



La industria de fabricación de bebidas alcohólicas es un subsector de la industria agroalimentaria de gran importancia, dado su gran volumen de producción de artículos de alto valor añadido, con importantes flujos, tanto de elementos de producción (materias primas y energía) como de residuos creados.

En el presente estudio se analiza la posibilidad de la valorización energética de dichos residuos aplicado al contexto territorial de la Comunidad Autónoma de Cantabria (España), fundamentalmente por medio de sistemas de digestión anaerobia dada la doble utilidad de los mismos, tanto como tratamiento de residuos como por la creación de un recurso energético como es el biogás cumpliéndose de este modo los principios de la economía circular.

Además, se particulariza el estudio sobre los residuos, tanto líquidos como sólidos, de la producción de ginebras destiladas, dadas tanto la importancia reciente de la producción de dicha bebida, como la ausencia de estudios en la literatura científica sobre los mismos.

La presente es una tesis realizada como compendio de artículos, todos ellos publicados en revistas de alto impacto en sus sectores (Q1 y Q2).

The alcoholic beverage production industry is a subsector of the agri-food industry of the greatest importance due to its great production volume of items of a high added value, with important flows both of production elements (raw matters and energy) and wastes of different nature.

In this studio the possibility of energetic valorization of these wastes in analyzed, applied to the territorial context of the Autonomous Community of Cantabria (Spain), mainly through anaerobic digestion systems due to their double utility as waste treatments and as a production system of an energy resource as the created biogas is, in compliance with the principles of circular economy.

In addition the study is also focused on the wastes, both liquid and solid, of distilled gin production, given the recent importance of this beverage production as well as the absence of other studies about them in the scientific literature.

This is a thesis made as a compilation of scientific papers, all of them published in high impact journals (Q1 y Q2) in their fields of knowledge.



2022

CUANTIFICACIÓN Y APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN CANTABRIA. CASO DE ESTUDIO: DESTILACIÓN DE GINEBRAS

TESIS DOCTORAL

CUANTIFICACIÓN Y APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN CANTABRIA. CASO DE ESTUDIO: DESTILACIÓN DE GINEBRAS

PhD THESIS

QUANTIFICATION AND ENERGETIC USE OF WASTES FROM THE ALCOHOLIC BEVERAGE PRODUCTION IN CANTABRIA. CASE STUDY: GIN DISTILLATION

AUTOR

JESÚS ANDRÉS MONTES CASAUS

DIRECTOR

CARLOS RICO DE LA HERA

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA

UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO

Escuela de Doctorado de la Universidad de Cantabria

Santander 2022

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS DE  
CAMINOS, CANALES Y PUERTOS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS Y TÉCNICAS DEL AGUA Y DEL MEDIO  
AMBIENTE

## TESIS DOCTORAL

CUANTIFICACIÓN Y APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO DE  
RESIDUOS DE LA INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE  
BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN CANTABRIA. CASO DE  
ESTUDIO: DESTILACIÓN DE GINEBRAS

MEMORIA DE TESIS POR COMPENDIO DE ARTÍCULOS EN EL  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL (RD  
99/2011) REALIZADA POR

JESÚS ANDRÉS MONTES CASAUS

DIRECTOR:

CARLOS RICO DE LA HERA

SANTANDER 2022



*A mi madre*

*A mi padre*

*A mis abuelos*

*A Rastas y Villegas*

*todos ellos allá donde estén.*

*A Helena*

*A Conchita*

*A Jimena y Tommy Cricket*

*todos ellos a mi lado.*



Vous m'avez souvent égayé, mon très-cher ami, par vos excellentes chansons à boire; en échange, je désire vous édifier par quelques réflexions chrétiennes, morales et philosophiques sur le même sujet.

*In vino veritas*, dit le sage. La vérité est dans le vin.

Avant Noé, les hommes, n'ayant que de l'eau à boire, ne pouvaient pas trouver la vérité. Aussi ils s'égarèrent; ils devinrent abominablement méchants, et ils furent justement exterminés par l'eau qu'ils aimaient à boire.

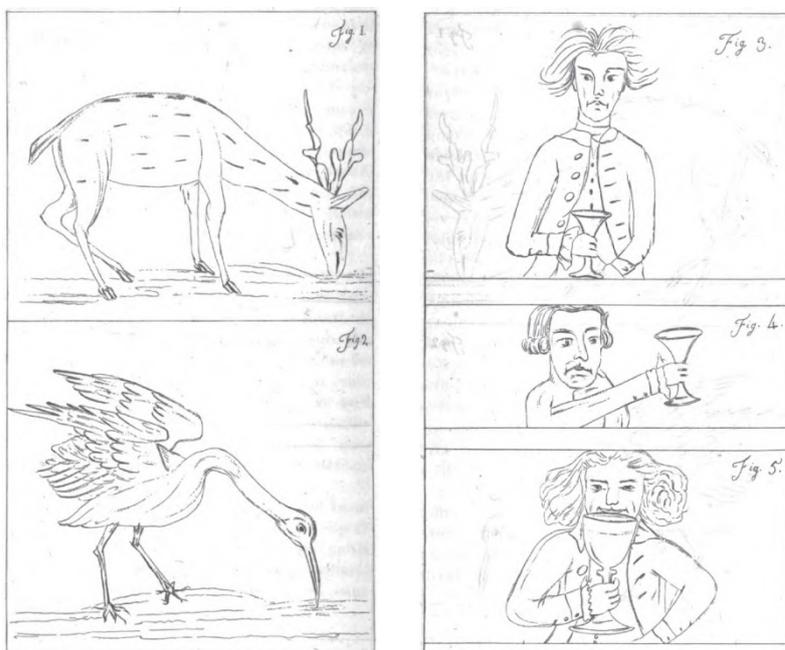
Ce bonhomme Noé, ayant vu que par cette mauvaise boisson tous ses contemporains avaient péri, la prit en aversion; et Dieu, pour le désaltérer, créa la vigne, et lui révéla l'art d'en faire le vin. Par l'aide de cette liqueur, il découvrit mainte et mainte vérité; et depuis son temps, le mot deviner a été en usage, signifiant originairement découvrir au moyen du vin. Ainsi, le patriarche Joseph prétendait deviner au moyen d'un coupe ou d'un verre de vin, liqueur qui a reçu ce nom pour marquer qu'elle n'était pas une invention humaine, mais divine; autre preuve de l'antiquité de la langue française contre M. Gêbelin. Aussi, depuis ce temps, toutes les choses excellentes, même les déités, ont été appellées divines ou divinités.

On parle de la conversion de l'eau en vin, à la noce de Cana, comme d'un miracle. Mais cette conversion est faite tous les jours par la bonté de Dieu devant nos yeux. Voilà l'eau qui tombe des cieus sur nos vignobles; là, elle entre les racines des vignes pour être changée en vin; preuve constante que Dieu nous aime, et qu'il aime à nous voir heureux. Le miracle particulier a été fait seulement pour hâter l'opération, dans une circonstance de besoin soudain qui le demandait.

Il est vrai que Dieu a aussi enseigné aux hommes à réduire le vin en eau. Mais quelle espèce d'eau? — L'eau-de-vie; et cela, afin que par-là ils puissent eux-mêmes faire au besoin le miracle de Cana, et convertir l'eau commune en cette espèce excellente de vin qu'on appelle punch. Mon frère chrétien, soyez bienveillant, et bienfaisant comme lui, et ne gâtez pas son bon breuvage.

Il a fait le vin pour nous réjouir. Quand vous voyez votre voisin à table verser du vin en son verre, ne vous hâtez pas à y verser de l'eau. Pourquoi voulez-vous noyer la vérité? Il est vraisemblable que votre voisin sait mieux que vous ce qui lui convient. Peut-être il n'aime pas l'eau: peut-être il n'en veut mettre que quelques gouttes par complaisance pour la mode: peut-être il ne veut pas qu'un autre observe combien peu il en met dans son verre. Donc, n'offrez l'eau qu'aux enfans. C'est une fausse complaisance et bien incommode. Je dis ceci à vous comme homme du monde; mais je finirai comme j'ai commencé, en bon chrétien, en vous faisant une observation religieuse bien importante, et tirée de l'Ecriture Sainte, savoir, que l'apôtre Paul conseillait bien sérieusement à Timothée de mettre du vin dans son eau pour la santé; mais que pas un des apôtres, ni aucun des saints pères, n'a jamais conseillé de mettre de l'eau dans le vin.

P.S. Pour vous confirmer encore plus dans votre piété et reconnaissance à la providence divine, réfléchissez sur la situation qu'elle a donnée au coude. Vous voyez, figures 1 et 2, que les animaux qui doivent boire l'eau qui coule sur la terre, s'ils ont des jambes longues, ont aussi un cou long, afin qu'ils puissent atteindre leur boisson sans la peine de se mettre à genoux. Mais l'homme, qui était destiné à boire du vin, doit être en état de porter le verre à sa bouche. Regardez les figures ci-dessous: si le coude avait été placé plus près de la main, comme en fig. 3, la partie A aurait été trop courte pour approcher le verre de la bouche; et s'il avait été placé plus près de l'épaule, comme en fig. 4, la partie B aurait été si longue, qu'il eût porté le verre bien au delà de la bouche: ainsi nous aurions été tentés. Mais par la présente situation, représentée fig. 5, nous voilà en état de boire à notre aise, le verre venant justement à la bouche. Adorons donc, le verre à la main, cette sagesse bienveillante; adorons et buvons.



D'après le dessin original envoyé par Franklin.

Carta de Benjamin Franklin al Padre Morelet, posteriormente al 5 de julio de 1779. Traducción tras la sección de anexos.



## AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no hubiera sido posible sin la colaboración, asistencia y apoyo de un gran número de personas y entidades. Sirvan estas líneas para expresar mi agradecimiento a todos ellos. En caso de que, lamentablemente, mi proverbial despiste haga que alguien quede fuera, pido disculpas de antemano por ello.

En primer lugar, y sobre todo, quiero agradecer a mi familia su apoyo y comprensión por todo el tiempo que tuve que dedicar a estas labores y no les pude dedicar a ellos. A mi madre, que en paz descanse y que no pudo ver el final de este largo y arduo proceso. A Conchita, mi tía y madrina, por infinitas razones. A Helena por su comprensión ante mis ausencias, mis momentos de ansiedad y mal humor, por todo lo que me aporta en mi vida. A Rastas y Villegas, que ya no están, y a Jimena y Tommy Cricket por todo el tiempo que no pude dedicar a jugar con ellos y a su bienestar y por haberme dado todo el afecto y la paz que sólo ellos pueden dar.

Mi más profundo agradecimiento al Departamento de Ciencias y Técnicas del Agua y del Medio Ambiente de la Universidad de Cantabria, y en especial a los miembros del Grupo de Investigación Ambiental, en cuyo seno he realizado todos los trabajos correspondientes a mi doctorado. Obviamente los primeros que he de citar son el Dr. Don Iñaki Tejero, gracias a quien empecé con todo esto, y el Dr. Don Carlos Rico, mi Tutor y Director de tesis y el hombre a quien le ha tocado soportarme durante largos años. Además de ellos y sin orden alguno, mis agradecimientos a Amaya, Rubén, Javier, Xabier, Juan Carlos, Ana Lorena, Nuria, Juanjo, José Luis, José Ramón, Ramón, Juan Manuel, y tantos otros que me dejó en el tintero por mi mala cabeza.

He de agradecer también su soporte y apoyo a algunas personas en el Departamento de Estructuras, como Isabel, José Ramón, Ignacio y Javier.

Mi más profundo agradecimiento a Rubén y David, y a todo el personal de Destilería Siderit. Sin ellos nada de esto sería posible. También muchísimas gracias a Andy y al personal de Cervezas Artesanas de Cantabria S. L. (Dougall's) y a mi compañero (y sin embargo amigo) Alfredo y a Isabel de Orujo de Liébana S. A. (ORULISA).

Y, finalmente, a todos aquellos con los que he compartido un trago a lo largo de mi vida.



## **RESUMEN DE TESIS – ABSTRACT**



## RESUMEN DE TESIS - ABSTRACT

La industria de fabricación de bebidas alcohólicas, en todo el mundo, es un subsector de gran importancia dentro del gran sector de la industria agroalimentaria. El consumo de bebidas alcohólicas en todo el mundo implica un gran volumen de producción de unos artículos, generalmente de alto valor añadido, que lleva aparejado unos importantes flujos tanto de elementos de producción (fundamentalmente materias primas y energía) como de residuos creados en el proceso.

El presente estudio es un análisis aplicado a un contexto territorial limitado, concretamente a la producción de bebidas alcohólicas en la región española de Cantabria (lugar de residencia del autor de dicho estudio). Su propósito es la evaluación de dichos residuos como una posible fuente de energía renovable dentro de un punto de vista de economía circular. De este modo, no sólo se ataca el problema del volumen de dichos residuos (reduciéndose su volumen y creándose subproductos utilizables en el proceso) sino que, además, su posible aprovechamiento como fuente de energía tiene un efecto económico y medioambiental netamente positivo, tanto por ser éstas unas fuentes renovables muy próximas a una huella de carbono neutral, como por la reducción de la necesidad de utilización de otras fuentes de energía, habitualmente dependientes del consumo de combustibles fósiles. Todo ello en un contexto industrial que, como ya se ha citado, es un consumidor de energía neto.

Para la cuantificación y caracterización de dichos residuos o subproductos, se hace necesario conocer los distintos procesos de producción de las diferentes bebidas, así como el volumen de producción total. En este sentido y con vistas a su posible aprovechamiento como fuente de energía, se ha de tener en cuenta asimismo la distribución espacial de los centros de producción en el entorno geográfico dada la repercusión económica de los posibles gastos de transporte en el resultado económico final, directamente responsable de la viabilidad de los proyectos. Es también necesario, como es lógico, una caracterización de dichos materiales bajo el punto de vista de su potencial como fuente de energía, así como su compatibilidad con posibles fuentes alternativas de sustratos complementarios en los procesos de valorización energética. Lo cual es lógico teniendo en cuenta la directa sujeción de dichos posibles procesos con los principios de las economías de escala.

Finalmente, se realiza un estudio particularizado sobre un tipo concreto de producción de bebidas, que en nuestro caso es la ginebra destilada. Se trata de un caso particularmente interesante por varios motivos, entre los que se puede citar la falta de datos de investigación para este tipo de bebidas, que por unas u otras razones han pasado de ser productos inexistentes en la producción de bebidas alcohólicas de la región a experimentar un importante surgimiento e importancia relativa con respecto a la producción total. El hecho de que existan dos flujos diferentes de residuos, líquido y sólido, y que ambos puedan resultar un reto dada su naturaleza y los distintos sistemas necesarios para su tratamiento, ha dado lugar a dos artículos en los cuales se ha tratado su valorización energética y capacidad de tratamiento como objeto de digestión anaerobia. Entre los otros residuos en particular de la producción de bebidas alcohólicas en la región, existe ya una literatura más o menos abundante que puede permitir su caracterización y mejores ajustes sobre el tema.

## ÍNDICE



# ÍNDICE GENERAL

<b>PRIMERA PARTE: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
INTRODUCCIÓN (OBJETIVOS DE LA TESIS)	3
GENERALIDADES	13
Una breve historia del consumo y fabricación de bebidas alcohólicas	15
Algunas cifras	18
LA FABRICACIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS	21
Alcohol y bebidas alcohólicas	23
Procesos asociados a la producción de bebidas alcohólicas	27
Malteado	27
Gelificación (gelatinización) de almidones	32
Sacarificación (mashing)	36
Hervido de mostos	43
Fermentación	44
Destilado	48
Otros procesos	53
EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA	55
REACTORES ANAEROBIOS	65
Digestión anaerobia de sustratos líquidos: Generalidades	67
Reactores anaerobios de materias líquidas: breve historia y clasificación	70
Reactores UASB	80
La digestión anaerobia seca. Generalidades	91
Reactores anaerobios de digestión seca: Breve historia y clasificación	99
BASES TEÓRICAS DE ANÁLISIS MULTICRITERIO TERRITORIAL PARA SUSTRATOS OBJETO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA	107
Generalidades	109

El sistema de evaluación de Feiz y Ammenberg	110
Parámetros y cuestiones del análisis multicriterio	112
Conclusiones	117
Tabla de análisis	118
<b>SEGUNDA PARTE: METODOLOGÍA</b>	119
ANÁLISIS DE BASES DE DATOS	121
ENTREVISTAS PERSONALES	123
SUSTRATOS	125
INÓCULOS Y BIOMASAS ACTIVAS PARA TRATAMIENTOS ANAEROBIOS	129
TESTS BMP	133
Generalidades	133
Condiciones aplicadas en la presente investigación	137
ANÁLISIS ENERGÉTICO TERRITORIAL	141
REACTORES UASB LABORATORIO	149
DIGESTORES TIPO CAJA PARA DIGESTIÓN SECA	153
PODER CALORÍFICO SUPERIOR	161
TÉCNICAS ANALÍTICAS	163
Generalidades	163
Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)	163
pH y alcalinidad	165
Demanda química de oxígeno (DQO)	166
Nitrógeno amoniacal (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	167
Nitrógeno total Kjeldahl (N – NKT)	168
Fósforo total	169
Ácidos grasos volátiles (AGVs)	171
Composición del biogás	171

ANÁLISIS DE DATOS	173
<b>TERCERA PARTE: ARTÍCULOS</b>	<b>175</b>
INFORME DE CONTRIBUCIÓN Y ACTIVIDADES DEL DOCTORANDO ASOCIADAS A LAS PUBLICACIONES	177
ARTÍCULO 1: POTENCIAL DE GENERACIÓN DE BIOGÁS DE LOS RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS DE LAS INDUSTRIAS DE FABRICACIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN LA REGIÓN DE CANTABRIA (ESPAÑA)	183
TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO	185
ARTÍCULO 1: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN	211
ARTÍCULO 2: PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DEL RESIDUO LÍQUIDO DE LA PRODUCCIÓN DE GINEBRA DESTILADA: OPTIMIZACIÓN DEL RENDIMIENTO DE REACTORES UASB CON CARGA ORGÁNICA CRECIENTE EN CODIGESTIÓN CON AGUAS RESIDUALES DE GANADERÍA PORCINA	229
TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO 2	231
ARTÍCULO 2: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN	247
ARTÍCULO 3: VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS SÓLIDOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DE PRODUCCIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS: BOTÁNICOS GASTADOS EN PRODUCCIÓN DE GINEBRA DESTILADA Y BAGAZOS DE CERVEZA	255
TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO 3	257
ARTÍCULO 3: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN	287
<b>CUARTA PARTE: RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b>	<b>305</b>
RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS ARTÍCULOS	307
Generalidades	309
Sustratos: generación y características	311
Aplicación de resultados	317
Residuos de la producción de ginebras y bagazos de cerveza	318
Ensayos en UASB de residuos líquidos	320
Ensayos de digestión seca de residuos sólidos	324
CONCLUSIONES	333

POSIBLES LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN DERIVADAS DE LA TESIS	339
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	343
<b>ANEXOS</b>	359
ANEXO 1: PERMISO COAUTORES	361
ANEXO 2: CONSUMO DE ALCOHOL POR PAÍSES	364

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Morteros natufienses de piedra para molturado y fermentación de cereales excavados en roca en el monte Carmelo, en Israel (Liu et al., 2018).	15
<b>Figura 2.</b> Corte transversal de un grano de trigo con sus diferentes partes (de Latham para FAO 2002).	28
<b>Figura 3.</b> Maltas en verde de centeno (arriba) y tritórdeum (abajo). Fotografías del autor.	30
<b>Figura 4.</b> Estructura jerarquizada de los almidones (de Bramforth y Fox 2020).	33
<b>Figura 5.</b> Gelatinización de las estructuras de las cadenas de almidones (de Ratnayake et al., 2008).	34
<b>Figura 6.</b> Mash de malta de centeno realizado en condiciones de alta agregación de grist. Fotografía del autor.	37
<b>Figura 7.</b> Rangos de temperaturas y pH de las enzimas presentes en las semillas de los cereales y ventana del mashing.	38
<b>Figura 8.</b> Esquema del ataque de las principales enzimas diastásicas sobre la molécula de amilopectina.	40
<b>Figura 9.</b> Esquema de alambique para destilación de whiskys (Nicol, 1989).	51
<b>Figura 10.</b> Esquema de columna de destilación para destilación continua (Panek y Boucher, 1989).	52
<b>Figura 11.</b> Esquema de las reacciones de la digestión anaerobia para materiales poliméricos. Los números indican los grupos microbiológicos involucrados en el subproceso: 1 – Bacterias hidrolíticas y fermentativas; 2 – Bacterias acetogénicas; 3 – Bacterias homoacetogénicas; 4 – Metanógenos hidrogenotróficos; 5 – Metanógenos acetoclásticos. (Gujer y Zehnder, 1983).	57
<b>Figura 12.</b> El ciclo de acidificación en reactor anaerobio por sobrecarga en metanógenos y acumulación de AGVs.	59
<b>Figura 13.</b> Cambios en la energía libre en función de la presión parcial de $H_2$ . Valores negativos de $\Delta G'$ indican que la reacción es posible.	61
<b>Figura 14.</b> Curvas de crecimiento de Monod de las bacterias acetoclásticas <i>Methanosarcina sp.</i> y <i>Methanosaeta sp.</i> Los parámetros $\mu_{m\acute{a}x}$ y la constante de semisaturación de Monod $K_s$ para ambos géneros vienen dadas en la Tabla 4.	63
<b>Figura 15.</b> Esquema de sistema ACP (van Lier et al., 2015).	72

<b>Figura 16.</b> Esquema de filtro anaerobio, AF (van Lier et al., 2015).	73
<b>Figura 17.</b> Esquema de reactor UASB (adaptado de Seghezze et al., 1998).	75
<b>Figura 18.</b> Esquema de reactor EGSB (adaptado de Seghezze et al., 1998).	76
<b>Figura 19.</b> Esquema de AnMBR, con un sistema de membranas acoplado a un reactor CSTR (van Lier et al., 2015).	79
<b>Figura 20.</b> Imagen de la primera planta UASB a escala real (200 m <sup>3</sup> ), instalada y probada en 1978 en la planta azucarera CSM en Halfweg (Holanda).	81
<b>Figura 21.</b> Relación entre carga contaminante y volumen de reactor (asumiendo $\theta_a = 4h$ , $Q = 250 \text{ m}^3/h$ y una tasa de carga volumétrica $r_v$ de 15 kg DQO/m <sup>3</sup> d; Lettinga y Hulshoff Pol, 1991).	87
<b>Figura 22.</b> Volúmenes de reactor a diferentes tasas de carga volumétrica y velocidades ascensionales críticas (asumiendo $Q = 250 \text{ m}^3/h$ y una altura de reactor $H_r = 6 \text{ m}$ ; Lettinga y Hulshoff Pol, 1991).	88
<b>Figura 23.</b> Esquema de sistema BIOCEL (en Naami, 2017).	99
<b>Figura 24.</b> Esquema de digestor seco BEKON (en Quian et al., 2015).	101
<b>Figura 25.</b> Diagrama del sistema GICON de digestión seca (de Wedwitschka et al., 2020).	102
<b>Figura 26.</b> Esquema del sistema DRANCO (en Elsharkawy et al., 2019).	103
<b>Figura 27.</b> Esquema del sistema KOMPOGAS (en Elsharkawy et al., 2019).	104
<b>Figura 28.</b> Esquema del sistema de digestión seca VALORGA (en Elsharkawy et al., 2019).	105
<b>Figura 29.</b> Algunos de los sustratos analizados en el trabajo: (a) botánicos gastados de la producción de ginebra destilada, (b) “pot ale” y residuo sólido tras destilación, (c) bagazo de cerveza, y (d) residuos líquido y sólido de la destilación de ginebras.	126
<b>Figura 30.</b> Proceso de fabricación del inóculo líquido, llenado del digestor con purines bovinos y residuos de comida.	130
<b>Figura 31.</b> Realización de tests BMP en laboratorio.	139
<b>Figura 32:</b> reactor UASB a escala de laboratorio, igual a los utilizados en la experimentación.	149
<b>Figura 33:</b> Esquema de montaje experimental utilizando los reactores UASB a escala de laboratorio.	151

<b>Figura 34:</b> fotografías de taller de los equipos abiertos (a) y cerrados (b).	155
<b>Figura 35:</b> plano de taller del compartimento caja (a) y foto de taller de su interior (b) donde se pueden apreciar los pasadores para las pantallas-guillotina en peine para la retención interna del sustrato sólido.	156
<b>Figura 36:</b> plano de taller del tanque de percolados (a) y foto de taller de su interior (b) donde se pueden apreciar el fondo y las tomas internas en el mismo.	157
<b>Figura 58:</b> esquema del montaje experimental del sistema de digestión seca con el tanque de percolados (en Rico et al. 2020).	159
<b>Figura 59.</b> Equipo empleado en la determinación del poder calorífico de varias sustancias.	161
<b>Figura 60.</b> Experimentación con reactores UASB a escala de laboratorio.	322
<b>Figura 61.</b> Funcionamiento de reactor UASB. (a) Producción diaria de metano a lo largo del tiempo de operación. (b) Tasa volumétrica de producción de metano (VMPR) a diferentes tasas de carga orgánica (OLR) (los círculos azules representan la operación en los periodos 1 – 7; los círculos rojos representan el periodo 8). (c) Contenido de metano en el biogás producido a diferentes OLR. (d) Producción específica de metano en relación con la DQO ( $SMY_{COD}$ ) a lo largo del tiempo de operación. (e) DQO y $DQO_{AGV}$ en el efluente de proceso y porcentaje de DQO eliminada. (f) Nitrógeno amoniacal total (NAT) y pH en el efluente a lo largo del tiempo.	323
<b>Figura 62.</b> Reactores tipo caja llenos de los sustratos sólidos: DGSB (experimentos E1 y E2), BSG (E3) y mezcla de ambos (E4, 20 % DGSB, 80 % BSG).	326
<b>Figura 63.</b> Instalación experimental digestión seca.	328
<b>Figura 64.</b> Residuos digeridos de los sustratos sólidos: DGSB (experimentos E1 y E2), BSG (E3) y mezcla de ambos (E4, 20 % DGSB, 80 % BSG)	329
<b>Figura 65.</b> Producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en $L_N CH_4$ en los experimentos E1 (a), E2 (b), E3 (c) y E4 (d), tanto total como en los reactores de sólidos y tanques de percolados.	330



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Clasificación de algunas bebidas alcohólicas según sus tipos de materias primas y procesos de fabricación.	25
<b>Tabla 2.</b> Temperaturas típicas de gelatinización de almidones de diferentes fuentes vegetales.	35
<b>Tabla 3.</b> Enzimas en semillas, con sus rangos óptimos de temperaturas y pH y sus funciones en los procesos de fabricación de bebidas alcohólicas.	39
<b>Tabla 4.</b> Reacciones metanogénicas más importantes, con su correspondiente cambio en energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y algunas propiedades cinéticas.	62
<b>Tabla 5.</b> Matriz de decisión según los criterios de Feiz y Ammenberg para sustratos objeto de tratamiento por digestión anaerobia.	118
<b>Tabla 6.</b> Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).	127
<b>Tabla 7.</b> Características del inóculo líquido utilizado en el estudio (ST y SV expresados como un porcentaje de la masa total).	130
<b>Tabla 8.</b> Resumen de las condiciones de operación a lo largo de la experimentación UASB: componentes de la alimentación diaria y tasas de carga orgánica. Diariamente 300 mL del efluente líquido fueron mezclados con la mezcla de sustrato en el tanque de alimentación.	151
<b>Tabla 9 (Tabla 1 en el artículo correspondiente).</b> Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).	314
<b>Tabla 10.</b> Producciones específicas en $L_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$ de los diferentes sustratos estudiados.	314
<b>Tabla 11.</b> Características del residuo líquido de destilado (GSW) y del agua residual porcina (SWW).	319
<b>Tabla 12.</b> Características de los residuos y subproductos para digestión sólida analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).	319
<b>Tabla 13.</b> Resumen de las condiciones de operación a lo largo de la experimentación UASB: componentes de la alimentación diaria y tasas de carga orgánica. Diariamente 300 mL del efluente líquido fueron mezclados con la mezcla de sustrato en el tanque de alimentación.	321



## **PRIMERA PARTE: INTRODUCCIÓN**



## **INTRODUCCIÓN (OBJETIVOS DE LA TESIS)**



---

## OBJETIVOS DE LA PRESENTE TESIS

La presente tesis fue concebida como un compendio de artículos por parte del doctorando y de acuerdo con su Tutor y Director de tesis. Dichos artículos, en número de tres, de acuerdo con la normativa de Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental, fueron publicados en publicaciones indexadas con índices de impacto adecuados.

La línea de investigación de la tesis, se corresponde con la gestión y valorización de residuos. En el presente caso, el análisis se centra en residuos de un ramo de la industria agroalimentaria como es la producción de bebidas alcohólicas y el tipo de valorización de los mismos es su aprovechamiento energético. Dicho estudio se puede enfocar de diversas maneras, tanto desde un punto de vista amplio enfocado a un ámbito territorial, como desde el punto de vista de la producción de residuos de un tipo concreto de bebida, o del estudio de la producción de una empresa en particular.

El estudio, necesariamente tiene limitaciones. El ámbito territorial en el que se desarrolla es el de la región de Cantabria, Comunidad Autónoma uniprovincial española, donde se encuentra la Universidad bajo cuya tutela se realiza el doctorado y lugar de residencia del doctorando.

El planteamiento de la tesis consiste en hacer un análisis general encuadrado en un ámbito territorial concreto y definido de los focos de generación de residuos, estimación y caracterización de los residuos generados, y una evaluación de su potencialidad en cuanto a sus posibilidades como materia prima para la generación energética. Principalmente se estudian desde el punto de vista de aplicación de procesos de digestión anaerobia sobre los mismos, dado que dichos sistemas constituyen a la vez sistemas de tratamiento y valorización energética por la producción de biogás asociada. Un estudio de este tipo, necesariamente ha de ser general dada su amplitud. Sin embargo, para una mayor aproximación a la realidad concreta y de aplicación industrial, son necesarios estudios de detalle aplicados a un producto y residuo concreto, de modo que las empresas productoras (en tanto que productores de residuos) y los organismos gestores puedan tener herramientas y posibilidades para aplicar esas piezas concretas a una visión global, de mayor amplitud.

---

Por ello, se hace además un estudio concreto de las posibilidades de tratamiento de los residuos de una línea de producción (en este caso de ginebra destilada) de una determinada empresa y destilería de la región.

La elección de los residuos de la fabricación de ginebras destiladas en concreto, no es una cuestión al azar. Por un lado y tras una amplia revisión de la literatura existente, no se han logrado encontrar datos de investigaciones sobre estos materiales, contrariamente a lo que ocurre con la mayor parte del resto de bebidas alcohólicas y lo que no deja de resultar llamativo dado que se trata de una de las bebidas destiladas de consumo mayor y más habitual de manera general (es decir, no se trata de una bebida de consumo más o menos local, sino que se fabrica y consume en cantidades nada despreciables en múltiples países a lo largo y ancho del mundo). Por otro, por una cuestión de hábitos y modas, la explosión en España desde la década de 2000 del consumo de combinados de tónica con ginebras “premium”, supuso la aparición de nuevas líneas de fabricación del producto, bien en empresas y destilerías ya existentes, bien en otras de nueva creación (Equipo redacción Lo Catamos, 2019). Así, la investigación realizada reflejada en los artículos publicados, viene a llenar un vacío en la literatura disponible. De este modo los datos obtenidos sobre los residuos de fabricación de ginebras, pueden ser utilizados no sólo en el caso particular de la destilería concreta sobre cuyos materiales se realizó el trabajo, sino aplicados a todas las empresas del sector con líneas de producción de productos iguales o similares. Es éste un punto de vista necesario y posiblemente más útil a efectos prácticos, dado que si bien el análisis sobre una línea de producción concreta a nivel de empresa tiene su interés, la asunción de las propiedades de las economías de escala en las empresas individuales del sector pone de manifiesto la cuestión de la dificultad en la viabilidad económica de la adopción de sistemas de tratamiento y valorización con unos tamaños de empresa y volúmenes de producción inferiores a un determinado límite. Mientras que el posible conocimiento de un volumen global de residuos creado por el conjunto de las empresas del sector puede crear oportunidades en cuanto a posibles apariciones de oportunidades conjuntas sobre el total de las materias objeto de estudio.

En cuanto a otros posibles residuos susceptibles de tratamiento y valorización, el hecho de que la fabricación de cervezas y vinos creó ya desde antiguo una preocupación por la contaminación asociada a esos procesos industriales ha propiciado la existencia en la literatura científica de datos y estudios sobre el tratamiento de sus residuos. Teniendo en cuenta además que el volumen de los mismos podía llegar a ser importante dependiendo de la importancia y volumen de producción de las compañías manufactureras, existe una consciencia histórica sobre la importancia de su manejo y gestión.

Uno de los principales problemas con los que la investigación se ha enfrentado parte de la falta de datos existentes sobre generación de residuos asociada a los productos objeto de estudio. Esta inexistencia ha causado que dichos datos tuvieran que ser obtenidos por medios indirectos. Por un lado, una parte de la investigación ha consistido en el análisis de bases de datos y de publicaciones en la red de los cuales se pudiesen extrapolar conclusiones sobre la producción global de bebidas determinadas. Por otro lado se concertaron entrevistas con un número limitado de empresas y centros de producción. Si bien con cierta frecuencia existía una cierta reticencia por parte de los productores a la hora de dar cifras concretas sobre sus propias producciones y posibles ventas, en general se obtuvieron datos interesantes sobre procesos de producción y generación de residuos en relación y proporción con cada unidad de producto final obtenida, y datos sobre la gestión individual como empresa de dichos residuos.

Dentro de la introducción general de la presente tesis, se añaden y tocan temas que vienen a complementar y solidificar el tema general de la tesis. Por un lado, para el conocimiento de los consumos de energía y de la formación de residuos en la fabricación de bebidas alcohólicas, es conveniente un conocimiento de sus procesos de producción. De este modo se pueden identificar las posibles corrientes y flujos de residuos así como obtener unas ideas sobre su posible naturaleza y características, además de identificar los posibles sumideros de energía asociados al consumo energético de los procesos de fabricación. Por otro lado y dado que el sistema principal de tratamiento de residuos y valorización energética estudiado es el de la digestión

anaerobia, se añade un pequeño estudio haciéndose una descripción del proceso sin entrar en profundidades, así como de los sistemas de digestores.

La elección de los sistemas de digestores anaerobios utilizados en la investigación asociada a los artículos publicados sigue unos criterios asociados a las características de los residuos y, en caso de existencia, a experiencia previa. En ese sentido, para los residuos líquidos los reactores UASB se han probado como muy adecuados para el tratamiento de residuos de fabricación de alcohol y existen varias unidades trabajando a escala real con productos de similares características. Las propiedades de los fangos granulares de capacidad de tratamiento de residuos con posible toxicidad o con compuestos inhibitorios hacen a los reactores basados en su utilización los más indicados para líneas de tratamiento similares. En cuanto a los residuos sólidos, cuyas características se ajustan perfectamente al tratamiento anaerobio por medio de digestión seca, los digestores de laboratorio empleados para su tratamiento fueron concebidos y diseñados partiendo de la base de algunas tecnologías ya existentes en aplicaciones comerciales, con modificaciones propias que resultan en mejoras con respecto a las tecnologías existentes.

Se incluye en la introducción unos puntos de vista sobre metodología de análisis multicriterio aplicado a los posibles sustratos objeto de valorización energética por digestión anaerobia e integrado en la estructura territorial.

Los artículos asociados a la presente tesis y que forman el cuerpo principal de la misma, se presentan en el orden que el doctorando estima ser el más lógico según su concepción del trabajo, es decir, presentando en primer lugar la investigación general asociada al ámbito territorial, con la investigación de los diferentes residuos objeto de estudio, sus características y ubicación en el territorio según fuentes de los mismos, y un análisis sobre totales de las posibilidades de su valorización energética por medio de digestión anaerobia con discusión sobre los mismos y su aplicabilidad, para a continuación centrarse en los dos artículos siguientes en los particulares sobre el tratamiento de los dos residuos, líquido y sólido, asociados a la producción de ginebras destiladas. Dicho orden no coincide con la publicación de los mismos, dadas las mayores o menores dificultades encontradas para la investigación y la ordenación de

---

los trabajos asociados, así como a pormenores de las distintas publicaciones y editoriales. Dichos artículos presentados en el citado orden considerado por el doctorando como más efectivo y visual del trabajo, son (títulos traducidos al español):

**Potencial de generación de biogás de los residuos y subproductos de las industrias de fabricación de bebidas alcohólicas en la región de Cantabria (España).** Publicado en 2020 en la publicación Applied Sciences (Basel), con indicadores de calidad e impacto: IF= 2.679 (2020); ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY Q2; PHYSICS, APPLIED Q2; MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY Q3; CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY Q3. En dicho artículo se hace una evaluación general de la producción de bebidas alcohólicas en Cantabria, repasando la historia de dicha producción hasta llegar a la situación actual del momento en el que se hizo el estudio, es decir, el contexto regional previo a la pandemia COVID-19. Con el análisis de la situación, se identifican las diferentes fuentes de residuos y los mismos, de los cuales se selecciona un número limitado de los mismos atendiendo a distintos criterios (de importancia cuantitativa en el monto total, o bien de importancia cualitativa potencial como generadores de biometano, o finalmente, como posibles fuentes nuevas necesarias de caracterizar e identificar). Se caracterizan dichos residuos y su potencial como generadores de metano para, posteriormente y con un número limitado por condiciones de practicidad, evaluar las posibilidades energéticas de la aplicación de tratamientos de digestión anaerobia para los mismos, así como las posibilidades de creación de redes con núcleos de digestores tanto para el tratamiento de dichos residuos como en codigestión con otros posibles residuos del sector industrial agrario y agroalimentario producidos en la región.

**Producción de biogás a partir del residuo líquido de la producción de ginebra destilada: optimización del rendimiento de reactores UASB con carga orgánica creciente en codigestión con aguas residuales de ganadería porcina.** Publicado en 2019 en la publicación Bioresource Technology, con indicadores de calidad e impacto IF=5,807 (2017) ENGINEERING, ENVIRONMENTAL D1 WASTE MANAGEMENT AND DISPOSAL D1 RENEWABLE ENERGY, SUSTAINABILITY AND THE ENVIRONMENT D1. En este trabajo se evalúa la factibilidad del tratamiento del residuo líquido de la destilación de ginebras por medio de una técnica probada como puede ser la digestión en reactores UASB. Se caracteriza el residuo y, habiéndose identificado las carencias y

---

posibles problemáticas para su tratamiento, se realizan pruebas en codigestión con un cosustrato (la fracción líquida de los purines de ganadería porcina) mediante el cual se pueden desarrollar efectos sinérgicos por la aportación de cualidades necesarias para el proceso. Dicho proceso se evalúa para tasas de carga orgánica cada vez más elevadas hasta llegar al fallo, obteniéndose los límites del mismo.

**Valorización energética de residuos sólidos procedentes de la industria de producción de bebidas alcohólicas: botánicos gastados en producción de ginebra destilada y bagazos de cerveza.** Publicado en 2021 en la publicación Applied Sciences (Basel), con indicadores de calidad e impacto: IF= 2.679 (2020); ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY Q2; PHYSICS, APPLIED Q2; MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY Q3; CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY Q3. En este trabajo el doctorando se enfrenta al análisis en digestión anaerobia sólida de un residuo como es el sólido procedente de destilación de ginebras, con características de toxicidad y/o inhibición de la biomasa metanogénica en procesos de digestión anaerobia, al tiempo que se evalúa otro sustrato (bagazos de cerveza) adecuado para el mismo proceso y también proveniente de la industria de fabricación de bebidas alcohólicas, tanto como monosustrato como en codigestión con el anterior. Se exploran las posibilidades de la utilización de otro tipo de sistemas más complejos así como otras posibilidades de valorización energética para ambos sustratos.

Los presentes trabajos e investigaciones se han hecho de acuerdo al marco legal vigente en el momento de las investigaciones, que ha podido variar a lo largo del tiempo hasta la redacción de la presente tesis. Así, el Reglamento (CE) 110/2008 del parlamento Europeo y del Consejo de 15 de enero de 2008 y bajo cuyas definiciones fueron redactados varios artículos de los que componen esta tesis, fue derogado y sustituido por el Reglamento (UE) 2019/787 del parlamento Europeo y del Consejo de 17 de abril de 2019. Asimismo, han existido modificaciones en, por ejemplo, las regulaciones relativas a la Indicación Geográfica Protegida “Vino de la Tierra Costa de Cantabria” han ido sufriendo modificaciones, con la Orden DES/51/2010 de 9 de agosto que modificó la Orden GAN 18/2005 de 17 de marzo por la que se establecen las normas de utilización de la mención Vino de la Tierra Costa de Cantabria para los vinos originarios de dicha zona vitícola. Lo mismo ocurrió con la Orden DES/57/2009 de

10 de junio por la que se modificaba la Orden GAN 19/2005 de 17 de marzo en lo referente a la mención Vino de la Tierra de Liébana. No obstante lo anterior, dichas modificaciones legales no han afectado especialmente a las cuestiones tratadas.

Los estudios fueron realizados en un tiempo y momento socioeconómico concreto, con lo cual han podido existir variaciones desde el momento en el que fueron realizados, hasta el momento en que los artículos fueron publicados, hasta la realización y presentación de la presente tesis. Así, el estudio geográfico y socioeconómico de la producción de bebidas alcohólicas en Cantabria, se produce en un contexto concreto en el cual, posiblemente por las necesidades socioeconómicas creadas a partir de la crisis económica de 2008, hubo una explosión en la creación de iniciativas de negocio que no necesariamente se mantuvieron o llegaron a buen puerto. Y la posterior crisis social y económica iniciada y provocada por la COVID 19 y en progresión por los acontecimientos actuales, ha causado una evidente variación de las circunstancias. Así, un buen número de pequeñas empresas productoras de cervezas artesanales de la región ha tenido que cerrar. Unas pocas sin embargo han tenido una ampliación de instalaciones y producción. Por otro lado, han existido variaciones en la superficie plantada de viñedos en la región. Todo ello es esperable en un sector dinámico en un escenario tan cambiante como el de la economía. Empresas existentes han sacado nuevos productos al mercado y, por ello, es de esperar que sus circunstancias hayan variado, tanto de producción global como de residuos

No obstante lo anterior, puede esta tesis considerarse como un apunte de líneas maestras que pueda ayudar al enfoque de trabajos de naturalezas similares sobre diferentes ámbitos geográficos y diferentes líneas de producción. En un contexto global en el que más que nunca los principios de economía circular se muestran necesarios y la gestión de la energía un tema de crucial importancia, trabajos como el presente pueden constituir algunas pequeñas piezas teóricas que, de ser implementadas, pueden contribuir a soluciones prácticas de alcance más concreto y efectivo.



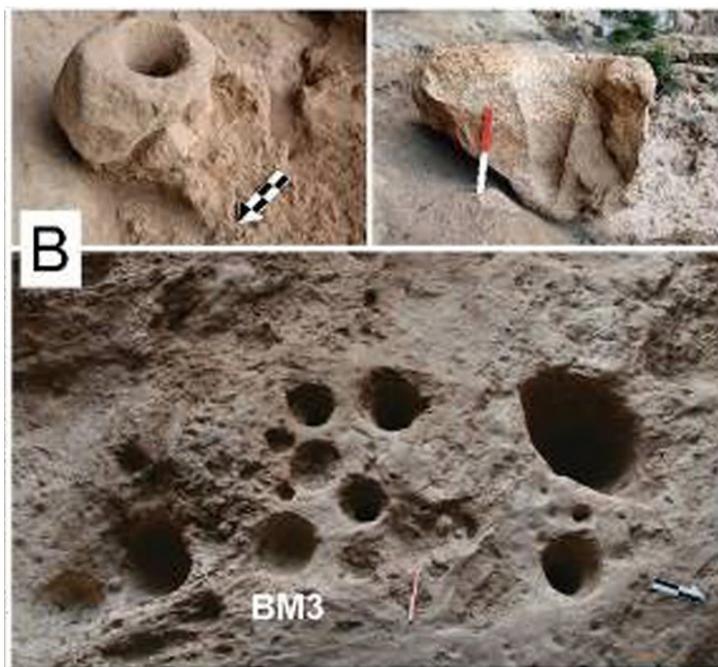
**GENERALIDADES**



## GENERALIDADES

**Una breve historia del consumo y fabricación de bebidas alcohólicas**

El consumo de alcohol (etanol) es una constante en la historia reciente del ser humano. Algunas teorías recientes (Dudley y Maro, 2021) incluso, asocian el consumo etílico con factores previos a la aparición de nuestra especie haciéndolo connatural a la misma. De todos modos y, salvo en los casos de una estricta prohibición socio-cultural a su consumo (como ocurre en el Islam, por ejemplo; Corán, 2:219, 4:43, 5:90) o de la extrema dificultad para la obtención de sus ingredientes o de realizar los procesos de fermentación (culturas inuit, p. ej.), unos u otros tipos de bebidas alcohólicas aparecen en las diversas sociedades y en los diversos lugares poblados por la humanidad a lo largo y ancho de la faz de la tierra.



**Figura 1.** Morteros natufienses de piedra para molturado y fermentación de cereales excavados en roca en el monte Carmelo, en Israel (Liu et al., 2018).

La primera referencia arqueológica que muestra un consumo ceremonial de un producto fermentado de tipo alcohólico se remonta a la cultura natufiense, del epipaleolítico final y el mesolítico, con un producto de consistencia similar a un engrudo hallado en la cueva Raqefet en el monte Carmelo, en el actual Israel, aproximadamente hace 13000 años (De Witte, 2018). Existen evidencias de la

---

fabricación de productos similares a la cerveza en China que se remontan al holoceno temprano, sobre 7000 A.C. (Wang et al., 2021). En esa época se elaboraba una bebida fermentada a base de arroz (*Oryza sativa* L.), miel y bayas de espino albar (*Crataegus monogyna* Jacq.) llamada kui (McGovern et al., 2004). Sin embargo, la primera evidencia de producción de cerveza antigua a base de cebada aparece en restos neolíticos en Godin Tepe, un asentamiento en los montes Zagros en el actual Irán, y puede ser datada sobre el 3400-3000 A.C. Sobre la misma época y en la misma zona, en el asentamiento de Hajji Firuz Tepe aparecen evidencias de la fabricación de vino (Gately, 2009).

Según las tesis de varios académicos, fue el consumo de alcohol en forma de cervezas o vinos primitivos (y no el de pan, que aparecería posteriormente), bien por razones de seguridad alimentaria al tratarse de bebidas relativamente más seguras que las aguas relativamente contaminadas que se podían encontrar junto a los asentamientos humanos (Katz y Voigt, 1986), bien por motivos de celebraciones o actos solemnes (Hayden et al., 2013), el factor que desencadenó la transición de las sociedades nómadas de cazadores-recolectores o de pastores trashumantes a las sociedades agrícolas establecidas en asentamientos permanentes y con un reconocimiento del valor de productos no perecederos en el corto plazo (en contraste con frutas, hortalizas o carne) y posiblemente intercambiables como reflejan los descubrimientos arqueológicos reflejando la fabricación de cerveza de cebada en Mijiaya (China), revelando la adopción del cultivo de cebada en las llanuras de China Central sobre el 3000 A.C. (Wang et al., 2016). En definitiva, el consumo de bebidas alcohólicas habría creado el germen de las sociedades modernas. Si bien estas teorías pueden ser cuestionables, el empleo de fermentados alcohólicos primitivos como el cauim o chicha de yuca como bebida ceremonial así como alimento infantil en sociedades indígenas de cultura precolombina mesoamericanas y amazónicas (Almeida et al. 2007), parecen dar soporte a dichas teorías.

La cerveza fue, desde un principio, un producto de la máxima importancia para las primeras sociedades agrícolas del Creciente Fértil. Entre los primeros testimonios históricos de escritura se hallan recetas de cerveza en tablillas sumerias de arcilla. La cerveza, asimismo, era objeto de comercio en Ur de Mesopotamia sobre el 2050 A.C., y

---

en el babilonio Código de Hammurabi quedaban inmortalizadas leyes y disposiciones para los taberneros. En el antiguo Egipto, la importancia de la cerveza queda atestiguada por la atribución a ésta de nada menos que una diosa, Tenerit.

En aquellas zonas donde las condiciones climáticas permitían el cultivo de uvas, el vino se convirtió en otra figura de importancia en el mundo antiguo. Aparece en la Biblia desde los primeros capítulos del Génesis (Noé, Gen. 9:20-22) hasta el Nuevo Testamento cristiano. Deificado desde el griego Dionisos hasta el Baco romano, el vino fue cantado y celebrado por los poetas, ocupando un prominente lugar en ritos ceremoniales y sacrificiales, y fue un importante objeto de comercio en el mundo clásico. Como objeto reverencial, su consumo era visto con deferencia, y la locura de la ebriedad transitoria era considerada como un trance que había de ser realizado con un cierto grado de respeto (y de ahí el término peyorativo griego de “beber como un escita”, que encontramos entre otros en Heródoto, para aquellos que se entregaban a la bebida sin control). En aquellas latitudes en las que, debido a las condiciones climáticas, no se podía hacer vino y la producción de cerveza podía ser escasa, los dioses nórdicos celebraban sus banquetes festejando con hidromiel.

Los procesos de destilación fueron inicialmente desarrollados en Babilonia para la fabricación de perfumes sobre el 1200 A.C. (Levey, 1959), y eran conocidos y utilizados por alquimistas en Alejandría, en el Egipto romano, en el primer siglo de nuestra era (Forbes, 1970). Su uso para la producción de bebidas alcohólicas aparece en los primeros siglos de nuestra era en la India (Habib, 2011) según parecen indicar restos arqueológicos. Sin embargo, la destilación de alcohol no se puede confirmar hasta los escritos del siglo noveno del químico árabe Al-Kindi en el actual Irak (al-Hassan, 2009). De allí, pasó al continente europeo entrando por Italia, donde la destilación de bebidas alcohólicas queda reflejada en escritos de la Escuela de Salerno (Forbes, 1970). De esa misma época datan los testimonios escritos de producción de bebidas alcohólicas destiladas en China, cuyo consumo parece haber sido común durante la dinastía Yuan en los siglos 13 y 14 (Haw, 2006). Aparentemente existió una aparición independiente del descubrimiento de la destilación de bebidas alcohólicas en la Mesoamérica pre hispana para la destilación de jugo de agave fermentado (UNAM, 2018). La primera mención del “agua quemada” (brandy) aparece en Alemania en 1437, mientras que el

licor fabricado a base de granos fermentados, *acqua vitae*, aparece mencionada en lengua vernácula en Irlanda en 1402 (*uisce beata*) y en Escocia en 1494 (*uisge beata*).

La “Ley de Pureza” bávara de 1516, estableciendo los ingredientes para la fabricación de la cerveza (Unger, 2007), fue adoptada y extendida por todo el Sacro Imperio Romano Germánico y por el Imperio Español bajo el mando de Carlos V, y es la más antigua norma alimentaria que aún está en uso. Contemporáneamente y con el uso del vino en los ritos religiosos de la Iglesia Católica, su uso y producción se expandieron por todo el globo. Por otro lado y en el contexto del intercambio entre nuevo y viejo mundo de diferentes tipos de plantas y producciones agrícolas, nuevos cultivos productores de sustancias feculentas, como el maíz y la patata fueron asimilados en Europa, incrementándose la capacidad de producción de algunas bebidas destiladas, como el vodka o el whisky. Conversamente la caña de azúcar cruzó el Atlántico en sentido opuesto, dando lugar a las bebidas de la familia de los rones caribeños y la cachaça brasileña.

Hoy en día (excluyendo los países islámicos donde el consumo de alcohol está prohibido por razones religiosas sí como por leyes civiles), el consumo de bebidas alcohólicas es uno de los hábitos más comunes de la humanidad en todo el mundo.

### **Algunas cifras.**

En julio de 2021, la población mundial mayor de 15 años ascendía a más de 5.815,6 millones de personas (CIA World Factbook, 2021). Para esa franja de edad, el consumo anual per cápita de etanol puro ascendía a 6,183 litros en 2018 (estimación del World Bank Data, 2019). El resultado final indica que alrededor de 36.000 millones de litros de etanol serían consumidos anualmente en todo el mundo.

Como es de esperar dadas estas cifras, la industria de producción de bebidas alcohólicas puede considerarse como una de las más importantes a nivel mundial, no ya dentro del campo de la industria agroalimentaria, sino en términos absolutos. Su importancia económica es innegable, no sólo desde el punto de vista del valor de su propia producción, sino como motor impulsor para otros sectores, sobre todo de producción agrícola. En 2015 la producción mundial de vino ascendía a 30,8 millones

---

de toneladas, mientras que la de cerveza (fabricada principalmente a base de cebada) llegaba a las 230,1 millones de toneladas (FAOstat, 2019). Sólo en la Unión Europea, la producción de vinos de calidad (bajo sellos indicativos o denominaciones de origen) fue de 6.767 millones de litros en 2009, mientras que las ventas de otras bebidas ascendían a 40.128 millones de litros de cerveza y a los equivalentes a 640 y 303 millones de litros de etanol puro para whisky y vodka respectivamente (Eurostat, 2019).

Asimismo y dadas las magnitudes manejadas, también es de esperar que la industria que nos ocupa sea una muy importante fuente de desechos y subproductos. En la elaboración del vino, por ejemplo, para cada tonelada de uvas procesada se ha estimado una producción de unos 5.000 litros de efluentes y aguas residuales. Al mismo tiempo, se estima una producción de una tonelada de hollejos por cada 9 a 13 toneladas de uva procesada (EPA USA, 2019). En cerveceras, se ha estimado que por cada litro de cerveza producida la producción de aguas residuales está en una horquilla de entre 4 y 11 litros, que se distribuye entre un tercio de aguas de limpieza y dos tercios de agua de proceso (Fillaudeau, 2006). Los residuos sólidos (BSG's, de Brewers' Spent Grains o grano de cerveza gastado) equivalen al 31 % en peso del total de la malta procesada y resultan el 85 % de los subproductos totales de la industria, resultando un 30-60 % de la DQO emitida. La cantidad total de residuos sólidos en la producción de cerveza alcanza los 3,4 millones de toneladas, sólo en la Unión Europea (Nigam, 2017). En cuanto a las bebidas destiladas, la producción de residuos varía según la materia prima utilizada. En la producción de bioetanol a base de caña de azúcar (uno de los posibles productos de opción para la producción de alcohol etílico de origen agrícola, base de una serie de bebidas estandarizadas y, de por sí, la base para la producción de ron), el volumen de efluentes líquidos creados en la producción de cada litro de etanol puro es de entre 8 y 15 litros (Mohana, 2009). Para licores destilados con base en granos, cada tonelada de maíz procesada rinde unos 378 litros de etanol y 479 kilogramos de WDG's (Wet Distillers' Grains, grano gastado para la destilación en peso húmedo) o bien 309 kilogramos de DDGS (Dried Distillers' Grains with Solubles, grano gastado para la destilación en peso seco con sus solubles) (U.S. Grains Council, 2019).



# **LA FABRICACIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS**



## LA FABRICACIÓN DE BEBIDAS ALCOHOLICAS

**Alcohol y bebidas alcohólicas**

En el mundo, a lo largo de la historia y según las culturas, aparece una enorme variedad de bebidas para consumo humano con un mayor o menor contenido de etanol, siendo la aparición de este último no intencional o bien buscada específicamente. Las diferentes materias primas disponibles según la geografía y cultura y las diferentes tecnologías aparecidas en unos u otros lugares acabaron dando lugar a técnicas diferentes para la consecución de los diferentes procesos que tienen lugar para la fabricación de las diferentes bebidas. Así, para un mismo subproceso dentro del proceso general, aparecen diferentes soluciones. Por poner un ejemplo, para el proceso de sacarificación de almidones (hidrólisis) en bebidas cuyas materias primas son de tipo feculento (cuyo objeto es la obtención de azúcares susceptibles de someterse a fermentación alcohólica), que es un proceso enzimático producido por enzimas diastásicas, mientras que en culturas indígenas amazónicas (Almeida, 2007) se ha utilizado las propias enzimas presentes en la saliva humana en procesos de masticado e insalivado de la materia prima (caso de la bebida cauim, a base de yuca) en Japón dichas enzimas son proporcionadas por mohos inoculados como *Aspergillus Oryzae* (en la fabricación de sake a base de arroz; Kitamoto, 2002) y en las culturas cerveceras, aparecen en los propios granos de cereal durante su germinado (obteniéndose de este modo las maltas). Esto nos da una idea de la inmensa variedad de posibilidades existentes y de la dificultad de una clasificación y sistematización de bebidas alcohólicas.

No obstante lo anterior, y de una manera algo superficial, las bebidas alcohólicas pueden ser clasificadas teniendo en cuenta sus procesos de producción, en una primera aproximación, entre bebidas simplemente fermentadas diferenciándolas de bebidas destiladas. En las primeras, el contenido alcohólico de las mismas viene fijado por cuestiones asociadas a los procesos biológicos de producción, principalmente la tolerancia de las levaduras al etanol por ellas mismas producido en la fermentación etílica. En las últimas, los procesos de destilación contribuyen a un incremento en su contenido en etanol por volumen del producto final (así como a la eliminación de

compuestos indeseables por su efecto final en las características organolépticas -sabor y aromas- de la bebida en cuestión). La existencia de bebidas con características mixtas (como los vinos fortificados, es decir, productos como el Oporto donde la fermentación alcohólica de mostos de uva es frenada en un determinado punto por el añadido de un destilado alcohólico de vinos u orujos; con el efecto inmediato de una elevación del grado alcohólico del vino en producción hasta la superación del punto de inactivación de las levaduras; Reader y Domínguez, 2003) viene a complicar las posibles clasificaciones de bebidas en una u otra categoría.

Otro punto de vista bajo el cual se puede establecer una clasificación, es el del tipo de materias primas diferenciando entre aquellas en las cuales existe naturalmente un contenido de azúcares (como ocurre en la miel, en frutas variadas o en los jugos de la caña de azúcar) o bien aquellas de naturaleza feculenta. Dado que los azúcares son el producto fundamental en el proceso de fermentación alcohólica, en éstas últimas van a existir una serie de procesos asociados a la descomposición de carbohidratos complejos como los almidones en azúcares simples. Esta clasificación puede resultar complementaria a la anterior, de modo que unas u otras bebidas pueden llegar a ser determinadas de una manera clara utilizando ambos criterios. Así, una cerveza sería una bebida producida simplemente por fermentación de una materia prima feculenta, como puede ser un grano de cereal, mientras que si esa cerveza sufriese una posterior destilación y alcanzase unas determinadas características, sería un vodka. Aún así, la existencia de bebidas destiladas aromatizadas que parten de un destilado de etanol de origen no necesariamente definido y que adquieren sus características por infusión o destilación conjunta con aromatizantes (como es el caso de las ginebras) también contribuye a dificultar la clasificación (Aylott, 2003).

Atendiendo a estas posibilidades, podemos hacer un somero listado con algunas de las bebidas alcohólicas más consumidas en el mundo someramente clasificadas.

**Tabla 1.** Clasificación de algunas bebidas alcohólicas según sus tipos de materias primas y procesos de fabricación.

	<b>Procesos de producción</b>	
	Fermentados	Destilados
<b>Materias primas:</b>		
Azucaradas		
Caña de azúcar	Guarapo	Ron Cachaça
Miel	Hidromiel	
Leche	Kumis	
Remolacha		Tuzemák
<i>Agave sp.</i>	Pulque	Mescal Tequila
Frutas:		
Manzana	Sidra	Calvados
Pera	Perada	Poire, Williams
Uva	Vino	Brandy, Cognac Aguardientes
Otras frutas		Kirsch Schnaps Palinka
Feculentas		
Patata		Vodka
Cereales:		
Arroz	Sake	Shochu, Soju
Sorgo		Baijiu
Trigo	Cerveza	Vodka
Centeno	Cerveza	Vodka Rye
Cebada	Cerveza	Vodka Whisky
Maíz	Chicha, Pozol	Vodka Whiskys blended Whiskys americanos

Otros: bebidas aromatizadas que parten de alcoholes etílicos aromatizados o infusionados, redestilados o no. Ginebras, anises, etc.

Por otro lado se ha de tener en cuenta que, en la denominación y clasificación de las bebidas alcohólicas, diferentes aspectos legales pueden entrar en juego. Y dichos aspectos legales pueden variar según país o administración para una mayor complicación de las cosas. Así, mientras que en los países de la UE el Reglamento (UE)

2019/787 del Parlamento Europeo y del Consejo de 17 de abril de 2019 hace una definición bastante completa y con unos límites estrictos para la definición, designación presentación y etiquetado de las bebidas espirituosas (regulando obviamente su denominación como tal) incluyendo disposiciones legales relativas, en algunos casos, a la fabricación de las mismas y sus procesos asociados, en otros países dichas regulaciones no tienen por qué ser equivalentes. Por ejemplo, según el Anexo I “categorías de bebidas espirituosas” de dicho Reglamento en su punto 2 dedicado al whisky o whiskey y en el que quedan marcadas una serie de directrices en cuanto a materias primas y procesos de producción, queda señalado que la producción de esta bebida ha de ser por “destilación de caldos de cereales malteados, en presencia o no de granos enteros de cereales no malteados”. Y sin embargo, en la India pueden ser etiquetadas como whisky bebidas con un mayor o menor porcentaje de alcoholes destilados procedentes de melazas de caña de azúcar (hasta el 100 %), inadmisibles en la UE para su etiquetado bajo dicha denominación. En cualquier caso, bajo denominaciones regladas y con un corpus legal asociado, pueden incluirse disposiciones relativas específicamente a condiciones y maneras de elaboración de modo que los procesos queden supeditados a condiciones legales.

El proceso de fabricación de bebidas se compone de una serie de subprocesos, que son dependientes de varios factores. Los principales son las materias primas utilizadas, que requieren de unos u otros tratamientos según su naturaleza para la obtención de alcohol a partir de las mismas, y los posibles condicionantes legales y/o sanitarios relativos a su fabricación. Una parte de estos subprocesos requieren de energía, principalmente en forma calorífica. Es por ello que la fabricación de bebidas alcohólicas es una industria netamente consumidora de energía, lo cual tiene una importante repercusión tanto medioambiental como económica en los resultados finales de la empresa. Todo ello ha resultado en una concienciación de los productores sobre un ajuste en sus procesos de producción, intentando reducir costes asociados tanto a tratamiento de residuos como a su propio consumo y factura energética, asociado con los valores añadidos de imagen de marca relativos a cuestiones medioambientales y de economía circular.

En las siguientes líneas se comentarán algunos de los procesos más habituales en la fabricación de bebidas alcohólicas, haciendo hincapié en aquellos que requieran de un consumo energético. Es imposible a nivel general la cuantificación de dicho consumo, dado que va a depender tanto a nivel global del total de la producción, como específicamente del tipo y realización del proceso así como del equipamiento específico asociado al mismo y de su eficiencia.

### **Procesos asociados a la producción de bebidas alcohólicas**

#### ***Malteado***

Es un proceso básico para la obtención de alcoholes a partir de cereales o de otros productos feculentos. En síntesis consiste en la germinación parcial de los granos de un cereal y, casi siempre, de la interrupción de la misma, de modo que el producto obtenido es un grano en los estadios iniciales de la germinación que es lo que se denomina malta. La malta es un ingrediente básico en la fabricación de la mayoría de las bebidas fabricadas a base de cereales o patata (cerveza, whisky, vodka, etc.) y para la obtención de alcohol etílico de origen agrícola a partir de cereales u otros productos feculentos. Las maltas son productos con una amplia variedad de aplicaciones (además de la fabricación de alcoholes) de modo que existe un gran número de instalaciones dedicadas a la fabricación de las mismas. Por ello, a menudo las instalaciones de fabricación de bebidas alcohólicas (principalmente las industrias cerveceras) recurren a la adquisición de maltas ya fabricadas en industrias malteras. Sin embargo, existen múltiples destilerías que fabrican sus propias maltas, a menudo porque buscan unas cualidades particulares en las mismas que proporcionen a los productos fabricados con ellas unas determinadas características organolépticas o bien por la búsqueda de un producto que se adecúe a unos determinados procesos.

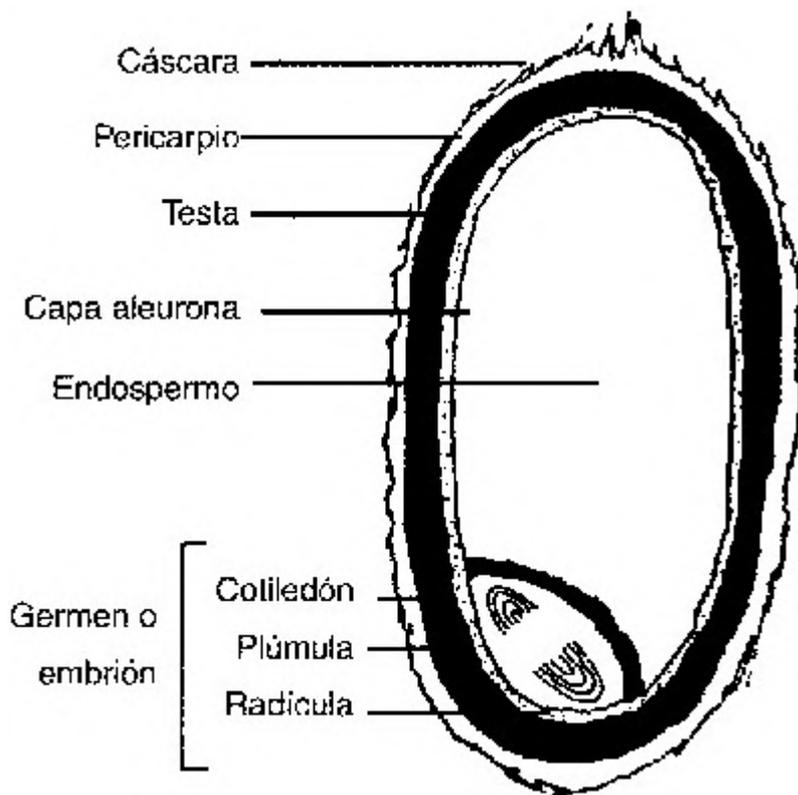
El malteado es un proceso que requiere de energía calorífica (salvo en ciertos casos bastante excepcionales).

