchos, A., 2007. Aroma recovery by combining distillation with absorption. *Journal of Food Engineering* 78, 882–887.

Yongqing, W., Xin, G., Ke, W., Qiwu, D., 2011. Numerical Investigation of Shell-Side Characteristics of H-Shape Baffle Heat Exchanger. *Procedia Engineering* 18, 53–58.

Zhang, J., Li, B., Huang, W., Lei, Y., He, Y., Tao, W., 2009. Experimental performance comparison of shell-side heat transfer for shell-and-tube heat exchangers with middle-overlapped helical baffles and segmental baffles. *Chemical Engineering Science* 64, 1643–1653.

Zhang, M., Pan, Q., Yan, G., Duan, C., 2011. Using headspace solid phase micro-extraction for analysis of aromatic compounds during alcoholic fermentation of red wine. *Food Chemistry* 125, 743–749.

Zimparov, V., 2001. Extended performance evaluation criteria for enhanced heat transfer surfaces : heat transfer through ducts with constant heat flux. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44, 169–190.

Villanueva, R. 2013. Efecto de la temperatura en la producción de compuestos aromáticos volátiles en fermentaciones vínicas de Sauvignon Blanc. Tesis de pregrado. Universidad de Santiago de Chile.

## **ANEXOS**

## ANEXO A-1: PROPIEDADES FÍSICAS AGUA, ETANOL Y COMPUESTOS ODORANTES DE INTERÉS

Tabla A-1: Propiedades físicas agua, etanol y compuestos odorantes de interés

	Constantes de Antoine <sup>a</sup>			P <sub>v</sub> (mmHg)					% reducción P <sub>v</sub> de 25°C a 12°C	% reducción P <sub>v</sub> de 0°C a -40°C
	A	B	C	25°C	18°C	12°C	0°C	-40°C		
<b>Acetato de etilo</b>	7,10179	1244,95	217,881	94,63	66,67	48,55	24,43	1,27	74	95
<b>Butanoato etilo</b>	7,20697	1509,44	227,866	17,28	11,69	8,21	3,83	0,15	78	96
<b>Acetato de isoamilo</b>	7,95557	1932,04	244,452	6,10	3,93	2,64	1,13	0,03	82	97
<b>Acetato de hexilo</b>	8,728	2558,1	273,15	1,41	0,87	0,57	0,23	0,01	84	98
Hexanol	7,90589	1819,51	205,086	1,00	0,56	0,33	0,11	0,00	89	99
Isobutanol	7,60007	1439,57	237,147	128,41	90,77	66,39	33,86	1,99	74	94
Alcohol isoamilico	7,82654	1616,21	196,198	3,31	1,91	1,16	0,39	0,00	88	99
Etanol	5,37229	1670,409	-40,191	24			4,6		81	-
Agua	8,07131	1730,63	233,426	59			12		80	-

<sup>a</sup>(Cepeda, 2010; Covarrubias-Cervantes et al., 2004; Lipnizki et al., 2002)

## ANEXO A-2: DESARROLLO ECUACION DE FLUJO A PARTIR DE GAS IDEAL

Ecuación gas ideal

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Dividiendo por el volumen de mosto y tiempo

$$\frac{P \cdot V}{V_{\text{mosto}} \cdot t} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V_{\text{mosto}} \cdot t}$$

Suponemos que el compuesto *i* en fase gaseosa ocupa el mismo volumen que el CO<sub>2</sub> en proporción a su presión parcial (*p<sub>i</sub>*)

$$\frac{p_i \cdot V_{CO_2}}{V_{\text{mosto}} \cdot t} = \frac{n_i \cdot R \cdot T}{V_{\text{mosto}} \cdot t}$$

Despejando el término de interés

$$\frac{p_i \cdot V_{CO_2}}{V_{\text{mosto}} \cdot t \cdot R \cdot T} = \frac{n_i}{V_{\text{mosto}} \cdot t}$$

Sustituimos la expresión de  $V_{CO_2}/t$  por  $F_{CO_2}$

$$\frac{p_i \cdot F_{CO_2}}{R \cdot T} = \frac{n_i}{V_{\text{mosto}} \cdot t}$$

Finalmente multiplicamos por el peso molecular del compuesto *i* para obtener la expresión en flujo másico.

$$\frac{p_i \cdot F_{CO_2}}{R \cdot T} \cdot PM_i = \frac{m_i}{V_{\text{mosto}} \cdot t}$$

## ANEXO B: PROPIEDADES REFRIGERANTE

### Propiedades fisicoquímicas refrigerante (propilenglicol-agua)

La densidad, conductividad térmica y la capacidad calorífica específica del refrigerante se calculan a partir de la siguiente correlación (Conde Engineering, 2011):

$$P_x = A_1 + A_2 \cdot \xi + A_3 \cdot \frac{273.15}{T} + A_4 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} + A_5 \left( \frac{273.15}{T} \right)^2$$

Por otro lado, la viscosidad dinámica y el número de Prandtl se calcula a partir de la siguiente correlación (M. Conde Engineering, 2011):

$$\ln P_x = A_1 + A_2 \cdot \xi + A_3 \cdot \frac{273.15}{T} + A_4 \cdot \xi \cdot \frac{273.15}{T} + A_5 \left( \frac{273.15}{T} \right)^2$$

Tabla B-1: Parámetros para la determinación de las propiedades fisicoquímicas del refrigerante (Mezcla propilenglicol-agua).

