



**MODELO DE BIOECONOMÍA CIRCULAR EN
VINÍCOLA DEL CONDADO S.C.A, HUELVA.
PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE
RESIDUOS VITIVINÍCOLAS**

Aníbal Oscar López Marín

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER EN
TECNOLOGÍA AMBIENTAL**

Modalidad: “Profesional”

Septiembre / 2022

Directoras:

Dra. Ana Sayago Gómez

Dra. M^a Ángeles Fernández Recamales

Dña. María Ángeles Fernández Recamales, DNI: 29764119A y cargo de Catedrática de Escuela Universitaria, en el Departamento de Química "Prof. J.C. Vílchez Martín" de la Universidad de Huelva, junto con **Dña. Ana Sayago Gómez**, DNI: 44232458P y cargo de Profesora Titular de Universidad, en el Departamento de Química "Prof. J.C. Vílchez Martín" de la Universidad de Huelva

INFORMAN:

Que el trabajo titulado “**Modelo de Bioeconomía Circular en Vinícola Del Condado S.C.A, Huelva. Producción de Bioetanol a partir de Residuos Vitivinícolas**” presentado por **D. Aníbal Oscar López Marín**, con **N.I.E.: Y7868505N**, ha sido realizado en “**Vinícola del Condado S.C.A.**”, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación y defensa como **Trabajo Fin de Máster** en modalidad Profesional, para el Máster Universitario en Tecnología Ambiental de la Universidad de Huelva.

En Huelva, a 16 de septiembre de 2022

Fdo.:

*Dedicado,
A mi querida madre Patricia,
A mi querido padre Juan Antonio
y a mi querido hermano Alonso,*

*Por su eterno amor e incondicional apoyo
a lo largo de este proceso académico.*

RESUMEN

La especie *Vitis vinifera Zalema* es una variedad de uva blanca autóctona de la provincia de Huelva, cuyos cultivos se encuentran concentrados mayoritariamente en la comarca del “Condado de Huelva”, en la comunidad de Andalucía, España. En la actualidad, aproximadamente el 91% de las hectáreas de uva de la comarca “Condado de Huelva” se corresponde a cultivos de la uva Zalema, con menores hectáreas disponibles de uvas blancas como Listan, Colombard y Moscatel.

La producción para la vinificación de la variedad Zalema se mantiene constante a lo largo del año, con mayores índices productivos en la época de vendimia de la misma, a partir de la vendimia tardía a mediados de septiembre hasta fines de octubre. Debido a su producción, la generación de residuos agrícolas resulta una consecuencia inherente al proceso productivo, siendo destacables las partes de la uva que se separan del mosto antes del proceso fermentativo de la misma. Dichos residuos agrícolas, conocidos como residuos vitivinícolas, se constituyen principalmente por el hollejo, semillas y raspón del racimo de uva. Dicha fracción separada en su conjunto conforma el orujo de uvas, el cual contiene un alto contenido de materia orgánica susceptible a degradación, además de compuestos de interés como polifenoles.

En el presente proyecto, se abordan diferentes propuestas que surgen como alternativa para el tratamiento sostenible de los residuos vitivinícolas generados por la empresa Vinícola del Condado, ubicada en el municipio onubense de Bollullos Par del Condado, hacia la generación de bioproductos de mayor valor agregado, siendo en este caso el bioetanol. Las propuestas se basan en el balance de masa y dimensionamiento de equipos para distintas líneas productivas de bioetanol a partir del orujo de uvas blancas, utilizando el programa de simulación de modelos de ingeniería química COCO Simulator y comparativas entre sí mediante la evaluación ambiental y económica del proyecto.

Entre los principales resultados, se obtiene que las Propuestas 1 y 2 del presente estudio permiten obtener un rendimiento experimental de 222 y 271 litros de bioetanol por tonelada de orujo de uva blanca seco, respectivamente, con capacidad de 1.200 kg/día. En términos económicos, ambas alternativas representan una oportunidad de mercado rentable de implementar, con un Valor Actual Neto (VAN) de € 334.558 y € 339.000, y una Tasa Interna de Retorno de 26,69% y 24,89%, para las Propuestas 1 y 2, respectivamente. En términos energéticos, es obtenible hasta 335,78 y 409,17 MWh anual por autoconsumo de bioetanol, respectivamente.

De acuerdo con las evaluaciones operativas, económicas y ambientales de las propuestas determinadas, se concluye que la implementación de una línea de producción de bioetanol a partir de los orujos de uva blanca conformaría un modelo

de bioeconomía circular eficiente, puesto que su diseño y operación permitiría disminuir en un 90,62% la cantidad de residuos orgánicos generados anualmente por la empresa, reducir el deterioro de suelos y aguas superficiales por una gestión indebida de los residuos, generar ganancias por la comercialización del bioetanol producido y/o disminuir costes operativos por el autoconsumo del mismo mediante un subsidio correspondiente.

ABSTRACT

The *Vitis vinifera* *Zalema* grape species is a variety of white grape native to the province of Huelva, whose crops are concentrated mainly in the "Condado de Huelva" region, in the community of Andalusia, Spain. Currently, approximately 91% of the hectares of grapes in the "Condado de Huelva" region correspond to *Zalema* grape crops, with less available hectares of white grapes such as Listan, Colombard and Moscatel.

Production for the vinification of the *Zalema* variety remains constant throughout the year, with higher production rates at harvest time, from the late harvest in mid-September to the end of October. Due to its production, the generation of agricultural waste is an inherent consequence of the production process, with the parts of the grape that are separated from the must before its fermentation process being notable. These agricultural residues, known as wine residues, are mainly made up of the skin, seeds and stems of the grape cluster. This separated fraction as a whole makes up the grape pomace, which contains a high content of organic matter susceptible to degradation, in addition to compounds of interest such as polyphenols.

In this project, different proposals are addressed that arise as an alternative for the sustainable treatment of wine waste generated by the *Vinícola del Condado* company, located in the Huelva municipality of Bollullos Par del Condado, towards the generation of bioproducts with higher added value, being in this case bioethanol. The proposals are based on the mass balance and sizing of equipment for different production lines of bioethanol from the pomace of white grapes, using the simulation program of chemical engineering models *COCO Simulator* and comparisons with each other through the environmental evaluation and economy of the Project.

Among the main results, it is obtained that Proposals 1 and 2 of the present study allow obtaining an experimental yield of 222 and 271 liters of bioethanol per ton of dry white grape pomace, respectively, with a capacity of 1,200 kg/day. In economic terms, both alternatives represent a profitable market opportunity to implement, with a Net Present Value (NPV) of €334,558 and €339,000, and an Internal Rate of Return of 26.69% and 24.89%, for the Proposals 1 and 2, respectively. In energy terms, up to 335.78 and 409.17 MWh can be obtained by self-consumption of bioethanol, respectively.

According to the operational, economic and environmental evaluations of the determined proposals, it is concluded that the implementation of a bioethanol production line from white grape marc would form an efficient circular bioeconomy model, since its design and operation would allow reduce by 90.62% the amount of organic waste generated annually by the company, reduce the deterioration of soil and

surface water due to improper waste management, generate profits from the sale of bioethanol produced and/or reduce operating costs for the self-consumption of the same through a corresponding subsidy.



El presente Trabajo de Fin de Máster se enmarca dentro del proyecto *AgroMIS “Vinos Tradicionales Andaluces”*, junto con el apoyo del *Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceia3)*

El presente estudio se encuentra cofinanciado por la *Junta de Andalucía* y el *Fondo Europeo de Desarrollo Regional*



UNIÓN EUROPEA

Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”

ÍNDICE

RESUMEN.....	5
ABSTRACT	7
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	12
1.1. Presentación del tema de estudio.....	12
1.2. Objetivos	14
1.3. Hipótesis	14
1.4. Marco Teórico.....	15
1.4.1. La uva blanca	15
1.4.2. Bioetanol	21
1.4.3. Producción de bioetanol.....	22
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y MATERIALES	27
2.1. Metodología	27
2.1.1. Acondicionamiento de muestras de orujo de uva blanca	27
2.1.2. Determinación de porcentaje de humedad del orujo	27
2.1.3. Determinación de azúcares reductores	28
2.1.4. Ensayos de rendimiento en azúcares reductores.....	28
2.1.4.1. Pretratamiento térmico	28
2.1.4.2. Pretratamiento con Ácido Diluido	29
2.1.5. Ensayos de Fermentación y Destilación.....	30
2.1.6. Determinación del grado alcohólico.....	32
2.1.7. Escalamiento piloto de planta de producción de bioetanol	32
2.2. Materiales	33
2.2.1. Insumos y Reactivos	33
2.2.2. Equipos	34
2.2.3. Elementos de Protección Personal.....	36
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
3.2. Evaluación Ambiental.....	37
3.2.1. Principales efluentes residuales	37
3.2.2. Caso base: Gestión actual de residuos sólidos y líquidos.....	39
3.2.3. Conclusiones	40
3.3. Alternativas de Tratamiento de Residuos Vitivinícolas.....	42
3.3.1. Características físicas y química de los mostos	42
3.3.2. Balance de masas para el tratamiento de residuos.....	42
3.3.3. Dimensionamiento de equipos para tratamiento de residuos.....	44
3.3.4. Diagrama de flujo y operación de línea de tratamientos de residuos	51

3.3.5. Conclusiones	59
3.4. Propuesta de Modelo de Bioeconomía Circular en Planta Vinícola	62
3.4.1. Costes de inversión y operación.....	62
3.4.1.1. Costes de inversión (CAPEX).....	62
3.4.1.2. Costes de operación (OPEX)	64
3.4.2. Índices económicos	64
3.4.3. Mercado actual de bioetanol	66
3.4.4. Comparación económica del caso base y alternativas propuestas	74
3.4.5. Contribución de la propuesta de alternativa de tratamientos al modelo de economía circular	75
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	80
REFERENCIAS	83

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Presentación del tema de estudio

La producción de vino en la provincia de Huelva ha representado un factor fundamental para el desarrollo social y económico que datan del siglo XIV con las primeras civilizaciones que poblaron y cultivaron la vid en terrenos onubenses, gracias a su favorable posición geográfica y climática. Desde entonces, el vino ha constituido parte de la identidad de la zona, puesto que ha permitido otorgar oportunidades de empleo en pueblos rurales de la provincia, fomentar el desarrollo regional de vinos con denominación de origen y posicionarse dentro de un mercado tanto regional, nacional como internacional.

Las variedades de vino en la provincia de Huelva destacan por su alta gama de aromas y sabores, siendo la comarca del “Condado de Huelva” la principal productora de vinos y conformada por 17 municipios. La producción de gran parte de los municipios de la comarca se centra en aquellos productos con Denominación de Origen “Condado de Huelva”, siendo estos los vinos blancos, tintos, rosados y naranjas, además de tradicionales vinagres. Dichos vinos poseen parámetros específicos de calidad de acuerdo al tipo de uva cosechada, tales como rangos de pH, acidez total, grado alcohólico, contenido de compuestos sulfurados, entre otros.

Cada tipo de vino posee procesos físicos y químicos diferentes para su elaboración a gran escala. Como consecuencia del proceso productivo, la generación de residuos agrícolas se presenta en las distintas etapas de elaboración del vino. Los residuos son generados mayormente durante la cosecha de la vid, el pretratamiento de la uva, la maceración, la fermentación del mosto y la maduración del vino. Entre dichos residuos, destacan residuos propios de la uva tales como los hollejos, los raspones y las semillas tras el tratamiento del grano de uva, así como las lías del vino tras la fermentación del mosto. Dichos residuos vitivinícolas, conocidos como orujos de uva y lías del vino, destacan por su elevado contenido de humedad, material orgánico y compuestos polifenólicos beneficiosos para la salud humana.

De esta manera, el elevado contenido de materia orgánica y lignocelulósica representaría una oportunidad de aprovechamiento de los residuos vitivinícolas para su transformación en nuevos bioproductos de mayor valor agregado, permitiendo así disminuir la carga residual de la industria del vino.

El tratamiento de los residuos vitivinícolas más común en la industria consiste en la aplicación directa como fertilizante de cultivos, suplemento alimenticio para el ganado o en la transformación de la materia orgánica en biocombustibles como el

bioetanol. El bioetanol en particular como alternativa de tratamiento representa una oportunidad de estudio a implementar a nivel operacional, puesto que el aprovechamiento de materia orgánica de los residuos vitivinícolas conlleva a resultados favorables en cuanto a la calidad energética del bioetanol producido por masa de residuos de la vid tratados.

Considerando este contexto, el presente proyecto de *Trabajo de Fin de Máster* propone, en primer lugar, estudiar las propiedades químicas del mosto producido en una cooperativa vitivinícola ubicada en un municipio de interés perteneciente a la zona geográfica del “Condado de Huelva”, siendo este el municipio de Bollullos Par del Condado, con el fin de analizar la calidad del mosto y registrar los parámetros enológicos durante el período de prácticas en empresas. La empresa cooperativa en cuestión corresponde a la “Vinícola del Condado Sociedad Cooperativa Andaluza”, siendo esta cooperativa la mayor productora de vinos con Denominación de Origen “Condado de Huelva” de la comarca.

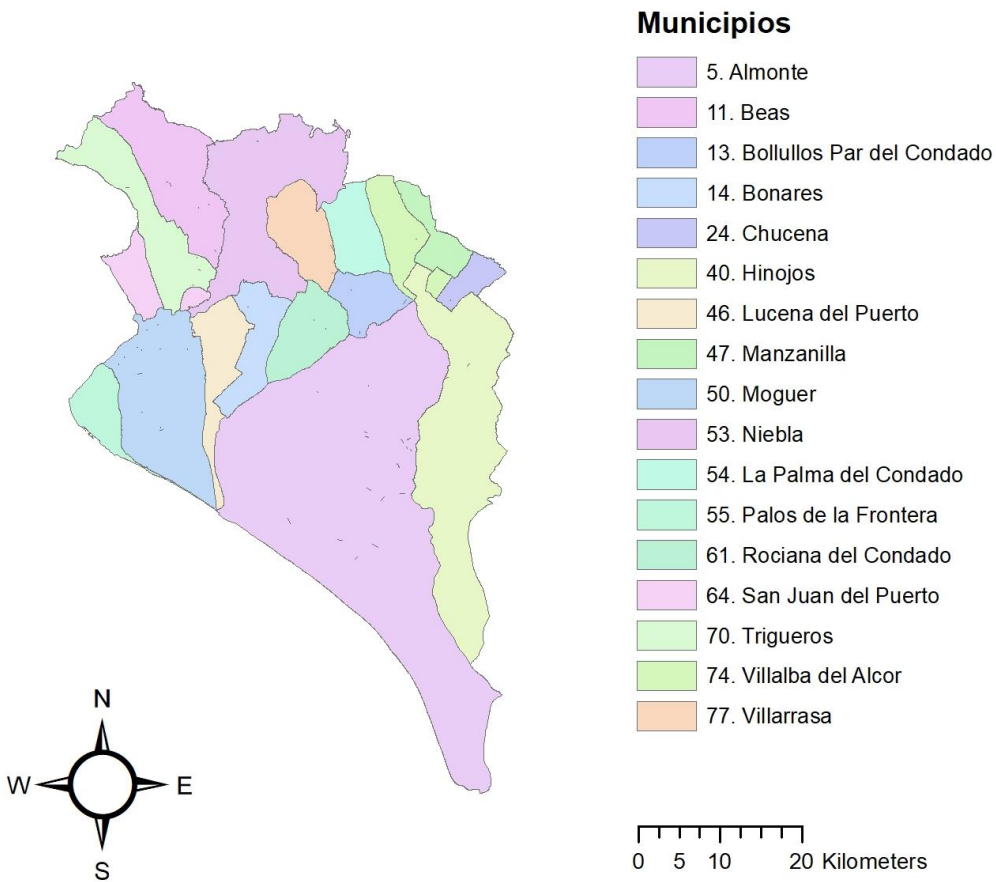


Figura 1. Mapa de municipios pertenecientes al Consejo Regulador de la D.O. "Condado de Huelva"

Por otra parte, el presente proyecto busca proponer alternativas de tratamiento para los residuos sólidos orgánicos generados en la cooperativa vitivinícola de

estudio, tales como el orujo de uva, mediante la determinación de flujos másicos y composición de los residuos, así como el diseño y dimensionamiento de una línea operativa de tratamiento de residuos vitivinícolas para su conversión en bioetanol.

El presente proyecto se enmarca en un contexto de contribución a un modelo de bioeconomía circular aplicable a una empresa del sector agroalimentario, donde los residuos orgánicos del proceso del tratamiento de la vid pueden ser destinados como subproductos utilizables a la producción de biocombustibles, aumentando su ciclo de vida y dándoles fin a su condición de residuo.

Bajo este lineamiento, el proyecto cuenta con el apoyo financiero del Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario (ceia3), cofinanciado por la Junta de Andalucía y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea.

1.2. Objetivos

Objetivo General

Contribuir al diseño integral de bioeconomía circular dentro de la cooperativa Vinícola del Condado, mediante la valorización de residuos hacia bioproductos de mayor valor agregado como biocombustibles.

Objetivos Específicos

- Realizar un estudio de la calidad enológica del mosto y el orujo de uva blanca susceptible a valorización, mediante ensayos de laboratorio de parámetros químicos (acidez, pH, alcohol probable, entre otros).
- Proponer una alternativa de tratamiento para los residuos vitivinícolas generados en una cooperativa del municipio de Bollullos Par del Condado, mediante el dimensionamiento de equipos y diagramas de flujos.
- Comparar en términos económicos y operacionales el actual modelo de gestión de residuos sólidos orgánicos con las propuestas de tratamientos de orujos de uva blanca para su conversión en bioetanol.

1.3. Hipótesis

En base al escalamiento y dimensionamiento de equipos, se pretende comparar el caso base actual con la propuesta de alternativas de tratamiento, siendo previsible una mayor ventaja económica hacia la propuesta de producción de

bioetanol, dado los ingresos por su posible venta o disminución de costes operacionales para la planta por autoconsumo del biocombustible.

Se espera una disminución considerable del volumen de residuos vitivinícolas producidos en la viña, dada su transformación en bioproductos de mayor valor agregado, contribuyendo además a la gestión integral de residuos y el compromiso de la empresa hacia un modelo de bioeconomía circular eficiente.

1.4. Marco Teórico

1.4.1. La uva blanca

La especie *Vitis vinifera*, de la cual se derivaron la mayoría de las variedades cultivadas y conocidas en el mundo, se cultivó por primera vez en el Cáucaso en el año 6000 a.C. En España, Francia y Portugal comenzó su cultivo en el año 500 a.C. En la actualidad, el cultivo de la vid se encuentra extendido en muchas regiones de clima mediterráneo cálido, dado que esta planta necesita de un clima templado para el crecimiento y maduración de la uva de forma adecuada (Anastasiadi, 2010).

En relación con su uso, la uva, después de la naranja, es la fruta con mayor producción mundial. Aproximadamente el 71% de la producción de la uva es usada para la vinificación, 27% para el consumo fresco y 2% como frutos secos. De acuerdo con su color, la uva se clasifica en uvas tintas o blancas, existiendo de esta forma una amplia variedad de cepas de vid, cada una característica de la zona geográfica y condiciones climáticas donde son cultivadas (OIV, 2008).

Zalema es una variedad de uva blanca, cultivada exclusivamente en el Condado de Huelva y en la comarca del Aljarafe sevillano. En la región vitivinícola "Condado de Huelva", la variedad de uva blanca autóctona *Vitis vinifera Zalema* representa el 91% del cultivo vitivinícola total de la zona (Vinícola del Condado, 2010). En relación a otras cepas cultivadas en el límite comarcal, destacan los cultivos de uva blanca de variedad Moscatel, Colombar, Pedro Ximénez y Listan.



Figura 2. Racimo de uva Zalema, principal cepa de uva blanca del "Condado de Huelva".

La planta de *Zalema* posee una distribución de vegetación erguida, con hojas jóvenes de color amarillo-cobre por la cara superior y textura algodonosa en el envés de la hoja. La hoja en su fase adulta es mediana con el haz verde y el envés arañoso. Las bayas o granos son de tamaño medio de forma circular, de diámetro promedio de 1 cm. La piel de la uva es color verde-amarillo y rica en pulpa con una o dos semillas por término medio (Vinícola del Condado, 2010).

En la uva se distinguen dos partes: la parte leñosa o raspón y los frutos o bayas, constituidos por la pulpa, la semilla y el hollejo. El raspón es el almacén y soporte que sostiene las bayas. Presenta una alta concentración de polifenoles y agua, y una baja concentración de azúcares. La pulpa contiene principalmente agua y azúcares, además, contiene ácidos orgánicos (ácido tartárico, ácido málico y ácido cítrico), minerales y una pequeña parte de polifenoles (Kim et al., 2006).

La semilla es la parte dura de la baya y es rica en fibra, aceites, proteínas y polifenoles, entre los que destacan los taninos o flavanoles. También contiene azúcares y sales minerales (Kim et al., 2006). El hollejo envuelve al fruto y contiene una sustancia cerosa denominada pruina que cumple la función de proteger el exterior de la baya. El hollejo contiene sustancias pépticas y es abundante en un tipo de polifenoles denominados flavonoles (Rodríguez et al., 2006).

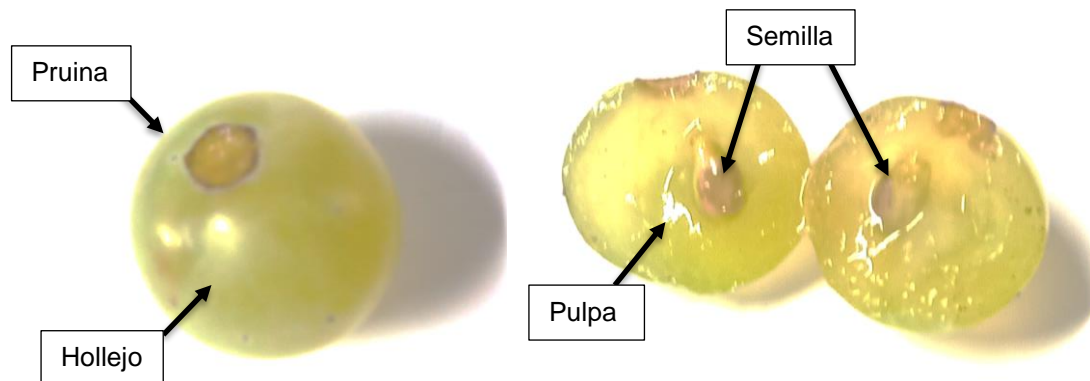


Figura 3. Elementos de la baya de uva blanca. Variedad: *vinis vinifera Zalema*. Elaboración Propia.

El ciclo vegetativo de la uva *Zalema* empieza con la brotación a principios de marzo, seguida la floración a mediados de mayo y el envero a principios de agosto. La maduración y vendimia se produce a finales del ciclo estival, aproximadamente a mediados de septiembre. Por último, la caída de la hoja ocurre en el mes de noviembre (Sánchez, 2003).

El comportamiento agronómico de la uva *Zalema* se caracteriza por una producción estandarizada y abundante. A nivel bibliográfico, los estudios de caracterización enológica llevados a cabo en el “Condado de Huelva” se han centrado de manera exclusiva en los vinos elaborados a partir de uvas de variedad *Zalema* (Gómez-Miguez et al., 2007; Recamales et al, 2006).

Los polifenoles o fenoles pertenecen a un grupo de sustancias químicas ampliamente distribuidas en el reino vegetal que se sintetizan como metabolitos secundarios y poseen distintas estructuras químicas y actividades biológicas. La cantidad y la calidad de polifenoles en la uva dependen de la variedad de la cepa, el clima, tipo de suelo y grado de maduración de la uva (Downey et al., 2006). Los componentes fenólicos experimentan una evolución durante la maduración de la baya de uva.

Los polifenoles representan el tercer constituyente más abundante en uvas después de los carbohidratos y ácidos cítricos. El total de los fenoles extractables en uva representa el 10% o menos en pulpa, el 60-70% en semillas, y el 28-35% en hollejo (Rodríguez et al., 2006)

1.4.1.1. Subproductos de la vinificación

El desarrollo de la uva pasa por tres etapas: crecimiento de la hierba, maduración y sobremaduración. En cada una de las etapas existen cambios en la composición de cada una de sus partes. En la maduración de la uva, se produce el engrose de la baya, la acumulación de azúcares, sustancias nitrogenadas y minerales, la evolución de los ácidos y la evolución de compuestos fenólicos (Kennedy et al., 2000).

Además, en la maduración hay pérdida de clorofila y formación de los colorantes definitivos. Este cambio de aspecto en la uva se denomina envero. Debido a los cambios de la uva, el momento más adecuado para la recolección de la uva se denomina periodo de vendimia, que ocurre cuando las concentraciones de azúcares en la baya son abundantes. A partir de ese periodo, se puede llevar a entonces la vinificación (Escribano-Bailon et al., 2001; Llaudy et al., 2008).

