

EVALUACIÓN DE NANOMEMBRANAS MEDIANTE SOLUCIONES MODELOS DEL PERMEADO DE LA ULTRAFILTRACIÓN DE SALMUERA DE ACEITUNAS

NANOMEMBRANES EVALUATION THROUGH OLIVES BRINE ULTRAFILTRATION PERMATE MODEL SOLUTIONS

Karem Y. Cazares Carrión¹, Reinier Abreu Naranjo^{1}, Silvia Álvarez Blanco²
y Amparo Bes Piá²*

¹ Departamento de Ingeniería Ambiental, Universidad Estatal Amazónica. Vía Tena km 2 ½ Puyo,
Pastaza. Ecuador.

² Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia, C/Camino de Vera
s/n 46022, Valencia, España.

Recibido: Agosto 28, 2019; Revisado: Septiembre 30, 2018; Aceptado: Enero 7, 2019

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue evaluar la nanofiltración mediante el uso de soluciones modelos del permeado de la ultrafiltración en el tratamiento de salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa. Para la realización de los experimentos se consideró un diseño factorial de dos niveles (2^3). Como variables independientes fueron seleccionadas: la presión operación, velocidad tangencial y tipo de membrana. La variable de respuesta fue densidad de flujo de permeado. Además, se usó el método gráfico de Half-Daniel para determinar los efectos significativos. El coeficiente de permeabilidad de las membranas NF 270, NF 245, NF 90 es de 9,93; 3,47 y 3,45 L/hm²bar, respectivamente. Siendo la membrana NF 270 la de mayor permeabilidad, mientras que la NF 245 y NF 90 presentó valores similares. La estimación de los efectos estandarizados de los factores estudiados sobre la densidad de flujo arrojó que las variables: tipo de membrana, presión y su interacción ejercieron mayor influencia sobre la densidad de flujo de permeado en las condiciones consideradas. La velocidad tangencial del líquido y las interacciones restantes presentaron efectos significativos, pero en menor grado. El modelo factorial resultó significativo (p-valor < 0,0001) para un coeficiente de correlación R^2 igual a 0,98. Lo que implica que el 97,90% de la variación total en el proceso estudiado se atribuyó a los factores considerados. Por lo que se concluye que modelo es adecuado para representar los datos experimentales con un nivel de confianza del 95%.

Copyright © 2019. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Reinier Abreu, Email: rabreu@uea.edu.ec

Palabras clave: membranas; nanofiltración; permeabilidad; diseño factorial.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate nanofiltration using permeate of ultrafiltration treatment of residual brine from making table olives process model solutions. For the experiments realization a factorial design of two levels was considered (2^3). The following independent variables were selected: operating pressure, tangential velocity and membrane type. The response variable was permeate flux density. In addition, the Half-Daniel graphic method was used to determine the significant effects. The permeability coefficients of NF 270, NF 245, NF 90 membranes are 9.93, 3.47 and 3.45 L/hm²bar, respectively. The NF 270 membrane has the highest permeability, while the NF 245 and NF 90 have similar values. The standardized effects of the studied factors estimation on the flow density showed that the variables: type of membrane, pressure and its interaction have the greatest influence on the permeate flow density under considered conditions. The liquid tangential velocity and the remaining interactions also have significant effects, but to a lesser degree. The factorial model was significant (p -value < 0.0001) for a correlation coefficient R^2 equal to 0.98. This implies that 97.90% of total variation in the studied process was attributed to considered factors. The model is adequate to represent the experimental data with a confidence level of 95%.

Keywords: membranes; nanofiltration; permeability; factorial design.

1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de polifenoles es un tema muy estudiado en la actualidad debido a que estos compuestos químicos presentan una serie de beneficios para la salud humana (Shavandi et al., 2018). Los polifenoles (especialmente el tirosol y el hidroxitirosol) tienen propiedades antioxidantes, es decir, inhiben el daño oxidativo eliminando radicales libres. Por esta razón son utilizados como suplementos nutricionales (Sureda et al., 2014) o conservantes para alimentos (Mansour et al., 2018). Además, por sus propiedades antiinflamatorias y antimicrobianas, también son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica y cosmética (Herbello-Hermelo et al., 2018).