Parámetro	Densidad (Kg/m <sup>3</sup> )	Cp (kJ/kg K)	k (W/m K)	viscosidad (Pa s)	Pr (-)
A1	508,41109	4,47642	1,18886	-1,02798	6,66139
A2	-182,4082	0,60863	-1,4911	-10,03298	-6,99440
A3	965,76507	-0,71497	-0,69682	-19,93497	-18,55114
A4	280,29104	-1,93855	1,13633	14,65802	12,04640
A5	-472,2251	0,47873	0,06735	14,6205	14,47735

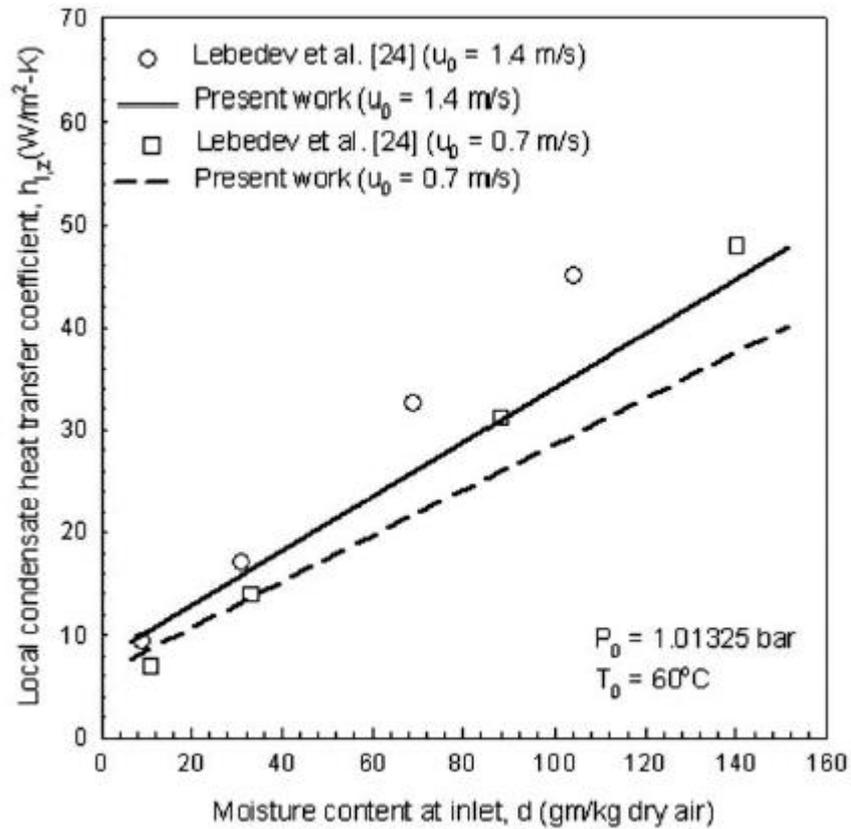
A modo de ejemplo se muestra las propiedades de una mezcla propilenglicol:agua 40:60 Finalmente, para una temperatura media (-2,8°C) entre la temperatura de entrada (-3°C) y la temperatura de salida del refrigerante (-2,6°C).

---

<b>Densidad</b>	<b>Cp</b>	<b>k</b>	<b>Viscosidad</b>	
<b>(Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>(kJ/kg K)</b>	<b>(W/m K)</b>	<b>(Pa s)</b>	<b>Pr (-)</b>
1042,527708	3,702353	0,416296	0,013270955	119,01221

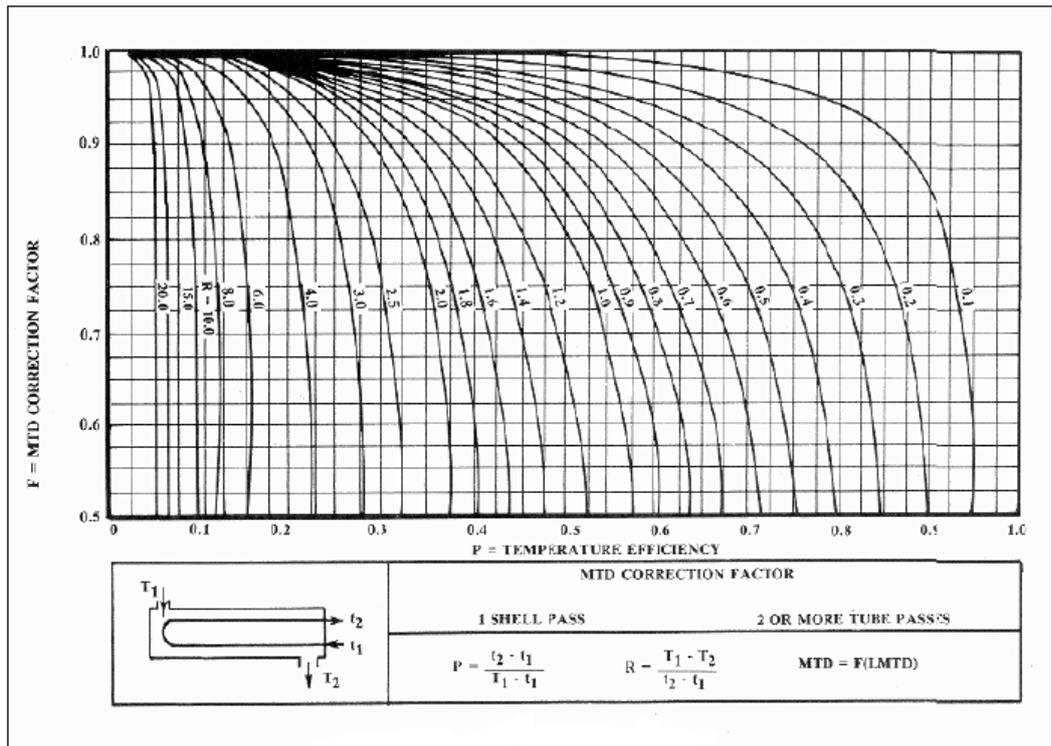
---

**ANEXO C : COEFICIENTE DE CONDENSACIÓN LOCAL PARA  
DIFERENTES CONTENIDOS DE HUMEDAD EN FLUJOS DE GAS NO-  
CONDENSABLE (CONDENSACIÓN LAMINAR) (Dharma Rao et al., 2008)**



# ANEXO D-1 : FACTOR DE CORRECCIÓN PARA CÁLCULO DE DTML (Kern, 1950)

$F_t$  Correction Factor for a 1 - n Heat Exchanger  
(where n is even)



## ANEXO D-2: DETALLE CÁLCULO COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR (U) MEDIDO EXPERIMENTALMENTE

La determinación del coeficiente global de transferencia de calor ( $U_{exp}$ ) se realizó determinando el calor transferido en un periodo de una hora. En este periodo de tiempo se midió la temperatura de entrada y salida de tanto del gas fermentativo con del refrigerante.