La vendimia se puede dividir en tres fases según el estado de maduración de la uva. Dichas etapas son conocidas como vendimia temprana, vendimia intermedia y vendimia tardía. En esta última fase, la concentración de azúcares en la uva es máxima.

La vinificación de la uva blanca empieza desde la cosecha de la uva en los parrales o macrocultivos de vid. Los racimos de uvas cosechados son transportados mediante vehículos de carga de gran tamaño y posteriormente ingresados a la despalilladora. El despalillado consiste en la separación mecánica de las hojas y el raspón del racimo mediante rodillos rotatorios, obteniendo así el fruto de la uva suelto.

Las uvas posteriormente son tratadas en un proceso de maceración para la hidratación del fruto, seguido de una etapa de prensado. En el prensado, ocurre la separación mecánica mediante filtros prensa, en los cuales la pulpa o fracción líquida de la baya es separada del hollejo y pepitas de la uva. A partir de esta etapa, la

fracción líquida suele denominarse mosto o zumo de uva, la cual puede contener trazas de pepitas o piel de la uva.

Posterior al prensado, en la etapa de desfangado o flotación se ingresa el mosto a un estanque de decantación donde la fracción sólida viscosa del mosto, compuesta por la piel y pepitas, es removida producto de la sedimentación de los elementos de la uva en la parte inferior del estanque.

El mosto desfangado, rico en azúcares, posteriormente se introduce en depósitos para la fermentación del zumo de uvas. La fermentación de la uva blanca se lleva a cabo a condiciones de operación estables, manteniendo una temperatura constante entre el rango de 28 a 45°C, pH ácidos y control de emisiones de CO₂. En dichas condiciones, la fermentación ocurre gracias a la acción de microorganismos o levaduras que transforman los azúcares reductores del mosto en alcohol etílico o etanol (Vinícola del Condado, 2010).

La fermentación puede llevarse a cabo en barricas hechas de distintos tipos de madera para la adquisición de olores y sabores, así como en fermentadores industriales de gran volumen. El tipo de fermentador a utilizar dependerá del tipo y categoría del vino a producir, mientras que las condiciones de operación son dependientes a la cepa de uva tratada y la clasificación de vino deseada según su concentración final de azúcar.

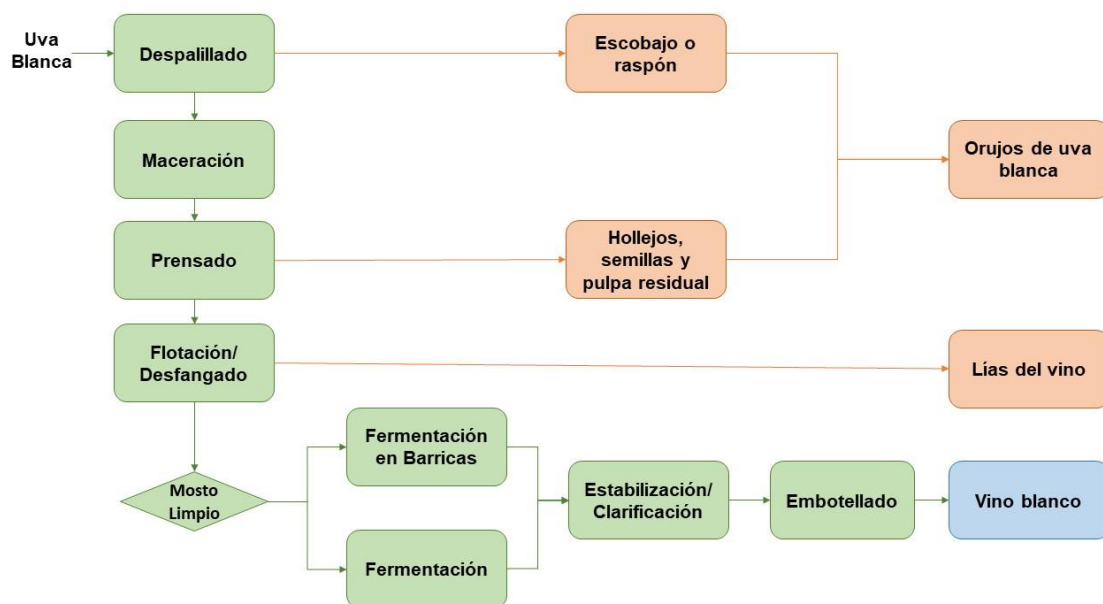


Figura 4. Diagrama de bloques de la producción de vino blanco. Elaboración propia (Fuente: Vinícola del Condado S. Coop. Andaluza).

Finalmente, la vinificación de uva blanca concluye con la estabilización y clarificación del vino, etapas en las cuales se introducen aditivos químicos para asegurar la inocuidad y calidad alimentaria del vino, además de la regulación de parámetros enológicos como el pH, acidez total, acidez volátil, contenido de

compuestos sulfurados, etc. El vino blanco clarificado se embotella en máquinas automáticas de envasado y se dispone para su posterior venta in situ y distribución a intermediarios o clientes, tales como supermercados, distribuidora de bebidas, restaurantes, entre otros.

A partir de los procesos industriales de la vinificación de uva blanca, una gran cantidad de residuos se generan diariamente (Yi et al., 2009). El principal residuo de la industria vitivinícola es el orujo de uva, constituido por la mezcla de semillas, hollejos, raspón y restos de pulpa (Maier et al., 2008). El raspón como residuo es generado tras el despalillado de los racimos de uvas, mientras que los hollejos y semillas son separados de la pulpa en el prensado de la uva.

Los mencionados residuos son fuentes de una considerable carga de componentes fenólicos cuya composición varía dependiendo del tipo de uva (blanca o tinta), de la parte de la uva (semilla, hollejo, raspón) y de las condiciones del procesado (González et al., 2004).

El orujo de uva constituye una fuente de componentes fenólicos que, debido a su gran capacidad antioxidante, presentan múltiples beneficios en la salud humana. Estas propiedades hacen que, actualmente, el aprovechamiento del orujo resultante de la vinificación sea una opción rentable para la industria vitivinícola. En el orujo, el 20-30% del total de los compuestos polifenólicos se encuentra en el hollejo y el 60-70% en las semillas (García-Marino et al., 2006). Otro subproducto de la industria vitivinícola que se produce en grandes cantidades es el denominado lías o heces del vino. Este subproducto se obtiene en el proceso de desfangado del vino, el cual antecede la fermentación del mosto.

En cuanto a la gestión de estos residuos, la eliminación suele suponer un problema de gestión para la empresa vitivinícola, debido principalmente a su compleja disposición final por su alto contenido en materia orgánica y posibles impactos medioambientales en condiciones no controladas de temperatura, humedad, condiciones del suelo y aguas subterráneas aledañas.

Debido a lo anterior, se vuelve necesario plantear la búsqueda de alternativas para el uso de estos residuos y no sólo su eliminación, puesto que permitiría crear nuevas fuentes de riqueza que aporten una mayor rentabilidad al proceso industrial original.

Además, se ha de tener en consideración que una rentabilización de la gestión de los residuos vitivinícolas generaría la apertura o crecimiento de nuevos mercados relacionados con la producción de bioproductos, con las consiguientes ventajas sociales y económicas que ello intrínsecamente conllevaría.

1.4.1.2. Orujos de la uva blanca

La composición de los orujos de uva blanca está determinada por el porcentaje de semillas, hollejo y raspón presente. Se estima que el 20% de la uva prensada permanece luego en forma de orujo; conteniendo alrededor de un 65% de humedad (Corbin et al. 2015). El hollejo es el constituyente más abundante de este subproducto.

El orujo de vinificaciones blancas contiene una fracción importante de azúcares simples, y otra de azúcares compuestos o polisacáridos. La fracción de azúcares simples o monosacáridos conforma cerca del 40% del peso seco, y está integrada principalmente por fructosa y glucosa (Corbin et al. 2015). La otra, se encuentra compuesta en su mayoría por celulosa, hemicelulosa y pectina. La lignina es otra macromolécula presente en grandes proporciones (Bayrak 2013).

A continuación, se presenta la composición química de las moléculas y macromoléculas existentes en los orujos de uva blanca:

Tabla 1. Composición química del orujo de uva blanca. Variedad: *Sauvignon Blanc*.
Elaboración Propia (Fuente: Corbin et al., 2015).

Componente	Peso (%m/m _{seca})
Glucosa/Fructosa	39,9
Celulosa	9,2
Hemicelulosa	4,0
Pectina	5,7
Lignina	11,6
Proteínas	7,0
Grasas	1,0
Minerales	3,0
Compuestos polifenólicos	19,6

Celulosa: Es un polímero lineal de monómeros de glucosa (hexosa) que, al hidrolizarse, libera monosacáridos que pueden ser aprovechados fermentativamente por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

La celulosa posee dos estructuras: una cristalina y otra amorfa, siendo esta última más susceptible al ataque enzimático (Riaño, 2010), dada su irregularidad estructural. Las secciones cristalinas, por su parte, necesitan ser desestabilizadas previamente mediante algún tipo de tratamiento para poder hidrolizarse (Rueda & Herrera, 2006).

Hemicelulosa: Es un carbohidrato complejo y de estructura heterogénea. Su estructura se compone por pentosas, hexosas y ácidos entrelazados entre sí formando una cadena lineal ramificada (Cortínez, 2010). La hemicelulosa sirve como

estructura de unión entre la lignina y la celulosa, lo que otorga rigidez a la pared celular de las células vegetales (Riaño, 2010).

Pectina: Corresponde a un grupo de polisacáridos de estructura compleja y diversa, siendo abundantes en la pared de las células vegetales. Este polímero, constituido principalmente por ácido galacturónico, presenta ramificaciones que pueden albergar azúcares potencialmente fermentescibles por la levadura *S. cerevisiae* (Caffall & Mohnen, 2009).

Lignina: Es el componente de naturaleza no polisacárida más abundante en las paredes celulares vegetales. Está formada por compuestos aromáticos derivados de azúcares a los cuales se les ha removido agua irreversiblemente (Rueda & Herrera, 2006).

1.4.2. Bioetanol

La producción de etanol o alcohol etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) tiene dos rutas principales. La primera y más frecuente es la ruta fermentativa, por medio de la transformación de azúcares en alcohol por la acción de microorganismos. La otra ruta, sintética, se lleva a cabo a través de una reacción catalítica de hidratación de etileno, compuesto derivado de la destilación del petróleo. Esta última ruta actualmente representa una pequeña cantidad del etanol consumido a nivel mundial (Cortínez, 2010).

Por la ruta fermentativa, se clasifica el bioetanol de acuerdo con el origen de la materia prima utilizada. De esta forma, dicho biocombustible se clasifica en bioetanol de primera, segunda o tercera generación. El bioetanol de primera generación corresponde a la producción del etanol a partir de cultivos agrícolas, siendo frecuente la utilización de cultivos de la caña de azúcar y la remolacha, o de cereales como el trigo, la cebada y el maíz como fuentes de azúcares para la producción del biocombustible. En la actualidad, el bioetanol de primera generación es el de mayor difusión a nivel global (Siliceo, 2014).

El bioetanol de segunda generación corresponde a aquel producido a partir de residuos de biomasa, ya sean sólidos o líquidos, de origen agrícola, urbano, forestal, entre otros. Finalmente, el bioetanol de tercera generación corresponde a aquel obtenido a partir de algas y microorganismos (Siliceo, 2014).

Cabe destacar que gran parte del bioetanol producido actualmente en España es de primera generación, proveniente de la fermentación de materias primas alimenticias como el trigo y el maíz. No obstante, la disponibilidad de alimentos resulta un factor limitante en la producción de bioetanol, ya sea por las condiciones climáticas o la competitividad de materias primas con otros mercados de interés.

Debido a lo anterior, se vuelve imprescindible la búsqueda de fuentes energéticas alternativas, lo cual ha motivado a numerosos estudios que buscan generar el bioetanol a partir de subproductos o residuos agroindustriales, incentivando así el crecimiento del mercado del bioetanol de segunda generación.

A nivel internacional, existen diversos estudios de producción de bioetanol de segunda generación a partir de la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos (Martínez et al., 2014), desechos de frutas (Tejeda et al., 2010; Canseco et al., 2010), pastos (Mateus et al., 2012) y otros.

A pesar de los estudios existentes y la innovación a escala de laboratorio, el bioetanol de segunda generación que se produce a nivel mundial representa un porcentaje minoritario. En el caso particular de España, tan sólo existe una planta de producción de bioetanol a partir de residuos vitivinícolas y otra a partir de residuos sólidos urbanos (ePure, 2021).

1.4.3. Producción de bioetanol

La levadura *Saccharomyces cerevisiae* es el microorganismo comúnmente utilizado para la producción de bioetanol a nivel industrial. Lo anterior se debe a sus altos rendimientos y a la elevada tolerancia a altas concentraciones de este compuesto sin desinhibir su actividad (Cortínez, 2010). La levadura fermenta eficientemente los azúcares de 6 átomos de carbono (hexosas), sin ser capaz de metabolizar las pentosas. Esto se traduce en una disminución del rendimiento del proceso, cuya magnitud depende de la composición de hexosas y pentosas de la materia prima fermentada.

Para lograr fermentar las pentosas de manera exitosa, se hace necesario utilizar otro microorganismo y utilizando tanques de fermentación distintos o mediante co-cultivos. En este caso, resulta conveniente el uso de levadura *S. cerevisiae* para la fermentación de hexosas junto con la levadura *Pichia stipitis* que fermenta pentosas (Rueda & Herrera, 2006).

Además de levaduras, otras bacterias han sido estudiadas para la producción de bioetanol. En esta área, destacan las bacterias *Escherichia coli* y *Zymomonas mobilis*. Estudios de ingeniería genética han revelado que ciertas cepas de *Escherichia coli* son capaces de fermentar tanto pentosas como hexosas (Riaño, 2010).

Por otro, la bacteria *Zymomonas mobilis* se considera como una de las alternativas más importantes en la producción de etanol a gran escala. Dicha bacteria presenta la capacidad de tener una mayor tolerancia al alcohol, menor producción de

biomasa y un mayor rendimiento de etanol en comparación con *Saccharomyces cerevisiae*, gracias a que posee una ruta metabólica distinta (Zhang et al., 1995).

Las levaduras, si bien tienen la característica de presentar un lento proceso de fermentación, presentan una baja producción de compuestos inhibidores y una facilidad de separación después de la fermentación (Riaño, 2010). Además, la propia actividad de la levadura disminuye el pH del medio, reduciendo así la posibilidad de contaminación por otros microorganismos. Debido a estos motivos, la levadura *Saccharomyces cerevisiae* sigue siendo el microorganismo más difundido en fermentaciones industriales (Karsch et al., 1983).

Con respecto a los sistemas de fermentación utilizados, las fermentaciones en régimen batch son las más difundidas, caracterizadas por el uso de estanques en sistemas cerrados y sin aditivos adicionales. A su vez, es posible encontrar sistemas fermentativos de ciclo continuo con reactores de células inmovilizadas (Zapata, 2010) o procesos de sacarificación y fermentación simultánea (Zheng et al., 2012). Las fermentaciones en estado sólido, por otro lado, permiten realizar el proceso en ausencia de un medio acuoso (Hang et al., 1986; Rodríguez et al., 2010), aprovechando la humedad de la materia prima.

1.4.3.1. Pre-tratamientos

Considerando que la levadura *Saccharomyces cerevisiae* solo tiene la capacidad de fermentar monosacáridos de hexosas para generar etanol, se realizan procedimientos sobre el material lignocelulósico para fragmentar los polisacáridos presentes y así, aumentar el rendimiento del proceso. Uno de los procedimientos de mayor difusión es el de la sacarificación o hidrólisis enzimática.

Debido a la limitada accesibilidad de las enzimas hacia la estructura molecular de los polisacáridos, se realizan ciertos pretratamientos del material con el objetivo de degradar parte de la lignina y la hemicelulosa, reducir la cristalinidad de la celulosa y aumentar la porosidad del material. Si el material no fuese tratado, las fibras de celulosa de alto grado de cristalinidad resultarían impermeables al ataque enzimático por estar dentro de una matriz de hemicelulosa y rodeadas de lignina (Riaño, 2010; Cortínez, 2010).

De este modo, un pretratamiento de la materia orgánica se considera adecuado cuando (Sun & Cheng, 2002):

- Aumenta la susceptibilidad de los polisacáridos a la acción de enzimas hidrolíticas.
- Conserva los azúcares originales y evita la degradación de los azúcares liberados en el proceso.

- Evita la formación de subproductos inhibidores para los procesos posteriores, como la hidrólisis enzimática y fermentación.

Existen diversos pretratamientos, los cuales se clasifican en función del método en que descomponen al material lignocelulósico. Dichos pretratamientos pueden ser por naturaleza mecánicos, térmicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos (Riaño, 2010).

A continuación, se describen los pretratamientos a emplear en este trabajo:

Pretratamiento Mecánico:

Consiste en la molienda del material de trabajo, ya sea en estado húmedo o seco, de forma manual o con equipos de molienda. La molienda tiene como objetivo aumentar la superficie de contacto del residuo lignocelulósico, además de disminuir la cristalinidad y la polimerización de la celulosa (Ferrer et al., 2002), facilitando de esta manera su degradación a monosacáridos.

Pretratamiento Térmico:

El material se somete al efecto del agua caliente con el objetivo de solubilizar la celulosa y aumentar la permeabilidad del material. A pesar de que la bibliografía sugiere temperaturas de trabajo entre 170°C y 230°C (Riaño, 2010), en trabajos realizados sobre orujos de uva blanca *Sauvignon Blanc* se han reportado rendimientos positivos en el valor de azúcares reductores por el empleo de temperaturas menores y cercanas a los 100°C (Corbin et al., 2015).

En otro trabajo realizado sobre orujos de blanca, se utilizaron temperaturas de 80°C con el objetivo de transferir los azúcares presentes en el orujo al medio líquido (Bayrak, 2013). No obstante, en dichas condiciones es posible que la temperatura empleada no fuera lo suficientemente agresiva como para liberar nuevos azúcares reductores por ruptura de polisacáridos.

Pretratamiento químico con ácido diluido:

El pretratamiento ácido es el más difundido para tratar materiales lignocelulósicos. Las hidrólisis ácidas se realizan comúnmente con ácido sulfúrico H_2SO_4 o ácido clorhídrico HCl (Riaño, 2010), donde el ácido hidroliza gran parte de la celulosa y parte de la hemicelulosa; siendo capaz también de romper la matriz de lignina en menor medida. De esta forma, este pretratamiento tiene la finalidad de romper polisacáridos para liberar nuevos azúcares reductores, y disminuir la cristalinidad de la celulosa para aumentar su grado de permeabilidad de cara a un posterior ataque enzimático (Conte et al., 2010).

Cabe destacar que, en la mayoría de los trabajos encontrados acerca de la utilización de orujos de vinificaciones blancas para la producción de etanol, este pretratamiento con ácido es evaluado en distintas cepas de uvas, tanto blancas como tintas (Bayrak, 2013; Corbin et al., 2015; Korkie et al., 2002; Zheng et al., 2012).

Los pretratamientos con ácidos pueden desencadenar reacciones de descomposición de pentosas y hexosas dando lugar a sustancias tóxicas para la levadura como el furfural y el hidroximetilfurfural (Bayrak, 2013), inhibiendo su actividad. Para reducir dicho impacto negativo, se recomienda el uso de tratamientos ácidos a bajas concentraciones, menores al 5% v/v (Cortínez, 2010), donde se minimiza la formación de estos compuestos químicos (Bayrak, 2013).

El pretratamiento con ácido diluido puede realizarse a altas temperaturas (160°C-200°C), y bajas cargas de sólidos (relación sólido:líquido de 1:20 a 1:10) o a bajas temperaturas (120°C-160°C) en un proceso con alta carga de sólidos (1:10 a 4:10). Posterior al pretratamiento ácido, es imprescindible la neutralización del medio para poder llevar a cabo una correcta hidrólisis enzimática y una posterior fermentación (Cortínez, 2010). La neutralizando puede realizarse mediante la adición de una base fuerte diluida, como NaOH o KOH.

Con respecto a la implementación particular de este pretratamiento sobre los orujos de uva blanca, Bayrak (2013) utilizó ácido sulfúrico 1 Molar a 100°C durante 4 horas en una relación sólido:líquido (g/ml) de 1:10. Corbin (2015), por su parte, utilizó la misma relación sólido:líquido pero con diferentes tiempos de pretratamientos, concentraciones ácidas y temperaturas distintas. De esta manera comparó los efectos del H₂SO₄ 0,5 Molar a 121°C durante 1 hora; y H₂SO₄ 1 Molar a 100°C durante 3 horas. Ambos autores destacan al pretratamiento ácido por tener un impacto positivo sobre la cantidad final de azúcares reductores.

1.4.3.2. Sacarificación o hidrólisis enzimática

La hidrólisis enzimática se realiza luego de que el material ha sido pretratado por alguno de los métodos anteriormente señalados. Además de la finalidad de desagregar los polisacáridos (Ferrer et al., 2002), los pretratamientos permiten aumentar la susceptibilidad del material a los efectos de la hidrólisis enzimática por debilitar su estructura molecular (Corbin et al., 2015). A su vez, el pretratamiento permite disminuir la adsorción de enzimas hacia sitios huecos de la lignina, siendo necesario para que el rendimiento de la sacarificación no se vea afectado por la inactivación de las enzimas (Conte et al., 2010).

En los trabajos destinados a la hidrólisis de polisacáridos en orujos de uva blanca, las enzimas más utilizadas son celulasas (Corbin et al., 2015; Bayrak, 2013; Korkie et al., 2002) y pectinasas (Bayrak, 2013; Korkie et al., 2002). Las temperaturas de operación durante el período de reposo de la hidrólisis enzimática están

condicionadas por la enzima utilizada. Bayrak (2013) empleó temperaturas de 37°C a 45°C al utilizar un preparado enzimático que contenía celulasa, pectinasa y β -glucosidasa.

Con respecto al pH, se puede indicar que para el caso de las enzimas pectolíticas con actividad de la enzima *Polygalacturonasa* obtenidas de *Aspergillus aculeatus*, el rango se sitúa entre los valores 3 y 4,5 (Foda et al., 1984).

El tiempo de hidrólisis enzimática fue analizado por Corbin (2015), donde se obtuvo mejoras en el rendimiento del proceso enzimático pasadas las 12 horas de tratamiento utilizando celulasas. Bayrak (2013), por otro lado, empleó tiempos de hidrólisis de 48 horas o 124 horas, con la precaución de agregar previamente penicilina para evitar posibles contaminaciones.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA Y MATERIALES

2.1. Metodología

2.1.1. Acondicionamiento de muestras de orujo de uva blanca

Se tomaron muestras de uvas blancas de la variedad Zalema y Listán de la Bodega Privilegio del Condado, ubicada en Bollullos Par del Condado (Latitud: 37.3331600, longitud: -6.5447800; en Unidades en Grados Decimales). Las uvas fueron cultivadas y cosechadas en diferentes zonas del municipio de Bollullos, tales como las fincas de La Dehesa Montañina y Dehesa Remuñana, rotulando su respectivo origen. En el caso de las muestras de uva Zalema y Listán, los cultivos provienen de suelos de albariza (Montañina) y suelos arenosos (Remuñana).

Las muestras de uvas fueron molidas manualmente y filtradas en laboratorio mediante filtros de tamaño 22 (μm), obteniendo así la fracción de orujo de uva blanca y el filtrado correspondiente al zumo de uva. Las muestras de orujo se recolectaron en recipientes plásticos de 200 ml, que se almacenaron en congelador a -8°C hasta la posterior utilización de los orujos.

En los momentos previos a empezar los ensayos sobre las muestras de orujo, se fueron tomando alícuotas de 5 gramos de la muestra base. A dichas alícuotas o submuestras se les retiró manualmente el escobajo y parte de las semillas expuestas, para luego ser secadas en estufa a 50°C hasta alcanzar peso constante (Rubio et al., 2011; Mendes et al., 2013). El orujo se molió con un molinillo de café minutos antes de su utilización en ensayos, equivalente al pretratamiento mecánico del orujo de uvas.

Los ensayos destinados a evaluar el rendimiento en azúcares de los distintos tratamientos fueron realizados sobre muestras de 4 gramos de orujo seco en tubos de plástico de 50 ml. Por otro lado, los ensayos de fermentación fueron realizados en matraces de Erlenmeyer de 250 ml con alícuotas de 20 gramos de orujo seco y 200 ml de solución. Todos los ensayos comenzaron con una relación sólido:líquido de 1 en 10 (g/ml) (Corbin et al., 2015; Bayrak, 2013; Mendes et al., 2013).