En las aguas residuales de los procesos de elaboración de productos alimenticios, con frecuencia están presente concentraciones de polifenoles. Tal es el caso de los efluentes que se generan en el procesado de la aceituna que poseen una gran carga orgánica que incluye compuestos fenólicos (Bouaziz et al., 2008, Marsilio et al., 2001). Los cuales podrían recuperarse aplicando distintos métodos de extracción (Conidi et al., 2012). Actualmente se utilizan métodos tradicionales de tratamiento, como la acumulación-evaporación. Sin embargo, el rendimiento de eliminación del contaminante es muy pobre (Beltran-Heredia et al., 2000). Además, el incremento en el volumen de efluentes generados en el procesamiento de la aceituna a causa del impulso de este sector agroindustrial, ha traído consigo el desarrollo de nuevos estudios que permitan implementar nuevos tratamientos para este tipo de efluentes (Beltran-Heredia et al., 2000, Parinos et al., 2007). Debido a estas particularidades, se han propuesto y desarrollado una serie de procesos integrados (combinaciones de Ultrafiltración,

microfiltración, nanofiltración y/o destilación osmótica) para el tratamiento de las aguas residuales de la oliva (Carbonell-Alcaina et al., 2016). Por lo que resulta muy válido emplear este diseño secuencial en el que por lo general se obtienen tres fracciones diferentes: una disolución concentrada que contiene las sustancias orgánicas de alto peso molecular (fracción retenida en el proceso de ultrafiltración), una disolución concentrada enriquecida en polifenoles (rechazo de la nanofiltración) y una corriente de agua (permeado de la nanofiltración). Conidi et al. (2012) han evaluado el potencial que tiene la operación de nanofiltración en la recuperación y concentración de compuestos fenólicos presentes en la cáscara de la naranja. Una de las ventajas de la utilización de membranas es que se pueden recuperar tanto la corriente del permeado como la del rechazo o ambas corrientes a la vez, en correspondencia de las necesidades del proceso. En particular, la nanofiltración es un proceso de membrana que se utiliza en diversas aplicaciones ya sea para el tratamiento de aguas residuales, recuperación de compuestos, desalación de aguas, aplicaciones medioambientales en el que con ayuda de la presión se pueden obtener elevadas cantidades de agua de excelente calidad. Además, la nanofiltración presenta un buen rendimiento de eliminación frente a otras técnicas, incluso a otras operaciones de membrana como es la ultrafiltración y un bajo consumo energético debido a que las presiones de operación suelen ser menores para recuperar la misma cantidad de permeado (Mohammad et al., 2015).

El objetivo de este estudio es evaluar el proceso de nanofiltración mediante el uso de soluciones modelos del permeado de la ultrafiltración en el tratamiento de salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Disoluciones modelo

Para construir la solución modelo se consideraron las características del permeado de la ultrafiltración reportado por (Carbonell-Alcaina et al., 2016) en el tratamiento de salmuera residual del proceso de elaboración de aceitunas de mesa, la cual se puede apreciar en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización de las disoluciones modelo

<i>Variables</i>	<i>Valor Medio</i>	<i>Desviación estándar</i>
Concentración Tirosol (ppm)	569,86	±2,77
Conductividad (µS/cm)	21,25	±0,07
DQO (ppm)	1282	±22,63
pH	4,06	±0,01

2.2. Unidad de nanofiltración

Se utilizó una planta piloto de nanofiltración, diseñada en el Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia (España). La planta piloto está constituida por un tanque de alimentación con capacidad aproximada de 9 litros, un módulo de membrana el cual es plano y está formado por dos placas metálicas entre las que se encuentra dispuesto un recorte de membrana de nanofiltración de área de 0,0072 m², una bomba de impulsión (Catpumps, EEUU), la cual proporciona la presión de operación que requiere el sistema y una balanza analítica (Kern, Alemania) conectada a

un sistema de adquisición de datos que registra los datos relativos a la masa del permeado recogida durante un periodo de 15 segundos. A partir de las masas de permeado medidas en la balanza se calcula la densidad de flujo de permeado. La densidad de flujo de permeado se calcula mediante la siguiente ecuación (1).

$$J_V = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

Dónde:

J_v: Densidad de flujo de permeado [L/hm²]

Q: Caudal de permeado [L/h]

A: Área de membrana [m²]

2.3. Membranas

Se utilizaron tres membranas de nanofiltración NF 270, NF 245, NF 90 (Dow Chemical, EEUU), ver Tabla 2.