El grano de cereal se compone básicamente de (Paterson et al. 2003):

- Una serie de capas externas (cáscara, compuesta principalmente de celulosa; pericarpio y testa, con escasos nutrientes; y la capa aleurona, rica en proteínas,

vitaminas y minerales) cuya función principal es proteger la semilla de agentes externos, así como tener una serie de funciones en el proceso de germinación.

- El embrión o germen, rico en nutrientes (especialmente proteínas y enzimas), donde se encuentran las partes embrionarias de la futura planta (plúmula y radícula, unidas al grano por el cotiledón).
- El endospermo. Es la principal reserva alimenticia del grano. Su tamaño es más de la mitad del mismo y se compone de una serie de gránulos de almidón.



**Figura 2.** Corte transversal de un grano de trigo con sus diferentes partes (de Latham para FAO 2002).

En el proceso de germinación, al hidratarse la semilla, las estructuras de la plántula en el embrión comienzan a activarse y desarrollarse, produciéndose el brote de la planta embrionaria. Sin embargo, estas estructuras requieren de un desarrollo inicial para empezar a ser funcionales. En el intervalo de tiempo del proceso hasta que se alcanza esta funcionalidad, la plántula se desarrolla alimentándose de las reservas

almacenadas en el endospermo. Sin embargo, el almidón es un polímero complejo, que no sirve para alimentar a las células de la planta. Para ello, se activan una serie de procesos en la semilla en los cuales las enzimas presentes en el embrión y la capa aleurona, en presencia de agua, se activan y comienzan a descomponer el almidón en azúcares simples, estos sí asimilables por las estructuras celulares de la plántula.

El proceso del malteado (Kunze, 2019) consiste en la germinación de las semillas de modo que se libere y active su carga enzimática. La clave del proceso está en la búsqueda de un estado de equilibrio en el cual, la carga enzimática activa sea suficiente (o en exceso) como para poder transformar en azúcares simples todo el contenido en almidón del endospermo de la semilla (o incluso una mayor cantidad que el presente), pero sin que el grado de desarrollo de la plántula llegue a consumir una cantidad excesiva de las reservas de almidón (que es, básicamente, la materia prima de la cual se va a obtener el etanol). Por ello, al llegar a un determinado grado de desarrollo de la plántula (generalmente se suele seguir la regla de que el tallo alcance unas tres a cinco veces la longitud de la semilla) se procede a un secado rápido de las mismas por aplicación de calor y aire. Dicho secado se ha de producir en unas condiciones determinadas: si lo que interesa es el mantenimiento de la actividad de las enzimas presentes, no se ha de superar la temperatura de inactivación de las mismas (de 65 a 70 °C para  $\beta$ -amilasa y dextrinasa límite, con límites inferiores sobre los 45 °C para  $\alpha$ -glucosidasa y superiores de 78 a 80 °C para  $\alpha$ -amilasa). Una malta de estas características se denomina malta diastásica o “malta cristal” y su carga enzimática es más que suficiente para la sacarificación de los almidones presentes en la semilla, e incluso para la sacarificación de almidones en exceso aportados de unas u otras maneras (por ejemplo, almidones de patata añadidos en caso de producción de vodkas o granos o harinas sin germinar).



**Figura 3.** Maltas en verde de centeno (arriba) y tritórdeum (abajo). Fotografías del autor.

En determinados casos, no obstante lo anterior, el objetivo buscado en el malteado no tiene por qué reducirse a la obtención de una malta con el mayor poder diastásico posible, sino que lo que se puede buscar son determinadas características organolépticas (principalmente de aromas y sabores, aunque también de apariencia visual) en los productos y bebidas obtenidos de las mismas. En dichos casos,

generalmente los secados se hacen a mayores temperaturas en hornos o dispositivos especiales de modo que los granos experimenten reacciones de Maillard (glucosilación o glicación no enzimática de proteínas), es decir, combinaciones de los aminoácidos presentes en las semillas con los azúcares formados parcialmente en los procesos de germinado; obteniéndose un tostado de las maltas (Eriksson, 1994). Dicho grado de tostado y de oscurecimiento puede ser variable dependiendo del objetivo del contenido final de melanoidinas en la malta deseado (siendo máximo en las cervezas negras). Dado que el contenido en enzimas activas de estas maltas tostadas suele ser muy reducido, es necesario mezclarlas en una mayor o menor proporción con maltas diastásicas para la total sacarificación de los almidones presentes en éstas.

Los granos objeto de malteado suelen ser de cebada o de trigo. El trigo, por la elevada proporción proteica en su grano, suele ser utilizado para la obtención de maltas diastásicas que pueden ser usadas en combinación con otros granos (principalmente maíz en whiskys de tipo blended), mientras que la cebada, por su adecuada proporción entre almidones y proteínas (una cebada de calidad maltera estándar puede tener un 80 % en peso de almidón en su grano, con suficiente poder diastásico para su sacarificación), es utilizada en diversas formas para la fabricación de whiskys y cervezas. El centeno, si bien también puede ser malteado, suele ser utilizado muy minoritariamente debido a la abundancia de  $\beta$ -glucanos en el mismo, lo cual confiere a los mashes realizados con estas maltas propiedades reológicas indeseables.

En general, los fabricantes de cervezas y otras bebidas alcohólicas no suelen obtener sus propias maltas, acudiendo a maltas comerciales fabricadas en factorías dedicadas a dicha producción. Dichas maltas tienen una serie de características aseguradas (poder diastásico, contenido el almidón, grado de tostado, etc.) que hacen predecibles las características finales de los productos obtenidos con ellas como materia prima. Una excepción suelen ser las destilerías de whisky de malta, escocesas e irlandesas, las cuales suelen estar dotadas de parques de germinación y secaderos especiales (kilns). Por medio del "kilning" las maltas obtenidas pueden obtener características particulares y deseadas en el proceso de producción (por ejemplo, aromas a humo de turba o de otros combustibles utilizados para el secado) y que son transmitidas a los productos. En ciertos casos, para la fabricación de algunos whiskys se utilizan "maltas

verdes”, es decir, granos germinados que no han sufrido procesos de secado. Sin embargo, los procesos de trabajo con estas maltas verdes suelen ser complejos (la presencia de humedad abundante con los azúcares en formación puede dar lugar al enmohecimiento de las maltas; la presencia de radículas y acrospiros puede dar lugar a compuestos no deseados, como metanol, en el proceso de mashing y fermentación).

Las maltas suelen tener un contenido en humedad inferior al 10 % en peso (el secado puede reducir el contenido en agua en las semillas hasta límites inferiores al 6 %, aunque dependiendo de las condiciones de almacenamiento la malta seca puede absorber agua de la humedad ambiental hasta el citado 10 %). Tras el secado, se procede a un centrifugado y despalillado en tambor y con tamices, de modo que se elimine en la mayor medida posible los restos de las plántulas en formación, esto es, radículas y acrospiros. El resultado final tiene aspecto de grano limpio que puede ser embalado y almacenado a voluntad hasta su uso.

### ***Gelificación (gelatinización) de almidones***

Es un proceso básico en la producción de alcoholes a partir de materias feculentas, como pueden ser cereales.

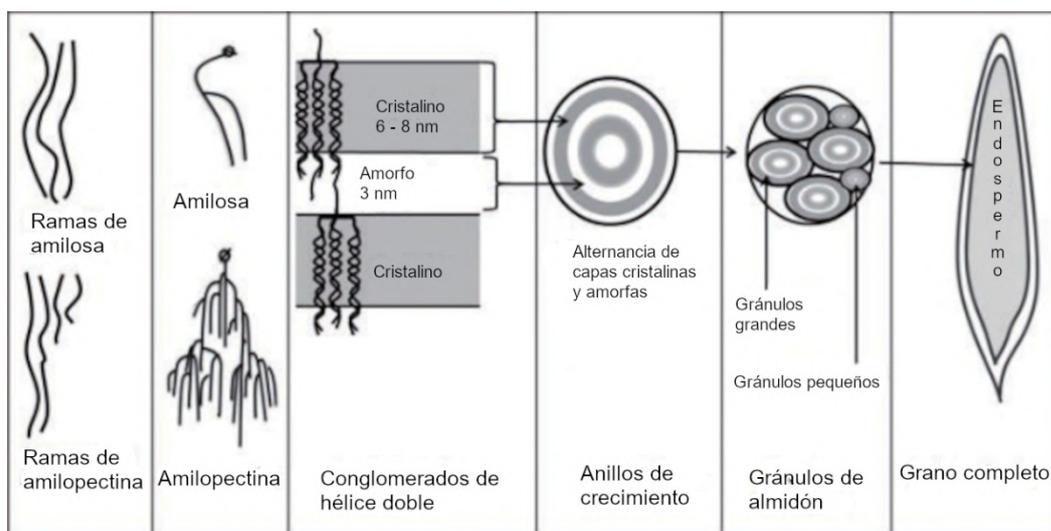
Dependiendo del tipo de producto utilizado, puede ocurrir naturalmente a temperaturas similares a las de sacarificación (caso de centeno, trigo, cebada etc.; véase siguiente apartado) o bien requerir de temperaturas más altas, por encima de los límites de inactivación enzimáticos (caso de arroz y, principalmente, maíz).

El almidón es un homopolímero de unidades de D-glucopiranosas unidas primariamente por enlaces lineales  $\alpha$ -(1-4). En los polímeros del almidón puede considerarse como unidad que se repite el disacárido maltosa. La importancia de esta cuestión es que, en virtud de la naturaleza repetitiva de su estructura, los almidones son homopolímeros que pueden formar regiones cristalinas por medio de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre cadenas de  $\alpha$ -glucanos. Sin embargo, estos polímeros pueden asimismo existir en forma de componentes solubles, dependiendo de su estructura y peso molecular, y dicha forma soluble será la dominante tras los procesos de la gelatinización.

Aunque el almidón originalmente era considerado como un único polisacárido de estructura compleja, Meyer et al. (1948) demostraron que está compuesto de dos fracciones con diferentes propiedades. Dichas fracciones son la amilosa y la amilopectina.

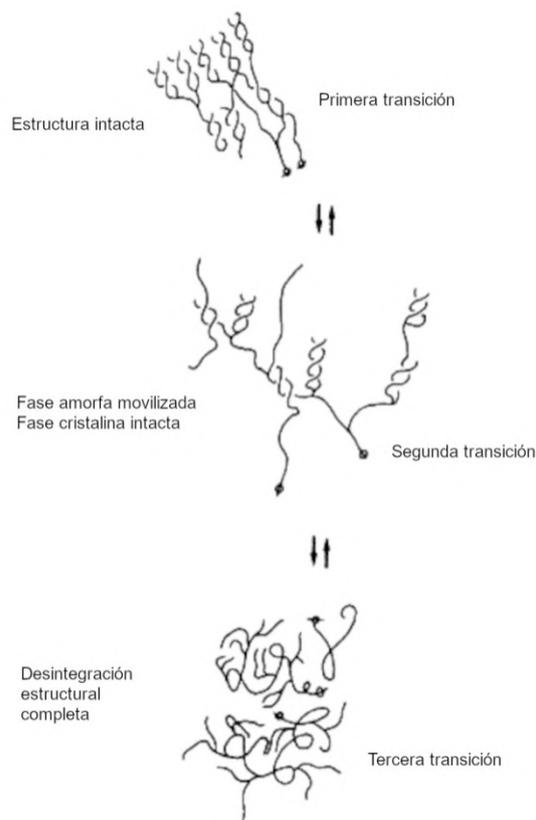
La amilosa viene a constituir entre el 15 y el 25 % del almidón en la mayor parte de plantas (20-30 % en el grano de cebada) y consiste fundamentalmente en cadenas poco o nada ramificadas. En ellas los enlaces  $\alpha$ -(1-4) son los dominantes, lo cual tiene como consecuencia dicha forma de cadenas largas poco o nada ramificadas (hasta  $10^5$  unidades de glucopiranosas con una media de 5,3 cadenas en el maíz, Takeda et al. 1988).

La amilopectina viene a constituir la mayor parte en proporción del almidón. Aunque en la misma los enlaces  $\alpha$ -(1-4) son los dominantes (94-96 % según Banks y Greenwood 1975), el resto de los mismos son enlaces  $\alpha$ -(1-6). Esto es determinante en la forma de la molécula, dado que dichos enlaces crean ramificaciones, dando como resultado una estructura de moléculas grandes fuertemente ramificadas. Esto tiene gran importancia dado que las enzimas activas generalmente no pueden romper los enlaces cercanos a los puntos de ramificación, los cuales son responsables de la creación de azúcares no fermentables (dextrinas).



**Figura 4.** Estructura jerarquizada de los almidones (de Bramforth y Fox 2020).

Las moléculas constituyentes del almidón, en los granos de cereal, forman capas intercaladas de estructuras cristalinas y amorfas, de modo que se adoptan formas granulares y redondeadas, compuestas de varios anillos. Estos gránulos se pueden dividir en dos fracciones, gránulos grandes (diámetro de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  y que constituyen entre el 70y el 95 % de la masa en el amidón) y gránulos pequeños (diámetro de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ ). Estos diferentes tipos de gránulos contienen diferentes proporciones de amilosa/amilopectina, lo cual va a resultar en diferentes estructuras y propiedades, que van a repercutir en las temperaturas de gelatinización (siendo superiores en los gránulos pequeños). Lo cual a su vez va a repercutir en los procesos de gelatinización y mashing, dado que el objetivo es el aprovechamiento de la mayor proporción de almidones posible.



**Figura 5.** Gelatinización de las estructuras de las cadenas de almidones (de Ratnayake et al., 2008).

La gelatinización es un proceso de hidrólisis en el cual las moléculas de almidón, en condiciones de calor y en presencia de agua en exceso, se hidratan, hinchándose y

rompiéndose por una disociación irreversible de las cadenas de  $\alpha$ -glucanos. La hidratación altera y deteriora los enlaces de hidrógeno intermoleculares, comenzando por las zonas de estructura amorfa en los gránulos de almidón, y progresando a los anillos donde la estructura es cristalina. De este modo, los componentes del almidón pierden su empaquetamiento, creando estructuras abiertas que pueden ser más fácilmente atacadas por las enzimas responsables de los procesos de lisis y sacarificación de las cadenas de los mismos.

**Tabla 2.** Temperaturas típicas de gelatinización de almidones de diferentes fuentes vegetales.

<b>Grano</b>	<b>Temperatura típica de gelatinización</b>
Malta de cebada	60–65°C
Trigo	52–64°C
Avena	52–64°C
Centeno	49–61°C
Maíz	62–80°C
Sorgo	69–85°C
Arroz	61–82°C
Patata	56–69°C

En general y en la mayor parte de los cereales, las temperaturas a las que se produce la gelatinización de los almidones son similares a las de actuación de las enzimas diastásicas, por lo cual no suele constituir un paso diferenciado del mashing. Sin embargo, algunos procesos de producción de algunos tipos de cervezas y otras bebidas alcohólicas admiten el uso de adjuntos, esto es, el añadido de granos no malteados (y por tanto sin capacidad diastásica) cuyos almidones sin modificar pueden ser atacados por las diastasas presentes en maltas en el mash. Dichos granos (salvo en el caso del trigo, la avena y el centeno), generalmente han de sufrir un proceso de gelatinización de almidones por hervido previamente a su uso.

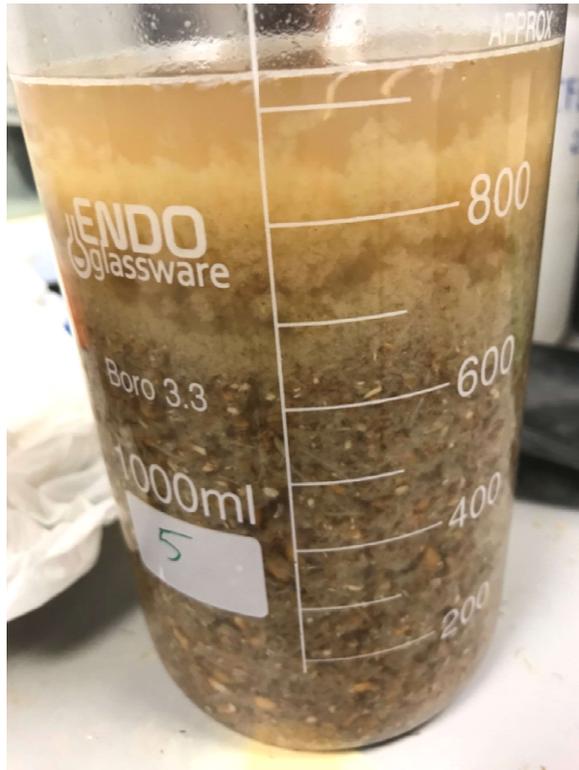
Dentro de los cereales no malteados usados en producción de bebidas, se pueden destacar dos casos: arroz y maíz. Los almidones de ambos cereales tienen temperaturas de gelificación y gelatinización superiores a las de inactivación de las enzimas diastásicas, de modo que no se pueden crear maltas diastásicas a partir de los mismos (o mejor dicho, una malta diastásica creada a partir de estos granos tendría

una gran proporción de almidones no sacarificables por falta de gelatinización de los mismos. En el caso del arroz para la fabricación de sakes y otras bebidas alcohólicas de tradición asiática, generalmente para su utilización se procede a un hervido previo, con destrucción enzimática, dado que los procesos enzimáticos responsables de la sacarificación de los almidones gelatinizados proceden de la actividad biológica del moho *Aspergillus oryzae* o koji (Kitamoto, 2002). En el caso del maíz, que resulta importante en la producción de un gran número de bebidas alcohólicas occidentales (whiskys blended y prácticamente toda la gama de whiskeys americanos) y resultando la fuente más importante de almidones para producción de alcoholes, también se procede a una gelatinización con destrucción enzimática por hervido, siendo responsable de los procesos de sacarificación la carga enzimática de una proporción adecuada de maltas diastásicas añadidas.

### ***Sacarificación (mashing)***

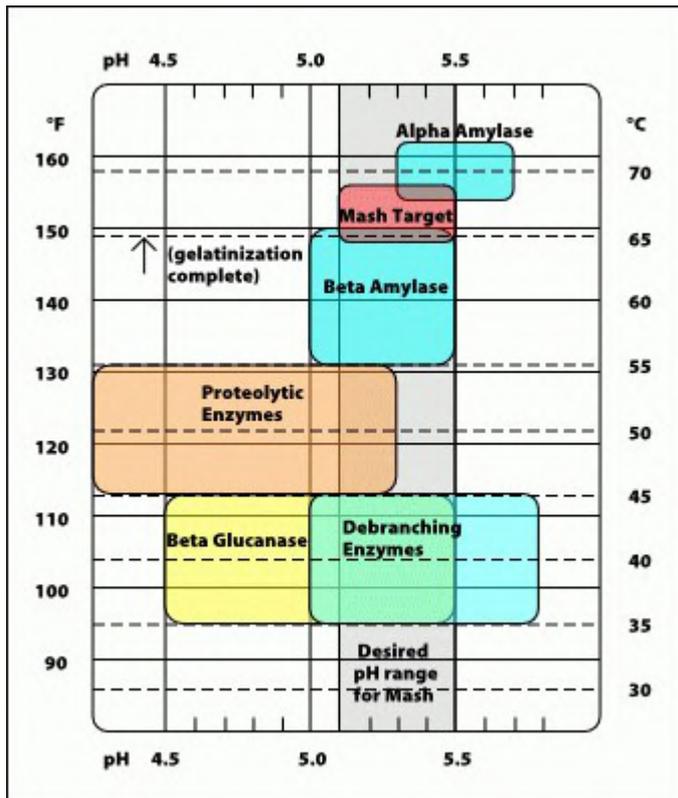
Es un proceso básico para la obtención de alcoholes a partir de cereales o de otros productos feculentos. Se trata de un proceso bioquímico en el cual los almidones presentes en las materias primas son hidrolizados por enzimas diastásicas presentes en las maltas o bien, en algunos casos, procedentes de la actividad metabólica de ciertos organismos (bacterias o mohos). El producto de esta hidrolización son azúcares simples, susceptibles de ser la materia prima de los procesos de la fermentación alcohólica.

Es un proceso que, cuando es realizado por medio de la acción de las enzimas diastásicas de las maltas (es decir, en la mayor parte de las técnicas de producción de bebidas alcohólicas occidentales), requiere de energía calorífica.



**Figura 6.** Mash de malta de centeno realizado en condiciones de alta agregación de grist. Fotografía del autor.

Previamente al proceso de sacarificado, las maltas y otros productos feculentos son molidos groseramente creando una especie de harinas bastas denominadas grist en la literatura anglosajona. El objeto de esta molienda es hacer que los componentes en el grano malteado puedan ser fácilmente movilizados en el momento de su calentamiento y mezclado con agua. Sin embargo, dicha molienda no ha de ser excesivamente fina dado que a menudo (dependiendo de los tipos de procesos posteriores) el producto de la sacarificación o mash ha de ser filtrado y el residuo sólido prensado para la extracción de la mayor cantidad posible del mismo de agua con azúcares disueltos (Mosher y Trantham, 2017). Este paso de extracción de líquidos es básico en la fabricación de cervezas, no tanto en la fabricación de bebidas destiladas (dado que el mash, ya fermentado, puede llevarse a destilación junto con los sólidos presentes en el mismo).



**Figura 7.** Rangos de temperaturas y pH de las enzimas presentes en las semillas de los cereales y ventana del mashing (en Megia, 2017).

Existen una serie de parámetros, de mayor o menor importancia en el proceso de sacarificación (Evans et al., 2012; Muller, 1991). Entre ellos podemos citar las temperaturas del mash (en las cuales unas enzimas se desactivarán mientras que otras alcanzarán su grado de actividad óptimo), la duración (dado que la descomposición enzimática requiere de un determinado tiempo), el pH (muy importante, aunque normalmente por las propias características del mash y la presencia de fitasas ya se suele alcanzar un pH óptimo de alrededor de 5,4 a temperatura ambiente), y el grado de espesor del mash (dependiente no sólo de la cantidad de agua añadida, sino de elementos presentes en las propias semillas y maltas).

**Tabla 3.** Enzimas en semillas, con sus rangos óptimos de temperaturas y pH y sus funciones en los procesos de fabricación de bebidas alcohólicas.

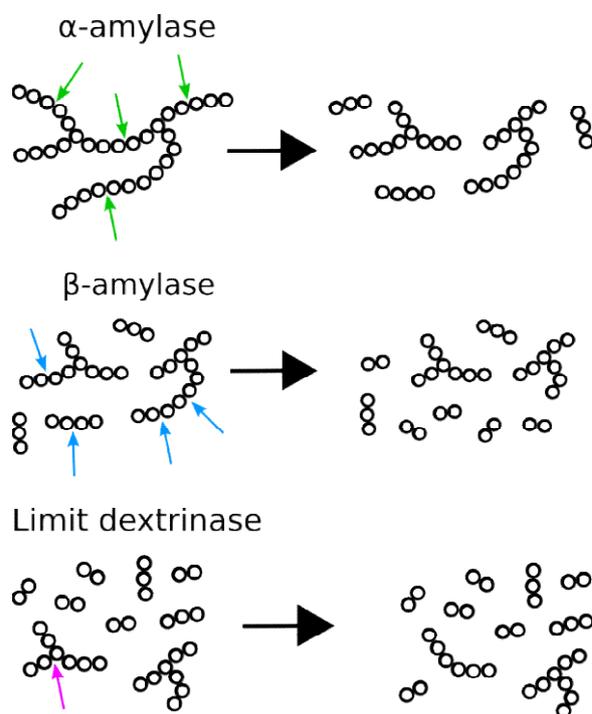
Enzima	Rango óptimo de temperaturas en °C	Rango de pH	Función
Fitasa	30 - 52,2	5,0 - 5,5	Disminuye el pH del mash. Actualmente no se usa.
Desramificadoras (var.)	35 - 45	5,0 - 5,8	Solubilización de almidones.
Dextrinasa límite (dextrina 6-alfa-glucanohidrolasa)	60 - 65	5,4	Degrada dextrinas límite a azúcares fermentables.
Beta glucanasa	35 - 45	4,5 - 5,5	Lisis de glucanos.
Peptidasa	45 - 55	4,6 - 5,3	Produce nitrógeno amino libre.
Proteasa	45 - 55	4,6 - 5,3	Lisis de proteínas grandes que forman turbidez.
Alfa glucosidasas (maltasa)	35 - 45	4,6 - 6,0	Degrada maltosa a glucosa. Normalmente inactivada a las temperaturas normales de trabajo.
Beta amilasa	55 - 65	5,0 - 5,5	Produce maltosa.
Alfa amilasa	67,8 - 72,2	5,3 - 5,7	Produce varios azúcares incluyendo maltosa a partir de amilopectina.

El proceso de degradación de los almidones (Evans et al., 2005) comienza con la  $\alpha$ -amilasa adhiriéndose y rompiendo algunos enlaces  $\alpha$ -(1-4) internos en las cadenas de las moléculas de almidón, produciéndose una licuefacción del mash. Progresivamente se van rompiendo enlaces por la acción de dicha enzima creándose azúcares compuestos de moléculas de glucosa (oligosacáridos). Esta degradación es más lenta en los finales de cadena, y cesa en las ramificaciones con enlaces  $\alpha$ -(1-6). La  $\alpha$ -amilasa es una enzima poco específica y bastante estable en un rango de temperaturas muy amplio, de modo que suele estar activa a lo largo de todo el proceso de sacarificación.

La degradación continúa con la acción de la  $\beta$ -amilasa, adhiriéndose y rompiendo el segundo enlace  $\alpha$ -(1-4) desde el extremo de los finales de las cadenas del almidón, produciéndose así moléculas de maltosa. La  $\beta$ -amilasa produce también moléculas de glucosa y maltotriosa en menores proporciones. Es una enzima que, al contrario que la  $\alpha$ -amilasa, es muy susceptible a la inactivación por temperaturas y, por tanto, su horquilla de temperaturas es relativamente estrecha, no superando unos 5 °C por encima de las temperaturas de gelatinización de los almidones. Las acciones de la  $\alpha$ -amilasa y de la dextrinasa límite van creando un número cada vez mayor de finales de

cadena (específicamente finales de cadena no reductores) que la  $\beta$ -amilasa puede atacar. La degradación de las amilasas se detiene a dos o tres moléculas de los puntos de ramificación en la amilopectina, dado que ninguna de las dos pueden romper los enlaces  $\alpha$ -(1-4) próximos a estas ramificaciones, ni degradar los enlaces  $\alpha$ -(1-6). De este modo se crea un cierto número de azúcares ramificados de cadena corta denominados “dextrinas límite” al mismo tiempo que otros azúcares fermentables.

La tercera enzima principal en la degradación del almidón es la dextrinasa límite. Aunque puede romper enlaces  $\alpha$ -(1-4), su acción más significativa es que puede romper los enlaces  $\alpha$ -(1-6), transformando las dextrinas límite en azúcares fermentables. Su acción es relativamente escasa debido a la presencia de una proteína inhibidora que evita una gran parte de la actividad. Sin embargo, dicha proteína actúa asimismo como una protectora térmica de esta enzima, de modo que su acción puede continuar hasta temperaturas próximas al punto de ebullición de manera que la enzima puede seguir activa a lo largo de periodos prolongados de tiempo.



**Figura 8.** Esquema del ataque de las principales enzimas diastásicas sobre la molécula de amilopectina.

Un cuarto grupo de enzimas diastásicas son las denominadas  $\alpha$ -glucosidasa, entre las cuales se encuentra la enzima maltasa. Son enzimas capaces de degradar maltosa,

maltotriosa, isomaltosa, oligosacáridos, dextrinas y finales de cadenas de almidón, rompiendo enlaces tanto  $\alpha$ -(1-4) como  $\alpha$ -(1-6). Sin embargo, su actividad normalmente no es significativa debido a que en los procesos normales de mashing, a las temperaturas habituales, estas enzimas están ya inactivadas. Para que la  $\alpha$ -glucosidasa produzca una cantidad apreciable de glucosa es necesaria la presencia en el mosto de una alta proporción de maltosa, que sólo se produce en un rango de temperaturas alto en el cual la  $\alpha$ -glucosidasa ya ha sido inactivada.

Existen diferentes maneras de realizar el proceso de sacarificación (Fox et al., 2019), dependiendo del equipamiento disponible y de los intereses a la hora de realizar el proceso. En algunos casos, primará la necesidad de simplicidad; en otros, la maximización de la cantidad de azúcares extraídos de la materia prima. Finalmente, pueden existir casos concretos en los que se prime la aparición de unas determinadas características en el mosto. Y todo ello, teniendo en cuenta las diferentes características de las materias primas empleadas en cada caso (la denominada “grain bill”, es decir, la “receta” empleada en cada caso, con unas determinadas cantidades y proporciones de diferentes granos ingredientes: maltas creadas a partir de uno u otro grano, con posibles diferentes grados de actividad diastásica y de torrefacción, granos no malteados de una u otra especie y otros adjuntos) que pueden requerir de diferentes características en el proceso. No obstante, existen una serie de procedimientos estandarizados (acordes a la estandarización de las maltas) que pueden ser modificados según el interés del fabricante. Entre ellos podemos citar:

- Procesos monoetapa. Es la manera más simple de afrontar el problema. Se busca un equilibrio entre las temperaturas óptimas que permitan a un tiempo una gelatinización de los almidones y una actividad enzimática suficiente. Generalmente hablando, una temperatura de 65 °C mantenida durante 60 minutos se considera ideal para una sacarificación en una sola etapa. La máxima cantidad de azúcares extraíbles en el mash se alcanza en un rango de temperaturas de 62 a 66 °C. El límite inferior de 62 °C, mínimo recomendado, produce mostos muy fermentables. Sobre los 68 °C la fermentabilidad de los mostos empieza a decrecer rápidamente.

- Procesos multietapas. Estos procesos se basan en el hecho de que las diferentes enzimas diastásicas funcionen en determinados rangos óptimos de temperaturas. De este modo, el mash se pone en distintos grados de temperatura durante distintos periodos de tiempo. Así, se obtienen sacarificaciones optimizadas maximizando la extracción de azúcares de los almidones, obteniéndose mostos con buenas fermentabilidades propias de las sacarificaciones a temperaturas relativamente bajas. Cada periodo en que el mash está a una temperatura determinada, se denomina un “descanso”. En los tipos modernos de maltas, estos descansos son denominados:
  - Descanso de la maltosa. Tiene lugar entre los 61 y los 65 °C. La principal enzima activa en ese rango es la  $\beta$ -amilasa. Generalmente 30 minutos suelen ser suficientes, aunque dependiendo de la malta y el grado de molienda periodos de tiempo superiores pueden ser necesarios.
  - Descanso de la dextrina. Tiene lugar entre los 70 y los 72 °C. La principal enzima activa en ese rango es la  $\alpha$ -amilasa. En este paso se sacarifica una cantidad extra de almidón, al tiempo que se extraen glicoproteínas de las maltas.
  - “Mash out”. Se suele realizar a una temperatura entre los 75 y los 78 °C, en un intervalo de tiempo relativamente breve. A estas temperaturas la  $\alpha$ -amilasa todavía puede estar activa, descomponiendo aún más almidón. Sin embargo, el principal propósito de este paso es disminuir la viscosidad del líquido en el mosto con agregación de proteínas y destrucción de glucanos, de modo que la filtrabilidad de los mostos queda mejorada.

Existen procedimientos de mashing estandarizados para la producción de cervezas. Entre ellos se pueden citar:

- Mashing Hock-Kurz. El más habitual entre los cerveceros alemanes, tiene lugar en poco más de una hora. Normalmente sus pasos son:

<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>
64 °C	30 minutos
72 °C	30 minutos
76 °C	5 minutos

- Mashing de maltasa. Utilizado cuando se desea una mayor formación de ésteres durante la fermentación, con un mayor porcentaje de glucosa. En este tipo de mashing, la mayor parte del grist se sacarifica normalmente, pero en un momento dado del proceso de mashing se reducen las temperaturas hasta el intervalo en que la enzima maltasa está activa, al tiempo que se añade una cantidad extra de grist. Sus pasos generalmente suelen ser:

<b>Temperatura</b>	<b>Tiempo</b>
62 °C	30 minutos
72 °C	20 minutos
45 °C	40 minutos (o más) * con añadido de grist extra
72 °C	20 minutos
76 °C	5 minutos

### ***Hervido de mostos***

Es un proceso bastante habitual en la elaboración de cervezas previo a fermentación, y que puede darse en la elaboración de otras bebidas. Consiste en una esterilización por hervido de los mostos y, en general, de las disoluciones azucaradas en base acuosa, previa a la fermentación, que se realiza para evitar la presencia en los mismos de subproductos del metabolismo bacteriano que puedan conferir al producto final de características no deseadas, garantizando al mismo tiempo una predominancia en los procesos de fermentación de la actividad de las levaduras inoculadas. En este proceso a menudo se realiza una primera lupulación de los mostos (Kunze, 2019).

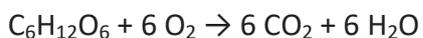
Es un proceso que, en caso de ser realizado, requiere de energía calorífica.

**Fermentación**

Es el proceso básico y fundamental en la fabricación de bebidas alcohólicas. El etanol presente en las mismas se crea en la ruta metabólica anaerobia de las levaduras al degradar los azúcares presentes en los mostos.

El proceso requiere de una temperatura estable, no demasiado baja (lo cual provocaría que las levaduras entrasen en un estado de latencia) ni, generalmente, tampoco por encima de los 21-24° C (lo cual puede provocar la aparición de compuestos como ésteres, diacetilo o alcoholes superiores; Munoz-Insa et al., 2016). Si bien estas son unas temperaturas habitualmente cercanas a la temperatura ambiente, puede ser necesario un aporte de energía para calentar o refrigerar el producto en fermentación.

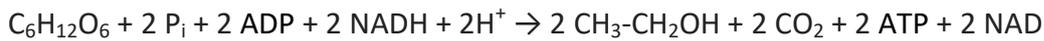
Si bien desde el punto de vista humano consiste en un proceso bioquímico para la obtención de etanol (el cual, por otra parte puede ser obtenido por medio de procedimientos químicos industriales), desde un punto de vista microbiológico la fermentación alcohólica es un proceso metabólico realizado en condiciones anaerobias por parte de determinados microorganismos facultativos, para la obtención de energía (Berry y Slaughter, 2003). Dichos microorganismos se alimentan básicamente de azúcares simples, de modo que en condiciones normales con presencia de oxígeno, realizarían procesos metabólicos de respiración celular (con sus subprocesos asociados de glucólisis, descarboxilación oxidativa del piruvato, ciclo de Krebs y cadena de transporte de electrones y fosforilación oxidativa). Así, para la molécula de glucosa, las reacciones globales normales en respiración aerobia serían:



Sin embargo, las rutas metabólicas seguidas en ausencia de oxígeno son bastante diferentes. Así, la reacción global en fermentación alcohólica de una manera general puede resumirse en:



Reacción química que, expresada de una forma esquemática siguiendo la ruta Embden-Meyerhof-Parnes, se podría expresar:

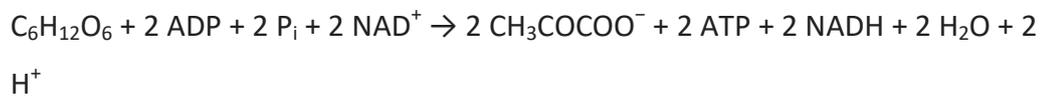


Para la sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), que es un azúcar compuesto de una molécula de glucosa y otra de fructosa enlazadas, las reacciones de la ruta metabólica vendrían a ser:

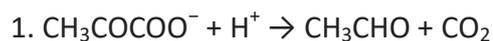
En primer lugar, una rotura del enlace glucosídico por parte de la enzima invertasa, lo cual da lugar a dos moléculas de glucosa



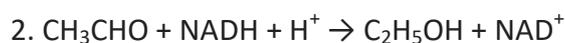
A continuación, cada molécula de glucosa se descompone en dos moléculas de piruvato en el proceso denominado glicolisis, y que se puede resumir:



Donde  $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$  es el piruvato y  $\text{P}_i$  es un fosfato inorgánico. Como se puede observar, en la glicólisis se produce la reducción de dos moléculas de  $\text{NAD}^+$  a  $\text{NADH}$  así como la conversión de dos moléculas de  $\text{ADP}$  en dos  $\text{ATP}$  y se crean dos moléculas de agua vía fosforilación a nivel de sustrato. El piruvato se convierte finalmente en etanol y  $\text{CO}_2$  en dos pasos, en los cuales además se regenera la nicotinamina adenina dinucleótido ( $\text{NAD}^+$ ) necesaria para la glicólisis:



Reacción 1 catalizada por la enzima piruvato descarboxilasa, y



Reacción 2, catalizada por la enzima alcohol deshidrogenasa (Raj et al., 2014) .

Globalmente es una reacción exotérmica, liberándose una cierta cantidad de energía en forma de calor, y que produce una gran cantidad de  $\text{CO}_2$ ; si dicho  $\text{CO}_2$  no es liberado en fases posteriores, puede quedar disuelto en el medio líquido creándose así las burbujas en cervezas y vinos espumosos.

Si bien el cálculo estequiométrico sobre la reacción química resulta en una producción resultante de etanol de casi un 51 % en peso, la cantidad obtenida en la industria es

bastante inferior, de alrededor del 7 %. La fermentación alcohólica generalmente se produce antes que la fermentación maloláctica y, si la concentración de azúcares en las disoluciones objeto de fermentación es superior a unos 0,16 g/L, se van a producir reacciones de fermentación alcohólica por parte de las levaduras incluso en ambientes aerobios (efecto Crabtree).

Los principales organismos responsables de los procesos de fermentación alcohólica son las levaduras. Dentro del término se engloban una serie de organismos unicelulares eucariotas, clasificados dentro del reino de los hongos (fungi). Las levaduras no forman un único grupo taxonómico o filogenético, sino que es una denominación general que engloba a organismos tanto en el filum Ascomycetes como en el filum Basidiomycetes. Sin embargo, el grupo de las denominadas “levaduras verdaderas” se clasifican en el filo Ascomycetes orden Saccharomycetales. Son organismos muy comunes en el medio ambiente, con una tendencia a localizarse cerca de posibles fuentes de alimentos, esto es, en la piel de diversas frutas o en el salvado de diversos cereales. Los principales grupos asociados a los procesos de la fermentación alcohólica son las levaduras del género *Saccharomyces*, *Kluiveromyces* y *Torulaspota* (Stewart et al., 2013). Otros microorganismos capaces de realizar procesos de fermentación alcohólica son las bacterias gran-negativas *Zymomonas mobilis*, que si bien tienen una capacidad mayor que las levaduras (hasta 2,5 veces) para la producción de bioetanol (son capaces de degradar azúcares a piruvato siguiendo la ruta Entner-Doudoroff) y están presentes en la fermentación de algunas bebidas (como el pulque mexicano o los vinos de palma africanos), se consideran organismos no deseables en producción de cervezas y otras bebidas alcohólicas a base de granos por aportar sabores y aromas no deseables.

Si bien, como se ha comentado, existe una gran variedad de levaduras “salvajes” presentes en fuentes de azúcares como las frutas, y que pueden ser responsables de la fermentación alcohólica de éstas (como *Saccharomyces uvarum* y *S. bayanus*, presentes en los hollejos de uva y asociadas a la producción de vino), las dos principales especies utilizadas en la fabricación de bebidas alcohólicas son *Saccharomyces cerevisiae*, la levadura de panadero, y *Saccharomyces pastorianus* (antigua *S. carlsbergensis*, un híbrido de *S. cerevisiae* y *S. eubayanus*). *Saccharomyces*

*Cerevisiae* es responsable de las llamadas “fermentaciones altas”, que reciben ese nombre por la actividad principal en las zonas superiores del contenedor fermentador, relativamente rápidas y a temperaturas moderadas-altas típicas de las cervezas tipo “ale”. *Saccharomyces pastorianus* generalmente es responsable de las llamadas “fermentaciones bajas”, producidas en el fondo de los fermentadores, a temperaturas relativamente bajas y en periodos prolongados de tiempo, que dan lugar a las cervezas tipo “lager”.

Las levaduras pueden realizar los procesos de fermentación en medios con azúcares disueltos, siempre y cuando la concentración de los mismos no sea tal que se lleguen a frenar los procesos osmóticos de las membranas celulares (Boulton, 1991). Por otro lado, a medida que el etanol producido en la fermentación se va acumulando en el medio, se alcanza un determinado límite en el cual su acción tóxica detiene la acción de las levaduras de modo que no se crea más alcohol. Este límite suele estar en torno a un grado alcohólico de 14° en volumen para las levaduras del vino. Sin embargo, algunas destilerías y fabricantes de levaduras han seleccionado cepas de *S. cerevisiae* capaces de soportar unos grados alcohólicos ambientales de alrededor de 20°. Las levaduras, asimismo, para la realización de sus procesos biológicos, necesitan una fuente ambiental de nitrógeno asimilable (nitrógeno amino, dada la incapacidad de las levaduras de asimilar nitratos) que generalmente suele estar garantizada en la producción de alcoholes a base de granos por la proporción de proteína disuelta en el mosto. Asimismo, la presencia de minerales y oligoelementos disueltos en el agua del mosto es necesaria para el correcto desarrollo y actividad de las levaduras. Las levaduras tienen un pH óptimo de actividad de alrededor de 5,5 (que es el que suele existir en los mostos) lo cual les permite ser especies de actividad dominante en las condiciones acidófilas en las que se suelen realizar los procesos de fabricación de alcoholes.

En el proceso de inoculación (o “pitching”) de los mostos, existen varias fases. Si bien en los pasos previos de mashing se procura evitar lo más posible el aireamiento del mosto para evitar fenómenos de oxidación (que pueden dar lugar a sabores y aromas indeseados; Noble y Cole, 2003), en la primera fase de inoculación o adaptativa, se busca una buena aireación del mismo para que la levadura incorporada inicie un

proceso rápido de reproducción y multiplicación en condiciones aerobias. El objetivo es obtener un número adecuado de células en el medio, de metabolismo activado y muy eficiente. Esta primera fase es muy rápida (algunas horas) y dura hasta el total consumo del oxígeno disuelto en el mosto.

En la segunda fase o de atenuación, las levaduras producidas en la fase anterior modifican su metabolismo adaptándose a las condiciones anaerobias comenzándose los procesos de fermentación alcohólica (Ishtar Snoek e Yde Steensma, 2007). Las levaduras se alimentan de los azúcares más simples en la disolución. Es una fase que puede durar algunos días (alrededor de una semana) y en la que va a haber una gran producción de CO<sub>2</sub> así como de la mayor parte del alcohol (etanol pero también una serie de alcoholes pesados) y de ésteres y otros sabores y aromas (acetaldehído, aminoácidos, diacetil-cetonas, pentanodiona, sulfuro de dimetilo, etc.), en algunos casos no deseados. A medida que los azúcares simples se van consumiendo, va dando comienzo la tercera fase o de acondicionamiento. En la misma, que puede llegar a durar varias semanas, las levaduras restantes se ven forzadas a consumir azúcares más pesados y complejos que son los que van quedando disponibles (como la maltotriosa), así como algunas sustancias metabólicas creadas en la fase anterior (como las diacetil-cetonas y pentanodiona, aldehído y acetaldehído, y alcoholes pesados que acaban transformándose en ésteres). Finalmente se llega a un estado de respiración endógena en el cual la mayor parte de la biomasa de levaduras queda inactivada.

### ***Destilado***

El proceso básico en la elaboración de bebidas destiladas en el cual la concentración de etanol creada por la fermentación de los azúcares presentes en los mostos (naturalmente o por sacarificación) así como la presencia de otros compuestos volátiles, se incrementa y concentra en el producto final tras ser objeto de dicho proceso.

Requiere de energía calorífica en todos los casos (salvo en algunos procesos cuasi experimentales en los cuales la destilación se realiza en condiciones de depresión, o sea, destilación al vacío).

El proceso parte de las distintas temperaturas de ebullición y de condensación de los vapores de los distintos componentes en una disolución. Se han encontrado evidencias históricas y aparatos de destilación por todo el mundo, algunos de ellos datados del año 3000 antes de Cristo en el actual Pakistán (Rhind, 2012). Sin embargo, su aplicación para la fabricación de bebidas alcohólicas (en el caso de los llamados “alambiques de Ghandara”, también en el actual Pakistán, sólo capaces de obtener licores de graduación bastante escasa) es de los primeros siglos de nuestra era (Habib, 2011). En China la fabricación de bebidas destiladas data del siglo XII-XIII y ya era común durante la dinastía Yuan (siglos XIII-XIV; Haw, 2006). En Europa, sin embargo, la fabricación de bebidas destiladas y su consumo generalizado hubo de esperar a la evolución de la alquimia a la química moderna de modo que las antiguas retortas fuesen sustituidas por los alambiques de cobre o alquitaras.

El cobre como material de construcción de alambiques aparece por, en primer lugar, la facilidad de su trabajo como material, en segundo lugar por su resistencia al desgaste y, finalmente, por sus buenas propiedades para la transmisión de calor a los líquidos contenidos (Nicol, 1990). Posteriormente se fueron descubriendo sus propiedades mejorantes de sabor y aroma en los destilados por la eliminación parcial de compuestos de azufre, transformados en sulfatos de cobre, de modo que en equipos modernos que pueden estar fabricados en distintos materiales (como acero inoxidable), se suelen incluir piezas de cobre “de sacrificio” para la transformación y eliminación de compuestos indeseados.

Originariamente y hasta el desarrollo de la destilación en continuo, todos los procesos de destilación eran secuenciales, es decir, procesos en batch, en los cuales el alambique es cargado con los mostos fermentados (con o sin extracción de los sólidos del grist empleados en los procesos de sacarificación), se realiza el proceso de destilación y, finalmente, los residuos que quedan en el alambique a final de destilación son retirados. Actualmente un gran número de bebidas destiladas de calidad se siguen fabricando de la misma manera.

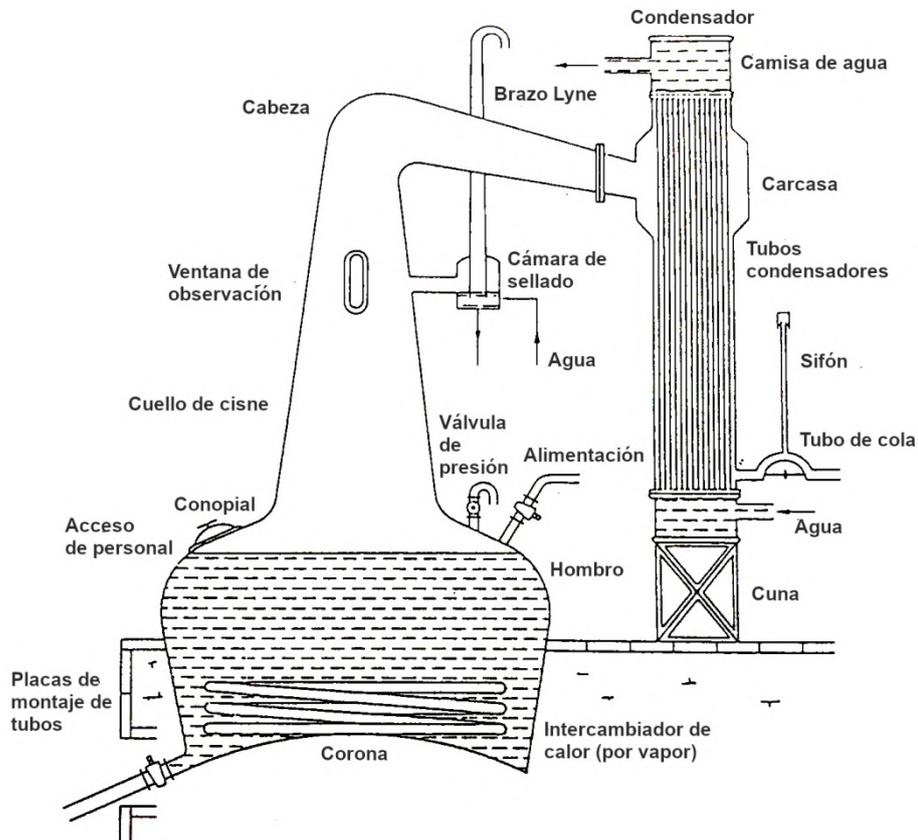
Los procesos de destilación en sí, siguen los principios de las propiedades coligativas de las disoluciones referentes al punto de ebullición de las mismas (y por tanto, van a

estar regidos por las leyes de Raoult y Dalton de presiones parciales). En realidad los fermentados objeto de destilación se tratan de soluciones de distintos componentes, entre los cuales va a existir un número de alcoholes de distinta naturaleza, así como otros compuestos volátiles, en agua. Al llevar a ebullición los fermentados, todos los componentes volátiles hierven pero para un componente, su porcentaje en el vapor va a ser el mismo que su porcentaje de la presión de vapor total. Al tener los componentes más ligeros una presión parcial más alta, se concentrarán en el vapor, aunque los otros componentes más pesados también tienen una presión parcial de vapor (más pequeña, eso sí) y también necesariamente vaporizan, aunque a una concentración más baja en el vapor formado. De modo que los productos en las distintas fases de la destilación siempre van a tener una determinada proporción de otros componentes.

En un proceso de destilación normal, van a existir tres fases con tres productos diferentes (Whitby, 1992). En la primera cuyo producto se denomina “cabeza” de la destilación, se va a recoger la mayor parte del metanol existente en la disolución así como otras sustancias muy volátiles con un determinado porcentaje de etanol y de agua. La tercera y última cuyo producto se denomina “cola” de la destilación y que finaliza cuando la temperatura del vapor en el alambique alcanza valores muy cercanos a los 100 °C (es decir, se compone casi únicamente de agua), está compuesta por una alta proporción de agua, una cierta cantidad de etanol, y una proporción importante de alcoholes superiores y otros adjuntos. La fracción intermedia constituye el denominado “cuerpo” de la destilación y en ella se halla la mayor parte del etanol junto con una proporción más o menos abundante de agua. Una inspección detallada de la evolución de las temperaturas del vapor será la que marque los “cortes” que separen las distintas fracciones (Balcerek et al, 2016).

En whiskys y otras bebidas que se producen por destilación en batch, generalmente se realizan dos destilaciones (tres en la mayor parte de whiskeys irlandeses). En la primera se destilan cervezas con un contenido de alcohol en volumen de típicamente alrededor del 8 % con un producto que, si la destilación es eficiente, contendrá todo el etanol en la solución con un contenido alcohólico del 21 – 23 %. Cabezas y colas de esta primera destilación generalmente se desechan. La segunda destilación rendirá un

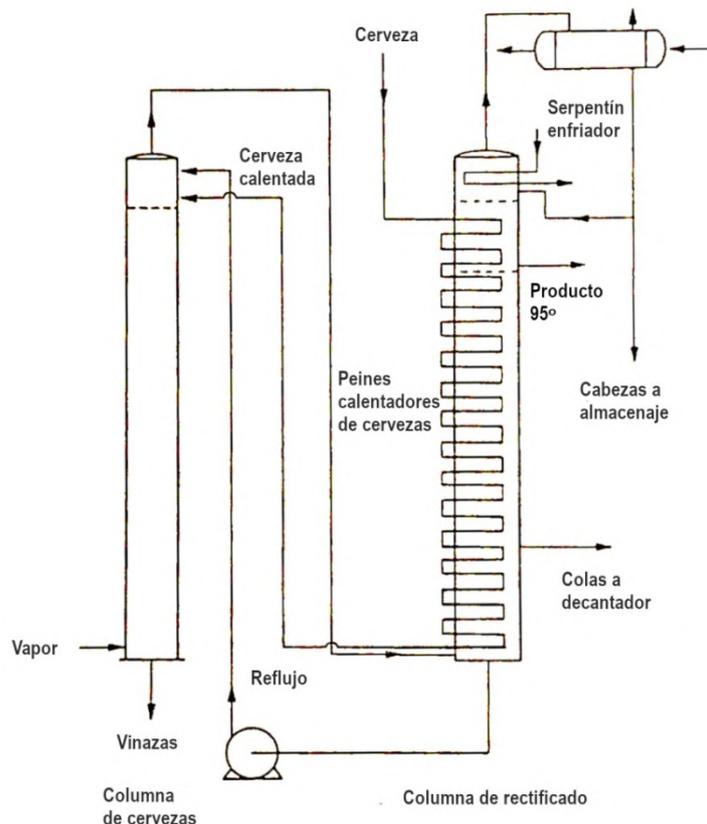
cuerpo que ya estará en condiciones de seguir el proceso de envejecimiento, mientras que cabezas y colas de esta destilación se reciclan y redestilan en sucesivas segundas fases de nuevos batches (Piggott y Conner, 2003).



**Figura 9.** Esquema de alambique para destilación de whiskys (Nicol, 1990).

Los alambiques generalmente son calentados o bien por llama directa, utilizando uno u otro tipo de combustible, o bien indirectamente por medio de “jackets”, es decir, intercambiadores de calor en los cuales se hace circular vapor de agua por un serpentín de cobre que queda sumergido en la disolución objeto del proceso. Se distinguen tres partes en los mismos: el cuerpo, contenedor de los fermentados que se destilan; el cuello de cisne (comprendiendo cámaras superiores) y brazo, con diferentes formas posibles donde se recoge el vapor (se sabe empíricamente que las diferentes formas pueden tener repercusión en los aromas y sabores del destilado); y finalmente, el condensador, donde se enfrían los vapores de destilación condensándose a líquidos destilados.

Si bien ya en 1822 Anthony Perrier había desarrollado uno de los primeros alambiques continuos y en 1826 Robert Stein mejoró este diseño para hacer su columna de destilación, el considerado padre de la destilación en continuo es el irlandés Aeneas Coffey, que patentó su diseño de columna de destilación en 1831. El proceso de destilación continuo supuso una revolución en la industria de fabricación de bebidas alcohólicas (Moss y Hume, 1981). Partiendo de fermentados con un grado alcohólico en torno a los 10° en volumen, se pueden obtener destilados con un grado alcohólico en torno a 94,8°. La mayor parte de licores (exceptuando brandys y whiskys de malta escoceses e irlandeses de alta calidad), sobre todo whiskys de tipo blended con una alta proporción de grano de maíz entre sus componentes y casi todos los whiskys americanos, se suele realizar en columnas de destilación continua, con platos de cobre. El proceso es más económico y rápido que por medio de la utilización de alambiques



**Figura 10.** Esquema de columna de destilación para destilación continua (Panek y Boucher, 1989).

de cobre en batch. Sin embargo, el resultado de la destilación contiene más impurezas de otros compuestos volátiles que puedan tener puntos de ebullición en torno a las temperaturas de destilación.

### ***Otros procesos***

La fabricación de bebidas alcohólicas generalmente puede llevar asociados otros procesos que pueden no necesariamente resultar consumidores de energía (como añejamientos en barricas, por ejemplo) o serlo habitualmente (como los filtrados en frío de whiskys y cervezas, en los cuales es necesario un enfriamiento del líquido a temperaturas cercanas a los 5 °C para que se produzcan coagulaciones de proteínas). Estos procesos pueden estar regulados legalmente o formar parte de la tradición de elaboración de cada bebida. En cualquier caso y dada la especificidad de cada uno de ellos no se va a entrar en detalles en esta tesis sobre los mismos.

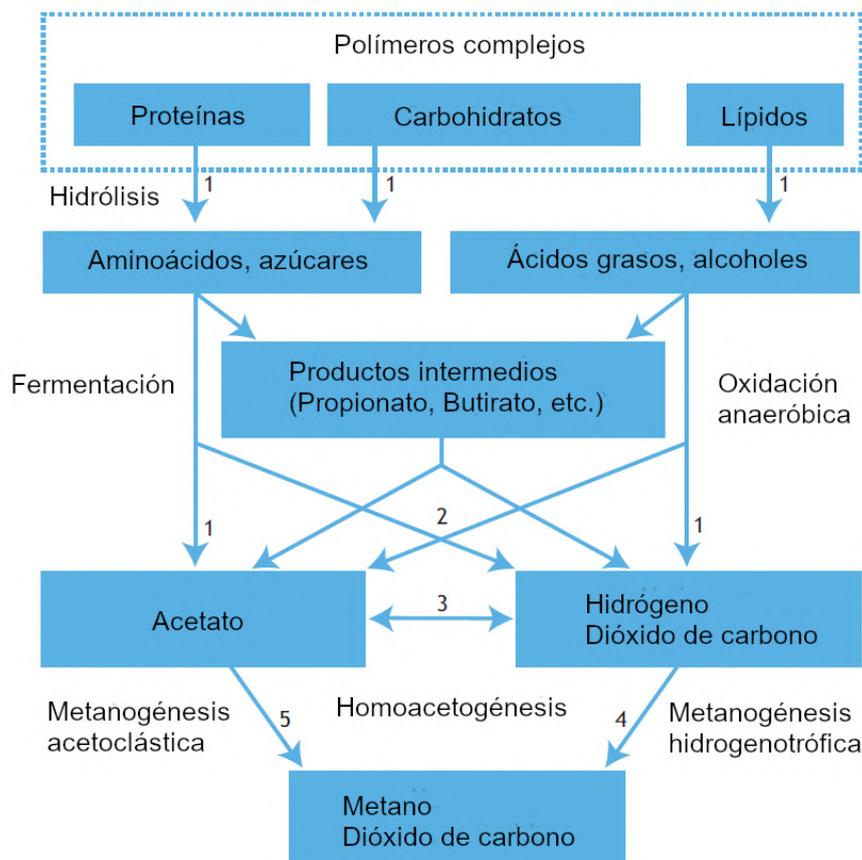


## **EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA**



## EL PROCESO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

La materia orgánica biodegradable, compuesta por una gran parte de sólidos en suspensión y sustancias solubles complejas, es susceptible de ser descompuesta en condiciones de ausencia de oxígeno por parte de una microbiota especializada que sigue una serie de rutas metabólicas específicas. Se trata de un proceso que se realiza en cuatro etapas sucesivas (hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis) y cuyo resultado final es la mineralización de la materia orgánica compleja original en una serie de sustancias simples, como metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sulfuro de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figura 11.** Esquema de las reacciones de la digestión anaerobia para materiales poliméricos. Los números indican los grupos microbiológicos involucrados en el subproceso: 1 – Bacterias hidrolíticas y fermentativas; 2 – Bacterias acetogénicas; 3 – Bacterias homoacetogénicas; 4 – Metanógenos hidrogenotróficos; 5 – Metanógenos acetoclásticos. (Gujer y Zehnder, 1983).

El ecosistema anaerobio resulta de una compleja interrelación entre microorganismos de diferentes especies con diferentes funciones. Los principales grupos entre éstos son: 1 – bacterias fermentativas; 2 – bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno; 3 – bacterias acetogénicas consumidoras de hidrógeno; 4 – metanógenos reductores de CO<sub>2</sub>; y 5 – metanógenos acetoclásticos.

El proceso, como ya se ha comentado, consta de cuatro fases, que se comentan y describen a continuación:

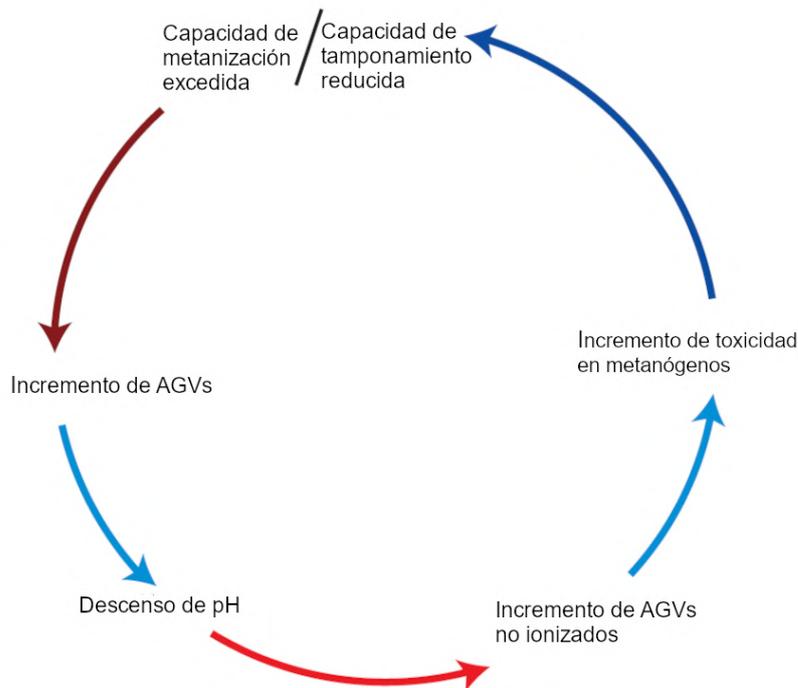
Fase 1: Hidrólisis. Dado que las bacterias son incapaces de asimilar materia orgánica particulada, existen una serie de bacterias fermentativas capaces de, por medio de enzimas secretadas por las mismas (exoenzimas), degradar la materia orgánica compleja de modo que ésta se descompone en moléculas más pequeñas y solubles (compuestos monoméricos y diméricos), que puedan cruzar las paredes celulares y, así, poder ser accesibles para las bacterias acidogénicas (Zeeman et al., 1996). Es un proceso superficial, normalmente el primero en el proceso general de digestión anaerobia, aunque en ciertos casos de sustratos especialmente complejos puede haber pasos preparatorios para facilitar o posibilitar la hidrólisis. Esta facilitación es particularmente importante, dado que es un proceso muy sensible a fluctuaciones de temperatura y que puede resultar limitante en sustratos con una alta proporción SS/DQO. Asimismo, el hecho de que pueda resultar un cuello de botella en el proceso general, hace que su optimización pueda ser clave en la determinación del diseño de reactor y sus parámetros de correcto funcionamiento.

Durante la hidrólisis, las proteínas son transformadas en aminoácidos, los polisacáridos en azúcares simples, y los lípidos en glicerol y ácidos grasos de cadena larga (LCFA).

Fase 2: Acidogénesis. En esta fase, los productos creados en la hidrólisis y que son capaces de atravesar la membrana celular, entran por difusión en las células bacterianas y son fermentados u oxidados anaeróbicamente. Se trata de una reacción muy común en microbiología, que puede ser realizada por una gran proporción de bacterias, hidrolíticas o no (se estima que alrededor de un 1 % de las especies de bacterias conocidas pueden ser fermentativas, en su metabolismo normal o facultativamente).

En la acidogénesis los productos de la hidrólisis, normalmente neutros, se degradan a productos de fermentación intermedios como AGVs, alcoholes, ácido carbónico e hidrógeno. El tipo de productos, dado que el proceso ocurre sin aceptor de electrones externo, puede depender de las condiciones en el medio del reactor y, más concretamente, de la concentración del  $H_2$ . Así, si el  $H_2$  presente es eliminado eficazmente por organismos hidrogenotróficos como pueden ser ciertos metanógenos, el anión acetato será el principal subproducto presente. En caso contrario, si la metanogénesis se retrasa y el  $H_2$  se acumula, existen más probabilidades de aparición de otros productos menos reducidos, como propionato y butirato, e incluso lactato y alcoholes.