2.1.2. Determinación de porcentaje de humedad del orujo

Considerando la pérdida de peso del orujo al estar sometido a 50°C en estufa hasta alcanzar un peso constante, es posible determinar su humedad inicial. Los resultados expuestos en este trabajo están referidos en función del orujo seco; por lo que este valor de humedad resulta necesario en caso de querer referir los resultados obtenidos a la muestra original.

El porcentaje de humedad del orujo se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Humedad = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100$$

Donde:

- m_i : Masa inicial de orujo de uva.
- m_f : Masa final de orujo de uva.

2.1.3. Determinación de azúcares reductores

Finalizado el pretratamiento de los orujos de uva blanca, se procedió a analizar la concentración de azúcares reductores. Cabe importante mencionar que dentro del término “azúcares reductores” incluye todos los monosacáridos disponibles, tanto las hexosas (azúcares capaces de ser fermentados por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*) como las pentosas no fermentescibles por *S. cerevisiae*.

Para realizar la determinación de azúcares reductores, se utilizó un hidrómetro de grado Baumé, instrumento diseñado para la medición de azúcares disponibles en vinos blancos o tintos. En el caso del orujo de uva blanca, la equivalencia de grado Baumé corresponde a 17 g de azúcar fermentescible por 1° Baumé. Considerando el elevado contenido inicial de azúcares del mosto prensado y del orujo de uva, se emplearon hidrómetros graduados de 0° a 10° Baumé.

El procedimiento de uso del hidrómetro sobre la muestra de orujo de uva consiste en la introducción del instrumento en una probeta aforada de muestra y se espera a que se mantenga estable mientras flota. De acuerdo con la concentración de azúcares, se registra el grado Baumé que se aprecia en la escala graduada del instrumento.

Los resultados se expresaron en gramos de azúcares reductores/litro de solución (g/L), solución que hace referencia a la suspensión generada a partir de 1 parte de orujo seco y 10 partes de solvente (agua o ácido).

2.1.4. Ensayos de rendimiento en azúcares reductores

2.1.4.1. Pretratamiento térmico

Para evaluar el efecto del pretratamiento térmico sobre el orujo de uva blanca seco, se utilizaron baños termo-estabilizados. Las muestras de orujo se colocaron en tubos de plásticos de 50 ml y luego se agregaron 10 partes de agua por parte de orujo seco. Las muestras se agitaron manualmente para su homogeneización y se colocaron en el baño durante el tiempo establecido para el ensayo.

De acuerdo con los ensayos térmicos realizados sobre orujos de uva, se opta por realizar la maceración térmica durante un período de 2 horas, considerando un mayor rendimiento de liberación de azúcares por unidad de gasto energético (Linares, 2018). Durante el baño térmico, los tubos se agitaron nuevamente cada media hora transcurrida y al finalizar el proceso.

Los pretratamientos térmicos se realizaron a 99,85°C en el baño termo-estabilizado. Los tubos se insertaron cuando el agua estaba a ebullición a presión atmosférica. El tiempo de la maceración (2 horas) empezó a medirse una vez que el agua del baño comenzó el primer hervir. Una vez finalizada la maceración, los tubos se retiraron y sumergieron en agua a temperatura ambiente para frenar el posible efecto de sobrecalentamiento.

Dado que los tratamientos térmicos se realizaron con agua en su punto de ebullición, se debe aclarar que los ensayos fueron realizados en la localidad de Bollullos Par del Condado (Latitud: 37.3331600, longitud: -6.5447800; en Unidades en Grados Decimales), a una altura de 100 m.s.n.m. donde el agua tiene una temperatura de ebullición de 99,85°C.

2.1.4.2. Pretratamiento con Ácido Diluido

El pretratamiento con ácido se realiza con la mezcla de una parte de orujo por cada 10 partes de ácido diluido, es decir, una relación de 1 gramo de orujo seco: 10 ml de disolución. El ácido empleado corresponde a ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido en agua, a una concentración de 0,5 M H_2SO_4 . Dicha concentración de ácido es escogida en base a las conclusiones de Linares (2018) sobre el pretratamiento ácido de orujos de uva blanca, en el que se concluye que a mayor es la concentración de ácido, mayor es la liberación de azúcares potencialmente fermentescibles.

De manera análoga al pretratamiento térmico o maceración con solo agua, las muestras de orujo de uva en ácido diluido (relación 1:10 en g/ml) se dispusieron en tubos de plástico de 50 ml y se agitaron manualmente para su homogeneización, para luego ser colocadas en el baño termo-estabilizado. La maceración de las disoluciones ácidas de orujo de uva se realizó a una temperatura de 99,85°C en el baño termo-estabilizado y condiciones atmosféricas normales de la zona de estudio.

Considerando los ensayos realizados por Linares (2018) y para efectos de una comparación consecuente entre los distintos pretratamientos, se opta por realizar la maceración térmica de las disoluciones ácidas durante un período de 2 horas. Durante el baño térmico, los tubos se agitaron nuevamente cada media hora transcurrida y al finalizar el proceso.

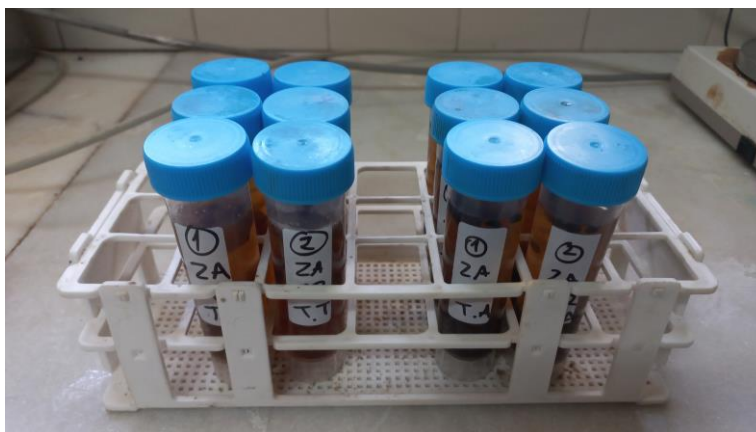


Figura 5. Ensayo de rendimientos para muestras de orujo de uva blanca en solución y duplicado: (izq.) Pretratamiento térmico o maceración con agua (der.) Pretratamiento con ácido diluido H_2SO_4 0,5M.

Una vez finalizada la maceración del tratamiento con ácido diluido, los tubos se retiraron y sumergieron en agua a temperatura ambiente para frenar el posible efecto de sobrecalentamiento y degradación de azúcares por reacciones no deseadas en condiciones ácidas. Las muestras a temperatura ambiente fueron neutralizadas mediante titulación con NaOH 0,1M hasta obtener un pH mínimo de 3,5.

2.1.5. Ensayos de Fermentación y Destilación

Considerando que el alcohol etílico obtenido proviene de la fermentación alcohólica de los azúcares presentes en el medio, se llevaron a cabo ensayos de fermentación con las muestras analizadas luego de los pretratamientos, vale decir, del pretratamiento térmico (o maceración en agua) y el pretratamiento con ácido diluido.

Para cuantificar de forma adecuada la cantidad de alcohol generada, fue necesario obtener un volumen final de fermentado superior o igual a los 200 ml. Debido a lo anterior, se dejaron de lado los pretratamientos con 4 gramo de orujo seco en tubos de vidrio de 50 ml para trabajar con muestras de 20 gramos de orujo seco en frascos plásticos de 500 ml. La proporción entre sólido:líquido utilizada permaneció constante, 1:10, por lo que una vez molido el orujo de uva se adicionó 200 ml de agua en frascos de plástico y se homogeneizó manualmente la muestra.

Se utilizaron levaduras en polvo de la especie *Saccharomyces cerevisiae* galactosa negativa. Las levaduras fueron previamente hidratadas en una relación de 1 g de levadura seca : 10 ml de agua a temperatura de 28°C durante 15 minutos.

Previo al inicio del ensayo de fermentación, las suspensiones de orujos de uva blanca en solución provenientes del pretratamiento (ya sea térmico o con ácido diluido) fueron filtradas con el fin de retirar los sólidos disueltos y evitar de este modo la liberación de nuevos azúcares al medio de cultivo durante la fermentación. Los filtros utilizados corresponden a microfiltros circulares con tamaño de poro de 22 micras.

Las soluciones filtradas resultantes se trasvasaron a probetas de 250 ml. Antes de comenzar el proceso de fermentación, se introdujo un hidrómetro de grado Baumé en cada muestra ($^{\circ}\text{Bé}$) para determinar la cantidad de azúcares reductores antes de iniciado el proceso fermentativo. A su vez, se tomó una alícuota de 5 ml de la muestra y se midió mediante un refractómetro el porcentaje de alcohol probable (en %v/v) antes de iniciar el proceso de fermentación. La muestra filtrada y analizada, se dispuso luego en matraces de Erlenmeyer de 250 ml.

Finalmente, al medio de cultivo conformado por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, se le adicionaron nutrientes para su crecimiento y desarrollo microbiano en el ensayo fermentativo. Los nutrientes fueron agregados a la solución en una relación de 0,5 gramos / L de solución, siendo los siguientes nutrientes añadidos a partir de una mezcla estándar de la marca *Millipore*, ejemplar:

- 4 gramos de extracto de levadura / litro de solución.
- 550 miligramos de fosfato monopotásico [KH_2PO_4] / litro de solución.
- 425 miligramos de cloruro de potasio [KCl] / litro de solución.
- 125 miligramos de cloruro de calcio [CaCl_2] / litro de solución.
- 125 miligramos de sulfato de magnesio [MgSO_4] / litro de solución.

Cabe mencionar que tanto el volumen de levadura adicionado (2,5 ml), como los nutrientes (3 ml de cada uno) y la alícuota sustraída de la muestra filtrada (5 ml), fueron considerados como factores de dilución al momento de realizar el análisis de azúcares reductores.

Luego de adicionada la levadura y los nutrientes, los tratamientos se llevaron a estufa durante 20 horas a 28°C . Concluida esta etapa, las muestras fueron retiradas de la estufa y se trasvasaron a probetas de 250 ml para determinar la cantidad de azúcares reductores finales del proceso de fermentación mediante el uso del hidrómetro de grado Baumé.



Figura 6. Ensayo de fermentación del orujo de uva blanca, posterior al pretratamiento térmico. De izquierda a derecha, orujos de uva blanca de la variedad Zalema (Albariza), Zalema (Arena) y Listán.

2.1.6. Determinación del grado alcohólico

El grado alcohólico de la muestra fermentada corresponde al volumen de etanol disponible por volumen de muestra. Se expresa, por tanto, en unidades de %v/v. Para la determinación del grado alcohólico se toman 2 alícuotas de 100 ml de la muestra fermentada. Una de las alícuotas se introduce al equipo de ebuliometría, previamente calibrado con agua y se espera que ebulle. Se introduce la segunda alícuota, se espera a su punto de ebullición y registra la T° mostrada en el termómetro de mercurio. A partir de la T° registrada, se obtiene el grado alcohólico mediante regla circular de ebuliometría.

El procedimiento en detalle, de esta manera, es el siguiente:

- Se toman 2 alícuotas de 100 ml de muestra fermentada.
- Se calibra el equipo de ebuliometría con inicialmente agua a 20°C. Se enciende el equipo y espera hasta que el agua ebulle. Repetir con otra muestra de agua.
- Se registra el valor del punto de ebullición del agua en condiciones ambientes, en la regla circular de ebuliometría.
- Se introduce una alícuota en el equipo, esperar hasta que ebulle y abrir válvula de escape.
- Cerrar válvula de escape e introducir segunda alícuota. Esperar hasta punto de ebullición cuando el nivel de mercurio se mantenga constante y registrar su temperatura.
- Utilizar regla circular para ebulómetro electrónico. Hacer coincidir la T° de ebullición registrada con el valor alcohólico correspondiente.
- Registrar valor alcohólico de la muestra, expresado en %v/v.

2.1.7. Escalamiento piloto de planta de producción de bioetanol

Posteriormente de obtener la concentración inicial de azúcares potencialmente reductores en la muestra de orujo antes de su secado en estufa a 50°C, se propone el diseño de una planta piloto con una línea productiva de bioetanol. El diseño considera el dimensionamiento de las etapas descritas previamente (secado, pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación) llevadas a escalamiento a nivel industrial, operando en régimen batch y su equivalente en régimen continuo.

En el caso de operación en régimen batch, se considerará como base de cálculo la producción promedio diaria de vino de la uva Zalema y Listán, y la estimación de generación de residuos vitivinícolas de cada cepa (en kg/batch), tomando como referencia el orujo de uvas. En régimen continuo, se tomará en cuenta de forma análoga la generación total diaria estimada de orujos de uva dividida entre el tiempo de la jornada laboral de la empresa. De esta manera, se obtiene una base

de cálculo para la operación continua de producción de bioetanol, expresada en kg/h o L/h.

El diseño de la planta piloto de bioetanol, en régimen continuo, se simula mediante el software de código abierto COCO Simulator (*Cape-Open to Cape-Open*), diseñado para la modelación y diseño de procesos químicos interconectados. Mediante su plataforma COFE (*Cape-Open Flowsheeting Enviroment*) se modela el diagrama de flujos del proceso productivo, considerando cada operación unitaria involucrada, condiciones termodinámicas de operación y composiciones de flujos. Cada operación unitaria es identificada con su respectivo nombre y cada flujo es etiquetado de forma secuencial de acuerdo con los input y output de cada operación unitaria.

2.2. Materiales

2.2.1. Insumos y Reactivos

Los ensayos llevados a cabo en el Laboratorio Analítico de la empresa Vinícola del Condado S.C.A. se realizaron mediante el uso de insumos y reactivos disponibles en el mismo. Dichos insumos y reactivos son frecuentemente utilizados para los propios análisis enológicos del vino elaborado en la bodega. Dichos análisis incluyen reactivos para análisis de acidez total, acidez volátil, contenido de compuestos sulfurosos libres y total, entre otros.

Para fines del presente proyecto, se presentan en la Tabla 2 los insumos y reactivos utilizados en cada etapa de elaboración de bioetanol a escala de laboratorio (molienda, secado, pre-tratamiento, fermentación, destilación).

Tabla 2. Insumos y reactivos utilizados para ensayos de procesos de producción de bioetanol a escala de laboratorio.

Proceso	Insumos	Reactivos
Molienda	<ul style="list-style-type: none">- Mortero.- Espátulas de laboratorio.- Filtros 22 micras.	N/A
Secado	<ul style="list-style-type: none">- Láminas de aluminio.	N/A
Pretratamiento	Pretratamiento Térmico: <ul style="list-style-type: none">- Tubos de ensayo de plásticos (50 ml).- Soporte de tubos.- Tapones.	<ul style="list-style-type: none">- Agua (99,85°C)

	Pretratamiento con Ácido diluido: <ul style="list-style-type: none"> - Tubos de ensayo de plástico. - Tapones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5M. - Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1M.
Fermentación	<ul style="list-style-type: none"> - Matraz de Erlenmeyer 250 ml. - Vasos precipitados 50 ml. - Pipetas 25 ml. - Probetas 250 ml. 	<ul style="list-style-type: none"> - Levadura <i>Saccharomyces cerevisiae</i>. - Medio de cultivo, <i>Millipore</i>

2.2.2. Equipos

Los equipos utilizados en algunas etapas del presente proyecto corresponden a equipos específicos existentes en el Laboratorio Analítico de la empresa Vinícola del Condado S.C.A., destinados a análisis propios. Debido a las similitudes en términos de composición y naturaleza química entre los vinos elaborados y el orujo de uva, se aprovecha el uso de dichos equipos para la medición de propiedades químicas del orujo, sin pérdida de precisión.

En la Tabla 3, se presentan los equipos y dispositivos electrónicos empleados para la realización de ensayos y toma de mediciones durante las etapas de la producción de bioetanol a escala.

Tabla 3. Instrumentaciones utilizadas para los ensayos y mediciones del presente proyecto.

Nombre del Equipo	Etapas	Marca/ Modelo/ Código	Condiciones de operación
Molino	Molienda	Molinillo de café	- Uso manual.
Estufa	Secado	Millipore Corporation	- Secado: 50°C durante 30 min.
	Fermentación	Dry Oven Model N° 6350230 N° Serie 1086000-533949	- Fermentación: 38°C durante 20 h.

Refractómetro de grado alcohólico potencial	Pretratamiento Térmico	HANNA Instruments	<ul style="list-style-type: none"> - Previa calibración con agua destilada a 20°C, se mide grado A.P. con equipo refractómetro en %v/v.
	Pretratamiento con Ácido diluido	Wine Refractometer HI 96816 Nº Serie 1008962	
Medidor de grado Baumé	Pretratamiento Térmico	GAB System 0 a 10 °Bé 10 a 20 °Bé	<ul style="list-style-type: none"> - Se introduce el medidor en probeta de 250 ml aforada.
	Pretratamiento con Ácido diluido		
	Fermentación		
Aerómetro	Destilación	GAB System 0,980 a 1,030 g/ml	<ul style="list-style-type: none"> - Se introduce el aerómetro en probeta de 250 ml aforada.
		1,000 a 1,030 g/ml	
		1060 a 1090 g/ml	
Ebullómetro	Fermentación	GAB System Ebullómetro GAB Nº Serie EBU6062	<ul style="list-style-type: none"> - Previamente calibrado con agua destilada a 20°C, hasta su punto de ebullición. - Con regla circular, medir la T° de ebullición de la muestra alcohólica.

pH metro	Todas las etapas	<p>CRISON</p> <p>pH meter GLP 21</p> <p>Nº Serie 938003</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Previamente calibrado con estándares de pH 4,01 y 7,00. - En vaso precipitado, se introduce la muestra y se mide pH con el equipo.
----------	------------------	---	---

2.2.3. Elementos de Protección Personal

Los implementos de Protección Personal durante la realización de ensayos y mediciones en el contexto del presente proyecto consideran los siguientes: bata de laboratorio, pantalones largos y gafas de seguridad. Para la manipulación de objetos calientes en estufa, se emplea el uso de guantes de cocina.

En el caso de la manipulación de bases y ácidos corrosivos, como NaOH y H₂SO₄, se hace uso adicional de guantes de látex para evitar accidentes cutáneos por derrame o salpicadura de líquidos.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.2. Evaluación Ambiental

3.2.1. Principales efluentes residuales

Considerando la actividad industrial la cooperativa Vinícola del Condado, se identifica que los principales residuos generados por la empresa corresponden a residuos sólidos y líquidos. Entre los residuos sólidos, se verifica in situ la generación de material residual proveniente de soportes, envases y envoltorios de ciertos reactivos químicos e insumos. De este modo, los principales residuos sólidos están compuestos de plásticos de variadas clases, papeles, cartones, madera y vidrios.

De manera específica, se registra la generación de envoltorios plásticos de los pallets de botellas para el embotellado del vino, planchas de plástico y envases de plástico para la conservación de reactivos químicos.



Figura 7. Residuos plásticos generados en la actividad industrial de la cooperativa Vinícola del Condado: (izq.) Envoltorios de pallets de botellas de vino (der.) Planchas de plástico.

En relación con los residuos de madera, se identifica a aquellos pallets en estado de deterioro o desuso. Por su parte, entre residuos de papeles se identifican cajas y bandejas de cartón, ya sean cajas que no cumplen con los estándares de calidad para el envasado de botellas de vino y bandejas protectoras de los paletizados de botellas de vinos.



Figura 8. Residuos de madera y papel generados en la actividad industrial de la cooperativa Vinícola del Condado: (izq.) Pallets de madera (der.) Bandejas de cartón.

Finalmente, los residuos de vidrios corresponden a botellas quebradas por manipulación en la zona de embotellado y botellas de desecho tras el muestreo en el Laboratorio de Calidad de la empresa.



Figura 9. Residuos vitreos generados en la actividad industrial de la cooperativa Vinícola del Condado. Botellas de vidrio quebradas o de desecho en contenedor verde.

A nivel productivo, la generación de residuos orgánicos sólidos se identifica con mayor proporción durante el despallado de la uva y la separación del orujo de uva a partir del mosto de la uva de vinificación. Durante el despallado y previa recepción de la uva, el raspón separado de la uva se acumula en tolvas y es dispuesto en una zona específica de la planta para su acumulación. Por su parte, el mosto es separado del orujo (hollejos, semillas y fracción de raspón) tras la fermentación del mismo en el caso de uvas tintas o previamente en caso de uvas blancas. El orujo de uva es secado y molido hasta un tamaño medio de 10 – 20 mm, transportado mediante tornillo escalador y siendo acumulado en una pila residual de orujo seco.



Figura 10. Residuos agrícolas producidos durante el despallado y separación del orujo del mosto de vino de uvas tintas y blancas.

Con respecto a los residuos líquidos generados en el proceso de vinificación, se identifican aquellos flujos residuales de mosto o vino que son desechados en variadas etapas; tras el trasvasije entre depósitos, instalación de bombas hidráulicas entre depósitos y filtros prensas, y durante el lavado de depósitos. Los líquidos

residuales generados durante estas etapas son acumulados a través de un sistema de rejillas a nivel de suelo y tuberías subterráneas conducentes a una poza para el tratamiento de residuos líquidos. A su vez, una fracción de residuos líquidos es generada en el Laboratorio de Calidad de la empresa, tras el desecho de muestras de mosto y vinos hacia un estanque IBC de 1000 L.



Figura 11. Residuos líquidos generados durante la vinificación en la Vinícola del Condado: (izq.) Estanques IBC con vino y mosto residual en ensayos de laboratorio (der.) Sistema de rejillas subterráneas para la acumulación de vino residual.

3.2.2. Caso base: Gestión actual de residuos sólidos y líquidos

Actualmente, la gestión actual de los residuos generados por la vinícola de estudio comprende el servicio de recogida y reciclaje por parte de empresas destinadas a tales servicios, siendo los residuos aptos para el reciclaje: residuos de vidrios, papeles y cartones, y envases o planchas de plástico. Los residuos de vidrios, principalmente botellas, son gestionados por la empresa “Ecovidrios”, a partir de los 3 contenedores presentes en la vinícola, con una frecuencia de recogida de una vez por mes.

Los envoltorios plásticos son gestionados por la empresa local en Bollullos “Reciclaje Díaz Sánchez S.L.”, en depósitos de gran carga para el traslado en camiones, con frecuencia bisemanal o cuando sea requerido por la empresa cooperativa. Las planchas de plástico, por su parte, son gestionadas por la empresa fabricante para su reutilización o reciclaje, de forma mensual.

En el caso de los residuos de papel, estos son acumulados en una zona específica de la planta y son recogidos por la misma empresa local, “Reciclaje Díaz Sánchez S.L.”, bisemanalmente. Del mismo modo, los pallets de madera son retirados por el servicio local.

Por su parte, los residuos agrícolas generados, vale decir, orujo de uva y raspones, son secados por convección natural de tal manera de reducir su efecto de contaminación por descomposición y dispuestos para el retiro por la empresa local en Bollullos.

En relación a los costes asociados a la gestión de los residuos sólidos generados por la empresa, se muestran en la Tabla 4, donde se detalla la frecuencia estimada de recogida de cada residuo y la cantidad generada por cada período de recogida. Para efectos del presente estudio, resulta de interés la generación de residuos sólidos agrícolas, referido principalmente al orujo de uva potencialmente tratable para su valorización.

Tabla 4. Costes anuales de gestión de residuos de la empresa Vinícola del Condado S.C.A.

Residuos	Cantidad generada (kg)	Frecuencia Recogida (veces/mes)	Generación anual (kg/año)	Coste de gestión (€/kg)	Coste Anual de Gestión (€/año)
Vidrios	1.800	1	21.600	0,030	658
Plásticos	3.220	1	38.640	0,960	37.094
Papel y cartones	745	2	17.880	0,091	1.627
Madera	750	2	18.000	0,007	198
Orgánicos	29.000	1	348.000	0,045	15.666
Total	-	-	444.252	-	55.243

3.2.3. Conclusiones

A partir de la verificación in situ de los principales residuos generados por la cooperativa Vinícola del Condado y los costes asociados a su gestión con gestores externos, se concibe el escenario actual o caso base en cuanto a la gestión de residuos de la empresa. Se estima de esta manera que dentro de la empresa se generan anualmente 444.252 kilogramos de residuos, ya sea de la actividad industrial y doméstica de la empresa.

En relación con la cantidad de residuos generados anualmente, se estima de este modo que aproximadamente un 78,3% (348.000 kg/año) corresponde a residuos sólidos agrícolas, constituidos principalmente por la fracción residual de la uva (raspón, semillas y hollejos) producidas durante el proceso de vinificación. Por su parte, los residuos de envoltorios plásticos representan la segunda mayor fracción de residuos, correspondiente a un 8,69% (38.640 kg/ año) del total anual.