Tabla 2. Características de las membranas de nanofiltración

<i>Referencia</i>	<i>Material</i>	<i>Área activa (m²)</i>	<i>Densidad de flujo de permeado* (Lh⁻¹m⁻²)</i>	<i>Presión máxima (bar)</i>	<i>Temperatura máxima (°C)</i>	<i>Rango operación pH</i>
NF270	Poliamida	7,20x10 ⁻³	271990,74	41,00	< 0,10	2 - 11
NF245			39351,85	54,80	No detectable	
NF90			15046,30	41,00	< 0,10	

*Condiciones de operación: 2000 ppm MgSO₄ alimentación, 9 bar y 25 °C.

2.3.1. Compactación de las membranas

Durante un tiempo aproximado de 4 horas se compactó la membrana a una presión constante de 18 bar y velocidad tangencial de 1,0 m/s, con agua osmotizada como fluido de trabajo. El objetivo principal de la compactación es adaptar la membrana a condiciones extremas de trabajo, además de evitar futuras variaciones en la configuración de la membrana.

2.3.2. Permeabilidad al agua osmotizada

En el ensayo de permeabilidad se operó a tres presiones: 5 bar, 10 bar y 15 bar durante 1 hora para cada presión. La temperatura del sistema se controló con ayuda de un serpentín para que no superará los 25 °C. A partir de las masas de permeado medidas en la balanza se calcula la densidad de flujo de permeado, para posteriormente calcular la permeabilidad de la membrana de acuerdo a la ecuación de Darcy (2) (Wang et al., 2017).

$$J_V = L_P \Delta P \quad (2)$$

Donde:

L_p: Permeabilidad de la membrana [L/hm²bar]

ΔP: Presión [bar]

2.4. Diseño experimental y análisis estadístico

En la realización de los experimentos fue aplicado un diseño de experimento factorial de dos niveles (TLFD) de tipo (2^3) con 3 repeticiones y 5 puntos centrales, lo que permitió la evaluación de la curvatura del modelo. De esta forma, se consideró la influencia de tres factores como variables independientes (Presión, velocidad tangencial y tipo de membrana) y como variable de respuesta la densidad de flujo de permeado. Además, el método gráfico de Half-Daniel se usó para determinar los efectos significativos, de acuerdo con (P. Whitcomb y Oehlert (2007)). Esto permitió la identificación de variables significativas en el rendimiento de la extracción. Se utilizó el software estadístico *Design Expert Version 10.0.2* (Stat Ease, EEUU). Así como ANOVA para el análisis de los resultados. *Design Expert* aleatoriza el orden de rendimiento del diseño de los experimentos, lo que contribuye a garantizar que el modelo cumpla con algunas suposiciones estadísticas y también puede contribuir a reducir los efectos de los factores no incluidos en el estudio. La planificación experimental para el diseño factorial se presenta en la Tabla 3, que también incluye las variables de respuesta.