La acidogénesis es el paso más rápido en el proceso de digestión anaerobia. La  $\Delta G^{\circ}$  de las reacciones de acidificación es la más alta de todas las transformaciones anaerobias. Esto tiene como consecuencia la posibilidad de que, en reactores cuyo proceso no está equilibrado (por sobrecarga o bien por la presencia de compuestos tóxicos), se puedan

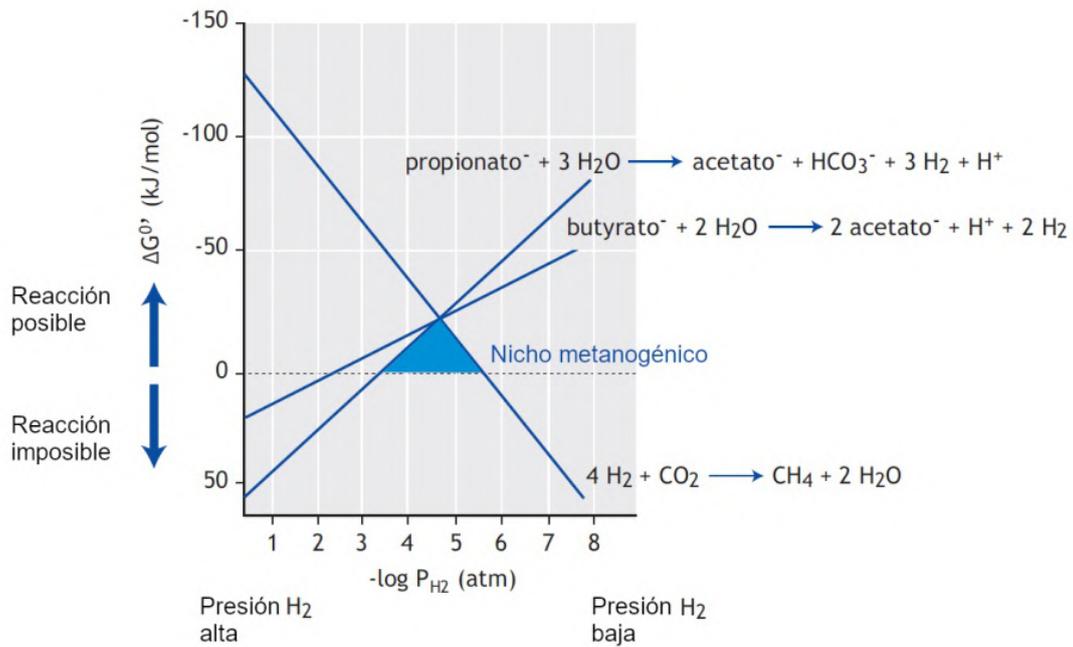


**Figura 12.** El ciclo de acidificación en reactor anaerobio por sobrecarga en metanógenos y acumulación de AGVs (van Lier et al., 2008).

dar fallos por acidificación, esto es, un descenso súbito del pH. Ocurre que si la alcalinidad presente en el medio es consumida por los ácidos producidos y el pH comienza a caer, el resultado es una mayor concentración de AGVs no disociados, lo cual lleva a una inhibición más importante de los metanógenos. Se ha de tener en cuenta que los organismos acidificadores pueden ser activos a un pH tan bajo como 4 ó 5. De este modo se entra en un círculo vicioso, con una mayor acumulación de AGVs y una caída aún más severa del pH (figura 12).

Fase 3: Acetogénesis. En esta fase, los ácidos grasos de cadena corta (SCFA) aparte del acético y que son producidos en la acidogénesis, se convierten en acetato, hidrógeno gas y CO<sub>2</sub> por el grupo de las bacterias acetogénicas. Los LCFAs son objeto de la reacción llamada β-oxidación por parte de bacterias acetogénicas específicas, en la cual se desprenden fracciones de acetato de la cadena alifática. En estas reacciones, en LCFAs con un número impar de átomos de C, se producirá propionato a la vez que acetato (Novak y Carlson, 1970).

Las bacterias acetogénicas son productoras obligadas de hidrógeno y su metabolismo sufre inhibición por presencia de H<sub>2</sub>, de modo que para que el proceso pueda estar activo, la presión parcial del hidrógeno tiene que ser baja. Esta aparente incompatibilidad se salva por la aparición en el medio de bacterias hidrogenotróficas creando asociaciones sintróficas con las bacterias acetogénicas productoras de H<sub>2</sub> por transferencia interespecífica de hidrógeno. En ese sentido, las bacterias metanogénicas hidrogenotróficas utilizan el hidrógeno molecular en el medio del digestor anaerobio tan rápidamente que la presión parcial del hidrógeno rápidamente cae por debajo de 10<sup>-4</sup> atm. Las bacterias sulfato-reductoras son asimismo unas muy eficientes receptoras de H<sub>2</sub> molecular, más incluso que las metanogénicas hidrogenotróficas, lo cual puede ser problemático dado que, generalmente, en el proceso suele ser interesante maximizar la producción de metano y, por otro lado, H<sub>2</sub>S suele ser un producto no deseado que puede dar problemas tanto de corrosión en elementos del reactor, como de seguridad.



**Figura 13.** Cambios en la energía libre en función de la presión parcial de  $H_2$ . Valores negativos de  $\Delta G^{o'}$  indican que la reacción es posible.

Fase 4: Metanogénesis. Es la etapa final en la conversión de la materia orgánica en los productos finales, metano y dióxido de carbono. En ella, una serie de grupos de arqueas metanogénicas reducen el dióxido de carbono usando hidrógeno como donante de electrones y otras decarboxilan el acetato para, en ambos casos formar metano. De este modo la DQO afluente es finalmente transformada en sustancias gaseosas que automáticamente pueden abandonar el sistema del reactor (Luste, 2011).

Las ecuaciones estequiométricas de la metanogénesis, normalmente se suelen expresar:

- Con base en el ácido acético:  
 $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$
- Con base en el metanol:  
 $CH_3OH + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- Con base en dióxido de carbono e hidrógeno:  
 $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

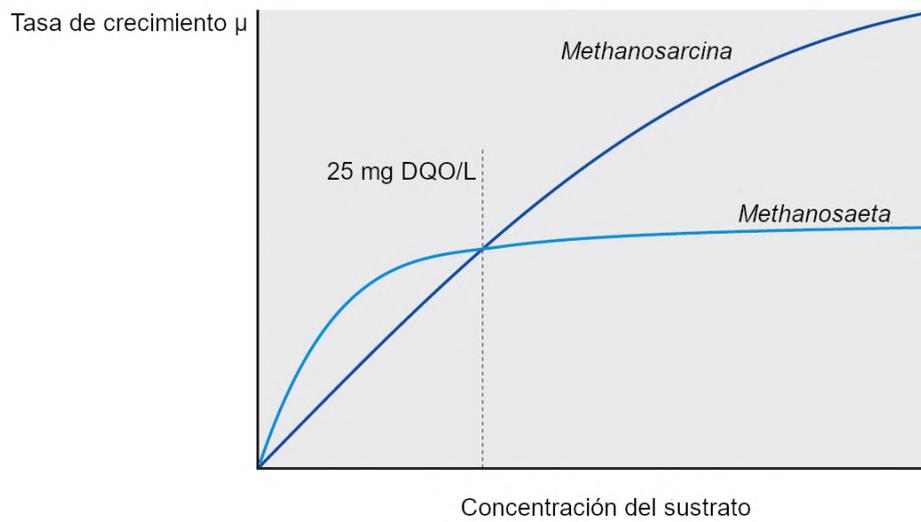
Las arqueas metanogénicas son anaerobios obligados y que utilizan una gama de sustratos muy limitada (acetato, formato, metanol, metilaminas, CO o CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Desde un punto de vista ingenieril se clasifican en dos grupos: los acetoclásticos, conversores de acetato, y los hidrogenotróficos. Se estima que alrededor del 70 % del CH<sub>4</sub> producido en el proceso de digestión anaerobia es producido por microorganismos acetoclásticos, siendo la mayor parte de la producción restante de origen hidrogenotrófico.

Los microorganismos acetoclásticos tienen una tasa de crecimiento muy baja. Existen varios grupos de especies, entre las cuales destacan dos géneros principales: *Methanosarcina sp.* y *Methanosaeta sp.* Éstas últimas son los metanógenos acetotróficos más comunes en los sistemas de digestores anaerobios de alta tasa de carga basados en altos tiempos de retención de sólidos. Una posible razón para ello es que dichos sistemas están enfocados en tratamiento de aguas residuales para obtener la mínima concentración de materia orgánica en el efluente, mientras que en el interior de gránulos o biopelículas se aproxima a cero en condiciones en las que las concentraciones en la masa líquida del reactor son bajas. En estas condiciones, *Methanosaeta sp.* tienen ventajas en su cinética sobre *Methanosarcina sp.*

**Tabla 4:** Reacciones metanogénicas más importantes, con su correspondiente cambio en energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) y algunas propiedades cinéticas.

Paso funcional	Reacción	$\Delta G^\circ$ kJ/mol	$\mu_{\text{máx}}$ 1/d	Td d	Ks mg DQO/L
Metanogénesis acetotrófica	$\text{CH}_3\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$	-31	0,12 (a)	5,8 (a)	30 (a)
			0,71 (b)	1,0 (b)	300 (b)
Metanogénesis hidrogenotrófica	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	131	2,85	0,2	0,06

Valores (a) correspondientes a *Methanosarcina sp.* y (b) a *Methanosaeta sp.*



**Figura 14.** Curvas de crecimiento de Monod de las bacterias acetoclásticas *Methanosarcina sp.* y *Methanosaeta sp.* Los parámetros  $\mu_{\text{máx}}$  y la constante de semisaturación de Monod  $K_s$  para ambos géneros vienen dados en la Tabla 4.



## **REACTORES ANAEROBIOS**



## REACTORES ANAEROBIOS

**Digestión anaerobia de sustratos líquidos: Generalidades**

La preocupación sobre el tratamiento y disposición de las aguas residuales data de antiguo, siendo ya citada en la “Constitución Ateniense” de Aristóteles del siglo IV A. C. (van de Kraats, 1997) y la profusión de obras de conducción de aguas residuales de época romana no hacen más que confirmar la cuestión. No obstante y en general, los sistemas de tratamiento de aguas residuales en la antigüedad eran prácticamente inexistentes, con un destino final de las descargas de las aguas residuales a cauces fluviales donde tenía lugar la depuración natural de los residuos, posible siempre y cuando la carga contaminante procedente de la concentración de habitantes en las ciudades lo hiciese posible.

Los tratamientos anaerobios de aguas residuales son tan antiguos como el propio concepto de tratamiento, siendo la fosa séptica el primer sistema conocido de dicho concepto (McCarty, 2001). Las primeras citas de sistemas similares a fosas sépticas aparecen sobre 1857, con tanques diseñados para la retención de sólidos por sedimentación. El ingeniero francés Louis H. Mouras sobre 1860 construyó un sistema de cámaras cerradas en el cual se producía ya no sólo una retención de la materia contaminante sólida sedimentable, sino una digestión propiamente dicha de dichos sólidos retenidos y parte de la materia en disolución (Sastray y Vickineswary, 1995). Estos diseños primitivos no contradicen los principios básicos en los que se debería basar el tratamiento de aguas residuales: una simplicidad de diseño y una eficiencia en la reducción de contaminantes, con un consumo económico, energético y de posibles sustancias y aditivos lo más reducido posible y con un uso de sistemas y equipos de alta sofisticación tecnológica reducido al mínimo necesario buscando la simplicidad y la robustez. Dichos principios son aplicables independientemente del lugar y de su posible entorno y condiciones socioeconómicas.

El tratamiento anaerobio de aguas residuales y residuos líquidos tiene un factor añadido sobre otros tipos de tratamiento, y éste es la generación de biogás. Mientras que los tratamientos aerobios convencionales de fangos activos son consumidores netos de energía, necesaria para el bombeo y disolución de aire en la masa de líquido

---

objeto de tratamiento y, en algunos casos para su movimiento a través del sistema, los tratamientos anaerobios que ya de por sí requieren de una cantidad escasa o nula para su funcionamiento, pueden resultar productores netos de energía en caso de aprovechamiento energético del biogás creado. Entre las principales características y ventajas de los sistemas de tratamiento anaerobio con respecto a los sistemas de tratamiento aerobio convencional podemos citar (Seghezze et al., 1998):

- Alta eficiencia en eliminación de DQO. Dicha eficiencia puede ser obtenida en el sistema incluso en condiciones de temperaturas bajas y con altas tasas de carga orgánica.
- Simplicidad, tanto de diseño y construcción como de operación.
- Flexibilidad. La escala a la que los sistemas de tratamiento anaerobio puede ser aplicada puede variar desde la más baja a la mayor escala posible. Además, en muchos casos una modularidad en los diseños puede ser aplicable.
- Condiciones relativas al espacio necesario. En general, las instalaciones necesarias para un tratamiento anaerobio y una determinada eliminación de DQO pueden requerir de hasta un 90 % menos de espacio (sistemas de lechos de fangos granulares expandidos) que las requeridas para tratamiento aerobio convencional.
- Altas tasas de carga orgánica aplicables, que pueden llegar a los 20 – 35 kg DQO  $\times$  m<sup>-3</sup> de reactor  $\times$  día<sup>-1</sup>. Lo cual influye en una necesidad menor de volumen del reactor.
- Balance energético. En diseños simples en los cuales la circulación de fluidos se puede producir simplemente por gravedad, el consumo energético de las instalaciones es escaso o nulo, a no ser que sea necesario el calentamiento de los sustratos para alcanzar determinadas condiciones. Por otro lado, el biogás generado en el proceso es una fuente neta de energía, con una producción de unos 13,5 MJ energía CH<sub>4</sub>  $\times$  kg<sup>-1</sup> DQO eliminada, que utilizados en unidades modernas de cogeneración (electricidad y calor, con un 40 % de eficiencia en conversión eléctrica) pueden resultar en 1,5 kWh de electricidad (con el calor residual generado pudiendo aplicarse al proceso para calentamiento de sustratos). En comparación los valores de energía gastados en procesos

---

aerobios pueden llegar a alrededor de  $1 \text{ kWh} \times \text{kg}^{-1}$  DQO eliminada (dependiendo de la eficiencia en la aireación), la cual generalmente procede de fuentes fósiles.

- Escasa o nula necesidad de adición de nutrientes y/o de otros productos químicos.
- Fangos. La producción de fangos anaerobios en exceso es sensiblemente inferior (hasta en un 90 %) a la que ocurre en procesos aerobios debido a la lentitud y baja tasa de crecimiento de los microorganismos implicados en la digestión anaerobia. Por otro lado, el fango anaerobio generalmente está bien estabilizado para su posible eliminación final y tiene buenas características para la reducción de su contenido en humedad. Todo ello sin tener en cuenta que, en algunos casos (fangos granulares UASB), dichos fangos pueden tener un valor de mercado. Por otro lado, el fango en el digestor puede ser mantenido en estado de latencia por periodos de tiempo prolongados, posibilitando una estacionalidad en los procesos anaerobios que se adapte a los procesos de producción (útil especialmente en industrias agroalimentarias).
- Los sistemas de alta carga pueden posibilitar el reciclaje del agua empleada en procesos industriales, conduciendo a ciclos cerrados y reducción o eliminación de consumos.

Por otro lado, los sistemas de tratamiento anaerobio no están exentos de inconvenientes con respecto a los aerobios, entre los cuales cabe citar:

- Sensibilidad a condiciones ambientales. Si bien en algunos casos como puede ser el tratamiento de algunos compuestos recalcitrantes o con presencia de toxicidad (tintes azo, p. ej.) algunos tipos de tratamiento anaerobio se han mostrado altamente útiles, en general la microbiota anaerobia puede ser muy sensible a condiciones ambientales (pH sobre todo) o a la presencia de ciertos compuestos o productos químicos (especialmente Cl). La biomasa anaerobia, si bien puede ser adaptable, suele requerir de largos periodos para que dicha adaptación a los cambios en las condiciones ambientales sea adecuada.

- 
- Posible aparición de malos olores. La generación de H<sub>2</sub>S en los procesos anaerobios puede generar problemas de malos olores y corrosión en determinadas situaciones.
  - Escasa eliminación de nutrientes y patógenos. En caso de que ésta fuera necesaria por las características del sustrato a tratar, tendría como consecuencia la necesidad de un pre (pasteurización de influentes) o post tratamiento.
  - Lentitud en el inicio de proceso. En general y dada la ya citada lentitud metabólica relativa de los microorganismos anaerobios y de su crecimiento, suele ser necesario un largo periodo inicial hasta que se alcanza un volumen de biomasa adecuado para la realización del proceso. Este inconveniente puede ser revertido utilizando un inóculo adecuado en tipo y cantidad. De hecho en procesos utilizando inóculos de fangos granulares el periodo de arranque puede ser inferior a una semana.

El tratamiento anaerobio de aguas residuales fue estudiado e investigado de manera seria y científica por Buswell et al. a partir de 1920, obteniendo las reacciones bioquímicas de oxidación-reducción por las que se rigen los procesos y obteniendo las formulas que permiten predecir la producción de metano a partir de los compuestos químicos que forman el sustrato (Buswell y Sollo 1948).

### **Reactores anaerobios de materias líquidas: breve historia y clasificación**

A lo largo de la historia se puede observar una evolución y perfeccionamiento de los sistemas de digestión anaerobia para el tratamiento de residuos líquidos y aguas residuales. Desde las fosas sépticas ya citadas ha existido una evolución continua hasta nuestros días buscando diseños y disposiciones que se adecuasen lo más posible a los residuos generados, sustratos del proceso tanto por su naturaleza como por las características de su generación y buscando la mayor eficiencia posible en su tratamiento.

El tanque Imhoff, diseñado por Karl Imhoff en 1905 fue uno de los primeros tipos de reactores adaptados a un flujo continuo y adecuado para la pequeña depuración de aguas residuales domésticas. Su diseño simple y robusto con una mejora en la

---

capacidad de sedimentación y digestión de los contaminantes lo hacen funcional no únicamente para el tratamiento de aguas en unidades residenciales individuales, sino que se adapta al tratamiento en pequeñas comunidades. Con una superficie y volumen ocupados reducidos con respecto a los sistemas de tanques sépticos convencionales y con unas características de modularidad y nulo consumo energético que lo hacen responder a las características deseables en un tratamiento de aguas residuales, es un sistema que aún hoy sigue en uso.

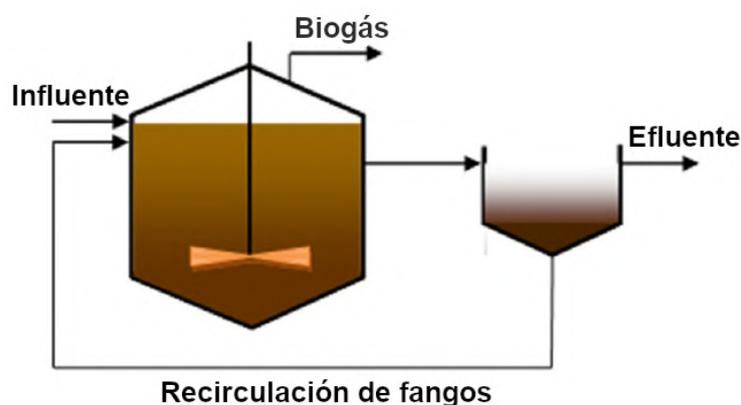
El tratamiento de aguas residuales industriales, sin embargo, exige unas características mejoradas en los sistemas. Generalmente la carga contaminante es mayor que en las aguas domésticas, con la posibilidad de la aparición de compuestos específicos que puedan hacer más difícil su tratamiento. La necesidad de una economía espacial y la existencia ya desde el siglo XIX (según Jean-Baptiste Fressoz) de una conciencia de responsabilidad medioambiental ligada a los procesos de producción que podía llevar a una compensación financiera en base a la contaminación producida que lleva a la adopción del principio del contaminador-pagador (regularizado y con su desarrollo normativo en la UE con la Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del consejo del 21 de abril de 2004), hacen atractiva la adopción de sistemas de tratamiento individuales a nivel de factoría-empresa, posibilitando el uso y aprovechamiento del biogás generado como combustible para procesos asociados.

Las primeras configuraciones de sistemas de tratamiento industrial anaerobio de residuos líquidos partían de sistemas de mezcla completa, en los cuales el tiempo de retención hidráulica (TRH) era similar al de retención de sólidos (SRT) de modo que la capacidad de tratamiento estaba íntegramente ligada a la tasa de crecimiento de la biomasa; y siendo esta última tan lenta, traía como consecuencia que el tamaño necesario de los reactores fuese muy grande. Surge así el concepto de reactor de tanque completamente removido (CSTR), que fue el diseño predominante hasta la década de los 60 del pasado siglo (Van Lier et al., 2015).

La crisis energética de los años 70 trajo un renovado interés por los sistemas de tratamiento anaerobio de residuos. Para aquel entonces, ya se reconocía la necesidad de desligar SRT de TRH para reducir la gran necesidad de espacio y volumen de los

CSTR y hacer los sistemas de tratamiento anaerobio más atractivos. Surgen así los sistemas de reactores anaerobios de alta carga, que vamos a analizar con más detalle en las próximas líneas.

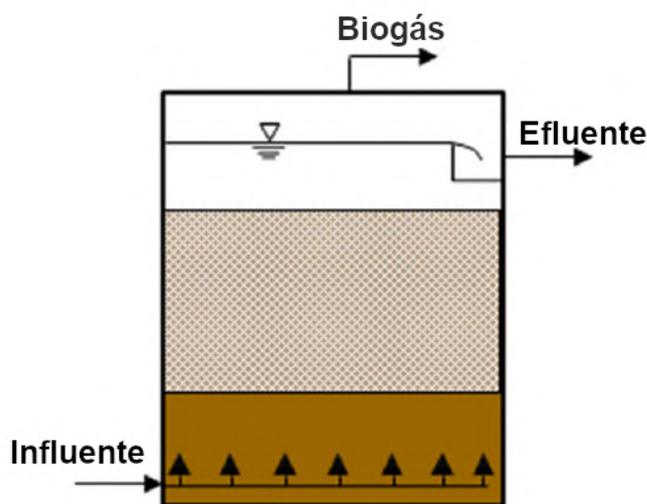
El objetivo del desligado de TRH y SRT en un reactor determinado es el incremento de la cantidad de biomasa en el reactor, lo cual va a repercutir en una mayor capacidad de tratamiento del mismo y, por tanto y con la posibilidad de aplicar altas tasas de carga volumétrica (VLRs), la posibilidad de una reducción de su tamaño para una misma capacidad de tratamiento con respecto a los sistemas CSTR. Para ello se hace necesaria una inmovilización de alguna manera u otra de la biomasa anaerobia. Para conseguir dicho objetivo y con cierta lógica dada la existencia de un conocimiento práctico previo en sistemas de depuración aerobia, se procedió a la adaptación de sistemas ya conocidos en ésta última para la consecución del deseado incremento de biomasa en los reactores. Surgen así los primeros sistemas de reactores anaerobios de alta carga: el proceso de contacto anaerobio (ACP) y los filtros anaerobios (AF).



**Figura 15.** Esquema de sistema ACP (van Lier et al., 2015).

El sistema ACP consiste simplemente en la aplicación a la salida de un reactor CSTR de un decantador de sólidos, con un retorno del fango decantado al reactor. Las primeras versiones del sistema se utilizaron para el tratamiento de aguas residuales domésticas diluidas con una DQO de alrededor de  $1300 \text{ mg L}^{-1}$ . Rápidamente se observaron una serie de problemas en su funcionamiento, entre los cuales se puede citar la escasa capacidad de sedimentación de los fangos activos anaerobios y la producción de biogás en el decantador de sólidos (Rittman y McCarty, 2001). El primer problema fue

atribuido a la habitual por aquel entonces agitación excesiva en el reactor, que conducía a unos tamaños de partícula en la biomasa muy pequeños, con el añadido de que la sobresaturación de gases en disolución en el sustrato líquido creaba la aparición de fuerzas de flotación en el efluente a su paso por el decantador. Los sistemas ACP actuales aplican unas condiciones de agitación en el reactor mucho más reducidas y, a menudo, incorporan sistemas de desgasificación sobre el efluente previamente a su paso por el decantador. Se han revelado como sistemas muy efectivos para el tratamiento de aguas residuales concentradas y con un contenido de SS relativamente alto.



**Figura 16.** Esquema de filtro anaerobio, AF (van Lier et al., 2015).

Los AF simplemente consisten en la aplicación de las propiedades de los procesos biopelícula creada sobre un soporte inerte (de sobra conocidas en los lechos bacterianos) a un ambiente anaerobio (McCarty, 2001). La biomasa en el reactor queda retenida de diversas formas, tales como (a) la biopelícula fijada al soporte inerte, (b) las partículas de fangos anaerobios atrapadas en huecos intersticiales del soporte, y (c) la formación de agregados anaerobios altamente sedimentables. Pueden ser de flujo tanto ascendente como descendente. Han probado ser sistemas fiables y robustos, capaces de tratar aguas residuales con una contaminación consistente principalmente en materia soluble y con una OLR de moderada a alta, hasta  $10 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ . Su eficacia de funcionamiento viene ligada al tipo de material soporte y sus problemas aparecen en el largo plazo, cuando un excesivo crecimiento de la biomasa

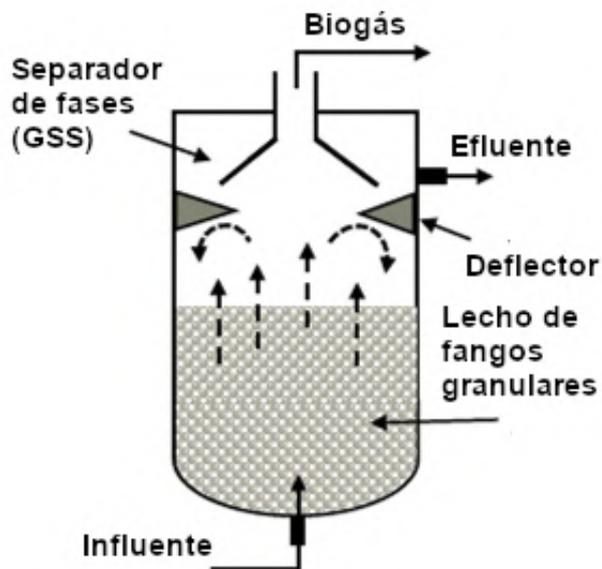
---

puede conducir a colmatado y a la aparición de caminos preferenciales de circulación de los sustratos, reduciéndose así el contacto con la biomasa activa.

El descubrimiento de la granulación de los fangos anaerobios constituyó un hito definitivo en el desarrollo de los reactores anaerobios de alta capacidad. El fenómeno, completamente natural y que aparece en el tratamiento de sustratos con componentes principalmente solubles (incluso mejor si están parcialmente acidificados) y con la aplicación de TRHs inferiores a los necesarios para la duplicación de la biomasa, sobre todo en reactores operados en flujo ascendente (Hulshoff Pol et al., 2004). Bajo unas determinadas condiciones, los fangos anaerobios que suelen tener unas características floculentas, comienzan a agregarse en estructuras granulares compactas en las que se desarrollan consorcios bacterianos bien equilibrados. Estos gránulos, que habitualmente tienen una estructura multicapa, tienen propiedades de una alta estabilidad y capacidad de decantación, de modo que esta biomasa granular queda fácilmente retenida en el digestor en caso de que las condiciones hidráulicas en su interior lo permitan. En esencia, la granulación de fangos anaerobios se basa en que la retención de microorganismos es imperiosa cuando se dan las condiciones de que las tasas de dilución sobrepasan a las de crecimiento bacteriano. Existen una serie de factores tanto externos como operacionales de proceso afectando a la estabilidad de los gránulos, como TRH, VLR, velocidad de flujo, temperatura, pH, salinidad, estabilidad en la disponibilidad de nutrientes, y presencia de cationes divalentes. La presencia de macro y micronutrientes (en especial  $\text{Ca}^{2+}$ ) es vital para la formación de agregados granulares (Lettinga et al., 1980). Asimismo, el tipo de fango inóculo inicial y la composición química de los sustratos objeto de tratamiento tienen un impacto significativo en la composición del fango granular.

En los años 70 y 80 del siglo XX, las investigaciones de Gatzke Lettinga dieron lugar a un hito en el desarrollo de los digestores anaerobios para líquidos: el reactor UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket). Originalmente ensayado con fangos anaeróbicos floculentos aprovechando la mayor capacidad de éstos para sedimentación que la del fango anaerobio discreto, la aparición de los fenómenos de granulación de fangos dio a los dispositivos de este tipo una capacidad aumentada de retención de sólidos de manera que su eficacia y capacidad de tratamiento creció enormemente. Dado que

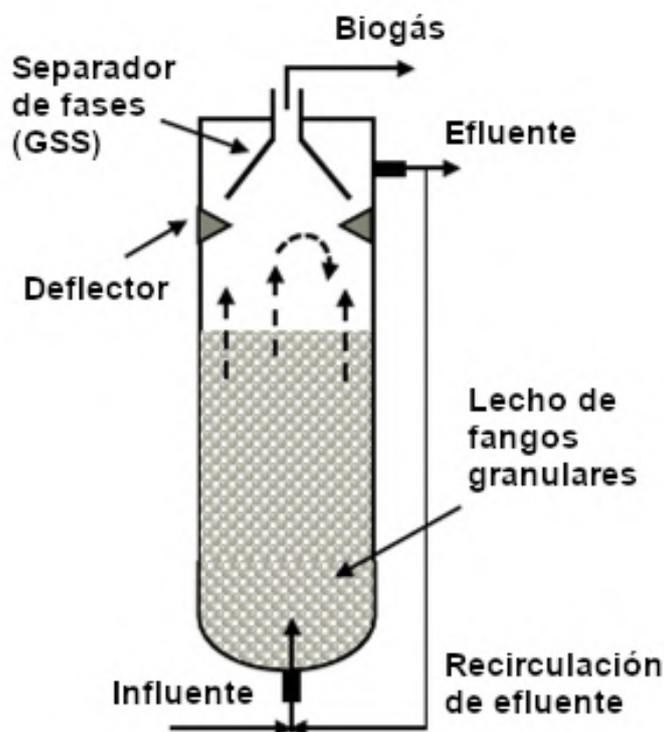
una parte importante de la experimentación realizada con residuos líquidos en esta tesis ha sido realizada con reactores UASB, se describirá su funcionamiento y evolución en mayor detalle en un apartado propio.



**Figura 17.** Esquema de reactor UASB (adaptado de Seghezzeo et al., 1998).

La evolución de los reactores anaerobios de lechos de fangos que resulta en la denominada segunda generación de éstos, se basa en la fijación de microorganismos sobre partículas soporte móviles. De este modo aparecen los reactores de lecho fluidificado (FB). La aparición de biopelícula anaerobia en soportes granulares de pequeño tamaño (0,1 a 0,3 mm) bajo unas condiciones de altas tasas de carga volumétrica. Originalmente eran reactores muy eficientes, capaces de soportar VLRs de hasta  $40 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$  siempre y cuando se dieran una serie de condiciones específicas (alto grado de preacidificación de los sustratos y ausencia de materia suspendida en los mismos) gracias a una buena transferencia de masas producto de la alta turbulencia y flujo alrededor de las partículas, la alta superficie específica de las mismas debido a su pequeño tamaño, y a una menor creación de caminos preferenciales en la masa del lecho de fangos (Moletta et al., 1994). Sin embargo, tenían una tendencia a fallar en el plazo medio y largo por la necesidad de ajustes

importantes en el flujo en el reactor con tendencias a la diferenciación y estratificación de los fangos en el lecho, con posibles escapes de biomasa floculenta (Ehlinger, 1994). En los reactores FB modernos estos problemas se solventan por medio de ajustes en el flujo de modo que se produzca más una expansión del lecho que una fluidificación y por la utilización de separadores de triple fase similares a los utilizados en los sistemas UASB. Son sistemas aplicables para sustratos líquidos con una concentración de SS inferior a  $500 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figura 18.** Esquema de reactor EGSB (adaptado de Seghezzo et al., 1998).

Los reactores EGSB (de Expanded Granular Sludge Bed), que pueden considerarse como una mejora de los UASB, emplean al igual que estos últimos fangos granulares. Son alargados y estrechos y con una recirculación del efluente, de modo que la velocidad de flujo en su interior es alta (pudiendo ser superiores a los  $6 \text{ m h}^{-1}$ ), lo que permite por condiciones hidráulicas y por la generación de biogás en su seno la expansión del lecho de fangos granulares. De este modo se garantiza un mayor y mejor contacto entre efluente y biomasa anaerobia, lo que permite adoptar unas altas tasas de carga volumétricas ( $25 - 35 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$ ), significativamente mayores que en

---

reactores UASB convencionales, ocupando un espacio en planta relativamente modesto (Seghezzo et al., 1998). La retención de sólidos en los reactores de este tipo es fundamental de modo que aunque las características de alta sedimentabilidad del fango granular resulten de gran ayuda para dicha cuestión, es necesaria la adopción de dispositivos de separación de gases, líquidos y sólidos (GLSS) específicamente diseñados para estos sistemas. Son reactores especialmente efectivos para el tratamiento de aguas residuales difíciles, como aquellas con un alto contenido en componentes tóxicos (aunque degradables anaeróbicamente) o con tintes y otros compuestos auxiliares para la industria textil, o bien para aguas residuales frías (temperatura  $< 10^{\circ} \text{C}$ ) o diluidas ( $\text{DQO} < 1 \text{ g L}^{-1}$ ).

La tercera generación de reactores anaerobios para sustratos líquidos ha sido una evolución con mejoras técnicas para solventar algunos de los problemas que podían presentar efluentes específicos, siempre con la premisa técnica básica de intentar mantener en el reactor la mayor cantidad posible de biomasa. Los efluentes líquidos complejos, como por ejemplo aquellos que presentaban una alta proporción de sólidos en suspensión o bien aquellos con alta proporción de FOG (grasas y aceites, de Fats Oils and Grease) siempre resultaron problemáticos en su tratamiento en dispositivos UASB. Una primera aproximación a la problemática causada en el tratamiento de dichos sustratos ya aparece en los primeros trabajos de Lettinga, en los cuales se estudia la utilidad o no de una preacidificación de los sustratos en pro de su tratabilidad, con resultados no demasiado favorables. Sin embargo, dicha técnica acabó dando lugar a los ABR (de Anaerobic Baffled (staged) Reactors), reactores multicámara de aspecto similar a un cierto número de reactores de flujo vertical pero sin separadores GLSS dispuestos en serie de modo que diferentes fases del proceso de fermentación anaerobia tienen lugar en cada uno de ellos. No obstante, aunque los resultados de estos reactores ha sido prometedor a escala de planta piloto y en tratamientos a temperaturas altas, es una tecnología que ha tenido escaso desarrollo a escala real (Zhu et al. 2015).

El auténtico desarrollo de esta tercera generación de reactores anaerobios aparece con la incorporación de elementos en muchos casos ya previamente desarrollados a lo largo de la evolución de los sistemas, a esquemas ya conocidos y desarrollados. Con la

---

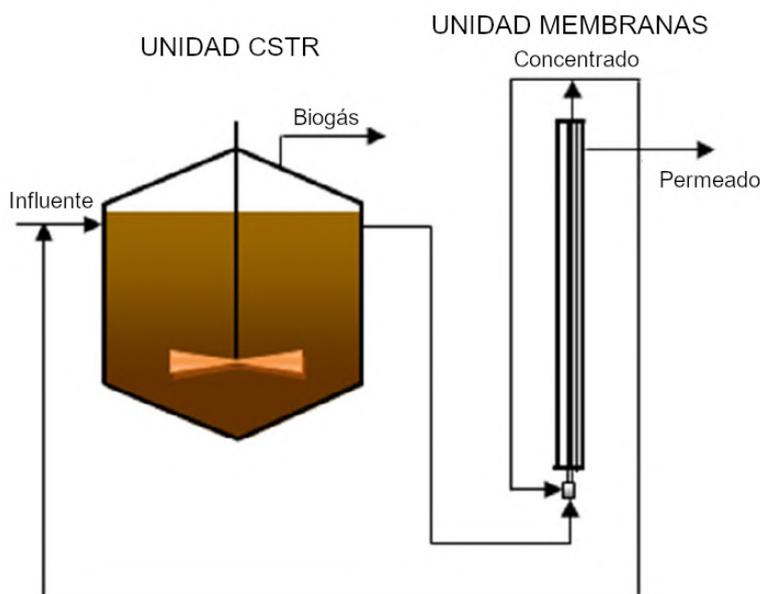
detección de problemas en el cultivo y crecimiento del fango granular en caso de presencia de SS pesados o con concentraciones de DQO por encima de los  $50 \text{ g L}^{-1}$  y el deseo de obtener sistemas tan robustos como los UASB y con potenciales de carga tan elevados como los de los EGSB, la clave para un correcto funcionamiento sigue siendo la retención de la mayor cantidad de biomasa activa posible en el reactor. Dicho objetivo puede ser cumplido de diversas formas:

- Por mejoras en la decantación desde un punto de vista físico. Básicamente consiste en la incorporación en el biorreactor de un decantador lamelar, a menudo en el separador GLSS. Existen soluciones comerciales aplicadas a reactores UASB y EGSB, con una retención mejorada no ya de fangos granulares sino de floculentos (Zoutberg y Franklin, 1996).
- Por flotación. Si bien la flotabilidad incrementada por las burbujas de biogás en formación generalmente puede suponer un problema, especialmente en residuos líquidos con altas cantidades de grasas y aceites (FOG), la incorporación de un separador de flotantes en el reactor puede resultar en una mejora en la calidad del efluente (mayor clarificación) y en un incremento en la biomasa retenida (Frijters et al., 2014).
- Por filtración. Dado que son sistemas cuyo desarrollo e investigación resultan una de las más importantes tendencias actuales, merece la pena un comentario más detallado de los mismos.

Uno de los primeros desarrollos de los reactores UASB consistió en la sustitución del dispositivo separador GLSS por un filtro anaerobio (AF), ocupando este último un 25-30 % del reactor en su zona superior. De este modo nacían los primeros reactores híbridos de flujo ascendente. En otros casos, el AF se sitúa sólo en el compartimento de decantación, dejando el GLSS en su posición original. Se trata de sistemas robustos, capaces de soportar choques de alta carga orgánica y de recuperaciones rápidas a posteriori con unos rendimientos de una eliminación de un 95 % de la DQO existente con una OLR de hasta  $33 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ día}^{-1}$  (Kennedy y Guiot, 1986). Son sistemas que muestran una mayor eficacia de tratamiento para algunos tipos específicos de aguas residuales de industrias químicas. Sin embargo, tras periodos de operación

prolongados, a menudo se puede observar deterioros altos en la sección del AF, lo que suele decantar las preferencias de los usuarios y gestores por sistemas más simples.

El descenso en los costes de adquisición y reemplazo de los sistemas de membranas (pese a los costes operacionales en energía y productos químicos para limpieza y evitar el biofouling de las mismas siguen siendo altos) ha supuesto el crecimiento en el interés por los reactores anaerobios con acoplamiento de membranas (AnMBRs). Estos reactores ofrecen una muy alta calidad de los efluentes obtenidos con una total eliminación de sólidos, en conjunción con una retención total de la biomasa anaerobia activa, incluyendo comunidades bacterianas capaces de la degradación de contaminantes específicos. Por ello, pueden resultar sistemas atractivos para aguas residuales industriales en condiciones extremas, como altas temperaturas, gran cantidad de SS o presencia de tóxicos.



**Figura 19.** Esquema de AnMBR, con un sistema de membranas acoplado a un reactor CSTR (van Lier et al., 2015).

El uso de sistemas de membranas puede ser acoplado a todo tipo de sistemas de reactores anaerobios eliminando la necesidad de la presión hidráulica necesaria para la granulación de fangos y con la retención de la biomasa en forma floculenta. No obstante lo anterior, en sistemas de lechos de fangos granulares (como los UASB), la pre-eliminación de SS por atrapamiento y degradación en el lecho de fangos reduce

---

significativamente la carga de los mismos en la membrana, reduciendo así los problemas de fouling en la misma. Sin embargo, el potencial de estos sistemas permite su acoplamiento en reactores de diseño relativamente simple, como los CSTR.

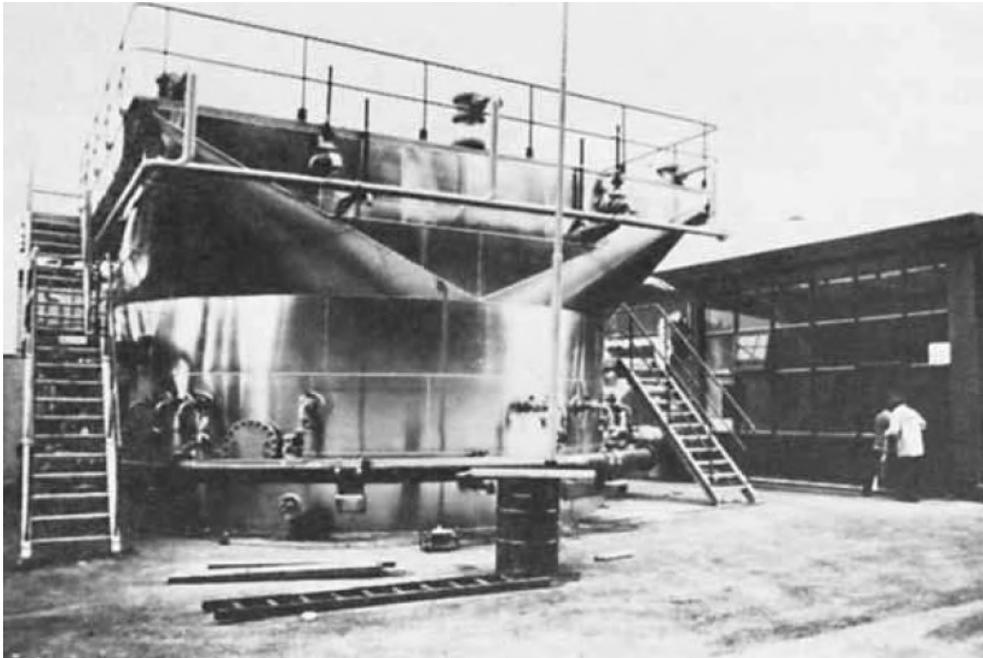
### **Reactores UASB**

La idea primaria en los experimentos de Lettinga (Lettinga et al. 1980) se basaba en la confrontación de dos movimientos opuestos de fluidos: la velocidad ascensional del medio líquido en el reactor, creada por la entrada del agua residual a tratar (por la parte inferior del reactor y , por tanto, con un flujo vertical ascendente) contra la velocidad de decantación y sedimentación de la biomasa activa en forma de fangos, en este caso anaerobios (lógicamente en un flujo vertical descendente). En principio, la lógica indica que si la primera es inferior a la segunda, la biomasa quedaría retenida en el reactor; salvo por el hecho de que las burbujas de biogás creadas por los fangos anaerobios, con su flotabilidad ejercen una influencia en el movimiento de la biomasa, haciendo que una parte de ésta pueda ascender y escapar del seno del reactor con el efluente. Sin embargo, dadas unas condiciones adecuadas, los fangos anaerobios pueden crear un lecho denso del cual sólo pueden desprenderse y escapar partículas discretas de tamaño no excesivo.

Partiendo de estas cuestiones, aparecen las ideas básicas del proceso, que son: a) si las condiciones físico-químicas para la floculación son favorables, se obtiene un fango floculento con capacidades mejoradas de decantación; b) un lecho de fangos floculentos bien establecido forma una fase bastante estable, capaz de soportar fuerzas de mezclado relativamente altas; y c) la extracción por lavado de partículas discretas de fango (flóculos) del lecho puede ser minimizada por la creación de zonas de remanso dentro del reactor. Así, comienzan a aparecer los primeros prototipos experimentales, en los que se daban las características de, por un lado, omisión de agitación o recirculación de los fangos, y por otro, incorporar al reactor un sistema de separación entre fases, principalmente gases y sólidos.

Los primeros experimentos fueron concebidos como un tratamiento anaerobio monoetapa, con unas cargas orgánicas volumétricas máximas de entre 10 a 14 kg DQO m<sup>-3</sup> día<sup>-1</sup>, correspondientes a unas cargas máximas en el fango de 1 kg DQO kg<sup>-1</sup> SVS

(Sólidos Volátiles en Suspensión) día<sup>-1</sup>. La temperatura de tratamiento ensayada era de 30°C.



**Figura 20.** Imagen de la primera planta UASB a escala real (200 m<sup>3</sup>), instalada y probada en 1978 en la planta azucarera CSM en Halfweg (Holanda). En Lettinga, 1980.

En dichas primeras fases de la experimentación, ya se empiezan a poner de manifiesto y a dar su debida importancia a determinadas cuestiones del diseño que, con el tiempo, se demostrarían cruciales. Entre ellas cabe destacar la necesidad de un diseño adecuado de un separador entre fases (principalmente, sólidos/gas). Por medio del mismo, se podía retener en el reactor la biomasa particulada que podía ascender por flotación, adherida a las burbujas de biogás formadas. Para ello era necesario crear un área de turbulencia reducida, que favoreciese la decantación de sólidos, aunque al mismo tiempo la agitación necesaria para la separación entre fases se produciría por la creación y ascensión de burbujas de biogás en el lecho de fangos, por lo que unas cargas orgánicas lo suficientemente altas para una creación de gas en cantidad suficiente eran deseables. Se daban unos primeros apuntes sobre la posible geometría de los separadores (con paredes inclinadas alrededor de 50 °) y se comenzaba a detectar la importancia de los problemas de creaciones de espumas y sobrenadantes en la interfase.

---

Sin embargo, un fenómeno que se venía observando desde unos años antes, resultó clave en el desarrollo de los reactores UASB y, en general, en los reactores anaerobios de alto rendimiento: la aparición en escena de los fangos granulares. El fenómeno de la granulación de los fangos de modo que se creen estructuras redondeadas, con unos consorcios microbianos maduros y bien equilibrados y dando lugar a una biomasa con capacidades incrementadas de sedimentabilidad (y por tanto, con una capacidad de “autoinmovilización” en el seno del reactor). La granulación se da a menudo en reactores anaerobios de flujo vertical ascendente, con sustratos principalmente solubles, y aplicando tiempos de retención hidráulica inferiores a los de duplicación de los microorganismos. Existen una variedad de factores y parámetros que afectan a este fenómeno y a la estabilidad de los fangos granulares, como pueden ser el TRH, la tasa de carga volumétrica, temperatura, pH, velocidad ascensional, presencia de cationes divalentes y metales pesados, salinidad, y disponibilidad de nutrientes.

En sus siguientes trabajos (Lettinga et al. 1983) referentes a diseño, operación y economía del tratamiento anaerobio, ya Lettinga hace notar la importancia de la obtención de fangos de características granulares. Así, para un arranque de un dispositivo UASB inicialmente con fango floculento, con unos 10-20 kg de SSV/m<sup>3</sup>, se data el comienzo de la formación de fangos granulares en unas 4 a 6 semanas en las condiciones: a) OLR de unos 5 kg DQO m<sup>-3</sup> reactor día<sup>-1</sup> durante unas 6-7 semanas iniciales, con unos 0,05-0,1 kg DQO kg<sup>-1</sup> SSV día<sup>-1</sup>; b) no incrementar la carga hidráulica hasta que se note una total degradación de los AGVs formados en el proceso; y c) se debe permitir la migración por lavado de las partículas de biomasa poco densas. Para ello y en esas fases previas a la granulación del fango floculento inicial, la carga superficial en el reactor debe ser inferior a los 2 m/h y con una altura de la zona de remanso previa al dispositivo de separación de unos 1,5-2 m. Una vez alcanzada la granulación de fangos, la OLR se puede llegar a incrementar hasta un máximo de 45 kg DQO m<sup>-3</sup> reactor día<sup>-1</sup> para usas alturas de lecho de fangos de entre 2 y 3 m. En esas condiciones comienza a destacar la importancia de una adecuada disposición de la alimentación del proceso para evitar los problemas de caminos preferenciales en el discurrir del sustrato líquido por el lecho de fangos y se empieza a plantear la importancia del reciclado del efluente clarificado, aumentando la eficiencia del

---

proceso. Estos parámetros de diseño serán aún más aquilatados y sistematizados en Lettinga y Hulshoff Pol (1986). En dicho trabajo, se sistematizan los parámetros de diseño en las siguientes cuestiones:

- Separador de fases (GSS). Aparte de las cuestiones que ya se habían detallado en anteriores trabajos, se incluye en el diseño la colocación de deflectores verticales para reducir turbulencias en la zona de intercambio. Su diseño ya empieza a estar seriamente influido por las características del residuo líquido objeto de tratamiento, de modo que el área se considera que ha de ser suficiente pero al mismo tiempo, en casos de producciones pequeñas de biogás, reducida. Se hace hincapié en los problemas de espumas y flotación en sustratos líquidos con alta proporción de proteínas y/o grasas.
- Dispositivos de alimentación (inlets). Se dan líneas maestras para evitar los posibles problemas por creación de caminos preferentes, riesgo incrementado en la aplicación de sustratos líquidos fríos y/o diluidos, pero también cuando los lechos del fango son de escaso grosor y alta densidad y sedimentabilidad.
- Dimensiones del reactor. Su volumen vendrá principalmente dado por las máximas cargas diarias totales, tanto orgánica como volumétrica. El tipo y características de fangos presentes en el reactor van a restringir la velocidad de flujo en el mismo, siendo en fangos floculentos de entre 0,5 a 1,5 m/h con cargas orgánicas de 5-6 kg DQO m<sup>-3</sup> reactor día<sup>-1</sup>. Dichas velocidades pueden incrementarse hasta los 10 m/h con fangos granulares. Se constatan problemas en casos de reactores de altura superior a 6 m.
- Posibilidades de diseños modulares. Importante en el arranque de sistemas de nueva implantación.
- Prevención de la corrosión. Principalmente causados por la presencia de H<sub>2</sub>S en el efluente, en la zona de interfase líquido-aire por la presencia de oxígeno. Se resalta la necesidad de utilización en esta zona de recubrimientos o materiales no susceptibles de corrosión.
- Aplicación en monoetapa o en dos etapas. Los procesos de dos etapas, con una preacidificación de los sustratos, sólo resultan ventajosos en aguas con altos

---

contenidos de SS, pudiendo evitarse su uso con el ajuste de las condiciones de trabajo en procesos monoetapa.

En dicho trabajo, asimismo, se constata la posible aparición de una capa de fango floculento sobre el lecho de fangos granulares en reactores con bajas cargas aplicadas. Dichos fangos floculentos pueden ser fácilmente purgados dado que simplemente con los lechos de fangos granulares se alcanza una alta actividad metanogénica volumétrica.

A principios de la década de los 90 (Lettiga y Hulshoff Pol, 1991) la técnica detrás de los reactores UASB ya estaba desarrollada, depurada y madura, con unas 205 unidades instaladas y funcionando sólo en Holanda; y con el tiempo y a finales de la década (Seghezzo et al., 1998), la tecnología ya tenía una fuerte implantación para tratamientos de aguas residuales urbanas en países tropicales, dadas las ventajas de las altas temperaturas ambientales en los mismos. Exceptuando las posibles primeras fases de adaptación en la creación de fangos granulares, el modo de trabajo ya se basaba específicamente en el uso de dichos fangos. La técnica de los reactores UASB se había mostrado competente, no sólo para el tratamiento de aguas residuales con contaminantes solubles no complejos, sino también para aguas residuales complejas (es decir, con contaminantes insolubles o sólo parcialmente solubles, o bien con compuestos que potencialmente pueden dar lugar a inhibición o toxicidad) en condiciones de bajas y altas cargas de contaminantes, a temperaturas de tratamiento tanto óptimas como subóptimas. En el primer caso, no son esperables las habituales peores complicaciones del sistema asociadas a la creación de espumas siempre y cuando se trabaje con sistemas bien adaptados y en los cuales la máxima tasa de carga del fango no exceda aproximadamente la mitad de la actividad metanogénica específica del mismo para cualquier temperatura.

Para aguas residuales y sustratos líquidos complejos, los sistemas UASB se muestran particularmente útiles y robustos dado que los fangos granulares tienen una capacidad muy mejorada con respecto a los floculentos para lidiar con compuestos con toxicidad potencial o a altas tasas de carga (dado que los gránulos constituyen ecosistemas generalmente maduros, con consorcios de microorganismos capaces de degradar

---

sustancias complejas y con efectos sinérgicos positivos en la utilización de subproductos metabólicos de unas u otras especies), siempre y cuando el sistema y el proceso hayan sido diseñados adecuadamente de acuerdo a las características de los residuos líquidos objeto de tratamiento, y las condiciones operacionales y de proceso en el reactor sean adecuadas. Así, las aguas residuales que pueden resultar más problemáticas son las de altos contenidos en compuestos insolubles tanto orgánicos como inorgánicos, sustratos con tendencia a precipitar, y compuestos que faciliten la creación de espumas o de capas superficiales de “natas”. Se ha de tener en cuenta una serie de características importantes de los sustratos (biodegradabilidad, características de los SS como su tamaño y área superficial así como su densidad y tendencia a flotación o sedimentación y tendencia a coalescencia, y la afinidad de la biomasa para adherirse al material o la tendencia de los SS a quedar adsorbidos en el fango). Específicamente, la materia particulada en suspensión puede presentar los problemas:

- Reducción de la actividad metanogénica específica del fango. Generalmente con el uso de fangos granulares no suele resultar problemática. La materia en suspensión poco biodegradable generalmente se va a acumular en forma de una capa floculenta sobre el lecho de fango granular, que puede ser purgada por unos u otros medios.
- Formación de capas de “natas” o capas de flotantes, consistente en ingredientes flotantes del sustrato junto con fango activo adherido o atrapado en los mismos. Habitual en presencia de grasas y otros lípidos, puede requerir de la instalación de skimmers o separadores de flotantes.
- Reducción en la formación de fangos granulares. Particularmente habitual en caso de que los SS en el sustrato sean de naturaleza fibrosa. Se puede producir un atrapamiento de la biomasa en crecimiento en los mismos, que va a acabar saliendo del reactor.
- Un atrapamiento prolongado y continuo de SS voluminosos en el lecho de fangos granulares puede llevar a una pérdida espontánea cuasi-instantánea y completa del mismo por flotación y arrastre por lavado. Para evitar estos problemas puede ser necesaria una limpieza del lecho de fangos granulares del fango floculento atrapado en el mismo.

---

En cuanto a los parámetros de diseño de los reactores UASB, podemos hablar de:

Volúmen de reactor. Dependerá de una serie de factores entre los que se pueden citar:

- Máxima carga diaria (DQO) total admisible.
- Máxima velocidad ascensional admisible.
- Temperatura mínima del sustrato líquido.
- Características del sustrato líquido (carga contaminante, complejidad de los compuestos contaminantes, biodegradabilidad de los mismos, presencia de proteínas, etc.).
- Tasa de carga orgánica admisible para una retención de fangos enpecífica.
- Eficiencia de tratamiento requerida.
- Grado de estabilización del fango requerido.

La máxima velocidad ascensional admisible está sobre los 3 m/h de media diaria en reactores con fango granular y aguas residuales con contaminación principalmente soluble, mientras que en el caso de sustratos líquidos con compuestos sólo parcialmente solubles se reduce a 1 – 1,25 m/h. En ambos casos se pueden soportar picos temporales (de unas pocas horas al día en total) de hasta 6 y 2 m/h respectivamente.

En los casos bastante excepcionales en los cuales la velocidad ascensional puede representar el factor limitante, el tiempo de retención hidráulica permisible  $\theta_a$  queda determinado por el área superficial y la altura del reactor, de acuerdo a:

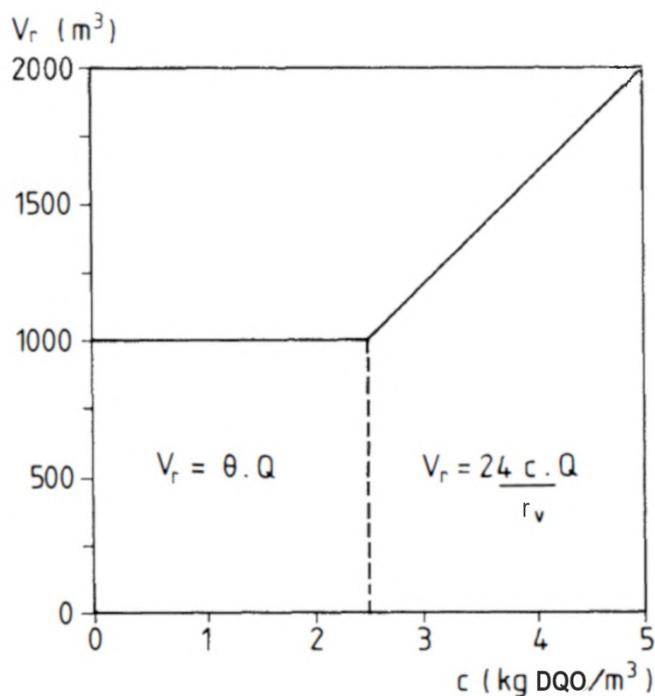
$$\theta_a = \frac{A \times H}{Q}$$

Donde  $\theta_a$  es el tiempo de retención hidráulica permisible (h), A es el área superficial del reactor ( $m^2$ ), H es la altura del reactor (m) y Q es el caudal medio en estado prácticamente continuo ( $m^3/h$ ). La velocidad ascensional admisible  $v_a$  determinará el tiempo de retención hidráulico para una altura de reactor dada:

$$v_a = \frac{H}{\theta}$$

Para sustratos totalmente solubles se pueden aplicar alturas de reactor de 10 m e incluso más, con una ocupación espacial que puede resultar reducida. Para aguas con sustratos sólo parcialmente solubles las alturas admisibles son más reducidas, de modo que para el tratamiento de aguas residuales diluidas como las domésticas se recomiendan alturas de 3 a 5 m mientras que para aguas con una carga de DQO superior a los 3000 mg/L se pueden aceptar alturas de reactor de 5 a 7 m.

Para aguas residuales diluidas (con niveles de DQO inferiores a 1000 mg/L y con temperaturas de operación superiores a los 25 °C, el volumen de reactor generalmente será determinado por el tiempo de retención hidráulico admisible.



**Figura 21.** Relación entre carga contaminante y volumen de reactor (asumiendo  $\theta_a = 4\text{h}$ ,  $Q = 250\text{ m}^3/\text{h}$  y una tasa de carga volumétrica  $r_v$  de  $15\text{ kg DQO}/\text{m}^3\text{d}$ ; Lettinga y Hulshoff Pol, 1991).

A concentraciones bajas de contaminantes, el volumen de reactor será independiente de la carga contaminante y determinado por el tiempo de retención hidráulica permisible:

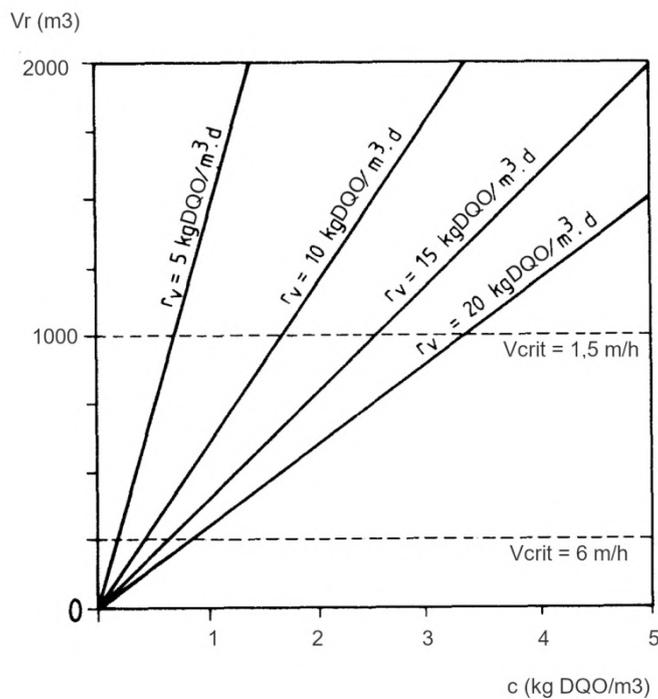
$$V_r = \theta_a \times Q$$

$\theta_a$  dependerá del tipo de fango y de la calidad y capacidad del separador gases-sólidos.

Por encima de una concentración de carga contaminante específica, el volumen del reactor dependerá de dicha concentración de carga ( $c$ , en  $\text{kg DQO}/\text{m}^3$ ) y de la carga volumétrica aplicable ( $B_v$ , en  $\text{kg DQO}/\text{m}^3\text{d}$ ), de acuerdo con la ecuación:

$$V_r = \frac{24 \times c \times Q}{r_v}$$

Las bajas concentraciones en las cuales el tiempo de retención hidráulica marca el volumen de reactor, dependen en gran manera de la tasa de carga volumétrica así como de la velocidad ascensional máxima permisible.



**Figura 22.** Volúmenes de reactor a diferentes tasas de carga volumétrica y velocidades ascensionales críticas (asumiendo  $Q = 250 \text{ m}^3/\text{h}$  y una altura de reactor  $H_r = 6 \text{ m}$ ).

Para aguas residuales industriales, generalmente el factor principal para el tamaño de reactor necesario será la carga volumétrica admisible (en términos de DQO biodegradable).

---

Alimentación. Los dispositivos de alimentación han de repartir la misma de manera que se evite en todo lo posible la creación de caminos preferentes de flujo en el lecho de fangos.

Para lechos de fangos granulares, una norma de buena práctica es que el área por cada entrada de alimentación sea de:

- 0,5 a 1 m<sup>2</sup> para cargas de hasta 2 kg DQO/m<sup>3</sup> d
- 0,5 a 2 m<sup>2</sup> para cargas de entre 2 y 4 kg DQO/m<sup>3</sup> d
- > 2 m<sup>2</sup> para cargas > 4 kg DQO/m<sup>3</sup> d

Separador de fases. El separador de gases-líquidos-sólidos, como ya se ha comentado en repetidas ocasiones, es el dispositivo de la máxima importancia en el funcionamiento del sistema, especialmente en el caso de tratamientos de aguas residuales muy diluidas, en el cual es esencial alcanzar una retención prácticamente completa de la biomasa viable en el reactor. Como ya se ha comentado, los principales problemas en los reactores UASB suelen ocurrir en estas zonas de remanso y separación de fases, con la creación de espumas o capas de flotantes y la aparición de problemas de corrosión en las interfases; de modo que el diseño de estos dispositivos requiere de un especial cuidado.

Los objetivos de los dispositivos de separación GSS son:

- Separar y descargar el biogás del reactor.
- Evitar la pérdida por lavado de biomasa bacteriana viable de la manera más eficiente posible.
- Posibilitar que los fangos ascendentes puedan deslizarse de nuevo hacia abajo al compartimento de digestión
- Funcionar como una barrera en las expansiones rápidas de los lechos de fangos (principalmente floculentos).
- Crear un efecto de limpieza en el efluente.
- Evitar el lavado de fango granular flotante.

En cuanto a las líneas maestras de diseño para los separadores, se pueden citar:

- 
- La pendiente de las paredes inclinadas de los colectores de gases (y de los fondos de las zonas de remanso) ha de estar entre 45 y 60 °.
  - El área superficial de apertura entre colectores de gases ha de ser entre el 15 y el 20 % del área superficial del reactor.
  - Para alturas de reactor de 5-7 m la altura del colector de gas ha de ser de 1,5 – 2 m.
  - Se debe mantener una interfase líquido-gas en todos los colectores de gases para facilitar la recolección del biogás y evitar la formación de capas de flotantes.
  - Con objeto de evitar la entrada de burbujas de biogás en el compartimento de remanso, los desviadores deben solaparse unos 10-20 cm con las aperturas de los colectores de gases.
  - En general, deben colocarse pantallas separadoras de flotantes ante las salidas de efluentes.
  - El diámetro de las salidas de los colectores de gases debe ser suficiente para garantizar la evacuación del biogás, particularmente en caso de problemas de formación de espumas.
  - En caso de alta formación de espumas, se deben colocar dispositivos antiespuma (rociadores) en la parte alta de los colectores de gases.

Asimismo, aparte de las cuestiones ya citadas para el dimensionamiento y construcción de los reactores UASB, se han de tener en cuenta otras materias relativas a un funcionamiento sin problemas:

- Modularidad. Ya se ha comentado que, en ciertos casos puede resultar ventajosa la instalación de varios módulos de reactores para el ajuste de diversas condiciones de carga, sobre todo en los periodos de arranque e iniciales de las instalaciones.
- Corrosión. Suele ser un fenómeno localizado en las interfases líquido.gas, sobre todo en presencia de aire. Por ello se recomienda que en estas fases los elementos se fabriquen con materiales resistentes a la corrosión o que se utilicen pinturas o recubrimientos adecuados sobre los elementos susceptibles de ser atacados. Estas cuestiones enlazan con el siguiente punto.

- 
- Evitar las emisiones de malos olores. La principal fuente de malos olores en los efluentes (al igual que la principal causa de corrosión) suele ser el  $H_2S$ . Por ello, es necesario que el digestor esté cubierto de manera impermeable a los gases.
  - Provisión de salidas para descarga de fangos. Necesarias para evacuar los fangos creados en exceso o bien las capas de fango floculento creadas sobre los lechos granulares. Una buena zona de situar ventanas de descarga es a media altura del reactor, siendo recomendable colocar ventanas extra cerca del fondo y en la parte superior, aproximadamente medio metro por debajo del separador interfases.
  - Provisión de infraestructuras e instalaciones para recirculación del efluente. En determinados casos la recirculación del efluente puede ser muy recomendable, aportando dilución a la alimentación en case de ser necesaria, así como alcalinidad.
  - Posible necesidad de post-tratamientos. El proceso anaerobio no resulta útil para la eliminación de patógenos,  $H_2S$  o de nitrógeno en los efluentes. También se puede requerir la eliminación de  $H_2S$  en el biogás. Es posible que sea necesario algún tipo de post-tratamiento en caso de que alguno de los anteriores compuestos pueda llegar a resultar problemático.
  - Equipamiento auxiliar. Posible necesidad de dispositivos intercambiadores de calor para mantener los reactores a la temperatura deseada. Asimismo es deseable la provisión de equipamiento de medida y control de temperatura, pH y caudal de flujo en la alimentación, medida y control de temperatura y pH en el seno del reactor, y medida de la producción de biogás así como de su composición (sobre todo con respecto a  $H_2S$  así como la proporción de metano y  $CO_2$ ).