En relación a los costes de gestión, se calcula que el coste total por la gestión de todos los residuos generados alcanza un valor de €55.243, según los valores de mercado por kilogramo de cada tipo de residuo. Si bien la cantidad de residuos orgánicos agrícolas superan con diferencia a la cantidad de residuos plásticos (348.000 y 38.640 kg anuales, respectivamente), los costes por la gestión de plásticos representan aproximadamente el 67,15% (€37.094 /año) de los gastos totales destinados al servicio por empresas externas de gestión, en contraste con los costes por la gestión de orgánicos que asciende a €15.666 o equivalentemente al 28,36% del total.

Lo anterior es causa del precio actual del mercado del reciclaje de plásticos HDPE flexible y LDPE (polietileno de alta y baja densidad, respectivamente), material del cual están fabricados los envoltorios de pallet de botellas, el cual asciende a 0,96€/kg de residuo plástico. En contraste, el valor de gestión de residuos orgánicos alcanza un valor de 0,045€/kg. De este modo, la correspondencia económica entre ambos tipos de residuos equivale a 21,3 kg de residuos orgánicos cuesta el mismo valor que la gestión de 1 kg de residuos plásticos.

Finalmente, dado el alcance del presente proyecto, aquella cantidad de residuos orgánicos correspondería a la fracción potencialmente tratable para la producción de bioetanol, vale decir, 348.000 kg/año, otorgándole el fin de condición de residuo a los desechos de la uvas tintas y blancas (raspón, semillas, hollejo, etc.) y aumentando el ciclo de vida de los mismos residuos en la cadena productiva, mediante su valorización en un combustible de origen orgánico.

3.3. Alternativas de Tratamiento de Residuos Vitivinícolas

3.3.1. Características físicas y química de los mostos

Los residuos vitivinícolas de vinificaciones de uva blanca, mencionados en el subcapítulo anterior, consisten en el orujo de uva proveniente de la etapa del prensado de la uva y las lías del vino provenientes del desfangado del mosto. En el caso del orujo de uva blanca, los parámetros químicos más significativos recaen en aquellos que miden la acumulación de azúcares reductores que potencialmente pueden ser fermentables. Dicha concentración de azúcar guarda relación con el tipo de uva cosechada, tipo de suelo de cultivo, condiciones climáticas, fluviales, entre otras.

Del proceso de prensado de la uva, el mosto o zumo de uva obtenido posee propiedades químicas similares de los elementos de la uva que conforman el orujo (hollejo, semillas, raspón, en su caso). Resulta de interés, por tanto, conocer las propiedades químicas del mosto, mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Características físicas y químicas de mostos de uvas blancas de la cepa Zalema y Listán.

Uva	Zona	Peso medio (g)	Acidez Total (mg/L)	pH	Alcohol Probable (%v/v)
Zalema (Albariza)	Montañina (Bollullos del Condado)	2,63	4,51	3,41	7,50
Zalema (Arena)	Remuñana (Bollullos del Condado)	2,70	5,25	3,30	7,40
Listán	Remuñana (Bollullos del Condado)	2,77	4,05	3,65	9,30

3.3.2. Balance de masas para el tratamiento de residuos

En época de vendimia, la recepción de la uva se realiza diariamente en la bodega de vinos, siendo pesadas en la báscula para vehículos de carga, tales como camiones o tractores acoplados. Dentro de las hectáreas de cultivo de los agricultores adscritos al Consejo Regulador D.O. Condado de Huelva, se certifica que la producción anual de uvas blancas y tintas alcanzaron los 13.597.725 kgs en la vendimia de 2020, siendo concentrada la producción para vinificación en la Vinícola del Condado S.C.A. (Bollullos) y la Cooperativa Nuestra Señora del Socorro (Rociana).

La cifra productiva, de esta manera, contrasta con vendimias de años anteriores, donde se alcanzaron producciones de uva de 32.435.393 kgs en 2018 y

31.491.712 kgs en 2019, respectivamente, significando una disminución en promedio del 60% de la actividad agrícola de la vid.

En la cooperativa de estudio, se reciben aproximadamente 10.000 toneladas de uvas por año, ya sean blancas o tintas. En época de vendimia y sus subperiodos (vendimia temprana, intermedia y tardía), comprendidos entre los meses de agosto y septiembre, se reciben alrededor de 4.000 toneladas de racimos de uvas, en su mayoría, uvas blancas de la variedad Zalema a partir de su envero a mediados de septiembre o vendimia tardía.

Otras uvas blancas son recepcionadas durante el mes de agosto en la vendimia temprana, principalmente de las cepas Listan, Colombard y Moscatel. En cuanto a las uvas tintas, la vendimia de las cepas Syrah y Tempranillo predomina a principios del mes de agosto, seguido de cultivos minoritarios de Cabernet Sauvignon y Merlot.

No obstante, se puede considerar que debido al ciclo vegetativo de la variedad Zalema, la producción de uva de dicha cepa es constante a lo largo del año, con un aumento considerable durante los meses de septiembre y octubre. Considerando que la uva cosechada de la variedad Zalema proviene de agricultores registrados en el Consejo Regulador del D.O Condado de Huelva e independientes, se toma como supuesto que la producción anual de la vinificación de uva blanca Zalema es proporcional a las hectáreas de la misma registradas en el Consejo, correspondiente al 92% de las hectáreas de uvas entre todos los municipios del Condado de Huelva, o equivalentemente, a 1.895.89 ha de un total de 2.060,75 ha. De esta manera, la producción anual de la uva Zalema para vinificación en la vinícola alcanza las 9.200 toneladas por año.

En términos de producción mensual, se considera adecuado aproximar la producción de uva Zalema en dos periodos principales: periodo de crecimiento y periodo de vendimia. Durante el periodo de crecimiento, comprendido entre los meses de noviembre a julio (9 meses), la producción se considera constante, mientras que en el periodo de vendimia de agosto a octubre (3 meses) la producción se eleva notablemente.

Teniendo en cuenta que la producción de uva Zalema es de aproximadamente 9.200 toneladas, durante el periodo de crecimiento se cosecha cerca del 60% de la producción anual, equivalente a 5.520 toneladas. Si la producción es constante durante dicho período de nueve meses, luego la producción mensual en periodo de crecimiento corresponde a 613,3 toneladas por mes, o de forma equivalente, a 27,87 toneladas por día trabajado.

Por otro lado, la producción de Zalema en periodo de vendimia alcanza el 40% de la producción de la cepa del Condado de Huelva. De esta forma, la producción de uva blanca Zalema alcanza las 3.680 toneladas durante los meses de agosto a

octubre. Suponiendo una producción media en dicho periodo, la uva blanca para vinificación equivale a 1.226,7 toneladas por mes, o de forma equivalente, a aproximadamente 55,75 toneladas por día trabajado.

Considerando un promedio de la producción diaria de uva Zalema, se obtiene una producción media de 34,84 toneladas de uva por día trabajado. Tras el tratamiento de despallado y separación del orujo de la uva del mosto, la generación de residuos sólidos agrícolas se aproxima al 10% del peso del racimo, o equivalentemente, a 3,485 kgs de residuos vitivinícolas. De dichos residuos, teniendo en cuenta una humedad del 60% del orujo de uva, posterior al secado de forma natural o forzada se disponen de 1.394 kg de orujo de uva seca de la variedad Zalema por día trabajado.

Sin pérdida de precisión y para efectos del cálculo posterior del tratamiento del orujo de uva, se estima la producción diaria de orujo de uva seca en un total de 1.200 kg/día trabajado, considerando las fluctuaciones de la cantidad de uva recibida por día, ya sea en periodo de crecimiento de la uva o en vendimia.

Considerando una jornada laboral diurna de 8:00 a 14:00, se estima un tiempo de operación del tratamiento de la vida de 6 horas diarias por día laboral, equivalente a una producción de tratamiento de 200 kg/h de orujo de uva seco. En el caso de otras cepas, como los orujos provenientes de la variedad Listán, considerando que representa una producción del 4% de las hectáreas totales en el Condado de Huelva, se estima una producción de su orujo en aproximadamente 10 kg/h.

3.3.3. Dimensionamiento de equipos para tratamiento de residuos


A partir del balance de masa y considerando una cantidad diaria en toneladas de orujo de uva blanca húmedo generadas, es posible dimensionar diferentes propuestas de líneas de tratamiento de los residuos vitivinícolas. Cada propuesta deriva de la metodología a nivel experimental que incluye etapas de secado y molienda del orujo, pretratamiento, sacarificación o hidrólisis enzimática, fermentación y destilación de la mezcla fermentada.

En relación a la etapa inicial para el tratamiento de orujos, se considera que para el secado de frutos (en este caso, orujo de uva) es recomendable el uso de un equipo de cintas de secado por convección de aire caliente, ya que permite reducir la pérdida de masa del orujo, permite la protección del fruto y proporciona una producción automatizada adecuada para la gran cantidad de residuos vitivinícolas a tratar diariamente.

De acuerdo con el diseño experimental llevado a cabo a nivel de laboratorio y su escalamiento a nivel industrial, se considera la necesidad de un equipo de secado por cinta capaz de operar en un rango de 40 a 50°C, presión atmosférica y en régimen continuo con una producción diaria de 600 kg/h de orujo de uva húmedo

(aproximadamente 3.600 kg/día). De esta manera, se escoge el equipo de secado Hengtalon – 2-10m cuyas especificaciones técnicas se muestran a continuación en la Tabla 6 y cumple con el objetivo deseado.

Tabla 6. Dimensionamiento de equipo de secado por cinta transportadora para diseño de línea de tratamiento de orujo de uva blanca.

Variable de Operación	Rango de operación	Unidad	Imagen del equipo
Temperatura	40 – 120	[°C]	
Presión	1	[atm]	
Velocidad de cinta	3 – 30	[cm/min]	
Largo de cinta	10	[m]	
Capacidad de producción	500 – 2.000	[kg/h]	
Consumo energético	24.200	[KW]	

Cabe destacar que el equipo de secado debe cumplir con la remoción necesaria de humedad para facilitar el posterior proceso de molienda. Para lo anterior, la elección se justifica ya que el equipo seleccionado cumple con los requerimientos de humedad final deseada. En el caso de estudio, se obtiene que la humedad disponible previa a la etapa de secado corresponde a las mostradas en la Figura 12.

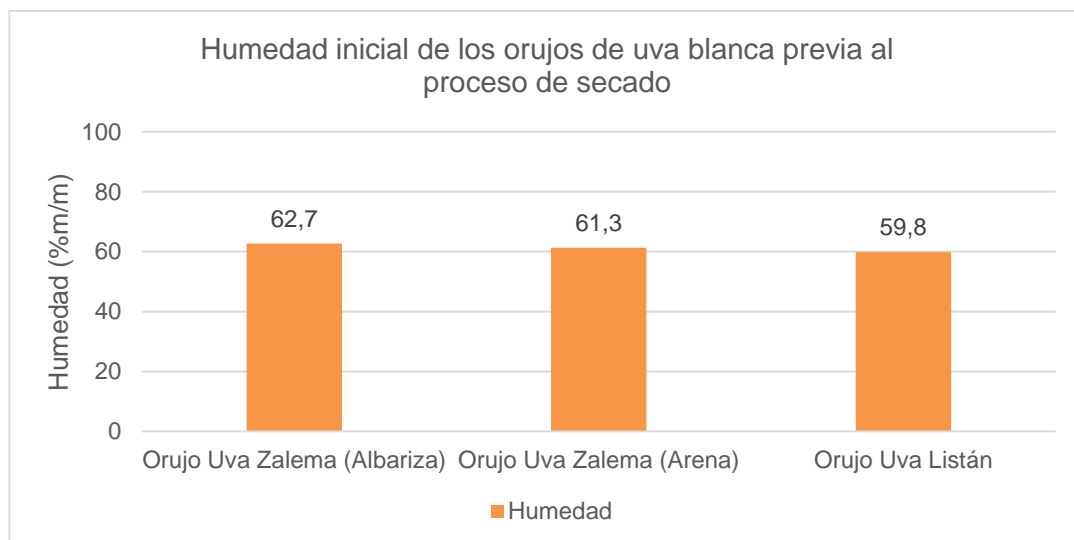


Figura 12. Humedad inicial de diferentes orujos de uva blanca de capa cepa, posterior al secado del orujo.

Tras el proceso de secado, procede la etapa de molienda del orujo seco. Para dicha etapa de molienda, se considera adecuado el uso de un molino industrial de tornillo rotatorio, considerando que el material seco debe ser reducido de tamaño hasta partículas de diámetro equivalente aproximado a 1 mm. Para cumplir con dichas

exigencias de operación, se propone el uso de un equipo de molienda GWG-30 con las siguientes especificaciones técnicas, mostrado en la Tabla 7.

Tabla 7. Dimensionamiento de equipo de molienda para el tratamiento del orujo de uva seca.

Variable de Operación	Rango de operación	Unidad	Imagen del equipo
Temperatura de operación	20 - 80	[°C]	
Presión	1	[atm]	
Tamaño de partícula a la salida	0.125 – 2.0	[mm]	
Capacidad de producción	100 – 300	[kg/h]	
Consumo energético	5.500	[KW]	

Tras la molienda del orujo seco, la materia pulverizada es mezclada con agua a temperatura ambiente para su maceración. La maceración o pretratamiento, de esta forma, puede ser llevada a cabo mediante la mezcla simplemente con agua o con un ácido diluido para obtener una mayor liberación de azúcares reductores que mejoren el rendimiento en el proceso fermentativo.

De este modo, las propuestas a estudiar y comparar corresponden a las distintas combinaciones posibles que guardan relación con el tipo de pre-tratamiento a aplicar (pretratamiento térmico o pretratamiento con ácido diluido) y con la ausencia o presencia de un proceso de sacarificación o hidrólisis enzimática previa al proceso fermentativo. Los rendimientos de las etapas de pre-tratamiento, son por tanto empíricas a nivel de laboratorio y escalables a nivel industrial. Los resultados de los efectos de los pretratamientos se muestran en la Figura 13 en consecuencia con la cantidad de azúcares liberados tras finalizar dicha etapa y por tipo de cepa.

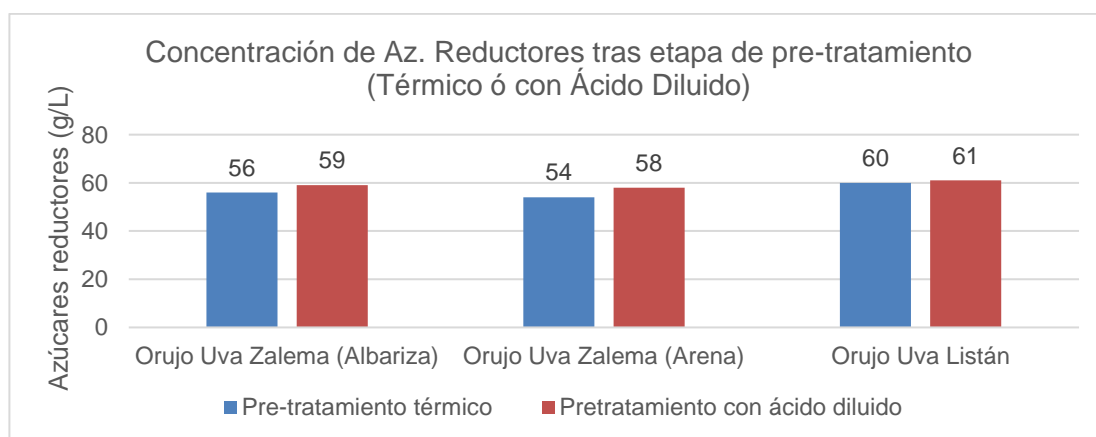


Figura 13. Concentraciones de azúcares reductores tras finalizar etapa experimental de pretratamiento (térmico o con ácido diluido) en diferentes cepas de orujos de uva blanca. Elaboración Propia.

En ambos tipos de pretratamientos, la maceración se realiza con una mezcla de proporción de 1:10 de orujo de uva blanca y solvente, respectivamente, siendo estos agua o una solución diluida de ácido sulfúrico H_2SO_4 0,5 M. Suponiendo que las mezclas iniciales poseen una temperatura ambiente de $20^{\circ}C$, se requiere el uso de tanques con intercambiadores de calor para calentar la mezcla hasta el punto de ebullición en las condiciones geográficas de estudios (Bollullos del Condado), vale decir, hasta aproximadamente $99,85^{\circ}C$.

A su vez, los criterios de diseño más relevantes a considerar en un tanque con intercambiador de calor corresponden y al volumen del mismo (en función de la producción diaria) y rangos de temperatura y presión de operación. A partir de dichos criterios, se considera adecuado el uso de un reactor con dichas características, mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8. Dimensionamiento de tanque con camisa térmica para el pretratamiento térmico o con ácido diluido.

Variable de Operación	Rango de operación	Unidad	Imagen del equipo
Temperatura de operación	25 – 180	[$^{\circ}C$]	
Presión	1	[atm]	
Volumen	3.000	[L]	
Diámetro	160	[cm]	
Velocidad de agitación	17 – 155	[rpm]	
Consumo energético	2.200	[KW]	

Por su parte, los rendimientos del proceso de hidrolisis enzimática son teóricos y extraídos desde estudios sobre el tratamiento de orujos de uva blanca de la cepa Moscatel y Sauvignon Blanc. En particular, de la metodología de trabajo de Linares (2018) concluye que la hidrolisis enzimática permite el aumento de un 17% y 23% en la cantidad de azúcares reductores disponibles (en pretratamiento térmico y con ácido diluido, respectivamente), en comparación al experimento sin empleo de enzimas celulasas.

Otros estudios (Corbin et. al, 2015), estiman que aproximadamente el 18% y 22% de los polisacáridos son degradados a monosacáridos tras el proceso enzimático con celulasas sobre orujos provenientes de la cepa Sauvignon Blanc, de manera análoga en pretratamientos térmicos y con ácido diluido H_2SO_4 , siendo dichas fracciones potencialmente fermentescibles.

De esta forma, considerando que la uva blanca de la cepa Zalema posee menores concentraciones totales de azúcares en comparación a las cepas Moscatel y Sauvignon, se toma como supuesto que el 18% y 22% en masa de los polisacáridos totales presentes en el orujo de uva son degradados a monosacáridos (ya sea glucosa o fructosa) de acuerdo al pretratamiento empleado (térmico y con ácido diluido, respectivamente) y pueden ser transformados posteriormente a alcohol en la etapa de fermentación. Los resultados teóricos de azúcares reductores tras la etapa de hidrólisis enzimática son mostrados en la Figura 14.

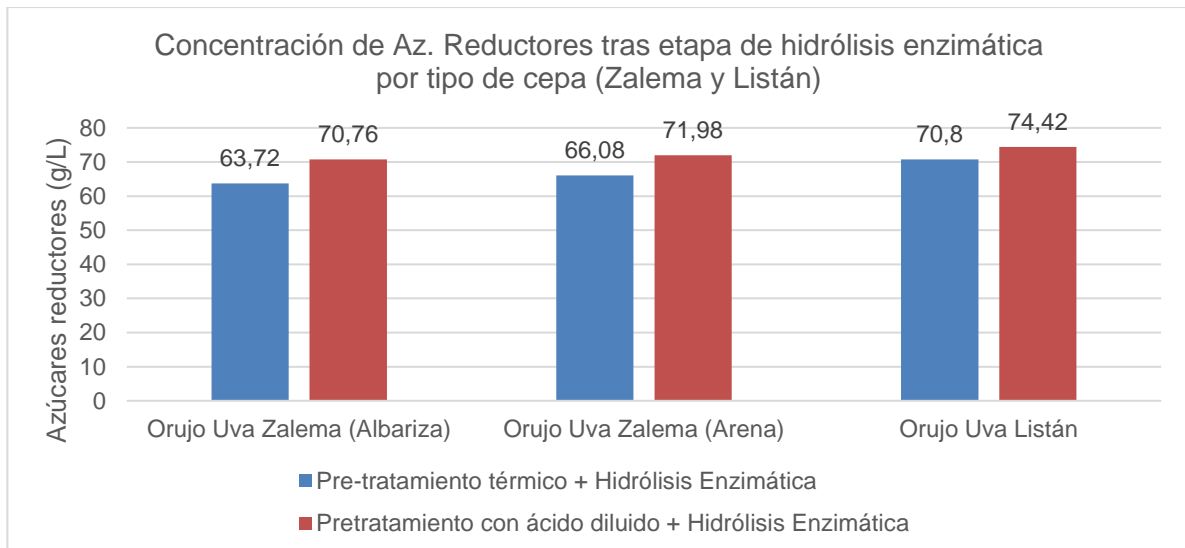


Figura 14. Concentraciones de azúcares reductores tras finalizar etapa teórica de hidrólisis enzimática y tipo de pretratamiento en diferentes cepas de orujos de uva blanca. Elaboración Propia.

En contraste, en las propuestas que consideran la ausencia de la etapa de sacarificación, se toma como supuesto que aquellos polisacáridos complejos como la celulosa y hemicelulosa no resultan degradados. En términos del dimensionamiento del equipo requerido para llevar a cabo la hidrólisis enzimática, se opta por la elección de un tanque reactor que cumpla con las condiciones de operación necesaria para el proceso de sacarificación, vale decir, temperaturas dentro del rango de 40 a 60 °C, presión atmosférica. De este modo, el proceso de hidrólisis enzimática se lleva a cabo en el tanque de camisa térmica mostrado en la Tabla 8, considerando que cumple con las capacidades técnicas para la adición de las enzimas celulasas.

Seguido del proceso de sacarificación, la mezcla ya liberada de azúcares reductores se ingresa a un equipo industrial para la fermentación del orujo de uva. La levadura a utilizar, *Saccharomyces cerevisiae*, es previamente acondicionada mediante hidratación con agua a temperatura de 20°C y provista de nutrientes. El medio de cultivo microbiano se ingresa al equipo de fermentación, el cual posee condiciones de operación relativos al ensayo de fermentación llevado a cabo a nivel de laboratorio.

Los resultados de la fermentación a nivel de laboratorio se muestran en la Tabla 9, donde se realizaron ensayos de fermentación utilizando muestras de orujo de uva

blanca de la cepa Zalema y Listán, previo pretratamiento térmico o con ácido diluido, en una relación de 1:10 de orujo de uva blanca (g): solvente (ml). De los resultados, se desprende el porcentaje de alcohol en solución (%v/v) presente tras la finalización del proceso de fermentación, como se presenta en la Tabla 9.

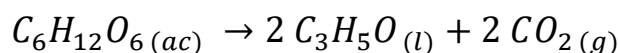
Tabla 9. Porcentaje de alcohol en solución tras la finalización experimental del proceso de fermentación, según cada tipo de cepa y etapas previas aplicadas al proceso fermentativo.

Etapas previas	Uva Zalema (Albariza)	Uva Zalema (Arena)	Uva Listán
Pretratamiento térmico (P.T) + Fermentación	3,34	3,23	3,57
Pretratamiento con Ácido Diluido (P.A.D) + Fermentación	3,49	3,45	3,62
P.T + Hidrólisis Enzimática + Fermentación	4,64*	4,57*	4,86*
P.A.D + Hidrólisis Enzimática + Fermentación	4,71**	4,62**	4,96**

* Valor teórico considerando un rendimiento de 18% en la conversión de celulosa en glucosa en H.E. y un 88% en la conversión de glucosa en etanol durante el proceso fermentativo.

** Valor teórico considerando un rendimiento de 22% en la conversión de celulosa en glucosa en H.E. y un 91% en la conversión de glucosa en etanol durante el proceso fermentativo.

A nivel industrial, es esperable una conversión parcial de los azúcares reductores y potencialmente transformables a alcohol etílico. En particular, dichos azúcares potencialmente fermentescibles corresponden monosacáridos tales como la glucosa y fructosa, ambas presentes en las muestras de orujo de uva desde la etapa de pretratamiento y en mayor concentración tras la liberación de azúcares en la etapa de hidrólisis enzimática o sacarificación. La reacción de reducción de azúcares en alcohol, conocida como fermentación alcohólica, puede ser representada mediante la siguiente reacción química:



Donde:

- $C_6H_{12}O_6$ = Glucosa.
- C_3H_5O = Etanol o alcohol etílico.
- CO_2 = Dióxido de carbono.

De este modo, la reducción de la glucosa en alcohol obedece a una relación estequiométrica estándar de dos moléculas de etanol por molécula de glucosa. No obstante, debido al requerimiento energético por parte de la cepa microbiana para su metabolismo y crecimiento celular, una fracción de los azúcares reductores es consumida por la levadura fúngica para su metabolismo, logrando un menor rendimiento en la producción de etanol. De este modo, diversos autores sugieren que el factor de conversión de la glucosa en alcohol alcanza aproximadamente entre el 89

al 92%, siendo la fracción restante de glucosa consumida por la cepa microbiana. En el presente caso de estudio, se escala el fermentador industrial con un factor de conversión de 0,91 o 91%.