El área real se determinó en base a la dimensiones de construcción de cada uno de los prototipos

$$U_{exp} = \frac{Q_{CO_2} + Q_{condensacion}}{A \cdot \Delta T_{ml}} \quad (D-2.1)$$

El calor necesario para enfriar el gas no condensable ( $CO_2$ ) se determinó usando la expresión a continuación. La masa de  $CO_2$  fue el promedio registrado en una hora de medición usando los flujómetros respectivos.

$$Q_{CO_2} = m_{CO_2} \cdot C_{p\ CO_2} \cdot \Delta T \quad (D-2.2)$$

Para calcular el calor requerido para generar el cambio de fase se usa la expresión a continuación. Se registró la cantidad de condensado recolectado en una hora y se supuso que al menos el 95% del mismo estaba compuesto por agua.

$$Q_{condensacion\ promedio} = \frac{V_{condensado\ periodo\ medición}}{t_{medición}} \cdot \Delta H_{cond} \cdot \frac{\rho}{PM} \cdot \left(\frac{1}{3600}\right) \quad (D-2.3)$$

El resumen de los datos recolectados y el valor final del coeficiente global de transferencia de calor experimental de muestran en la tabla a continuación.

Prototipo	Condensador	$m_{CO_2}$ (kg/h)	$\Delta T$ (K)	$Q_{CO_2}$ (W)	$V_{condensado}$ (L/h)	$Q_{cond}$ (W)	A (m <sup>2</sup> )	$\Delta T_{ml}$ (K)	U (W/m <sup>2</sup> K)
1	0°C	0,8	13,5	133	0,025	16	0,230	7	85,7
2	0°C	0,00378	22	1,2	0,0005	0,35	0,008	8	22,2
	-40°C	0,00378	33	1,5	0,0004	0,27	0,010	17	8,4
3	0°C	0,00515	23,9	1,7	0,0036	0,57	0,032	16	5,0
	-40°C	0,00515	25,5	1,9	0,002	1,51	0,048	21	3,4

## ANEXO E: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 1

Tabla E-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 1.

Compuesto	Flujo gas entrada al condensador (mg/ L h)	Flujo gas salida al condensador (mg/L h)	$\Delta H$ condensación (kJ/mol)	Q (J/h)
Agua	34	4,1 <sup>c</sup>	40,65	1.372.294
Etanol	20 <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	42,8	12779,37
Acetato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0	39 <sup>b</sup>	177,1
Acetato de isoamilo	0,02 <sup>b</sup>	0	46,3 <sup>b</sup>	142,3
Hexanoato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0	67,5 <sup>b</sup>	187
3-metilbutan-1-ol	0,02 <sup>b</sup>	0	67,6 <sup>b</sup>	306,9
CO <sub>2</sub>	1500	1500	0,854 <sup>d</sup>	764.100

<sup>a</sup>Suponiendo que las corrientes de entrada y salida del condensador contiene etanol a la presión parcial correspondiente a 30°C y 0°C, <sup>b</sup>(Morakul *et al.*, 2012), <sup>c</sup>Suponiendo que la corriente de salida del condensador contiene vapor de agua a la presión parcial correspondiente a 0°C (Green and Perry, 2008) Tabla 2-5, <sup>d</sup>Capacidad calórica expresada en (kJ/Kgk) (Smith *et al.*, 2003)

Finalmente se obtiene la energía necesaria que debe ser absorbida por el refrigerante

Q= 2.149.986 J/h, equivalente a 597 W.

## ANEXO F: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 2

Tabla F-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 2.

Compuesto	Flujo gas entrada al condensador (mg/ L h)	Flujo gas salida al condensador (mg/L h)	$\Delta H$ condensación (kJ/mol)	Q (J/h)
Agua	34	4,1 <sup>c</sup>	40,65	767
Etanol	1 <sup>a</sup>	0,1 <sup>a</sup>	42,8	34
Acetato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0,019	39 <sup>b</sup>	0,4
Acetato de isoamilo	0,02 <sup>b</sup>	0,019	46,3 <sup>b</sup>	0,4
Hexanoato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0,019	67,5 <sup>b</sup>	0,5
3-metilbutan-1-ol	0,02 <sup>b</sup>	0,019	67,6 <sup>b</sup>	0,8
CO <sub>2</sub>	1500	1500	0,854 <sup>d</sup>	1910

<sup>a</sup>Suponiendo que las corrientes de entrada y salida del condensador contiene etanol a la presión parcial correspondiente a 30°C y 0°C, <sup>b</sup>(Morakul *et al.*, 2012), <sup>c</sup>Suponiendo que la corriente de salida del condensador contiene vapor de agua a la presión parcial correspondiente a 0°C (Green and Perry, 2008) Tabla 2-5, <sup>d</sup>Capacidad calórica expresada en (kJ/Kgk) (Smith *et al.*, 2003)

Finalmente se obtiene la energía necesaria que debe ser absorbida por el refrigerante

Q= 2713 J/h, equivalente a 0,75 W.

Tabla F-2: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador -40°C prototipo 2.

Compuesto	Flujo gas entrada al condensador (mg/ L h)	Flujo gas salida al condensador (mg/L h)	$\Delta H$ condensación (kJ/mol)	Q (J/h)
Agua	4,1	0,1 <sup>c</sup>	40,65	402
Etanol	0,1 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	42,8	6
Acetato de etilo	0,019 <sup>b</sup>	0	39 <sup>b</sup>	0,4
Acetato de isoamilo	0,019 <sup>b</sup>	0	46,3 <sup>b</sup>	0,3
Hexanoato de etilo	0,019 <sup>b</sup>	0	67,5 <sup>b</sup>	0,4
3-metilbutan-1-ol	0,019 <sup>b</sup>	0	67,6 <sup>b</sup>	0,7
CO <sub>2</sub>	1500	1500	0,854 <sup>d</sup>	2457

<sup>a</sup>Suponiendo que las corrientes de entrada y salida del condensador contiene etanol a la presión parcial correspondiente a 0°C y -40°C, <sup>b</sup> Calculado como 95% del valor en la literatura (Morakul *et al.*, 2012), <sup>c</sup>Suponiendo que la corriente de salida del condensador contiene vapor de agua a la presión parcial correspondiente a -40°C (Green and Perry, 2008) Tabla 2-5, <sup>d</sup>Capacidad calórica expresada en (kJ/Kgk) (Smith *et al.*, 2003)

Finalmente se obtiene la energía necesaria que debe ser absorbida por el refrigerante

Q= 2867 J/h, equivalente a 0,8 W.