### **La digestión anaerobia seca. Generalidades**

Si bien y como ya se ha mencionado la digestión anaerobia de sustratos líquidos cuenta con una historia dilatada en el tiempo con una investigación asociada a la misma de gran extensión y profundidad, no se puede decir lo mismo de los procesos asociados a sustratos con diferentes consistencias. Una razón bastante obvia para este hecho es el enfoque como sistema de tratamiento de residuos, más relevante que la

---

posible producción de energía, que ha existido sobre el tema desde un principio. Como ya se ha mencionado, con las crisis energéticas de los años 70 del pasado siglo aparece un nuevo impulso en la investigación sobre digestión anaerobia que, no sólo se enfocó en reactores de alta carga para sustratos líquidos, sino que también se aplicó sobre sustratos con consistencias no convencionales. Aparecen así las primeras menciones a la “digestión anaerobia seca” (Wong-Chong, 1975).

La digestión anaerobia seca hace referencia a los procesos de digestión anaerobia aplicados a sustratos con un porcentaje de ST superior al 15 %. El uso típico del sistema es para materiales con un contenido del 20 al 40 % ST, lo cual hace al sistema particularmente adecuado para el tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (OFMSW) y para residuos de la actividad agrícola (AW). En general, se trata de residuos apilables por medios mecánicos, lo cual hace su manejo relativamente sencillo y omite la necesidad de equipamientos complejos o asociados a productos líquidos (Sun et al., 1987). Los sistemas en sí no suelen necesitar de equipamientos mecánicos complejos ni partes móviles, con lo cual no existen posibles problemas por abrasión de componentes delicados, y suelen tener un alto potencial de tratamiento de altas OLRs con un tiempo de retención inferior a los sistemas CSTR y una cierta flexibilidad en cuanto a capacidad de tratamiento desde el punto de vista del volumen absoluto de sustrato tratable. Su tamaño suele ser relativamente reducido y su necesidad de incorporar aguas para proceso, escasa. La ya citada capacidad de operar a altas tasas de carga orgánica (en comparación con sistemas habituales para residuos líquidos, como los CSTR) hace que, por ejemplo, la producción neta de metano en relación con el volumen de digestor pueda ser de 2 (en el caso de la OFMSW) hasta 10 (gallinazas) veces mayor. El digestato tiene las mismas características de manejabilidad y facilidad de apilado, almacenaje, transporte y envasado que el sustrato, lo que asociado su amplio grado de aplicación y mercado por, entre otras cuestiones, sus buenas características como enmienda orgánica para suelos, hace que pueda llegar a ser un subproducto interesante.

No obstante lo anterior, los sistemas de digestión anaerobia seca también tienen sus desventajas. Entre ellas se puede citar un a menudo largo tiempo de operación para obtener un grado de degradación adecuado y una capacidad potencial de acumulación

---

de compuestos tóxicos o de inhibidores de proceso dado el alto contenido en ST. Esto puede hacer que el proceso tenga un cierto grado de complicación a la hora de ajustar sus parámetros y funcionamiento. En comparación con sistemas habituales de digestión anaerobia “húmeda”, las fases de pre y post tratamiento de los sustratos pueden llegar a ser más complejas.

En general, los sistemas de digestión anaerobia húmeda (CSTR) en comparación con los de digestión seca tienen un menor coste de capital específico por tonelada de residuo tratado y por metro cúbico de biogás producido, así como una mayor producción específica de biogás por tonelada de residuo tratado (Angelonidi y Smith, 2015). Una explicación para esta última cuestión puede ser que, en las circunstancias actuales, las plantas instaladas se utilizan para tratar sustratos con altas cantidades de residuos de jardinería, con alta proporción de ST pero relativamente baja de SV; esto es, el propio propósito y uso de los sistemas, aplicados a un determinado sustrato específico con baja capacidad de producción de biogás, puede ser el factor limitante en la producción o, dicho de otro modo, los sistemas podrían ser más productivos aplicados a sustratos más adecuados para la producción de biogás. Se ha de tener en cuenta además que la mayor parte de los sistemas de DAS aplicados están patentados y comercializados bajo marcas comerciales, de modo que a los propios costes de operación hay que sumar los de amortización de las instalaciones.

Los proceso de digestión anaerobia seca (DAS), por la propia naturaleza y características de los sustratos, tienen que lidiar con una serie de problemas específicos. Uno de ellos parte de las dificultades en conseguir una distribución lo más homogénea posible tanto de sustrato como de población de microorganismos, teniendo en cuenta además las características de baja transferencia de masa y energía en el sustrato y medio (Jha et al., 2013). Los primeros sistemas que aparecen en la investigación y que posteriormente serían desarrollados en una evolución progresiva, y que eran en batch, afrontaron esas cuestiones de una serie de formas propias, creando la primera familia de sistemas comerciales. La segunda familia de sistemas, los reactores en continuo, a menudo con un flujo en pistón, tienen otras características asociadas.

---

Si bien se va a echar una ojeada a ambas familias de reactores anaerobios con sus respectivas características y evolución a lo largo de la historia reciente, podemos plantear una serie de cuestiones generales asociadas al proceso de la DAS, haciendo las diferenciaciones oportunas en cada caso concreto. Dichas cuestiones se pueden definir como los parámetros generales que afectan al proceso y a su eficiencia (Rocamora et al., 2020; Lay et al., 1997). Entre dichos parámetros podemos citar:

1. Características del sustrato. Entre ellas, podemos citar:

- Composición del sustrato. Dada la gran variedad de sustratos susceptibles de ser tratados mediante DAS, es importante una buena caracterización de los mismos con objeto de conseguir la optimización del proceso. Aunque la cuestión pueda no ser fácilmente abordable dadas las características de alta heterogeneidad de algunos sustratos (como puede ser la OFMSW) acompañada o no de variabilidad temporal o zonal, es una cuestión fundamental para poder prever la posible aparición de compuestos tóxicos o inhibidores o bien para la elección de cosustratos (Li et al., 2018) con características adecuadas para la mejora de la eficiencia y estabilidad del proceso.
- Proporción C/N. Es una variable fundamental dado que si dicha proporción es baja, se puede producir una acumulación de nitrógeno amoniacal llegando a alcanzar niveles asociados a toxicidad en el proceso. Unos valores superiores a 30 resultan adecuados para una mejora en general del proceso, admitiendo mayores OLRs. Sin embargo, se han de tener en cuenta diversos factores, como puede ser el uso agrícola como fertilizante del digestato, donde una mayor cantidad de N puede ser un factor deseable.
- Tamaño de partículas en el sustrato. Si bien en general un tamaño pequeño de partículas se puede asociar con una aceleración de la cinética del proceso y una mayor producción de biogás, en algunos casos el efecto puede ser el contrario por una liberación de compuestos inhibitorios, como puede ser una liberación acelerada de AGVs con una acidificación del sustrato.

- 
- Sólidos Totales. En general, los sistemas de DAS muestran una producción de CH<sub>4</sub> por kg SV inferior a los sistemas con sustratos líquidos. A menudo se puede observar para un mismo sustrato un incremento lineal en la actividad metanogénica específica con el incremento en el contenido en agua. Por tanto, se ha de buscar una solución de compromiso siempre que sea posible, entre las condiciones que mejoren la actividad del proceso sin perder las condiciones cualitativas positivas del mismo.

## 2. Condiciones operativas.

- Temperatura. Los sistemas comerciales de DAS suelen operar o bien en el rango mesofílico o bien en el termofílico. Cada uno de los casos tiene sus ventajas e inconvenientes. Así, en la digestión termofílica, va a haber una más alta tasa de destrucción de sólidos orgánicos, una mejor separación entre fases sólida y líquida y una tasa de crecimiento de microorganismos superior. Todo ello tiene como resultado una mayor producción de biogás con tiempos de retención menores, lo que influye en una mayor capacidad de tratamiento (OLR) y una menor necesidad de tamaño del digester. Por otro lado, obviamente los procesos termofílicos requieren de un mayor aporte de energía calorífica que los mesofílicos en unos sistemas de baja capacidad de transmisión de energía. Y por otro lado, los microorganismos termófilos son mucho más sensibles a cambios ambientales y a presencia de inhibidores (especialmente nitrógeno amoniacal) que los mesófilos, lo cual resulta en una necesidad de control y ajuste de procesos más meticulosa que en el segundo caso.
- pH. Si bien los valores óptimos reportados para el proceso de digestión anaerobia están entre 6,8 y 7,2 se ha de tener en cuenta que, a lo largo del proceso, a cada una de las distintas etapas le corresponde un rango de valores óptimos. Así, para las fases de hidrólisis y acidogénesis dichos valores oscilan entre 5,5 y 6,5 mientras que para la actividad metanogénica el rango estaría entre 6,5 y 8,2 con un óptimo en 7,0. Se ha de tener en cuenta que diversos compuestos que aparecen en el proceso pueden tener diferentes comportamientos inhibitorios según el pH. Así, los AGVs creados pueden resultar tóxicos a pH por debajo de 7, mientras que con valores de

---

pH por encima de 8,2 va a haber un desplazamiento en el nitrógeno amoniacal hacia la forma de amoniaco, más tóxica que el ión amonio. Es por ello que la alcalinidad en el digestato y su capacidad de amortiguación cobra una especial importancia en los sistemas de DAS resultando otro factor que es también muy necesario tener en cuenta.

- Inhibidores. Si bien ya se ha tratado sobre el tema en los puntos anteriores, no está de más incidir especialmente sobre el tema dado que en los procesos de DAS hay una mayor propensión a la acumulación de inhibidores por las habituales características de alta OLR y contenido de ST junto con la escasa o nula homogeneización del sustrato durante el proceso por inexistencia de remoción (sobre todo en sistemas en batch). Y no obstante lo anterior, los procesos de DAS muestran una mayor tolerancia a la presencia de inhibidores, a menudo por la localización de sus zonas de acumulación y la escasa capacidad de difusión de los mismos en estos sistemas.

Los ácidos grasos volátiles pueden producir inhibición de proceso cuando existe una falta de equilibrio general del mismo y éstos son producidos en la fase hidrolítica y acidogénica a unas tasas tales que no pueden ser asimilados por los organismos acetogénicos o por los metanógenos, con el resultado de una caída del pH y la subsiguiente inhibición del proceso metanogénico. Dado que frecuentemente se va a presentar un pico en la producción de AGVs al inicio del proceso, la manera de lidiar con estos problemas es diferente según los sistemas empleados. Así, en los procesos en batch, además de un control especialmente detallado de las fases operacionales en las etapas iniciales, se suele recurrir a una alta proporción de inóculo en relación al sustrato, o bien a una alta recirculación del percolado. Mientras que en sistemas que utilizan procesos en continuo el parámetro principal utilizado es una reducción de la OLR.

En cuanto al nitrógeno amoniacal, como se ha comentado anteriormente, valores de  $\text{NH}_3$  entre 300 y 800 mg/L resultan inhibitorios, mientras que para  $\text{NH}_4^+$  la tolerancia aumenta hasta valores entre 1500 hasta 3000 mg/L o incluso mayores. Al ser los microorganismos metanogénicos los más

---

sensibles a la toxicidad por nitrógeno, una inhibición en su actividad por causa de éste puede causar una caída en el pH por acumulación de AGVs. Se pueden utilizar diferentes estrategias para evitar problemas con la inhibición por nitrógeno, desde una reducción en la OLR hasta la búsqueda de cosustratos para digestión que eleven la proporción C/N y, de este modo, disminuyan la cantidad de N libre en el sistema.

Por otro lado, existen una serie de parámetros referidos al control de los procesos que afectan de manera clara al mismo, que varían según el tipo y familia del mismo. Así, podemos hablar de:

### 3. Control de procesos

Procesos en batch:

- **Inóculo.** Aporta la biomasa necesaria para los procesos de digestión, de modo que el inicio del proceso se acelera y estabiliza pronto. El método más común de inoculación del sustrato consiste en una mezcla con digestato de un proceso previo, de modo que la proporción inóculo-sustrato se convierte en uno de los parámetros fundamentales para la DAS en batch. Frecuentemente un aumento en la proporción de digestato se traduce en un incremento en la producción de metano hasta llegar a un punto en el cual la producción del metano comienza a resultar independiente del incremento de digestato añadido. Obviamente, este añadido resulta en una menor proporción de sustrato y de materia prima para la digestión. Dicho punto óptimo en la proporción I/S ha de ser determinado empíricamente dado que puede variar con el tipo de sustrato, el tipo de sistema y las condiciones operativas.
- **Recirculación del percolado.** Por medio de la misma se obtienen varios beneficios en el proceso, como un incremento en humedad en el lecho del sustrato, una mejora en el contacto entre biomasa y nutrientes, y una mayor homogeneidad en el reactor debido a la mejora en las transferencias de masa y energía en el mismo. De este modo, se puede conseguir una reducción en la proporción inóculo sólido/sustrato (y por consiguiente una mayor capacidad de tratamiento) sin reducción en la producción de

---

metano. Adicionalmente, con la recirculación se produce un efecto de lavado de inhibidores del proceso en el lecho del sustrato. Si bien por todas las razones anteriores se puede afirmar que por medio de la recirculación de percolados hay un incremento en la producción de biogás con respecto a procesos sin recirculación, un exceso de la misma puede resultar perjudicial para el mismo. Lo cual muestra la necesidad de una optimización de la recirculación y el establecimiento de estrategias concretas para la misma.

- Estructura del lecho del sustrato. La macro y micro porosidad del sustrato, su grado de compactación y su permeabilidad, son factores que pueden afectar considerablemente al proceso así como la colmatación de huecos y creación de caminos preferenciales en la circulación de percolados con el resultado de una irregularidad del proceso en la masa de sustrato, con zonas de no actividad. El procedimiento estándar para evitar estos problemas de compactación en procesos en batch consisten en añadir elementos que esponjen y den estructura al lecho.

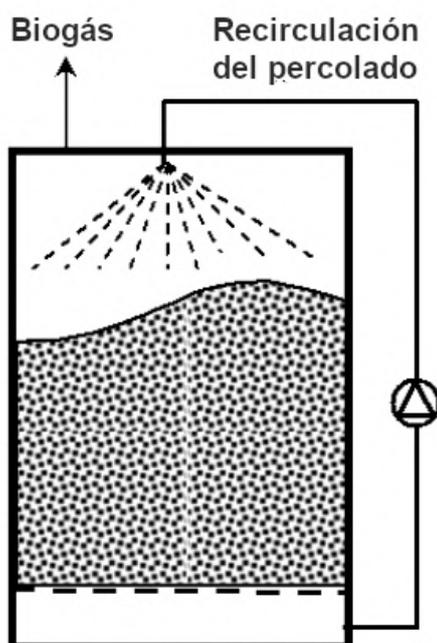
Procesos en continuo:

- Tasa de carga orgánica (OLR). La OLR es uno de los parámetros principales en el diseño de procesos de DAS en funcionamiento continuo. Si bien sus valores óptimos son más altos que en los procesos líquidos, su límite viene marcado por la acumulación de compuestos inhibidores. Por ello ha de seleccionarse un valor óptimo de la misma, buscando un equilibrio entre la maximización de la capacidad de tratamiento por volumen necesario de reactor y de la producción de energía y, al mismo tiempo, evitando alcanzar valores que puedan poner en riesgo la estabilidad de los procesos.
- Mezcla. Algunos sistemas de DAS en continuo utilizan sistemas de mezclado interno, bien por medios mecánicos, bien por medio de recirculación del biogás producido. Si bien los efectos del mezclado entre los que se pueden citar un mejor contacto entre biomasa y sustrato y una mejora en la estabilidad y uniformidad en las condiciones del proceso en todo el volumen del digestor, generalmente son positivas lo cual lleva a una aceleración de la cinética de los procesos y en la producción de biogás, si dicho mezclado es excesivo pueden producirse efectos negativos por rotura

de los agregados floculentos en la biomasa metanogénica, lo cual puede conducir a una acumulación de AGVs y la consiguiente acidificación.

### Reactores anaerobios de digestión seca: Breve historia y clasificación

Los primeros reactores anaerobios citados en la literatura aparecen como sistemas en batch. Generalmente en esos primeros intentos, consistían en contenedores cerrados en los cuales se introducía una mezcla de sustrato fresco y de digestato como inóculo y se dejaba fermentar. Como era de prever en aquellos primeros ensayos, los problemas para alcanzar una uniformidad en todo el lecho de sustrato eran evidentes, por la dificultad en la transmisión de masa y energía en un lecho de alto contenido en sólidos y por la acumulación en zonas puntuales de inhibidores de proceso, a menudo metabolitos y/o productos intermedios del propio proceso. Una estrategia para afrontar ese problema adoptada desde fases tempranas en la evolución de estos sistemas consistió, bien en una recirculación e irrigación con el percolado líquido que rezumaba del lecho del sustrato, bien en una irrigación inicial con agua, para posteriormente, recircular el percolado resultante en sucesivas irrigaciones y en circuito cerrado por el lecho del sustrato. Surgen así los primeros sistemas comerciales de digestión seca, entre los que podemos citar el sistema BIOCEL.



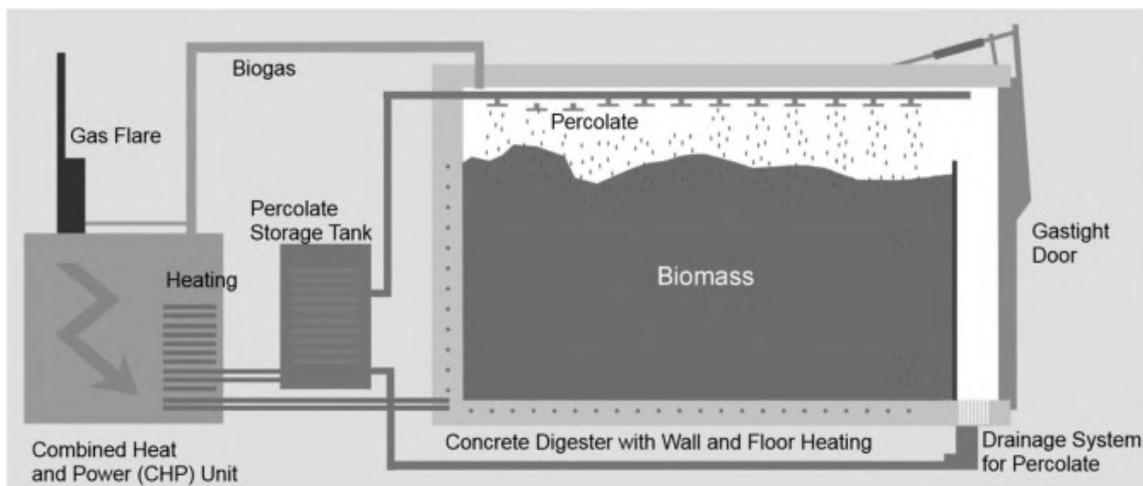
**Figura 23.** Esquema de sistema BIOCEL (en Naami, 2017).

---

BIOCEL es un sistema en batch aplicado a sustratos con una concentración en ST del 30 - 40 % consistente en un digestor cilíndrico construido en hormigón y con capacidad de calentamiento hasta alcanzar el rango de temperaturas mesófilo. La inoculación consiste en una mezcla previa a la alimentación de sustrato fresco con digestato de un proceso previo. Unas perforaciones en el fondo del reactor permiten recoger el lixiviado para, mediante una recirculación, volver a ser irrigado sobre el sustrato. El digestor ha de ser cerrado con una tapa estanca, originariamente concebida para evitar la difusión de malos olores del proceso, y ha de ser alojado en una construcción cerrada que permita su mantenimiento en depresión. El tiempo de retención típico es de 15 a 21 días (Brummeler, 2000).

La aparición en 2003 del informe “Wissenschaftliche Begleitung einer Pilotanlage zur Feststoffvergärung von landwirtschaftlichen Gütern” (Seguimiento científico de una planta piloto de fermentación sólida de productos agrícolas), de Gronauer y Aschmann, de Ingeniería Agrícola Weihestephan, de la Asociación de Ingeniería Agrícola de Baviera e.V. y para el Ministerio de Agricultura y Silvicultura del Estado de Baviera, marca el inicio de las tecnologías que darían lugar a los denominados “reactores garaje” o “reactores caja”, que sería posteriormente desarrollada por BEKON GTDF. Dicha tecnología de reactores en batch por definición, consiste en una construcción paralelepípedica, abierta por uno de sus lados (de ahí el nombre de garaje, por la similitud con el tipo de construcción) y con una puerta que permite un cierre estanco a los gases, y que puede ser calefactada hasta alcanzarse el rango mesofílico o termofílico. El sustrato, mezclado con digestato, puede ser cargado y apilado en el interior del digestor por medios mecánicos y es retenido en su interior por una pantalla permeable a los líquidos, situada en un plano paralelo a la puerta y a corta distancia de ella. El suelo de la construcción tiene una inclinación hacia la puerta de modo que los percolados y lixiviados circulen por gravedad en esa dirección y puedan ser recogidos (por medio de canaletas y pocetas situadas en el espacio entre la pantalla de retención y la puerta) y llevados a un tanque de percolados, también calefactado al rango de temperaturas de operación. Una línea de bombeo permite llevar el percolado desde el tanque hasta el reactor garaje, donde es irrigada por un sistema de distribución sobre el lecho de sustrato. El sistema del digestor lleva

emparejada una unidad de cogeneración de electricidad y calor, siendo este último empleado para calefactar tanto el reactor garaje como el tanque de percolados; dicha unidad de cogeneración es alimentada por el biogás generado en ambos contenedores. El sistema puede trabajar con unos ST en el sustrato del 20 – 40 %, con unos tiempos de retención de 28 a 35 días. Existen otros sistemas similares como el Bioferm, que utilizan una filosofía similar, aunque trabajando únicamente en el rango mesofílico.

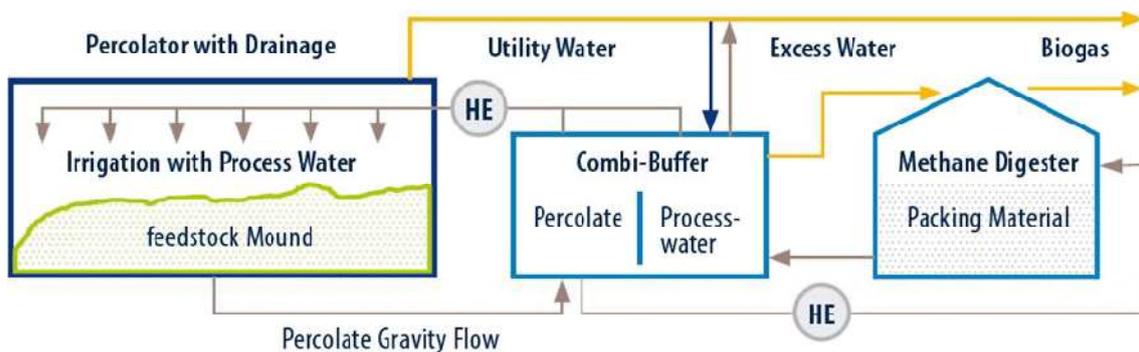


**Figura 24.** Esquema de digestor seco BEKON (en Quian et al., 2015).

Las investigaciones realizadas durante la década de 2000 sobre los sistemas en batch para una optimización de su funcionamiento, no hicieron más que confirmar la importancia de buscar una mejora en la transferencia de masa y energía en el sustrato para una mejora en el proceso. Así, aparte de aparecer los sistemas teóricos de ciclos de inundación y escurrido del sustrato, se resalta la importancia de la recirculación de percolados en el sistema. Así, en Kusch et al. (2008) se demuestra que el uso de un percolado de un proceso anterior en cantidad suficiente como inóculo líquido inicial y una recirculación del percolado adecuada, pueden evitar el uso de inóculo sólido mezclado con el sustrato inicial, mientras que en Benbelkacem et al. (2010) se reporta un incremento en la producción total de metano del 60 %. De este modo comienzan a surgir nuevas estrategias para los sistemas en batch.

Asociado a la importancia de la recirculación, aunque bajo un distinto enfoque, aparece el sistema GICON GTDF. La evidencia de que la producción de biogás y metano

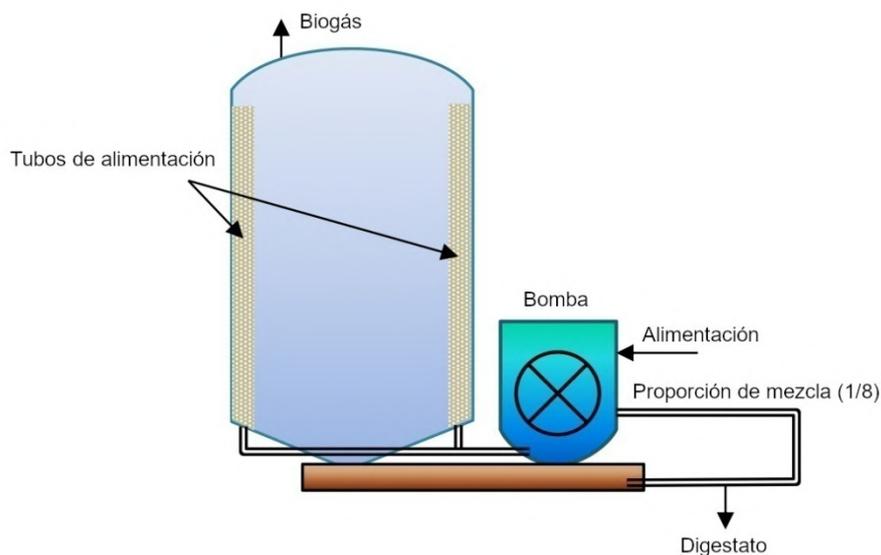
en el tanque de percolados puede ser comparable o superior a la producida en el propio reactor de tipo garaje lleva a la aparición de sistemas multietapas en batch, en las cuales los depósitos de percolados adquieren la categoría de digestores anaerobios de líquidos asociados a los digestores garaje de sólidos (Quián et al. 2016). Estas configuraciones conllevan importantes ventajas, como la posibilidad de aumentar la proporción inóculo/sustrato, y la posibilidad de una secuenciación y diferenciación en las etapas del proceso de digestión anaerobia de modo que en un reactor (generalmente el de percolados y líquidos) se realicen principalmente las fases de hidrólisis y acidogénesis y sea en el otro (generalmente el de sólidos en garaje) donde se realice la metanogénesis. GICON añade una cámara intermedia de amortiguación, en la cual el percolado puede ser mezclado con agua de proceso con el objeto de obtener un efecto tampón previamente a su uso en irrigación del lecho de sustrato sólido.



**Figura 25.** Diagrama del sistema GICON de digestión seca (de Wedwitschka et al., 2020).

Uno de los principales problemas de la digestión anaerobia en batch proviene del propio sistema y su concepción. El hecho de utilizar ciclos de llenado, carga y descarga, crea una falta de constancia y consistencia tanto en la cantidad de biogás producido como en su calidad y composición. Para conseguir una cierta uniformidad del biogás de modo que pueda ser utilizado como combustible sin problemas técnicos en las unidades de transformación energética y afrontar los problemas de un posible suministro continuo de sustrato, se hace necesaria la utilización de varias unidades trabajando escalonadamente y al mismo tiempo, de modo que la admisión de sustrato pueda aproximarse a una operación cuasi-continua y la producción de gas en los

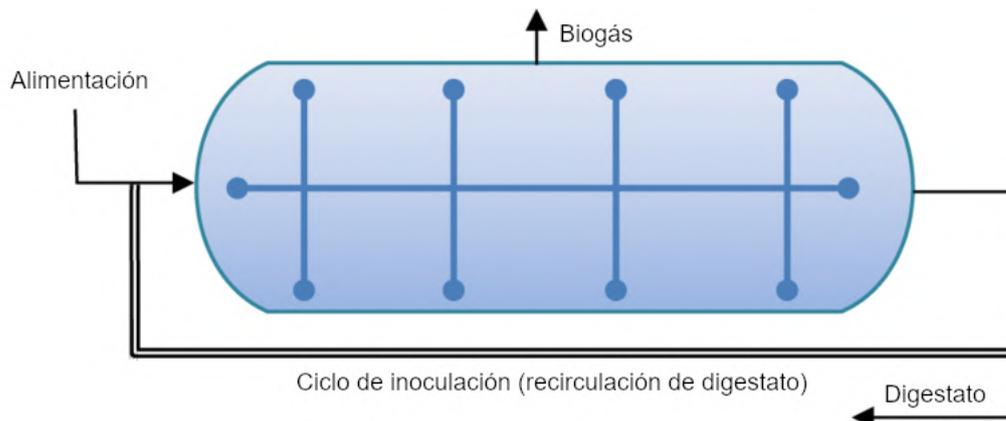
distintos reactores pueda compensarse y aproximarse a una media en calidad y cantidad. Todo ello puede resultar en una cierta complicación de funcionamiento y de economía general del proceso. Es por ello que, en paralelo a los sistemas en batch, ha existido desde siempre un interés en la posibilidad de operación de procesos en continuo. De este modo, han ido surgiendo una serie de procesos comerciales, habitualmente monoetapa en busca de una posible simplificación del proceso general (Riya et al., 2020; Naami, 2017).



**Figura 26.** Esquema del sistema DRANCO (en Elsharkawy et al., 2019).

El sistema DRANCO es un sistema de digestión anaerobia en proceso continuo, habitualmente operado en rango termofílico. Típicamente consiste en un reactor cilíndrico vertical, de flujo de pistón, en el cual el digestato va circulando por gravedad a lo largo, desarrollándose los distintos procesos de digestión anaerobia a medida que se produce esa circulación. El digestato es recogido en la parte inferior del reactor, de modo que una parte del mismo es mezclada con sustrato fresco, conducida a la parte superior y depositada en lo alto de la pila de sustrato, todo ello por medio de una bomba trituradora especial; mientras que ex exceso de digestato es evacuado. Soporta sustratos con ST del 35 - 40 %. El tiempo de retención en este proceso es de 15 – 30 días. El biogás producido es recolectado en la parte superior del reactor. No existe ningún mecanismo de remoción en el sustrato, aparte del que pueda producir el movimiento ascensional del biogás generado.

Los sistemas como DRANCO, presentan los problemas ya comentados de falta de uniformidad en el lecho del sustrato y de problemas en la capacidad de transferencia de masas y energética. Una posibilidad para obtener una mejora en estas condiciones es la de introducir algún tipo de elemento de removido del sustrato, que pueda crear una mezcla en el mismo, reduciéndose los problemas de acumulaciones puntuales de inhibidores y mejorando el contacto biomasa-sustrato.



**Figura 27.** Esquema del sistema KOMPOGAS (en Elsharkawy et al., 2019).

Entre estos sistemas, que utilizan sistemas de remoción interna, podemos citar KOMPOGAS. Se trata de un sistema cilíndrico y de flujo de pistón, de concepción similar a DRANCO, aunque de flujo horizontal. El digestato recogido en la salida del digestor se recircula en parte y se mezcla con el sustrato en fresco antes de ser introducido por el extremo opuesto del digestor. El avance del sustrato se produce, en parte por empuje del sustrato introducido, en parte por medio de un removedor mecánico interno, consistente en un eje rotante axial pasante a lo largo del digestor provisto de piezas salientes de diferentes tipos o formas, que al tiempo que producen la remoción mecánica del sustrato, contribuyen a su desplazamiento axial. El biogás producido se recolecta en la sección superior del digestor. Dada la dificultad del movimiento de la masa en proceso de digestión a través del mismo en horizontal, el sustrato ha de ser preparado por medio de una trituración previa y su contenido en ST es más limitado que en otros procesos de DAS, del 23 – 28 %. Su tiempo de retención típico oscila entre los 15 y los 20 días.



---

facilitar el movimiento ascendente, pero si es inferior a un 20 % se producen habitualmente problemas por cegado de los puertos de inyección del biogás. Una cifra habitual es un contenido en ST del 25 – 35 %.

En esta relación de sistemas de digestión anaerobia, tanto seca como de sustratos líquidos, se han omitido algunos sistemas por razón de la brevedad y de subrayar las líneas principales que en la actualidad son los sistemas en uso más habitualmente utilizados, los cuales están adecuadamente probados en su funcionalidad con múltiples ejemplos instalados por todo el mundo y funcionando a escala real. Especialmente, no se han analizado sistemas de digestión húmeda de sustratos principalmente sólidos, dado que o bien son aplicaciones de sistemas CSTR con agua de proceso añadida para fluidificar y reducir el contenido en ST del digestato, o bien son conceptos teóricos o de aplicación residual. Simplemente, podemos citar en procesos en batch los reactores de inundación, o bien procesos patentados de funcionamiento en continuo, bien monoetapa como VAGRON o BTA de una sola etapa, o bien multietapa como el sistema Schwarting Unde o el BTA de dos etapas. Tampoco se comentan procesos experimentales de digestión seca como el ITDAD (Inclined Thermophilic Dry Anaerobic Digestion), o aquellos que combinan digestión seca con sistemas de digestión de líquidos (Box-UASB, etc.). Pero sí es digno de mención el hecho de que el campo de estudio de sistemas de digestión para todo tipo de sustratos, especialmente sólidos, es en la actualidad bastante dinámico con múltiples posibles soluciones estudiadas e investigadas por todo el mundo.

**BASES TEÓRICAS DE ANÁLISIS MULTICRITERIO  
TERRITORIAL PARA SUSTRATOS OBJETO DE  
DIGESTIÓN ANAEROBIA**



---

## BASES TEÓRICAS DE ANÁLISIS MULTICRITERIO TERRITORIAL PARA SUSTRATOS OBJETO DE DIGESTIÓN ANAEROBIA

### **Generalidades**

El establecimiento de instalaciones de tratamiento anaerobio de residuos y producción de biogás es una tarea compleja y que puede ser analizada desde muy diferentes puntos de vista. Uno de ellos, quizá el más importante, es la existencia de materias primas adecuadas para el proceso de digestión. Ahora bien, de una u otra manera es necesario establecer los criterios que pueden definir si una determinada materia prima es adecuada o no, teniendo en cuenta la multitud de puntos de vista bajo los que dicha cuestión puede ser afrontada. De hecho, ante la existencia de un corpus de estudios que han evaluado los potenciales de biocombustibles y bioenergía generables en el mundo (Banerjee et al. 2012; Beringer et al. 2011; Fischer y Schratzenholzer, 2001), se observa una enorme variabilidad en los resultados estimados dada las diferencias en metodología, ámbitos regionales, tipos de materia prima utilizada, tipos de potencial estudiados, perspectiva temporal, etc. Una de las escasas cuestiones que todos los estudios tienen en común es la conclusión de que el nivel actual de utilización de materiales con respecto a la producción de bioenergía es muy inferior a su potencial total. Sin embargo, muchos productores de biogás han de afrontar serias dificultades para alcanzar o mantener un cierto grado de beneficio en sus actividades.

Algunos de los problemas que los productores de biogás han de afrontar están relacionados con la gestión del digestato producto de los procesos anaerobios, por su no adecuación a su uso como biofertilizante dada su composición en nutrientes, directamente derivada de las materias primas utilizadas en el proceso anaerobio. En otros casos, una posible dispersión en la generación de potenciales sustratos hacen de su proceso de recolección y transporte una tarea costosa desde el punto de vista energético y económico. Puede existir incluso una necesidad de pretratamientos para los sustratos que requieran de costes adicionales. Y no se puede dejar de lado el posible soporte institucional y las posibles repercusiones sociales y de opinión pública asociadas al uso de unos u otros posibles sustratos que, inevitablemente, repercutirán en la factibilidad de los procesos.

El hecho de que la adecuación de un determinado posible sustrato sea un problema que se puede analizar desde tantos puntos de vista lo convierte en un problema multidimensional, dado que las soluciones de aplicación de sistemas de digestión anaerobia se encuadran en múltiples y diversos contextos socioeconómicos y medioambientales, teniendo todas las características del “problema retorcido” de Rittel y Weber (1973). Para la solución de este problema es necesario desarrollar un método de evaluación de la adecuación de dicho sustrato para producción de biogás y biofertilizantes que sea al tiempo estratégico, amplio y sistemático. Entendiendo como estratégico la cualidad de ser proactivo y tener una perspectiva a medio y largo plazo; amplio en el sentido de cubrir varias áreas de relevancia y aplicar una perspectiva basada en el análisis de ciclo de vida; y sistemático en el sentido de utilizar una estructura lógica para el análisis, que pueda ser utilizada para diversos tipos de materias primas posibles. En cualquier caso ha de incluir aspectos tales como eficiencia de recursos, factibilidad y potencial, para responder a los objetivos finales de implementabilidad.

### **El sistema de evaluación de Feiz y Ammenberg**

Feiz y Ammenberg desarrollaron un sistema de evaluación de adecuación de sustratos para producción de biogás y digestión anaerobia en una investigación para el Biogas Research Center (BRC) en el contexto de un país con experiencia contrastada en dichas tecnologías como lo es Suecia, bastante completo cuyos puntos de vista y aspectos técnicos se analizan a continuación. Para ello adoptaron puntos de vista de estrategia colaborativa con diferentes actores de diferentes disciplinas y con implicación en los diferentes aspectos del proceso, aunque dando un papel central a la perspectiva de los productores de biogás. Dicha perspectiva se complementa con otros puntos de vista con perspectiva social y mediambiental. Para afrontar un problema multidimensional como el presente se estima que el sistema más adecuado es el análisis multicriterio (MCA), el método de investigación que considera explícitamente múltiples atributos, áreas o criterios, al tiempo que evalúa diferentes alternativas. Aunque no existe un estándar internacional para el análisis multicriterio, la mayor parte de los estudios basados en dicha técnica consisten en una definición del problema, una identificación de las alternativas, una definición de criterios e indicadores, pesos relativos y análisis

cuantitativos, y, finalmente, una recomendación de las alternativas preferidas; todo ello intentando abarcar un número significativo de criterios de modo que la evaluación sea lo más amplia y completa posible.

Es obvio que existe una relación directa entre el análisis sobre el grado de adecuación de las posibles materias primas para la producción de biogás y los estudios que evalúan la sostenibilidad de biomateriales y bioenergía. En estos últimos habitualmente suelen figurar criterios e indicadores tales como viabilidad económica, impacto ambiental y aceptabilidad social; a menudo se incluyen aspectos como uso de energía y emisiones de gases de efecto invernadero; y, finalmente, también aparecen con frecuencia aspectos tales como exergía, análisis de ciclo de vida, costes sociales, contaminación, uso de tierras, seguridad etc. En pocos casos se pueden hallar referencias a factores como el nivel de disponibilidad operacional tecnológica o el papel de los actores en la implementación de las soluciones estudiadas.

En el caso del método de análisis de Feiz y Ammenberg, se utilizan una serie de pasos para su desarrollo:

- Encuadre de la evaluación, incluyendo la identificación de objetivos y perspectivas así como la identificación de los participantes.
- Definición de las áreas y preguntas claves.
- Estudio de dominio en cada área con la compilación de la información que pueda ser más relevante.
- Desarrollo de indicadores y escalas para cada área clave de modo que la evaluación pueda ser lo más adecuada y adaptable posible a los diferentes tipos de sustratos con sus diferentes características.

El número de áreas clave ha de ser forzosamente limitado, siendo criterios para su elección, además de los propuestos por los productores de biogás, la eficiencia de los recursos y los posibles impactos sociales a largo plazo. Asimismo, el número de indicadores aplicables a cada área clave también ha de ser forzosamente limitado por mor de la simplicidad redundando en la aplicabilidad del método. Se han de definir escalas de puntuación para cada indicador, utilizando rangos cuantitativos o descripciones cualitativas. También en aras de la simplicidad sólo se considera el uso

de una materia prima cada vez en un sistema de monodigestión, aunque se resalta la importancia de añadir comentarios sobre las posibilidades de codigestión.

En cuanto a la elección y cuantificación de los indicadores elegidos, si bien en algunos casos (como la producción de metano, por ejemplo) dicha cuantificación es bastante directa, en otras áreas clave (como por ejemplo comportamiento medioambiental o eficiencia energética) puede revestir bastante complejidad. Para estas últimas es necesario implementar una combinación de escalas cualitativas y cuantitativas que permita incorporar conocimiento subjetivo, siempre con el objetivo de la no inclusión de un número excesivo de aspectos fuera de los esenciales (que han de ser previamente definidos) que lleven a la creación de escalas excesivamente complicadas y a dificultades para la realización de la evaluación.

### **Parámetros y cuestiones del análisis multicriterio**

Las cuestiones clave, con sus indicadores y escalas enumeradas para la realización del método, serían:

1. Descripción de las materias primas. Cuestión básica y esencial, en la cual como mínimo deberían figurar: nombre de la materia prima, origen, tipo de sustrato (primario, secundario, residuo, etc.), componentes clave, contenido en materia seca y orgánica (ST y SV), y proporción carbono/nitrógeno. Siempre es posible (y en ciertos casos muy recomendable) añadir una mayor información que pueda resultar clarificadora.
2. Producción de biometano y adecuación para la digestión anaerobia. Esta cuestión se puede abordar por medio de dos preguntas clave:
  - Cuál es la producción de biogás, en referencia a la cantidad de biometano producida por unidad de masa del sustrato en condiciones de laboratorio (y, por tanto, cercanas a las ideales).
  - Cuál es la digestibilidad anaerobia en condiciones reales de trabajo en planta. Se incluye la cuestión de si la materia sustrato contiene los componentes necesarios para que el proceso de digestión anaerobia sea eficiente.

---

Con respecto a la producción de biogás, hay que tener en cuenta que diferentes fuentes pueden ofrecer diferentes resultados para cada tipo determinado de sustratos; algo que no ha de resultar particularmente sorprendente dada la posible variabilidad en composición y en resultados según la metodología aplicada. Asimismo se ha de tener en cuenta que, partiendo de un valor teórico de producción potencial de biometano para un determinado sustrato, el valor máximo que se puede obtener en ensayos en batch de laboratorio es de un 90 – 95 % de dicho valor teórico, mientras que en un proceso continuo similar a la mayor parte de los industriales, el máximo valor que se obtiene oscila entre un 50 y un 70 % del teórico. Se ajustará una escala con intervalos de valores, entre los cuales se pueden dar > 600, 600 – 400, 400 – 200, 200 – 50, y < 50 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> / ton SV, asignándoles consideraciones de muy bueno, bueno, satisfactorio, pobre y muy pobre respectivamente.

En cuanto a la digestibilidad, está directamente relacionada con los nutrientes presentes y su proporción. Así, se puede tener en cuenta no sólo la relación C/N, sino las proporciones C:N:P (con un óptimo de 100:5:1). Pero además se han de tener en cuenta otros posibles atributos, como biodegradabilidad, contenido en otros nutrientes y oligoelementos, propiedades físicas del sustrato, o bien posible presencia de compuestos inhibidores del proceso. Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, se asignará una escala cualificadora similar a la anterior. Se actuará de manera similar para el resto de cuestiones y preguntas clave.

3. Contenido en nutrientes y adecuación para biofertilizantes. Estas cualidades del digestato, subproducto final del proceso de digestión anaerobia, a menudo son pasadas por alto mientras que pueden tener una alta importancia para la factibilidad del proceso, sobre todo desde un punto de vista económico.
  - En cuanto al contenido en nutrientes del digestato, si bien ya se puede obtener alguna idea de dichas cualidades del producto de la digestión teniendo en cuenta la composición de los sustratos, es necesaria una caracterización de los contenidos en nutrientes (N, P, K, e incluso S) del digestato para evaluar su capacidad como biofertilizante.

- 
- La adecuación del digestato como biofertilizante ha de tener en cuenta, independientemente del contenido en nutrientes, otros factores como la presencia o no de materiales o sustancias no deseables en el digestato (como pueden ser fragmentos de plásticos o metales pesados), su persistencia y la dificultad para su eliminación.
4. Accesibilidad de las materias primas. Se evalúa bajo las perspectivas de accesibilidad geográfica (distribución de las fuentes en un área determinada, concentración o dispersión etc.) así como de accesibilidad física (cualidades de la materia que puedan hacer más sencillo o complicado su recolección, estado sólido o líquido, etc.). Se habrán de tener en cuenta distancias y potenciales dificultades de logística.
  5. Cantidad de biometano. Se calcula teniendo en cuenta no sólo la producción de biometano potencial, sino que además es necesario conocer las potenciales cantidades de sustrato. Está directamente ligado al potencial de generación de bioenergía de la materia prima.
  6. Cantidad y valor de los biofertilizantes generados. Responde a la cuestión del posible valor total del digestato como fertilizante teniendo en cuenta su cantidad total y su contenido en nutrientes (principalmente N y P).
  7. Factibilidad tecnológica. Se enfoca en si las tecnologías necesarias para la producción del biogás para una determinada materia prima existen y si son al mismo tiempo accesibles y aplicables considerando todos los pasos en el ciclo de vida de las materias.
  8. Rentabilidad o eficiencia de costes. La producción de biogás y biofertilizantes aplicada a un único sustrato puede ser rentable por sí misma, mientras que en otros casos como puede ser la producción de biogás en relación con el tratamiento de residuos puede requerir un análisis más enfocado a la eficiencia de costes.
  9. Control y competencia. Se ha de evaluar hasta qué punto los productores de biogás y biofertilizantes pueden controlar la provisión de un determinado sustrato y el grado de seguridad de que esa provisión en cantidad y calidad tendrá lugar tanto en el presente como en escenarios futuros. Se ha de tener en cuenta además la posibilidad de que aparezcan usos alternativos para esas materias primas, incluyendo la productificación o valorización de las mismas, por lo que se hace

---

necesario considerar otros posibles productos o servicios potenciales que se pueden desarrollar a partir de los sustratos en estudio, así como el valor potencial de los mismos.

10. Apoyo institucional y aceptación social. Son cuestiones básicas dado que los medios de control institucional resultan factores tremendamente influyentes en el mercado. Y por otro lado, la opinión pública tiene un importante poder que puede ejercer una determinada influencia sobre los medios de control, el planeamiento y gestión de los recursos, los sistemas de energía y transporte, etc. Esta cuestión se aborda por medio de tres indicadores:

- Una primera y fundamental cuestión es el conocimiento del nivel general de apoyo institucional y de las implicaciones administrativas con respecto al proceso y a la utilización de la materia prima objeto de estudio en concreto. Se ha de tener en cuenta, además la eficiencia de dicho sistema de apoyo desde un punto de vista administrativo.
- Es importante la consideración del hecho de que los sistemas de apoyo institucionales existentes pueden resultar razonables desde una perspectiva socioeconómica, o bien si existen razones para la introducción de nuevos esquemas y sistemas de soporte o incluso el cambio (para su incremento o reducción) del nivel general de apoyo.
- El tercer indicador tiene en cuenta la opinión pública con respecto al uso de las materias primas como sustrato para producción de biogás. Si bien la opinión pública en general es favorable a la adopción de soluciones que tengan efectos medioambientales positivos, en ciertos casos su punto de vista puede variar cuando se trate de un determinado sustrato (por ejemplo, la utilización de cultivos para generación de energía).

11. Resultados y rendimiento energético y medioambiental. Posiblemente sea el área más compleja y difícil de evaluar. Al igual que cualquier otra actividad industrial la producción de biogás se asocia con impactos medioambientales, positivos y negativos. Teniendo en cuenta el análisis de ciclo de vida completo, entre estos impactos se pueden incluir emisiones (con un impacto global, regional u otros tipos de impacto relacionados con la liberación de materiales tóxicos o indeseables). Dichos impactos pueden ser directos o indirectos. Se han de tener en cuenta las

---

emisiones que puedan contribuir al cambio climático, que puedan causar eutrofización o acidificación, emisiones de partículas y otros contaminantes que puedan afectar a la calidad del aire, y emisiones con efectos tóxicos como las liberaciones en el medio ambiente de metales pesados u otras sustancias químicas. Los efectos pueden causar impactos en los ecosistemas locales y pueden conducir a variaciones en los efectos en el uso de las tierras y aguas, de manera directa o indirecta. Dada la complejidad de la cuestión, en su evaluación se usan cuatro indicadores.

- En primer lugar hay un enfoque en el impacto sobre el clima, teniendo en cuenta las reducciones en emisiones de gases con efecto invernadero; no ya desde el punto de vista de una reducción con respecto al uso de combustibles fósiles (así como otras emisiones gaseosas asociadas al uso de estos últimos), sino que además se han de tener en cuenta los posibles papeles como sumideros de carbono y el secuestro de carbono que pueden tener lugar con la adopción de sistemas de digestión anaerobia para determinados sustratos.
- Se ha de tener en cuenta el balance total de energía en el proceso, es decir, la relación entre la energía consumida para la producción de biogás (incluyendo todas las posibles entradas y en todas las fases del ciclo de vida de la materia prima, incluyendo obtención, transporte, el propio proceso de digestión, etc.) y la energía obtenida en el contenido del biogás utilizable producido.
- Otro indicador agruparía todos los otros impactos a nivel local o regional, cubriendo asuntos no relacionados con el uso de energía, impactos típicamente asociados a la producción de las materias primas y al uso del digestato incluyendo impactos directos en la tierra y los suelos, en los recursos de agua, en los ecosistemas y biodiversidad, y otros como producción de olores, ruidos, estéticos, etc.
- Por último, se han de tener en cuenta los cambios indirectos en el uso de la tierra causados como consecuencia de la producción de biogás a partir de un determinado sustrato, cuestión complicada de estimar y evaluar y sobre la cual se sigue llevando a cabo investigación.

## Conclusiones

La aproximación multicriterio que propone este método puede ser utilizada como una herramienta para estructurar y organizar la información para cualquier estudio en profundidad apoyado y complementado en los análisis de ciclo de vida. Su aplicación puede no sólo incrementar el conocimiento sobre los potenciales de las materias primas sino que además puede contribuir a una necesaria uniformización de las evaluaciones, identificación de vacíos de conocimiento, adopción de políticas informadas y de recomendaciones de negocio con posibilidades y riesgos, de modo que puede ayudar en la toma de decisiones estratégicas. La mayor parte de los estudios existentes se centran en sólo unas pocas áreas (como producción de biometano, cantidades y tecnología; en algunos casos cuestiones de accesibilidad geofísica y cuestiones de economía en la producción) mientras que en el caso de esta metodología un amplio abanico de cuestiones que pueden tener una importancia fundamental (como potencial de uso de biofertilizantes, reciclaje de nutrientes, medios de control, aceptación social e institucional o rendimientos energéticos y medioambientales) se tienen en cuenta, dando un peso a otros aspectos de las soluciones de producción de biogás. Para su desarrollo el método requiere una amplia cantidad de información que ha de ser obtenida y clasificada, basada en las áreas identificadas mediante el diálogo con expertos. Las fuentes de información pueden ser diversas y existe una necesidad de condensar la información por medio de la dotación de pesos a cada indicador. Dicha información ha de ser enfocada con criterios de transparencia.

Se puede criticar el hecho de que el análisis tiene las limitaciones de tratar cada materia prima como monosustrato, lo cual no representa una situación realista dado que, en general, la producción de biogás comercial y habitual se suele hacer en procesos de codigestión. Por ello es importante considerar las posibilidades de mezclas de sustratos y la posible complementariedad de los mismos (por ejemplo con aportes de nutrientes que puedan resultar limitantes para el proceso en ciertas materias). Por ello deja abiertas puertas a una flexibilidad y comentarios.

En nuestro caso, y dada la limitación del estudio que, por fuerza no puede llegar a abarcar todas las áreas e indicadores planteados en el método, nos vamos a limitar a evaluar algunas características y áreas aplicadas a un escaso número de sustratos de los que se puede llegar a tener un conocimiento suficiente.

### Tabla de análisis

**Tabla 5.** Matriz de decisión según los criterios de Feiz y Ammenberg para sustratos objeto de tratamiento por digestión anaerobia.

Parámetros	Cuestiones	Cualificación					
		Muy bueno	Bueno	Satisfactorio - bueno	Satisfactorio	Pobre	Muy Pobre
Producción de biometano y adecuación a la digestión anaerobia	Producción de biometano						
	Adecuación a la digestión anaerobia						
Contenido en nutrientes y adecuación para biofertilizantes del digestato	Contenido en nutrientes						
	Adecuación para biofertilizantes						
Accesibilidad	Accesibilidad geográfica y física						
Cantidad de biometano	Cantidad total de biometano						
Cantidad y valor de los biofertilizantes	Cantidad total de nutrientes						
Factibilidad tecnológica	Factibilidad tecnológica						
Rentabilidad	Rentabilidad						
Control y competición	Control e intereses competitivos						
Apoyo institucional y aceptación social	Nivel de apoyo e implicación de administraciones públicas						
	Horizonte de planeamiento y claridad de implicaciones del negocio						
	Opinión pública						
Rendimiento medioambiental y energético	Reducción de emisiones de GEIs						
	Balance energético						
	Impacto ambiental local/regional						
	Cambios indirectos de usos de la tierra						

## **SEGUNDA PARTE: METODOLOGÍA**



## ANÁLISIS DE BASES DE DATOS

Para la obtención de datos utilizables en la presente investigación, ha sido necesaria la consulta de una serie de bases de datos oficiales en línea. Así, se pueden citar las bases de los institutos de estadística:

- INE (Instituto Nacional de Estadística)
- ICANE (Instituto Cántabro de Estadística)

De las mismas se han podido obtener datos de censos agrarios y de directorios de empresas, así como de generación en grueso de residuos del sector agroalimentario nacional y regional. De este modo se puede obtener unos primeros esbozos de cifras asociadas a la investigación, así como direcciones de centros de producción que pueden ser situados en la malla espacial del territorio objeto de estudio.

Otras fuentes de datos y de estadísticas son:

- El Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España proporciona estadísticas bastante detalladas relativas a la producción agrícola y ganadera sobre superficies y producciones asociadas de posibles sustratos que puedan ser interesantes para el estudio. En el caso presente las encuestas de viñedo han sido particularmente importantes para la obtención y extrapolación de datos relativos a la producción vinícola.
- Otros: La ODECA (Oficina de Calidad Alimentaria de Cantabria), Organismo Autónomo adscrito a la Consejería de Desarrollo Rural, Agricultura, Ganadería, Pesca, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de Cantabria, publica en su página web datos sobre producción de alimentos en la región que están sujetos a denominaciones de calidad (Denominaciones de Origen Protegidas, Indicaciones Geográficas Protegidas, Sellos de Calidad Controlada, etc.). Asimismo provee de datos legales así como de direcciones de productores.

Dada la necesidad de la obtención y conocimiento de la legalidad asociada a la producción de bebidas alcohólicas, se ha trabajado asimismo con los siguientes sistemas de información jurídica:

- EUR – Lex. Servicio de publicación en línea de textos legislativos de la Unión Europea, gestionado por la oficina de publicaciones de la UE.
- BOE. Sede oficial en línea del Boletín Oficial del Estado del Reino de España. Diario oficial nacional del estado español dedicado a la publicación de leyes, disposiciones y actos de inserción obligatoria.
- BOC. Sede oficial en línea del Boletín Oficial de Cantabria. Diario oficial de la Comunidad Autónoma de Cantabria, en el que se publica toda la legislación propia emanada del Parlamento de Cantabria, los decretos oficiales del Gobierno de Cantabria y la normativa de los ayuntamientos de la comunidad.

## ENTREVISTAS PERSONALES

Entre las actividades relacionadas con la investigación asociada a la realización de los artículos que conforman la presente tesis, se realizaron algunas visitas de campo a centros de producción de bebidas alcohólicas. Los centros de producción con los que se ha trabajado fueron:

- Destilería Siderit S. L. Destilería y fábrica de varias bebidas alcohólicas. Entre su producción local habitual figuran ginebras de diferentes tipos y vermouths. Actualmente en el proceso de comercialización de sus primeros whiskys.
- Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (Dougall's). Fábrica de cervezas de tipo artesanas, con más de veinte productos distintos comercializados (algunos de ellos estacionales, otros de fabricación continua).
- Orujo de Liébana S. A. (ORULISA). Destilería tradicional de aguardientes de orujo bajo la marca de garantía "CC, Calidad Controlada para el aguardiente de orujo" y productores de vino bajo la marca de calidad "IGP, Indicación Geográfica Protegida Vino de la Tierra de Liébana".

Si bien la mayor parte de las entrevistas fueron realizadas sin una sistematización de la información a obtener, se procuraron adquirir datos sobre las cuestiones:

- Procesos de producción. Se trataba básicamente de obtener datos sobre los procesos generales de fabricación de los productos, entre los que cabe citar:
  - Materias primas. Origen de las mismas, almacenamiento, tratamiento y uso en el proceso de producción, cantidades utilizadas en relación con la producción final de producto terminado.
  - El proceso de producción en sí. Diferentes pasos del mismo, modus operandi, detección de flujos de materias primas y de energía, organización de la producción, estacionalidad o no, etc.
  - Datos de producción final de las diferentes líneas de producto.
- Producción de residuos. Se trataron cuestiones sobre la generación y producción de residuos en los procesos generales de fabricación, entre las que cabe citar:

- Cuantificación, tanto como producción total bruta de residuos como de producción por unidad de producto final.
- Gestión y tratamiento de los residuos generados.
- Posibles usos y planes de gestión alternativos.

No fue posible la obtención de todos los datos, dada la dependencia de la voluntad de los productores de proporcionarlos y, por tanto, imposibilitando la sistematización de los mismos. Al mismo tiempo sí se pudieron obtener datos subjetivos sobre las actitudes de los productores con respecto a cuestiones varias relacionadas con gestión tanto de productos como de residuos, así como de posibles relaciones e interrelaciones entre diferentes marcas, competencia, sinergias, asociaciones o no con otros centros de producción local de diferentes productos, etc.

---

## SUSTRATOS

Los hollejos de uva, tanto en su forma original (representativa de la producción de vino, en este caso bajo la IGP “Vino de la Tierra de Liébana”) como gastados (tras fermentación y destilación para la producción de aguardiente de orujo) se recogieron en la destilería de Orujo de Liébana S. A. (también conocido y comercializado por el acrónimo de la compañía, Orulisa) en la localidad de Tama.

El bagazo de cerveza y las levaduras gastadas líquidas fueron recogidos en las instalaciones de Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (que opera bajo la marca “Dougall’s”), situadas en el municipio de Liérganes (Cantabria, España). El bagazo se trataba del subproducto de una malta de cebada Maris Otter (el tipo de malta normalmente utilizado para la fabricación de cervezas tipo “pale ale estilo británico”; aunque sin detallar el proveedor, las características de este tipo de maltas están bien detalladas y establecidas resultando un producto con unos atributos conocidos y predecibles tanto para su uso como para las cualidades de las cervezas fabricadas a partir del mismo), con granos enteros o bien someramente partidos.

Los residuos sólido y líquido de producción de ginebra destilada tipo dry gin fueron obtenidos de la destilería de Destilería Siderit S. L. en Puente Arce (Cantabria, España). De entre todos los diferentes botánicos y aromatizantes en el residuo sólido, algunos se podían distinguir a simple vista, como es el caso de las bayas de enebro, canela en rama o corteza de cítricos. En otros casos no eran fácilmente diferenciables en la masa total del residuo. La empresa no está dispuesta a proporcionar la receta completa de los aromatizantes ni su origen considerándose un secreto industrial; no obstante se manifiesta que, en el caso de existir la posibilidad, la adquisición de dichos productos da preferencia a fuentes y proveedores teniendo en cuenta criterios de proximidad geográfica.

Finalmente y dado que esta última destilería en las fechas del estudio estaba inmersa en el proceso de fabricación de whisky en la región, trabajando con la Universidad de Cantabria en un convenio de investigación para la producción y desarrollo del mismo, el “pot ale” (residuo líquido de la destilación de whisky) generado en los ensayos de investigación en los laboratorios de la Universidad fue asimismo analizado.



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 29.** Algunos de los sustratos analizados en el trabajo: (a) botánicos gastados de la producción de ginebra destilada, (b) “pot ale” y residuo sólido tras destilación, (c) bagazo de cerveza, y (d) residuos líquido y sólido de la destilación de ginebras.

Las características de estos sustratos se muestran en la tabla siguiente:

**Tabla 6.** Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

Residuo o subproducto	ST (%)	SV (%)	NTK (g/kg ST)	P (g/kg ST)
Pot ale	6,06	5,55	-	-
Levaduras gastadas de cerveza	9,51	8,69	-	-
Residuo líquido de destilación de ginebra	8,32	7,68	1,44	0,36
Botánicos usados de ginebra	35,6	34,3	1,56	0,17
Bagazo de cerveza	25,2	24,2	3,59	0,56
Hollejos de uva	44,1	38,3	2,21	0,22
Hollejos de uva fermentados y destilados	31,9	29,1	2,43	0,24

En general, los sustratos objeto de experimentación fueron ensayados a la mayor brevedad posible tras su obtención (menos de 48 horas, manteniéndose refrigerados a 4° C hasta el momento de uso). En cualquier caso, las características de los productos (pH bajo frecuentemente, en algunos casos falta de humedad suficiente para permitir la acción bacteriana, presencia más o menos abundante de etanol, etc.) frecuentemente facilitan su conservación tomando medidas mínimas. En algunos casos fue necesaria una conservación temporal por congelación a - 20° C.



---

## INÓCULOS Y BIOMASAS ACTIVAS PARA TRATAMIENTOS ANAEROBIOS

En los estudios y ensayos asociados a los artículos que componen la presente tesis, se utilizaron dos tipos de biomasa activa para la realización de los experimentos: fango anaerobio granular para los experimentos en reactores UASB, e inóculo líquido de digestión anaerobia para los tests BMP y los experimentos de digestión seca en digestores tipo caja.

El fango granular utilizado en los experimentos procedía de un reactor UASB industrial para el tratamiento de aguas residuales de una planta de producción de bioetanol, por lo que se podía suponer que dicha biomasa tenía una adaptación previa a sustratos con unas determinadas cargas de alcoholes y otras posibles sustancias con capacidad inhibitoria o tóxica. Dichos fangos granulares tenían unas características de un 12,9 % ST y 10,2 % SV.

En cuanto al inóculo líquido utilizado fue producido en laboratorio. Se trató de, originariamente, el efluente anaerobio de un digestor a escala de laboratorio tratando en codigestión purines de ganado vacuno de producción lechera y residuos de alimentos (inóculo de purines – MI) operando en el rango mesofílico (38° C). Posteriormente dicho inóculo fue utilizado en el proceso de experimentación para los ensayos en digestores anaerobios tipo caja utilizando residuos de alimentos descritos en Rico et al. (2020). De este modo se dio por asumido que el inóculo estaba bien adaptado a las condiciones experimentales en el laboratorio y a sustratos con un alto grado de heterogeneidad. Este inóculo líquido fue utilizado tanto para los tests BMP realizados para todos los sustratos objeto de estudio como para los experimentos de digestión seca. Sus características se describen en la tabla adjunta.

**Tabla 7.** Características del inóculo líquido utilizado en el estudio (ST y SV expresados como un porcentaje de la masa total).

	Inóculo
ST (%)	2,23
SV (%)	1,16
pH	7,9
Alcalinidad (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12,1
NAT (g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N L <sup>-1</sup> )	2,7



**Figura 30.** Proceso de fabricación del inóculo líquido, llenado del digester con purines bovinos y residuos de comida.

Dada la influencia de la presencia de materiales conductivos demostrada en algunos casos en procesos anaerobios, se procedió a la utilización de carbón activado en distintos formatos en algunos experimentos. Así, en algunos tests BMP se utilizó carbón activado en polvo (PAC, 75 – 150  $\mu\text{m}$ ). Sin embargo, para otros experimentos a escala de laboratorio (digestión seca) en los cuales el formato pulverulento podía ocasionar problemas de sedimentaciones y/o de obstrucción en las conducciones, el material conductivo empleado fue carbón activado granular (GAC, 20  $\times$  40) confinado en unas “jaulas”, contenedores de paredes de malla, que al mismo tiempo que retenían el carbón activado granular, permitían el paso de fluidos (como en este caso los inóculos líquidos y percolados) a través del contenedor y su contacto con el material conductivo.



---

**TESTS BMP****Generalidades.**

Una cuestión fundamental en los análisis de procesos de digestión anaerobia consiste en conocer la cantidad de biogás que puede ser producido por un determinado sustrato cuando es sometido a dichos procesos por unidad de masa tratada, es decir, su Potencial Bioquímico de Metano (BMP). Surgen así los tests BMP, de aplicación en múltiples estudios asociados al tema. En esencia, un test BMP consiste en poner en contacto una cierta cantidad de sustrato con una cantidad de inóculo líquido con una biomasa capaz de realizar el proceso completo de digestión anaerobia, en un contenedor estanco en el que se puedan alcanzar las condiciones anaerobias lo antes posible, y medir el biogás y biometano producidos a lo largo del tiempo hasta producirse el agotamiento del sustrato. Dichos contenedores habrían de tener un tamaño adecuado para tener una cierta manejabilidad y poder ser colocados en disposición de poderse realizar el proceso de digestión anaerobia en las condiciones deseadas (de temperatura, por ejemplo). El proceso es en batch por definición, la duración del experimento vendrá dada por la capacidad de producción de biogás a lo largo del tiempo del sustrato analizado y por la cinética del proceso de la biomasa presente en el inóculo, y el resultado final vendría a dar la cantidad máxima ideal de biogás producido por ese determinado sustrato en condiciones óptimas (generalmente inferior a la cantidad potencial máxima de biogás teórica que se puede producir obtenible a partir de la composición química del sustrato, dado que ésta no tiene en cuenta la biodegradabilidad de los diferentes compuestos y productos que lo componen).

A lo largo del tiempo y desde que comenzaron los estudios basados en tests BMP, se detectó el problema de una falta de estandarización de los mismos y de su metodología, lo cual conllevaba un cierto grado de dispersión en los resultados y una dificultad añadida a la hora de trasponer dichos resultados obtenidos en pruebas de laboratorio a una posible aplicación real a escalas industriales de los procesos. Han surgido así varios intentos de establecer unas líneas comunes (normas DIN 38414 TL8 (1985), ASTM D 5210 (1992), ASTM D 5511 (1994), ISO 11734 (1995), ISO 14853

(1998), ISO 15985 (2004), norma VDI 4630:2006-04 de 2006, VDI 4630:2014-04 de 2014, VDI 4630:2016-11 de 2016; Angelidaki et al. 2009) en cuanto a metodología y expresión de resultados que, a su vez, han ido requiriendo de una evolución y refinamiento al irse presentando nuevos problemas y cuestiones que atajar.