Para efectos de simplificación del problema de conversión, se tomará como supuesto que la totalidad de los azúcares reductores disponibles corresponden a glucosa, de manera de modelar de forma aproximada el comportamiento celular y conversión de los monosacáridos en alcohol etílico. Dicho supuesto se considera apropiado dado que la concentración de azúcares es mayoritaria en glucosa y que la fracción restante de azúcares reductores simples, como fructosas y sacarosas, son igualmente degradables por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

Considerando los supuestos mencionados, el diseño del fermentador industrial considera como principales criterios de diseño los siguientes: temperatura de operación, volumen (en función de la carga diaria), factor de conversión de glucosa y tiempo de operación. El dimensionamiento y equipo de fermentación a considerar corresponde al mostrado en la Tabla 10.

Tabla 10. Dimensionamiento de tanque de fermentación alcohólica para solución pretratada de orujo de uva blanca.


Variable de Operación	Rango de operación	Unidad	Imagen del equipo
Temperatura de operación	25 – 180	[°C]	
Presión	1	[atm]	
Capacidad de producción	5.000	[L]	
Diámetro	196	[cm]	
Consumo energético	20.000	[KW]	

Finalmente, con la solución fermentada del orujo de uva, procede la etapa final de destilación, con el objetivo de separar la fracción alcohólica del agua y concentrar el bioetanol para su uso comercial o autoconsumo. Para lograr dicho objetivo, se opta por el diseño de un destilador flash ya que permite una mayor recuperación del solvente más volátil o fase liviana, en este caso el etanol, en la fase vapor. De este modo, la solución fermentada es previamente calentada hasta la temperatura de saturación de la mezcla de etanol/agua, con el fin de aumentar la presión del líquido y mejorar el rendimiento del proceso de destilación.

Los criterios de diseño, por tanto, más relevantes para el dimensionamiento del destilador flash a utilizar corresponden a: temperatura y presión de operación, y a la

fracción de vapor a la salida de la fase liviana. Las características técnicas del dimensionamiento del destilador flash se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Dimensionamiento de set de destilación para el concentrado de bioetanol del fermentado.

Variable de Operación	Rango de operación	Unidad	Imagen del equipo
Temperatura de operación	25 – 180	[°C]	
Presión	90	[kPa]	
Volumen	2.000	[L]	
Altura	3	[m]	
Capacidad de producción	500	[kg/h]	
Consumo energético	15.000	[KWh]	

Adicionalmente, el proceso de destilación cuenta con un sistema acoplado de condensación que permite el cambio de la fase vapor a una fase líquida, obteniendo de tal manera el bioetanol con una concentración mayor al 15 %v/v.

3.3.4. Diagrama de flujo y operación de línea de tratamientos de residuos

En virtud del dimensionamiento de equipos y la base de cálculo estimada para el tratamiento de los residuos de la cooperativa vitivinícola, es posible concebir las propuestas de líneas de producción de bioetanol a partir de dichos residuos. Las propuestas son presentadas mediante diferentes modelos de simulación de procesos químicos a escala industrial, a través del software COCO Simulator (Cape Open – Cape Open Simulator), el cual permite modelar el diagrama de flujos y operaciones unitarias necesarias para llevar a cabo la producción industrial.

En el presente estudio, las principales operaciones unitarias identificadas para la obtención de bioetanol a partir de orujo incluyen reacciones exotérmicas (hidrólisis enzimática y fermentación) y separación líquido-líquido (destilación). En conjunto, otras operaciones mecánicas involucradas consisten en el secado por convección, molienda y pretratamiento térmico o con ácido diluido.

De acuerdo con los diferentes escenarios descritos en el capítulo 3.3.2, las propuestas de línea de tratamiento y producción de bioetanol difieren en los tipos de pretratamientos a aplicar (térmico o con ácido diluido) y la presencia o ausencia de una etapa de sacarificación o hidrólisis enzimática. Las operaciones restantes, tanto mecánicas, como el secado y molienda, y aquellas unitarias como la fermentación y

destilación, mantienen sus condiciones de operación en cada propuesta, ya que se considera relevante para este estudio modelar el rendimiento de aquellas operaciones que optimicen la liberación de azúcares (pretratamiento e hidrólisis enzimática).

De esta manera, se plantean cuatro propuestas para la línea de tratamiento de residuos vitivinícolas, sujeta a evaluación de viabilidad económica y de acuerdo con los rendimientos de fermentación alcohólica de los orujos de cada cepa de uva blanca. Las cuatro propuestas en cuestión son entonces las siguientes:

- **Propuesta 1:** Tratamiento térmico sin proceso adicional de hidrólisis enzimática.
- **Propuesta 2:** Tratamiento térmico con proceso adicional de hidrólisis enzimática.
- **Propuesta 3:** Tratamiento con ácido diluido sin proceso adicional de hidrólisis enzimática.
- **Propuesta 4:** Tratamiento con ácido diluido con proceso adicional de hidrólisis enzimática.

Teniendo en cuenta las mencionadas propuestas, se presentan a continuación los diagramas de flujo de cada una de ellas, junto con los principales flujos de entrada y salida acorde a carga diaria de material orgánico a tratar y del orujo de cada cepa de uva blanca.

Propuesta 1

La propuesta 1 comprende el secado del orujo de uva blanca en un equipo de secado de cinta transportadora, durante un tiempo de secado de 2 horas y a 50°C, hasta la reducción de un 60% de contenido de humedad. El orujo es posteriormente molido mediante un molino mecánico a 3000 rpm hasta un tamaño de partícula de 1 mm. El flujo de orujo de uva seco y molido es representado mediante el flujo F_1 , el cual es mezclado con un flujo de agua (F_2) a 20°C en una relación de 1:10 en relación m/v%. La mezcla de orujo de uva seco y agua (F_3) es calentado hasta la temperatura de ebullición del agua, vale decir 99,85°C, durante un tiempo de maceración de 4 horas.

La mezcla de orujo de uva seco y agua ya macerada (F_4) se reposa hasta alcanzar la temperatura ambiente de 25°C y posteriormente es mezclada con el medio de cultivo acondicionado y compuesto por la levadura y nutrientes necesarios (F_6) para llevar a cabo la fermentación alcohólica de los azúcares reductores.

La alimentación al equipo de fermentación (F_7) es sometido a un régimen batch cerrado, con un tiempo de fermentación de 24 horas y con salida controlada del dióxido de carbono (F_{10}) generado por la reducción de azúcares en alcohol, de acuerdo con la ecuación mostrada anteriormente. La fermentación se realiza a una

temperatura dentro del rango de 28 a 32°C, a 1 atm, con una concentración inicial de levadura de 0,5 g/L. El factor de conversión de la glucosa en etanol es supuesto con un valor de 0,88, dado el rendimiento de la etapa previa de pre-tratamiento térmico.

La solución fermentada (F_9), que contiene alcohol y biomasa, es ingresada al equipo de destilación flash, el cual opera a la temperatura de saturación de la mezcla etanol/agua, dependiendo del contenido de etanol en v/v% disponible tras la fermentación de los orujos de uva blanca de cada cepa. El equipo de destilación opera a 90 kPa con un factor de vaporización de 0,1. El flujo de producto destilado o cabeza (F_{11}) posteriormente es enfriado para su condensación, obteniendo así el bioetanol con un alto contenido de alcohol (F_{12}). Por su parte, el flujo pobre en alcohol o cola (F_{13}), es desechado y puede ser ingresado como flujo de reciclo en el balance de masa global.

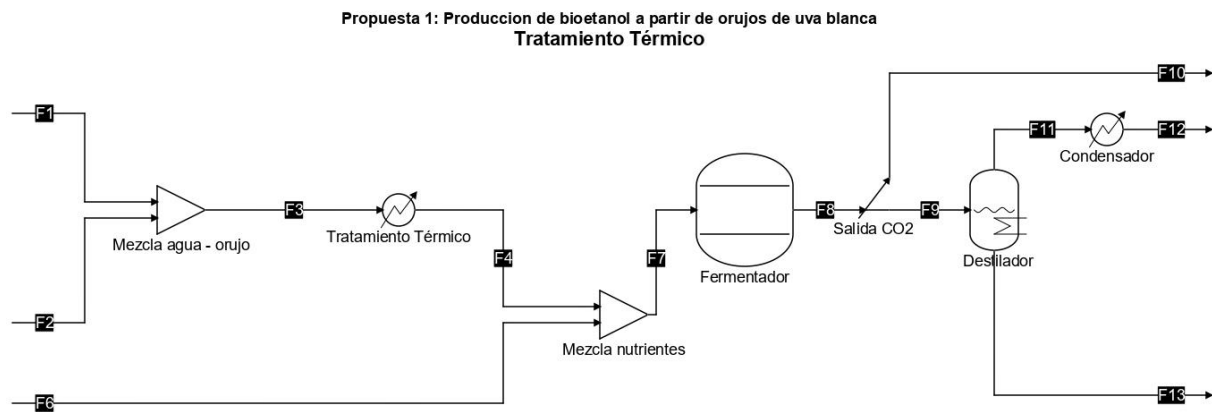


Figura 15. Diagrama de flujos de Propuesta 1 para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Considerando las condiciones de operación y el flujo inicial de orujo de uva blanca referencial, se presenta en la Tabla 12 los principales flujos de producto y emisiones que conllevan la actividad industrial acorde al presente diseño de la Propuesta 1 y al tipo de cepa de uva tratada.

Tabla 12. Principales flujos másicos de entrada y salida simulados mediante el diagrama de flujos de la Propuesta 1. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Cepa	Flujo operacional de orujo de uva seca (kg/h)	Flujo de producto bioetanol (kg/h)	Flujo de dióxido de carbono (kg/h)
Uva Zalema (Albariza)	200	35,329	34,395
Uva Zalema (Arena)	200	34,859	33,937
Uva Listán	10	1,767	1,720

Propuesta 2

De manera análoga, la propuesta 2 comprende el secado del orujo de uva blanca durante un tiempo de secado de 2 horas y a 50°C, hasta la reducción de un 60% de contenido de humedad. El orujo es molido mediante un molino mecánico a 3000 rpm hasta un tamaño de partícula de 1 mm. El flujo de orujo de uva seco y molido (F_1) el cual es mezclado con un flujo de agua (F_2) a 20°C en una relación de 1:10 en relación m/v%. La mezcla de orujo de uva seco y agua (F_3) es calentado hasta la temperatura de ebullición del agua durante un tiempo de maceración de 4 horas.

A diferencia de la propuesta 1, en la propuesta 2 la mezcla de orujo de uva seco y agua macerada (F_4) se ingresa al reactor de hidrólisis enzimática para la liberación de azúcares desde los polisacáridos presentes. El reactor, previamente acondicionado con el medio de cultivo de la enzima, opera con condiciones de operación: 40°C y 1 atm, durante un tiempo de residencia de 2 horas. La solución rica en azúcares resultante (F_5) se reposa a temperatura ambiente de 25°C y posteriormente es mezclada con el medio de cultivo acondicionado y compuesto por la levadura y nutrientes necesarios (F_6) para llevar a cabo la fermentación alcohólica de los azúcares reductores.

La alimentación al equipo de fermentación (F_7) es sometido a un régimen batch cerrado, con un tiempo de fermentación de 24 horas y con salida controlada del dióxido de carbono (F_{10}) generado por la reducción de azúcares en alcohol, de acuerdo con la ecuación mostrada anteriormente. La fermentación se realiza a una temperatura dentro del rango de 28 a 32°C, a 1 atm, con una concentración inicial de levadura de 0,5 g/L. El factor de conversión de la glucosa en etanol es supuesto con un valor de 0,88, dado el rendimiento de la etapa previa de pre-tratamiento térmico.

La solución fermentada (F_9), que contiene alcohol y biomasa, es ingresada al equipo de destilación flash, el cual opera a la temperatura de saturación de la mezcla etanol/agua, dependiendo del contenido de etanol en v/v% disponible tras la fermentación de los orujos de uva blanca de cada cepa. El equipo de destilación opera a 90 kPa con un factor de vaporización de 0,1. El flujo de producto destilado o cabeza (F_{11}) posteriormente es enfriado para su condensación, obteniendo así el bioetanol con un alto contenido de alcohol (F_{12}). Por su parte, el flujo pobre en alcohol o cola (F_{13}), es desechado y puede ser ingresado como flujo de reciclo en el balance de masa global.

Propuesta 2: Producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca
Tratamiento Térmico + Hidrólisis Enzimática

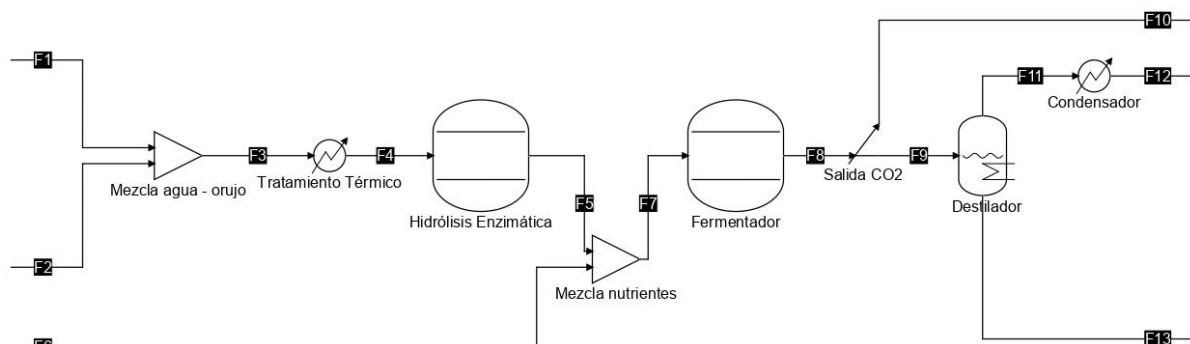


Figura 16. Diagrama de flujos de Propuesta 2 para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Considerando las condiciones de operación y el flujo inicial de orujo de uva blanca referencial, se presenta en la Tabla 13 los principales flujos de producto y emisiones que conllevan la actividad industrial acorde al presente diseño de la Propuesta 2 y al tipo de cepa de uva tratada.

Tabla 13. Principales flujos másicos de entrada y salida simulados mediante el diagrama de flujos de la Propuesta 2. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Cepa	Flujo operacional de orujo de uva seca (kg/h)	Flujo de producto bioetanol (kg/h)	Flujo de dióxido de carbono (kg/h)
Uva Zalema (Albariza)	200	43,052	41,867
Uva Zalema (Arena)	200	42,478	41,309
Uva Listán	10	2,153	2,093

Propuesta 3

La propuesta 3 mantiene las etapas del tratamiento del orujo de la uva: comprende el secado del orujo durante un tiempo de secado de 2 horas y a 50°C, hasta la reducción de un 60% de contenido de humedad. El orujo es molido mediante un molino mecánico a 3000 rpm hasta un tamaño de partícula de 1 mm. El flujo de orujo de uva seco y molido (F₁) es mezclado con una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido H₂SO₄ 0,5 M (F₂) a 20°C en una relación de 1:10 en relación m/v%. La mezcla de orujo de uva seco y ácido diluido (F₃) es calentada hasta la temperatura de ebullición del agua durante un tiempo de maceración de 4 horas.

La mezcla de orujo de uva seco y agua ya macerada (F₄) se reposa hasta alcanzar la temperatura ambiente de 25°C y luego es mezclada con sosa cáustica NaOH 0,1 M en relación estequiométrica con respecto al ácido sulfúrico hasta alcanzar la neutralización de la solución. La solución neutralizada (F₁₆) posteriormente es

mezclada con el medio de cultivo acondicionado y compuesto por la levadura y nutrientes necesarios (F_6) para llevar a cabo la fermentación alcohólica de los azúcares reductores.

La alimentación al equipo de fermentación (F_7) es sometido a un régimen batch cerrado, con un tiempo de fermentación de 24 horas y con salida controlada del dióxido de carbono (F_{10}) generado por la reducción de azúcares en alcohol, de acuerdo con la ecuación mostrada anteriormente. La fermentación se realiza a una temperatura dentro del rango de 28 a 32°C, a 1 atm, con una concentración inicial de levadura de 0,5 g/L. El factor de conversión de la glucosa en etanol es supuesto con un valor de 0,91, dado el rendimiento de la etapa previa de pretratamiento con ácido diluido.

La solución fermentada (F_9), que contiene alcohol y biomasa, es ingresada al equipo de destilación flash, el cual opera a la temperatura de saturación de la mezcla etanol/agua, dependiendo del contenido de etanol en v/v% disponible tras la fermentación de los orujos de uva blanca de cada cepa. El equipo de destilación opera a 90 kPa con un factor de vaporización de 0,1. El flujo de producto destilado o cabeza (F_{11}) posteriormente es enfriado para su condensación, obteniendo así el bioetanol con un alto contenido de alcohol (F_{12}). Por su parte, el flujo pobre en alcohol o cola (F_{13}), es desechado y puede ser ingresado como flujo de reciclaje en el balance de masa global.

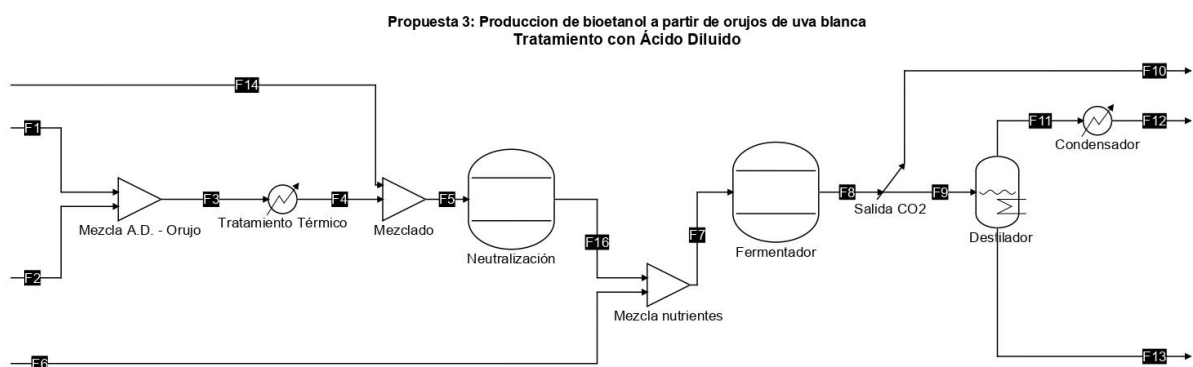


Figura 17. Diagrama de flujos de Propuesta 3 para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Considerando las condiciones de operación y el flujo inicial de orujo de uva blanca referencial, se presenta en la Tabla 14 los principales flujos de producto y emisiones que conllevan la actividad industrial acorde al presente diseño de la Propuesta 3 y al tipo de cepa de uva tratada.

Tabla 14. Principales flujos másicos de entrada y salida simulados mediante el diagrama de flujos de la Propuesta 3. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Cepa	Flujo operacional de orujo de uva seca (kg/h)	Flujo de producto bioetanol (kg/h)	Flujo de dióxido de carbono (kg/h)
Uva Zalema (Albariza)	200	36,516	35,568
Uva Zalema (Arena)	200	36,030	35,094
Uva Listán	10	1,826	1,778

Propuesta 4

De la misma forma que las propuestas anteriores, la propuesta 4 mantiene las etapas del tratamiento del orujo de la uva: comprende el secado del orujo durante un tiempo de secado de 2 horas y a 50°C, hasta la reducción de un 60% de contenido de humedad. El orujo es molido mediante un molino mecánico a 3000 rpm hasta un tamaño de partícula de 1 mm. En la presente propuesta, se mantiene las condiciones mencionadas en el pretratamiento de la propuesta 3; el flujo de orujo de uva seco y molido (F₁) es mezclado con una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido H₂SO₄ 0,5 M (F₂) a 20°C en una relación de 1:10 en relación m/v%. La mezcla de orujo de uva seco y ácido diluido (F₃) es calentada hasta la temperatura de ebullición del agua durante un tiempo de maceración de 4 horas.

La mezcla de orujo de uva seco y agua ya macerada (F₄) se reposa hasta alcanzar la temperatura ambiente de 25°C y luego es mezclada con sosa caustica NaOH 0,1 M en relación estequiométrica con respecto al ácido sulfúrico hasta alcanzar la neutralización de la solución. A diferencia de la propuesta 3, en la propuesta 4 la solución neutralizada (F₁₆) se ingresa al reactor de hidrólisis enzimática. El reactor, previamente acondicionado con el medio de cultivo de la enzima, opera con condiciones de operación: 40°C y 1 atm, durante un tiempo de residencia de 2 horas. La solución rica en azúcares resultante (F₁₇) se reposa a temperatura ambiente de 25°C y posteriormente es mezclada con el medio de cultivo acondicionado y compuesto por la levadura y nutrientes necesarios (F₆) para llevar a cabo la fermentación alcohólica de los azúcares reductores.

La alimentación al equipo de fermentación (F₇) es sometido a un régimen batch cerrado, con un tiempo de fermentación de 24 horas y con salida controlada del dióxido de carbono (F₁₀) generado por la reducción de azúcares en alcohol, de acuerdo con la ecuación mostrada anteriormente. La fermentación se realiza a una temperatura dentro del rango de 28 a 32°C, a 1 atm, con una concentración inicial de levadura de 0,5 g/L. El factor de conversión de la glucosa en etanol es supuesto con un valor de 0,91, dado el rendimiento de la etapa previa de pre-tratamiento con ácido diluido.

La solución fermentada (F_9), que contiene alcohol y biomasa, es ingresada al equipo de destilación flash, el cual opera a la temperatura de saturación de la mezcla etanol/agua, dependiendo del contenido de etanol en v/v% disponible tras la fermentación de los orujos de uva blanca de cada cepa. El equipo de destilación opera a 900 kPa con un factor de vaporización de 0,1. El flujo de producto destilado o cabeza (F_{11}) posteriormente es enfriado para su condensación, obteniendo así el bioetanol con un alto contenido de alcohol (F_{12}). Por su parte, el flujo pobre en alcohol o cola (F_{13}), es desechado y puede ser ingresado como flujo de reciclo en el balance de masa global.

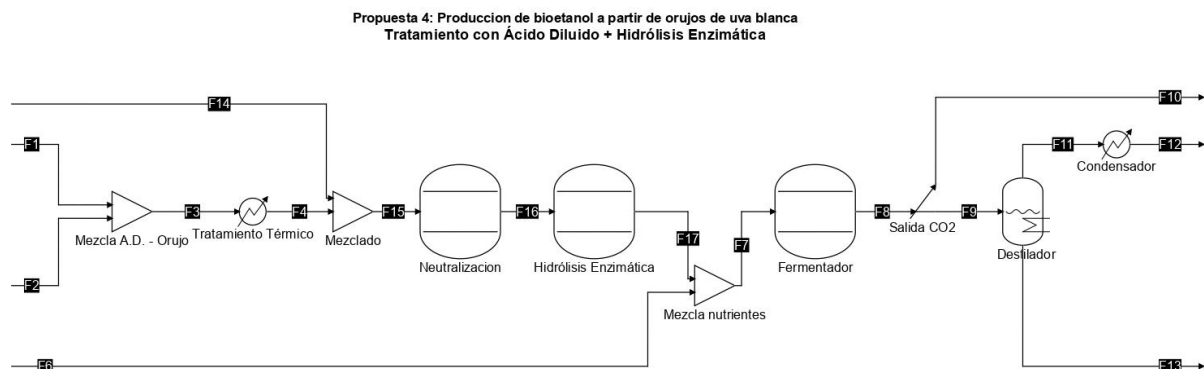


Figura 18. Diagrama de flujos de Propuesta 3 para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Considerando las condiciones de operación y el flujo inicial de orujo de uva blanca referencial, se presenta en la Tabla 15 los principales flujos de producto y emisiones que conllevan la actividad industrial acorde al presente diseño de la Propuesta 4 y al tipo de cepa de uva tratada.

Tabla 15. Principales flujos másicos de entrada y salida simulados mediante el diagrama de flujos de la Propuesta 4. Elaboración Propia (Fuente código: COCO Simulator).

Cepa	Flujo operacional de orujo de uva seca (kg/h)	Flujo de producto bioetanol (kg/h)	Flujo de dióxido de carbono (kg/h)
Uva Zalema (Albariza)	200	43,843	42,658
Uva Zalema (Arena)	200	43,259	42,089
Uva Listán	10	2,192	2,133

Resumen

En función de los diagramas de flujos y balances de masa establecidos en las propuestas de estudio (1, 2, 3 y 4) para cada tipo de orujo de uva blanca de la cepa Zalema y Listán, los resultados de flujos másicos simulados mediante el software COCO Simulator por propuesta son presentados a continuación:

Tabla 16. Flujos máxicos simulados de las líneas de tratamiento propuestas para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca de la variedad Zalema, cultivada en suelo albariza. Elaboración Propia.