## ANEXO G: FLUJOS MÁSICOS Y CALOR PARA PROTOTIPO 3

Tabla G-1: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador 0°C prototipo 3.

Compuesto	Flujo gas entrada al condensador (mg/ L h)	Flujo gas salida al condensador (mg/L h)	$\Delta H$ condensación (kJ/mol)	Q (J/h)
Agua	34	4,1 <sup>c</sup>	40,65	29120
Etanol	20 <sup>a</sup>	1,0 <sup>a</sup>	42,8	376
Acetato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0	39 <sup>b</sup>	5
Acetato de isoamilo	0,02 <sup>b</sup>	0	46,3 <sup>b</sup>	4
Hexanoato de etilo	0,02 <sup>b</sup>	0	67,5 <sup>b</sup>	6
3-metilbutan-1-ol	0,02 <sup>b</sup>	0	67,6 <sup>b</sup>	9
CO <sub>2</sub>	1500	1500	0,854 <sup>d</sup>	22923

<sup>a</sup>Suponiendo que las corrientes de entrada y salida del condensador contiene etanol a la presión parcial correspondiente a 30°C y 0°C, <sup>b</sup>(Morakul *et al.*, 2012), <sup>c</sup>Suponiendo que la corriente de salida del condensador contiene vapor de agua a la presión parcial correspondiente a 0°C (Green and Perry, 2008) Tabla 2-5, <sup>d</sup>Capacidad calórica expresada en (kJ/Kgk) (Smith *et al.*, 2003)

Finalmente se obtiene la energía necesaria que debe ser absorbida por el refrigerante

Q= 52.442 J/h, equivalente a 15 W.

Tabla G-2: Flujo de calor para los compuestos presentes en la corriente gaseosa para el Condensador -40°C prototipo 3

Compuesto	Flujo gas entrada al condensador (mg/ L h)	Flujo gas salida al condensador (mg/L h)	$\Delta H$ condensación (kJ/mol)	Q (J/h)
Agua	4,1	0,1 <sup>c</sup>	40,65	5.373
Etanol	0,1 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	42,8	74
Acetato de etilo	0,019 <sup>b</sup>	0	39 <sup>b</sup>	5
Acetato de isoamilo	0,019 <sup>b</sup>	0	46,3 <sup>b</sup>	4
Hexanoato de etilo	0,019 <sup>b</sup>	0	67,5 <sup>b</sup>	5
3-metilbutan-1-ol	0,019 <sup>b</sup>	0	67,6 <sup>b</sup>	9
CO <sub>2</sub>	1500	1500	0,854 <sup>d</sup>	22.113

<sup>a</sup>Suponiendo que las corrientes de entrada y salida del condensador contiene etanol a la presión parcial correspondiente a 0°C y -40°C, <sup>b</sup> Calculado como 95% del valor en la literatura (Morakul *et al.*, 2012), <sup>c</sup>Suponiendo que la corriente de salida del condensador contiene vapor de agua a la presión parcial correspondiente a -40°C (Green and Perry, 2008) Tabla 2-5, <sup>d</sup>Capacidad calórica expresada en (kJ/Kgk) (Smith *et al.*, 2003)

Finalmente se obtiene la energía necesaria que debe ser absorbida por el refrigerante

Q= 27.583 J/h, equivalente a 7,7 W.

## ANEXO H: ESTIMACIÓN DE CONDENSADO

Tabla H-1: Estimación de condensado a partir de concentración de equilibrio en fase gaseosa. Flujo de CO<sub>2</sub> promedio: 0,3 LCO<sub>2</sub>/L<sub>mosto</sub> h

Compuesto	Conc. <sub>eq</sub> a 20°C (g/L)	Conc. <sub>eq</sub> a 0°C (g/L)	Conc. <sub>eq</sub> a -40°C (g/L)	Densidad (g/L)	Condensado a 0°C (mg/L h)	Condensado a -40°C (mg/ L h)	Prototipo 3	Prototipo 3	Prototipo 2	Prototipo 2	Prototipo 1	
							Condensado a 0°C (L)	Condensado a -40°C (L)	Condensado a 0°C (L)	Condensado a -40°C (L)	Condensado a 0°C (L)	
Acetato de etilo	1,9E-03	5,2E-04	7,6E-05	897	0,414	0,135	5,3E-02	1,7E-02	4,8E-03	1,6E-03	4,2E+00	
Etil hexanoato	2,4E-06	2,4E-07	0,0E+00	903	0,001	0,000	8,6E-05	9,5E-06	7,8E-06	8,7E-07	1,2E+01	
Butanoato etilo	3,7E-06	8,9E-07	1,5E-08	879	0,001	0,000	1,1E-04	3,5E-05	1,0E-05	3,2E-06	4,5E+00	
Acetato de isoamilo	4,6E-05	9,1E-06	3,4E-08	876	0,011	0,003	1,5E-03	3,6E-04	1,3E-04	3,3E-05	5,6E+00	
Acetato de hexilo	2,2E-06	3,9E-07	2,6E-10	867	0,001	0,000	7,4E-05	1,6E-05	6,8E-06	1,4E-06	6,5E+00	
Hexanol	1,5E-06	1,8E-07	1,6E-11	813	0,000	0,000	5,7E-05	7,6E-06	5,2E-06	6,9E-07	1,1E+01	
Isobutanol	4,7E-05	1,3E-05	3,1E-06	803	0,010	0,003	1,5E-03	4,5E-04	1,3E-04	4,1E-05	5,0E+00	
Alcohol isoamilico	4,0E-05	5,1E-06	1,8E-09	810	0,011	0,002	1,5E-03	2,2E-04	1,4E-04	2,0E-05	1,0E+01	
Etil alcohol	6,2E-03	1,3E-03	0,0E+00	789	1,514	0,392	2,2E-01	5,7E-02	2,0E-02	5,2E-03	5,9E+00	
Agua	1,1E-01	2,4E-02	0,0E+00	1000	26,562	7,417	3,1E+00	8,5E-01	2,8E-01	7,8E-02	4,3E+00	
<b>TOTAL</b>							<b>L</b>	<b>3,333</b>	<b>0,929</b>	<b>0,304</b>	<b>0,085</b>	<b>69,598</b>
<b>Volumen</b>							<b>L</b>	500	500	35	35	30000
<b>Tiempo</b>							<b>h</b>	230	230	300	300	300