Tabla 3. Configuración del diseño factorial (2^3) en la forma original y codificada de las variables independientes (A, B y C) y los resultados experimentales de la variable de respuesta

<i>Exp*</i>	<i>Presión (bar) (A)</i>	<i>Velocidad tangencial (m/s) (B)</i>	<i>Tipo de membrana** (C)</i>	<i>Densidad de flujo de permeado, Jv (L/hm²)</i>
1	5,0	1,50	1	39,23
2	15	0,50	-1	32,47
3	10	1,00	0	37,37
4	15	0,50	1	103,62
5	10	1,00	0	36,62
6	15	0,50	-1	32,38
7	10	1,00	0	35,81
8	15	1,50	-1	34,38
9	5,0	1,50	-1	12,35
10	5,0	0,50	1	39,50
11	5,0	0,50	-1	13,17
12	5,0	0,50	1	38,91
13	15	1,50	-1	34,89
14	15	0,50	1	102,72
15	15	0,50	-1	31,51
16	5,0	1,50	1	39,41
17	5,0	1,50	-1	12,51
18	15	1,50	1	115,81
19	5,0	1,50	-1	13,10
20	10	1,00	0	35,19
21	10	1,00	0	36,33
22	15	1,50	-1	33,95
23	5,0	1,50	1	40,47

24	15	1,50	1	115,5
25	15	1,50	1	116,9
26	15	0,50	1	102,1
27	5,0	0,50	-1	12,38
28	5,0	0,50	-1	12,59
29	5,0	0,50	1	38,57

*No aleatorizado.

**1 = NF 270, 0 = NF 245 y -1 = NF 90

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los valores obtenidos los resultados de la densidad de flujo de permeado en función del tiempo a la presión transmembranal de 18 bar para cada una de las membranas en el proceso de acondicionamiento.

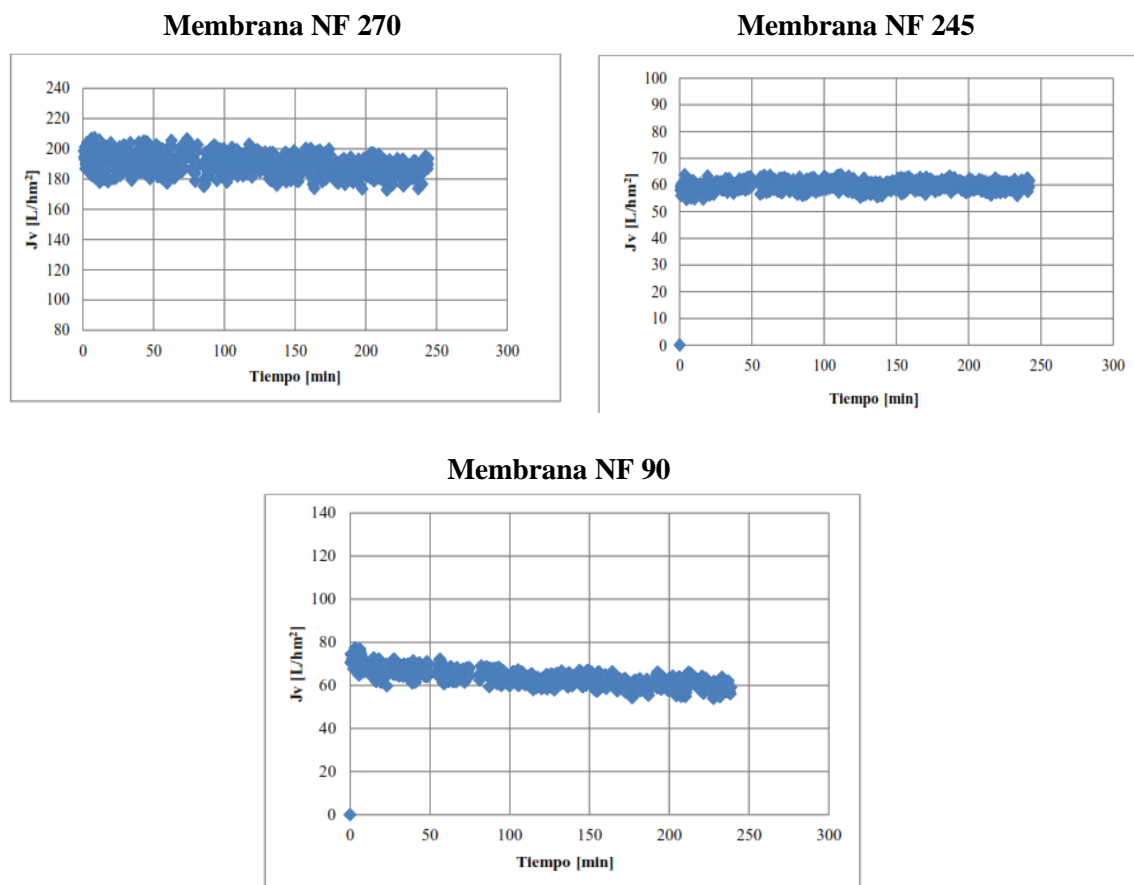


Figura 1. Resultados de la densidad de flujo de permeado en función del tiempo a la presión de 18 bar para cada una de las membranas