Los múltiples ensayos de potencial de biometano realizados en la presente investigación (tests BMP) se han realizado de acuerdo a las propuestas en Holliger et al. 2016. En dicho artículo, de una manera general se establecen una serie de cuestiones obligatorias para la validación de los resultados de los tests BMP:

- Todos los tests deben ser llevados a cabo por triplicado (como mínimo).
- Al tiempo que los tests del sustrato, deben ser realizados blancos para contrastar la producción de metano del inóculo. Asimismo se realizarán tests de control positivo (con p. ej. celulosa microcristalina).
- El final del test vendrá determinada por la circunstancia de que la producción diaria de metano resulte inferior al 1 % del volumen acumulado de metano durante tres días consecutivos.
- Los resultados del BMP se expresarán en condiciones normales (273,15 K y 101,33 kPa) y por masa de SV en la unidad  $L_N CH_4 kg^{-1} SV$ .
- El BMP de sustrato y control positivo se determina restando la producción de metano de los blancos de la producción bruta de metano en los tests.
- Se ha de tener en cuenta la desviación típica ( $\sigma$  o SD) de los blancos usando la fórmula:

$$BMP_{sustrato/control} =$$

$$BMP_{media\ sustrato/control} \pm \sqrt{(\sigma_{blanco})^2 + (\sigma_{sustrato/control})^2}$$

- Los resultados de los tests no serán considerados válidos si se da al menos uno de los casos siguientes:
  - Si el coeficiente de variación (o desviación típica relativa,  $C_V$ ) de los blancos o controles positivos es  $> 5 \%$ , incluso tras la aplicación de un test estadístico para la eliminación de un valor atípico.
  - Si el  $C_V$  de un sustrato homogéneo es  $> 5 \%$ , incluso tras la aplicación de un test estadístico para la eliminación de un valor atípico.

- Si el  $C_V$  de un sustrato heterogéneo es  $> 10 \%$ , incluso tras la aplicación de un test estadístico para la eliminación de un valor atípico.
- Si el BMP del control positivo es  $< 85 \%$  ó  $> 100 \%$  del teórico.

Aparte de las condiciones obligatorias, se establecen una serie de recomendaciones para incrementar la probabilidad de la obtención de resultados validados y reproducibles. Así, podemos citar:

- Inóculo.

El inóculo ha de ser obtenido de un digestor anaeróbico activo, capaz de digerir materia orgánica compleja, que funcione en el mismo rango de temperaturas a las que está previsto realizar los tests, y que esté en régimen estable. Se consideran válidos los digestatos de plantas agrícolas tratando estiércol y los fangos anaerobios de plantas de tratamiento de aguas residuales. Se consideran parámetros de calidad del mismo:

- pH:  $> 7,0$  y  $< 8,5$
- AGVs:  $< 1,0 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ L}^{-1}$
- $\text{NH}_4^+$ :  $< 2,5 \text{ g}_{\text{N-NH}_4} \text{ L}^{-1}$
- Alcalinidad:  $> 3 \text{ g}_{\text{CaCO}_3} \text{ L}^{-1}$

Se puede comprobar la calidad del inóculo por su actividad con sustratos estándar, como glucosa, propionato, acetato etc. Se deberá realizar, obligatoriamente, un análisis de ST y SV. Por otro lado, el inóculo debe tener una baja producción endógena de metano (inferior al 20 % de la producción total en test). Si no fuera así, puede usarse una predigestión del mismo para una reducción de sustancias biodegradables de una semana a la temperatura de test.

Debe ser usado en los tests dejando pasar el menor tiempo (en la medida de lo posible) desde su obtención. Se debe evitar su dilución.

- Sustrato.

La preparación del sustrato debería ser la mínima para evitar una alteración de sus propiedades y digestibilidad. Puede ser necesario un molido si las partículas de la fracción orgánica son demasiado grandes, pero en tal caso se procurará

que no haya un aumento excesivo de temperaturas. Las muestras deben ser usadas a la mayor brevedad posible desde su obtención, aunque en algunos casos pueden ser almacenadas a 4° C un máximo de 5 días, o bien congeladas a -20° C y descongeladas a 4° C.

Se deberá hacer análisis de ST y SV del sustrato. Otros parámetros que pueden ser analizados son pH, AGVs, NTK, amonio y alcalinidad.

- Preparación y realización de los tests.

Los tests deberán ser llevados a cabo en contenedores de tamaño adecuado (entre 100 y 2.000 mL), que serán tapados herméticamente con cierres septum. Los contenedores cerrados no deben tener pérdidas, y todo aquel test que muestre pérdidas durante el periodo de experimentación será automáticamente descartado.

En caso de ser necesario, pueden ser añadidos al inóculo sustancias que, sin alterar la capacidad potencial de generación de metano del sustrato, puedan resultar necesarias para el correcto funcionamiento del inóculo, como oligoelementos y vitaminas, bicarbonato de sodio (en caso de que la alcalinidad del inóculo sea inferior a 3 g  $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$  y hasta llegar al menos a dicho límite), etc. El espacio libre en el reactor ha de ser irrigado con un gas inerte, de modo que se llegue cuanto antes a las condiciones anaerobias. Habitualmente se recomienda usar una mezcla de  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  (éste último en un 20 – 40 %), aunque en experimentos donde el espacio libre en el reactor sea reducido puede usarse  $\text{N}_2$  puro.

La concentración total de SV en cada experimento debe estar entre 20 y 60 g<sub>sv</sub>  $\text{L}^{-1}$ . La ISR (proporción de SV entre el inóculo y el sustrato) ha de ser entre 2 y 4. La incubación puede llevarse a cabo en condiciones mesofílicas o termofílicas, en un ambiente controlado en el que las variaciones máximas de la temperatura fijada sean de  $\pm 2^\circ \text{C}$ . Se puede aplicar una suave agitación manual una vez al día durante la duración del experimento.

La producción de biogás y biometano puede ser medida por medio de diferentes técnicas (por ejemplo, volumétrica, manométrica, o por cromatografía de gases). En caso de aplicar métodos manométricos, la presión interior en los reactores no debe sobrepasar los 300 kPa.

- Análisis de datos y técnicas de reporte.

Los datos han de reflejar la producción del volumen de metano seco, en condiciones estándar. Para ello es importante en las medidas diarias registrar las condiciones de presión y temperatura. El reporte final ha de ser lo más detallado posible, incluyendo descripciones detalladas de sustrato e inóculo, con sus características físico-químicas; condiciones y montaje de los ensayos; gráficas de la producción bruta de metano tanto del sustrato como de los blancos y de los controles positivos; y, finalmente, la producción específica de metano, seco y en condiciones normales, por masa de SV en el sustrato añadido, en  $L_N CH_4 kg^{-1} SV$ .

### **Condiciones aplicadas en la presente investigación.**

El inóculo utilizado fue producido en laboratorio. Se trató de, originariamente, el efluente anaerobio de un digester a escala de laboratorio tratando en codigestión purines de ganado vacuno de producción lechera y residuos de alimentos (inóculo de purines – MI) operando en el rango mesofílico (38° C). Posteriormente dicho inóculo fue utilizado en el proceso de experimentación para los ensayos en digestores anaerobios tipo caja utilizando residuos de alimentos descritos en Rico et al. (2020). De este modo se dio por asumido que el inóculo estaba bien adaptado a las condiciones experimentales en el laboratorio y a sustratos con un alto grado de heterogeneidad.

Los sustratos objeto de experimentación fueron ensayados a la mayor brevedad posible tras su obtención. En cualquier caso, las características de los productos (pH bajo frecuentemente, en algunos casos falta de humedad suficiente para permitir la acción bacteriana, presencia más o menos abundante de etanol, etc.) frecuentemente facilitan su conservación tomando medidas mínimas. En algunos casos fue necesaria una conservación temporal por congelación a - 20° C.

Los sustratos líquidos no requirieron de ningún tipo de preparación para ser ensayados. Los sólidos fueron objeto de un triturado manual con el sustrato previamente enfriado (4° C), procurándose que éste se diese sin llegar a calentar los productos y que se produjese en el menor tiempo posible (con el difícil equilibrio entre evitar que la exposición al aire modificase las características de las materias y, al

mismo tiempo procurando que existiese una alteración por un tratamiento muy enérgico de las mismas) hasta que las muestras resultasen con un grado de homogeneidad y tamaño de partículas adecuado.

Tanto inóculo como sustratos fueron sometidos a pruebas estándar, descritas en su apartado correspondiente, para obtener una correcta caracterización de los mismos (ST, SV, etc.).

Los contenedores-reactores fueron botellas graduadas de laboratorio de 250 mL de vidrio templado (SCHOTT DURAN) y cerradas herméticamente con cierres septum de goma. Las botellas se rellenaron con sustrato con un contenido de 0,5 g SV y una cantidad de inóculo tal que la proporción basada en sólidos volátiles entre inóculo y sustrato fuese de 2. Se realizó una serie (por triplicado) de controles positivos con celulosa microcristalina (CAS 9004-34-6), de modo que quedó constatada la idoneidad del inóculo utilizado. Asimismo se ensayaron blancos en cada serie de tests.

Se utilizó un material conductivo en varios experimentos. Concretamente se utilizó carbón activado en polvo (PAC, 75 – 150  $\mu\text{m}$ ). El uso de un material conductivo en conjunto con el inóculo se ha mostrado como un factor significativo, maximizando el rendimiento de los procesos biometanogénicos para algunos sustratos (Valero et al. 2020).

Tras llenar las botellas, éstas se irrigaron con nitrógeno para eliminar el oxígeno en el espacio vacío (cuyo volumen era inferior al 10 % de la capacidad nominal de las botellas) previamente a ser cerradas herméticamente y, posteriormente, ser puestas en incubadora a 38 °C (rango mesofílico). Todos los reactores fueron removidos por agitación a mano una vez al día. Todos los experimentos en batch fueron llevados a cabo por triplicado para cada muestra de sustrato.

Las producciones de biogás y metano fueron medidas usando el método manométrico como se describe en Valero et al. (2016). La presión en el espacio vacío en las botellas a través del cierre septum por medio de una jeringa conectada a un medidor digital de presión con célula medidora de silicio (IFM, Alemania – tipo PN78, rango de medición hasta 2000 mbar). Las muestras de biogás fueron tomadas a través del cierre septum

por medio de jeringuillas y analizadas en una columna Poropak T de 2 m en un cromatógrafo de gases HP 6890 (GC) usando helio como gas portador y un TCD (detector de conductividad térmica). Los volúmenes de metano están expresados a temperatura de 0 °C y 1 atm de presión (273,15 K y 101,33 kPa) en condiciones secas.

Las mediciones fueron realizadas diariamente durante los primeros 7-15 días. Posteriormente y a medida que la producción de biogás se iba reduciendo, las mediciones se fueron espaciando en el tiempo obteniéndose las producciones diarias de biogás y de metano por interpolación. La prueba fue suspendida para cada sustrato cuando la producción de metano fue insignificante en todas las muestras. Los resultados se expresan como las medias en los experimentos sustrayendo la producción de metano en los blancos.

Una vez finalizados los experimentos, los reactores fueron abiertos para medir el pH, potencial redox y ácidos grasos volátiles en los efluentes.



**Figura 31.** Realización de tests BMP en laboratorio.



---

## ANÁLISIS ENERGÉTICO TERRITORIAL

En primer lugar es necesario evaluar las posibles fuentes de sustratos, concentradas o difusas. Para ello pueden resultar especialmente útiles las publicaciones oficiales estadísticas. Özer, en su trabajo fundamentalmente basado en residuos agrícolas y ganaderos (2017), utiliza datos de TurkStat sobre censos de animales en la región, así como de superficies cultivadas con sus respectivos tipos de producción (concretamente de cereales). En ese sentido, los datos ofrecidos por organismos oficiales como el ICANE (Instituto Cántabro de Estadística) o el INE (Instituto Nacional de Estadística), con sus censos agrarios o directorios de empresas, son sustanciales para establecer las primeras aproximaciones para evaluar las posibles fuentes de sustratos así como para apreciar su distribución espacial. Asimismo y en España, el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación proporciona estadísticas bastante detalladas relativas a la producción agrícola y ganadera sobre superficies y producciones asociadas de posibles sustratos que puedan ser interesantes para el estudio. En el caso presente las encuestas de viñedo han sido particularmente importantes para la obtención y extrapolación de datos relativos a la producción vinícola. Asimismo la existencia de otras fuentes no oficiales o convencionales (como la Asociación de Productores de Cerveza de Cantabria, que en 2017 contaba con 13 miembros; o bien AECAI, la Asociación Española de Cervezas Artesanas Independientes) pueden ser importantes desde el punto de vista de obtención de datos.

En cuanto a la cuantificación de los residuos y sustratos, en determinados casos su obtención es complicada y ha de ser extrapolada por unos u otros medios. Las Encuestas Sobre Generación de Residuos en el Sector Industrial del INE a menudo pueden ser poco específicas, de modo que en ciertos casos puede ser necesario un trabajo de campo y gabinete para la obtención de cifras utilizables. En el trabajo original de Özer se cuenta con abundante literatura referente a la producción de residuos ganaderos y agrícolas. Así, para el establecimiento del Coeficiente Unitario de Producción de Estiércol (UMC) para las distintas unidades ganaderas y según especies y para las tasas de recolección (que evalúan el porcentaje de residuos de producción ganadera con posibilidad de recogida, como el porcentaje de residuos que acaban en

---

estercoleros o pilas de abono descontando la posible producción perdida en casos de explotaciones extensivas o ganado en pastizales), el autor utiliza datos obtenidos en una serie de publicaciones. Igualmente y para la producción de cereales, basándose en la producción de paja de los mismos y aplicando datos obtenidos de la literatura para la producción de residuos por superficie de cultivo y para cada tipo o especie cultivada, se llega a una cuantificación total de dichos residuos.

En el caso de la producción de bebidas alcohólicas en Cantabria existen varios inconvenientes para la aplicación de los métodos anteriormente citados, entre los que se puede citar la inexistencia de literatura previa que pueda ayudar a cuantificar la producción de residuos específica para cada tipo de bebida alcohólica con la excepción de los vinos. Por otro lado y en determinados casos, como pueden ser los productos sometidos a consejos reguladores y denominaciones de origen, sí que pueden ser obtenidos datos de producción final de los mismos que pueden acabar recogidas en publicaciones oficiales de los Organismos Reguladores (en el caso de Cantabria es la ODECA, Oficina de Calidad Alimentaria dependiente de la Consejería del Medio Rural, Pesca y alimentación el organismo con capacidad de proporcionar dichos datos para productos como el orujo de Llébana o los vinos con Indicación Geográfica Protegida). Para otros productos, como las cervezas artesanas o las ginebras y otros productos no estandarizados, es necesaria la recopilación de información sobre producción por medio de contacto personal con las diferentes compañías manufactureras (que en no pocos casos pueden tener una actitud un tanto reservada o poner ciertos inconvenientes que hacen complicada la extracción de dichos datos).

A partir de los posibles datos de producción de las diferentes bebidas que pueden ser obtenidos de unas u otras maneras, en caso de que se pueda se pueda obtener la cantidad de residuos generados por unidad de producción, se puede extrapolar a la producción total registrada de las diferentes bebidas obtenida según los posibles datos de los organismos reguladores en caso de que los hubiere. En el caso de la producción de vinos bajo la IGP vinos de la tierra de la costa de Cantabria, queda establecida por legislación (Orden GAN 18/2005, de 17 de marzo, por la que se establecen las normas de utilización de la mención, Vino de la Tierra Costa de Cantabria, para los vinos originarios de dicha zona vitícola) tanto el rendimiento máximo deseable de

---

producción de uvas en peso y por superficie cultivada, como en lo referente a elaboración el aprovechamiento máximo de la uva obtenible, siendo éste de 70 L de mosto por cada 100 kg de uvas y suponiéndose el resto residuos. Para otras bebidas fue necesaria la realización de visitas de campo a centros de producción (destilerías de orujo y fábricas artesanales de cerveza) en las cuales se facilitaron datos sobre los procesos de producción y de generación de residuos por unidad de producto final.

Una vez obtenidas las cantidades totales de cada especie de posibles sustratos es necesario evaluar el potencial energético de cada una de ellas. Para ello es necesaria la determinación en laboratorio de diversas características de los sustratos entre las cuales el potencial bioquímico de metano (BMP) es de la mayor importancia.

El cálculo del potencial de generación eléctrica a partir de metano se realiza a partir del total del metano potencial de los sustratos utilizados de acuerdo a las ecuaciones:

$$TMP_t = \sum TMP_s$$

Donde  $TMP_t$  es el potencial total de metano, obtenido de la suma de los potenciales de todos los sustratos  $TMP_s$  y expresado en  $m^3 CH_4 \text{ año}^{-1}$ .

Cada uno de los potenciales de producción de metano de cada sustrato ha de ser calculado independientemente. En el documento original en el cual se partía de dos sustratos básicos que eran estiércol ganadero y restos (paja) de la producción de cereales.

En el caso del estiércol, el potencial teórico acumulativo de generación anual de metano se calcula de la manera:

$$TMG = \sum TMG_i = \sum NA_i \times UMC_i$$

TMG es la generación total de estiércol para todo tipo de animales expresado en ton / año. El tipo de animal de ganadería está expresado por  $i$ , de modo que  $TMG_i$  es la generación total de estiércol para cada tipo de animal;  $NA_i$  es el número de animales de cada tipo  $i$  en la región de estudio (obtenido de estadísticas ganaderas); y  $UMC_i$  es un coeficiente de producción de estiércol para cada tipo de animal  $i$ , expresado en ton / animal y año. Este último coeficiente se puede extraer a partir de referencias.

$$TMP_m = \sum TMG_i \times CR_i \times TSR_i \times VSR_i \times MY_{im}$$

Donde  $TMP_m$  es el potencial de generación acumulado de  $CH_4$  producido a partir de estiércol animal en  $m^3$  / año.  $CR_i$  es la tasa de recolección de estiércol en %;  $TSR_i$  la proporción de sólidos totales en %;  $VSR_i$  la proporción de sólidos volátiles sobre totales en %; y  $MY_{im}$  la producción de  $CH_4$  a partir de estiércol para cada tipo  $i$  de animal, expresada en  $m^3 CH_4$  / ton SV.  $TSR$ ,  $VSR$  y  $MY_m$  se obtienen a partir de la experimentación en laboratorio.

En cuanto a los residuos de producción agrícola y el cálculo de su potencial de generación de metano, se ha de tener en cuenta el potencial unitario de  $CH_4$  según el tipo de cereal. La producción potencial acumulada de  $CH_4$  a partir de residuos agrícolas fue calculada de acuerdo con:

$$AR = \sum AR_j = \sum HA_j \times URG_j \times 10^{-3}$$

$AR$  es la producción total de residuo acumulado en ton / año.  $AR_j$  es la producción total de residuo acumulada para cada tipo de cereal  $j$ .  $HA_j$  es el área total cosechada (en da en el original) y  $URG_j$  la generación unitaria de residuos agrícolas (en kg / da en el original), ambas para cada tipo de cereal  $j$ .

$$TMP_{ar} = \sum AR_j \times UMP_{jar}$$

Donde  $TMP_{ar}$  es el potencial acumulado de producción de  $CH_4$  a partir de residuos agrícolas en  $m^3$  / año y  $UMP_{jar}$  es el potencial unitario de producción de  $CH_4$  para cada tipo de cereal  $j$  y expresado en  $m^3 CH_4$  / ton. Este último se obtiene a partir de la tabla:

**Tabla 8:** Potencial unitario de producción de  $CH_4$  para residuos de cada tipo de cereal producido en Ardahan

Tipo de cereal	$m^3 CH_4$ / ton
Trigo	295,2
Cebada	351,9
Centeno	273,6
Avena	290,5
Maíz	250,9
Triticale	280,0

Obtenida en estudios previos para la región. En caso de no disponer de estos datos, se podría aplicar

$$UMP_{jar} = TSR_j \times VSR_j \times MY_{jm}$$

Donde  $TSR_j$  es la proporción de sólidos totales en %;  $VSR_j$  la proporción de sólidos volátiles sobre totales en %; y  $MY_{jm}$  la producción de  $CH_4$  a partir de residuos de cosecha para cada tipo  $j$  de cultivo, expresada en  $m^3 CH_4 / ton SV$ .  $TSR$ ,  $VSR$  y  $MY_m$  se obtienen a partir de la experimentación en laboratorio.

Aunque el caso de los residuos de producción procedentes de la fabricación de bebidas alcohólicas en Cantabria no tiene que ver con los agrarios y animales de la investigación original, ha de tenerse en cuenta que las características de estos últimos pueden ser extrapoladas a los productos de nuestro estudio. El estiércol animal puede ser representativo de residuos procedentes de fuentes puntuales y localizadas en el caso de ser recogidos en estercoleros de granjas, aunque una parte del sustrato total potencial se va a perder por cuestiones tales como la dispersión de residuos en caso de pastoreo y su posible uso en granja como fertilizante; de ahí la existencia de un coeficiente de ajuste  $CR_i$ , la tasa de recolección de estiércol en % en la cual se ajustan las posibles pérdidas. Los residuos de producción agrícola cerealista pueden ser representativos de producciones extensas en superficie y no localizadas puntualmente. Para los casos que nos ocupan, los hollejos de uva tanto gastados como procedentes de la fabricación de vino así como el bagazo de cervezas son recursos de generación puntual, dado que su generación es en las dependencias en las cuales se fabrican las bebidas (bodegas, destilerías, cerveceras) y se podría estimar que su tasa de recolección sería del 100 % en todos los casos. Otros residuos no tenidos en cuenta en los artículos correspondientes como los de poda y manejo de viñas serían perfectamente asimilables a los agrícolas. La inexistencia de datos sobre este tipo de residuos (cuya generación depende de tipos de vid, sistemas de cultivo y otras cuestiones agronómicas muy relacionadas con el territorio y las costumbres locales de manejo) en Cantabria ha hecho imposible incorporarlos.

Así pues, la producción potencial total de metano, que en el estudio original de Özer era

$$TMP_t = TMP_m + TMP_{ar}$$

Siendo  $TMP_m$  y  $TMP_{ar}$  las producciones potenciales totales de metano a partir de estiércol ganadero y de residuos agrícolas respectivamente.

En nuestro caso y para los residuos estudiados, es

$$TMP_t = TMP_{hg} + TMP_{hv} + TMP_b$$

Siendo  $TMP_{hg}$ ,  $TMP_{hv}$  y  $TMP_b$  las producciones potenciales totales de metano de hollejos gastados tras fermentación y destilación, hollejos de producción de vino y bagazos de cerveza respectivamente.

El potencial de generación eléctrica del biometano generado se calcula siguiendo el proceso:

$$e_{bio} = E_{bio} \times \eta$$

Donde  $e_{bio}$  es la cantidad de posible generación de electricidad a partir de metano en kWh / año;  $E_{bio}$  es el potencial energético total en el metano y  $\eta$  es el coeficiente de eficiencia en conversión energética. El valor de  $\eta$  varía según las condiciones técnicas y de eficiencia de la instalación de transformación y oscila entre un 25 % hasta un 40 %. En nuestro caso hemos optado por la opción más optimista.

$$E_{bio} = EC_{bio} \times TMP_t$$

Donde  $EC_{bio}$  es el contenido energético del metano, que se estima en 10 kWh / m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>

En cuanto a las emisiones de CO<sub>2</sub>, en el estudio se calculan tanto las emisiones producidas por la electricidad generada a partir del biogás calculado en el estudio, como las generadas en central termoeléctrica de carbón para una misma producción eléctrica. De este modo se puede evaluar la posible reducción de emisiones. Para la realización de esta evaluación, se parte de una serie de supuestos:

- Se estima que las emisiones por cada m<sup>3</sup> de biogás directamente a la atmósfera, como puede ser el caso del generado por descomposición anaerobia en estercolero, serían de 9,19 kg de CO<sub>2</sub> .
- Se asume un contenido de CH<sub>4</sub> en el biogás producido del 55,5 % y un coeficiente de eficiencia en conversión energética  $\eta$  del 40 %. En estas condiciones, el factor de emisión de CO<sub>2</sub> por producción de energía eléctrica a partir de metano expresado en kg CO<sub>2</sub> / kWh se toma igual a 0,8 .
- En comparación, se asume que en el caso de Turquía para las plantas de generación termoeléctrica funcionando a base de carbón local, el coeficiente de eficiencia en conversión energética es del 33 % y que las emisiones vienen a ser de 1 kg CO<sub>2</sub> / kWh .

De este modo, tenemos las ecuaciones:

$$BP = TMP_t / (55,5 \%)$$

Siendo BP el biogás potencial total expresado en m<sup>3</sup> .

$$Bd_{CO_2} = BP \times 9,19 \text{ (kg / m}^3 \text{ biogás)}$$

Siendo  $Bd_{CO_2}$  las emisiones por biogás directamente emitido a la atmósfera y 9,19 el factor de emisión de CO<sub>2</sub> por biogás emitido.

$$BAD_{CO_2} = e_{bio} \times 0,8$$

Donde  $BAD_{CO_2}$  son las emisiones de CO<sub>2</sub> a partir de la producción eléctrica a partir de biogás en kg y 0,8 el factor de emisiones expresado en kg CO<sub>2</sub> por kWh de electricidad generada por CH<sub>4</sub> .

$$E_{coal} = e_{bio} / 0,33$$

En donde  $E_{coal}$  es la energía necesaria generada a partir de carbón para producir la misma cantidad que la electricidad generada a partir de metano y expresada en kWh / año, y 0,33 es el factor de eficiencia de conversión del carbón a electricidad.

En cuanto a las emisiones:

$$C_{CO_2} = E_{coal} \times EF_{coal}$$

---

$C_{CO_2}$  son las emisiones de  $CO_2$  de la producción eléctrica a partir de carbón en kg y  $EF_{coal}$  el factor de emisiones para el tipo de carbón utilizado, que en el caso de Turquía (y que se ha aplicado en el presente estudio) es de 1 kg de  $CO_2$  por kWh de electricidad generada.

Las emisiones totales por un almacenamiento no controlado  $TB_{CO_2}$  y expresadas en kg  $CO_2$  se calculan como la suma de las emisiones de  $CO_2$  por emisión directa del biogás a la atmósfera con la de las emisiones de  $CO_2$  por combustión de carbón para la obtención de la misma cantidad de energía eléctrica que la obtenida por uso del biogás.

$$TB_{CO_2} = Bd_{CO_2} + C_{CO_2}$$

La reducción de emisiones por generación eléctrica  $ER_{el}$  expresada en kg / año se calcula por la diferencia de emisiones de  $CO_2$  por uso de carbón y de metano.

$$ER_{el} = C_{CO_2} - BAD_{CO_2}$$

Y, finalmente, la reducción total de emisiones en kg  $CO_2$  en caso de utilización de biogás en planta de generación eléctrica y denominada como TER sería:

$$TER = TB_{CO_2} - BAD_{CO_2}$$

---

**REACTORES UASB LABORATORIO**

Los reactores UASB utilizados, escala de laboratorio, están fabricados en plexiglass transparente, de modo que se permite la observación a simple vista a través del propio reactor. El cuerpo del reactor consiste en dos tubos transparentes concéntricos, actuando el más interno como reactor en sí, y llenándose de agua el espacio en la corona entre ambos tubos. Ese volumen de agua es una “camisa líquida” que actúa como estabilizador de temperaturas que permite que no se produzcan oscilaciones bruscas de las mismas cuando se desprende el elemento calefactor externo para la observación del reactor. Existen varias tomas a diversas alturas a lo largo del reactor (pasantes a la “camisa líquida” exterior al mismo) que permiten la obtención de muestras del contenido del reactor (fango granular y líquido de proceso) a 1/4, 1/2 y



**Figura 32:** reactor UASB a escala de laboratorio, igual a los utilizados en la experimentación.

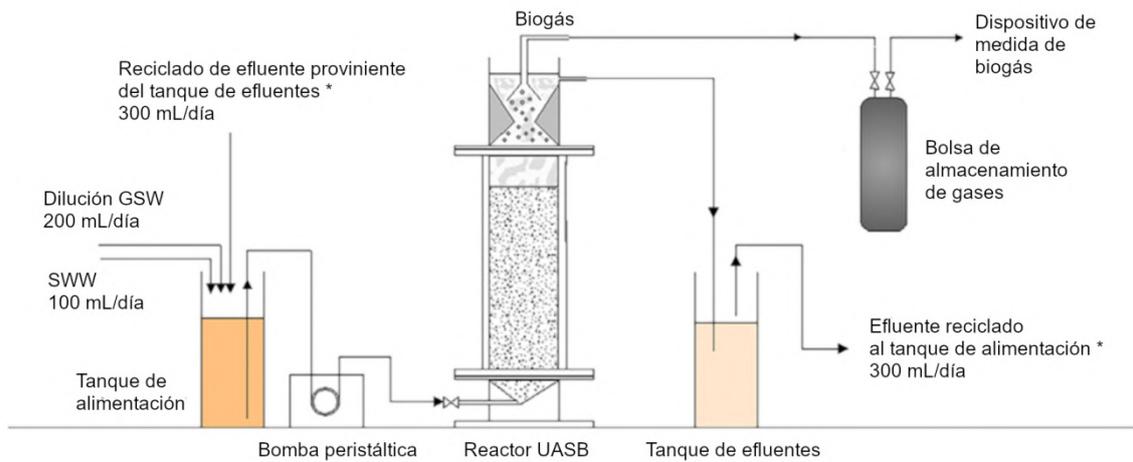
3/4 de la altura del mismo. El dispositivo separador de gases y sólidos está constituido por un estrechamiento en el diámetro del tubo interno (por engrosamiento hacia el interior de las paredes internas del mismo, dando forma de reloj de arena) y por el dispositivo troncocónico de recogida del biogás generado (cuyo arranque se sitúa a cota inferior a la salida de efluentes). El volumen operativo del reactor (tubo interno) es de 1 L (volumen total 1,3 L).

Como dispositivo calefactor que asegurase la temperatura de operación adecuada, se utilizaron mantas calefactoras eléctricas controladas mediante termostatos. Las mantas cubrían toda la superficie exterior del reactor, calentando todo el cuerpo interno; es decir, la “camisa líquida” y el reactor en sí. La temperatura de operación estable en los reactores fue establecida en el rango mesofílico y fue de  $36 \pm 1$  °C. El biogás producido en los reactores UASB fue almacenado y recolectado diariamente en bolsas para gases (Ritter GSB-B/22). Su volumen fue medido por medio de un sistema de desplazamiento de líquidos y su composición y contenido en metano fue analizado por cromatografía de gases (véase el apartado de métodos analíticos).

Los reactores fueron inoculados con un fango granular procedente de un reactor UASB industrial para el tratamiento de aguas residuales de una planta de producción de bioetanol. Se rellenó con dichos gránulos (12,9 % ST y 10,2 % SV) la mitad del volumen de reactor.

El esquema del montaje del dispositivo experimental y del proceso se muestra en la Figura 1. La alimentación de los reactores UASB consistió en una mezcla de GSW diluido con agua declorada de la red pública y con SWW. Cada día durante el proceso experimental, el depósito de alimentación se rellenó con 200 mL de la disolución de GSW, 100 mL de SWW y 300 mL de efluente recirculado desde el tanque de recogida de efluentes, con el objeto de diluir la alimentación y proveer de un extra de alcalinidad para el proceso. El proceso fue optimizado por medio del incremento de la tasa de carga orgánica (OLR) por incremento del contenido en GSW en la alimentación diaria del proceso hasta llevarlo a fallo, manteniendo el tiempo de retención hidráulico (TRH) constante, en 3,3 días. En las primeras condiciones de operación se utilizó una dilución del GSW al 10 % para ir incrementando dicha dilución en saltos de un 10 % en

cada nuevo ensayo de una nueva condición de operación. Dichos cambios en las condiciones de la alimentación (contenido de GSW) fueron realizados tras una semana de operación con las condiciones de tasa de carga dadas. El reactor fue alimentado en modo semicontinuo, con ciclos de carga de 15 minutos por medio de una bomba peristáltica temporizada programada para proporcionar un flujo total diario de 600 mL. Las condiciones de operación quedan resumidas en la Tabla 8.



**Figura 33:** Esquema de montaje experimental utilizando los reactores UASB a escala de laboratorio.

**Tabla 8.** Resumen de las condiciones de operación a lo largo de la experimentación UASB: componentes de la alimentación diaria y tasas de carga orgánica. Diariamente 300 mL del efluente líquido fueron mezclados con la mezcla de sustrato en el tanque de alimentación.

Etapa	1	2	3	4	5	6	7	8
Días	1-7	8-14	15-20	21-27	28-34	35-41	42-50	51-54
GSW (mL)	20	40	60	80	100	120	140	160
Muestra de GSW	GSW1	GSW1	GSW1	GSW1 GSW2	GSW2 GSW3	GSW3	GSW3	GSW3
Agua (mL)	180	160	140	120	100	80	60	40
SWW (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100
OLR (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	3,9 ± 0,0	6,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1	13,2 ± 0,7	18,0 ± 1,2	22,7 ± 0,2	28,5 ± 0,4	32,0 ± 0,3



## DIGESTORES TIPO CAJA PARA DIGESTIÓN SECA

Las pruebas de laboratorio para la digestión seca de sustratos sólidos fueron realizadas con unos reactores tipo caja a escala de laboratorio. El sistema utilizado, diseñado y concebido entre el doctorando y su Tutor y Director de tesis, viene a ser un híbrido entre sistemas de digestión seca simples tipo garaje (BEKON etc.) con sistemas multifase (tipo GICON) aunque con simplificaciones (eliminación de cámara intermedia de amortiguación, no utilización de aportación de agua de proceso, etc). En el diseño, se parte de una serie de principios básicos:

- El sistema, al igual que en BEKON, es completamente cerrado. Durante todo el proceso de digestión anaerobia partiendo de la puesta en funcionamiento hasta el agotamiento de la producción de biogás en sustrato y percolado, no van a haber entradas de elementos externos (al menos según el diseño de los experimentos).
- No obstante lo anterior, la posibilidad de cerrar totalmente las vías de entrada y salida de los diferentes compartimentos, permitiría posibles modificaciones en los materiales (sustrato o inóculo) de resultar necesario, sin afectar al contenido de uno u otro compartimento (por ejemplo, añadido o purga de inóculo en el tanque de percolados, incluyendo la sustitución completa de su contenido, sin afectar al tanque caja de digestión seca).
- El modo de inoculación del lecho de sustrato proviene exclusivamente por irrigación con inóculo líquido del tanque de percolados (esto es, no hay mezcla con digestato sólido de experimentos anteriores). De este modo, se puede asegurar que el biogás producido en el tanque de digestión seca es, prácticamente en su totalidad, procedente del proceso de digestión anaerobia del sustrato sin intervenir procesos de digestión endógena.
- El hecho de poder cerrar herméticamente las líneas de entradas y salidas del percolado al digester caja de sólidos junto con el uso de un volumen suficiente de inóculo y percolado líquido, posibilita que el digester caja pueda funcionar de formas diversas: tanto como un digester sólido de lecho de sustratos por el que percolan los líquidos de proceso, como digester de sólidos de lecho inundado.

Para los experimentos realizados se construyeron dos equipos completos de digestores a escala de laboratorio. Dichos digestores están fabricados en acero inoxidable 304 y consisten en dos compartimentos estancos, uno de los cuales tiene como función contener el sustrato sólido (tanque caja) mientras que el otro contiene el inóculo líquido (tanque de percolados). Los tanques están abiertos en su cara superior, la cual se cierra por medio de una tapa metálica (fabricada en el mismo acero inoxidable que el resto de los tanques) provista de diferentes puertas de entrada para la instalación del diferente aparataje necesario (sondas termométricas, medidores de presión interna, etc.) o bien para las líneas de entrada o salida de líquidos (inóculos-percolados, etc.). La estanqueidad del cierre se asegura por medio de una banda perforada de silicona sólida, cuyos taladros coinciden con los taladros pasantes tanto en la tapa como en el reborde en la apertura del cuerpo de los compartimentos; de modo que, al atornillar unos pernos pasantes por dichas perforaciones, la tapa quede asegurada y estanca. Todos los elementos tanto de instrumentación como de líneas que van roscados, se montaron con una abundante provisión de cinta de teflón en las uniones para asegurar la estanqueidad de las mismas. Las entradas de línea por medio de tubos elásticos (principalmente de goma de caucho (en salientes de tubo metálico monolítico con la estructura metálica principal) se realizaron por presión y embridado.

Ambos tanques están provistos de unas mantas térmicas fabricadas ad hoc para los mismos, que están controladas termostáticamente; las cuales cubren las paredes externas y el suelo en el caso del tanque caja, mientras que en el tanque de percolados sólo cubren las paredes externas. La función de dichas mantas es la de ejercer de elemento calefactor que proporcione una temperatura de operación estable en el rango óptimo para el tipo de proceso biometanogénico (en este caso y dado que se decidió que los experimentos fuesen realizados en el rango mesofílico de temperaturas, de 36 – 38 ° C).



(a)

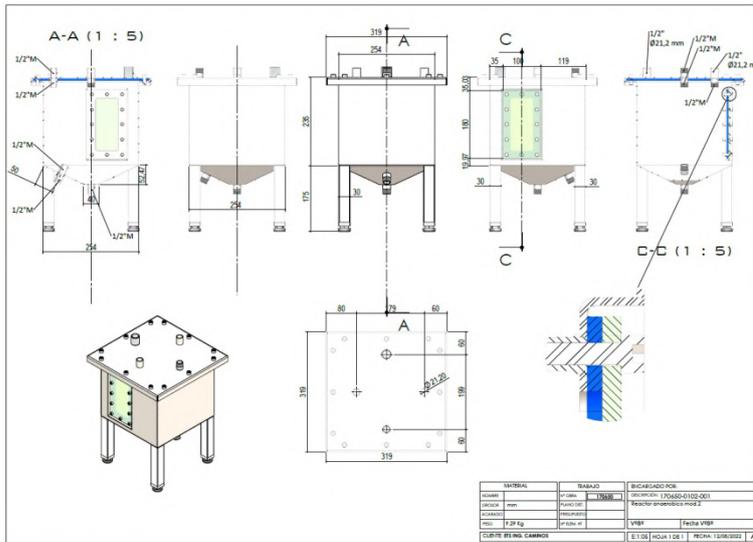


(b)

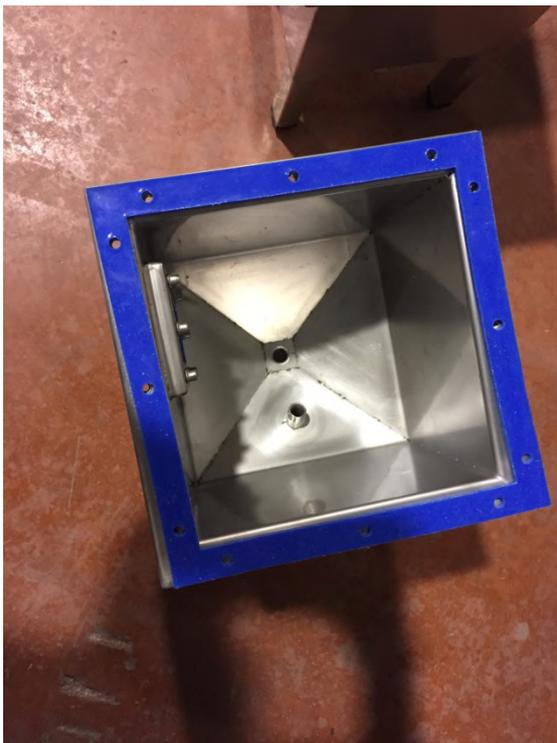
**Figura 34:** fotografías de taller de los equipos abiertos (a) y cerrados (b).

El tanque caja funciona como un digestor para sustratos sólidos. Sus medidas son de 25 cm de anchura, 50 cm de longitud y 25 cm de altura, con un volumen total de 31,2 L (21,0 L de volumen útil). Su fondo tiene una pendiente del 1,5 % para facilitar el drenaje del percolado por gravedad. El compartimento está provisto con una barrera física para contener el sustrato sólido. Dicha barrera física (placa de acero inoxidable que actúa como una puerta de guillotina) está provista de varias aperturas en su parte inferior (estilo peine) para permitir el flujo del percolado, el cual se recoge en una





(a)



(b)

**Figura 36:** plano de taller del tanque de percolados (a) y foto de taller de su interior (b) donde se pueden apreciar el fondo y las tomas internas en el mismo.

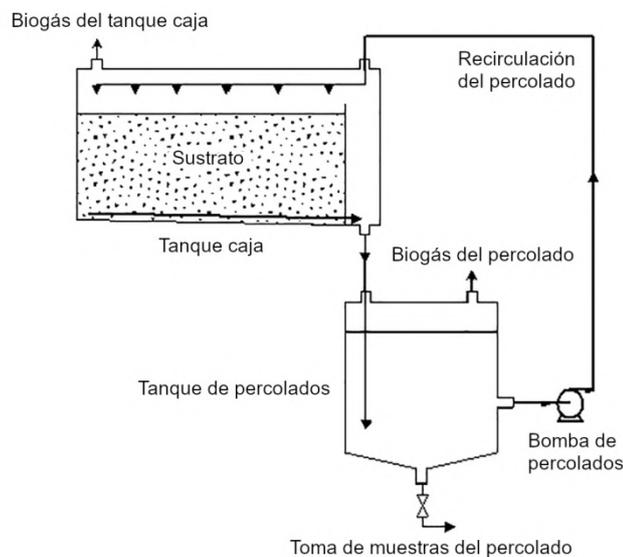
(atornilladas al cuerpo metálico con una banda de silicona sólida para asegurar la estanqueidad), que permiten observar (en caso de no ser tapadas por suciedad) por un lado el lecho de sustrato y el funcionamiento del sistema de rociadores superior (ventana lateral) y por otro, el escurrido y sistema de recogida de percolados en la zona del frente y de cota mínima (ventana frontal). El dispositivo tiene patas con una altura ajustable a rosca para su correcta nivelación. El tanque de percolados tiene como medidas 25 cm de ancho, 25 cm de longitud y una altura de 23,5 cm. Su fondo es troncopiramidal con el vértice apuntando hacia abajo y con una apertura en el fondo, y tiene un volumen total de 16 L (con un volumen útil de 12 L). Funciona como un tanque de almacenamiento de inóculo y percolado, así como digestor de líquidos para los nutrientes y compuestos químicos arrastrados del sustrato por percolación en las operaciones de recirculación. Cuenta con una ventana en policarbonato similar a la del tanque caja que permite observar el nivel del percolado almacenado. Posee asimismo patas con una altura ajustable a rosca para su correcta nivelación.

La apertura en el fondo funciona como toma de muestras del percolado, así como una posible purga para los posibles sólidos acumulados por gravedad en el fondo del tanque. La apertura de la toma para la línea de recirculación de percolados se halla a un nivel superior, evitando así un posible cegado de dicha línea por los sólidos acumulados en el fondo.

Ambos tanques, el tanque caja y el de percolados, fueron construidos con el citado tamaño de manera que si se diese el caso de una necesidad de adoptar una mayor o menor proporción de inóculo líquido / sustrato, ambos tanques pudiesen ser llenados con una cantidad variable de ambos materiales. Ambos compartimentos están dotados con sensores de temperatura (termómetros bimetálicos de 15 cm de longitud de sonda, escala de lectura de temperaturas de 0 a 80 °C) así como de sensores de presión (medidor digital de presión con célula medidora de silicio (IFM, Alemania – tipo PN78, rango de medición hasta 2000 mbar).

Cada par de tanques en cada equipo se conectan por medio de dos líneas distintas: una línea de percolados a través de la cual el líquido en exceso del tanque caja puede percolar por gravedad hasta el tanque de percolados y que puede ser cerrada por

medio de una válvula, lo que permite que el tanque caja y el sustrato pueda ser inundado al impedirse la evacuación del líquido en el tanque; y una línea de recirculación y distribución, a través de la cual el inóculo líquido almacenado en el tanque de percolados puede ser bombeado (por medio de una bomba peristáltica controlada por medio de temporizadores y que fue fijada para bombear un caudal instantáneo de  $2 \text{ L min}^{-1}$ ) y distribuido a voluntad sobre el sustrato en el tanque caja por medio de un sistema rociador (consistente en tres tubos perforados en paralelo). Ambas líneas fueron diseñadas en su montaje de un modo que permitía el paso únicamente de líquidos entre uno y otro compartimento, haciendo imposible al tiempo la transmisión e intercambio del biogás producido en cada uno de los tanques. Ambos compartimentos fueron provistos con aperturas independientes para salida de gases, a través de las cuales el biogás generado en cada cámara pudiese ser recolectado en bolsas para gases con el objeto de poder evaluar la diferente producción y composición del biogás generado en cada tanque – reactor.



**Figura 37:** esquema del montaje experimental del sistema de digestión seca con el tanque de percolados (en Rico et al. 2020).

En cuanto a la instrumentación, queda asegurada por medio de la longitud de la sonda de los termómetros que la misma se halla bien insertada en el lecho de sustrato en el tanque caja de modo que la lectura indica la temperatura en el centro de la masa del

mismo en su caso; y en el caso de la sonda en el tanque de percolados, la temperatura indicada es la del percolado en el centro geométrico del tanque.

Los medidores de presión, dadas las características de los experimentos, en un estado normal no deberían de dar datos de sobrepresión alguna (dado que el biogás es evacuado libremente a las bolsas de recogida de gases a presión atmosférica). En caso de registrarse variaciones en la presión interna en los diferentes tanques, ello sería indicativo de que alguna de las líneas (de percolado, de recirculación, de salidas del biogás) ha sido cegada, voluntaria o involuntariamente, o bien de que las bolsas de recogida de gases se han llenado a su capacidad máxima.

## PODER CALORÍFICO SUPERIOR

El poder calorífico superior (HCV), esto es, la cantidad de energía por unidad de masa o de volumen de materia que puede desprenderse al producirse una reacción de oxidación (combustión), una vez el vapor de agua originado en dicha reacción está condensado (es decir, se tiene en cuenta el calor desprendido en dicho cambio de fase) y que es un factor fundamental para medir la aptitud de una determinada sustancia como combustible, fue evaluado para algunos de los sustratos por técnicas de calorimetría.

El equipo utilizado para la evaluación fue un calorímetro Parr modelo 1341EE (Parr Instrument Company 211 Fifty-Third Street Moline, IL 61265-1770 USA) dotado con una bomba de oxígeno 1108 y una unidad de ignición 2901, ambas del mismo fabricante.



**Figura 59.** Equipo empleado en la determinación del poder calorífico de varias sustancias.



## TÉCNICAS ANALÍTICAS

**Generalidades.**

Los análisis y técnicas detalladas a continuación, se aplicaron a los diferentes sustratos, sólidos y líquidos, de los residuos de fabricación de bebidas alcohólicas, así como a los inóculos líquidos utilizados en los procesos anaerobias (tests BMP y digestión seca) y al fango granular utilizado en los reactores UASB.

Se determinaron los siguientes parámetros, de acuerdo con los métodos establecidos en Standard Methods (APHA, 1995):

- Sólidos totales (ST) y Sólidos volátiles (SV).
- pH y alcalinidad.
- Demanda química de oxígeno total ( $DQO_t$ ) y soluble ( $DQO_s$ ).
- Nitrógeno amoniacal y Kjeldahl.
- Fósforo total.

Seguidamente se exponen los métodos utilizados para la obtención de cada uno de los parámetros citados.

**Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV).**

En todos los casos, se realizaron los procedimientos al menos por duplicado. El resultado utilizado es la media aritmética de los resultados obtenidos, eliminando en caso de su existencia posibles valores atípicos.

**Sólidos Totales (ST):**

Analíticamente, el contenido en sólidos totales de un agua residual se define como toda la materia que queda como residuo de evaporación a 103 – 105 °C. la materia que tenga una presión de vapor significativa a dicha temperatura se elimina durante la evaporación y no se define como sólido.

Se utilizan 20 mL de muestra en cada caso, para su determinación. Se introduce una cápsula tarada con una cantidad conocida de muestra en una estufa, a la temperatura señalada anteriormente hasta pesada constante (sobre unas 12 horas). Debido a la

dificultad de tomar una medida de volumen exacta, se realiza previamente otra pesada con la cápsula llena antes de ser introducida en la estufa. La fórmula aplicada es:

$$ST = \frac{(P_{103^{\circ}C} - P_c)}{(P_{c+m} - P_c)} \quad (\%)$$

En donde:

ST → Sólidos totales de la muestra (en porcentaje en peso sobre muestra)

P<sub>c</sub> → Peso de la cápsula seca (g)

P<sub>c + m</sub> → Peso de la cápsula con la muestra (g)

P<sub>103°C</sub> → Peso de la cápsula con la muestra a la salida de la estufa (g)

(Standard Methods, 2540 E)

Alternativamente, para sólidos, se utilizan unas cantidades de muestra entre 5 y 10 g, operando similarmente al caso de los líquidos, aunque el tiempo necesario hasta pesada constante normalmente es superior (unas 24 horas).

(Standard Methods, 2540 B)

Sólidos Volátiles (SV):

A la temperatura de 550 - 600 °C, la fracción orgánica en la muestra es oxidada y expulsada como gas, permaneciendo la fracción inorgánica como ceniza.

El proceso consiste en que, las cápsulas con las muestras utilizadas para la determinación de los sólidos totales conservadas a la salida de la estufa, se introducen en una mufla a 550 °C durante dos horas. Transcurrido ese tiempo, se realiza una última pesada de la cápsula con la muestra calcinada. La fórmula aplicada es:

$$SV = \frac{(P_{103^{\circ}C} - P_{550^{\circ}C})}{(P_{c+m} - P_c)}$$

Donde:

SV → Sólidos volátiles de la muestra (en porcentaje en peso sobre muestra)

P<sub>c</sub> → Peso de la cápsula seca (g)

$P_{c+m}$  → Peso de la cápsula con la muestra (g)

$P_{103^{\circ}\text{C}}$  → Peso de la cápsula con la muestra a la salida de la estufa (g)

$P_{550^{\circ}\text{C}}$  → Peso de la cápsula con la muestra a la salida de la mufla (g)

(Standard Methods, 2540 D)

### **pH y alcalinidad.**

pH:

La concentración de ión hidrógeno es un importante parámetro de calidad, tanto para aguas naturales como para aguas residuales.

La medida de pH de los líquidos objeto de análisis (tanto sustratos y afluentes como efluentes) se lleva a cabo por potenciometría con electrodo de vidrio.

El procedimiento consiste en tomar 25 o 50 mL de muestra y añadirlos a un vaso de precipitados. Se introduce el electrodo (previamente lavado con agua destilada) de modo que quede perfectamente cubierto, y se toma la medida indicada una vez que la lectura del pH se haya estabilizado. Durante la medida, la muestra es agitada por medio de un agitador magnético.

Alcalinidad:

Podemos definir la alcalinidad de un agua como su capacidad para neutralizar ácidos. En un agua, la alcalinidad se debe a la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de elementos tales como calcio, magnesio, sodio, potasio, o bien de amoníaco. De los productos citados, los más frecuentes son los bicarbonatos magnésicos y cálcicos.

La medida de la alcalinidad se realiza con el fin de controlar el proceso, dado que es necesario el mantenimiento de valores del pH dentro de un determinado rango. El procedimiento es una valoración con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) 0,1 N.

Se parte de la muestra utilizada para la medida del pH, normalmente como continuación del experimento para la determinación del mismo (esto es, con el electrodo del potenciómetro inmerso en la muestra y midiendo en continuo). Se añade

gradualmente desde una bureta el ácido, hasta conseguir un valor del pH de 5,1. Alcanzado éste, se anota el volumen de ácido consumido ( $V_2$ ) y que es correspondiente a la valoración de los carbonatos presentes en la muestra, Con dicho volumen se calcula la alcalinidad al bicarbonato (AB). Se continúa valorando hasta llegar a un valor del pH de 3,5 ( $V_3$ ). Para asegurar la homogeneidad de la mezcla y conseguir favorecer la reacción, se utiliza durante toda la medida agitación magnética en la muestra).

Para el cálculo de la alcalinidad se siguió el método de Anderson (Anderson, G. K., Yang, G.). La fórmula utilizada en dicho método es:

$$\text{mmol } \text{HCO}_3^- / l = 1000 * \frac{e^{-\text{pH1}} \cdot V_3 - e^{-5,1} \cdot \text{pH1}}{V_2 \cdot V_3 - V_1 * \text{pH1}}$$

$$\text{mg } \text{CaCO}_3 / l = 100 \cdot \text{mmol } \text{HCO}_3^-$$

Donde:

pH1 → Valor inicial del pH

$V_1$  → Lectura inicial de la bureta (mL)

$V_2$  → Lectura de la bureta a pH 5,1 (mL)

$V_3$  → Lectura de la bureta a pH 3,5 (mL)

### **Demanda química de oxígeno (DQO).**

El ensayo de la DQO se emplea para medir el contenido de materia orgánica en la muestra. El procedimiento es el siguiente:

En un matraz aforado se hace una dilución de la muestra a analizar, que dependerá de la cantidad estimada de DQO que ésta contenga, para que el reactor Hach permita obtener dicho valor (entre 100 y 500 mg/L). De dicho matraz se toma una cantidad de muestra comprendida entre 1 (volumen mínimo) y 2,5 mL. En caso de ser inferior a 2,5 mL, la muestra se completará hasta alcanzar dicho volumen añadiendo agua destilada.

En un tubo de ensayo con tapón se introducen los 2,5 mL de muestra diluida junto con 1,5 mL de disolución de dicromato potásico 0,1 N que contiene disuelta la sal de Hg (II) y 3,5 mL de reactivo ácido sulfúrico-sulfato de plata. El dicromato es utilizado para

medir el equivalente de oxígeno de la materia orgánica que pueda oxidarse, ya que es un agente químico fuertemente oxidante en medio ácido. El sulfato de plata actúa como catalizador de la reacción, para facilitar la oxidación de ciertas clases de compuestos orgánicos. La reacción principal se representa por la ecuación:



La fórmula utilizada para el cálculo de la DQO es:

$$DQO = \frac{(A - B) \cdot N \cdot f \cdot 8000}{V} \quad (mg O_2/l)$$

En la cual:

A → Volumen de FAS obtenido al valorar el blanco (mL)

B → Volumen de FAS obtenido al valorar la muestra (mL)

N → Normalidad del FAS

f → Factor del FAS

V → Volumen de muestra utilizado (mL)

(Standard Methods, 5220 C)

### Nitrógeno amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

El nitrógeno amoniacal existe en solución acuosa, bien como ión amonio o bien como amoníaco, lo cual depende del pH de la solución según la ecuación de equilibrio:



A niveles de pH superior a 7 el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y, si dicha solución es destilada, el amoníaco se libera pudiéndose recoger sobre una disolución de ácido bórico. El ión borato producido se valora posteriormente con ácido sulfúrico de normalidad conocida, determinándose de esta forma el contenido de nitrógeno amoniacal.

Este análisis se realiza con la unidad de destilación LABSON – B300 y el procedimiento es como sigue:

Se toma un volumen conocido de muestra a analizar (normalmente 5 mL, a los que se añade 20 mL de agua destilada) y se pone el total de dicha muestra en un tubo de destilación. Se añaden los reactivos:

- 2 mL de tiosulfato sódico (para eliminar el cloro)
- 25 mL de solución tampón de borato
- 8 mL de sosa 2N (para elevar el pH hasta aproximadamente 9,5 y, de este modo, desplazar el equilibrio hacia la formación de amoniaco)

Se coloca en el destilador un matraz erlenmeyer con 100 mL de ácido bórico y se procede a la destilación hasta llegar a un volumen de aproximadamente 300 mL.

Por último, se valora con ácido sulfúrico 0,01 N hasta conseguir el viraje de verde a violeta.

El nitrógeno amoniacal se calcula con la fórmula:

$$N - NH_4^+ = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 14000}{V_m} \quad (mg \text{ N/l})$$

Donde:

V → Volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> empleado al valorar la muestra (mL)

N → Normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

f → Factor del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

V<sub>m</sub> → Volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de muestra empleado (mL)

(Standard Methods, 4500 – NH<sub>3</sub> B y E)

### **Nitrógeno total Kjeldahl (N – NKT)**

El nitrógeno Kjeldahl es la suma del nitrógeno amoniacal y del nitrógeno químicamente ligado y constituyente de diversos compuestos orgánicos, que puede transformarse en sulfato amónico.

Para su determinación es necesario realizar una digestión de las muestras objeto de ensayo en el aparato BLOC – DIGESTER. La forma de operación es la siguiente:

Se coloca en un tubo de digestión un volumen conocido de muestra con 5 mL de ácido sulfúrico concentrado y una pastilla de reactivo de selenio, que actúa como catalizador.

Dicho tubo se coloca en el digestor y la mezcla de la muestra se lleva a una temperatura de 350° C. De esta manera se consigue que el ácido se reduzca gradualmente a dióxido de azufre y agua, que el carbono y el hidrógeno de la materia orgánica se oxiden a dióxido de carbono y agua, y que el nitrógeno presente se transforme en sulfato de amonio. La digestión puede darse por terminada en el momento en que se observe la aparición de humos blancos, propios del dióxido de azufre formado durante la misma.

Una vez terminada la digestión y dejados enfriar los tubos, se realiza una destilación del sulfato de amonio presente, en medio básico; para ello se añaden 25 mL de solución de sosa 10 N a la muestra digerida.

A partir de este punto, se procede del mismo modo que para la determinación del nitrógeno amoniacal.

(Standard Methods, 4500 – NH<sub>3</sub> B y E)

### **Fósforo total**

En las aguas residuales el fósforo se encuentra en forma de fosfatos, es decir, meta, piro y ortofosfatos, así como otros polifosfatos; además de los fosfatos ligados orgánicamente.

El análisis del fósforo incluye dos pasos generales en los métodos:

- Conversión de la forma fosforada en ortofosfato disuelto.
- Determinación de dicho ortofosfato disuelto por colorimetría.

La hidrólisis ácida a la temperatura de ebullición del agua transforma los fosfatos condensados, disueltos y en partículas, en ortofosfato disuelto. La digestión a realizar

---

consiste en oxidar la materia orgánica eficazmente para la liberación del fósforo en forma de ortofosfatos.

Se utilizan los mismos tubos utilizados para la digestión de la prueba del Nitrógeno Total Kjeldahl, y dicha digestión se realiza con ácidos sulfúrico y nítrico. Se añade a la muestra a valorar 5 mL de ácido nítrico y 3 mL de ácido sulfúrico concentrados. La muestra se digiere hasta que la disolución se vuelva incolora, estado en el cual se habrá eliminado el ácido nítrico en su totalidad. Se deja enfriar la muestra, momento en el cual se añaden 20 mL de agua destilada, una gota de indicador de fenolftaleína y la cantidad de sosa necesaria para que la solución presente un ligero tinte rosado. Se enrasa a 100 mL y se procede a la determinación del ortofosfato liberado mediante el método de colorimetría.

Se realizan los patrones para la construcción de la recta de calibrado:

I.- 0,25 mg/L = 0,5 mL de la solución patrón de fosfatos / 100 mL

II.- 0,5 mg/L = 1 mL de la solución patrón de fosfatos / 100 mL

III.- 0,75 mg/L = 1,5 mL de la solución patrón de fosfatos / 100 mL

IV.- 1 mg/L = 2 mL de la solución patrón de fosfatos / 100 mL

Posteriormente se añaden en seis tubos de ensayo:

- Tubo 1: 7 mL del patrón I
- Tubo 2: 7 mL del patrón II
- Tubo 3: 7 mL del patrón III
- Tubo 4: 7 mL del patrón IV
- Tubo 1: 7 mL de agua destilada
- Tubo 1: 7 mL de muestra (dependiendo de la concentración de fosfatos en la muestra, puede ser necesaria su dilución a concentraciones entre 1/2 hasta 1/7).

Se añade a cada tubo 2 mL de Reactivo Vanadato – Molibdato y 1 mL de agua destilada, se agitan, y se dejan reposar durante 15 minutos.

Las muestras son medidas con un espectrofotómetro de UV/VIS de manera que, mediante las lecturas que se obtienen con cada una de las muestras y la recta de calibrado que nos relaciona las absorbancias con la concentración, se puedan obtener los mg/L de fósforo.

### **Ácidos grasos volátiles (AGVs)**

La concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) se determina, en este caso, por medio de cromatografía de gases utilizando una columna de acero inoxidable con interior de vidrio, de 2 m × 1/8'' relleno con AT 1000 sobre Chromosorb W.A.W. 80/100 mallas. El cromatógrafo utilizado fue un HP 6380 P (Agilent Technologies) con detector de ionización a la llama (FID). Se utilizó nitrógeno como gas portador a una tasa de flujo de 14 mL/min.

Las condiciones de operación fueron:

- Temperatura del inyector, 150°C
- Temperatura de la columna, 120°C
- Temperatura del detector, 250°C

Se utilizó ácido crotónico como patrón interno.

### **Composición del biogás**

La composición del biogás se determina en este caso mediante cromatografía de gases y utilizando una columna Poropak T de 2 m en un cromatógrafo HP 6890 GC (Agilent Technologies) con un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizó helio como gas portador.

Las condiciones de operación fueron:

- Temperatura del inyector, 100°C
- Temperatura de la columna, 100°C
- Temperatura del detector, 230°C



## ANÁLISIS DE DATOS

Como suele ser habitual en estudios de la presente clase, los datos obtenidos por medio de las diferentes pruebas y tests realizados a través de la experimentación (BMPs, experimentos de laboratorio, etc.) han requerido de un tratamiento estadístico adecuado.

Para su realización, se ha optado en primera instancia por realizar los cálculos necesarios en tablas Excel. Posteriormente, se ha recurrido a corroborar la bondad de dichos resultados por medio de recursos online gratuitos.

Así, para la detección de valores atípicos en series de datos, se ha aplicado el test de Dixon.

Se puede acceder al recurso online en la dirección web

<https://contchart.com/outliers.aspx>

En cuanto a la evaluación del efecto de tratamientos en la variabilidad de la variable respuesta, se utilizó ANOVA (análisis de la varianza) unifactorial con comparación de la bondad de los resultados por medio de la prueba de rango de Tukey. Ambas pruebas pueden accederse mediante el recurso online en la dirección web

[https://astatsa.com/OneWay\\_Anova\\_with\\_TukeyHSD/](https://astatsa.com/OneWay_Anova_with_TukeyHSD/)



## **TERCERA PARTE: ARTÍCULOS**



**INFORME DE CONTRIBUCIÓN Y ACTIVIDADES DEL  
DOCTORANDO ASOCIADAS A LAS PUBLICACIONES**



**INFORME SOBRE LA CONTRIBUCIÓN DEL DOCTORANDO D. JESÚS ANDRÉS MONTES CASAUS EN LA REALIZACIÓN DE LOS ARTÍCULOS QUE COMPONEN LA PRESENTE TESIS**

La normativa sobre la elaboración de tesis como compendio de artículos del Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental se especifica que el doctorando deberá presentar un informe en el que se especifiquen sus contribuciones específicas a las publicaciones realizadas. En cumplimiento de dicha normativa, se añade el presente informe.

La contribución del doctorando en los diferentes artículos se presenta en orden cronológico relativo a la redacción y publicación de los mismos.

**Producción de biogás a partir del residuo líquido de la producción de ginebra destilada: optimización del rendimiento de reactores UASB con carga orgánica creciente en codigestión con aguas residuales de ganadería porcina.**

Si bien originalmente los procesos de conceptualización del artículo y de la metodología empleada (con la colaboración del doctorando en la concepción teórica de los experimentos y montaje en laboratorio de los mismos) fueron concebidos por el Tutor y Director de tesis D. Carlos Rico de la Hera, a medida que la investigación fue siendo desarrollada el doctorando colaboró con la misma aportando ideas obtenidas de la revisión bibliográfica o por ocurrencia espontánea. Dichas contribuciones tuvieron como resultado la modificación parcial de los experimentos hasta que los procesos resultaron exitosos y con una línea operativa adecuada.

El doctorando realizó los trabajos de laboratorio necesarios asociados a la investigación (recolección, almacenamiento y tratamiento de sustratos, montaje y mantenimiento de los experimentos, tests BMP, análisis de laboratorio, etc.). Colaboró en la obtención de datos y en su tratamiento. Realizó los análisis estadísticos necesarios.

El doctorando contribuyó a la redacción y supervisión idiomática del borrador original que dio lugar al artículo definitivo, que fue aceptado y posteriormente publicado en la publicación Bioresource Technology, con indicadores de calidad e impacto **IF=5,807**

**(2017) ENGINEERING, ENVIRONMENT AL D1 WASTE MANAGEMENT AND DISPOSAL  
D1 RENEWABLE ENERGY, SUSTAINABILITY AND THE ENVIRONMENT D1****Potencial de generación de biogás de los residuos y subproductos de las industrias de fabricación de bebidas alcohólicas en la región de Cantabria (España).**

El doctorando, tras haber realizado una revisión bibliográfica sobre el tema del artículo y los sistemas aplicados a sustratos semejantes, de acuerdo con su Tutor y Director de tesis participó en la conceptualización del mismo y en el diseño de la metodología y experimentación aplicada.