Modelo	Flujo de agua de alimentación F ₁ (kg/h)	Flujo de orujo de uva blanca F ₂ (kg/h)	Flujo de CO ₂ de fermentado F ₁₀ (kg/h)	Flujo de bioetanol F ₁₂ (kg/h)
Propuesta 1	2.000	200	34,395	35,329
Propuesta 2	2.000		41,867	43,052
Propuesta 3	1.906.6 H ₂ O + 93,4 H ₂ SO ₄		35,568	36,516
Propuesta 4	1.906.6 H ₂ O + 93,4 H ₂ SO ₄		42,658	43,843

Tabla 17. Flujos máxicos simulados de las líneas de tratamiento propuestas para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca de la variedad Zalema, cultivada en suelo arenoso. Elaboración Propia.

Modelo	Flujo de agua de alimentación F ₁ (kg/h)	Flujo de orujo de uva blanca F ₂ (kg/h)	Flujo de CO ₂ de fermentado F ₁₀ (kg/h)	Flujo de bioetanol F ₁₂ (kg/h)
Propuesta 1	2.000	200	33,937	34,859
Propuesta 2	2.000		41,309	42,478
Propuesta 3	1.906.6 H ₂ O + 93,4 H ₂ SO ₄		35,094	36,030
Propuesta 4	1.906.6 H ₂ O + 93,4 H ₂ SO ₄		42,089	43,259

Tabla 18. Flujos máxicos simulados de las líneas de tratamiento propuestas para la producción de bioetanol a partir de orujos de uva blanca de la variedad Listan. Elaboración Propia.

Modelo	Flujo de agua de alimentación F ₁ (kg/h)	Flujo de orujo de uva blanca F ₂ (kg/h)	Flujo de CO ₂ de fermentado F ₁₀ (kg/h)	Flujo de bioetanol F ₁₂ (kg/h)
Propuesta 1	100	10	1,720	1,767
Propuesta 2	100		2,093	2,153
Propuesta 3	95,33 H ₂ O + 4,67 H ₂ SO ₄		1,778	1,826
Propuesta 4	95,33 H ₂ O + 4,67 H ₂ SO ₄		2,133	2,192

3.3.5. Conclusiones

De acuerdo con el balance de masas global de cada propuesta de línea de tratamiento del orujo de uvas de las cepas de Zalema y Listán, y en base al dimensionamiento de los equipos requeridos en cada etapa del proceso productivo

(secado, molienda, pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación), se desprende las diferencias de rendimiento global de producción de bioetanol en cada propuesta de estudio.

Como se aprecia en la Tabla 16, 17 y 18, los mayores rendimientos de bioetanol se obtienen a partir de la simulación del modelo de la Propuesta 4, ya sea de orujos de la variedad Zalema y Listán. En contraste el modelo simulado por la Propuesta 1 es menor en ambas variedades de uva, obteniendo una producción de etanol mayor en 24,09%; 24,07% y 24,05% de la Propuesta 4 sobre la Propuesta 1, para los orujos de uva Zalema (Albariza), Zalema (Arena) y Listán, respectivamente.

Dicha diferencia puede concluirse admisible de manera teórica por el rendimiento de la hidrólisis enzimática previo pretratamiento ácido, con la consecuente degradación de la celulosa por pectinasas y celulasas, en contraste de solo la aplicación de una maceración térmica de la mezcla acuosa de orujo y agua.

En cuanto a la diferencia del rendimiento del pretratamiento, comparativa entre la Propuesta 1 (maceración térmica a 99,85°C) y Propuesta 3 (maceración en medio ácido), se evidencia un leve aumento porcentual del alcohol obtenido mediante el modelo simulado en la Propuesta 3. En particular, se presenta un aumento por sobre 3,35%, 3,34% y 3,33% de producción global de etanol de la Propuesta sobre la Propuesta 1 para los orujos de uva de la cepa Zalema (Albariza y Arena) y Listán, respectivamente. Dicho aumento guarda relación con el rendimiento global de la reacción de degradación de glucosa en diferentes medios acuosos, correspondiéndose con los resultados obtenidos con ensayos con ácido diluido por Bayrak (2013), Corbin et al. (2015) y Zheng et al. (2012).

Luego, en relación al rendimiento obtenible por la aplicación de una etapa de hidrólisis enzimática, se observa un efecto favorable en dicha aplicación, tras un proceso previo de tratamiento, ya sea térmico con agua o con ácido diluido. En términos cuantificables, el tratamiento térmico con hidrólisis enzimática (Propuesta 2) presenta un aumento en la producción de bioetanol de un 21,82%, 21,85% y 21,84% con respecto a su símil sin la etapa de sacarificación (Propuesta 1), para los orujos de uva blanca Zalema (Albariza y Arena) y Listán. Dicho aumento se replica en aquellas líneas propuestas que contienen una etapa de pretratamiento con ácido diluido (Propuestas 3 y 4); siendo un aumento de un 20,06%, 20,05% y 20,04% de la alternativa que cuenta con la etapa de hidrólisis enzimática estudiada con respecto a aquella en ausencia de ellas, para los orujos de uva blanca de las variedades Zalema y Listán, respectivamente.

En términos productivos, se puede estudiar el rendimiento productivo en base a la relación existente entre el flujo volumétrico de etanol producido (output) y el flujo másico de orujo de uvas seco que ingresa al proceso productivo (input). Considerando una densidad promedio del etanol de 789 g/cm³, se obtiene que, en promedio, la uva

Zalema (en cualquiera de sus condiciones de cultivo) presenta mayores valores de rendimiento productivo en aquellas propuestas con una etapa adicional de hidrólisis enzimática (271 L/ton y 276 L/ton en Propuestas 2 y 4, respectivamente), en contraste con aquellas sin dicha etapa (222 L/ton y 230 L/ton en Propuestas 1 y 3, respectivamente)

No obstante, debido a la capacidad productiva de cada tipo de uva (Zalema y Listán), ligada fuertemente con la disponibilidad de cultivo en la zona de la comarca del Condado de Huelva, la generación de residuos agrícolas por cada variedad marca una diferencia importante según la variedad a tratar. En particular, de acuerdo con los balances de masas estudiados de cantidad de orujo generado (Capítulo 3.3.2), el flujo másico estimado de residuos orgánicos de la variedad Zalema (200 kg/h) resulta 20 veces el flujo másico estimado para la variedad Listán (10 kg/h), debido a la predominancia de la variedad autóctona en los cultivos onubenses.

Debido a este motivo es que se descarta el estudio en profundidad a la producción de bioetanol a partir de los orujos de uva blanca de la variedad Listán en el siguiente capítulo, desde un punto de vista técnico operativo débilmente atractivo, puesto que la generación de bioetanol a partir de esta variedad no es competitiva a nivel productivo, pese a que las concentraciones de azúcares reductores alcance mayores valores que los orujos de la uva Zalema.

Por su parte, se verifica que indistintamente de las condiciones y tipo del suelo de cultivo de la uva, tanto las propiedades químicas como físicas de los orujos de la uva blanca de la variedad Zalema poseen rendimientos de bioetanol similares en las diferentes propuestas. En base a los mencionados resultados, se estudiará en adelante el rendimiento económico de las propuestas vistas para los orujos de la variedad Zalema (Albariza), siendo replicable el estudio con aquellos orujos provenientes de la variedad Zalema cultivada en suelos arenosos.

3.4. Propuesta de Modelo de Bioeconomía Circular en Planta Vinícola

3.4.1. Costes de inversión y operación

En función del diseño de las líneas de operación para el tratamiento de orujos de uva blanca, el dimensionamiento de equipos y la capacidad productiva de las propuestas descritas en el subcapítulo, es posible concebir los costes de inversión o capital (CAPEX) y costes de operación (OPEX) asociado a cada propuesta.

3.4.1.1. Costes de inversión (CAPEX)

Los costes de inversión o capital del proyecto serán analizados en función de las propuestas establecidas en el subcapítulo 3.3.4. De este modo, los principales costes de inversión a asumir, en cualquiera de las cuatro propuestas de estudios, corresponden a los siguientes:

1. Terreno para instalación de equipos
2. Equipos industriales o maquinaria
3. Sistemas de bombeo
4. Estudio de ingeniería a nivel de perfil y detalle

Dado que la cooperativa vinícola donde se analiza el presente proyecto cuenta con una superficie construida y delimitada de 28.160 m², es posible suponer que los costes asociados a la adquisición de terreno para la instalación de los equipos y puesta en marcha no son aplicables en este proyecto, en cualquiera de las cuatro propuestas de estudio. En particular, el terreno estimado para la instalación de la línea operativa varía entre los 100 a 120 m², dependiendo de la instalación de etapas adicionales.

En relación a la compra de equipos industriales, cuyos modelos y aspectos técnicos fueron descritos en el subcapítulo 3.3.4, el precio de cada equipo industrial es cotizado mediante sitios web de mercados industriales o estimados en función de la producción diaria esperada de acorde a la capacidad productiva de cada modelo. Los precios de los equipos son mostrados en la Tabla 19.

Tabla 19. Coste de inversión en equipos industriales necesarios para la línea productiva de bioetanol a partir de orujo de uva blanca.

Proceso	Modelo/Marca	Capacidad Productiva o Parámetro Característico	Precio unitario
Secado	Hengtailong – 2* 10m	80.000 [cm ²]	€ 10.134
Molienda	GWG-30	300 [Kg/h]	€ 2.809

Pretratamiento	SS-304- 3000	3.000 [L]	€ 3.720
Fermentación	CR-FM5000	5.000 [L]	€ 10.641
Destilación	WZ-500	500 [Kg/h]	€ 25.336

Por su parte, los sistemas de bombeo, que incluyen tanto el sistema de mangueras industriales y bombas hidráulicas se estima en un 5% del total de los costes asociados a la compra de equipos industriales. Dicho supuesto se toma desde bibliografía, el cual es proporcional a la baja viscosidad de las mezclas de agua con orujo de uva blanca y densidad similar a la del agua.

Finalmente, con respecto a la inversión en un estudio a nivel de ingeniería de perfil, se contempla un gasto estimado del 10% de los costes descritos previamente (equipos y sistemas de bombeo). Dicho estudio es complementario a los aspectos descritos en el presente trabajo, el cual debe considerar entre otros aspectos los aspectos técnicos, legales, medioambientales y sociales que acarrear la instalación de una planta de bioetanol, tanto como para con los empleados de la Cooperativa, el Ayuntamiento y la Comunidad Autónoma.

De este modo, los costes de inversión a asumir al momento de preparar y poner en marcha la línea de tratamiento de orujos de uva blanca de la cepa Zalema se muestran en la Tabla 20, para cada propuesta de estudio.

Tabla 20. Costes de inversión (CAPEX) totales por cada propuesta de línea de tratamiento de orujos de uva blanca para la producción de bioetanol.

Costes	Detalle	Propuesta 1	Propuesta 2	Propuesta 3	Propuesta 4
Terreno	-	-	-	-	-
Equipos industriales	Equipos	€ 98.590	€ 98.590	€ 98.590	€ 98.590
	Instalación de equipos	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930
	Instrumentación y control	€ 6.573	€ 6.573	€ 6.573	€ 6.573
	Construcciones	€ 3.286	€ 3.286	€ 3.286	€ 3.286
	Instalaciones de servicios	€ 1.643	€ 1.643	€ 1.643	€ 1.643
Sistema hidráulico - energético	Piping	€ 8.216	€ 8.216	€ 8.216	€ 8.216
	Instalación eléctrica	€ 9.859	€ 9.859	€ 9.859	€ 9.859
Estudio de ingeniería de perfil	Ingeniería y supervisión	€ 16.432	€ 16.432	€ 16.432	€ 16.432
	Gastos de construcción	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930
	Honorarios de contratistas	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930

	Contingencia	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930	€ 4.930
Costes de inversión (CAPEX)	-	€ 164.317	€ 164.317	€ 164.317	€ 164.317

3.4.1.2. Costes de operación (OPEX)

Los costes de operación corresponden a los costes asociados al funcionamiento continuo de la línea de tratamiento de orujos de uva para la producción de bioetanol. La estimación de los costes de operación se encuentra íntegramente ligada a la capacidad de producción de la planta, en función de los flujos de entrada o alimentación. En el caso de estudio, los costes operacionales de cada propuesta variarían de acuerdo con los costes asociados a los siguientes consumos o necesidades operacionales:

1. Consumo hídrico
2. Consumo energético
3. Consumo de reactivos e insumos
4. Costes de mantención de equipos
5. Costes de horas de trabajo de mano de obra

El resumen de costes operacionales por propuesta de tratamiento de orujo de uva blanca de la cepa Zalema se presenta en la Tabla 21.

Tabla 21. Costes de operación (OPEX) totales por cada propuesta de línea de tratamiento de orujos de uva blanca para la producción de bioetanol.

Costes	Propuesta 1	Propuesta 2	Propuesta 3	Propuesta 4
Costes por consumo hídrico	€ 5.446	€ 5.446	€ 5.190	€ 5.190
Costes por consumo energético	€ 45.841	€ 46.610	€ 45.841	€ 46.610
Consumo de reactivos e insumos	€ 465.869	€ 614.592	€ 1.006.176	€ 1.154.900
Costes de mantención	€ 19.822	€ 19.976	€ 19.771	€ 19.925
Costes de horas de trabajo	€ 47.824	€ 47.824	€ 47.824	€ 47.824
Costes de operación (OPEX)	584.801 €/año	737.447 €/año	1.124.801 €/año	1.274.448 €/año

3.4.2. Índices económicos

Teniendo en consideración los costes de inversión (CAPEX) y de operación (OPEX) de cada propuesta, es posible comparar cada propuesta teniendo en cuenta los indicadores económicos más relevantes al momento de decidir sobre que alternativa o propuesta es más conveniente llevar a cabo, basado en la rentabilidad económica del proyecto a corto, mediano o largo plazo.

En particular, los índices económicos que permitirán comparar la viabilidad económica de cada propuesta, dentro de un mismo periodo de tiempo, corresponden al Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR). Las fórmulas matemáticas asociadas a cada índice se presentan a continuación.

$$VAN = -I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+r)^t}$$

Donde:

- I_0 = Inversión inicial del proyecto.
- F_t = Flujo neto de efectivo del año t.
- r = Tasa de descuento asociada al tipo de proyecto o nivel de riesgo.

Por otro lado, la tasa interna de retorno (TIR) corresponde a la tasa de descuento que cumple que el VAN es igual a 0, vale decir, cuando el valor actual neto de los costes es igual al valor actual neto de las ganancias. Dicho índice económico permite evaluar la conveniencia de invertir en cierto mercado o proyecto de acuerdo con su nivel de riesgo, durante el mismo periodo de tiempo. La formular de la TIR queda expresada como:

$$VAN = -I_0 + \sum_{t=1}^n \frac{F_t}{(1+i)^t} = 0$$

Donde:

- i = Tasa Interna de Retorno.

Conocidos los costes asociados a la implementación del proyecto, resulta necesario la estimación de los ingresos o beneficios que conlleva la actividad productiva del bioetanol. A partir del dimensionamiento y balance de masa global de producto de bioetanol estudiado en el subcapítulo 3.3.4 del presente estudio, junto con el precio de mercado del bioetanol, es posible estimar las ganancias asociadas a la venta directa o por intermediario del bioproducto.

Suponiendo un crecimiento de un 1% de la producción anual de uva de la cepa Zalema, y por tanto, de orujo de uva, a su vez la previsión de aumento anual del 2,2% del precio del litro de bioetanol a partir de 2022, las ganancias anuales que se prevén al llevar a cabo cada una de las propuestas son las siguientes:

Tabla 22. Ganancias totales anuales por la venta de bioetanol, a partir de cada propuesta de producción de bioetanol a partir de orujo de uva blanca.

Año	Propuesta 1	Propuesta 2	Propuesta 3	Propuesta 4
1	€ 635.761	€ 774.740	€ 657.121	€ 788.974
2	€ 656.245	€ 799.702	€ 678.294	€ 814.395
3	€ 677.389	€ 825.468	€ 700.148	€ 840.634

4	€ 699.215	€ 852.065	€ 722.707	€ 867.720
5	€ 721.743	€ 879.518	€ 745.993	€ 895.678
6	€ 744.998	€ 907.856	€ 770.029	€ 924.536
7	€ 769.002	€ 937.107	€ 794.839	€ 954.325
8	€ 793.779	€ 967.301	€ 820.449	€ 985.073
9	€ 819.355	€ 998.467	€ 846.884	€ 1.016.813
10	€ 845.754	€ 1.030.638	€ 874.170	€ 1.049.574

Teniendo en cuenta los costes de inversión y de operación, y considerando las ganancias anuales que tendría la implementación del proyecto, en cualquiera de sus 4 propuestas, los índices económicos relacionados al Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR) de cada propuesta se presenta en la Tabla 23.

Tabla 23. Valores determinados para los índices económicos, VAN y TIR, de cada propuesta de línea de producción de bioetanol a partir de residuos vitivinícolas.

Índice Económico	Propuesta 1	Propuesta 2	Propuesta 3	Propuesta 4
VAN	€ 334.558	€ 339.000	€ - 2.525.083	€ - 2.558.007
TIR	26,69%	24,89%	Negativa	Negativa

3.4.3. Mercado actual de bioetanol

El bioetanol en la actualidad es utilizado primordialmente como combustible en vehículos de combustión con rangos de tolerancia hasta de gasolina E5 y E10, es decir, combustible a base de 5% o 10% máximo de etanol y un 90% o 95% de gasolina. En el caso de la gasolina E5, el combustible fósil puede ser indistintamente gasolina de octanaje 95 y 98. No obstante, para la gasolina E10, se recomienda el uso exclusivo de mezcla con gasolina de octanaje 95. Dentro de la Unión Europea, el uso convencional de bioetanol en vehículos de combustión se destina a la gasolina E10.

Otros vehículos que operan con bioetanol corresponden a vehículos de combustión flexible, los cuales sus motores tienen la capacidad de funcionar a cualquier proporción de etanol y gasolina en ausencia de plomo.

De esta manera, el uso de bioetanol como combustible ha impactado positivamente en el mercado de biocombustibles. El mercado del bioetanol dentro de los 27 estados que conforman la Unión Europea (EU-27) ha visto aumentado tanto su oferta y demanda en los últimos siete años. En particular, desde 2016, se ha evidenciado un aumento de 6.245 a 7.208 millones de litros de bioetanol para su consumo y exportación en 2020. Por su parte, la oferta del mercado del bioetanol mantuvo una tendencia alcista hasta 2020, alcanzando una oferta máxima de 7.620 millones de litros entre el stock disponible, la producción anual y exportaciones en dicho hasta dicho año.

Oferta - Demanda de Bioetanol EU27

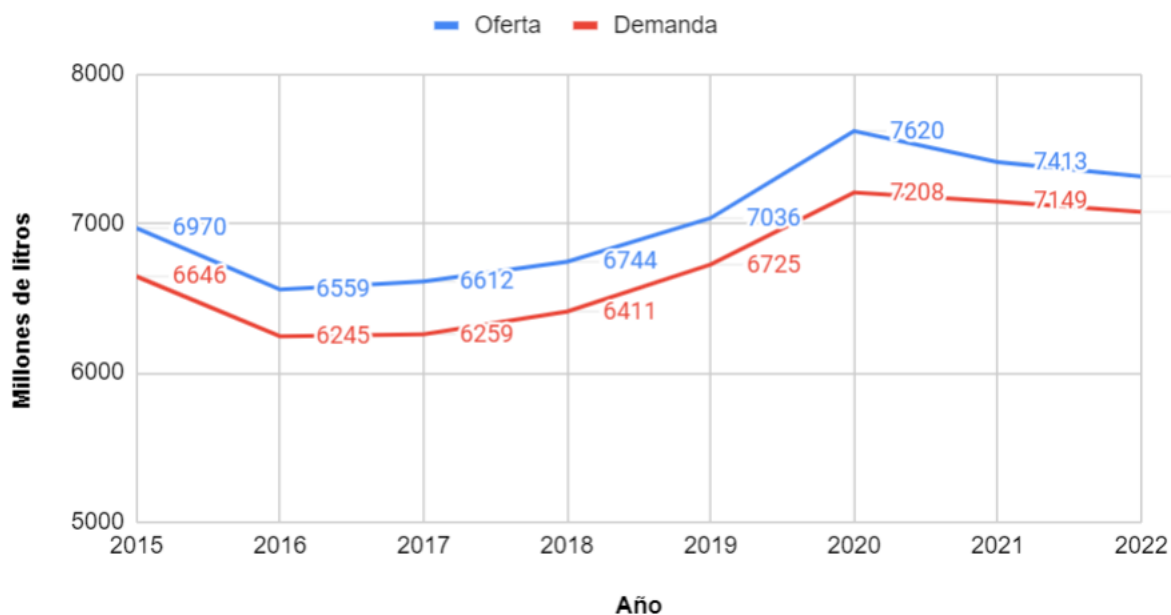


Figura 19. Oferta (stock inicial, producción e importaciones) y Demanda (consumo y exportaciones) del etanol combustible dentro de los estados de la UE-27 (Fuente: EU-FAS).

A partir de 2020, se presenta una contracción del mercado de biocombustibles, afectado principalmente por la expansión de la pandemia de COVID-19 alrededor del mundo y su efecto en la menor circulación de vehículos de combustión producto de las restricciones de movilidad y cuarentenas obligatorias en gran parte de países del mundo. No obstante, la contracción se presentó fuertemente en el consumo de gasolina de combustible fósil, presentando un descenso de 12,8% a finales de 2020. En contraste, el bioetanol solo presentó una caída del consumo del 1,3% en el mismo año, justificado en que el uso de bioetanol es limitado en la mayoría de los países de la UE a gasolina E10. La disminución del consumo de bioetanol se vio mayormente afectada en países como Francia, Alemania y España.

De esta manera, con la apertura gradual de las cuarentenas en los países de la UE, se proyecta en 2021 un ligero aumento del consumo de bioetanol de un 5,5%. Por su parte, debido al conflicto bélico entre Rusia y Ucrania en 2022, los precios de materias primas necesarias para la producción de bioetanol, tales como el trigo y el maíz, han presentado un aumento considerable y en consecuencia, el precio final del bioetanol sigue dicha tendencia. De este modo, se espera tan solo un aumento del consumo de bioetanol de un 2,3% en 2022. No obstante, su real participación en el mercado de combustibles dependerá de la necesidad de combustibles alternativos de cara al período post-pandemia y desarrollo del panorama internacional.

El desglose de la oferta de bioetanol dentro de los estados del EU-27 considera de este modo el stock disponible al finalizar el período anterior, la producción de bioetanol de todas las empresas de biocombustibles de la Unión Europea y las

exportaciones hacia el resto de los países del mundo. Por su parte, la demanda se concentra principalmente en el consumo por parte de automóviles, vehículos de combustión flexible y maquinaria con motor apto al uso de etanol como fuente de energía. También considera las importaciones desde países no comunitarios para suplir el déficit de biocombustibles, principalmente provenientes desde Estados Unidos y Brasil.

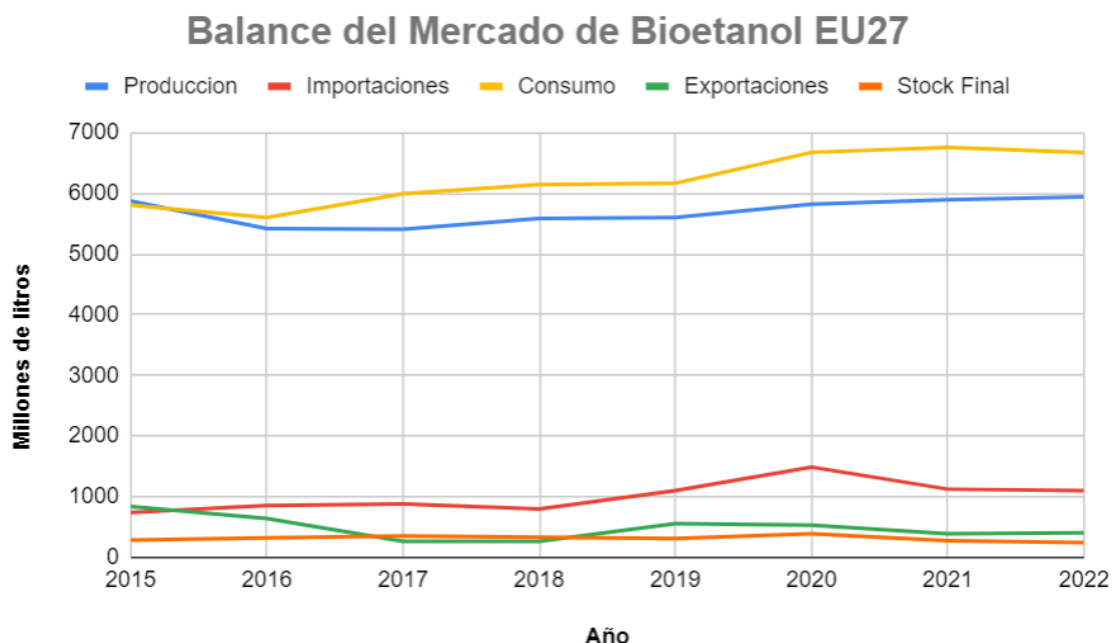


Figura 20. Balance del Mercado de Bioetanol, desglosado en el volumen de litros de bioetanol producidos, importados, consumidos, exportados y reservados dentro de los 27 estados de la UE. Período 2015-2022. Elaboración Propia (Fuente: EU-FAS).