El flujo de permeado en la membrana NF 270 desciende ligeramente con el tiempo, desde los 200 hasta los 180 L/hm². Esta membrana presenta una excelente compactación puesto que se alcanzó el valor estacionario de la densidad de flujo de permeado en tan solo 180 minutos. Debido al tamaño de poro que tiene esta membrana, es la que presenta mayor flujo de permeado con respecto a las demás membranas. Sin embargo, las membranas NF 245 y NF 90 muestran un valor similar de densidad de flujo de permeado a 18 bar, pero con la diferencia que a la NF 90 lo alcanza el flujo

estacionario en un tiempo mayor. Todas las membranas se compactaron de manera adecuada.

3.1. Ensayos de permeabilidad al agua osmotizada

El cálculo de permeabilidad se determina a partir de las pendientes de las curvas $J_v = f$ (Presión) y la ecuación (1). La permeabilidad al agua corresponde a la pendiente de la recta. Los valores se muestran en la Figura 2 para cada una de las membranas.

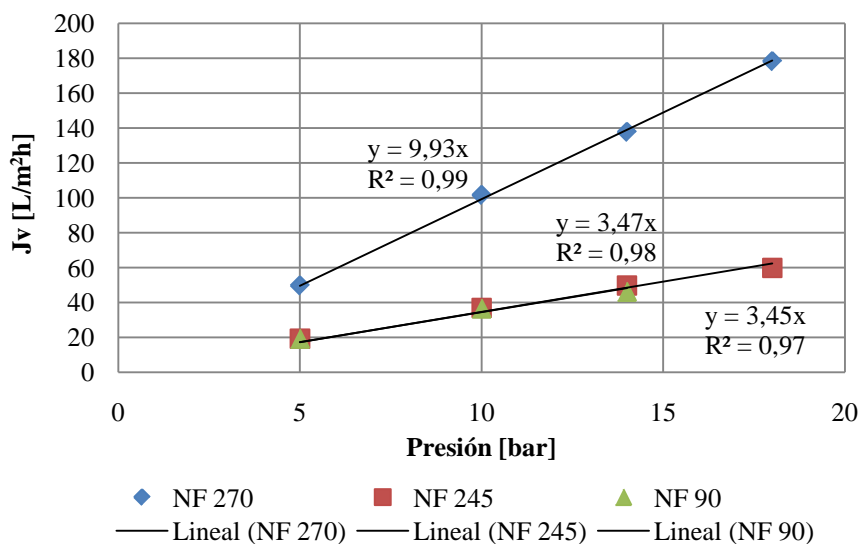


Figura 2. Permeabilidad al agua osmotizada para las tres membranas ensayadas

La permeabilidad al agua osmotizada para las membranas NF 270, NF 245, NF 90 es de 9,93; 3,47 y 3,45 L/hm²bar, respectivamente. Siendo la membrana NF 270 la que tiene el mayor coeficiente de permeabilidad, mientras que la NF 245 y NF 90 presentan valores similares. Sin embargo, el valor del coeficiente de permeabilidad para la membrana NF 270 obtenido es ligeramente inferior a los valores de 11,10 y 12,30 L/hm²bar reportados por (Kappel et al. (2014) y (Pronk et al. (2006)). La alta permeabilidad de NF 270 podría estar relacionada con su bajo espesor de capa activa según (Dalwani et al. (2011)). Los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,96 para las tres membranas, por lo que se considera bueno el ajuste.