El doctorando realizó los análisis de bases de datos e investigación de publicaciones necesarios para la obtención de los datos aplicados en dicha parte del artículo. Asimismo concibió y realizó las entrevistas a productores que contribuyeron a la obtención de los datos reflejados en la publicación y, junto con su Tutor, realizó las investigaciones de campo asociadas. El doctorando colaboró en la obtención del inóculo líquido para los tests BMP y realizó la obtención, tratamiento y almacenamiento de los sustratos sólidos.

Una vez puesta en marcha la experimentación asociada al artículo, el doctorando colaboró en la realización de los trabajos de laboratorio necesarios (recolección, almacenamiento y tratamiento de sustratos, montaje y mantenimiento de los experimentos, análisis de laboratorio, etc.) así como la obtención de datos obtenidos de los experimentos. Asimismo, y la colaboración de su Tutor, procedió al tratamiento de los datos obtenidos.

Con la supervisión de su Tutor, el doctorando redactó el borrador del artículo, que fue presentado para revisión a varias publicaciones. Tras la consideración del editor y la revisión por pares, el doctorando procedió a las revisiones, correcciones y edición necesarias hasta la obtención del artículo definitivo, que fue aceptado y posteriormente publicado en la publicación Applied Sciences (Basel), con indicadores de calidad e impacto: **IF= 2.679 (2020); ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY Q2; PHYSICS, APPLIED Q2; MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY Q3; CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY Q3**

**Valorización energética de residuos sólidos procedentes de la industria de producción de bebidas alcohólicas: botánicos gastados en producción de ginebra destilada y bagazos de cerveza.**

El doctorando, tras haber realizado una revisión bibliográfica sobre el tema del artículo y los sistemas aplicados a sustratos semejantes, de acuerdo con su Tutor y Director de tesis realizó la conceptualización del mismo y participó en el diseño de la experimentación aplicada. El doctorando junto con su Tutor y Director de tesis, previamente a la realización de la experimentación, habían diseñado el sistema de reactores anaerobios para digestión seca, tratando con la empresa que realizó su construcción y supervisando dicha construcción de modo que resultasen adecuados para la investigación. Asimismo colaboró en la obtención del inóculo líquido y realizó la obtención, tratamiento y almacenamiento de los sustratos sólidos. Realizó el montaje experimental en laboratorio y la puesta en marcha de la experimentación.

Una vez puesta en marcha la experimentación el doctorando realizó los trabajos de laboratorio necesarios (recolección, almacenamiento y tratamiento de sustratos, montaje y mantenimiento de los experimentos, análisis de laboratorio, etc.) así como la obtención de datos obtenidos de los experimentos, con la colaboración de su Tutor. Diseñó y realizó la campaña de tests BMP para los sustratos objeto de experimentación en las proporciones señaladas en el artículo. Asimismo procedió al tratamiento de los datos obtenidos en todos los experimentos. Realizó los análisis estadísticos necesarios.

Con la supervisión de su Tutor, el doctorando redactó el borrador del artículo, que fue presentado para revisión a varias publicaciones. Tras la consideración del editor y la revisión por pares, el doctorando procedió a las revisiones, correcciones y edición necesarias hasta la obtención del artículo definitivo, que fue aceptado y posteriormente publicado en la publicación Applied Sciences (Basel), con indicadores de calidad e impacto: **IF= 2.679 (2020); ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY Q2; PHYSICS, APPLIED Q2; MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY Q3; CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY Q3**



**ARTÍCULO 1: POTENCIAL DE GENERACIÓN DE BIOGÁS DE  
LOS RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS DE LAS INDUSTRIAS  
DE FABRICACIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS EN LA  
REGIÓN DE CANTABRIA (ESPAÑA)**



## **TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO 1**



---

## Potencial de generación de biogás de los residuos y subproductos de las industrias de fabricación de bebidas alcohólicas en la región de Cantabria (España).

Jesús A. Montes\* y Carlos Rico

Artículo publicado en *Applied Sciences (Basel)* en 2020; **10**, 7481; Doi: 10.3390/app10217481

### **Aplicación destacada**

En este estudio se trata sobre la producción en tipo y en cantidad de los subproductos de un campo industrial emergente en una pequeña región de España, abordando su posible tratamiento y valorización por medio de procesos de digestión anaerobia. De este modo, del presente estudio pueden ser extraídas algunas líneas maestras que pueden ser aplicadas en casos similares en otras regiones en las cuales la producción de bebidas alcohólicas es un recurso económico de importancia.

### **Abstract**

La industria de producción de bebidas alcohólicas ha sido históricamente tanto un importante motor económico como una importante fuente de residuos y contaminación (debido por un lado a los procesos de producción en sí mismos, como por otro a la cantidad de energía requerida) en una serie de países. En la pequeña región de Cantabria, situada en el norte de España, la producción de bebidas alcohólicas como sector económico ha ido creciendo en importancia en los años recientes. De este modo, ha aparecido un nuevo flujo de residuos para el cual todavía han de ser desarrollados planes de gestión específicos. El resultado de este flujo en las actuales condiciones es un incremento en la cantidad de residuos sólidos urbanos que es necesario tratar. La digestión anaerobia puede ser una solución adecuada para el tratamiento in situ de los residuos generados, proporcionando una fuente de energía renovable que a su vez puede ser utilizada en los procesos de fabricación de estas industrias, con una reducción de emisiones de gases de efecto invernadero asociados al consumo de combustibles fósiles, de modo que se obtiene un doble beneficio, económico y medioambiental. En este trabajo los autores muestran la información recogida sobre generación de residuos y del potencial biometanogénico de los más

---

importantes de entre los mismos, desde el punto de vista de su volumen generado en las industrias. Como resultado, pueden ser diseñadas diferentes estrategias para el sector industrial en la región, de las cuales también otras pequeñas agroindustrias se pueden beneficiar.

**Palabras clave:** Potencial bioquímico de metano (BMP); metanogénesis; digestión anaerobia; valorización de residuos; industria alimentaria y de bebidas; bioeconomía

## 1. Introducción

### 1.1. Generalidades

Cantabria es una pequeña región y Comunidad Autónoma situada en el norte de España. El sector industrial agroalimentario en la región tiene una gran importancia, tanto en términos de relevancia económica como de interés social, con unas ventas de alrededor del millardo de euros (1.000 millones €), lo que asciende al 6 % del PIB de la región y aglutina el 10 % de los empleos en la misma [1].

La producción total de residuos en el subsector industrial de alimentación, bebidas y tabaco en España en 2014 fue de 2.595,5 miles de toneladas, constituyendo la mayoría de los mismos (2.586,2 miles de toneladas) residuos calificables como no peligrosos. Este subsector ocupa el quinto lugar global desde el punto de vista de producción de residuos [2]. La racionalidad, tanto económica [2] como medioambiental, aconseja seguir los principios de la economía circular, transformando dichos residuos generados en materias primas útiles para otros procesos. Pueden éstos ser utilizados, bien en el mismo sector industrial, bien en otros sectores asociados o no, preexistentes o de nueva creación. En ese sentido sería necesario contar con herramientas robustas para diferenciar entre residuos y co-productos o subproductos, como en Springer y Schmitt [3], utilizando el modelo rectangular de elección de tecnologías. El análisis del ciclo de vida (LCA) y otras tecnologías [4] son instrumentos de utilidad para enfocarse en la creación de diferentes subproductos a través de los procesos de producción, y ayudan a desarrollar estrategias para reutilización, reciclado o tratamiento [5].

Como muestra la investigación así como la experiencia, es un hecho probado que los subproductos de la industria pueden constituir la materia prima de una serie de

---

productos finales de alto valor añadido, [6-8], cumpliendo los principios de la economía circular. Sin embargo es necesario ser cautos en este sentido dado que, en algunos casos, aunque los procesos puedan ser factibles, el coste medioambiental de la valorización de algunos subproductos puede ser excesivamente alto, de modo que el proceso pueda resultar económica y medioambientalmente inviable [9].

En Cantabria, la cantidad total de residuo de origen vegetal originado por industrias agroalimentarias (las cuales incluyen aquellos procedentes de la producción de bebidas y de destilación) ascendieron a 799 miles de toneladas en 2010 [1], último año del que se tienen estadísticas. Toda esta cantidad de residuos fue calificada como materiales no peligrosos, haciéndolos susceptibles de ser objeto de tratamiento biológico para su manejo y posible valorización [10]. En este sentido, el tratamiento anaerobio puede resultar una opción válida dado que, no sólo es una opción de manejo y tratamiento de residuos probada y confiable, sino que también resulta una fuente de energía renovable en forma de biogás, la cual puede ser una opción interesante para completar las necesidades de energía de la industria y, al mismo tiempo, reduciendo las necesidades de combustibles fósiles y las emisiones de gases de efecto invernadero.

En tiempos recientes, la industria cántabra de producción de bebidas alcohólicas ha pasado por cambios notables, tanto por incremento en volumen de producción y en variedad de productos en el mercado, como por la creciente importancia del sector en el marco productivo de la región, con un incremento en el número de nuevas empresas trabajando en el sector.

### *1.2. Situación histórica y actual*

Históricamente, las bebidas producidas que tenían la mayor importancia en volumen de producción en la región eran el vino y la sidra, con una implantación de plantas cerveceras al comienzo del siglo XIX, siendo la mayor parte de la producción de estas últimas destinada a la exportación. Sin embargo, con la llegada de la plaga de la filoxera (*Dactylospheara vitifoliae*) que, en la región tuvo lugar en los comienzos del siglo XX, la mayor parte del cultivo de la vid y producción de vino desaparece hasta épocas recientes [11]. La producción de sidra desapareció asimismo, en este caso por

---

una cuestión de cambio de modas y hábitos, siendo su consumo sustituido por el de vinos importados de otras regiones productoras españolas [12]. Y, finalmente, todas las cerveceras fueron cerrando a medida que la exportación de bebidas y alimentos a los países latinoamericanos padeció un brusco descenso a lo largo de la segunda mitad del siglo XIX y los comienzos del XX [13].

De entre todas las bebidas tradicionalmente producidas en Cantabria, sólo el “orujo de Potes” se mantuvo con una producción significativa. El “orujo” es una bebida espirituosa destilada a partir de hollejos de uva (según definición de la Regulación EC Nº 110/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo del 15 de enero de 2008 [14]), el cual originalmente se hacía por fermentación y destilación de subproductos de la fabricación de vinos, así como de vinos de baja calidad, en la comarca de Liébana, en la cual se mantuvieron y subsistieron los últimos viñedos de la región. Esta bebida destilada ha visto un incremento tanto en la calidad del producto final como en volumen de producción, convirtiéndose en un distintivo en la gastronomía regional. Desde el 23 de septiembre de 2010 y bajo las condiciones impuestas para la obtención del sello de “Calidad Controlada”, el orujo ha de ser fabricado únicamente por la destilación de hollejos de uvas producidas localmente. Esto, a su vez, ha provocado un incremento en la producción de uvas y, al tiempo, un restablecimiento de la producción de vino en la zona para el aprovechamiento de los mostos producidos, que irónicamente, se habían convertido en subproductos de la fabricación del destilado, revirtiendo los papeles históricos de producto y subproducto.

Mientras que la demanda de mercado para el orujo ha permanecido estable o bien se ha incrementado ligeramente a lo largo de los años, los productores y destiladores han ampliado la gama de productos, con el objeto de incrementar sus ventas y presencia en el mercado. De este modo, varias bebidas alcohólicas se producen teniendo el orujo destilado como principal ingrediente. Estas bebidas, bajo las denominaciones de licores y cremas (según definición de la Regulación EC Nº 110/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo del 15 de enero de 2008 [14]) se producen usando orujo como el destilado de origen agrícola que aporta el contenido alcohólico de las bebidas. Las ventas de estos licores y cremas más que cuadruplican las del orujo en su forma

---

original, incrementando la producción de la bebida original y la demanda de hollejos para su producción.

Por otro lado, tras el descenso en la viabilidad de las pequeñas explotaciones ganaderas de leche en la región y, en consecuencia, la falta de uso y/o abandono de una serie de hectáreas de terreno cultivable usado hasta entonces como praderías para la alimentación de ganado vacuno de leche, se ha producido en los pequeños propietarios de terreno un interés en nuevas formas de hacer la tierra económicamente rentable y, así, entre ellas y en algunos casos, la producción vinícola en otras partes de la región ha recibido un renovado interés. Con este propósito aparece el uso de nuevas variedades de uva y nuevas técnicas agrícolas y de producción. Asimismo ha habido una reaparición de la producción de sidra, por razones etno-culturales.

En épocas recientes han aparecido por toda la región una serie de pequeñas cerveceras artesanas, las cuales han tenido diferentes niveles de éxito. No obstante, algunas de ellas han alcanzado un respetable nivel de consumo, con un crecimiento en producción y una expansión en sus redes de distribución.

Finalmente, la aparición de algunas nuevas destilerías en zonas no tradicionales que fabrican bebidas diferentes del tradicional orujo (principalmente ginebras y ginebras destiladas), las cuales han tenido una buena aceptación en el mercado, ha motivado un cambio en la filosofía de la producción de bebidas destiladas, sumándose unos cuantos de los tradicionales destiladores de orujo y otros espirituosos a base de hollejos de uva a la corriente, ampliando su gama de productos y así creando nuevas oportunidades de negocio.

Como era de esperar, esta tendencia al alza (en variedad y en cantidad de producción en general) en la producción de bebidas alcohólicas, ha traído consigo un incremento en desechos y subproductos de un sector industrial tan dinámico [16]. La mayor parte de estos residuos funcionan como microflujos de productos potencialmente altamente contaminantes, los cuales no tienen un tratamiento específico dado su escaso volumen. Los residuos sólidos son normalmente incorporados a la cadena habitual de tratamiento de residuos sólidos urbanos o, en algunos casos, usados como

---

alimentación de animales de granja; mientras que los residuos líquidos normalmente acaban llegando a la red de tratamiento de aguas residuales urbanas e industriales.

Los ya mencionados desechos y subproductos tienen una serie de características comunes: una alta DQO (demanda bioquímica de oxígeno) y biodegradabilidad, y un pH ácido. Se pueden adaptar bien al tratamiento anaerobio siempre y cuando pueda ser realizado un cierto acondicionamiento [17,18]. En una industria en la cual siempre existe una demanda de energía, principalmente en forma de calor, el biogás generado en los tratamientos anaerobios puede ser un recurso bienvenido, no sólo desde un punto de vista medioambiental sino también como un recurso económico para las industrias productoras.

Los subproductos generados pueden ser sólidos o líquidos, de entre los cuales podemos citar:

- Entre los sólidos, hollejos de uva, en su estado natural o bien fermentados y destilados, de la producción de vino y orujo, así como pomazas de manzana procedentes de la fabricación de sidra; Bagazos de cereales, de cerveza o de destilados para la producción de alcohol de grano (por definición, alcohol etílico de origen agrícola, base para la producción de una serie de bebidas); y botánicos y aromatizantes para algunas bebidas destiladas.
- Entre los líquidos, levaduras gastadas y lías en producción de cerveza y vino; “pot ales” y residuos líquidos de destilación (“cabezas y colas”); y aguas de limpieza y proceso.

Desde el punto de vista del tratamiento y posible utilización de estos subproductos por medio de tratamiento anaerobio, se hace necesaria una caracterización de los mismos con el objeto de conocer su producción potencial de metano, así como posibles características particulares de cada uno de ellos, que puedan actuar como contratiempos o impedimentos en caso de implementación de sistemas industriales [19-21]. Mientras que para algunos de estos subproductos (como es el caso de residuos de fabricación de vinos) existe ya un amplio conocimiento y experimentación en este campo, para otros (como puede ser el caso de hollejos fermentados y destilados o de residuos líquidos de destilación de ginebras) no existe literatura

disponible. Dado que cada industria funciona en un marco de economía de escala, estos datos son imprescindibles para la evaluación de la factibilidad de los procesos y permiten conocer el volumen mínimo de residuos que pueden hacer viable la inversión en la implementación de estos sistemas de tratamiento. Además, hay una falta de cuantificación del flujo de residuos, tanto en el momento presente como en horizontes de producción futuribles.

Este artículo trata con una serie de desechos y subproductos de diferentes industrias de producción de bebidas alcohólicas utilizando tests BMP (Potencial Bioquímico de Metano) con cada uno de ellos, de modo que estas cuestiones tengan respuesta [22-25].

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. *Sustratos*

Se escogió una serie de sustratos como representativos de la parte más significativa de los residuos producidos en la producción de bebidas alcohólicas en Cantabria. El bagazo de cerveza (de malta de cebada) fue recogido en las instalaciones de Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (cuyo producto se comercializa bajo la marca “Dougall’s”) situada en el municipio de Liérganes. Los hollejos de uva, tanto en su forma original (representativa de la producción de vino) como gastados (tras fermentación y destilación para la producción de aguardiente de orujo) se recogieron en la destilería de Orujo de Liébana S. A. (también conocido y comercializado por el acrónimo de la compañía, Orulisa) en la localidad de Tama. Los residuos sólidos y líquidos de producción de ginebras se obtuvieron en la destilería de Destilería Siderit S. L., localizada en Puente Arce. Finalmente y dado que esta última destilería está inmersa en el proceso de fabricación de whisky en la región, trabajando con la Universidad de Cantabria en un convenio de investigación para la producción y desarrollo del mismo, el “pot ale” (residuo líquido de la destilación de whisky) generado en los ensayos de investigación fue asimismo analizado. Las características de estos sustratos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

Residuo o subproducto	ST (%)	SV (%)	NTK (g/kg ST)	P (g/kg ST)
-----------------------	--------	--------	---------------	-------------

Pot ale	6,06	5,55	-	-
Levaduras gastadas de cerveza	9,51	8,69	-	-
Residuo líquido de destilación de ginebra	8,32	7,68	1,44	0,36
Botánicos usados de ginebra	35,6	34,3	1,56	0,17
Bagazo de cerveza	25,2	24,2	3,59	0,56
Hollejos de uva	44,1	38,3	2,21	0,22
Hollejos de uva fermentados y destilados	31,9	29,1	2,43	0,24

## 2.2. Inóculo y material conductivo

El inóculo utilizado consistió en el efluente anaerobio de un digestor a escala de laboratorio que trató previamente purines de ganadería de producción láctea en codigestión con desechos de alimentación humana (inóculo de purín – MI). Sus características se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Características del inóculo utilizado en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

	Inóculo
ST (%)	2,23
SV (%)	1,16
DQO (g L <sup>-1</sup> )	-
pH	7,9
Alcalinidad (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12,1
NAT (g NH <sub>4</sub> <sup>++</sup> -N L <sup>-1</sup> )	2,7

Se utilizó un material conductivo en varios experimentos. Concretamente se utilizó carbón activado en polvo (PAC, 75 – 150 µm). El uso de un material conductivo en conjunto con el inóculo se ha mostrado como un factor significativo, maximizando el rendimiento de los procesos biometanogénicos para algunos sustratos [26].

## 2.3. Montaje experimental. Experimentos en batch

Todos los experimentos en batch se hicieron en triplicado en botellas graduadas de laboratorio de 250 mL de vidrio templado y cerradas herméticamente con cierres septum de goma. Las botellas se rellenaron con sustrato con un contenido de 0,5 g SV y una cantidad de inóculo tal que la proporción basada en sólidos volátiles entre inóculo y sustrato fuese de 2. Asimismo se ensayaron blancos, con o sin PAC. Tras llenar las botellas, éstas se irrigaron con nitrógeno para eliminar el oxígeno en el espacio vacío previamente a ser cerradas herméticamente y puestas en incubadora a 38 °C. Todos los reactores fueron removidos por agitación a mano una vez al día. La

---

prueba fue suspendida para cada sustrato cuando la producción de metano fue insignificante en todas las muestras. Los resultados se expresan como las medias en los experimentos sustrayendo la producción de metano en los blancos. Una vez finalizados los experimentos, los reactores fueron abiertos para medir el pH, potencial redox y ácidos grasos volátiles en los efluentes.

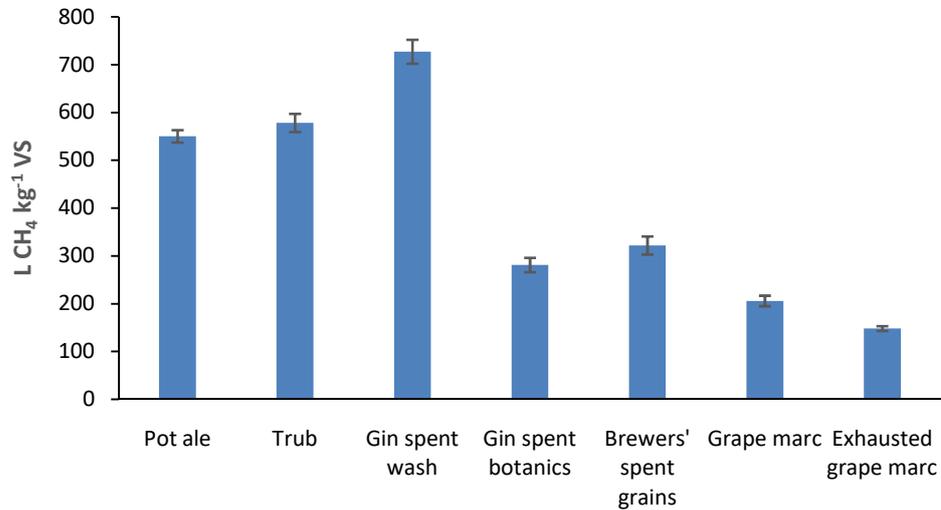
#### 2.4. *Técnicas analíticas*

Las producciones de biogás y metano fueron medidas usando el método manométrico como se describe en Valero et al. [27]. La presión en el espacio vacío en las botellas a través del cierre septum por medio de una jeringa conectada a un medidor digital de presión con célula medidora de silicio (IFM, Alemania – tipo PN78, rango de medición hasta 2000 mbar). Las muestras de biogás fueron tomadas a través del cierre septum por medio de jeringuillas y analizadas en una columna Poropak T de 2 m en un cromatógrafo de gases HP 6890 (GC) usando helio como gas portador y un TCD (detector de conductividad térmica). Los volúmenes de metano están expresados a temperatura de 0 °C y 1 atm de presión en condiciones secas. Los AGV's (ácidos grasos volátiles) fueron determinados por medio de un cromatógrafo HP 6890 GC dotado con una columna de vidrio de 2 m 1/8 – in, fase líquida 10 % AT 1000, empaquetada con soporte sólido Chromosorb W-AW 80/100 de malla. Se utilizó nitrógeno como gas portador a una tasa de flujo de 14 mL/min y se instaló un FID (detector de ionización de llama), Sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), demanda bioquímica de oxígeno (DQO), nitrógeno total amoniacal (NAT) y alcalinidad al bicarbonato fueron analizados de acuerdo a los Métodos Estándar (APHA, 1998).

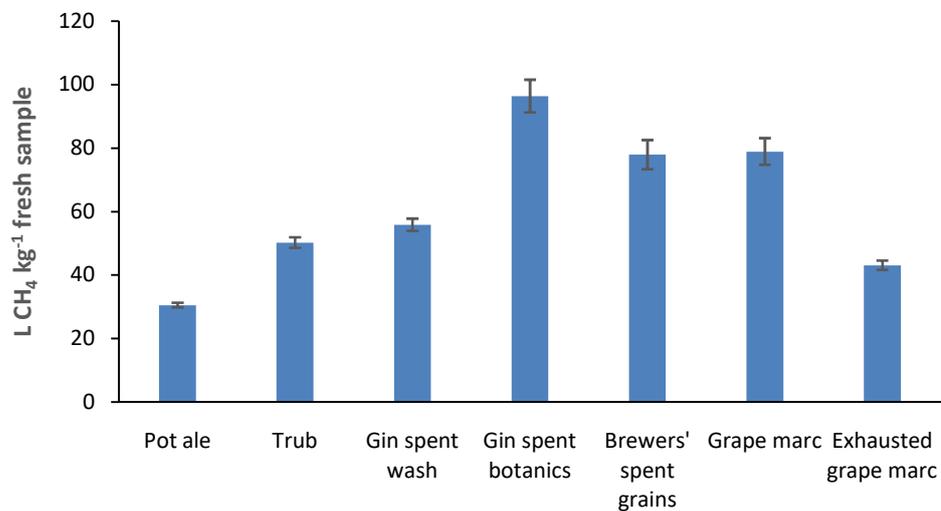
### 3. Resultados

Los resultados de los tests BMP muestran que, de entre los sustratos analizados, los sustratos líquidos muestran una significativamente mayor producción de metano por kilogramo de sólidos volátiles que los sustratos sólidos. Este hecho es representativo de la biodegradabilidad de las sustancias en dichos sustratos y de su biodisponibilidad para los microorganismos metanogénicos. Sin embargo y dada la baja concentración de ST en los subproductos líquidos, la producción total de biogás por kilogramo de muestra total fue mayor en los sustratos sólidos salvo en el caso del hollejo gastado.

Las producciones específicas de metano de los diferentes sustratos obtenidas en los tests BMP se muestran en la Figura 1, expresados como  $L_N CH_4 kg^{-1} SV$  y en la figura 2 como  $L_N CH_4 kg^{-1}$  materia fresca.



**Figura 1.** Producción específica de metano total de los subproductos de la producción de bebidas alcohólicas expresados como  $L_N CH_4 kg^{-1} SV$  obtenidos en los tests BMP (desviación típica para cada sustrato, PA 13; T 19; GSW 25; GSB 15; BSG 19; GM 11; EGM 5).



**Figura 2.** Producción específica de metano total de los subproductos de la producción de bebidas alcohólicas expresados como  $L_N CH_4 kg^{-1}$  materia fresca obtenidos en los tests BMP (desviación típica para cada sustrato, PA 0,7; T 1,7; GSW 1,9; GSB 5,1; BSG 4,6; GM 4,2; EGM 1,5).

En cuanto a los sólidos, los que mostraron la mayor producción de metano por kilogramo de sólidos volátiles fueron el bagazo de cerveza seguido por el residuo

---

sólido de destilación de ginebras. Los hollejos de uva también mostraron un buen comportamiento, aunque sin llegar a las cotas de los anteriormente citados, dado su alto contenido en lignina (la cual no puede ser digerida en tratamiento anaerobio) [28]. Los hollejos gastados fueron el sustrato menos productivo con respecto a la producción de biogás. Algo que se podía esperar dado que la mayor parte de los azúcares y otros componentes biodegradables presentes en los hollejos previamente a su fermentación y destilación, han sido transformados en etanol y otros compuestos y extraídos en los procesos de fabricación de bebidas destiladas.

El “Pot ale”, residuo de la destilación de whiskys, aún siendo un subproducto que se crea en grandes cantidades en la fabricación de bebidas espirituosas, no ha sido objeto de una investigación exhaustiva. Barrena et al. [29] llegaron a un valor de  $L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  para dicho sustrato en tests en batch, que cuadra muy bien con los resultados obtenidos en este trabajo de  $542\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ .

Los valores obtenidos para el bagazo de cerveza de  $332\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  se sitúan en la horquilla delimitada entre los reportados por Vitanza et al. [30] de  $429\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  y similares a los proporcionados en Bochmann et al. [31] de  $409,8\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ , y aquellos dados por Oliveira et al. [32] de  $301\pm 5\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ . Este último autor proporciona, además, un valor para lías y levaduras de cerveza usadas de  $515\pm 4\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ , inferior a los  $578\ L\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  obtenidos en el presente estudio.

Sobre los hollejos de uva, los relativamente modestos valores de  $206\ L_N\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  alcanzados en los tests son bastante superiores a los reportados en Dinuccio et al. [33] de  $116\ L_N\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  y similares a los de Hungría et al. [34] que dan cifras de  $252\pm 35\ L_N\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ , aunque inferiores a los encontrados en Fabbri et al. [35] de  $273,08\ L_N\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$  para hollejos procedentes de la fabricación de vino blanco o los obtenidos por Da Ros et al. [36] de  $347 - 360\ L_N\ CH_4\ kg^{-1}\ SV$ . Estas diferencias pueden ser atribuidas a las características varietales de las uvas producidas en la región y de las características de su cultivo, asociadas a un clima regional en el cual la producción de azúcares en la fruta en la etapa de maduración tiende a alcanzar bajos niveles máximos.

No se han hallado en la literatura disponible valores para el potencial biometanogénico de los hollejos de uva gastados (fermentados y destilados), ni para el residuo líquido de

---

destilación y los botánicos y aromáticos gastados de la producción de ginebras (salvo en otro trabajo de los autores [37], en el que se obtuvo un valor de  $699,54 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$  para el residuo líquido de destilación de ginebras). De modo que los valores de 148, 727 y  $281 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$  obtenidos para cada uno de los sustratos no pueden ser comparados con ningún resultado obtenido en estudios previos por otros autores.

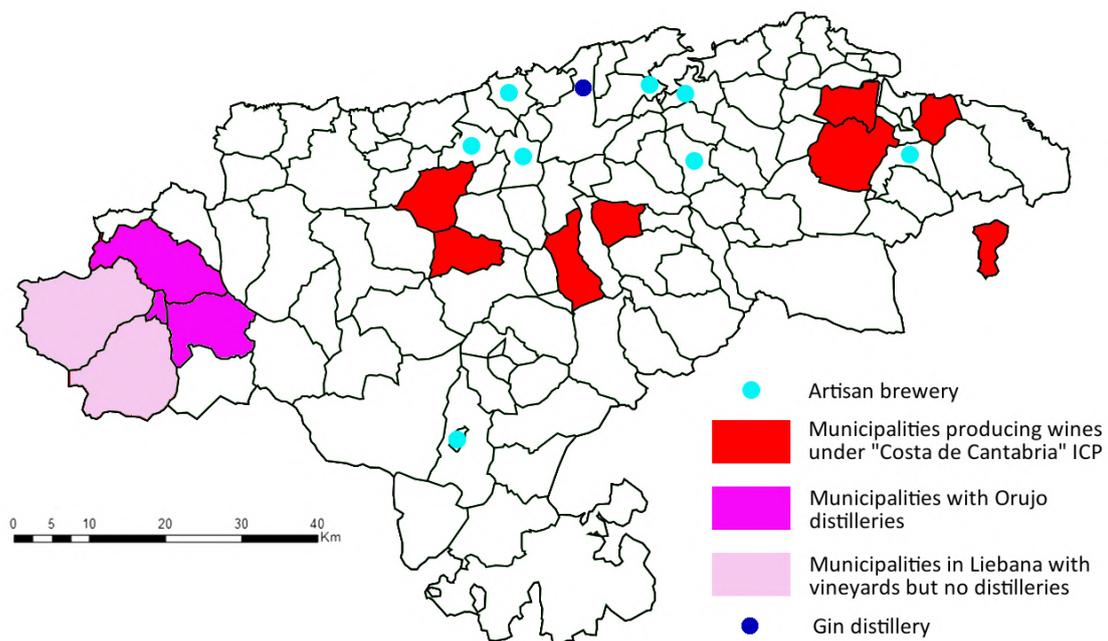
#### 4. Discusión

##### 4.1. *Generación y Características de residuos y subproductos*

La utilización de residuos y subproductos procedentes de las distintas instalaciones industriales de producción de bebidas alcohólicas para su uso en producción de biogás debería ser evaluada por análisis multicriterio. Feiz y Ammenberg [38,39] proponen una metodología completa para dicho análisis, aunque en nuestro caso el número total de parámetros utilizados exceden nuestras capacidades dadas las propias limitaciones de este estudio; no obstante, y teniendo en cuenta el conjunto de parámetros obtenibles de entre el conjunto propuesto por los ya citados autores y aplicados a su metodología, quedaría probada la factibilidad del proceso. Asimismo, Vlachokostas et al. [40] han desarrollado un sistema de herramientas de toma de decisión aportando unos puntos de vista más enfocados a la gestión para el establecimiento e implementación de unidades de tratamiento alternativo de biorresiduos, mostrando los beneficios y la promoción de las bioeconomías locales.

Un importante factor en la gestión de residuos es la distribución espacial de las fuentes de los mismos, así como su modo de producción. Este último puede ser un modo agrupado, con focos de producción donde existe una concentración de fuentes productivas con un alto potencial contaminante, o un modo repartido en el cual va a existir una producción difusa de contaminantes a lo largo y ancho de áreas extensas. En la Figura 3 se puede ver la distribución espacial de una serie de centros de producción de bebidas alcohólicas (y, en consecuencia, de los residuos asociados a su producción específica) situadas en la región. Se puede apreciar que existe una tendencia a la agrupación en estos centros de producción con un cierto grado de proximidad. Esta característica puede ser una ventaja para una gestión conjunta de residuos cuando la producción individual de desechos y subproductos de cada

compañía muestra unos niveles bajos de masa crítica. En estos casos la inversión individual de cada empresa para las instalaciones necesarias de tratamiento y gestión de residuos debe ser rentable. Ahora bien, aunque hay un buen potencial para un tratamiento conjunto de estos residuos, en el presente trabajo se van a analizar individualmente para la determinación de sus características específicas y su potencial como sustratos susceptibles de tratamiento anaerobio y de su potencial producción biometanogénica específica.



**Figura 3.** Localización de las principales fuentes de subproductos asociados a las áreas de generación en la producción de bebidas alcohólicas en la región de Cantabria (España). Cerveceras (brewery) y municipios con viñedos y destilerías (de orujo y ginebras).

Los hollejos de uva han sido, desde hace ya bastante tiempo, objeto de investigación, tanto como desechos como de una potencial fuente de energía. Ambos hollejos “en estado original” como subproducto de la fabricación del vino como los hollejos “gastados” tras fermentación y destilación como subproducto de la fabricación de aguardientes de orujos, grappas y similares, tienen la característica de ser un producto estacional, dado que tanto el vino como el aguardiente son productos cuyos procesos de producción tienen lugar en unas determinadas épocas del año. El hollejo procedente de la fabricación de vinos aparece poco tiempo después de la vendimia y del exprimido de las uvas para la extracción de mostos; y generalmente, el único

---

tratamiento que suele recibir es un secado, habitualmente al sol en condiciones naturales. Posteriormente puede ser prensado y, o bien usado para la fabricación de aguardientes, o bien usado para alimentación de ganados, o finalmente depositado en vertederos de residuos sólidos urbanos. En Cantabria, los hollejos gastados utilizados en la producción de orujos son simplemente llevados a vertedero.

El hollejo de uva como fuente potencial de biogás ha sido objeto de investigación [40], obteniéndose valores de hasta  $28 \text{ Nm}^3 \text{ t}^{-1}$ . La producción de biogás es muy alta en los primeros días (como es de esperar por el alto contenido en azúcares en materia seca) para posteriormente decrecer a medida que los azúcares van siendo agotados y la materia fibrosa del residuo de uvas se convierte en la principal fuente de biogás del sustrato. A lo largo de este periodo, la tasa de producción de biogás se vuelve bastante estable hasta que, finalmente, se produce el total agotamiento de las fuentes de alimentación para los organismos responsables del proceso. Ha sido asimismo registrado que la presencia en el sustrato de semillas de uva resulta beneficiosa para el proceso.

Han existido asimismo una serie de estudios sobre la cuantificación y caracterización de residuos producidos en la fabricación de vinos [41], además de la significancia económica de su valorización contra el coste de la no realización de la misma [42], tanto desde el punto de vista de la extracción de compuestos en los residuos de uvas como desde el de la valorización energética a microescala de los restos [35].

El proceso de fabricación del orujo, básicamente consiste en: en primer lugar, los hollejos previamente secados parcialmente, son rehumedecidos y empapados, tras de lo cual la mezcla de hollejos y agua se somete a un proceso de fermentación por parte de las levaduras naturalmente presentes en el hollejo; tras la fermentación, la mezcla es llevada a destilación en alambiques (alquitaras) en procesos en batch, sin sufrir ninguna separación de componentes. Tras la destilación, los residuos en el alambique son simplemente descargados y desechados.

De acuerdo a los datos oficiales de la ODECA (el organismo oficial que certifica la producción de alimentos y bebidas en Cantabria, funcionando como un Consejo Regulador) [44], el total del volumen de producción de orujo que puede ser

---

manufacturada y comercializada bajo la denominación oficial de “Orujo de Liébana” fue de alrededor de 20.300 L en 2013. A esta cantidad puede ser añadidos los 5.337 litros comercializados como orujo sin una denominación oficial, y a los otros productos de destilación utilizados para la fabricación de otras bebidas alcohólicas (cuya base alcohólica es el aguardiente de orujo), tales como licores y cremas. De los datos obtenidos tras una visita in situ a una destilería de orujos bien establecida y extrapolándolos a la producción regional total, para la fabricación de un litro de orujo son necesarios más de 6 kg de hollejos de uva secos, que a su vez se convierten en 10 kg de orujos gastados rehidratados como residuo sólido tras destilación. Esto nos daría un total de 126.450 kg de hollejos utilizados para la producción que, a su vez, resultarían 154,269 kg de residuo sólido.

La producción tiene dos hechos distintivos: estacionalidad (el total de la destilación tiene lugar en alrededor de tres o cuatro semanas, entre los meses de octubre y noviembre) y restricción geográfica (la comarca de Liébana se extiende por un área de 570 kilómetros cuadrados y comprende siete municipios, de los cuales la producción de uvas se limita a las áreas menos montañosas). La gestión de residuos es realizada por un único gestor autorizado de residuos, quien provee de los contenedores para su almacenamiento (de una capacidad de 9 metros cúbicos y capaces de almacenar hasta 15 toneladas) así como realiza su transporte y vertido.

Acerca de los residuos de la industria cervecera, se puede afirmar que han sido objeto de investigación amplia y exhaustiva por una serie de razones: a menudo se producen en gran cantidad y tienen un alto potencial contaminante. De hecho, las fábricas de cerveza han sido detectadas como fuentes de contaminación desde hace ya siglos y, por ello, han estado entre las primeras industrias que han aplicado sistemas para reducir o reciclar residuos y tratar emisiones líquidas. Algunas alternativas de gestión usadas a lo largo de la historia para desechos sólidos o semisólidos (tales como los bagazos de cerveza o las levaduras usadas) ha sido su uso como alimento para ganado o, en el caso de la levadura usada, como alimento humano tras procesos de lisis de las células de las levaduras (Marmite). Otros residuos de tratamiento no tan sencillo han sido los fangos de cervecera, compuestos de los materiales usados para su filtrado (kieselguhr o tierra de diatomeas) y de los restos de filtración. Las aguas residuales de

---

la producción de cerveza han sido tradicionalmente sometidas a tratamiento convencional aerobio para aguas residuales, aunque han probado ser un sustrato ideal para su tratamiento anaerobio dadas sus características.

En épocas recientes y debido a los crecientes costes de la energía, los residuos sólidos o semisólidos de la producción cervecera han sido objeto de investigación como una fuente potencial de biocombustibles que puedan ser utilizados para reducir los costes asociados al consumo energético (principalmente en forma de calor) en los procesos de fabricación de la cerveza [45]. El tratamiento anaerobio de los residuos con producción de biogás provee de una fuente de energía así como de una manera de tratar residuos y subproductos que encaja particularmente bien en la fabricación de cervezas [46], dado que el biogás es almacenable y puede ser utilizado en procesos discretos que requieren de energía, como pueden ser el hervido de mostos de cerveza para la pasteurización de cerveza embotellada, por ejemplo. Una serie de residuos sólidos (como los bagazos, por ejemplo) no resultan para nada complicados para su uso y tratamiento, aparte de la necesidad de una optimización de los procesos ya conocidos para su aplicación y el desarrollo de un manejo adecuado para estos sustratos dado que los mismos son generados en grandes cantidades cada vez y se deterioran rápidamente [47]. Otros, sin embargo, como las levaduras gastadas y los fangos de cervecera, pueden resultar problemáticos tratados como monosustratos. Su potencial como materias primas de producción de biogás es alto, pero algunas de sus características (estado de fluido denso con una alta carga de sólidos) hacen que su tratamiento resulte difícil con los métodos de tratamiento anaerobio convencionales para líquidos.

Las lías y levaduras gastadas, además, plantean problemas añadidos dado que, por un lado, las paredes celulares de las levaduras son difíciles de hidrolizar [48] y que, por otro, el alto contenido en nitrógeno en los restos de levaduras puede inducir inhibición de proceso por toxicidad amoniacal. Adicionalmente, las propiedades antibacterianas de algunos compuestos presentes en los lúpulos y que pueden ser hallados en forma concentrada en las levaduras gastadas es otro factor que puede dificultar el proceso anaerobio para este sustrato, de modo que su capacidad metanogénica total puede ser parcialmente ocultada.

---

Los investigadores han recogido algunos datos en visita de campo en una bien establecida cervecera artesana de la región, para evaluar la producción de residuos asociada a la producción general en la industria regional. Durante el año 2016 la producción de dicha empresa fue de 280.000 L de cerveza hecha en 110 tandas (siendo cada una de ellas de alrededor de 2.545 L). Los buenos resultados en el proceso de ventas que conducían a un incremento de la demanda plantearon un horizonte para el año 2019 de un incremento de producción de 150 tandas. En cada una de estas tandas se utiliza una cantidad de 500 kg de malta seca y de 15 kg de lúpulo, los cuales se vienen a transformar en unos 750 kg de bagazos. El proceso de fermentación del mosto de cerveza se inicia con la inoculación o pinching de 2 kg de levadura por cada tanda, que se transforma en 100 L de levaduras gastadas al final del proceso. En esta instalación en particular, la cantidad de agua utilizada para limpieza de tanques y equipamiento es muy reducida por el mantenimiento de dicho proceso en unas condiciones lo más asépticas posible y el uso de una cantidad muy limitada de agua para realizar una solución muy concentrada y altamente alcalina de sosa cáustica, que es la utilizada para los procesos de limpieza y de la cual no se utilizan más de 18.250 L en total al cabo del año. La cantidad total de bagazos producidos en esta instalación cervecera fue de 82.500 kg anuales en 2016, con una previsión de un incremento hasta unos 112.500 kg en 2019. El modo de eliminación de estos subproductos usado por esta cervecera consiste simplemente en su donación gratuita a granjas en la proximidad de las instalaciones, que utilizan los bagazos para alimentación de ganado.

Las otras cerveceras de la región no alcanzan el nivel de producción de la estudiada, lo que implica unas cifras modestas tanto en términos de ventas como en producción de residuos. El proceso de fabricación de cervezas tiene lugar a lo largo del año en todas las empresas e instalaciones, al igual que la generación de residuos. Se ha de tener en cuenta que la mayor parte de las cerveceras artesanas están distribuidas a lo largo y ancho de la región y que la mayor parte de ellas son de tamaño pequeño (microcerveceras). Ello resulta en una dificultad para el manejo conjunto de residuos formando cooperativas y, con ello la dificultad de beneficiarse de las características de las economías de escala para el tratamiento y valorización energética de residuos. No obstante lo anterior, el hecho de que un buen número de estas instalaciones estén

---

situadas en áreas rurales puede proporcionar oportunidades para la generación de biogás a partir de estos residuos de producción cervecera en conjunto con otros procedentes de explotaciones agrarias cuyo potencial como sustratos para la generación de biogás está definitivamente probado [49].

En cuanto a la producción de vinos en la región, pese a que no existen datos disponibles sobre producción de residuos, pueden ser extrapolados por otros datos obtenidos a partir de las encuestas de viñedo realizadas por el Ministerio de Agricultura, Pesca y alimentación del Gobierno de España [50,51] y de los datos de producción de vinos con Indicación Geográfica Protegida (IGP) [52] del Ministerio de Agricultura español (MAPAMA). Existen en Cantabria dos indicaciones geográficas bajo las cuales se incluye la inmensa mayoría de los vinos producidos en la región: Vino de la Tierra de Liébana, y Vino de la Tierra Costa de Cantabria. La práctica totalidad de los hollejos producidos en la fabricación de vinos en Liébana son destinados para la destilación de orujo, y los datos sobre este hollejo gastado ya ha sido tratada separadamente en este trabajo, de modo que la mayor parte del estudio referente a los residuos de la producción de vinos se enfoca en la producción de los vinos de la Tierra Costa de Cantabria.

La superficie de viñedo acogido a la IGP Vinos de la Tierra Costa de Cantabria, que era de 32 hectáreas en 2009, se había incrementado a 52 ha en 2017 conjuntamente con unos incrementos en la producción de vino desde los 440 hL en 2009 a 812 hL en 2017 hasta los 1074 hL en 2018. La percepción de una tendencia notoria al incremento se ve reforzada teniendo en cuenta que las encuestas de viñedo para la región de Cantabria reflejaban una superficie total de 50 ha en 2009 (con Liébana y la región de la Costa en conjunto, lo cual es consistente con las informaciones y datos de la IGP para el mismo año, dando 15 y 32 ha respectivamente para cada IGP y asumiendo las restantes 3 ha como en no producción), que se habían convertido en 122,35 ha en 2015. Dado que los datos de la IGP para 2017 fueron de 52 y 19 ha para las regiones Costa y Liébana respectivamente, existe una diferencia de 51,35 ha que puede ser atribuida a viñedos de nueva plantación, todavía no en producción pero que en un futuro próximo se añadirán a ella suponiendo un incremento tanto en términos de producción de vino como de residuos.

---

Dado que las especificaciones de la IGP son de que la máxima producción obtenida a través de prensado de uva es de 70 L de vino por cada 100 kg de uva utilizados, se puede llegar a la conclusión de que la producción de residuos en forma de hollejos para los años 2009 y 2017 fue de 189 y 348 toneladas respectivamente. Estas cifras se verán incrementadas significativamente a medida que los viñedos de nueva plantación comiencen su producción.

Al igual que ocurre con el orujo, la producción de residuos tiene una característica de estacionalidad, apareciendo los flujos de desechos en determinadas épocas del año asociadas a los distintos procesos en la fabricación del vino. La localización geográfica de las bodegas productoras asociadas a la IGP es variada y se extiende a través de la región; pero entre las diversas localizaciones, existe un núcleo fuerte en lo relativo a la producción de vinos en los municipios vecinos localizados en la costa oriental: Valle de Villaverde, Liendo, Bárcena de Cicero y Voto. Existen otros dos núcleos de producción menores en algunos municipios situados alrededor de los valles del río Pas, como Villafufre y Castillo Pedroso, y en la zona Saja-Besaya con los municipios próximos de Cieza y Mazcuerras.

#### 4.2. *Aplicación práctica de los resultados de los tests BMP*

La producción de metano para las diferentes cantidades acumuladas de subproductos varía con su naturaleza. Para los hollejos gastados, se puede dar unas cifras de alrededor de 6.842 metros cúbicos de biometano al año, sólo teniendo en cuenta los materiales utilizados en la producción de orujo bajo la etiqueta de la IGP; los cuales pueden ser incrementados hasta los 9.003 metros cúbicos añadiendo los residuos procedentes de la destilación de hollejos originados en zonas fuera de la comarca de Liébana. Si bien estas cifras son modestas, se debe tener en cuenta que otros residuos asociados a la producción de vino y orujo son susceptibles de ser añadidos al proceso (como los escobajos de uva producidos en el despalillado, con un potencial metanogénico en la horquilla entre  $98 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$  [33] a  $140 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ SV}$  [35] que pueden ser añadidos a la producción biometanogénica de los hollejos; o bien, los residuos y restos de poda del viñedo) los cuales pueden incrementar sensiblemente la producción total de metano.

---

En cuanto a la producción de vinos en la zona de la Costa, la producción potencial de biometano sólo a partir de hollejos, que sería de 17.025 metros cúbicos en 2009 y se habría incrementado hasta los 31.348 en 2017, tiene el potencial de ser una interesante forma de gestión de residuos y explotación de recursos, siempre teniendo en cuenta la existencia de un significativo número de hectáreas de viñedos ya plantadas pero aún no en producción. En el momento en que dicha producción comience, la producción de biometano podría incrementarse hasta doblar las cifras dadas. Debe además tenerse en cuenta que en dichas cifras, escobajos de uva, restos vegetales de poda de viñedo y de viticultura en general o lías y vinazas de producción vinícola (con potenciales metanogénicos oscilando entre los 370 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV según Da Ros et al. [36] a los 513 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> SV de acuerdo a Jasko et al. [53] y con una producción ascendiendo a entre el 2 % y el 6 % del volumen total de producción de vino según Spigno et al. [54]) no han sido considerados dentro del presente estudio como material susceptible de tratamiento anaerobio (debido a las dificultades de su obtención y disponibilidad para ser ensayados). Hablando en términos generales, el contenido potencial en energía de la biomasa residual producida por hectárea de viñedo ha sido estimado en alrededor de 19 GJ de energía bruta [55].

Sobre los bagazos de producción cervecera, la dispersión geográfica de las plantas de producción de cerveza y su escaso volumen de producción hacen que, en la mayor parte de los casos, el tratamiento anaerobio de sus subproductos y residuos no sea práctico. No obstante y por otro lado, el hecho de que una serie de estas microcerveceras se localicen en áreas rurales en las cuales otros posibles potenciales cosustratos adecuados para ser sometidos a tratamiento anaerobio están presentes con cierta abundancia y disponibilidad, puede acrecentar la factibilidad de la implementación de instalaciones de tratamiento anaerobio de residuos que pueden ser utilizadas en estos casos [56]. No existen datos disponibles sobre producción total ni de generación de residuos del total de las industrias cerveceras de Cantabria. Existe un único caso en el cual la evolución de la producción y, por consiguiente, de la generación de residuos, se ha incrementado desde una producción potencial de biometano desde 6.348 metros cúbicos en 2016 hasta 8.800 en 2019 teniendo en cuenta únicamente los bagazos usados como sustrato (y por tanto sin tener en cuenta

---

las levaduras usadas y otros residuos). Todo lo cual hace al tratamiento anaerobio una propuesta interesante desde el punto de vista de complemento para el consumo energético de los procesos de fabricación de cerveza en las instalaciones de la empresa. La producción potencial añadida de biometano del resto de las fábricas de cerveza de la región se puede estimar en una cantidad similar a la de la anteriormente mencionada instalación, como puede extraerse de la información, fragmentada y dispersa, sobre la producción de dichas compañías obtenidas por distintas fuentes.

Los residuos líquidos de destilación de ginebras y whiskys (pot ales) y residuos sólidos de botánicos y aromatizantes de la fabricación de ginebras, son subproductos que han aparecido bien por la diversificación en la producción de las destilerías tradicionales de orujo o bien por la aparición de nuevas destilerías en la región dedicadas a la producción de bebidas espirituosas destiladas distintas a las tradicionales en la producción local. Dado que estos subproductos son originados por la aparición de nuevas líneas de producción que, en su mayoría, están en una fase de desarrollo y todavía no consolidadas, su volumen es desconocido así como su importancia en la producción potencial total de biogás, que aún debe ser evaluada. No obstante, si dichas líneas de producción acaban finalmente establecidas firmemente, pueden resultar una importante adición a la producción potencial de biogás a partir de hollejos gastados, complementándola y produciendo una fuente de sustratos para la producción de biogás independientemente de la estacionalidad o época del año.

Utilizando como sustratos únicamente bagazos de cerveza y hollejos, tanto procedentes de la producción de vinos como gastados por fermentación y destilación en la fabricación de orujo, la producción de energía y la reducción en emisiones de CO<sub>2</sub> potenciales que pueden ser obtenidas a partir de estos residuos pueden ser calculadas siguiendo la metodología propuesta en el artículo de Özer (usando un factor de eficiencia en conversión a electricidad de  $\eta = 40\%$ ) [57]. No se han evaluado otros residuos y subproductos dada la dificultad en la cuantificación y evaluación de su producción. Los resultados son:

Producción potencial total de metano:  $TMP = 57.951 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{año}$

---

Cantidad posible de electricidad generada a partir de metano:  $e_{\text{bio}} = 231.804 \text{ kWh / año}$

Reducción de emisiones por generación eléctrica:  $ER_{e1} = 516.993 \text{ kg CO}_2 / \text{año}$

Reducción total de emisiones:  $TER = 1.476.578 \text{ kg CO}_2 / \text{año}$

Como nota final, la adopción y desarrollo de soluciones de tratamiento anaerobio debería tener en cuenta varios factores para su implementación con éxito. Idealmente, las tecnologías deberían requerir instalaciones de tamaño limitado [58] dado que la extensión de los recintos de las instalaciones de la industria no suele ser muy grande. Esta cuestión también tendrá importante influencia en los aspectos económicos del proceso.

Otra cuestión que debe ser tenida en cuenta es la de los posibles beneficios para otras industrias agroalimentarias de la región, creando nuevas posibilidades disponibles para el tratamiento de sus residuos. La industria conservera de pescados es otro campo industrial de importancia en la región, con una serie de pequeñas instalaciones individuales agrupadas en localizaciones no lejanas a algunas áreas de producción de bebidas alcohólicas (como los municipios de Santoña y Castro Urdiales, muy cercanos o de hecho incluidos en las áreas de producción vinícola de la IGP “Costa de Cantabria”). Adicionalmente existen una serie de pequeñas queserías repartidas por la región, normalmente sin planes de gestión para sus residuos de sueros de quesería y otros subproductos. Aunque la creación de planes específicos de gestión de residuos está fuera del alcance de estos pequeños centros de producción, los residuos producidos pueden ser una adición a los generados en la fabricación de bebidas alcohólicas para producción de biogás. Investigación adicional sería necesaria sobre la factibilidad de los procesos biológicos con tales cosustratos dadas sus cualidades particulares (como pueden ser los altos contenidos en proteínas y/o de otros elementos como el sodio).

La factibilidad económica de la implementación de instalaciones basadas en la digestión anaerobia puede depender de la capacidad de las industrias para unir fuerzas y crear consorcios o cooperativas, bien entre industrias del mismo campo de producción de bebidas alcohólicas, o bien añadiendo otras industrias del ramo

---

agroalimentario o explotaciones agrícolas con objeto de poder permitirse la creación de instalaciones de un tamaño adecuado, posiblemente con una gestión y operación centralizada, con una reducción de costes y tiempo de amortización (idealmente de 15 años o menos) para las inversiones necesarias [59-61].

## **5. Conclusiones**

La creciente importancia de la industria de producción de bebidas alcohólicas en la región de Cantabria ha traído asociada una producción de residuos específicos, que necesitan ser tratados de acuerdo a su naturaleza y características específicas. El tratamiento anaerobio puede ser una herramienta útil para su tratamiento, sobre todo para aquellos cuya producción tiene lugar en áreas específicas dentro de un ámbito geográfico limitado. De este modo, no sólo sería implementada una buena opción de tratamiento específico para este nuevo flujo de residuos, sino que además, una nueva fuente de energía en forma de biogás se pondría en disposición de un sector industrial de por sí con una importante demanda energética (principalmente en forma de calor). De este modo el sector se haría más autosostenible, tanto desde el punto de vista económico como de impacto medioambiental. La relativa baja producción de residuos en las corrientes etapas de producción de la industria puede ser solventada por el tratamiento comunal o cooperativo de los residuos o subproductos generados en industrias situadas en un ámbito de proximidad geográfica. El hecho de que la mayor parte de las industrias estén situadas en áreas rurales, en las cuales otros cosustratos pueden ser fácilmente hallados y usados para codigestión; y de que el digestato pueda encontrar fácilmente un mercado como fertilizante o enmienda de suelos agrícolas es otra ventaja que se ha de tener en cuenta.

## **Contribuciones de los autores**

Se detalla la contribución de cada uno de los autores según la tabla de acciones de la editorial.

## **Financiación**

La presente investigación no ha recibido financiación externa.

## **Agradecimientos**

Los autores desean expresar su agradecimiento a la dirección y personal de Destilería Siderit S. L., Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (Dougall's) y Orujo de Liébana S. A. por su apoyo, aportando información y muestras de residuos y subproductos utilizados en el presente artículo.

**Conflicto(s) de interés**

Los autores declaran que no tienen ningún interés económico ni de relaciones personales que hayan podido tener influencia en el trabajo reflejado en esta publicación.

**Nota:** en el artículo original se incluyó, a petición de uno de los revisores, una lista de acrónimos con sus significados y aclaraciones que, en esta traducción, no se ha considerado necesario adjuntar.

**Referencias**

Ver en el artículo original adjunto.

**ARTÍCULO 1: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN**



Article

# Biogas Potential of Wastes and By-Products of the Alcoholic Beverage Production Industries in the Spanish Region of Cantabria

Jesús A. Montes \*  and Carlos Rico 

Department of Water and Environmental Science and Technologies, University of Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, Santander39005, Spain; carlos.rico@unican.es

\* Correspondence: jesus-andres.montes@alumnos.unican.es; Tel.: +34-942-201-848; Fax: +34-942-201-703

Received: 5 October 2020; Accepted: 21 October 2020; Published: 24 October 2020



**Featured Application:** This paper studies the production and amount of by-products of an emerging industry in a small region of Spain, dealing with their possible treatment and valorization through anaerobic digestion. Thus, some guidelines could be taken from it and applied in similar cases in other regions where alcoholic beverage production is an important economic resource.

**Abstract:** The industry of alcoholic beverage production has been, historically, both an important economic engine and a source of wastes and pollution (due to the production processes by themselves and to the energy requirements) in a number of countries. In the small region of Cantabria, in northern Spain, the production of alcoholic beverages as an economic sector has been growing in importance in recent years. Thus, there is a new flow of waste for which specific management plans have yet to be developed. The result is an increase in the total amount of urban waste to be disposed. Anaerobic digestion can be a suitable in-situ solution for the treatment of the generated wastes providing a source of renewable energy which can be a supply for the processes in these industries, reducing the emission of greenhouse gases associated to the use of fossil fuels, all of this benefitting both environment and economy. In this work the authors present the information gathered about waste generation and the biomethanogenic potential of the most important wastes generated in the industries. As a result, specific strategies could be designed for the industrial sector in the region, of which other small agro-industries can benefit.

**Keywords:** biochemical methane potential (BMP); methanogenesis; anaerobic digestion; waste valorization; food and drink industry; bioeconomy

---

## 1. Introduction

### 1.1. Generalities

Cantabria is a small region in the north of Spain. Agri-food industry in Cantabria is an important economy sector both in terms of economic relevance and of social interest, with sales around € 1B (1000 million €) which amounts 6% of the GDP of the region and provides 10% of the jobs [1].

The total production of waste in 2014 in Spain and in the industrial subsector of food, drinks and tobacco was of 2595.5 thousand tons, being the most of it (2586.2 thousand tons) non-hazardous wastes. This sub-sector is the fifth in total amount of waste production [2]. Environmental and economical rationality suggest following the circular economy principles making the generated wastes useful as raw materials for other processes. They could be used either in the same industrial sector or in other sectors, associated or not, pre-existent or newly created. In that sense it would be necessary to count

on robust tools to differentiate between wastes and co-products or by-products as in Springer and Schmitt [3], using the rectangular choice-of-technologies model. Life cycle assessment (LCA) and other techniques [4] are useful instruments to focus on the creation of different by-products throughout the production processes and helps to develop strategies for reuse, recycling or treatment [5].

As shown by research and experience, it is a fact the by-products of the industry can produce the raw material for a series of final products of higher added value [6–8] fulfilling the principles of circular economy. However it is necessary to exert caution due to the fact that, in some cases, though the processes could be feasible, the environmental cost of the valorization of some by-products can be very high, making the process economical and environmentally unviable [9].

In Cantabria, the total amount of vegetable waste originating from agri-food industries which includes those of alcoholic beverage production and distillation amounted to 799 thousand tons in 2010 [1] (the last year for which we have statistics). All this waste was qualified as non-hazardous materials, making it susceptible of being subject of biological treatment for their management and possible valorization [10]. In this sense anaerobic treatment could be a valid option as, not only it is a proven and reliable waste management and treatment option but also a source of energy in the shape of biogas, which can be an interesting option to fulfil the energetic needs of the industry while, at the same time, reducing the need of fossil fuels and the emissions of greenhouse gases.

In recent times, the Cantabrian industry of alcoholic beverage production has undergone remarkable changes, both in terms of an increase in production and varieties of available products as the importance of the sector in the productive framework of the region, with a growing number of new companies working in this field.

### 1.2. Historical and Current Situation

Historically, the beverages produced which had the biggest importance in produced volume were wine and cider, with the implantation of beer breweries at the beginning of the 19th century with most of their production being export product. However, and with the phylloxera (*Dactylosphaera vitifoliae*) infestation that arrived in the region at the beginning of the 20th century, most vine cultivation and wine production was resumed until recent times [11]. Cider production disappeared as a result of drinking trends, as its consumption was substituted for that of wines imported from other Spanish regions [12]. And all beer breweries ended up closing as the exportation to Latin American countries of food and beverages suffered a sharp decrease through the second half of the 19th century and the beginning of the 20th [13].

Among the traditional beverages produced in Cantabria, only the “orujo de Potes” remained as a significant production. “Orujo” is a grape marc spirit (as defined by the Regulation(EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 [14]) which originally was made through the fermentation and distillation of winemaking by-products as well as of low-quality wines in the region of Liébana within Cantabria, where the last vineyards were maintained in the region. This spirituous drink has seen an increase both in terms of quality and of the production amount, becoming a flagship of the regional gastronomy. Since September 23rd of 2010 and under the nomination “CC Calidad Controlada” (controlled quality) [15], *orujo* has to be made exclusively by distillation of grape marc of locally produced grapes. This, in turn, has caused an increase in grape production and the reestablishment of wine production in the zone as a way to make the most of grape musts, which ironically had become by-products of the spirit production, reversing the historical roles of product and by-product.

While the market demand for *orujo* has remained stable or slightly increased along the years, the distillers and producers have widened the range of products in order to increase their sales and presence in the market. Thus, several alcoholic beverages are produced, being distilled *orujo* the main ingredient for all of them. A number of liqueurs and crèmes (as defined by the Regulation(EC) No 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 [14]) are produced using *orujo* as the distillate of agricultural origin providing the alcoholic content of the beverage. The sales of

these liquors and crèmes more than quadruplicate those of *orujo* per se, increasing the production of the original beverage and the demand of grape marc in order to produce them.

On the other hand and after the decrease in viability of small dairy cattle farms and subsequently the lack of use and/or abandonment of a number of hectares of arable land used until then as meadows for dairy cattle feeding, has brought an interest in new ways of making the land profitable and so wine production in other parts of the region is knowing a renewed interest. New cultivars and varieties of grapevines are being used, as well as different production and agricultural techniques. There has also been a resurgence in cider production, due to ethno-cultural reasons.

In recent times, a number of small artisan beer breweries have appeared throughout the region with varied rates of success. Nevertheless, some of them have reached a respectable consumption rate, with a growth in production and an expanding distribution network.

Finally, the appearance of some new distilleries in non-traditional zones which manufacture spirits other than the traditional ones (mainly gins and dry gins) which have had a good acceptance, has triggered a change in the spirit production philosophy, with more and more of the traditional distillers of *orujo* and grape marc spirits widening their range of products and so creating new business opportunities for the companies.

As could be expected, this rising trend (in range and production amount in general) in alcoholic beverage production, has brought an increase in wastes and by-products from such a dynamic industrial sector [16]. Most of these waste sources work as micro-floods of potentially highly polluting products, which have no specific treatment due to their small size. Solids are usually incorporated into the usual chain of treatment of urban wastes or used as feedstock for farm animals, while liquids normally enter the net of urban and industrial wastewater treatment.

The aforementioned wastes and by-products have a number of common characteristics: a high COD (chemical oxygen demand) and biodegradability and an acidic pH. They are well suited for anaerobic treatment, provided that, in some cases, certain conditioning might be performed [17,18]. In an industry in which there is always a usage of energy, mainly in the shape of heat, the biogas generated in anaerobic treatments could be a welcome asset, beneficial not only from an environmental point of view but also as a help for the economics of the factory by itself.

The by-products generated can be solids or liquids, of which we may cite:

- Among solids, grape marc, raw or fermented and distilled from wine and *orujo* production, as well as apple pomace from cider manufacturing; brewers and distillers spent grains in beer breweries and from ethyl alcohol of agricultural origin production (the basis for a number of spirits); and botanics and aromatics for some distilled beverages.
- Among liquids, trub from breweries; pot ales and washes from distillation; and wash and process waters.

Under the point of view of the treatment and possible utilization of these by-products through anaerobic treatment, a characterization of them is necessary in order to know their potential methane yield, as well as possible particular characteristics which could pose as setbacks in case industrial systems are implemented [19–21]. While for some of them (winery wastes) there is a wide knowledge of the field, for some others (as exhausted grape marc or distilled gin wash) there is no literature available. As each industry works in a framework of scale economies, these data are crucial to assess the feasibility of the processes and allows knowing the minimum amount of wastes which could make the investment on the system a profitable one. Also, there's a lack of quantification of the waste flow, both at the present time and in a future horizon of production.

This article deals with a number of wastes and by-products from different beverage production industries using BMP (biochemical methane potential) tests on each one, so these questions could be answered [22–25].

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Substrates

A number of substrates were chosen as representative of the most significant part of the wastes produced in the alcoholic beverage production in Cantabria. Spent brewer's grains were collected at the facilities of Cervezas Artesanales de Cantabria S.L. (which operates under the brand "Dougall's") sited in the municipality of Liérganes. Grape marcs, both unused for distillation (which could be representative of wine production) and exhausted (after distillation for the production of *orujo*) were collected at the distillery of Orujo de Liébana S.A. (also known by the company acronym Orulisa) in Tama. The wastes from dry gin production, both solid and liquid, were obtained from the distillery of Destilería Siderit S.L. in Puente Arce. Finally, as this latter distillery is immersed in a process for the production of whisky in the region, with the University of Cantabria working under an agreement for its production and development, the pot ale generated in the research and assays carried out in the university laboratories was also tested. The characteristics of these substrates are shown in Table 1.