A partir del gráfico de la Figura 20, se observa la tendencia al alza de la producción y consumo del bioetanol como combustible, siendo el consumo de bioetanol dentro de la Unión Europea mayor que la producción comunitaria, a partir de 2016. De este modo, se evidencia adicionalmente el aumento del volumen de importaciones de dicho biocombustible para mantener abastecida la demanda de los estados de la UE-27.

Con respecto a la distribución de producción por países de la UE, Francia, Alemania y Hungría son los principales productores de bioetanol a nivel comunitario. En 2020, Francia lideró la producción de la macrozona con 1.099 millones de litros de bioetanol, seguido por Alemania y Hungría con 700 y 695 millones de litros, respectivamente. Entre los tres estados, su producción cubrió el 50,99% de la producción total de la comunidad europea.

Producción de Bioetanol EU27

Principales Productores

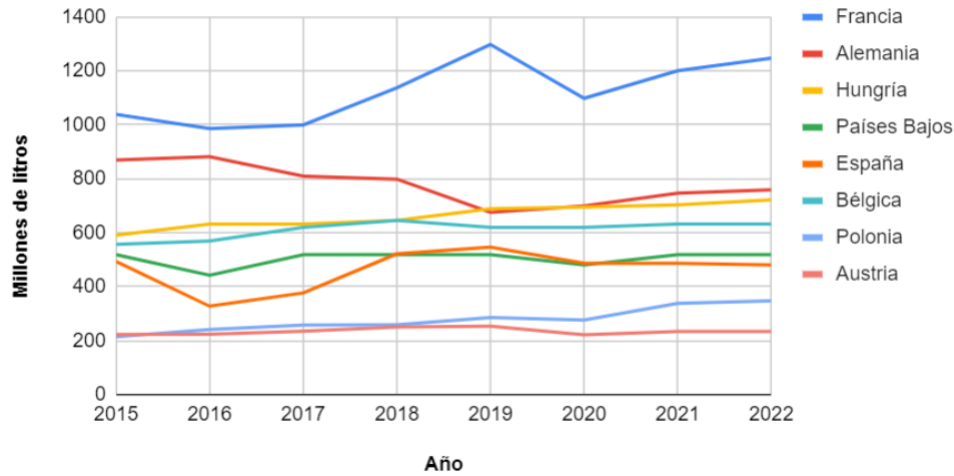


Figura 21. Producción de Bioetanol (en millones de litros) dentro de los 27 estados de la UE. Período 2015-2022. Elaboración Propia (Fuente: EU-FAS)

El consumo de bioetanol en los estados de la Unión Europea a su vez se ve mediado por la accesibilidad al biocombustible, políticas comunitarias de la Comisión Europea sobre el uso de biocombustibles y capacidad del parque automotriz de cada estado. En Francia, por ejemplo, el consumo de gasolina E85 ha aumentado debido al incremento de vehículos de combustión flexible. En otros países como Alemania, Hungría, Países Bajos y Rumanía se han tomado medidas para mitigar los efectos del incremento de los precios de combustibles fósiles como la gasolina, incentivando así el uso de combustibles alternativos como el bioetanol o biodiesel (EU-FAS, 2022).

Los principales estados consumidores de bioetanol en el espacio de la UE-27 corresponden a Alemania (1.378 M de litros); Francia (1.062 M de litros); Países Bajos (430 M de litros) y Polonia (359 M de litros), durante el año 2020.

Consumo de Bioetanol EU27

Principales Consumidores

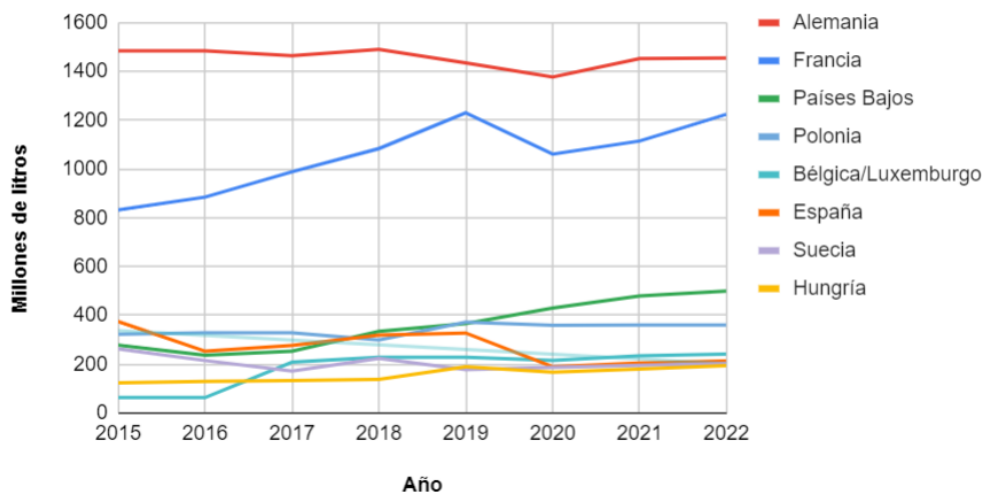


Figura 22. Consumo de Bioetanol (en millones de litros) dentro de los 27 estados de la UE. Período 2015-2022. Elaboración Propia (Fuente: EU-FAS).

A nivel nacional, en España la producción de bioetanol presentó un incremento desde el año 2016 a 2019, donde alcanzó una producción máxima de 550 millones de litros de bioetanol. No obstante, debido a las consecuencias logísticas y de transporte a partir de 2020 producto de la pandemia de COVID-19, tanto la producción como el consumo de dicho biocombustible tendió a la baja significativa y contracción del mercado nacional (EU-FAS, 2020). En la actualidad, la producción nacional de bioetanol se encuentra en rango de entre 450 a 500 millones de litros, mientras que el consumo a nivel país se mantiene por sobre los 200 millones de litros.

Balance del Mercado del Bioetanol

España (2015 - 2022 (p))

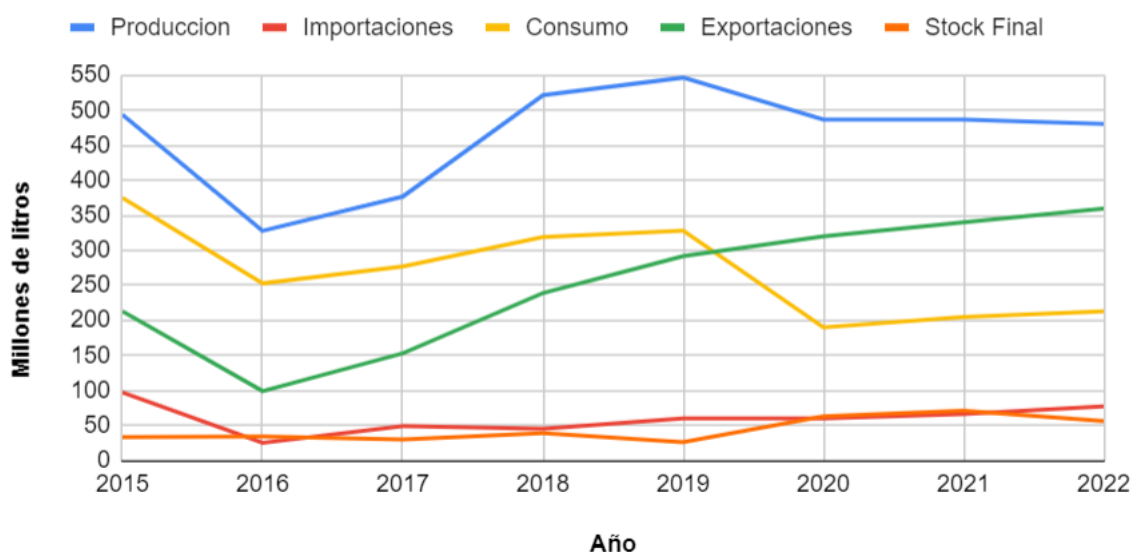


Figura 23. Balance del Mercado de Bioetanol en España durante el período 2015 a 2022. Los datos de importaciones y exportaciones de los años 2021 y 2022 son proyectados (p) mediante media móvil de los 2 últimos años anteriores. Elaboración Propia (Fuente: EU-FAS).

La producción de bioetanol en España se encuentra concentrada en 4 principales plantas de biocombustibles. Tres de ellas pertenecen a la empresa Vertex, con plantas en las localidades de Cartagena (Murcia), Texeiro (A Coruña) y Babilafuente (Salamanca). La planta restante pertenece a la empresa Altosa, la cual cuenta con una planta ubicada en Alcázar de San Juan (Ciudad Real). La producción por planta, consumo de materia prima y año de operación se presenta en la Tabla 24.

Tabla 24. Plantas productoras de bioetanol en España en 2020. Elaboración Propia.

Planta	Localidad	Empresa	Producción de Bioetanol (MT)	Consumo de materia prima	Año de operación
Ecocarburantes Españoles	Cartagena (Murcia)	Vertex	100.000	300.000	2000
Bioetanol Galicia	Texeiro (A Coruña)	Vertex	145.000	340.000	2002

Biocarburantes Castilla y León	Babilafuente (Salamanca)	Vertex	175.000	585.000	2006
				25.000 (RSU)	2013
Bioetanol de la Mancha	Alcázar de San Juan (Ciudad Real)	Altosa (Acciona)	35.000	Alcohol de vino	2006
Total			389.000	1.225.000	-

De la Tabla 24, se desprende que la producción total de bioetanol en España tiene una capacidad de 389.000 millones de toneladas. En términos de volumen, considerando una densidad promedio del etanol de 789 kg/m³, la capacidad productiva de España alcanza los 493 millones de litros anual y la cual supera de forma significativa la demanda nacional. Debido a lo anterior, los principales destinos de exportación de bioetanol elaborado en España son países comunitarios como Portugal, Italia y Reino Unido. A nivel del mercado doméstico, el bioetanol producido se transporta a refinerías de biocombustibles para la producción de EBTE.

La materia prima utilizada para la producción de bioetanol consiste principalmente en granos vegetales como el trigo y la cebada. No obstante, en la planta ubicada en Babilafuente se tratan adicionalmente una fracción de los residuos sólidos urbanos de la zona. En el caso de la planta en Alcázar de San Juan, el grupo Acciona ha innovado en la producción de bioetanol a partir del alcohol del vino no consumible y residuos vitivinícolas, tales como los orujos de uvas y posos.

Cabe considerar, que, para efectos de estimación de la producción de bioetanol a nivel nacional, sólo se consideraron aquellas plantas de bioetanol con una producción significativa y reconocidas por la Asociación de Empresas de Energías Renovables (APPA) y por la Asociación Europea de Productores de Etanol (ePure). A nivel peninsular, existen plantas de bioetanol de menor tamaño como las plantas de Agralco en Estrella (Navarra), la planta en Villarrobledo (Albacete) y la planta Azucarera de Guadalfeo en Salobreña (Granada), totalizando 7 plantas a nivel nacional. Sin embargo, ninguna de las tres plantas posee como línea principal la producción de bioetanol.

3.4.3.1. Valor comercial de bioetanol

Los precios del bioetanol en el mercado mundial varían de acuerdo con cada país, dependiendo de su posición geográfica, disponibilidad y acceso de los biocombustibles. El valor de comercio de bioetanol a nivel mundial ronda en promedio los 1,16 € / litro, siendo los países con los menores precios Francia, Brasil y Estados Unidos.

Tabla 25. Precio de bioetanol en euros por litros en diferentes países durante el año 2022.

País	Precio de bioetanol (Media) €/L
Francia	0,815
Brasil	0,842
Estados Unidos	0,844
Global	1,160

Con respecto a su comparativa con otros combustibles, tanto fósiles como mezclas con contenido de etanol, se presenta en la Tabla 26 los precios de los principales combustibles distribuidos en países de Europa, expresado en euros por litro de combustible. Los precios son obtenidos a partir de promedios de valores registrados en las principales distribuidoras de cada país, considerando gasolineras o estaciones de servicios en centros urbanos y autopistas.

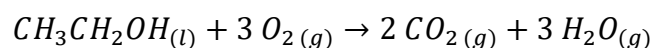
Tabla 26. Precios de bioetanol puro y combustibles de vehículos a motor en principales países consumidores de la EU-27.

País	Bioetanol (€/L)	EURO 95 (€/L)	EURO 95 + E10 (€/L)	EURO 98 (€/L)	SUPER E85 (€/L)
Francia	0,82	1,795	1,749	1,851	0,92
Alemania	-	1,729	1,670	1,858	-
Países Bajos	-	2,019	2,115	2,281	-
Polonia	-	1,460	-	1,608	-
España	1,16*	1,793	-	1,938	-

*Valor tomado como referencia al precio promedio del litro de bioetanol a nivel mundial (2022).

3.4.3.2. Valor energético de bioetanol

El valor energético del bioetanol puede determinarse a partir del poder calorífico del etanol. El poder calorífico del bioetanol, dada su naturaleza química, corresponde a aproximadamente 29,7 MJ/kg de bioetanol, variable según la pureza del mismo. La combustión del etanol queda expresada mediante la siguiente ecuación química, en donde el etanol líquido reacciona con el oxígeno presente, dando como producto dióxido de carbono y vapor de agua.



A modo de comparación, a continuación se presentan valores de poderes caloríficos de los principales combustibles fósiles y renovables empleados a nivel mundial para el suministro de motores de combustión o celdas de combustibles, en el caso del hidrógeno. De la Tabla 27, se observa que los combustibles renovables presentan menores poderes caloríficos en relación a sus similares fósiles, siendo el bioetanol (29,7 MJ/Kg) y biogás (23,4 MJ/m³) aquellos con menores capacidad energética.

Tabla 27. Poder calorífico de diferentes combustibles fósiles y renovables.

Combustible	Valor Poder Calorífico	Unidad
Hidrógeno	120	MJ/Kg
Gasolina	47	MJ/Kg
Diesel	42,6	MJ/Kg
Gas Natural	43,68	MJ/m ³
Bioetanol	29,7	MJ/Kg
Biogás	23,4	MJ/m ³
Biodiesel	37,27	MJ/L

Considerando la producción anual de bioetanol de las propuestas que indican una rentabilidad positiva (Propuestas 1 y 2), es posible determinar la energía que generaría dicha producción de bioetanol para autoconsumo de la misma empresa. De este modo, se presenta en la Tabla 28 la generación de energía eléctrica por cada propuesta. Suponiendo una eficiencia de motor de combustión flexible de un 80% para la generación de energía eléctrica, se obtiene lo siguiente:

Tabla 28. Generación de energía eléctrica a partir de la producción de bioetanol a partir de orujo de uva blanca de la variedad Zalema, en su evaluación de las Propuestas 1 y 2.

Variable	Propuesta 1	Propuesta 2
Producción Anual (kg/año)	50.874	61.995
Generación Potencia Eléctrica (MJ)	1.208.766	1.473.001
Generación Energía Eléctrica (MWh)	335,770	409,170
Precio Total de la Energía Producida	€ 81.532*	€ 99.354*

* En base al precio de la energía eléctrica con un valor de 242,82€/MWh en España (Agosto, 2022),

De la Tabla anterior, se desprende que posible generar hasta 335,77 y 409,17 MWh de energía consumible anualmente, mediante la implementación de las Propuestas 1 o 2, respectivamente.

3.4.4. Comparación económica del caso base y alternativas propuestas

En base a los costes operacionales implicados en la gestión actual de los residuos sólidos generados por la empresa Vinícola del Condado, descritos en el subcapítulo 3.2.3, y considerando la rentabilidad positiva de las propuestas 1 y 2 descritas previamente en el subcapítulo 3.4.2, es posible concebir una comparación económica entre los tres escenarios.

En términos de costes, si bien las Propuestas 1 y 2 poseen un valor considerablemente mayor que los costes de gestión de los residuos orgánicos del caso base correspondientes a aquellos provenientes de la variedad Zalema (90%), las ganancias anuales por la venta del biocombustible superan dichos gastos. De este modo, la implementación de cualquiera de las dos propuestas permitiría no solo disminuir de manera importante el volumen los residuos orgánicos y sus costes de gestión, sino que permitiría rentabilizar un mercado innovador en materia de combustibles orgánicos dentro de la comarca del Condado de Huelva y de la provincia de Huelva.

Tabla 29. Balance económico de los costes y ganancias obtenidas a partir del caso base y propuestas de estudio 1 y 2, durante el primer año de operación.

Escenarios	Caso Base	Propuesta 1	Propuesta 2
Costes de gestión/operación	€ -14.099	€ -584.801	€ -734.447
Ganancias (1 ^{er} año)	€ -	€ 635.761	€ 774.740
Balance	€ -14.099	€ 50.960	€ 40.293

De la Tabla 29 anterior, se desprende que ya desde el primer año de operación de una línea de producción de bioetanol a partir de orujo de uva, el balance económico es positivo en ambos casos, generando un superávit de €50.960 y €40.293 si se implementase la propuesta 1 y 2, respectivamente. Por su parte, la gestión actual, que comprende la gestión por externos de los residuos sólidos agrícolas provenientes de uvas blancas, suponen un coste anual de €-14.099 sin ganancias asociadas.

No obstante, cabe destacar que ambas propuestas presentan una inversión inicial para poder implementar las respectivas líneas productivas de bioetanol, a diferencia del caso base actual que solo incluye la gestión del servicio de recogida y reciclaje por parte de externos. De este modo, no basta la comparación de los flujos de cajas netos entre el caso base y propuestas, sino que debe considerarse el período de recuperación de la inversión como factor de decisión.

El período de recuperación de la inversión, también llamado “payback”, ocurre cuando la inversión inicial del proyecto en el año 0 es igual a los flujos de cajas netos acumulados hasta el año t . Dicha relación queda expresada mediante la siguiente ecuación:

$$Payback = \frac{\sum_{t=1}^t F_i}{I_0}$$

Donde:

- F_i = Flujo de caja neto del año i .
- I_0 = Inversión inicial del proyecto del año 0.

De acuerdo a la fórmula mencionada, el período de recuperación de la inversión de la Propuesta 1 corresponde a aproximadamente el **año 4,4** (equivalentemente a partir del 4^{to} año con 5 meses), mientras que el payback de la Propuesta 2 se corresponde al **año 4,8** (equivalente al 4^{to} año con 10 meses).

Finalmente, comparando el Valor Actual Neto del caso base con un período de evaluación de 10 años, y el correspondiente de las Propuestas 1 y 2, estudiadas en el subcapítulo 3.4.2, se obtiene lo siguiente:

Tabla 30. Valor Actual Neto del caso base y propuestas de estudios 1 y 2, con un período equivalente de evaluación de 10 años.

Escenarios	Caso Base	Propuesta 1	Propuesta 2
VAN	€ -79.662	€ 334.558	€ 339.000

3.4.5. Contribución de la propuesta de alternativa de tratamientos al modelo de economía circular

En las últimas décadas, la producción a nivel industrial a lo largo del mundo ha operado bajo un modelo de economía o cadena lineal; dicho patrón o modelo se basa en los principios de extracción de recursos naturales generalmente finitos, seguido de la fabricación de un producto, uso y desecho de este. Dicho concepto de desecho o residuo ha tomado importancia en los últimos años, puesto que los recientes cambios globales como el cambio climático y la degradación de ecosistemas han impulsado diversas medidas para buscar nuevas maneras de consumir y producir de manera sostenible para con el medioambiente, la economía y la sociedad.

Dado dicho cambio de paradigma sobre la producción lineal, se ha introducido recientemente el concepto de economía circular que pretende reemplazar el modelo actual y que busca lograr la integración de los subproductos (actualmente catalogados como residuos) en la cadena productiva, ya sea mediante la reutilización o valorización del mismo, con el objetivo de reducir la cantidad de residuos generados

y los impactos socioambientales que representaría su disposición final en el marco del modelo lineal actual.

Dicho modelo incluye medidas no solo en el tratamiento de los residuos, sino que impulsa una mayor concientización económica y ambiental en su cadena productiva, ya sea la extracción sostenible de materias primas, el diseño de productos sustentables con el medio ambiente o eco-diseño, entre otros aspectos. El presente modelo de economía circular, como es representado en la Figura 24, es aplicable a diversas actividades productivas generadoras de residuos o subproductos, tales como la industria agroalimentaria, minera, forestal, ganadera, etc.



Figura 24. Representación gráfica del modelo de economía circular.
Adaptación a partir de Comisión Europea 2015.

En particular, los residuos de la industria agroalimentaria representan la fracción de residuos alimentarios de procesos industriales donde los subproductos no son reutilizados o reciclados para otros propósitos. En particular, dichos residuos son descartados del proceso productivo cuando el valor económico del residuo es menor que el costo de recuperarlo o revalorizarlo.

La problemática de los residuos alimentarios, tanto en países desarrollados o en vías de desarrollo, se evidencia en cifras donde se estima que aproximadamente 1.200 millones de toneladas de residuos alimentarios son desechados anualmente, representando un tercio de los alimentos producidos y aptos para el consumo humano. De este modo, el principal desafío en cuanto a la gestión de los residuos agroalimentarios recae en la posibilidad de transformarlos en productos de valor mayor agregado que puedan utilizarse bajo los principios de la economía circular, incluyendo la valorización de residuos agrícolas y alimentarios. Así, tratándose además de residuos orgánicos, se enmarca en un marco de sustentabilidad ligada a la bioeconomía circular.

En este contexto, diversas estrategias a nivel europeo y nacional han surgido en los últimos años bajo el principio de economía circular y la gestión responsable de

los residuos por parte del productor. Dentro de la Unión Europea, la Directiva 2008/98/CE acoge la problemática de los residuos y establece medidas destinadas a la proteger la salud humana y al medioambiente frente a la gestión de los residuos, mediante la prevención y reducción de los mismos. A su vez, en 2015 fue presentado por la Comisión Europea el “*Plan de Acción para una economía circular en Europa*”, documento que buscaba avanzar en medidas de transición hacia la economía circular en cada etapa del ciclo de vida del producto y sobre cinco áreas temáticas (gestión de plásticos, desperdicio alimentario, la construcción, biomasa y productos biológicos).

Actualmente en España, el marco regulatorio de la actualizada Ley 7/2.022 de “Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular” establece la jerarquía específica para gestionar los residuos, recayendo en políticas de prevención en la generación de residuos, prepararlos para su reutilización, reciclaje o valorización, recuperación energética y como última opción la disposición final controlada, como se representa en el esquema de la Figura 25. Por su parte, en Andalucía el marco general en la región queda dispuesta en el Decreto 73/2.012 que aprueba el Reglamento de Residuos de Andalucía, donde se establece la responsabilidad y autonomía de la comunidad en la gestión, planificación y regulación en la prevención de residuos.



Figura 25. Representación de la gestión de residuos o pirámide invertida sobre la gestión de residuos, de acuerdo con los lineamientos de la Ley de Residuos y Suelos Contaminados para una Economía Circular (Ley 7/2.022).

En el marco del caso de estudio, asociado a la industria del vino, diversos autores han analizado la adecuación de dicha industria a los principios de la economía circular. En el estudio de Ncube et al. (2021) se introduce el concepto de bioeconomía circular aplicado a la industria del vino en Italia, mediante la comparación con la actual cadena lineal de vinificación y actualizándola desde la producción tradicional hacia el concepto de biorrefinería, vale decir, la generación de diferentes bioproductos a partir de los residuos actuales y reintegrándolos a las actividades involucradas en la cadena productiva original, como se representa en la Figura 26.