3.2. Análisis estadístico para la estimación del efecto de los factores

La Figura 3 muestra la estimación de los efectos estandarizados sobre la densidad de flujo. En correspondencia a lo planteado por P. Whitcomb y Oehlert (2007) a las variables más significativas, les corresponden valores más altos de efectos estandarizados. Como se puede observar los factores Tipo de Membrana (C) y Presión (A) y su interacción (AC) tienen la mayor influencia sobre la densidad de flujo de permeado en las condiciones consideradas en el estudio. La velocidad tangencial del líquido y las interacciones restantes también tienen efectos significativos, pero en menor grado.

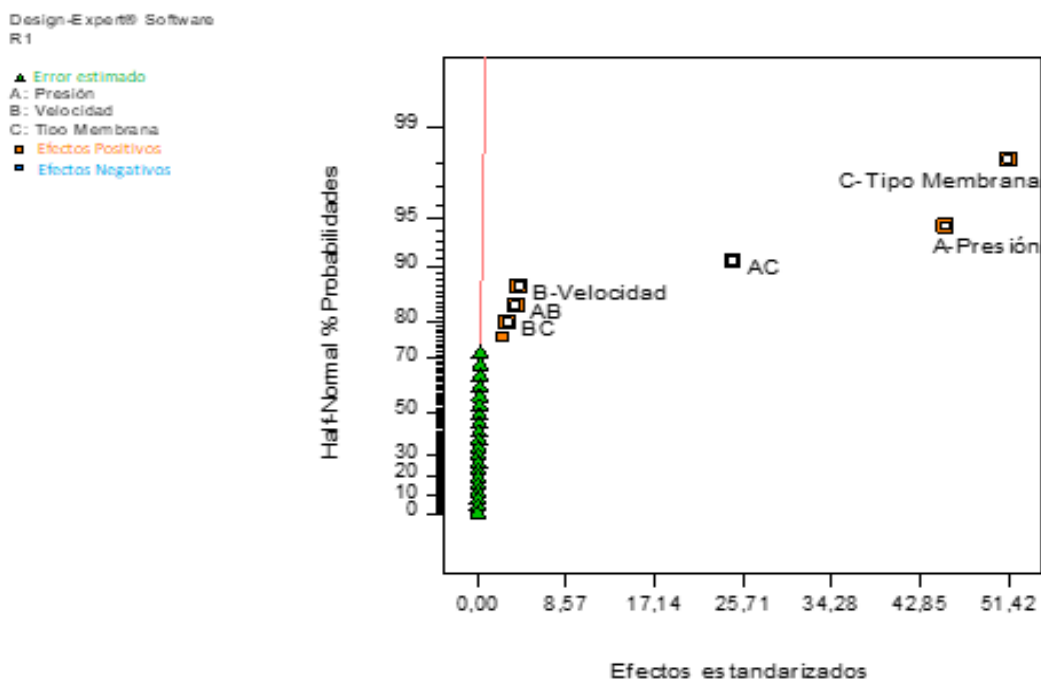


Figura 3. Gráfico de Half-Daniel normal vs. efecto para la determinación gráfica de la significancia de los efectos de las variables independientes consideradas en el proceso de nanofiltración

En la Tabla 4, se muestran los resultados del ANOVA para el modelo factorial de las variables consideradas en el diseño de experimentos. El ajuste del modelo factorial resultó significativo (p -valor $< 0,0001$) con un coeficiente de correlación R^2 igual a 0,98. Lo que implica que el 97,90% de la variación total en el proceso estudiado se atribuyó a los factores considerados y que el modelo es adecuado para representar los datos experimentales con un nivel de confianza del 95% (P. J. Whitcomb y Anderson, 2004). El R^2 ajustado (0,97) y el R^2 pronosticado (0,97), con una diferencia entre ellos menor a 0,20; como ha sido sugerido por Anderson y Whitcomb (2016) para este tipo de experimentos.