**Table 1.** Characteristics of wastes and by-products analyzed in the study (TS and VS are expressed as a percentage of the total mass).

Wastes and By-Products	TS (%)	VS (%)	TKN (g/kg TS)	P (g/kg TS)
Pot ale	6.06	5.55	-	-
Trub	9.51	8.69	-	-
Gin spent wash	8.32	7.68	1.44	0.36
Gin spent botanics	35.6	34.3	1.56	0.17
Brewers' spent grains	25.2	24.2	3.59	0.56
Grape marc	44.1	38.3	2.21	0.22
Exhausted grape marc	31.9	29.1	2.43	0.24

### 2.2. Inoculum and Conductive Material

The inoculum used consisted in the anaerobic effluent from a lab-scale digester treating liquid dairy manure and food waste (manure inoculum-MI). Characteristics of the inoculum are shown in Table 2.

**Table 2.** Characteristics of the inoculum used in the study (TS and vs. are expressed as a percentage of the total mass).

Inoculum	
TS (%)	2.23
VS (%)	1.16
COD (g L <sup>-1</sup> )	—
pH	7.9
Alkalinity (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12.1
TAN (g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N L <sup>-1</sup> )	2.7

Powdered Activated Charcoal (PAC, 75–150µm) was used as conductive material in a number of experiments. The use of a conductive material in addition to the inoculums has proven to be a significant factor maximizing the biomethanogenic performance of the processes for some substrates [26].

### 2.3. Experimental Set-up: Batch Experiments

All batch experiments were conducted in triplicate in anaerobic 250 mL serum bottles capped with rubber septum sleeve stoppers. Bottles were filled with the amount of substrate containing 0.5 g vs. and the amount of inoculum to provide an inoculum to substrate ratio of 2 (based on volatile solids). Blanks were also tested with and without PAC. After filling the bottles, nitrogen was flushed to remove

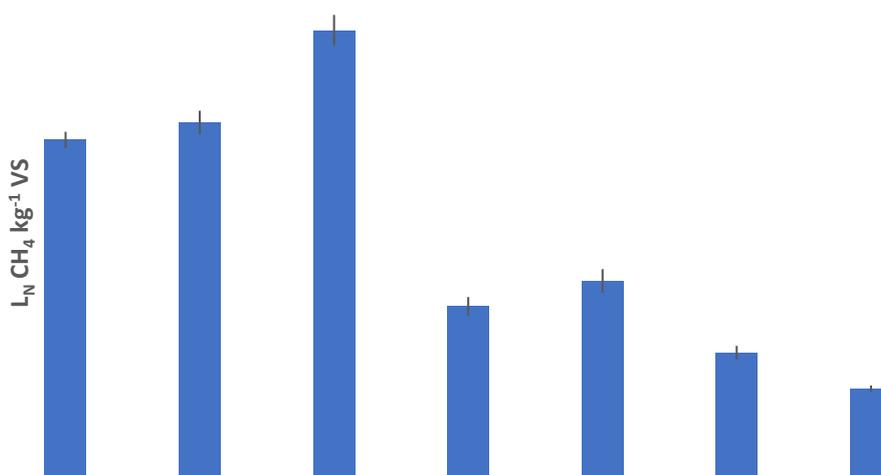
the oxygen in the headspace. Afterwards, the bottles were capped and placed in an incubator at 38 °C. All the reactors were manually stirred once a day. The test was stopped for each substrate when methane production was negligible in all the samples. Results are expressed as means subtracting methane production from the blanks. Once the experiment was stopped, the reactors were opened to measure the pH, redox potential and VFAs (volatile fatty acids) in the effluents.

#### 2.4. Analytical Techniques

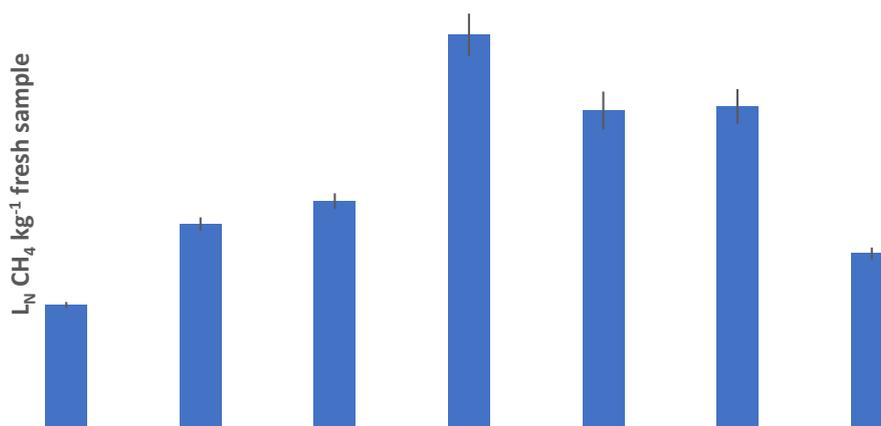
The biogas and methane production were measured by the manometric method as described in Valero et al. [27]. Headspace pressure was measured in the headspace of the reactors through the septum with a syringe connected to a digital pressure transducer with silicon measuring cell (ifm, Germany—type PN78, up to 2000 mbar). The biogas samples were taken through the septum by a needle connected to a syringe and analyzed on a 2m Poropak T column in a HP 6890 gas chromatograph (GC) system with helium as the carrier gas and a TCD (thermal conductivity detector). The methane volumes are expressed at 0 °C and 1 atm in dry conditions. VFA were determined using a HP 6890 GC fitted with a 2 m 1/8-in glass column, liquid phase 10% AT 1000, packed with solid-support Chromosorb W-AW 80/100 mesh. Nitrogen was used as the carrier gas at a flow rate of 14 mL/min and a FID (flame ionization detector) was installed. Total Solids (TS), Volatile Solids (VS), chemical oxygen demand (COD), total ammonia nitrogen (TAN) and bicarbonate alkalinity were analyzed according to Standard Methods (APHA, 1998).

### 3. Results

The results of the BMP tests show that the liquid substrates analyzed show a significantly higher methane yield per kilogram of volatile solids than the solid ones. This fact is representative of the biodegradability of the substances in these substrates and of their availability for the methanogenic microorganisms. However and due to the low concentration of TS in the liquid by-products, the final yields of biogas per kilogram of total sample were higher in solid substrates except for exhausted grape marc. The specific methane productions of the different substrates obtained in the BMP tests are shown in Figure 1, expressed as  $L_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ VS}$  and in Figure 2 as  $L_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}$  fresh sample.



**Figure 1.** Total specific methane production of by-products from the alcoholic beverage production in  $L_N \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1}$  vs. from the BMP tests (SD for each substrate: PA, 13; T, 19; GSW, 25; GSB, 15; BSG, 19; GM, 11; EGM, 5).



**Figure 2.** Total specific methane production of by-products from the alcoholic beverage production in L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> fresh sample from the BMP tests (SD for each substrate: PA, 0.7; T, 1.7; GSW, 1.9; GSB, 5.1; BSG, 4.6; GM, 4.2; EGM, 1.5).

About the solids, the one which showed the biggest methane yield per kilogram of volatile solids were the spent brewer's grains followed by the solid waste from gin production. Grape marc also showed good behavior though inferior to the previous substrates, due to the high content of lignin (which cannot be digested in anaerobic treatment) of this type of waste [28]. Exhausted grape marc was the less productive substrate in terms of biogas production. This could be expected since most sugars and other compounds found in the marc previous to fermentation and distillation, have been transformed into ethanol and other compounds and extracted in the spirit making process.

Pot ale, while being a substrate created in large amounts in spirit making, has not been the subject of extensive research. Barrena et al. [29] reported a value of 554 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> vs. for pot ale in batch tests, which fits very well with the attained results in this work of 542 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> VS.

The attained values for brewer's spent grains of 322 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> VS, are placed in the fork between those reported in Vitanza et al. [30] of 429 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> vs. and similar to those in Bochmann et al. [31] of 409.8 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> vs. and Oliveira et al. [32] with 301 ± 5 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> VS. The latter gives, as well, a value for trub and used yeast of 515 ± 4 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> VS, inferior to the 578 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> vs. attained in the present study.

About grape marc, the relatively modest values of 206 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> attained in the tests are quite superior to those reported in Dinuccio et al. [33] of 116 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> and similar to those in Hungria et al. [34], reporting figures of 252 ± 35 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> but are inferior to those found in Fabbri et al. [35] of 273.08 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> for grape marc used in white wine production or the ones attained by Da Ros et al. [36] of 347–360 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup>. This may be related to the varietal characteristics of the grapes grown in the region and their own cultivation characteristics associated with a regional climate in which the production of sugars in the fruit at the time of ripening tends to reach low maximization levels.

No values have been found in the available literature for the biomethanogenic potential of exhausted grape marc or for spent wash and solid spent botanicals and aromatics from gin production (aside from other works from the authors [37], where 699.54 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> were obtained for gin spent wash). So the values of 148, 727 and 281 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg VS<sup>-1</sup> obtained cannot be compared with any results from previous studies from other authors.

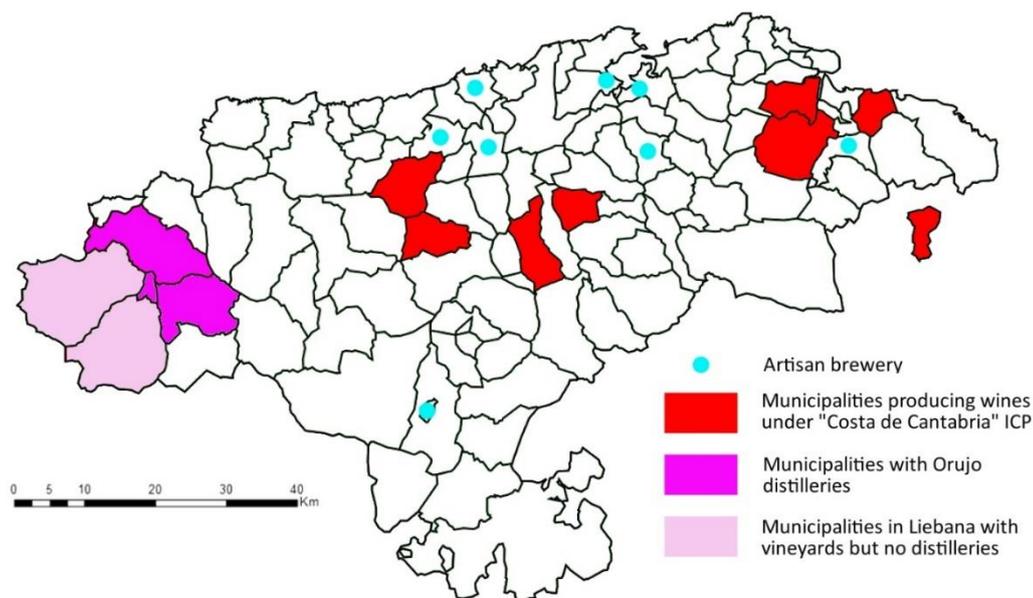
## 4. Discussion

### 4.1. Wastes and By-Products: Generation and Characteristics

The usage of wastes and by-products of the different industrial premises of alcoholic beverage production for biogas production should be assessed by multi-criteria analysis. Feiz and Ammenberg [38,39]

propose a complete methodology for this analysis, though the total number of parameters used by them are not available for this study given its limitations; nevertheless and based in the set of parameters obtained and applicable to the methodology, the feasibility of the process is proven. Also, Vlachokostas et al. [40] have developed a decision support system providing more managerial insights for the establishing and implementing of units of alternative biowaste treatment, showing the benefits and promotion of local bioeconomies.

An important factor in waste management is the spatial distribution of the waste sources and their mode of production. This may be a clustered one with production points with concentrated productions of waste with a high pollutant potential; or a scattered one with diffuse productions of waste over extended areas. In Figure 3, we can see the spatial distribution of a number of production centers of alcoholic beverages (and thus, of the wastes associated to the specific production) throughout the region. It could be noticed that there is a trend of these centers to be gathered, in a certain proximity. This may be an advantage for join waste management when the production of waste or by-products from individual companies show low critical mass levels; in these cases the individual investment for the company for such installations and premises needed for their treatment could be profitable. Even though there is a good potential for a conjoined treatment of these wastes, they will be treated individually in this work to determine their specific characteristics and potential as substrates to undergo anaerobic treatment and their specific potential biomethanogenic production.



**Figure 3.** Location of the main by-product associated to the alcoholic beverage production generation areas in the region of Cantabria (Spain). Breweries and municipalities with vineyards and *orujo* distilleries.

Grape marc has, for a long time, been subject to research, both as a waste and as a potential source of energy. Both the marc “as is,” as a by-product of wine production and the “exhausted one” after fermentation and distillation as a by-product of grape marc spirit making, have the characteristic of being seasonal products, as both wine and marc spirit are items made at a certain time of the year. Wine grape marc appears shortly after grape harvest and their crushing to obtain grape musts and the only treatment it might receive is just a drying, usually under the sun in natural conditions. Then it might be pressed and, either be used to produce grape marc spirit, as livestock feed or simply be dumped at a garbage disposal facility. In Cantabria, exhausted grape marc used to produce *orujo* is simply disposed of.

Grape marc as a potential source of biogas has been subject of research [41], attaining values of up to  $28 \text{ Nm}^3\text{t}^{-1}$ . It produces a high yield of biogas on the first days (as could be expected by the high

presence of sugars in the dry matter) which later decreases as sugars become depleted and the main source of biogas is the fibrous matter in grape waste. Throughout this period, biogas production rate becomes quite stable until eventually the total depletion of food resources for the microorganisms responsible of the process arrives. It has also been found that the presence of grape seeds is beneficial for the process.

There have been a number of studies about the quantities and characterization of winery wastes and by-products [42] as well as the economic significance of their valorization against the cost of not doing it [43], both under the viewpoint of the extraction of compounds in grape wastes and as micro-scale energy valorization of the remains [35].

The process of making *orujo*, basically consists on: firstly, the dried grape marc is soaked and moistened, after which the mix of marc and water is fermented by the yeasts which appear naturally in the marc; after fermentation, the whole mix is distilled in still pots. After distillation, the remains in the still pot are just discharged, loaded in containers and disposed of.

According to official data of the ODECA in 2019 (the official organism that certifies the production of food and beverages in Cantabria, working as a regulation council) [44], the production of *orujo* that can be set under the official denomination of “*orujo de Liébana*” in 2013 was of around 20,300 L. To this amount can be added the 5337 L commercialized as *orujo* without official denomination and to the distillation products from the distilleries used to produce other alcoholic beverages (based in *orujo*), like liqueurs and crèmes. Taking in account data gathered in a visit to a well-established distillery and extrapolated to the regional production, a liter of *orujo* requires more than 6 kg of dry grape marc which turn into 10 kg of hydrated exhausted grape marc after distillation. This gives us a total number of 126,450 kg of grape marc used for production which become 154,269 kg of solid waste.

The production has two distinct features: seasonality (the whole of the distillations take place in around 3–4 weeks in October–November) and geographic restriction (the Liébana region spreads over 570 square kilometers and encompasses seven municipalities, where grape production is restricted to the less mountainous areas). Waste management is performed by an authorized waste manager, who provides the containers for the storage (of 9 cubic meters and able to contain up to 15 tons), transport and disposal of the used marc.

About beer brewery wastes, they have been subject to extensive research due to a number of facts: They are usually produced in large amounts and they have high pollution potential. In fact, since centuries ago, breweries have been detected as pollution sources, therefore being among the first industries that applied systems to reduce or recycle waste and treat liquid emissions. Some treatment alternatives used historically for the solid or semi-solid wastes, such as spent brewer’s grains (SBG) and used yeasts, have been using them as livestock food or, in the case of spent yeast (trub), as human food after some lysis processes of yeast cells (Marmite). Other not-so-easily treatable wastes are brewery slurries, composed of materials used to filter beers (kieselguhr or diatomaceous earth) and the remains of filtration. Brewery wastewaters have traditionally undergone conventional aerobic sewage treatment, though they have proven to be an ideal subject for anaerobic treatment due to their characteristics.

In recent times and due to the increasing costs of energy, solid or semi-solid brewery wastes have been subject of research as a potential source of biofuels that might be used to reduce the costs associated to energy consumption (mainly in the shape of heat) in the brewing processes [45]. Anaerobic treatment of wastes with the production of biogas provides a source of energy as well as a way of treatment for wastes and by-products which fits particularly well in brewery production [46], as biogas is storable and can be used for discrete processes requiring energy, like the boiling of worts or the pasteurization of bottled beer for example. A number of solid wastes (like brewers’ spent grains, BSG’s) pose no further issues for their use and treatment other than the optimization of known processes and an adequate management of the substrates, as brewers’ spent grains are generated in bulk quantities and can easily deteriorate [47]. However, others such as trub and slurries can pose a problem as when treating they by themselves. Their potential as biogas production raw materials is high but some of

their characteristics (fluid state with a high solid load) make their treatment difficult by conventional anaerobic treatments for liquids.

Trub, furthermore, pose additional problems for their treatment as, on one hand, the cell walls of yeasts are difficult to hydrolyze [48]; and on the other, the high content in nitrogen in yeast remains may induce process inhibition due to ammonia toxicity. Besides, the antibacterial properties of compounds found in hop and which can be found in a concentrated form in trub is another factor that can hamper the anaerobic process of this substrate, so its methanogenic potential can be masked.

The researchers have collected some data on site, in a well-established artisan brewery of the region, in order to assess the waste production related to the general production of the industry. In the year 2016 they had a total production of 280,000 L of beer made in 110 batches (averaging 2545 L per batch). The good sales of the production leading to an increased demand set a horizon for the year 2019 of an increased production of up to 150 batches. For each batch, an amount of 500 kg of dry malt and 15 kg of hops are used, which transforms roughly into 750 kg of wet spent brewer's grains. Fermentation of the wort is initiated by the inoculation or pinching of 2 kg of yeast per batch, which become 100 L of trub at the end of the process. The amount of water used for cleansing purposes of the equipment is reduced by keeping the process as aseptic as possible and just using a limited amount of water mixed with caustic lye to create a very alkaline cleansing solution, so no more than 18,250 L of solution are used per year. The final amount of brewer's spent grains for this brewery was of 82,500 kg per year in 2016, which would be increased up to 112,500 kg in 2019. The disposal method used by the brewery is to give the wastes for free to farms, so they can be used to feed livestock. The other breweries in the region do not reach the amount of production of the one studied, with modest figures in term of both sales and waste production.

The brewing process takes place throughout the whole year and so does the generation of wastes. However, artisan breweries are scattered along the region, most of them being small sized (microbreweries). This poses a difficulty for joint waste management in the shape of cooperatives and the consequential benefit of scale economy profit. The fact that a number of them are placed in rural areas with farms and agricultural exploitations, however, could provide opportunities for biogas generation of these brewery wastes as co-substrates in addition to other farm production wastes whose potential as substrates for biogas production has been proven [49].

About wine production, even though there are no data available about waste production, they could be extrapolated from data attained through the vineyard surveys performed by the Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de España [50,51] and the production data of wines with protected geographical indication (IGP) [52] of the Spanish Ministry of Agriculture (MAPAMA). There are two geographical indications in Cantabria under which the great majority of wine produced in the region are compliant—Liébana wines and wines from the coast of Cantabria. Almost the totality of grape marc of Liébana wines is used to make *orujo* and the data about this exhausted grape marc is treated separately in this work, so this part of the work will be focused in the coast of Cantabria wine production.

The surface of vineyards in the coast of Cantabria IGP, which was of 32 hectares in 2009, had increased to 52 hectares in 2017 and, with an increase of wine production from 440 hL in 2009 to 812 hL in 2017 and 1074 in 2018. This obvious increased trend is reinforced taking in account that the vineyard surveys for Cantabria showed a surface of 50 hectares in 2009 (with Liébana and the coast joined, which is consistent with the IGP data for that same year giving 15 and 32 hectares respectively to each IGP, so the state of the remaining 3 hectares could be supposed as not in production), which had become 122.35 hectares in 2015. As the IGP data for 2017 were of 52 and 19 hectares for the coast and Liébana regions respectively, there's a difference of 51.35 hectares, which could be attributed to new planted vineyards, not in production yet but which will add in a near future in terms of production both of wine and its wastes.

As the specifications for the IGP are that the maximum yield attained through grape pressing is that of 70 L of wine for each 100 kg of grapes used, it could be concluded that the production of wastes

in the shape of grape marc for the years 2009 and 2017 was of 189 and 348 tons respectively. These figures will increase significantly when the new planted vineyards start production.

As it happens with *orujo*, waste production has a characteristic of seasonality, being produced at certain times of the year associated to the processes of winemaking. The geographical location of the wineries associated to the IGP is varied and spread throughout the region but among the different locations, there is a strong nucleus in wine production in the neighboring municipalities placed by the eastern coast: Valle de Villaverde, Liendo, Barcena de Cicero and Voto. There are two other lesser production nuclei in some municipalities around the valleys of the river Pas, with municipalities such as Villafufre and Castillo Pedroso and the Besaya-Saja zone with the close municipalities of Cieza and Mazcuerras.

#### 4.2. Practical Application of the Results of the BMP Tests

The methane yield for the accumulated amounts of different by-products varies with their nature. For exhausted grape marc, we could give a figure of 6842 cubic meters of biomethane per year just taking into account the material used for *orujo* under the IGP label, which increases to 9003 cubic meters adding up the waste from the distillation of marcs originating from other zones than Liébana. While these figures are modest, it must be considered that other wastes associated to wine and *orujo* production could be added to the process (like grape stalks from destemming, whose methanogenic potential in the fork of  $98 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$  [33] to  $140.25 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$  [35] could supplement and add to that obtained from grape marc; or vine trimmings) which could increase the total methane yield.

From wine production in the coastal region, the potential biomethane production which was of 17,025 cubic meters in 2009 and had increased up to 31,348 in 2017, could be an interesting way of waste management and resource exploitation, bearing in mind that a significant number of hectares of vineyards have been planted but are not yet in production. When this happens, the biomethane yield could increase up to double the current figures. It should be also taken in account that, in the previous figures, grape stalks, vine trimmings or wine lees (with methanogenic potentials ranging from  $370 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$  according to Da Ros et al. [36] to  $513 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$  according to Jasko et al. [53] and amounting to between 2% and 6% of the total wine production according to Spigno et al. [54]) have been kept out as material susceptible to undergo anaerobic treatment. Generally speaking, the potential energy content of the residual biomass produced from a hectare of grapevine has been evaluated in about 19 GJ of gross energy [55].

About brewer's grains, the geographical dispersion of breweries and their scarce volume of production make anaerobic treatment of the by-products and wastes impractical in most cases. On the other hand, the fact that a number of these microbreweries are placed in rural areas where other co-substrates suited for anaerobic treatment are readily available, could increase the feasibility of the implementation of anaerobic treatment systems which could be used in these cases [56]. No data about final products and waste generation of all breweries in Cantabria are available. There is only one case on which the evolution of production and subsequent wastes have increased a potential biomethane yield from 6438 cubic meters in 2016 to 8800 in 2019 from brewer's grains only (excluding trub and other wastes). This makes anaerobic treatment a prospective interesting option for self-consumption for the brewing processes in the company facilities. The added potential biomethane production of the rest of the breweries in the region could be estimated in an amount equal to the one of the aforementioned brewery, as could be concluded by adding up the fragmentary and scattered information about beer production of the companies obtained by different sources.

Pot ale, gin spent wash and solid aromatics waste from gin production are wastes that have appeared either as the result of traditional *orujo* distilleries diversification of their production or as the consequence of the appearance of new distilleries in the region, producing spirits other than those traditional in local production. As these are by-products originating from the appearance of new lines of production in a development phase and not yet consolidated, their volume is unknown and their importance in the total potential biogas production is yet to be assessed. Nevertheless, if

those production lines becomes firmly established, they could add to the potential biogas production of exhausted grape marc, complementing it and providing a non-seasonal source of substrate for biogas production.

Using only brewers' spent grains and grape marc, both from wine production and exhausted from *orujo* distillation, the produced energy and CO<sub>2</sub> reduction potential for these wastes can be calculated following the methodology in Özer (using an electricity conversion efficiency factor,  $\eta=40\%$ ) [57]. Other wastes and by-products have not been evaluated due to the difficulties in their production assessment. The results are:

Total methane potential:  $TMP = 57,951 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{year}$

Amount of possible electricity generation from methane:  $e_{\text{bio}} = 231,804 \text{ kWh/year}$

Emission reduction from electricity generation:  $ER_{e_1} = 516,993 \text{ kg CO}_2/\text{year}$

Total emission reduction:  $TER = 1,476,578 \text{ kg CO}_2/\text{year}$

As a final note, the adoption and development of anaerobic treatment solutions should consider several factors for their successful implementation. Ideally, the technologies should require installations of a limited size [58] as the premises of the industries are usually small. This would also be influential on the economic aspects of the process.

Another question that must be taken into account is that of the possible benefits of other agri-food industries in the region, making new possibilities available for treatment of their wastes. Fish preserving is another important industrial field in the region, with a number of small factories gathered in locations not far from some beverage production areas (as the municipalities of Santoña and Castro Urdiales, very close or included in the wine-making areas of the "Costa de Cantabria") as well as a number of small cheese factories scattered by the region (normally with no management plans for whey and other by-products). Even if specific waste management plans are generally out of the reach of these small factories, their wastes could add to the substrates used for biogas production. Further research should be necessary about the feasibility of the biological processes with such co-substrates due to their peculiarities (high content of protein and/or some other elements as sodium).

The economic feasibility of anaerobic digestion technologies could depend on the capability of the industries to join forces and create consortiums, among industries of the same alcoholic beverage production field or adding other agri-food industries or agricultural exploitations to benefit from scale economy advantages in order to afford installations of an adequate size, which could have a centralized management and operation, reducing costs and payback time (ideally 15 years or less) for the needed investments [59–61].

## 5. Conclusions

The growing importance of the alcoholic beverage production industry in the region of Cantabria has brought an associated production of specific wastes, which need to be treated according to their nature. Anaerobic treatment can be a useful tool for their treatment, especially for those whose production takes place in specific areas within a limited geographic range. This way, not only a good way of specific treatment for the new flood of wastes would be implemented but also a source of power in the shape of biogas would be available for an industrial sector with an important demand of energy (mainly in the shape of heat) making it more self-sustainable both in terms of economy and environmental impact. The relatively low waste production at the current stages of the industry can be overcome by communal or cooperative treatment of wastes or by-products from industries located in geographical proximity. The facts that most facilities are placed in rural areas, where other co-substrates can be easily found and used for co-digestion and digestate can find an easy outlet as a fertilizer or soil amendment is another advantage to be taken in account.

**Author Contributions:** Conceptualization, C.R.; methodology, C.R.; data curation, J.A.M. and C.R.; writing—original draft preparation, J.A.M.; writing—review and editing, J.A.M.; supervision, C.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Acknowledgments:** The authors want to thank the management and staff of Destilería Siderit S.L., Cervezas Artesanales de Cantabria S.L. (Dougall's) and Orujo de Liébana S.A. for their support, providing information and samples of wastes and by-products used in this article.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Nomenclature

AD	Short for anaerobic digestion.
BMP	Short for biochemical methanogenic potential.
COD	Short for chemical oxygen demand.
$e_{\text{bio}}$	Amount of possible electricity generation from biomethane. Expressed in kWh/year.
$ER_{\text{el}}$	Emission reduction from electricity generation (using biomethane). Expressed in kg CO <sub>2</sub> /year.
GDP	Short for gross domestic product.
$L_{\text{N}} \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$	Liters of methane in standard conditions per kilogram of volatile solids in the feedstock. Out of convenience and as usual in literature, it is the unit of choice to express methane yield. To translate into SI units ( $\text{m}^3_{\text{N}} \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$ ), the values should be multiplied by $10^{-3}$ .
$\eta$	Electricity conversion efficiency factor.
PAC	Short for powdered activated charcoal.
TAN	Short for total ammonia nitrogen. Out of convenience and as usual in literature, it is expressed in $\text{g NH}_4^+ \text{-N l}^{-1}$ .
TER	Total emission reduction (using biomethane). Expressed in kg CO <sub>2</sub> /year.
TMP	Short for total methane potential.
TS	Short for total solids. Expressed as a percentage of the mass of a solution.
TKN	Total Kjeldahl nitrogen. Out of convenience and as usual in literature, it is expressed in g/kg TS. To translate into SI units (kg/kg TS), the values should be multiplied by $10^{-3}$ .
VFA	Short for volatile fatty acids.
VS	Volatile solids. Expressed as a percentage, either of the mass of a solution (as in this work) or of the total solids in the solution.

## References

1. ICANE InstitutoCántabro de Estadística. Available online: <https://www.icane.es/> (accessed on 12 April 2020).
2. INE Instituto Nacional de Estadística. Encuesta Sobre Generación de Residuos en el Sector Industrial. Serie 2012–2016. Available online: <https://www.ine.es/dynt3/inebase/es/index.htm?type=pcaxis&path=/t26/e068/p02/serie&file=pcaxis> (accessed on 12 April 2020).
3. Springer, N.P.; Schmitt, J. The price of byproducts: Distinguishing co-products from waste using the rectangular choice-of-technologies model. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *138*, 231–237. [[CrossRef](#)]
4. Laso, J.; Margallo, M.; García-Herrero, I.; Fullana, P.; Bala, A.; Gazulla, C.; Poletini, A.; Kahhat, R.; Vázquez-Rowe, I.; Irabien, A.; et al. Combined application of Life Cycle Assessment and linear programming to evaluate food waste-to-food strategies: Seeking for answers in the nexus approach. *Waste Manage.* **2018**, *80*, 186–197. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Baniyas, G.; Achillas, C.; Vlachokostas, C.; Moussiopoulos, N.; Stefanou, M. Environmental impacts in the life cycle of olive oil: A literature review. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, *97*, 1686–1697. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Teigiserova, D.A.; Hamelin, L.; Thomsen, M. Review of high-value food waste and food residues biorefineries with focus on unavoidable wastes from processing. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, *149*, 413–426. [[CrossRef](#)]
7. Sharma, P.; Gaur, V.K.; Kim, S.-H.; Pandey, A. Microbial strategies for bio-transforming food waste into resources. *Bioresour. Technol.* **2020**, *299*, 122580. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
8. Mussatto, S.I.; Moncada, J.; Roberto, I.C.; Cardona, C.A. Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. *Bioresour. Technol.* **2013**, *148*, 302–310. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Garcia-Garcia, G.; Rahimifard, S. Life-cycle environmental impacts of barley straw valorisation. *Resour. Conserv. Recycl.* **2019**, *149*, 1–11. [[CrossRef](#)]
10. Rico, C.; Montes, J.A.; Lobo, A. Dry batch anaerobic digestion of food waste in a box-type reactor system: Inoculum preparation and reactor performance. *J. Clean Prod.* **2020**, *251*, 119751. [[CrossRef](#)]

11. De Palomares, J.I.S.; de Galarreta Gómez, J.I.R.; Azpitarte, E.R.; Díaz, E.M. *La Viden Cantabria: Prospección y Caracterización de Variedades Autóctonas*; Muriedas: Centro de Investigación y Formación Agrarias (CIFA): Muriedas, Spain, 2005; 178p, ISBN 84-689-3884-X.
12. Ruescas, J.T. *El Trujal: Historia, Leyendas y Notas Sobre la Manzana y la Sidra en Cantabria*, 1st ed.; Torrelavega: Cantabria Tradicional, Torrelavega, Spain, 2007; 212p, ISBN 978-8496042469.
13. Iñigo, P.P. Historia de las Cervecerías Españolas Raíces de Cervezas de Santander, SA y Unión cervecera, SA (1ª parte). *Cerveza y Malta* **2002**, *156*, 65–76.
14. EUR-LEX, Official Website of European Union Law. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1556781080548&uri=CELEX:32008R0110> (accessed on 12 April 2020).
15. BOC. Boletín Oficial de Cantabria. Official Gazette of the Autonomous Community of Cantabria. Available online: <https://boc.cantabria.es/boces/verAnuncioAction.do?idAnuBlob=186396> (accessed on 12 April 2020).
16. Olajire, A.A. The brewing industry and environmental challenges. *J. Clean Prod.* **2020**, *256*, 102817. [[CrossRef](#)]
17. Montalvo, S.; Martínez, J.; Castillo, A.; Huiliñir, C.; Borja, R.; García, V.; Salazar, R. Sustainable energy for a winery through biogas production and its utilization: A Chilean case study. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2020**, *37*, 100640. [[CrossRef](#)]
18. Bocci, E.; Di Carlo, A.; McPhail, J.; Gallucci, K.; Foscolo, P.U.; Moneti, M.; Villarini, M.; Carlini, M. Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *Int. J. Hydrog. Energy* **2014**, *39*, 21876–21895. [[CrossRef](#)]
19. Paparello, D.; Silvestri, S.; Lanzini, A. Biogas cleaning: Trace compounds removal with model validation. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *210*, 80–92. [[CrossRef](#)]
20. Paparello, D.; Chiodo, V.; Maisano, S.; Lanzini, A.; Santarelli, M. Catalytic stability of a Ni-Catalyst towards biogas reforming in the presence of deactivating trace compounds. *Renew. Energy* **2018**, *127*, 481–494. [[CrossRef](#)]
21. Martínez, S.; Michaux, G.; Salagnac, P.; Bouvier, J.L. Micro-combined heat and power systems (micro-CHP) based on renewable energy sources. *Energy Conv. Manag.* **2017**, *254*, 262–285. [[CrossRef](#)]
22. García, N.H.; Mattioli, A.; Gil, A.; Frison, N.; Battista, F.; Bolzonella, D. Evaluation of the methane potential of different agricultural and food processing substrates for improved biogas production in rural areas. *Renew. Sustain. Energ. Rev.* **2019**, *112*, 1–10. [[CrossRef](#)]
23. Filho, M.G.; Lumi, M.; Hasan, C.; Marder, M.C.S.; Leite, L.; Konrad, O. Energy recovery from wine sector wastes: A study about the biogas generation potential in a vineyard from Rio Grande do Sul, Brazil. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2018**, *29*, 44–49. [[CrossRef](#)]
24. Ferreira-Leitão, V.S.; Cammarota, M.C.; Aguiéras, E.C.G.; de Sá, L.R.V.; Fernandez-Lafuente, R.; Freire, D.M.G. The Protagonism of Biocatalysis in Green Chemistry and Its Environmental Benefits. *Catalysts* **2017**, *7*, 9. [[CrossRef](#)]
25. Rajagopal, R.; Saadi, N.M.C.; Torrijos, M.; Thanikal, J.V.; Hung, Y.T. Sustainable Agro-Food Industrial Wastewater Treatment Using High Rate Anaerobic Process. *Water* **2013**, *5*, 292–311. [[CrossRef](#)]
26. Valero, D.; Alzate-Gaviria, L.; Montes, J.A.; Rico, C. Influence of a Conductive Material and Different Anaerobic Inocula on Biochemical Methane Potential of Substrates from Alcoholic Beverage Production. *Waste Biomass Valorization* **2020**, *11*, 5957–5964. [[CrossRef](#)]
27. Valero, D.; Montes, J.A.; Rico, J.L.; Rico, C. Influence of headspace pressure on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Manage.* **2016**, *48*, 193–198. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Muhlack, R.A.; Potumarthi, R.; Jeffery, D.W. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products. *Waste Manage.* **2018**, *72*, 99–118. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Barrera, R.; Traub, J.E.; Gil, C.R.; Goodwin, J.A.S.; Harper, A.J.; Willoughby, N.A.; Sánchez, A.; Aspray, T.J. Batch anaerobic digestion of deproteinated malt whisky pot ale using different source inocula. *Waste Manag.* **2018**, *71*, 675–682. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Vitanza, R.; Cortesi, A.; Gallo, V.; Colussi, I.; De Arana-Sarabia, M.E. Biovalorization of brewery waste by applying anaerobic digestion. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2016**, *30*, 351–357. [[CrossRef](#)]
31. Bochmann, G.; Drosch, B.; Fuchs, W. Anaerobic digestion of thermal pretreated brewers' spent grains. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2015**, *34*, 1092–1096. [[CrossRef](#)]
32. Oliveira, J.V.; Alves, M.M.; Costa, J.C. Biochemical methane potential of brewery by-products. *Clean Technol. Environ. Policy* **2018**, *20*, 435–440. [[CrossRef](#)]

33. Dinuccio, E.; Balsari, P.; Gioelli, F.; Menardo, S. Evaluation of the biogas productivity potential of some Italian agro-industrial biomasses. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 3780–3783. [CrossRef]
34. Hungria, J.; Siles, J.A.; Gil, A.; Gutiérrez, M.C.; Martín, M.A. Revalorization of grape marc waste from liqueur wine: Biomethanization. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2019**, *94*, 1499–1508. [CrossRef]
35. Fabbri, A.; Bonifazi, G.; Serranti, S. Micro-scale energy valorization of grape marcs in winery production plants. *Waste Manag.* **2015**, *36*, 156–165. [CrossRef]
36. Da Ros, C.; Cavinato, C.; Bolzonella, D.; Pavan, P. Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. *Biomass Bioenerg.* **2016**, *91*, 150–159. [CrossRef]
37. Montes, J.A.; Leivas, R.; Martínez-Prieto, D.; Rico, C. Biogas production from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater. *Bioresour. Technol.* **2019**, *274*, 43–47. [CrossRef] [PubMed]
38. Feiz, R.; Ammenberg, J. Assessment of feedstocks for biogas production, part I—A multi-criteria approach. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, *122*, 373–387. [CrossRef]
39. Ammenberg, J.; Feiz, R. Assessment of feedstocks for biogas production, part II—Results for strategic decision making. *Resour. Conserv. Recycl.* **2017**, *122*, 388–404. [CrossRef]
40. Vlachokostas, C.; Achillas, C.; Agnantiaris, I.; Michailidou, A.V.; Pallas, C.; Feleki, E.; Moussiopoulos, N. Decision support system to implement units of alternative biowaste treatment for producing bioenergy and boosting local bioeconomy. *Energies* **2020**, *13*, 2306. [CrossRef]
41. Failla, S.; Restuccia, A. Methane potentials from grape marc by a laboratory scale plant. *Appl. Math. Sci.* **2014**, *8*, 6665–6678. [CrossRef]
42. Oliveira, M.; Duarte, E. Integrated approach to winery waste: Waste generation and data consolidation. *Front. Env. Sci. Eng.* **2016**, *10*, 168–176. [CrossRef]
43. Devesa-Rey, R.; Vecino, X.; Varela-Alende, J.L.; Barral, M.T.; Cruz, J.M.; Moldes, A.B. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Manage.* **2011**, *31*, 2327–2335. [CrossRef]
44. ODECA. Oficina de Calidad Alimentaria. Gobierno de Cantabria. Available online: <https://www.alimentosdecantabria.com/inicio> (accessed on 12 April 2020).
45. Lorenz, H.; Fischer, P.; Schumacher, B.; Adler, P. Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. *Waste Manage.* **2013**, *33*, 2434–2448. [CrossRef] [PubMed]
46. Muster-Slawitsch, B.; Weiss, W.; Schnitzer, H.; Brunner, C. The green brewery concept—Energy efficiency and the use of renewable energy sources in breweries. *Appl. Therm. Eng.* **2011**, *31*, 2123–2134. [CrossRef]
47. Johnson, P.; Paliwal, J.; Cenkowski, S. Issues with utilisation of brewers' spent grain. *Stewart Postharvest Rev.* **2010**, *6*, 1–8. [CrossRef]
48. Mallick, P.; Akunna, J.C.; Walker, G.M. Anaerobic digestion of distillery spent wash: Influence of enzymatic pre-treatment of intact yeast cells. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 1681–1685. [CrossRef]
49. Rico, C.; Rico, J.L.; Tejero, I.; Muñoz, N.; Gómez, B. Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Manag.* **2011**, *31*, 2167–2173. [CrossRef]
50. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Encuestas de Viñedo. Available online: <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/encuestas-de-vinedo/> (accessed on 12 April 2020).
51. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Superficies y Producciones Anuales de Cultivos—Datos Avances de Viñedo Año. 2017. Available online: <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/> (accessed on 12 April 2020).
52. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Datos Denominaciones de Origen e Indicaciones Geográficas Protegidas. Available online: <https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/calidad-agroalimentaria/calidad-diferenciada/dop/htm/cifrasydatos.aspx> (accessed on 12 April 2020).
53. Jasko, J.; Skripsts, E.; Dubrovskis, V. Biogas production of winemaking waste in anaerobic fermentation process. In Proceedings of the 11th International Scientific Conference Engineering For Rural Development, Jelgava, Latvia, 24–25 May 2012; pp. 576–579.
54. Spigno, G.; Marinoni, L.; Garrido, G.D. State of the Art in Grape Processing By-Products. In *Handbook of Grape Processing By-Products: Sustainable Solutions*; Galanakis, C.M., Ed.; Academic Press: San Diego, CA, USA, 2017; pp. 1–27. ISBN 9780128098707.

55. Toscano, G.; Riva, G.; Duca, D.; Pedrretti, E.F.; Corinaldesi, F.; Rossini, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. *Biomass Bioenerg.* **2013**, *55*, 260–267. [[CrossRef](#)]
56. Sturm, B.; Butcher, M.; Wang, Y.; Huang, Y.; Roskilly, T. The feasibility of the sustainable energy supply from bio wastes for a small scale brewery-A case study. *Appl. Therm. Eng.* **2012**, *39*, 45–52. [[CrossRef](#)]
57. Özer, B. Biogas energy opportunity of Ardahan city of Turkey. *Energy* **2017**, *139*, 1144–1152. [[CrossRef](#)]
58. Skornia, K.; Safferman, S.I.; Rodriguez-Gonzalez, L.; Ergas, S.J. Treatment of winery wastewater using bench-scale columns simulating vertical flow constructed wetlands with adsorption media. *Appl. Sci.-Basel* **2020**, *10*, 1063. [[CrossRef](#)]
59. Ali, M.Y.; Hassan, M.; Rahman, M.A.; Al Kafy, A.; Ara, I.; Javed, A.; Rahman, M.R. Life cycle energy and cost analysis of small scale biogás plant and solar PV system in rural areas of Bangladesh. *Energy Procedia* **2019**, *160*, 277–284. [[CrossRef](#)]
60. Menind, A.; Olt, J. Biogas plant investment analysis, cost benefit and main factors. In Proceedings of the 8th International Scientific Conference Engineering For Rural Development, Jelgava, Latvia, 28–29 May 2009; pp. 339–343.
61. Achinas, S.; Euverink, G.J.W. Feasibility study of biogas production from hardly degradable material in co-inoculated bioreactor. *Energies* **2019**, *12*, 1040. [[CrossRef](#)]

**Publisher’s Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



**ARTÍCULO 2: PRODUCCIÓN DE BIOGÁS A PARTIR DEL RESIDUO LÍQUIDO DE LA PRODUCCIÓN DE GINEBRA DESTILADA: OPTIMIZACIÓN DEL RENDIMIENTO DE REACTORES UASB CON CARGA ORGÁNICA CRECIENTE EN CODIGESTIÓN CON AGUAS RESIDUALES DE GANADERÍA PORCINA**



## **TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO 2**



---

## Producción de biogás a partir del residuo líquido de la producción de ginebra destilada: optimización del rendimiento de reactores UASB con carga orgánica creciente en codigestión con aguas residuales de ganadería porcina.

Jesús A, Montes\*, Rubén Leivas, David Martínez-Prieto, Carlos Rico

Artículo publicado en *Bioresource Technology* en 2019; **274**, pp. 43-47 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.060>

### Abstract

Este estudio es el primero en que se prueba la digestión anaerobia de alta tasa de carga como una tecnología eficiente para el tratamiento del residuo de destilado de ginebras. Este residuo se trató en reactores UASB en codigestión con agua residual de la ganadería porcina, la cual aportó nutrientes y alcalinidad. El proceso fue optimizado por medio de la incrementación de la proporción del residuo líquido de ginebra en la alimentación y con ello la tasa de carga orgánica (OLR) hasta llevar el reactor a fallo. Se alcanzaron condiciones estables de alta eficiencia de operación a una OLR máxima de  $28,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , con una producción de metano de  $8,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ d}^{-1}$  y con una reducción de DQO en el efluente del 97,0 %. Con una tasa de carga orgánica de  $32,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  el proceso se tornó inestable y el reactor sufrió una sobreacidificación que redujo drásticamente el pH e inhibió la metanogénesis. El fallo en el reactor fue provocado por una combinación de una sobrecarga orgánica y un déficit de alcalinidad, lo cual descompensó los procesos de acidogénesis y metanogénesis.

**Palabras clave:** Potencial bioquímico de metano (BMP); proporción DQO/N; recirculación de efluente; fango granular; sobreacidificación; ácidos grasos volátiles (AGV's)

### 1. Introducción

La fabricación de bebidas alcohólicas es una de las industrias más importantes en el mundo, tanto desde el punto de vista de su propio valor económico, como desde su función como motor para otros sectores, particularmente para la producción agrícola. Asimismo, esta industria es, también una muy importante fuente de residuos a nivel

---

mundial. Con respecto a la producción de bebidas destiladas, el residuo líquido de mayor importancia es el residuo líquido de destilación tanto por su alta DQO como por su alta biodegradabilidad y bajo pH (Acharya et al. 2008; Goodwin et al. 2001). La descarga incontrolada de residuos líquidos de destilería sin tratamiento en el medio ambiente es altamente perjudicial, tiene un alto potencial contaminante en los posibles cuerpos de agua receptores con efectos como agotamiento de oxígeno, eutrofización, calentamiento global y efectos relacionados con toxicidad (Mohana et al. 2009; Zang et al. 2015). Por otro lado, las destilerías son industrias con un notable consumo energético, principalmente en forma de calor. La digestión anaerobia ha sido sugerida como un tratamiento factible para los residuos líquidos de destilería, dado que su alta carga contaminante puede ser transformada en valioso gas metano (Barrena et al. 2018; Feng et al. 2017; Goodwin et al, 2001; Krishnamoorthy et al. 2017). La altas temperaturas (70-80 °C) a las que el residuo líquido de destilación aparece constituyen otro punto a favor que ha de ser considerado, dado que la digestión anaerobia a menudo requiere temperaturas de proceso entre los 35 y 55 °C. De este modo, el tratamiento anaerobio puede resultar una posibilidad de gran importancia para la industria de las destilerías para reducir el potencial contaminante de sus residuos líquidos y, al tiempo, como fuente complementaria del suministro energético necesario en los procesos de fabricación por medio del uso del biogás producido. Para enfrentarse a la alta acidez y alta carga de materia orgánica del residuo líquido en bebidas alcohólicas destiladas, las estrategias de tratamiento se han focalizado en la dilución del sustrato y el añadido de sustancias alcalinizantes no relacionadas con el proceso (Goodwin y Stuart 1994; López et al. 2018; Akunna y Clark 2000).

La ginebra es una bebida alcohólica destilada desarrollada en el norte de Europa en el siglo 17. Se trata de un líquido incoloro, con un contenido de etanol en volumen de al menos el 37,5% y con unos sabores y aromas derivados principalmente de las bayas de enebro. Existen diferentes tipos y formulaciones, siendo la London Dry Gin la más popular. La ginebra destilada se fabrica tradicionalmente por destilación de alcohol neutro justo con bayas de enebro y otros ingredientes vegetales, “botánicos” (Vichi et al. 2005). Dicho método de producción tradicionalmente es un proceso en batch

---

(discontinuo) en el cual la fracción intermedia del producto obtenido en el proceso de destilación resultará el producto final. En el alambique quedará un desecho consistente en una mezcla de botánicos gastados y líquido con una fuerte carga alcohólica. Las fracciones líquida y sólida de este desecho pueden ser fácilmente separadas y, así, seguir diferentes tratamientos para cada una. La fracción líquida de este residuo puede ser llamada residuo líquido de destilación de ginebra o GSW (de gin spent wash).

No obra en el conocimiento de los autores ningún estudio previo sobre el tratamiento del GSW u otro residuo con características similares, y particularmente, no se conoce nada con respecto a la producción de biogás a partir de su uso como sustrato, ni de los parámetros principales que afectan a la digestión anaerobia de este residuo líquido. El propio proceso de producción de la ginebra destilada permite prever algunas características del GSW: bajo contenido en nutrientes debido a que su única procedencia, son los botánicos añadidos durante la destilación, y ausencia de levaduras dada la utilización de alcohol neutro como materia prima. Por otro lado, y de manera similar a otros residuos de destilación de bebidas espirituosas, el GSW debería de tener un alto contenido en DQO y un pH bajo.

El objetivo de este estudio es la evaluación del tratamiento anaeróbico del GSW en reactores UASB. Dadas las dificultades esperables para un sustrato con las características previstas en un proceso de monodigestión (digestión anaerobia del GSW como sustrato único), este primer intento se ha realizado en codigestión con fracciones líquidas de purines de ganado porcino con el objeto de aportar nutrientes y alcalinidad, coadyuvantes en el proceso anaerobio sin el añadido de otros componentes químicos. El objetivo final es valorar la operatividad del proceso con el mínimo contenido de purín porcino y la mayor carga orgánica de proceso posible en condiciones de estabilidad.

## **2. Materiales y métodos**

### *2.1. Sustratos*

El GSW fue obtenido entre el 24 de enero y el 25 de febrero de 2018, fruto de tres destilaciones diferentes (GSW1, GSW2, GSW3) en la Destilería Siderit, una industria

emergente en el ramo, localizada en Puente Arce (Cantabria, España). El agua residual porcina (SWW) fue obtenida de una granja porcina de ciclo cerrado en una única entrega, de modo que no existieron cambios en su composición a lo largo del estudio. Ambos sustratos fueron almacenados a 4 °C en laboratorio hasta su uso. Sus características se dan en la Tabla 1.

**Tabla 1**

Características del residuo líquido de destilado (GSW) y del agua residual porcina (SWW).

Parámetro	GSW	SWW
ST (%)	10.4 ± 1.0	0.65 ± 0.03
SV (%) <sup>1</sup>	9.7 ± 0.9	0.26 ± 0.02
DQO (g L <sup>-1</sup> )	168 ± 22	8.9 ± 0.1
DQO <sub>AGV</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0	5.9 ± 0.1
pH	4.2 ± 0.2	7.5 ± 0.1
Alcalinidad (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	—	10.0 ± 0.1
NT (g L <sup>-1</sup> )	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1
NAT (mg L <sup>-1</sup> )	42 ± 11	1318 ± 15
PT (mg L <sup>-1</sup> )	300 ± 15	640 ± 6
BMP (L CH <sub>4</sub> kg <sup>-1</sup> DQO)	316 ± 8	202 ± 5

<sup>1</sup> Sobre la materia fresca total.

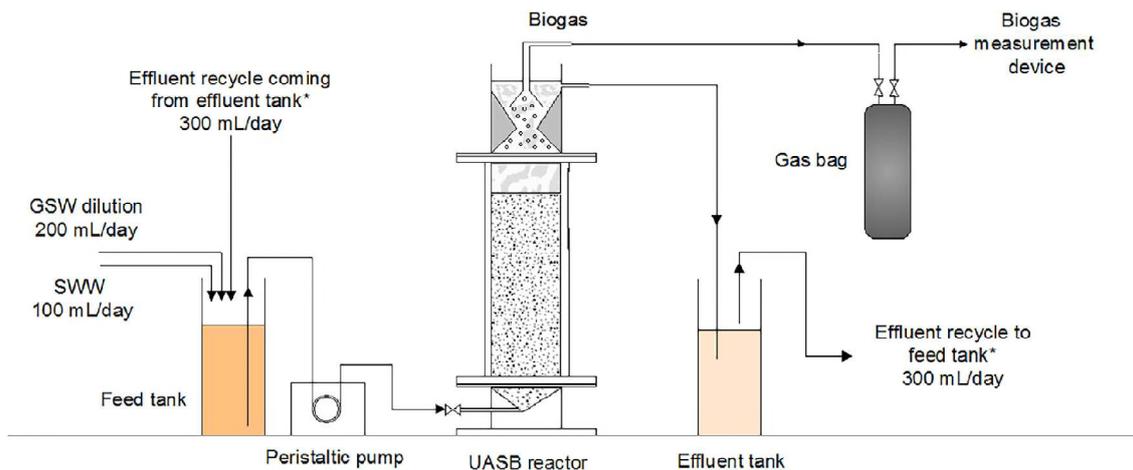
## 2.2. Reactores UASB

Los reactores UASB utilizados, escala de laboratorio, están fabricados en plexiglass y tienen un volumen operativo de 1 L (volumen total 1,3 L). Para obtener una temperatura de operación estable en los reactores de 36 ± 1 °C se utilizaron mantas calefactoras eléctricas controladas mediante termostatos. El biogás producido en los reactores UASB fue almacenado y recolectado diariamente en bolsas para gases (Ritter GSB-B/22) y su volumen medido por medio de un sistema de desplazamiento de líquidos. Los reactores fueron inoculados con un fango granular procedente de un reactor UASB industrial para el tratamiento de aguas residuales de una planta de producción de bioetanol. Se rellenó con dichos gránulos (12,9 % ST y 10,2 % SV) la mitad del volumen de reactor.

## 2.3. Operación

El esquema del montaje del dispositivo experimental y del proceso se muestra en la Figura 1. La alimentación de los reactores UASB consistió en una mezcla de GSW diluido con agua declorada de la red pública y con SWW. Cada día durante el proceso experimental, el depósito de alimentación se rellenó con 200 mL de la disolución de

GSW, 100 mL de SWW y 300 mL de efluente recirculado desde el tanque de recogida de efluentes, con el objeto de diluir la alimentación y proveer de un extra de alcalinidad para el proceso. El proceso fue optimizado por medio del incremento de la tasa de carga orgánica (OLR) por incremento del contenido en GSW en la alimentación diaria del proceso hasta llevarlo a fallo, manteniendo el tiempo de retención hidráulico (TRH) constante, en 3,3 días. En las primeras condiciones de operación se utilizó una dilución del GSW al 10 % para ir incrementando dicha dilución en saltos de un 10 % en cada nuevo ensayo de una nueva condición de operación. Dichos cambios en las condiciones de la alimentación (contenido de GSW) fueron realizados tras una semana de operación con las condiciones de tasa de carga dadas. El reactor fue alimentado en modo semicontinuo, con ciclos de carga de 15 minutos por medio de una bomba peristáltica temporizada programada para proporcionar un flujo total diario de 600 mL. Las condiciones de operación quedan resumidas en la Tabla 2



**Figura 1.** Diseño del dispositivo experimental

**Tabla 2**

Resumen de las condiciones de operación a lo largo de la experimentación UASB: componentes de la alimentación diaria y tasas de carga orgánica. Diariamente 300 mL del efluente líquido fueron mezclados con la mezcla de sustrato en el tanque de alimentación.

Etapa	1	2	3	4	5	6	7	8
Días	1-7	8-14	15-20	21-27	28-34	35-41	42-50	51-54
GSW (mL)	20	40	60	80	100	120	140	160
Muestra de GSW	GSW1	GSW1	GSW1	GSW1 GSW2	GSW2 GSW3	GSW3	GSW3	GSW3
Agua (mL)	180	160	140	120	100	80	60	40
SWW (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100
OLR (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	3,9 ± 0,0	6,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1	13,2 ± 0,7	18,0 ± 1,2	22,7 ± 0,2	28,5 ± 0,4	32,0 ± 0,3

#### 2.4. *Técnicas analíticas*

Las composiciones del biogás producido y los ácidos grasos volátiles (AGV's) fueron determinados por cromatografía de gases, por medio de un cromatógrafo HP6890. Los volúmenes de biogás y metano se expresan a 0 °C y a una presión estándar de 1 atm en condiciones secas (0 % humedad). Los sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total Kjeldahl (NTK), nitrógeno total amoniacal (NTA), fósforo total (PT) y alcalinidad fueron determinados de acuerdo a los métodos estándar (APHA, 1998). El potencial bioquímico de metano (BMP) fue determinado siguiendo la metodología descrita en Valero et al. (2016).

#### 2.5. *Análisis estadístico de datos*

La significancia estadística fue analizada por medio de análisis ANOVA complementado con la comparación de valores medios por medio de tests de Tukey HSD con un valor umbral de P de 0,05 como significativo. Dicha significancia estadística fue analizada para datos referentes a la relación y tasas de la OLR en relación con la producción de metano y su contenido en el biogás producido a lo largo de la experimentación.

### **3. Resultados y discusión**

#### 3.1. *Características de los sustratos*

Las características de GSW y SWW, descritas en la tabla 1, muestran propiedades muy distintas. El GSW presenta un contenido en materia orgánica muy alto, con una DQO media de 168 g L<sup>-1</sup> y un pH de 4,2, demasiado bajo para el proceso de digestión anaerobia y fuera del rango óptimo (6,5 - 7,5) (Deublein y Steinhauser 2011). Además, su contenido en nutrientes está bastante al límite para una adecuada realización del proceso. En efecto, el contenido mínimo de nutrientes requerido para el metabolismo de los microorganismos se encuentra en los alrededores de una proporción DQO/N/P de 800/5/1 (Deublein y Steinhauser 2011). Por otro lado, la DQO del SWW es de sólo 8,9 g L<sup>-1</sup>, pero su pH está dentro del rango óptimo para el proceso de digestión anaerobia. Además, el SWW tiene una alta alcalinidad, que puede evitar la caída del pH y un contenido en nutrientes suficiente para equilibrar la proporción global de C/N/P en la mezcla para el proceso de codigestión. La producción específica de metano

---

en relación con la DQO ( $SMY_{COD}$ ) para el GSW y el SWW obtenida fue de 316 y 202 L  $CH_4$   $kg^{-1}$  DQO respectivamente. Se ha de tener en cuenta que la diferencia en contenido de DQO en las tres diferentes muestras de GSW (GSW1, 150 g DQO  $L^{-1}$ ; GSW2, 160 g DQO  $L^{-1}$ ; GSW3, 193 g DQO  $L^{-1}$ ), por lógica, tendrá una repercusión en la tasa de producción volumétrica de metano (VMPR) a lo largo de la operación de los UASB. En resumen, el GSW tiene un alto potencial para su conversión en energía en forma de biogás dado su alto contenido en materia orgánica. Sin embargo, también van a existir limitaciones en el proceso debido a la falta de nutrientes y a la acidez en este sustrato, lo que haría su digestión anaerobia como sustrato único muy complicada o incluso imposible, resaltándose la necesidad de un cosustrato para que el proceso sea factible (el SWW en nuestro caso), o bien la adición de productos químicos. En este sentido existen reportes (Ma et al, 2017) sobre el efecto sinérgico en codigestión de diferentes sustratos junto con purín animal.

### 3.2. *Funcionamiento y rendimiento de los reactores UASB*

#### 3.2.1. *Producción de biogás y metano*

La evolución y progresión en la producción diaria de metano se puede observar en la Figura 2ª. En cada ocasión en que las condiciones de la alimentación fueron modificadas hubo un incremento en la producción diaria de metano debido al incremento de la carga orgánica aplicada. La inercia del proceso tuvo como resultado unos incrementos pequeños en la producción tanto de biogás como de metano en cada segundo día de las nuevas condiciones experimentales a medida que se iban alcanzando las condiciones de estabilidad de proceso. Se observa un mayor salto en la producción de metano diaria, que tuvo lugar cuando el GSW en la alimentación cambió de la muestra GSW2 a la GSW3 (día 32). Como ya se había observado previamente en la determinación del BMP en las muestras de GSW, la muestra GSW3 presentaba un mayor contenido en materia orgánica que las anteriores, lo que tuvo como resultado la obtención de unos valores mayores en la producción de biogás y metano. El reactor fue capaz de alcanzar una producción máxima de metano de 8,7 L  $CH_4$  en el día 50, en el que la alimentación del sistema fue de 140 mL de GSW3 (dilución al 70 % de sustrato). Cuando el sistema fue llevado a la última condición de operación (dilución al 80 % de GSW en la alimentación), la producción de ambos biogás y metano comenzó a

caer hasta un valor mínimo ( $0,4 \text{ L CH}_4 \text{ d}^{-1}$ ) a los cuatro días, momento en el cual se suspendió la operación del reactor.

La figura 2b representa la tasa de producción volumétrica de metano (VMPR) en relación con la OLR. Los datos representados en esta figura muestran una buena correlación entre OLR y VMPR a lo largo de los periodos de operación 1 – 7 (círculos azules en la figura 2b). La proporción OLR-VMPR mostró una fuerte correlación ( $p < 0,01$ ). Estos datos indican que la eficiencia del proceso no se redujo con el aumento de la OLR hasta los  $28,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . Los círculos rojos en la figura 2b muestran los problemas previamente descritos en el periodo de operación 8, en el que la OLR fue establecida en  $32,0 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  y la producción de metano cayó. Así pues, se pudo alcanzar unas condiciones de operación estables a una OLR máxima de  $28,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ , lo que posibilitó una producción media estable VMPR de  $8,4 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ d}^{-1}$ .

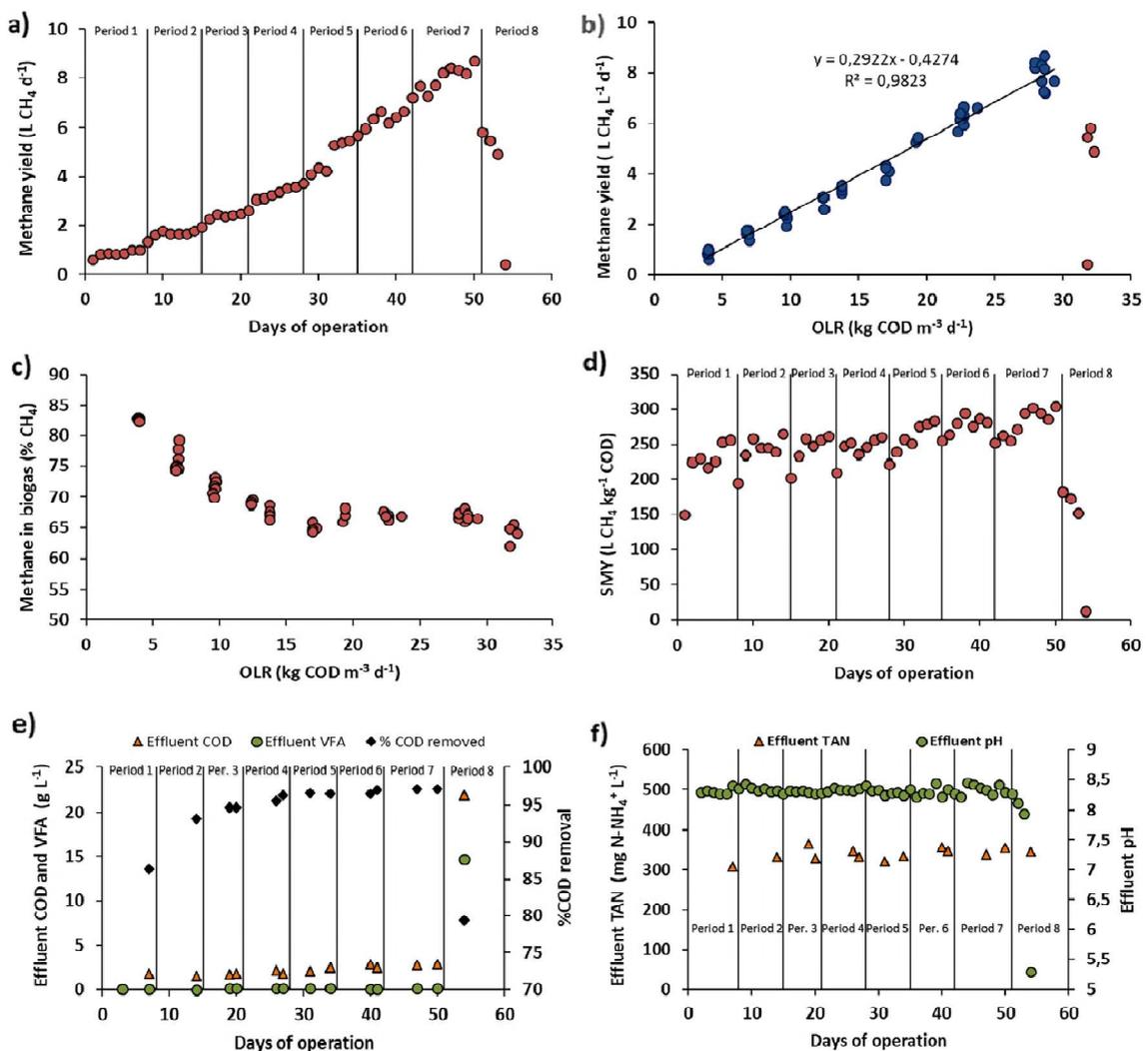


Figura 2. Funcionamiento de reactor UASB. (a) Producción diaria de metano a lo largo del tiempo de operación. (b) Tasa volumétrica de producción de metano (VMPR) a diferentes tasas de carga orgánica (OLR) (los círculos azules representan la operación en los periodos 1 – 7; los círculos rojos representan el periodo 8). (c) Contenido de metano en el biogás producido a diferentes OLR. (d) Producción específica de metano en relación con la DQO ( $SMY_{COD}$ ) a lo largo del tiempo de operación. (e) DQO y  $DQO_{AGV}$  en el efluente de proceso y porcentaje de DQO eliminada. (f) Nitrógeno amoniacal total (NAT) y pH en el efluente a lo largo del tiempo.