**ANEXO I: REGISTRO TEMPORAL DE VARIABLES MEDIDAS DURANTE  
FERMENTACIONES**

Tabla I-1: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura.  
Fermentación 12°C

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>
0	0,27	1084	16,4	162	2,55	1057	12,6
2	0,44	1084	15,1	164	2,62	1056	12,6
4	0,28	1084	13,8	166	2,68	1056	12,6
31	1,18	1083	12,6	168	2,65	1056	12,5
33	1,22	1083	12,5	170	2,66	1055	12,4
35	1,2	1083	12,4	172	2,64	1055	12,5
37	1,34	1083	12,4	190	2,73	1051	12,6
39	1,43	1082	12,4	192	2,78	1051	12,5
44	1,44	1081	12,5	194	2,63	1050	12,2
48	1,49	1080	12,3	198	2,78	1048	12,8
52	1,59	1079	12,3	200	2,8	1048	12,8
54	1,65	1079	12,4	202	2,81	1048	12,9
56	1,69	1077	12,5	204	2,72	1048	12,7
72	1,7	1075	12,5	210	2,71	1047	12,4
74	1,87	1075	12,8	212	2,69	1047	12,5
76	1,8	1074	12,4	214	2,7	1046	12,5
78	1,86	1074	12,7	216	2,7	1046	12,8
80	1,88	1073	12,7	226	2,52	1044	12,2
82	1,86	1073	12,7	228	2,64	1043	12,3
84	1,9	1073	12,7	230	2,6	1043	12,6
86	1,88	1073	12,4	232	2,53	1042	12,5
88	1,93	1072	12,4	234	2,59	1042	12,6
102	2,08	1069	12,3	236	2,62	1041	12,7
104	2,26	1068	12,4	238	2,6	1041	12,8
112	2,29	1068	12,2	240	2,6	1040	12,9
114	2,46	1067	12,3	242	2,51	1039	12,6
116	2,47	1066	12,4	244	2,53	1039	12,7
118	2,43	1065	12,6	246	2,59	1039	12,7
126	2,44	1064	12,4	248	2,54	1038	12,8
134	2,38	1062	12,2	250	2,51	1038	12,8
136	2,4	1062	12,3	252	2,5	1038	12,5
138	2,5	1061	12,5	254	2,51	1038	12,5
140	2,51	1060	12,6	256	2,53	1037	12,5
142	2,6	1060	12,8	258	2,55	1037	12,6
144	2,56	1059	12,8	260	2,63	1036	12,9

Tabla I-1 (Cont.): Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura. Fermentación 12°C

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>
282	2,44	1032	12,5
284	2,47	1032	12,6
286	2,46	1031	12,8
288	2,35	1031	12,5
294	2,4	1030	12,6
296	2,3	1029	12,3
298	2,35	1029	12,3
300	2,36	1029	12,3
302	2,34	1029	12,4
316	2,32	1026	12,8
318	2,32	1026	12,1
320	2,35	1025	12,6
330	2,28	1024	12,4
332	2,27	1024	12,8
342	2,16	1022	12,6
344	2,2	1021	12,8
356	2,2	1020	12,5
358	2,21	1020	12,6
360	2,17	1020	12,9
362,5	2,12	1020	12,3
364,5	2,14	1019	12,3
366,5	2,13	1019	12,4
368,5	2,16	1018	12,5
370,5	2,14	1018	12,6
372,5	2,15	1018	12,7
374,5	2,2	1017	13,5
388,5	2,05	1016	12,4
390,5	2,05	1015	12,4
392,5	2,07	1015	12,5
393,5	2,12	1015	12,5
395,5	2,07	1015	12,6
397,5	2,08	1015	12,7
399,5	2,02	1014	12,8
407,5	1,9	1013	12,8
409,5	2	1013	12,6
418,5	1,97	1010	12,6
422,5	1,89	1009	12,6
424,5	1,86	1008	12,3
426,5	1,87	1006	12,5

Tabla I- 2: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura.  
Fermentación 18°C