Tabla 4. Principales parámetros del ANOVA para el modelo factorial para las variables consideradas en el diseño de experimentos

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>GL</i>	<i>Cuadros medios</i>	<i>F-Valor</i>	<i>p-valor Prob > F</i>
Modelo	32101,08	6	5350,18	171,23	$< 0,0001$
A-Presión de trabajo	12329,76	1	12329,76	394,62	$< 0,0001$
B-Velocidad	98,42	1	98,42	3,15	0,0898
C-Tipo de membrana	15862,04	1	15862,04	507,67	$< 0,0001$
AB	83,25	1	83,25	2,66	0,1168
AC	3675,87	1	3675,87	117,65	$< 0,0001$
BC	51,74	1	51,74	1,66	0,2115
Residual	687,39	22	31,24	-	-
Error Puro	8,20	20	0,41	-	-
Correlación Total	32788,47	28	-	-	-

Los valores de "Prob > F" inferiores a 0,0001 y 0,05 indican que los términos del modelo son altamente significativos o significativo, respectivamente. En este caso, el factor Presión (A), Tipo de Membrana (C), y la interacción (AC) son términos altamente significativos en el proceso determinados por el modelo estadístico. Por lo contrario, el factor Velocidad Tangencial (B) y las restantes interacciones no resultan significativo con p-valor > 0,05. Lo cual indica que las variaciones de presión y tipo de membranas consideradas en el estudio, traen consigo cambios estáticamente significativos en la variable de respuesta (flujo de permeado). Este resultado es de gran importancia para estudios futuros, como en la optimización del proceso pues sirve de guía para la selección de las variables a considerar.

Sin embargo, la velocidad tangencial en el rango estudiado no influyó significativamente en la variación de densidad de flujo de permeado. Lo cual está en correspondencia a lo reportado por Alcaina (2017). Este autor concluyó, que se debe a que la densidad de flujo de permeado se ve poco afectada por las variaciones en la velocidad tangencial a elevadas concentraciones de tirosol. Otros autores como (Koyuncu et al., 2004) arribaron a la misma conclusión. Sin embargo, los anteriores estudios no apoyaron sus resultados con criterios estadísticos, como en el presente estudio.

4. CONCLUSIONES

De la evaluación de nanomembranas mediante soluciones modelos del permeado de la ultrafiltración de salmuera de la elaboración de aceitunas, acorde a las premisas establecidas en el presente estudio se puede concluir:

1. El coeficiente de permeabilidad de las membranas estudiadas resultó ser mayor para la membrana NF 270. Mientras que en las dos restantes membranas estudiadas se obtuvieron valores similares de coeficiente de permeabilidad.
2. La estimación de los efectos estandarizados de los factores estudiados sobre la densidad de flujo arrojó que las variables: tipo de membrana, presión y su interacción tienen la mayor influencia sobre la densidad de flujo de permeado en las condiciones consideradas. Sin embargo, la velocidad tangencial del líquido es el factor de menor influencia.
3. El modelo factorial resultó significativo (p-valor < 0,0001) para un coeficiente de correlación R^2 igual a 0,98. Lo que implica que el 97,90% de la variación total en el proceso estudiado se atribuyó a los factores considerados. El modelo es adecuado para representar los datos experimentales con un nivel de confianza del 95%.

REFERENCIAS

Alcaina, C.C., Recuperación de compuestos fenólicos contenidos en la salmuera residual del proceso de fermentación de las aceitunas de mesa mediante procesos de membrana: combinación de la ultrafiltración y la nanofiltración., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ingeniería y Producción Industrial, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2017.