De dicho estudio se concluye y engloba la amplia gama de bioproductos potencialmente extraíbles o producibles a partir de diferentes residuos de los hollejos de las uvas blancas y tintas, de los orujos de uva y de las lías del vino, además de mejoras a nivel operacionales de las diferentes etapas de la actividad productiva del vino; ya sea de la misma producción agrícola (sustituir diésel por uso de biodiesel obtenido a partir de aceite de semilla de uva mediante transesterificación, en maquinaria agrícola) o durante la vinificación (reutilización de levaduras).

A partir de un estudio bibliográfico de diversos autores, se concluye que una variedad importante de productos o compuestos presentan un potencial de ser recuperados a partir de los residuos de vinificación. Dichos bioproductos incluyen el compost, alimento y suplementos para animales, suplementos alimenticios, biocombustibles, además de otras fuentes de bio-energía o compuestos químicos (Ncube et al., 2021).

Dada la alta concentración de azúcares en los orujos de uva y lías del vino, dichos subproductos pueden permitir la obtención de aceites orgánicos, ácido tartárico e incluso compuestos poliméricos biodegradables. Los hollejos de uvas, dada su estructura rica en celulosa, pueden ser empleados en sustitución de partes de plásticos.

Del orujo de uvas, ya sea de variedades tintas o blancas, pueden ser extraídos de los azúcares fermentescibles para la obtención de biocombustibles como el bioetanol. De acuerdo con el estudio de Corbin et al. (2015), la cantidad teórica de bioetanol producible mediante fermentación del orujo de uva alcanza los 400 L/tonelada de orujo de uva seco, dejando una fracción remanente rica en polifenoles empleable como suplemento de alimento para animales o fertilizante orgánico.

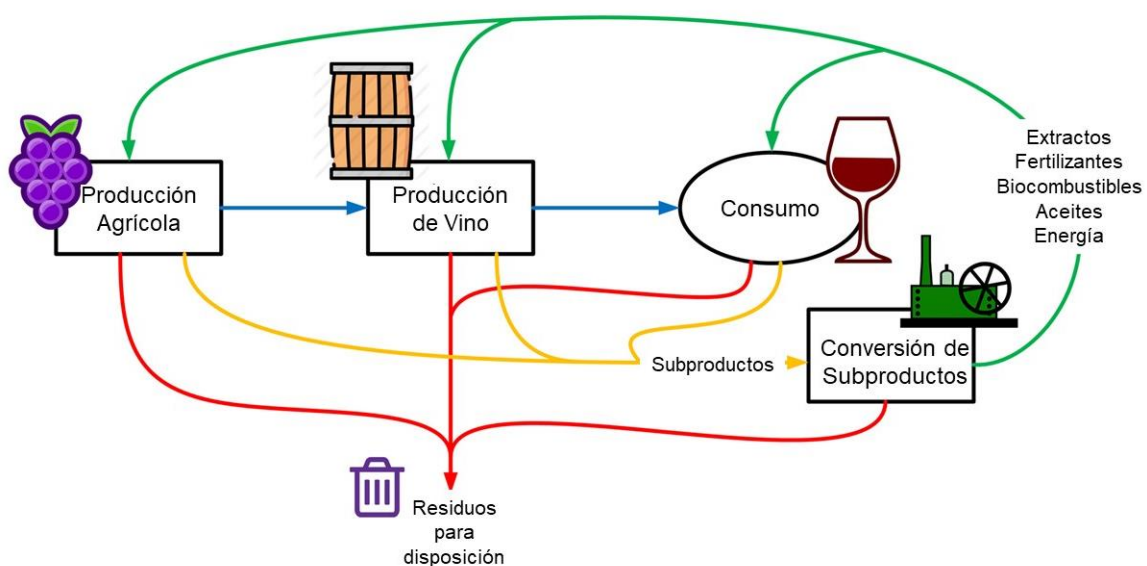


Figura 26. Representación del diagrama de un modelo de bioeconomía circular aplicado a la industria del vino. Adaptación de Ncube et al. (2021).

Teniendo como referencia el estudio de Ncube et al. (2021), las propuestas estudiadas en el presente proyecto se centran en el tratamiento de valorización de los residuos generados durante la producción del vino, vale decir, los orujos de la uva blanca, empleándolos como subproductos para su conversión en biocombustibles que pueden ser reintegrados al proceso de vinificación mediante el autoconsumo del mismo o mediante el consumo a través de la venta del bioetanol producido.

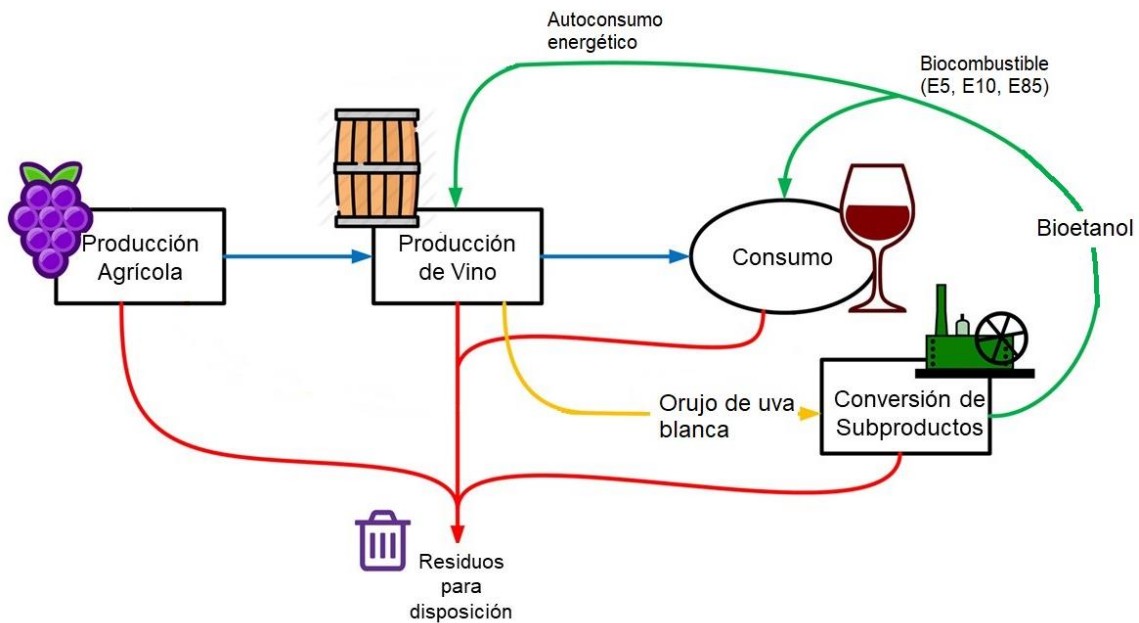


Figura 27. Representación del diagrama del modelo de bioeconomía circular aplicado a las propuestas analizadas en el presente proyecto. Adaptación de Ncube et al. (2021).

En términos cuantificables para la empresa Vinícola del Condado S.C.A., la implementación de una línea de tratamiento de orujos de uva blanca de la variedad Zalema para la producción de bioetanol, ya sea mediante las líneas de operación descritas en las Propuestas 1 y 2, implicaría una reducción porcentual anual de residuos orgánicos generados de un 90,62% en ambos casos. Con respecto a la generación total de residuos anual, incluyendo papel, cartones, vidrios, madera y plásticos, la implementación de cualquiera de ambas propuestas representaría una disminución porcentual de un 71,01%.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En relación con los resultados y conclusiones de cada subcapítulo, es posible de esta manera concebir diferentes propuestas para el tratamiento de los residuos de orujo de uva blanca de la variedad Zalema y Listan, considerando los respectivos análisis desde el punto de vista productivo, económico y ambiental.

Desde un punto de vista productivo, las propuestas de mejor rendimiento para la producción de bioetanol se corresponden con aquellas que implementan una etapa adicional de hidrólisis enzimática, dentro de la línea productiva base (molienda, secado, pretratamiento, fermentación y destilación). A nivel operacional, las alternativas cuentan con equipos dimensionados capaces de suplir la carga residual orgánica que acarrea el proceso de vinificación de la uva de estudio Zalema, mediante su transformación en un biocombustible de mayor valor agregado: el bioetanol. De este modo, de variar el flujo másico de entrada a la cadena productiva, es posible operar los equipos escogidos de forma provechosa.

Sin embargo, la producción de bioetanol mediante la vía fermentativa de orujo de uvas posee restricciones en la disponibilidad de recursos económicos y logísticos, ya sea por la competitividad frente a empresas nacionales con modelos de negocios basados en la producción y venta de bioetanol como por la variabilidad del precio del bioetanol en el mercado nacional y mundial. En particular, en España existen 4 empresas que concentran la totalidad del mercado nacional del bioetanol, siendo de esta manera poco rentable su comercialización dentro del territorio nacional. No obstante, si es considerado en el mercado local (ya sea municipal o provincial), aquellas propuestas estudiadas representarían un fomento al uso de combustibles sustentables y al desarrollo regional.

A nivel económico, se concluye la alta rentabilidad de las propuestas del tratamiento de los orujos de uva blanca para su conversión a bioetanol, en particular, las líneas productivas estudiadas mediante la Propuesta 1 y Propuesta 2 del presente proyecto. Dichas propuestas consideran el pretratamiento o maceración térmica como proceso elemental para la liberación de azúcares reductores presentes en el orujo de uvas, diferenciándose tan solo en la presencia de una etapa de sacarificación o hidrólisis enzimática para la obtención de azúcares a partir de polisacáridos de mayor complejidad.

En términos económicos, el Valor Actual Neto (VAN) de cada Propuesta se corresponde a € 334.558 y € 339.000, y una Tasa Interna de Retorno de 26,69% y 24,89%, para las Propuestas 1 y 2, respectivamente. De este modo, se concluye que, si bien ambas alternativas representan un escenario rentable tras su implementación, se recomendaría la implantación de la Propuesta 2 estudiada, ya que la etapa adicional de hidrólisis enzimática permitiría un mayor aprovechamiento del material orgánico complejo de la estructura molecular del orujo de uvas, como la celulosa y

hemicelulosa contenida en el hollejo de la uva. A su vez, de acuerdo con el rendimiento real de la enzima celulasa o pectinasa a emplear en el medio acuoso de orujo de uvas, la liberación de azúcares reductores a partir de polisacáridos complejos garantizaría una mayor producción de bioetanol mediante la vía enzimática.

En contraste, si bien el rendimiento operacional de bioetanol establecido para las Propuestas 3 y 4 (230 y 276 L/ton de orujo de uva, respectivamente) supera a aquellos obtenibles mediante sus símiles de las Propuestas 1 y 2 (222 y 271 L/ton de orujo de uva, respectivamente), la adquisición constante en gran volumen de reactivos e insumos, como soluciones de H₂SO₄ y NaOH para el pretratamiento con ácido diluido y posterior neutralización, vuelve inviable la producción de bioetanol mediante estas propuestas. Lo anterior se evidenció en los costes operacionales anuales en cada propuesta, permitiendo que el Valor Actual Neto de dichas propuestas equivalgan a € - 2.525.083 y € - 2.558.007, para las Propuestas 3 y 4, respectivamente.

En cuanto a la viabilidad del empleo del bioetanol producido para autoconsumo de la empresa, en términos económicos la Propuesta 1 y 2 no resulta viable para dicho fin, puesto que se ha determinado que los costes operacionales del tratamiento de orujos de uva para su conversión en bioetanol supera al valor de mercado que tendría la generación de energía eléctrica por la combustión del bioetanol. Si bien la cantidad de energía eléctrica obtenible anual (335,78 y 409,17 MWh de acuerdo a las Propuestas 1 y 2, respectivamente) resulta atractiva para el autoconsumo de la empresa, se recomendaría seguir una serie de medidas mitigatorias para rentabilizar su generación; ya sea el uso de motores de combustión de bioetanol de mayor rendimiento, reducir costes operacionales de los equipos o mediante el subsidio de instituciones públicas que busquen fomentar a la generación de energía mediante fuentes renovables no convencionales.

Por otra parte, a nivel ambiental se destaca la disminución de la carga orgánica residual que implicaría la implementación de una línea operativa de bioetanol a partir de los residuos vitivinícolas de la empresa, siendo la base de este estudio el tratamiento de los orujos de uva blanca. En particular, se estima que la integración a una línea productiva de bioetanol en la empresa de estudio permitiría disminuir la cantidad másica de residuos orgánicos en un 90,62%, vale decir, desde una cantidad de 348.000 kg/año hacia tan solo 32.642 kg/año. Dicha operación no solo permitiría disminuir los actuales costes por la gestión externa de los residuos de la planta vinícola, sino que permitiría reducir los efectos ambientales adversos que implica una gestión indebida de materia orgánica, tales como el deterioro de ecosistemas, contaminación de suelos y cuerpos de agua superficiales.

La integridad de los análisis productivos, económicos y ambientales, en su conjunto permiten concluir la factibilidad de las líneas de tratamientos de orujo de uva blanca estudiadas. De este modo, basándose en los principios de la economía circular, las Propuestas 1 y 2 analizadas en el presente proyecto permitirían contribuir

a un modelo de bioeconomía circular eficiente para el proceso productivo global de vinificación de uvas blancas dentro de la empresa Vinícola del Condado Sociedad Cooperativa Andaluza.

Lo anterior, se concluye gracias al aporte económico que implicaría para la empresa revalorizar los residuos orgánicos actualmente generados mediante la instauración de las Propuestas 1 o 2, con mayor énfasis en la Propuesta 2 de acuerdo con su potencial rendimiento operativo. Por su parte y en términos ambientales, las Propuestas 1 y 2 aportan al modelo de bioeconomía circular tras la reducción importante de residuos orgánicos que se destinan a disposición final, permitiendo de esta forma una gestión integral y sostenible de dichos residuos.

Finalmente, el presente modelo de bioeconomía circular es replicable en proyecto de similares características asociados a la industria del vino y su generación de residuos agrícolas orgánicos, dado su alcance a la producción de biocombustibles a partir de la valorización de los residuos de la uva, considerando como factores elementales de estudio la producción de uva cosechada en la zona de interés, el período de cosecha y las características físico químicas de la uva y sus partes (hollejo, semillas y raspón). De esta forma y en particular, el presente proyecto constituye un avance hacia un camino sostenible para el tratamiento de la variedad autóctona *Zalema* de la comarca del “Condado de Huelva” y de la provincia de Huelva, hacia la generación de bioproductos de mayor valor agregado.

REFERENCIAS

ANASTASIADI M., PRATSINIS H., KLETSAS D., SKALTSOUNIS A., HAROUTOUNIAN, S. (2010). *Bioactive non-colored polyphenols content of grapes, wines and vinification by products: Evaluation of the antioxidant activities of their extracts*. Food Research International.

BAYRAK E. (2013) *Utilization of wine waste for fermentative processes*. İzmir Institute of Technology. Izmir, Turkey.

CAFFALL K., MOHNEN D. (2009) *The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides*. Carbohydrate Research, vol. 344, N° 14, pag 1879 – 1900.

CONSEJERÍA DE AGRICULTURA, GANADERÍA, PESCA Y DESARROLLO SOSTENIBLE (2020) *Pliego de Condiciones de la DOP “Condado de Huelva”*. Dirección General de Industrias, Innovación y Cadena Agroalimentaria. Junta de Andalucía. Sevilla, España.

CONSEJERÍA DE AGRICULTURA Y PESCA (2005). *Diagnóstico del Sector Vitivinícola del Marco de Condado de Huelva*. Secretaría General de Agricultura y Ganadería, Servicio de Estudios y Estadísticas, Unidad de Prospectiva. Junta de Andalucía. Sevilla, España.

CONSEJO REGULADOR DE LA DENOMINACIÓN DE ORIGEN CONDADO DE HUELVA (2021). *Memoria Anual 2020*. Huelva, España.

CONTE R., CONTRERAS M., AGUIRRE O., DE LEUZE J., MORA A., DE VIDTS C. (2010). *Estudio de pretratamiento con ácido diluido y líquidos iónicos en residuos agrícolas para la producción de bioetanol de segunda generación*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

COOPERATIVA VINÍCOLA DEL CONDADO (2011). *Justificación Técnica a la Agencia idea del proyecto Zalema*. Bollullos Par del Condado, Huelva, España.

CORBIN R., HSIEH Y., BETTS N., BYRT C., HENDERSON M., STORK J., DEBOLT S., FINCHER G., BURTON R. (2015) *Grape marc as a source of carbohydrates for bioethanol: chemical composition, pre-treatment and saccharification*. Bioresource Technology.

CORTÍNEZ VILLALOBOS V. (2010). *Comparación de pretratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis ácida y líquidos iónicos*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

DIRECCIÓN GENERAL DE PRODUCCIONES Y MERCADOS AGRARIOS (2021). *Informe sobre Aplicación del Régimen de Autorizaciones de Nuevas Plantaciones De Viñedo 2020 y Potencial de Producción Vitícola en España*. Subdirección General de Frutas, Hortalizas y Vitivinicultura. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. España.

DOWNEY M., DOKOOZLIAN N., KRSTIC M. (2006). *Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review of recent research*. American J. of Enology and Viticulture, 57th edition, pag 257 – 268.

ESCRIBANO-BAILON T., ALVAREZ-GARCÍA M., RIVAS-GONZALO J., HEREDIA F., SANTOS-BUELGA C. (2001). *Color and stability of pigments derived from acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin*. Agricultural Food Chemistry Journal, 49th edition, pag 1213 – 1217.

FERRER J., PÁEZ G., DE MORENO L., CHANDLER C., MÁRMOL Z., SANDOVAL L., (2002). *Cinética de la hidrólisis ácida de bagacillo de caña de azúcar*. Revista de la Facultad de Agronomía, vol. 19, Nº 1.

FODA M., RIZK I., GIBRIEL A., BASHA S., (1984) *Biochemical properties of polygalacturonase, produced by Aspergillus aculeatus and Mucor pusillus*. Zentralblatt für Mikrobiologie, vol. 139, Nº 6, pag 463 – 469.

FRAGOSO S., MESTRES M., BUSTO O., GUASCH J. (2010). *Comparison of Three Extraction Methods Used To Evaluate Phenolic Ripening in Red Grapes*.

GARCÍA-MARINO M., RIVAS-GONZALO J., IBAÑEZ E., GARCÍA-MORENO C. (2006). *Recovery of catechins and proanthocyanidins from winery byproducts using subcritical water extraction*.

GÓMEZ-MÍGUEZ M., CACHO J., FERREIRA V., VICARIO I., HEREDIA J. (2007). *Volatile Components of Zalema White Wines*. Food Chemistry, 100th edition, pag 1464 – 1473.

GONZÁLEZ A., ESTEBAN S., SANTOS C., RIVAS J. (2004). *Flavanol content and antioxidant activity in winery byproducts*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52th edition, pag 234 – 238.

HANG Y., LEE C., WOODAMS E. (1986) *Solid-state Fermentation of Grape Pomace for Ethanol Production*. Department of Food Science and Technology, Cornell University. Geneva, New York.

KARSCH T., STAHL U., ESSER K. (1983) *Ethanol Production by Zymomonas and Saccharomyces, Advantages and Disadvantages*. European Journey of Applied Microbiology and Biotechnology. Ruhr-Universität. Bochum, Germany.

KENNEDY J., TROUP G., PILBROW J., HUTTON D., HEWITT D., HUNTER C., RISTIC R. (2000). *Development of seed polyphenols on berries from Vitis vinifera L.cv. Shiraz*. Aust. Journal Grape Wine Research, 6th edition, pag 244 – 254.

KIM S., SEOK-MOON J., WOO-PO P., NAM K., AHN D., LEE S. (2006). *Effect of heating conditions of grape seeds on the antioxidant activity of grape seed extracts*. Food Chemistry, 97th edition, pag 472 – 479.

KORKIE L., JANSE B., VILJOEN-BLOOM M. (2002) *Utilising Grape Pomace for Ethanol Production*. Department of Microbiology, Stellenbosch University. Matieland, South Africa.

LINARES D. (2018) *Producción de bioetanol a partir de subproductos de la industria vitivinícola. Utilización de orujos de uva blanca*. Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Cuyo. Mendoza, Argentina.

LLAUDY M., CANALS R., CANALS J., ZAMORA F. (2008) *Influence of ripening stage and maceration length on the contribution of grape skins, seeds and stems to phenolic composition and astringency in wine-simulated macerations*. European Food Research Technology, 226th edition, pag 337 – 344.

MAIER T., SCHIEBER A., KAMMERER D., CARLE R. (2009) *Residues of grape (Vitis vinifera) seed oil production as a valuable source of phenolic antioxidants*. Food Chemistry, 112th edition, pag 551 – 559.

MARTÍNEZ J., MONTOYA N., SIERRA M. (2014) *Energía del futuro: Bioalcoholes a partir de Residuos Sólidos Urbanos (RSU)*. Revista EAN, N° 77, pag 64 – 80.

MATEUS L., HERNÁNDEZ O., VELÁSQUEZ M., DÍAZ, J. (2012). *Evaluación del pretratamiento con ácido sulfúrico diluido del pasto maralfalfa (Pennisetum glaucum x Pennisetum purpureum) para la producción de etanol*. Revista Colombiana de Biotecnología, Vol. 14, N° 1, pag 146 – 156.

MENDES J., XAVIER A., EVTUGUIN D., LOPES L (2013) *Integrated utilization of grape skins from white grape pomaces*. Industrial Crops and Products. Department of Chemistry, University of Aveiro. Aveiro, Portugal.

NCUBE A., FIORENTINO G., COLELLA M., ULGIATI S. (2021). *Upgrading wineries to biorefineries within a Circular Economy perspective: An Italian case study*. Science of the Total Environment, Vol. 775. Napoli, Italy.

RECAMALES A., SAYAGO A., GONZÁLEZ-MIRET M., HERNANZ D. (2006). *The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine*. Food Research International, 39th edition, pag 220 – 229.

RIÑO A., MORALES A., HERNANDEZ J., BARRERO C. (2010) *Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos*. Revista Tumbaga, Vol. 1, Nº 5, pag 61 – 91.

RODRÍGUEZ L., TORO M., VÁZQUEZ F., CORREA-DANERI M., GOIRIC S., VALLEJO M. (2010) *Bioethanol production from grape and sugar beet pomaces by solid-state fermentation*. Facultad de Ingeniería, Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional de San Juan. Argentina.

RODRIGUEZ R., ROMERO R., CHACÓN J., MARTÍNEZ J., GARCÍA E. (2006). *Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape Vitis vinifera varieties grown in a warm climate*. Journal Food Composition and Analysis, 19th edition, pag 687 – 693.

YI C., SHI J., KRAMER J., XUE S., JIANG Y., ZHANG M., YING M., POHORLY J. (2009). *Fatty acid composition and phenolic antioxidants of winemaking pomace powder*. Food Chemistry, 114th edition, pag 570 – 576.

RUBIO E., CARMONA Y., IGARTUBURU J., GARCÍA C., MACÍAS F., GARCÍA-MORENO M. (2009). *Estudio de la composición de los residuos de vinificación con fines alimenticios*. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. España.

RUEDA D., HERRERA W. (2006). *Diseño Preliminar de un proceso de obtención de etanol a partir de material lignocelulósico de frutas, aplicando tecnología de hidrólisis térmica catalizada*. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

SÁNCHEZ A. (2003) *Maduración de Uva Zalema en el Condado de Huelva, Cambios Físicoquímicos y Cromáticos*. Tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Química. Área de Nutrición y Bromatología, Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla.

SILICEO M. (2014) *Análisis de la productividad industrial de bioetanol*. Trabajo recepcional para obtener el grado de Maestra en Ciencias Ambientales. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Xalapa, México.

SUN Y., CHENG J. (2001) *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource Technology, Vol 83, pag 1 – 11. Department of Biological and Agricultural Engineering, North Carolina State University. Raleigh, United States of America.

TEJEDA L., TEJADA C., VILLABONA Á., ALVEAR M., CASTILLO C., HENAO D., MARIMÓN W., MADARIAGA N., TARÓN A., (2010) *Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña*. Revista Educación en Ingeniería, Vol 5, N° 10, pag 120 – 125.

ZAPATA A., PELAEZ C. (2010) *Producción en continuo de etanol a partir de banano de rechazo (cáscara y pulpa) empleando células inmovilizadas*. Revista Tumbaga, Vol 1, N° 5, pag 49 – 60.

ZHANG, M., EDDY, C., DEANDA, K., FINKELSTEIN, M., PICATAGGIO, S. (1995) *Metabolic Engineering of a Pentose Metabolism Pathway in Ethanologenic Zymomonas mobilis*. Science, Vol 267, N° 5195, pag 240 – 243.

ZHENG Y., LEE C., YU C., CHENG Y., SIMMONS C., ZHANG R., JENKINS B., VANDERGHEYNST J. (2012). *Ensilage and Bioconversion of Grape Pomace into Fuel Ethanol*. Biological and Agricultural Engineering Department, University of California. Davis, California, United States of America.