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>
0	0,25	1087	18,7	110,6	2,1481	1064	18,3
2	0,36	1087	18,8	112,6	2,2081	1063	18,2
4	0,3	1086	18,1	114,6	2,2381	1062	18,2
6	0,14	1085	18,1	116,6	2,2711	1061	18,3
8	0,34	1084	17,6	118,6	2,3411	1060	18,3
10	0,36	1084	17,2	128,6	2,37	1056	18,6
16	0,35	1085	17	134,6	2,49	1053	18,5
18	0,36	1085	17	136,6	2,5	1051	18,2
26	0,29	1084	17,2	138,6	2,32	1049	18,6
40	0,52	1084	17,4	140,6	2,57	1048	18,8
42	0,5	1083	17,4	142,6	2,4	1047	18,3
44	0,5	1083	17,2	144,6	2,51	1046	18,4
46	0,43	1083	17,5	148,6	2,48	1045	18,6
52	0,68	1083	17,7	152,6	2,38	1042	18,5
54	0,69	1083	18,1	154,6	2,48	1041	18,6
56	0,42	1083	17,9	156,6	2,3	1040	18,5
58	0,86	1082	17,9	158,6	2,35	1039	18,5
62	0,88	1081	17,9	160,6	2,4	1037	18
64	0,88	1081	17,3	166,6	2,4	1033	18,5
66	0,93	1080	17,2	170,6	2,35	1030	18,4
68	1,02	1080	16,9	172,6	2,28	1029	18,2
70	1,1	1080	17,2	174,6	2,17	1028	18,1
72	1,19	1079	17,5	178,6	1,95	1027	18,5
74	1,2	1079	17,4	180,6	1,8	1025	18,3
78	1,21	1078	17,1	182,6	1,84	1024	18,2
80,3	1,38	1076	17,6	184,6	2,15	1023	18,1
83,1	1,35	1075	17,8	186,6	2,11	1022	18,1
84,6	1,38	1075	18	188,6	2,12	1022	18,2
86,6	1,5	1074	18,1	190,6	2,1	1021	18
90,6	1,38	1073	18	192,6	1,87	1020	18
92,6	1,42	1072	18	194,6	1,97	1018	18,1
94,6	1,6	1071	18	196,6	2,06	1018	18
96,6	1,6481	1070	18,1	198,6	2,01	1017	18
98,6	1,7381	1069	18	200,6	2	1016	18,4
100,6	1,7981	1068	18,2	202,6	2,08	1016	17,8
102,6	1,8181	1066	18,1	204,6	1,97	1015	18,2
104,6	1,8781	1066	18,1	208,6	1,98	1014	18,3
106,6	1,9381	1065	18	210,6	2	1012	18,2
108,6	2,1381	1064	18,1	212,6	1,73	1010	18,3

Tabla I-3: Registro temporal de flujo instantáneo gaseoso, densidad y temperatura.  
Fermentación 25°C

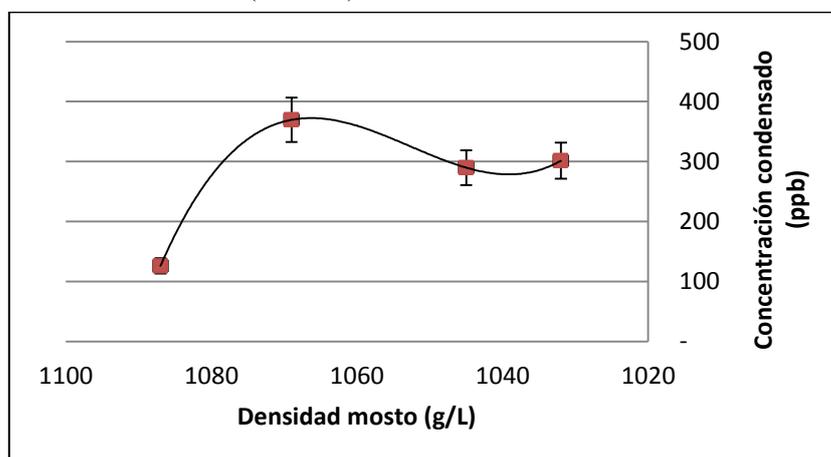
<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>	<b>Tiempo (h)</b>	<b>Gas (L/min)</b>	<b>Densidad (g/L)</b>	<b>T medida (°C)</b>
0,0	0,43	1089	20,6	107,0	2,58	1037	24,4
2,0	0,65	1089	21,6	111,0	2,59	1034	24,8
4,0	0,61	1085	24,1	113,0	2,6	1034	25,4
6,0	0,83	1085	23,6	115,0	2,44	1032	24,4
8,0	0,4	1085	24,3	117,0	2,36	1030	24,9
10,0	0,39	1084	25	119,0	2,37	1030	24,7
12,0	0,26	1084	23,8	121,0	2,31	1029	24,7
14,0	0,19	1084	24	123,0	2,11	1027	24,5
16,0	0,13	1085	23,1	125,0	2,07	1028	23,9
24,0	1,34	1083	24,4	127,0	2,03	1027	23,5
26,0	1,33	1081	24,4	131,0	1,99	1026	24,8
28,0	1,35	1080	24,8	135,0	1,97	1023	24
34,0	1,79	1079	25,3	137,0	1,94	1021	23,7
36,0	1,85	1078	24,9	141,0	1,86	1019	25
42,0	2,01	1076	24,5	143,0	1,85	1019	24,4
44,0	2,15	1074	24,6	147,0	1,82	1018	24,8
46,0	2,2	1073	24,2	149,0	1,73	1017	24,5
48,0	2,22	1072	24,2	155,0	1,6	1015	24,4
50,0	2,28	1071	24	157,0	1,55	1014	24,5
52,0	2,22	1069	23,6	159,0	1,57	1014	24,5
57,0	2,42	1068	23	161,0	1,47	1012	24
59,0	2,55	1067	24	163,0	1,55	1010	25
61,0	2,53	1066	23,8	172,1	1,34	1009	24,8
63,0	2,55	1065	23	175,1	1,32	1008	24,7
65,0	2,6	1064	23,1	179,1	1,14	1006	25,3
67,0	2,61	1063	22,9	185,1	1,14	1004	25,4
69,0	2,63	1062	22,9	187,1	1,1	1004	25,4
71,0	2,71	1061	23,5	189,1	1,11	1003	24
73,0	2,78	1059	23,7	195,1	0,91	1002	24,8
79,0	2,78	1056	25	197,1	0,97	1002	24,8
81,0	2,74	1055	24,8	207,1	0,22	1000	24,2
83,0	2,76	1053	24,7	209,1	0,75	1000	23,9
85,0	2,8	1051	25	211,1	0,68	1000	23,4
87,0	2,73	1050	25	213,1	0,64	999	24
89,0	2,68	1049	25,5	215,1	0,62	999	24
93,0	2,64	1047	25,2	217,1	0,59	998	23,1
95,0	2,62	1046	25	229,1	0,6	998	24,5
99,0	2,59	1041	24,7	231,6	0,43	997	24,6
103,0	2,6	1039	24,4	233,6	0,92	997	24,2

## ANEXO J: PERFIL AROMÁTICO PROTOTIPO 1

Para evaluar el desempeño del prototipo se estableció como objetivo la cuantificación de 5 compuestos aromáticos (acetato de isoamilo, hexanoato de etilo, 2-Feniletanol, 4-mercaptopentanona y 3-mercaptohexanol) en el condensado recuperado en fase líquida. Se seleccionaron estos 5 compuestos por ser representantes de las familias aromáticas más importantes en la variedad c.v Sauvignon Blanc (tioles, ésteres, acetatos y alcoholes).