- Anderson, M.J., & Whitcomb, P.J., DOE simplified: practical tools for effective experimentation: CRC Press., Taylor & Francis Group, 2016, pp. 54-58.
- Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., & Garcia, J., Treatment of black-olive wastewaters by ozonation and aerobic biological degradation., *Water Research*, Vol. 34, No. 14, 2000, pp. 3515-3522.
- Bouaziz, M., Lassoued, S., Bouallagui, Z., Smaoui, S., Gargoubi, A., Dhouib, A., & Sayadi, S., Synthesis and recovery of high bioactive phenolics from table-olive brine process wastewater., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, Vol. 16, No. 20, 2008, pp. 9238-9246.
- Carbonell-Alcaina, C., Corbatón-Báguena, M.-J., Álvarez-Blanco, S., Bes-Piá, M.A., Mendoza-Roca, J.A., & Pastor-Alcañiz, L., Determination of fouling mechanisms in polymeric ultrafiltration membranes using residual brines from table olive storage wastewaters as feed., *Journal of Food Engineering*, Vol. 187, No. (October 2016), 2016, pp. 14-23.
- Conidi, C., Cassano, A., & Drioli, E., Recovery of phenolic compounds from orange press liquor by nanofiltration., *Food and Bioproducts Processing*, Vol. 90, No. 4, 2012, pp. 867-874.
- Dalwani, M., Benes, N.E., Bargeman, G., Stamatialis, D., & Wessling, M., Effect of pH on the performance of polyamide/polyacrylonitrile based thin film composite membranes., *Journal of Membrane Science*, Vol. 372, No. 1, 2011, pp. 228-238.
- Herbello-Hermelo, P., Lamas, J. P., Lores, M., Domínguez-González, R., Bermejo-Barrera, P., & Moreda-Piñeiro, A., Polyphenol bioavailability in nuts and seeds by an in vitro dialyzability approach., *Food Chemistry*, Vol. 254, 2018, pp. 20-25.
- Kappel, C., Kemperman, A.J.B., Temmink, H., Zwijnenburg, A., Rijnaarts, H.H.M., & Nijmeijer, K., Impacts of NF concentrate recirculation on membrane performance in an integrated MBR and NF membrane process for wastewater treatment., *Journal of Membrane Science*, Vol. 453, No. (1 Marzo 2014), 2014, pp. 359-368.
- Koyuncu, I., Topacik, D., & Wiesner, M.R., Factors influencing flux decline during nanofiltration of solutions containing dyes and salts., *Water Research*, Vol. 38, No. 2, 2004, pp. 432-440.
- Mansour, M. S. M., Abdel-Shafy, H. I., & Mehaya, F. M. S., Valorization of food solid waste by recovery of polyphenols using hybrid molecular imprinted membrane., *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 4, 2018, pp. 4160-4170.
- Marsilio, V., Campestre, C., & Lanza, B., Phenolic compounds change during California-style ripe olive processing., *Food Chemistry*, Vol. 74, No. 1, 2001, pp. 55-60.
- Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Ang, W.L., Chung, Y.T., Oatley-Radcliffe, D.L., & Hilal, N., Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, Vol. 356, No. 2015, pp. 226-254.
- Parinos, C.S., Stalikas, C.D., Giannopoulos, T.S., and Pilidis, G.A., Chemical & physicochemical profile of wastewaters produced from the different stages of Spanish-style green olives processing., *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 145, No. 1, 2007, pp. 339-343.
- Pronk, W., Palmquist, H., Biebow, M., & Boller, M., Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine. *Water Research*, Vol. 40, No. 7, 2006, pp. 1405-1412.

- Shavandi, A., Bekhit, Saeedi, P., Izadifar, Z., Bekhit, A.A., & Khademhosseini, A., Polyphenol uses in biomaterials engineering., *Biomaterials*, Vol. 167, No. (June 2018), 2018, pp. 91-106.
- Sureda, A., Tejada, S., del Mar Bibiloni, M., Antoni Tur, J., & Pons, A., Polyphenols: well beyond the antioxidant capacity: polyphenol supplementation and exercise-induced oxidative stress and inflammation., *Current pharmaceutical biotechnology*, Vol. 15, No. 4, 2014, pp. 373-379.
- Wang, X., Davies, S.H., & Masten, S.J., Analysis of energy costs for catalytic ozone membrane filtration., *Separation and Purification Technology*, Vol. 186, No. (2 October), 2017, pp. 182-187.
- Whitcomb, P., & Oehlert, G.W., Graphical selection of effects in general factorials., *Fall Technical Conference*, Vol. 612, No. 6, 2007, pp. 2036-2037.
- Whitcomb, P.J., & Anderson, M.J., *RSM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments*: CRC press., Taylor & Francis Group, 2004, pp. 8-23.