A continuación se muestran los resultados de la cuantificación de 5 compuestos aromáticos de interés en el condensado obtenido a partir del prototipo de recuperación 1.

(a) Acetato de isoamilo (banana)



(b) Hexanoato de etilo (manzana verde)

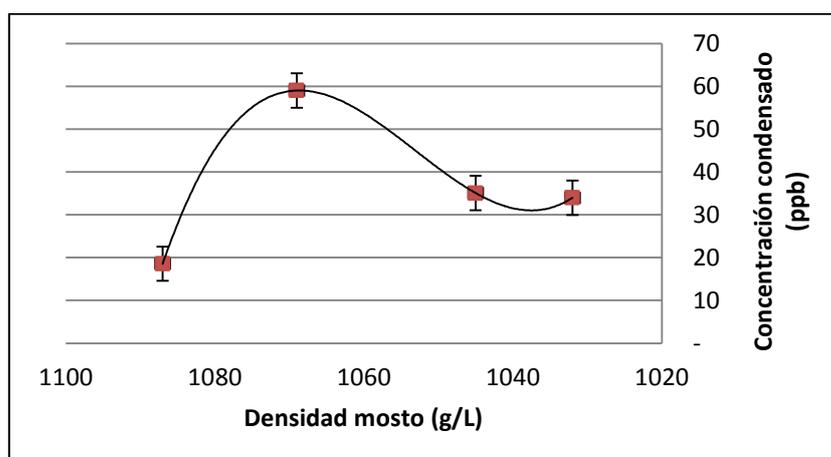
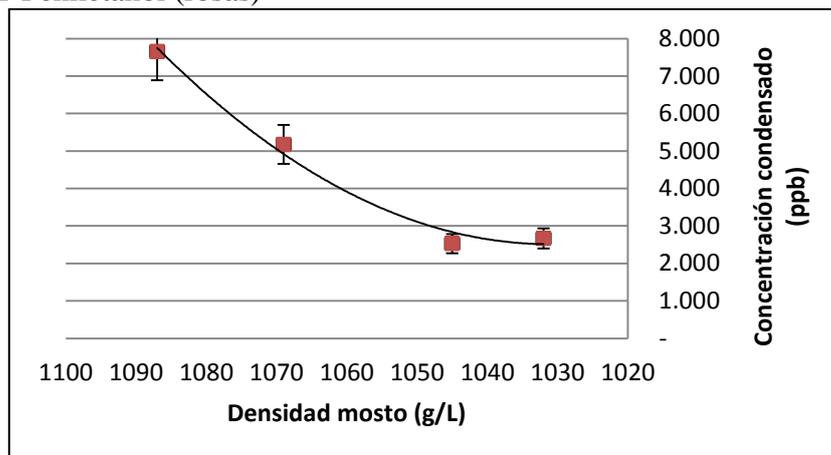


Figura J-1 Concentración de compuestos aromáticos de interés: (a) acetato de Isoamilo y (b) hexanoato de etilo en condensado en diferentes puntos del proceso fermentativo.

En la figura anterior (Figura J-1) se observa que la concentración, tanto del acetato de isoamilo (banana) como del hexanoato de etilo (frutal, dulce), aumenta al inicio del proceso fermentativo hasta llegar a un máximo en densidades comprendidas entre 1080-1070. Esto coincide con los resultados reportados por Morakul et al. (2012), en donde al estudiar la cinética fermentativa encontraron que la máxima tasa de producción de estos compuestos volátiles ocurría después de que la máxima tasa de producción de CO<sub>2</sub> y la máxima tasa de acumulación de compuestos volátiles en el medio líquido fuesen alcanzadas. Estas tasas máximas no son simultáneas ya que el ritmo de pérdida de compuestos volátiles depende de tres factores principales: la tasa de producción de CO<sub>2</sub>, la concentración de compuestos volátiles en la fase líquida y el coeficiente de partición entre las fases gas y líquido ( $K_i$ ), la cual cambia continuamente durante la fermentación (Morakul et al., 2010).

Por otra parte, Lara (2006) determinó la evolución de las principales familias de compuestos odorantes liberados durante la fermentación alcohólica, los principales resultados mostraron que los acetatos y esterés aumentaban su concentración la corriente de CO<sub>2</sub> y a partir de densidades de 1055g/L (40% de avance de la fermentación) se estabilizaban. Los resultados de Lara (2006) contradicen a los resultados de Morakul et al. (2012) en el sentido de que Morakul et al. (2012) sugiere que la concentración de esterés y acetatos llega a un máximo y luego decae, mientras que Lara (2006) sugiere que la concentración de esterés y acetatos alcanza un máximo y luego se estabiliza. En todo caso, los resultados encontrados en nuestro análisis estarían apuntando en la misma dirección indicada por Morakul et al. (2012)

(a) 2-Feniletanol (rosas)



(b) 3-MH (cítrico, tropical)

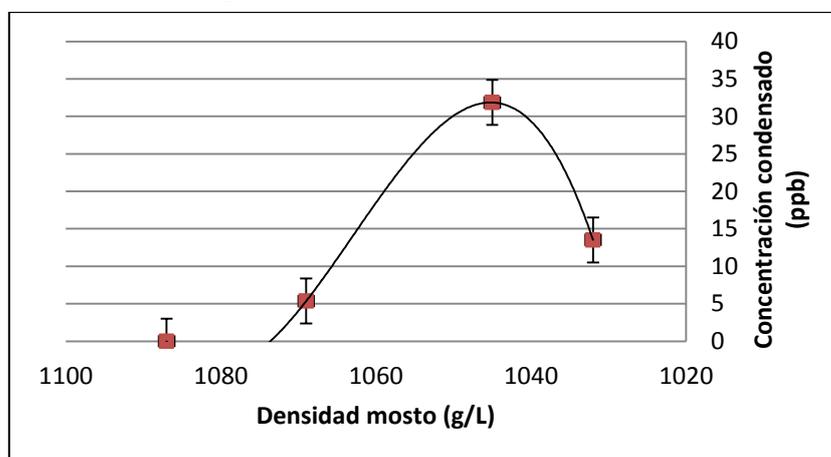


Figura J- 2:Concentración de compuestos aromáticos de interés: (a) 2-feniletanol y (b) 3-MH en condensado en diferentes puntos del proceso fermentativo

Por su parte, el compuesto odorante 2-feniletanol (rosas) muestra una tendencia decreciente a medida que avanza el proceso fermentativo. Esto podría indicar que el máximo para este compuesto se alcanza en etapas tempranas del proceso fermentativo.

Finalmente, observamos que la concentración del 3-Mercaptohexanol (3-MH) presenta un máximo en densidades comprendidas entre 1070-1050, para luego decaer al final de la fermentación. Este último resultado, es sumamente relevante, ya que indica en primer lugar que el dispositivo es capaz de recuperar compuestos tiolados de alto interés, y además es la primera vez que se reporta la recuperación inocua –sin uso de productos solventes no aptos para el consumo- de la de un compuesto tiolado en la corriente de pérdida del proceso fermentativo a nivel industrial. Previamente, Lara (2006) reportó la concentración de compuestos tiolados (4MMP y 3MH) en la corriente gaseosa fermentativa, encontrando el que 4MMP y el 3MH presentaron un comportamiento similar registrando las mayores pérdidas en la corriente gaseosa entre los 1085 y 1065 g/L y luego entre 1035 y 1010 g/L de densidad en el mosto. Este estudio concluyó que las concentraciones de tioles libres que eran arrastrados por la

corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> representaban un 12% para 3MH y un 1% para 4MMP (Lara, 2006).

A continuación se muestra un resumen de la recuperación de los principales compuestos estudiados para evaluación el desempeño del prototipo 1.

Tabla J-1: Recuperación de compuestos odorantes evaluados en prototipo 1

<b>Compuesto</b>	<b>%Recuperación</b>
Acetato de isoamilo	0,07
Hexanoato de etilo	0,03
2-feniletanol	0,02
3-MH	0,62

De acuerdo con la tabla anterior los porcentajes de recuperación son sumamente bajos comparado con lo que reporta la literatura (Mouret et al., 2012). La baja recuperación podría explicarse por el hecho de que este prototipo constaba de una sola etapa operando a 0°C, por lo tanto la mayor disminución de la presión de vapor ocurría en el agua. En otras palabras este prototipo esta condensado mayoritariamente agua y muy poco compuestos odorantes. Esto confirma que la suposición de condensación total realizada en el diseño del primer prototipo no era correcta. Si bien el área de intercambio de calor era suficiente y se condensó una cantidad considerable de condensado, la recuperación fue muy baja. Por ello se decidió probar con una segunda estrategia de recuperación en dos etapas. La primera etapa removería agua principalmente, mientras que la segunda etapa lograría disminuir la presión de vapor de los principales compuestos odorantes de interés. Adicionalmente, durante la implementación de este prototipo, se presentaron numerosos eventos que afectaron el equilibrio en el espacio de cabeza y generaron pérdidas muy altas de CO<sub>2</sub> (hasta 80%)

## ANEXO K: PERFIL AROMÁTICO PROTOTIPO 2

Tabla K-1 Perfil aromático muestras obtenidas en condensador 0°C. Resultados expresados en porcentaje del total de la muestra.

Compuesto	Densidad (g/L)				
	1070	1045	1025	1000	992
Alcohol isoamilico	58,5	52,3	35,9	46,3	71,3
Acetato de isoamilo	6,6	15,3	27,1	9,4	
Acetato de etilo	11,8	8,7	10,5	25,6	8,4
2-Metil-butanol			11,5	10,5	9,2
Isobutanol	3,9	5,2	4,9	6,6	10,0
Hexanoato de etilo	1,8	3,7	4,3		
Acetato de hexilo	2,0	2,4	2,0		
Hexanol		2,9	1,1		
n butyl n butyrate	1,9				
1-Butanol	3,2	5,5	0,2	0,2	
Hexyl butanoato		1,1			
isobutyl isobutyrate	1,0				
Isobutylacetate	0,8				
1-Propanol	2,4	0,5	0,7	0,8	1,0
Octanoato de etilo	1,3	0,9	0,8		
3-Metilbutanal	1,0	0,2			
Butirato de etilo	0,2	0,4	0,9		
Acido acético	1,2	0,2		0,5	
4-nonanona	1,1				
3-Hexen-1-ol	0,5	0,3	0,1		
Decanato de etilo	0,7	0,1			
Linalol	0,5	0,0			
Acetoina		0,1			
Pentanol		0,1	0,1		
Acido benzoico		0,0			

Tabla K-2: Perfil aromático muestras obtenidas en condensador -40°C. Resultados expresados en porcentaje del total de la muestra

<b>Compuesto</b>	<b>Densidad (g/L)</b>			
	<b>1045</b>	<b>1025</b>	<b>1000</b>	<b>992</b>
Alcohol isoamilico				
Acetato de isoamilo		8,2	76,2	30,0
Acetato de etilo	37,0	47,1		20,6
2-Metil-butanol	13,8	3,1		
Isobutanol	20,9	4,9		
Hexanoato de etilo	5,4	19,5	2,0	34,1
Acetato de hexilo	13,0	2,5	9,9	5,3
Hexanol	5,2	3,6	10,0	9,6
n butyl n butirato	1,5	2,9		
1-Butanol	2,3	2,0		
Hexyl butanoato	0,8	1,7	1,8	
Isobutil isobutirato	0,8	0,6	1,0	0,5
Isobutil acetato				
1-Propanol				
Octanoato de etilo	0,3	0,1		