El reactor produjo un biogás rico en metano desde el primer día de operación, como muestra la figura 2c. Como se puede observar, con la OLR más baja utilizada, la calidad de metano en el biogás fue muy alta (82,9 %  $CH_4$ ). El contenido del metano en el biogás disminuyó de manera lineal a lo largo de los periodos de operación 1 – 4, justo en el momento en que la muestra GSW3 empezó a usarse como alimentación, de un 82,9 %  $CH_4$  a una OLR de  $3,9 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  hasta un 65,0 %  $CH_4$  a una OLR de  $17,1 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ . En este caso se aprecia una correlación negativa entre el contenido en metano del biogás y la OLR ( $p < 0,05$ ). El posterior aumento en el contenido en metano del biogás (a una mayor OLR) puede ser atribuible a una diferente composición de los compuestos orgánicos presentes en la muestra GSW3. Un mayor contenido en lípidos en GSW3 podría explicar dicha mayor producción de metano por materia fresca en los test BMP (Alves et al. 2009) así como el mayor contenido de metano en el biogás producido en proceso continuo en los reactores UASB. En este sentido, las bayas de enebro y el resto de botánicos utilizados en la fabricación de ginebras contienen compuestos terpénicos y aceites esenciales (Vichi et al. 2008) que pueden llevar a diferentes composiciones de lípidos en el GSW dependiendo de las condiciones en las operaciones de destilación.

La figura 2d muestra la producción de metano por g de DQO añadida (SMY). Los diferentes valores de  $SMY_{COD}$  de GSW y SWW que fueron obtenidos en los test BMP justifican el valor intermedio (alrededor de  $0,25 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$ ) durante la primera mitad de la experimentación. En la segunda mitad, a medida que la proporción de GSW en la alimentación se incrementaba, el valor de  $SMY_{COD}$  se fue aproximando al de GSW, alcanzando valores de alrededor de  $0,3 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$  en el periodo experimental 7. La razón de que ocurra este efecto es la mayor contribución de GSW a la DQO total en la mezcla de la alimentación. El alto valor de  $SMY_{COD}$  pone en evidencia el alto rendimiento en el funcionamiento del reactor hasta que fue puesta en práctica la

última condición de operación, dado que la máxima  $SMY_{COD}$  que puede obtenerse en los sistemas de procesos anaeróbicos es de  $0,35 \text{ L CH}_4 \text{ g}^{-1} \text{ DQO}$ . De manera análoga a la producción diaria de biogás y metano así como a la VMPR, la  $SMY_{COD}$  cayó asimismo en la última condición experimental.

### 3.2.2. Eficiencia en eliminación de DQO y AGV's en el efluente

Tanto la DQO como el contenido de AGV's en el efluente fueron analizados al final de cada condición experimental. Los valores de AGV's y DQO en el efluente así como la eficiencia en la eliminación de DQO se muestran en la figura 2e. La presencia de AGV's en el efluente fue insignificante a lo largo de los periodos experimentales 1 – 7. La presencia de los ácidos acético y propiónico era mínima con concentraciones inferiores a  $200 \text{ mg DQO}_{AGV} \text{ L}^{-1}$ . En relación con la cantidad de DQO en el efluente y el porcentaje de eliminación de DQO, la primera varió entre 1,5 y 2,8  $\text{g DQO L}^{-1}$  a lo largo de los periodos experimentales 1 – 7. Se observó un incremento en los valores de la DQO en el efluente a lo largo del periodo de operación, motivado por los incrementos en la OLR aplicada al reactor. La eficiencia de la eliminación de DQO aumentó con la OLR por la mayor biodegradabilidad del GSW en comparación con la del SWW. En consecuencia, porcentajes de eliminación de DQO mayores del 95 % fueron obtenidos a partir de la tercera condición experimental. El parámetro alcanzó un valor máximo de un 97 % en la última condición experimental de operación estable (OLR de  $28,5 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ). Estos resultados concuerdan con la producción de metano en el reactor, mostrando un rendimiento de proceso en el reactor de alta eficiencia. El día en que la operación en el reactor fue suspendida, la concentración de AGV's en el efluente había crecido hasta  $14,7 \text{ g DQO}_{AGV} \text{ L}^{-1}$ , siendo el acético el AGV de mayor presencia ( $8,6 \text{ g DQO}_{AGV} \text{ L}^{-1}$ ) seguido por butírico ( $3,2 \text{ g DQO}_{AGV} \text{ L}^{-1}$ ) y propiónico ( $1,0 \text{ g DQO}_{AGV} \text{ L}^{-1}$ ). En este contexto específico, la presencia de estos compuestos es una clara evidencia de fallo en el reactor por sobreacidificación.

### 3.2.3. Proporción DQO/N, pH y alcalinidad

La proporción DQO/N en la alimentación a lo largo de la primera etapa y condición experimental fue de 17,6/1. Dicha proporción se incrementó junto con la OLR debido a la proporción creciente de GSW en la alimentación, pasando por un valor de 76,4/1 en

la etapa experimental 7, hasta llegar a un 81,6/1 en la etapa 8 y última en la cual sucedió el fallo por sobreacidificación. Según Deublein y Steinhauser (2011), la proporción DQO/N óptima para el proceso de metanización está en la horquilla 60-90/1. Sin embargo, una proporción DQO/N tan alta como 160/1 puede bastar para que el proceso sea factible. El resultado del presente trabajo muestra que el rendimiento del proceso no fue obstaculizado por proporciones DQO/N inferiores al rango óptimo, dado que la eficiencia del proceso resultó ser similar dentro de los ya mencionados rangos en la experimentación. En este sentido, Guarino et al. (2016) también observaron que la proporción C/N no afectó a la producción de metano en el proceso de digestión anaerobia de estiércol de búfalo. Los altos valores de VMPR y  $SMY_{CO_2}$  pueden ser atribuidos al mayor contenido de GSW en la mezcla de alimentación en vez de a la mejor proporción DQO/N. Una baja proporción DQO/N puede llevar a una mayor producción amoniacal y, con ello, a la inhibición de la producción de metano. Sin embargo, no es este el caso dado que los niveles de NAT en el efluente estuvieron siempre en la horquilla 300-400 mg NAT L<sup>-1</sup> (como muestra la figura 2f), los cuales son bastante inferiores a los valores típicos de inhibición por amoníaco de 1,7 g NAT L<sup>-1</sup> (Chen et al., 2008). Estos datos revelan, asimismo, que las crecientes cantidades de GSW en la alimentación no tuvieron influencia en la concentración de NAT en el efluente, de modo que la concentración de NAT en el medio procedía principalmente de SWW. El pH del efluente fluctuó entre los valores 8,2 y 8,4 a lo largo de las etapas experimentales 1 – 7. En el momento en que comenzó la octava y última condición operativa, el pH descendió a 8,1 y 7,9 en los días siguientes hasta que, finalmente, alcanzó un valor de 5,3 el día en el que el proceso fue detenido, lo cual confirma el diagnóstico del fallo de reactor por sobreacidificación. La alcalinidad en el efluente varió entre 2500 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> en la primera condición experimental y 3600 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> en la condición experimental 7. Pese a que la degradación de la materia orgánica produce ácidos que destruyen alcalinidad, dicha alcalinidad vuelve a ser producida más tarde en el proceso cuando ocurre la fermentación metanogénica. De este modo, cuando el proceso rinde a una alta eficiencia como en este caso, una mayor carga orgánica produce una alcalinidad más alta en el efluente.

---

Pese al hecho de que la proporción AGV/alcalinidad permite la detección de cambios en la estabilidad de un proceso anaeróbico (Rozzi et al. 1994), la casi despreciable concentración de AGV's en el efluente durante los periodos operacionales 1 – 7 no levantó la alarma sobre la posterior sobreacidificación en la operación 8. En este sentido, un análisis de AGV's durante los primeros días de operación en el periodo 8 podría haber servido como indicador de inestabilidad en el proceso. Sin embargo, la caída del valor del pH por debajo de 8 el día previo al del fallo de proceso puede también ser interpretada como un signo de inestabilidad. Así pues, el valor del pH conjuntamente con la tasa volumétrica de producción de metano pueden ser utilizadas para el control y monitorización del proceso. En el caso que nos ocupa, el último incremento en la OLR causó un desequilibrio entre las fases de acidogénesis y metanogénesis por sobrecarga orgánica que no pudo ser compensado con la alcalinidad presente en el medio, causando acumulación de AGV's, así como una gran caída en el pH e inhibición de la metanogénesis, con la consecuencia de un fallo irreversible en el reactor por sobreacidificación. Para evitar este problema, se debería aportar alcalinidad adicional por medio de un incremento de SWW en la mezcla de alimentación o bien por medio de un incremento en la tasa de efluente recirculado con respecto al influente.

#### **4. Conclusiones**

El residuo líquido de destilación de ginebras puede ser tratado eficazmente en reactores UASB por medio de codigestión con aguas residuales que aporten alcalinidad y nutrientes. El rendimiento de proceso a cargas orgánicas tan altas como 28,5 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> sugiere la factibilidad técnica del proceso para futuras aplicaciones industriales. Los resultados han mostrado asimismo que las tasas de producción de metano y y el pH en el efluente pueden ser utilizadas para la monitorización del proceso para evitar sobreacidificación. En general, este proceso puede contribuir a la generación de energía en la industria de destilación de ginebras, transformando un problema de contaminación en una fuente de energía que complemente el suministro necesario de la misma en la destilería por medio de la utilización del biogás producido.

#### **Agradecimientos**

Esta investigación fue patrocinada por Destilería Siderit en el marco del Programa Innova, en la Comunidad Autónoma de Cantabria (España).

**Referencias**

Ver en el artículo original adjunto.



**ARTÍCULO 2: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN**





# Biogas production from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater

Jesús A. Montes<sup>a</sup>, Rubén Leivas<sup>b</sup>, David Martínez-Prieto<sup>b</sup>, Carlos Rico<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Water and Environmental Science and Technologies, University of Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain

<sup>b</sup> Destilería Siderit, Los Riegos n° 5 – Nave 1, 39478 Puente Arce, Cantabria, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Biochemical methane potential  
COD/N ratio  
Effluent recirculation  
Granular sludge  
Over-acidification  
Volatile fatty acids

## ABSTRACT

This study is the first test that proves high rate anaerobic digestion as an efficient technological process for the treatment of gin spent wash. The gin spent wash was co-digested in UASB reactors with swine wastewater, which provided nutrients and alkalinity. The process was optimized by increasing the proportion of gin spent wash in the feed, and thus the organic loading rate (OLR) up to reactor failure. Stable high- efficiency operation was reached at an OLR as high as 28.5 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, yielding 8.4 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> and attaining a COD removal of 97.0%. At an organic loading rate of 32.0 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, the process became unstable and the reactor underwent over-acidification that drastically lowered the pH and suppressed methanogenesis. The failure of the reactor was caused by a combination of an organic overloading and alkalinity deficit that uncoupled acidogenesis and methanogenesis.

## 1. Introduction

The production of alcoholic beverages is one of the paramount industries around the world, both in terms of its economic value and as an engine for other sectors, in particular for agricultural production. The industry of production of alcoholic beverages is also a very important source of wastes worldwide. As regards spirits production, distillery spent wash (unwanted residual liquid waste) is considered the major liquid waste stream from the distilled beverage production due to its high Chemical Oxygen Demand (COD), high biodegradability and low pH (Acharya et al., 2008; Goodwin et al., 2001). The discharge of distillery wastewater into the environment before treatment is harmful and has high pollution potential including oxygen depletion in receiving water bodies, eutrophication, global warming and toxicity-related impacts (Mohana et al., 2009; Zang et al., 2015). On the other hand, distilleries are industries with an energy consumption that can be quite noticeable, mainly in the form of heat. Anaerobic digestion has been suggested as a feasible treatment process for distillery spent wash because its high organic pollution load can be converted into valuable methane gas (Barrena et al., 2018; Feng et al., 2017; Goodwin et al., 2001; Krishnamoorthy et al., 2017). The high temperature (70–80 °C) at which the spent wash is produced is another strong point to be considered because anaerobic digestion requires process temperatures

between 35 °C and 55 °C. Thus, anaerobic treatment could become a trend of great importance for the distillery industry in order to reduce the pollution potential of liquid wastes and, at the same time, complement the energy supply needed in the process by using the biogas produced. To deal with the high acidity and the high organic content of spent wash from other spirit beverages, treatment strategies have focused on dilution with water and external alkalinity supplementation (Goodwin and Stuart, 1994; López et al., 2018; Akunna and Clark, 2000).

Gin is a distilled spirit drink developed in northern Europe in the 17th century. It is a colorless liquid containing at least 37.5% alcohol with a flavour principally derived from juniper berries. It has several types and formulations, London Dry Gin being the most popular. Distilled gin is traditionally made by distilling neutral alcohol in the presence of juniper berries and other botanical ingredients (Vichi et al., 2005). This production method is a traditional batch process that involves distillation in which the middle fraction of the distillate from the spirit still will become the final product. An undesirable waste product consisting of a mixture of spent botanics and liquid remains in the pot still. The liquid and the spent botanics can be easily separated and thus treated separately. The liquid part of this waste can be called gin spent wash (GSW).

To the best of our knowledge there are no previous studies dealing

\* Corresponding author.

E-mail address: [ricoc@unican.es](mailto:ricoc@unican.es) (C. Rico).

with the characteristics of the GSW, and in particular we are unaware of any focusing on biogas production and the main parameters affecting anaerobic digestion of this liquid waste. The distilled gin production process forecasts some features of the GSW in advance: low nutrient content because the only source of nutrients in the GSW proceeds from the botanics during distillation and absence of yeast cells as a consequence of using neutral alcohol as raw matter. On the other hand, similarly to other spirits' spent wash, the GSW should have high COD content and low pH.

The aim of this study was to evaluate the anaerobic treatment of GSW in UASB reactors. Because of the expected difficulties for the mono-digestion process, this first attempt has been performed in co-digestion mode with swine wastewater as co-substrate to provide nutrients and alkalinity to help in the anaerobic process without the addition of chemicals. Operation with the minimum content of swine wastewater in the influent and the highest stable organic loading rate was the final target of this study.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Substrates

The GSW was collected between 24th January and 25th February 2018 from three different batches (GSW1, GSW2, GSW3) at Destilería Siderit, an emerging distillery located in Puente Arce (Cantabria, Spain). The swine wastewater (SWW) was obtained from a closed-cycle pig production farm and the total amount used in this experiment was provided on just one occasion, so that its composition did not change during the study. Both the GSW and the SWW were stored at 4 °C in the laboratory until use. The characteristics of both substrates are given in Table 1.

### 2.2. UASB reactor

Cylindrical lab-scale UASB reactors, made of plexiglass, with an operating volume of 1 L were used (1.3 L total volume). A stable reactor temperature was maintained at  $36 \pm 1$  °C in the UASB reactor using a thermostat-controlled electric heating blanket. The biogas produced in the UASB reactor was collected daily in gas bags (Ritter GSB-P/22) and its volume was measured by connecting the gas bag to a liquid displacement system device. The UASB reactor was seeded with granular sludge from an industrial UASB reactor treating wastewaters from bioethanol production. Half of the reactor volume was filled with granules (12.9% TS and 10.2% VS).

### 2.3. Mode of operation

Fig. 1 shows the experimental set-up scheme of the process. The feed to the UASB reactor consisted of a mixture of the GSW diluted with dechlorinated tap water and the SWW. Every day, the feed tank was filled with 200 mL of the GSW dilution, 100 mL of SWW and 300 mL of

**Table 1**  
Characteristics of gin spent wash (GSW) and swine wastewater (SWW).

Parameter	GSW	SWW
TS (%)	10.4 ± 1.0	0.65 ± 0.03
VS (%) <sup>1</sup>	9.7 ± 0.9	0.26 ± 0.02
COD (g L <sup>-1</sup> )	168 ± 22	8.9 ± 0.1
COD <sub>VFA</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0	5.9 ± 0.1
pH	4.2 ± 0.2	7.5 ± 0.1
Alkalinity (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	—	10.0 ± 0.1
TN (g L <sup>-1</sup> )	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1
TAN (mg L <sup>-1</sup> )	42 ± 11	1318 ± 15
TP (mg L <sup>-1</sup> )	300 ± 15	640 ± 6
BMP (L CH <sub>4</sub> kg <sup>-1</sup> COD)	316 ± 8	202 ± 5

<sup>1</sup> Based on fresh matter.

effluent that were recycled from the effluent tank to dilute the influent and to provide extra alkalinity for the process. The process was optimized increasing the organic loading rate (OLR) by increasing the content of the GSW in the daily feed up to reactor failure, keeping the HRT as a constant at 3.3 days. With the first operating condition, a 10% GSW dilution was used, being raised by 10% each time new conditions were assayed. These changes in the feed conditions (GSW content) were made after one week of operation at the current loading rate. The reactor was fed in semi-continuous mode in 15-minute cycles by means of a temporized peristaltic pump programmed to provide a daily flow of 600 mL. Operating conditions are summarized in Table 2.

### 2.4. Analytical techniques

The volatile fatty acids (VFA) and the biogas composition were determined using a HP6890 gas chromatograph. The biogas and methane volumes are expressed at 0 °C and standard pressure of 1 atm in dry conditions. Total Solids (TS), Volatile Solids (VS), Chemical Oxygen Demand (COD), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Total Ammonia Nitrogen (TAN), Total Phosphorous (TP) and alkalinity were performed according to standard methods (APHA, 1998). The biochemical methane potential (BMP) tests were carried out following the methodology described in Valero et al. (2016).

### 2.5. Data analysis

Statistical significance was tested by ANOVA analysis, complemented with mean value comparison using Tukey's HSD tests with a threshold P-value of 0.05 declared significant. Statistical significance was analyzed for data related to the relationship and ratios of OLR and both methane production and methane content in the biogas throughout the UASB experimentation.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characteristics of the substrates

The characteristics of the GSW and the SWW, depicted in Table 1, show very different properties. The GSW presents a very high organic content, with a mean COD of 168 g L<sup>-1</sup> and a low pH of 4.2, which is both out of the optimal range (6.5–7.5), and too low for the anaerobic digestion process (Deublein and Steinhauser, 2011). In addition, the nutrient content of the GSW is quite tight for the anaerobic digestion process. The minimal nutrient requirements for the metabolism of the microorganisms is within a COD/N/P ratio of 800/5/1 (Deublein and Steinhauser, 2011). On the other hand, the COD of the SWW was only 8.9 g L<sup>-1</sup>, but its pH is in the optimal range for anaerobic digestion. Moreover, the SWW has a high alkalinity content to prevent pH drop and enough nutrient content to balance the global C/N/P ratio of the mixture for the co-digestion process. The specific methane yield in terms of COD (SMY<sub>COD</sub>) for GSW and SWW were 316 and 202 L CH<sub>4</sub> kg<sup>-1</sup> COD respectively. The different COD contents of the three GSW samples (GSW1 150 g COD L<sup>-1</sup>; GSW2 160 g COD L<sup>-1</sup>; GSW3 193 g COD L<sup>-1</sup>) will have an effect on the volumetric methane production rate (VMPR) during UASB reactor operation. Summing up, the GSW has great potential for its conversion into energy in the form of biogas due to its high organic content. However, there are also process limitations due to lack of nutrients and acidity that would make its anaerobic mono-digestion very difficult or even unfeasible without a co-substrate, such as the SWW for example, or chemicals addition. In this regard, Ma et al. (2017) reported the synergistic effect for co-digestion of different feedstocks with animal manure.

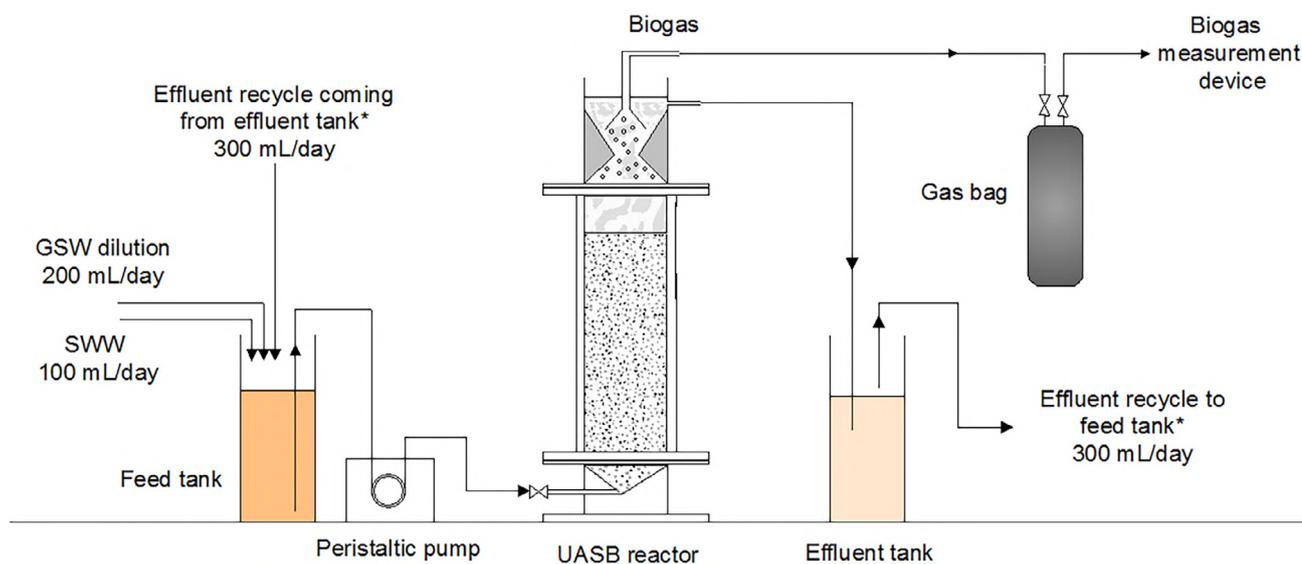


Fig. 1. Experimental set-up scheme.

Table 2

Summary of operational conditions during UASB operation: Daily feed components and organic loading rates. 300 mL of effluent were mixed with the feed mixture in the influent tank.

Period	1	2	3	4	5	6	7	8
Days	1–7	8–14	15–20	21–27	28–34	35–41	42–50	51–54
GSW (mL)	20	40	60	80	100	120	140	160
GSW sample	GSW1	GSW1	GSW1	GSW1 GSW2	GSW2 GSW3	GSW3	GSW3	GSW3
Water (mL)	180	160	140	120	100	80	60	40
SWW (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100
OLR (kg COD m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	3.9 ± 0.0	6.8 ± 0.1	9.6 ± 0.1	13.2 ± 0.7	18.0 ± 1.2	22.7 ± 0.2	28.5 ± 0.4	32.0 ± 0.3

### 3.2. UASB reactor performance

#### 3.2.1. Biogas and methane production

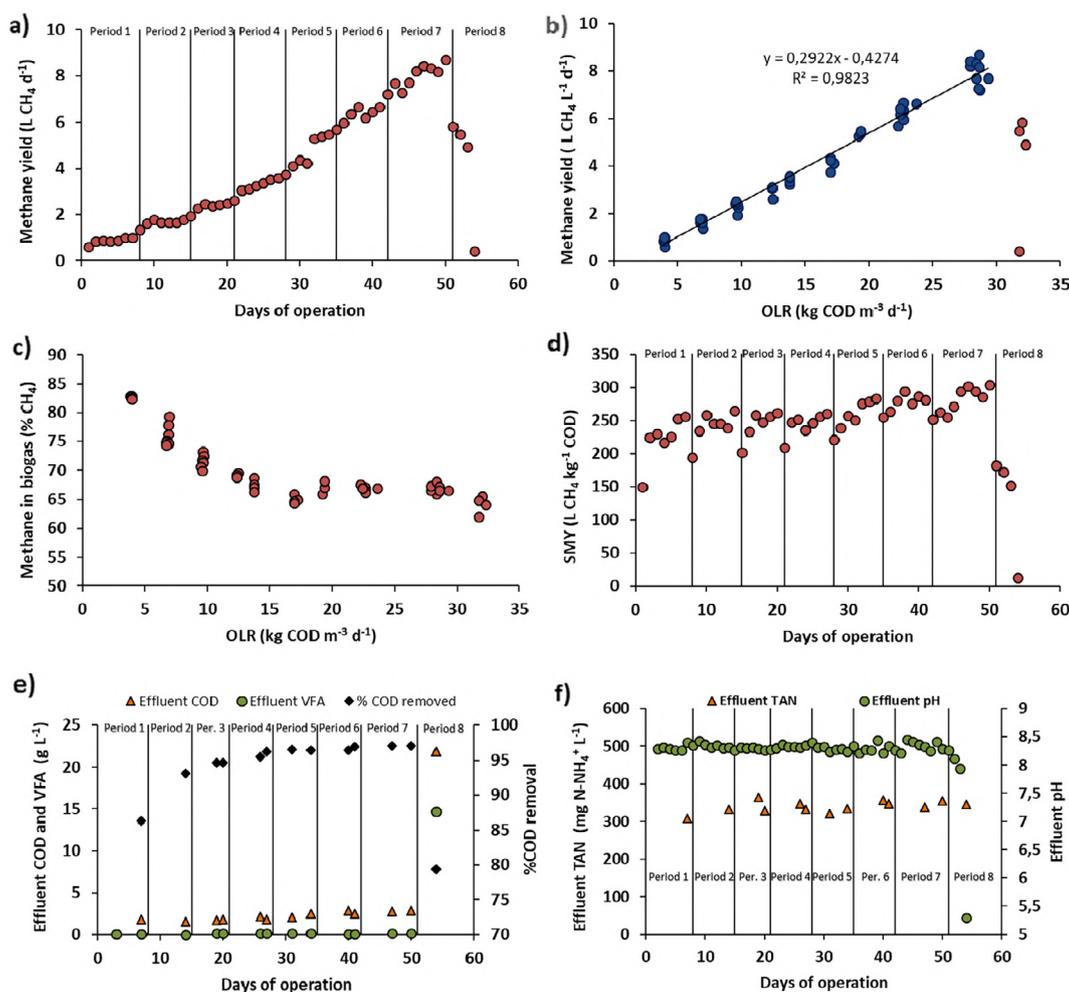
The progression in the daily methane production can be observed in Fig. 2a. Each time feed conditions were modified, the daily methane yield increased due to the higher organic loading rate applied. The inertia of the process resulted in small increases in daily biogas and methane production on the second day of each condition as steady state conditions were reached. A bigger gap in daily methane production took place when the GSW source in the feed changed from GSW2 to GSW3 (day 32). As observed previously in the BMP determination of the GSW samples, the GSW3 presented a higher organic content that resulted in higher biogas and methane production values. The reactor was able to produce a maximum daily volume of 8.7 L CH<sub>4</sub> at day 50, when the system was fed with 140 mL per day of pure GSW3 (70% dilution). When the last operation condition was set (80% GSW in the dilution feed), the daily biogas and methane production started to drop, and fell to a minimal value (0.4 L CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>) after four days, as result of which the reactor was stopped.

Fig. 2b represents the VMPR versus the OLR. Data represented in this figure show a very good relation between the OLR and the VMPR during operation periods 1–7 (blue circles in Fig. 2b). The OLR-VMPR ratio exhibited a strong correlation ( $p < 0.01$ ). These data indicates that the efficiency of the process did not decrease with the augmentation of the OLR up to 28.5 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. Red circles in Fig. 2b show the problems previously described at operation period 8, when the OLR was set at 32.0 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> and the methane production dropped. Thus, a stable operation at a maximum OLR of 28.5 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> was reached, allowing a stable mean VMPR yield of 8.4 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>.

The reactor produced a methane-rich biogas from the day one of

operation, as Fig. 2c shows. As can be observed, at the lowest OLR applied, the quality of the biogas was very high (82.9% CH<sub>4</sub>). The methane content in the biogas decreased in a linear way for the operation periods 1–4, just until GSW3 began to be used as feed. Methane content in the biogas dropped from 82.9% at an OLR of 3.9 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> to 65.0% at 17.1 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. In this case, a negative correlation was observed between the methane content in the biogas and the OLR ( $p < 0.05$ ). The subsequent increase in biogas methane content (at a higher OLR) can be attributed to a different composition in the organic compounds coming from GSW3. A higher lipid content in GSW3 would explain the higher methane yield in terms of fresh matter in the BMP test (Alves et al. 2009) and the higher methane content at continuous UASB operation. In this regard, juniper berries and the rest of botanical materials contain terpenic compounds and essential oils (Vichi et al., 2008) that can lead to different composition of lipids in the GSW depending on distillation condition operations.

Fig. 2d represents the methane yield per g of COD added (SMY). The different SMY<sub>COD</sub> values of GSW and SWW obtained in the BMP test justify the intermediate value (about 0.25 L CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> COD) during the first half of the experimentation. In the second half of the experimentation, as GSW proportion in the feed increased, the value of SMY<sub>COD</sub> got closer to that of the GSW, reaching values around 0.3 L CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> COD at experimental period 7. The higher contribution of GSW to the total COD of the feed mixture is the reason for this effect. The high SMY<sub>COD</sub> value is evidence of the high reactor performance until the last operation condition was set, since the maximum SMY<sub>COD</sub> that an anaerobic system process can yield is 0.35 L CH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup> COD. Analogously to the daily biogas and methane production and the VMPR, the SMY<sub>COD</sub> also dropped at the last experimental condition.



**Fig. 2.** UASB reactor performance (a) Daily methane production along operation time (b) Volumetric methane production rate (VMPR) at different organic loading rates (blue circles represent operation for periods 1–7; red circles represent the period 8) (c) Methane content in biogas at different organic loading rates (d) Specific methane yield ( $SMY_{COD}$ ) along operation time (e) COD and  $COD_{VFA}$  in the effluent and removal percentage of COD (f) Total Ammonia Nitrogen (TAN) and pH in the effluent with time.

### 3.2.2. COD removal efficiency and VFA in the effluent

Both the COD and the VFA of the effluent were analyzed at the end of each experimental condition. The values of VFA, COD in the effluent and the COD removal efficiency are shown in Fig. 2e. The presence of VFA in the effluent was negligible during experimental periods 1–7. The presence of acetic and propionic acids was minimal with concentrations lower than  $200 \text{ mg COD}_{VFA} \text{ L}^{-1}$ . With regard to effluent COD and COD removal percentage, the effluent COD ranged between 1.5 and  $2.8 \text{ g COD L}^{-1}$  during experimental periods 1–7. The values of the effluent COD showed an increment trend throughout the operation days that was motivated by the increases in the OLR applied to the reactor. The COD removal efficiency increased with the OLR because of the higher biodegradability of the GSW compared to that of the SWW. Consequently, COD removal percentages higher than 95% were achieved from the third experimental condition. This parameter reached a maximum value of 97.0% at the last stable operation condition ( $OLR 28.5 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ ). These results are in accordance with the methane yielded by the reactor, showing high efficiency reactor process performance. The day the reactor was stopped, the VFA concentration in the effluent had risen to  $14.7 \text{ g COD}_{VFA} \text{ L}^{-1}$ , with acetic acid ( $8.6 \text{ g COD}_{VFA} \text{ L}^{-1}$ ) being the major VFA, followed by butyric ( $3.2 \text{ g COD}_{VFA} \text{ L}^{-1}$ ) and propionic ( $1.0 \text{ g COD}_{VFA} \text{ L}^{-1}$ ). In this specific context, the presence of these compounds is clear evidence of reactor failure by over-acidification.

### 3.2.3. COD/N ratio, pH and alkalinity

The COD/N ratio in the feed for the first experimental period was 17.6/1. This ratio increased with the OLR due to the increasing proportion of GSW in the feed, passing to a value of 76.4/1 at experimental period 7 and to 81.6/1 at the last experimental period, when over-acidification occurred. According to Deublein and Steinhauser (2011), the optimal COD/N ratio for the methanization stage is within the range 60–90/1. However, an organic matter ratio of COD/N as high as 160/1 can be sufficient for the sustainability of the process. The results of this work show that process performance was not hindered by COD/N ratios below the optimal range because the efficiency of the process was similar within the aforementioned experimental ranges. In this regard, Guarino et al. (2016) also observed that the C/N ratio did not affect the methane yield during anaerobic digestion of buffalo manure. The higher VMPR and  $SMY_{COD}$  values can be attributed to the higher contribution of GSW in the feed mixture rather than the better COD/N ratio. A low COD/N ratio can lead to increased ammonia production and inhibition of methane production. However, this is not the case as TAN levels in the effluent were always in the range  $300\text{--}400 \text{ mg TAN L}^{-1}$  (Fig. 2f), which are below typical ammonia inhibition levels of  $1.7 \text{ g TAN L}^{-1}$  (Chen et al., 2008). This data also reveals that the increasing amounts of GSW in the feed did not have an influence in the effluent TAN concentration, so that the TAN concentration in the media proceeded mainly from the SWW. The pH of the effluent fluctuated between 8.2 and 8.4 along experimental periods 1–7. When the last

operational condition started, the pH dropped to 8.1 and 7.9 on the following days and finally fell down to 5.3 the day the reactor was stopped, which confirms reactor failure owing to over-acidification. The effluent alkalinity fluctuated between 2500 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> at the first operation condition and 3600 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> at experimental condition 7. Although degradation of organic matter produces acids that destroy alkalinity, the alkalinity is later returned when methane fermentation occurs. Thus, when the process performs at high efficiency, as in this case, the higher organic loading rate brought about higher alkalinity in the effluent.

Despite the fact that the VFA/alkalinity ratio allows the detection of changes in the stability of an anaerobic digestion process (Rozzi et al., 1994), the negligible concentration of VFA in the effluent during operational periods 1–7 did not warn about the ulterior over-acidification in the period 8. In this sense, an analysis of VFA during the first days of operation of period 8 would have served as an indicator of process instability. However, the drop in the pH below 8 the day before process failure can also be interpreted as a signal of instability. Thus, the pH together with the volumetric methane production rate can be used to control and monitor the process. In this case, the last increment in the OLR caused an imbalance between acidogenic and methanogenic stages by organic overloading that could not be compensated with the alkalinity in the medium, causing VFA accumulation, along with a big drop in the pH and inhibition of methanogenesis, with the consequence of an irreversible reactor failure by over-acidification. To cope with this problem, additional alkalinity should be provided by increasing the proportion of SWW in the feed or by increasing the effluent recirculation to influent ratio.

#### 4. Conclusions

Gin spent wash can be efficiently treated in UASB reactors by co-digestion with wastewaters that provide alkalinity and nutrients. Process performance at organic loading rates as high as 28.5 kg COD m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup> suggests technical feasibility for future industrial applications. The results have also shown that methane production rates and effluent pH can be used to monitor the process to prevent against over-acidification. Overall, this process can contribute to the generation of energy in the distilled gin industry, turning a pollution problem into energy to complement the energy supply needed in the distillery by using the biogas produced.

#### Acknowledgements

This research was supported by Destilería Siderit in the framework of the Innova Program in the Autonomous Community of Cantabria.

#### References

- Acharya, N.K., Mohana, S., Madamwar, D., 2008. Anaerobic treatment of distillery spent wash – A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresour. Technol.* 99, 4621–4626.
- Akunna, J.C., Clark, M., 2000. Performance of a granular-bed anaerobic baffled reactor (GRABBR) treating whisky distillery wastewater. *Bioresour. Technol.* 74, 257–261.
- Alves, M., Alcina Pereira, M., Sousa, D.Z., Cavaleiro, A.J., Picavet, M., Smidt, H., Stams, A., 2009. Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA). *Microbial Biotechnol.* 2, 538–550.
- APHA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association, Washington, USA.
- Barrena, R., Traub, J.E., Rodriguez Gil, C., Goodwin, J.A.S., Harper, A.J., Willoughby, N.A., Sánchez, A., Aspray, T.J., 2018. Batch anaerobic digestion of deproteinated malt whisky pot ale using different source inocula. *Waste Manage.* 71, 675–682.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064.
- Deublein, D., Steinhäuser, A., 2011. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. John Wiley & Sons.
- Feng, Q., Song, Y.C., Yoo, K., Kuppanan, N., Subudhi, S., Lal, B., 2017. Bioelectrochemical enhancement of direct interspecies electron transfer in upflow anaerobic reactor with effluent recirculation for acidic distillery wastewater. *Bioresour. Technol.* 241, 171–180.
- Goodwin, J.A.S., Finlayson, J.M., Low, E.W., 2001. A further study of the anaerobic biotreatment of malt whisky distillery pot ale using an UASB system. *Bioresour. Technol.* 78, 155–160.
- Goodwin, J.A.S., Stuart, J.B., 1994. Anaerobic digestion of malt whisky distillery pot ale using upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Water Sci. Technol.* 49, 75–81.
- Guarino, G., Carotenuto, C., di Cristofaro, F., Papa, S., Morrone, B., Minale, M., 2016. Does the C/N ratio really affect the Bio-methane Yield? A three years investigation of Buffalo Manure Digestion. *Chem. Eng. Trans.* 49, 463–468.
- Krishnamoorthy, S., Premalatha, M., Vijayasekaran, M., 2017. Characterization of distillery wastewater - An approach to retrofit existing effluent treatment plant operation with phycoremediation. *J. Clean. Prod.* 148, 735–750.
- López, I., Borzacconi, L., Passeggi, M., 2018. Anaerobic treatment of sugar cane vinasse: treatability and real-scale operation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 93, 1320–1327.
- Ma, G., Neiberger, J.S., Harrison, J.H., Whitefield, E.M., 2017. Nutrient contributions and biogas potential of co-digestion of feedstocks and dairy manure. *Waste Manage.* 64, 88–95.
- Mohana, S., Acharya, B.K., Madamwar, D., 2009. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *J. Hazard. Mater.* 163, 12–25.
- Rozzi, A., Di Pinto, A.C., Limoni, N., Tomei, M.C., 1994. Start-up and operation of anaerobic digesters with automatic bicarbonate control. *Bioresour. Technol.* 48, 215–219.
- Valero, D., Montes, J.A., Rico, J.L., Rico, C., 2016. Influence of headspace pressure on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Manage.* 48, 193–198.
- Vichi, S., Riu-Aumatell, M., Mora-Pons, M., Buxaderas, S., López-Tamames, E., 2005. Characterization of volatiles in different dry gins. *J. Agric. Food Chem.* 53, 10154–10160.
- Vichi, S., Riu-Aumatell, M., Mora-Pons, M., Buxaderas, S., López-Tamames, E., 2008. Assessment of some diterpenoids in commercial distilled gin. *Anal. Chim. Acta* 628, 222–229.
- Zang, Y., Li, Y., Wang, C., Zhang, W., Xiong, W., 2015. Towards more accurate life cycle assessment of biological wastewater treatment plants: a review. *J. Clean. Prod.* 107, 676–692.



**ARTÍCULO 3: VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE RESIDUOS  
SÓLIDOS PROCEDENTES DE LA INDUSTRIA DE  
PRODUCCIÓN DE BEBIDAS ALCOHÓLICAS: BOTÁNICOS  
GASTADOS EN PRODUCCIÓN DE GINEBRA DESTILADA Y  
BAGAZOS DE CERVEZA**



## **TRADUCCIÓN DEL ARTÍCULO 3**



---

## Valorización energética de residuos sólidos procedentes de la industria de producción de bebidas alcohólicas: botánicos gastados en producción de ginebra destilada y bagazos de cerveza.

Jesús A. Montes\* y Carlos Rico

Artículo publicado en *Applied Sciences (Basel)* en 2021; **11** (21), 10158; Doi: <https://doi.org/10.3390/app112110158>

### Aplicación destacada

Valorización de residuos de industria agroalimentaria por su uso como combustibles y fuentes de energía

### Abstract

En esta publicación, los autores evalúan las posibilidades de valorización energética de dos residuos sólidos de la producción de bebidas alcohólicas. Dichos residuos son los botánicos y aromatizantes de la producción de ginebra destilada (DGSB) y el bagazo de cerveza (BSG), y son ensayados tanto como monosustratos como en codigestión en digestión anaerobia en un sistema de digestores tipo caja, adecuados para el proceso. Mientras que los bagazos BSGs mostraron un buen funcionamiento y rendimiento para el proceso de digestión anaerobia, los DGSBs resultaron no adecuados para el proceso pese a haber mostrado un buen potencial biometanogénico. Los experimentos usando DGSBs como sustrato único resultaron en fallo y en los experimentos en los cuales los DGSBs fueron usados como cosustrato los procesos resultaron ser dificultados y retrasados. Se exploran posibles explicaciones para el comportamiento de estos sustratos así como otras posibilidades para el uso de este material como fuente de energía dado su alto poder calorífico.

**Palabras clave:** Potencial bioquímico de metano (BMP); biogás; subproductos; poder calorífico; producción de bebidas alcohólicas

### 1. Introducción

---

La producción de bebidas alcohólicas es, desde un punto de vista global, una de las más importantes industrias del sector agroalimentario. Las bebidas alcohólicas destiladas o simplemente fermentadas tienen varios aspectos en común, entre los que se puede citar un alto uso de recursos, tanto desde el punto de vista de consumo de materias primas, como desde el punto de vista de su consumo energético. Por otro lado, el proceso de producción de alcohol produce un importante flujo de residuos y subproductos con el cual es necesario lidiar dado el alto potencial contaminante de los mismos [1]. Existe una legislación basada en regulaciones y directrices para este sector específico desarrollada y aplicada en diferentes países. Sin embargo, el problema está en que las diferencias entre materias primas y procesos usados para la producción específica de las diferentes bebidas alcohólicas exige análisis y estudios para cada caso en particular [2,3], haciendo difícil el establecimiento de tipos unificados de tratamiento para solucionar los problemas propios y particulares de los diferentes tipos de residuos generados.

La actual situación socioeconómica a nivel mundial, con una creciente importancia de la sensibilidad medioambiental y de la preocupación por los efectos del cambio climático ligada a una concienciación sobre las limitaciones de los recursos y energía ha tenido como resultado una demanda de nuevas soluciones para los problemas causados por las actividades humanas en general y por las actividades industriales en particular. El seguimiento de los principios de la economía circular y el uso de las herramientas del análisis del ciclo de vida y de la huella de carbono de los productos es un modo de asegurar el bienestar del planeta y de sus habitantes, incrementando la resiliencia de la sociedad y de la economía global.

El caso, entre otros campos industriales de la producción de bebidas alcohólicas es particularmente significativo. Las plantas de fabricación cervecera han sido de las primeras industrias que han creado preocupación sobre la creación de contaminación históricamente [4], lo que ha llevado a la adopción de diferentes regulaciones domésticas (se puede citar como ejemplos las Directrices Australianas de Gestión de Efluentes para Bodegas de Vinos y Destilerías [5,6] o la Guía de Orientación del Reino Unido para la Prevención de Contaminación GPP29 para Gales, Escocia e Irlanda del Norte [7]) y, en otros casos, normas de buena práctica. Por otro lado este campo

---

industrial es uno de altas demandas, no sólo en términos de consumo de agua y de materias primas [8] sino que también es un importante consumidor de energía, utilizada principalmente en forma de calor utilizado en varias operaciones del proceso de producción de bebidas alcohólicas (fermentación alcohólica, hervido y pasteurizado de los mostos de maltas, destilación, etc.). No deja de ser reseñable el hecho de que el sector combina una mezcla de tradición (por ejemplo por medio del uso de alambiques de cobre centenarios y con formas desarrolladas de acuerdo a antiguos patrones, o bien el uso de cepas de levaduras totalmente desarrolladas y seleccionadas en cada instalación en particular) con una mente abierta a la implementación de acciones para el desarrollo y mejora de los procesos, con el objetivo de la optimización de resultados tanto en términos de economía de procesos y calidad de los productos finales como de mejora de imagen proyectada a la sociedad [9,10]. De este modo, el sector industrial tiene una disposición excelente para la adopción de medidas tanto para reducir sus consumos de materias primas, agua y energía, como para la mejora de sus procesos de producción y la reducción de sus flujos de residuos [11]. Todo ello conduce de una manera razonable a la existencia de un interés por parte de las industrias en la reducción y/o revalorización de sus subproductos y residuos. Y una manera obvia de enfrentarse a esos flujos de residuos es su transformación en fuentes de energía [12], obteniendo el doble beneficio de su reducción o eliminación, así como la reducción de la necesidad de energía obtenida a través de fuentes externas.

Los residuos de la producción de bebidas alcohólicas pueden ser muy variados tanto en su naturaleza como en su forma y propiedades físicas. Sin embargo, a menudo tienen en común una serie de propiedades dado su origen a partir de materias primas naturales (casi siempre de tipo vegetal) lo que los hace normalmente biodegradables y, por tanto, susceptibles de ser objeto de tratamientos biológicos. Su ya mencionada diversidad crea la necesidad de una individualización en cuanto a investigación sobre su caracterización y opciones de tratamiento adaptadas para cada tipo. Entre todas las posibilidades existentes para el tratamiento de residuos de este tipo o similares, la digestión anaerobia con su producción de biometano ha sido objeto de estudio e investigación hace ya largo tiempo. En la actualidad existe literatura disponible sobre tratamiento anaerobio y valorización en general para los residuos y subproductos de

---

casi todo tipo de bebidas alcohólicas, desde los propios de la producción de cervezas y vinos [13-15] pasando por los del whisky y otros destilados de grano [16,17], hasta incluso los propios del tequila y otras bebidas cuya materia prima es el agave [18,19]. Y sin embargo existe un vacío en estudios asociados a los residuos de producción de las ginebras.

El proceso de fabricación de la ginebra destilada tal y como aparece definido en la legislación europea, comprende la mezcla de botánicos y aromatizantes junto con alcohol etílico de origen agrícola y agua [20] y la destilación de dicha mezcla. Los ingredientes botánicos utilizados pueden ser una mezcla de varios componentes en diferentes proporciones según la receta propia de cada productor (la cual es a menudo un secreto industrial de la compañía) aunque el uso de bayas de enebro (*Juniperus communis* L.) es obligatorio, dado que su sabor ha de ser predominante por definición [21]. Otros ingredientes de uso opcional pero que pueden ser encontrados con mayor o menor frecuencia son raíces de angelica (*Angelica archangelica* L.), corteza de canela (*Cinnamomum verum* P.), semillas de alcaravea (*Carum carvi* L.) y de cilantro (*Coriandrum sativum* L.), y raíz de lirio (los rizomas de *Iris germanica* L. y/o *Iris pallida* Lam.). El producto de la destilación se mezcla con agua para ajustar su contenido en etanol en volumen al deseado, que ha de ser un mínimo del 37,5 %.

En el proceso se puede identificar un mínimo de dos flujos de desechos. Uno de ellos es el de materias sólidas, consistente en los componentes botánicos y aromatizantes gastados; los cuales estarán saturados de humedad e impregnados con una cierta cantidad de alcoholes. A simple vista, aparece como una masa de diferentes componentes mezclados, cuya naturaleza individual puede ser identificada por medio de inspección detallada. El otro consistirá en residuos líquidos, consistente en las cabezas y colas de la destilación así como el residuo líquido de destilación, es decir, la parte escurrida y filtrada del contenido del alambique tras el proceso. A este flujo líquido se puede añadir las aguas de proceso y limpieza, incrementado su volumen.

A través del curso de su experiencia investigadora, los autores poseen experiencia con el residuo líquido de destilación de ginebras habiendo ejercido investigación con los desechos líquidos propios del proceso y asociados al producto [22]. Sin embargo, y con

---

el conocimiento adquirido sobre el funcionamiento y sistemas de trabajo y producción de una destilería de ginebras, se puede afirmar que no existe conocimiento disponible sobre el tratamiento del flujo de residuos sólidos de los botánicos gastados en dicha producción (DGSBs). Así pues, puede ser considerado necesaria la adición de nueva investigación para el posible tratamiento y valorización energética de estos residuos para alcanzar una total comprensión operativa de las maneras posibles de enfrentarse a los problemas de los residuos en la empresa individual.

La experiencia con el residuo líquido de destilación ha mostrado la posible necesidad de un cosustrato para el tratamiento de digestión anaerobia dado que el proceso biológico puede ser dificultado por la naturaleza y características del sustrato original. La elección del bagazo de cerveza (BSGs) como tal cosustrato resultó ser obvia por una serie de razones. La destilería de ginebras planeaba en el momento de la investigación una expansión de su negocio con la creación de sus propios alcoholes de grano a partir de maltas (y de este modo reducir su dependencia de fuentes externas de alcohol etílico de origen agrícola). Las características de los granos gastados de destilación (DSGs) son muy similares o incluso idénticas a las del bagazo de cerveza. Y de este último producto los autores tenían un suministro adecuado.

Dado que los autores ya habían probado previamente la factibilidad del tratamiento por digestión anaerobia para el residuo líquido de destilación de ginebras, se decidió asimismo ensayar la posible digestión anaerobia de ambos sustratos sólidos, tanto como monosustratos como en codigestión, en sistemas de digestión anaerobia para sólidos en digestores tipo caja. Dado que en otras líneas de investigación se ha mostrado la influencia positiva del uso de un material conductor en el potencial de producción de biometano para algunos sustratos de la producción de bebidas alcohólicas [23], se decidió incorporar el uso de carbón activado granular en algunos experimentos.

## **2. Materiales y métodos**

### *2.1. Sustratos*

El residuo sólido de producción de ginebra destilada tipo dry gin fue obtenido de la destilería de Destilería Siderit S. L. en Puente Arce (Cantabria, España). De entre todos

los diferentes botánicos y aromatizantes algunos se podían distinguir a simple vista, como es el caso de las bayas de enebro, canela en rama o corteza de cítricos. En otros casos no eran fácilmente diferenciables en la masa total del residuo. La empresa no está dispuesta a proporcionar la receta completa de los aromatizantes ni su origen considerándose un secreto industrial; no obstante se manifiesta que, en el caso de existir la posibilidad, la adquisición de dichos productos da preferencia a fuentes y proveedores teniendo en cuenta criterios de proximidad geográfica.

El bagazo de cerveza fue recogido en las instalaciones de Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (que opera bajo la marca “Dougall’s”), situadas en el municipio de Liérganes (Cantabria, España). Se trataba del subproducto de una malta de cebada Maris Otter (el tipo de malta normalmente utilizado para la fabricación de cervezas tipo “pale ale estilo británico”; aunque sin detallar el proveedor, las características de este tipo de maltas están bien detalladas y establecidas resultando un producto con unos atributos conocidos y predecibles tanto para su uso como para las cualidades de las cervezas fabricadas a partir del mismo), con granos enteros o bien someramente partidos.

Las características de ambos sustratos se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.**

<b>Residuos y Subproductos</b>	<b>ST (%)</b>	<b>SV (%)</b>	<b>NTK (g/kg ST)</b>	<b>P (g/kg ST)</b>
Botánicos gastados	35,6	34,3	1,56	0,17
Bagazos de cerveza	25,2	24,2	3,59	0,56

**Tabla 1.** Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

## 2.2. *Inóculo y material conductivo*

El inóculo utilizado en la experimentación era, originariamente, el efluente anaerobio de un digestor a escala de laboratorio tratando en codigestión purines de ganado vacuno de producción lechera y residuos de alimentos (inóculo de purines – MI). Posteriormente dicho inóculo fue utilizado en el proceso de experimentación para los

ensayos en digestores anaerobios tipo caja utilizando residuos de alimentos descritos en Rico et al. (2020) [24]. De este modo se dio por asumido que el inóculo estaba bien adaptado a las condiciones experimentales en el laboratorio y a sustratos con un alto grado de heterogeneidad, como es el caso que nos ocupa en este estudio. El mismo tipo de inóculo fue utilizado tanto en los ensayos BMP como en los realizados en reactores tipo caja. Las características del mismo se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.**

	<b>Inóculo</b>
ST (%)	2,23
SV (%)	1,16
pH	7,9
Alcalinidad (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12,1
NAT (g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N L <sup>-1</sup> )	2,7

**Tabla 2.** Características del inóculo utilizado en el estudio (ST y SV expresados como un porcentaje de la masa total are expressed as a percentage of the total mass).

Como ya se comentó en la introducción, el uso de un material conductor adicionalmente a los inóculos se ha mostrado como un factor significativo, maximizando el rendimiento en los procesos biometanogénicos de producción en algunos casos de determinados sustratos como se muestra en Valero et al. (2019) [23]. Así pues se utilizó carbón activado granular (GAC, 20 × 40) como material conductor en algunos experimentos.

### 2.3. *Montaje experimental*

La parte de la investigación enfocada a la posible factibilidad del tratamiento de residuos así como su valorización energética a través de procesos de digestión anaerobia sigue la metodología de procurar la obtención de la mayor producción de biometano posible para los sustratos sometidos a investigación en condiciones óptimas y durante todo el tiempo que resultase necesario para el agotamiento de los

---

nutrientes en el sustrato por medio de tests BMP. La producción de biogás y biometano en condiciones similares a las existentes en digestores en funcionamiento a escala real se obtiene por medio de experimentación con digestores tipo caja a escala de laboratorio. A partir de los valores obtenidos de este modo y por comparación con aquellos valores máximos obtenidos por medio de los tests BMP se evalúa la adecuación de los sustratos para el proceso de digestión anaerobia. Una producción de biogás igual o superior al 75 % de la obtenida en los tests BMP puede ser considerada como muy buena.

### 2.3.1. Experimentos BMP

Todos los experimentos en batch fueron llevados a cabo por triplicado en botellas graduadas de laboratorio de 250 mL de vidrio templado y cerradas herméticamente con cierres septum de goma. Las botellas se rellenaron con sustrato con un contenido de 0,5 g SV y una cantidad de inóculo tal que la proporción basada en sólidos volátiles entre inóculo y sustrato fuese de 2. Asimismo se ensayaron blancos. Tras llenar las botellas, éstas se irrigaron con nitrógeno para eliminar el oxígeno en el espacio vacío previamente a ser cerradas herméticamente y, posteriormente, ser puestas en incubadora a 38 °C. Todos los reactores fueron removidos por agitación a mano una vez al día. La prueba fue suspendida para cada sustrato cuando la producción de metano fue insignificante en todas las muestras. Los resultados se expresan como las medias en los experimentos sustrayendo la producción de metano en los blancos. Una vez finalizados los experimentos, los reactores fueron abiertos para medir el pH, potencial redox y ácidos grasos volátiles en los efluentes.

### 2.3.2. Digestores tipo caja

Se utilizaron dos equipos completos de digestores anaerobios para sólidos de tipo caja a escala de laboratorio. Dichos digestores están fabricados en acero inoxidable 304 y consisten en dos compartimentos estancos, uno de los cuales tiene como función contener el sustrato sólido (tanque caja) mientras que el otro contiene el inóculo líquido (tanque de percolados). Ambos tanques están provistos de unas mantas térmicas controladas termostáticamente, las cuales cubren las paredes externas y el suelo en el caso del tanque caja, mientras que en el tanque de percolados sólo cubren

---

las paredes externas. La función de dichas mantas es la de ejercer de elemento calefactor que proporcione una temperatura de operación estable en el rango óptimo para el tipo de proceso biometanogénico (en este caso y dado que se decidió que los experimentos fuesen realizados en el rango mesofílico de temperaturas, de 36 – 38 °C).

En tanque caja funciona como un digester para sustratos sólidos. Sus medidas son de 25 cm de anchura, 50 cm de longitud y 25 cm de altura, con un volumen total de 31,2 L (21,0 L de volumen útil). Su fondo tiene una pendiente del 1,5 % para facilitar el drenaje del percolado por gravedad. El compartimento está provisto con una barrera física para contener el sustrato sólido. Dicha barrera física (placa de acero inoxidable que actúa como una puerta de guillotina) está provista de varias aperturas en su parte inferior (estilo peine) para permitir el flujo del percolado, el cual se recoge en una abertura en el fondo del reactor a cota mínima, que es la abertura de la línea de percolado.

El tanque de percolados tiene como medidas 25 cm de ancho, 25 cm de longitud y una altura de 23,5 cm. Su fondo es cónico y tiene un volumen total de 16 L (con un volumen útil de 12 L). Funciona como un tanque de almacenamiento de inóculo y percolado, así como digester de líquidos para los nutrientes y compuestos químicos arrastrados del sustrato por percolación en las operaciones de recirculación.

Ambos tanques, el tanque caja y el de percolados, fueron construidos con el citado tamaño de manera que si se diese el caso de una necesidad de adoptar una mayor o menor proporción de inóculo líquido / sustrato, ambos tanques pudiesen ser llenados con una cantidad variable de ambos materiales. Ambos compartimentos están dotados con sensores de temperatura (termómetros bimetálicos de 15 cm de longitud de sonda, escala de lectura de temperaturas de 0 a 80 °C).

Cada par de tanques en cada equipo se conectan por medio de dos líneas distintas: una línea de percolados a través de la cual el líquido en exceso del tanque caja puede percolar por gravedad hasta el tanque de percolados y que puede ser cerrada por medio de una válvula, lo que permite que el tanque caja y el sustrato pueda ser inundado al impedirse la evacuación del líquido en el tanque; y una línea de

---

recirculación y distribución, a través de la cual el inóculo líquido almacenado en el tanque de percolados puede ser bombeado (por medio de una bomba peristáltica controlada por medio de temporizadores y que fue fijada para bombear un caudal instantáneo de  $2 \text{ L min}^{-1}$ ) y distribuido a voluntad sobre el sustrato en el tanque caja por medio de un sistema rociador (consistente en tres tubos perforados en paralelo). Ambas líneas fueron diseñadas en su montaje de un modo que permitía el paso únicamente de líquidos entre uno y otro compartimento, haciendo imposible al tiempo la transmisión e intercambio del biogás producido en cada uno de los tanques. Ambos compartimentos fueron provistos con aperturas independientes para salida de gases, a través de las cuales el biogás generado en cada cámara pudiese ser recolectado en bolsas para gases con el objeto de poder evaluar la diferente producción y composición del biogás generado en cada tanque – reactor.

Se puede encontrar una explicación detallada y un boceto del sistema en Rico et al. (2020) [24].

#### 2.4. *Técnicas analíticas*

Las producciones de biogás y metano fueron medidas usando el método manométrico como se describe en Valero et al. (2016) [25]. La presión en el espacio vacío en las botellas a través del cierre septum por medio de una jeringa conectada a un medidor digital de presión con célula medidora de silicio (IFM, Alemania – tipo PN78, rango de medición hasta 2000 mbar). La producción de biogás en cada equipo completo de digestores tipo caja fue medida conectando cada bolsa de gas recogido en cada compartimento a un dispositivo de medida de volúmenes de gas por desplazamiento de líquidos. Las muestras de biogás tanto de los tests BMP como de los diferentes tipos obtenidos en los digestores tipo caja fueron analizadas en una columna Poropak T de 2 m en un cromatógrafo de gases (GC) HP 6890 (Agilent Technologies, Inc. 2850 Centerville Road Wilmington, DE 19808-1610 USA) usando helio como gas portador y un TCD (detector de conductividad térmica). Los volúmenes de metano están expresados a temperatura de  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atm de presión en condiciones secas. Los AGV's (ácidos grasos volátiles) fueron determinados por medio de un cromatógrafo HP 6890 GC dotado con una columna de vidrio de 2 m 1/8 – in, fase líquida 10 % AT 1000,

---

empaquetada con soporte sólido Chromosorb W-AW 80/100 de malla. Se utilizó nitrógeno como gas portador a una tasa de flujo de 14 mL/min y se instaló un FID (detector de ionización de llama). El poder calorífico superior (HCV) de ambos sustratos fue evaluado utilizando un calorímetro Parr modelo 1341EE (Parr Instrument Company 211 Fifty-Third Street Moline, IL 61265-1770 USA) dotado con una bomba de oxígeno 1108 y una unidad de ignición 2901, ambas del mismo fabricante. Sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total amoniacal (NAT) y alcalinidad al bicarbonato fueron analizados de acuerdo a los Métodos Estándar (APHA, 1998).

### 2.5. *Análisis estadístico de datos*

La significancia estadística fue analizada por medio de análisis ANOVA complementado con la comparación de valores medios por medio de tests de Tukey HSD. Se analizó diferencia estadística significativa para datos asociados a la relación entre producción de metano y composición del sustrato analizado (proporción en peso de cada cosustrato en la muestra) y fue determinada con un valor umbral de p de menos del 5 %.

## 3. Resultados y discusión

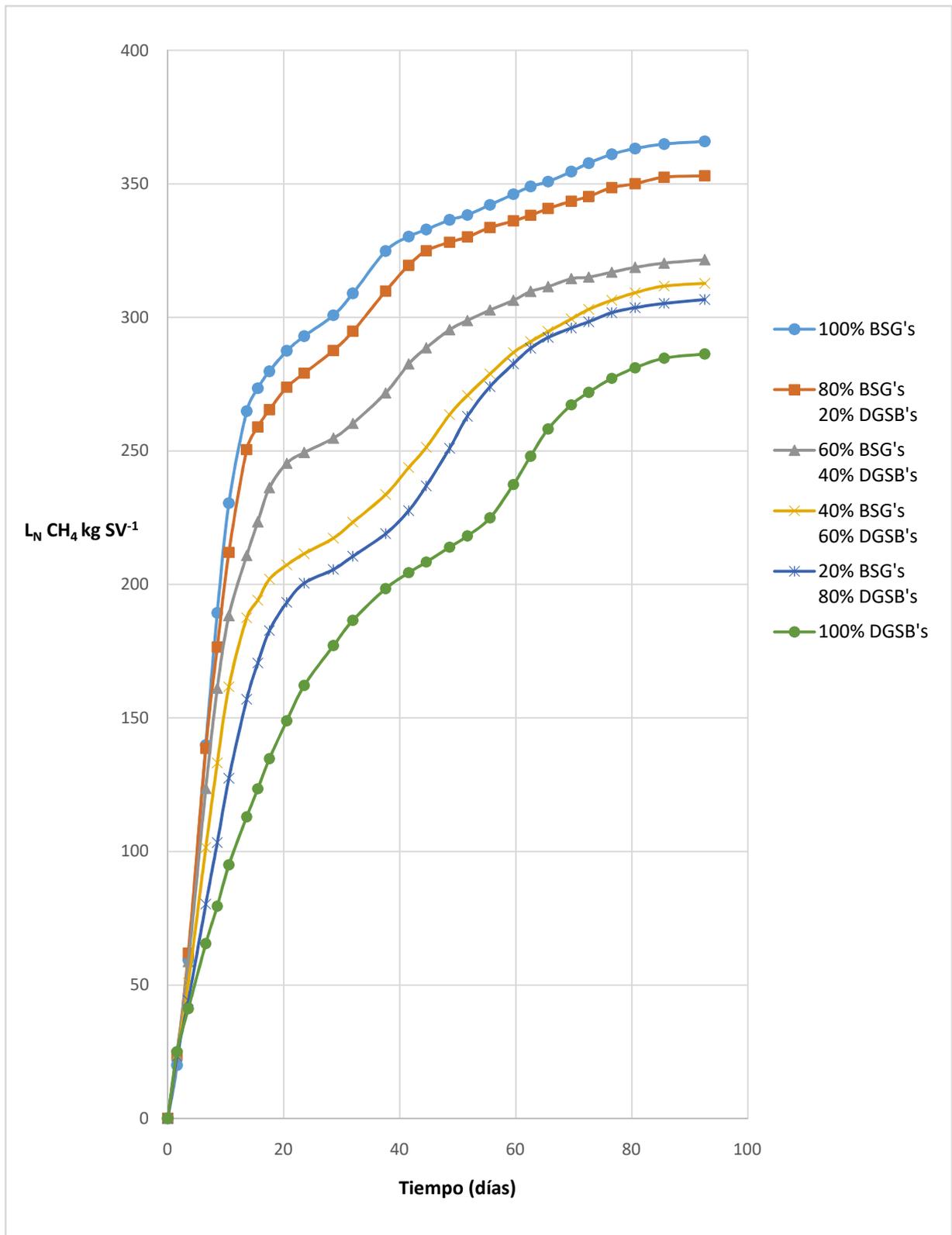
### 3.1. *Tests BMP*

Una serie de tests de potencial biometanogénico (BMP) fue realizada, siguiendo los parámetros y procedimientos propuestos en Holliger et al (2016) [26]. Manteniendo en todos los casos una proporción entre inóculo y sustrato de 2 basado en sólidos volátiles, los sustratos fueron sometidos a prueba, tanto ellos solos como monosustratos como una serie de mezclas de los mismos variando sus proporciones relativas.

Dada la naturaleza heterogénea de los DGSBs, una muestra significativa de la materia (1000 g, asegurando por inspección visual que todos los diferentes componentes estaban presentes en la muestra y en la misma proporción aparente que la que se podía observar en el grueso del sustrato obtenido) fue triturada y mezclada hasta que sus partículas aparecieran a simple vista como pequeñas y la mezcla tuviera un aspecto

uniforme. Los BSGs fueron asimismo triturados someramente. El triturado de los sustratos fue realizado teniendo en cuenta la necesidad de no sobrecalentar las muestras, con la consiguiente pérdida de compuestos volátiles así como del contenido en alcoholes y agua en los sustratos originales.

Las diferentes mezclas de sustratos usados en esta serie de tests fueron realizadas teniendo en cuenta que ambos sustratos (principalmente los DGSBs) tienen una composición química compleja, de modo que pueden ser esperables interacciones y reacciones a lo largo de los procesos biológicos, no sólo por la composición original de los sustratos sino también por la diferente naturaleza de los subproductos creados a través del proceso en la descomposición de los originales. Así pues, la serie de experimentos fue planeada a partir de muestras con una composición del 100 % DGSBs (que se denominó M1) hasta una composición del 100 % BSGs (denominada M6), con saltos intermedios en los cuales la composición de la mezcla de componentes en las muestras iba variando en saltos del 20 % en su proporción (según el peso original). De este modo, los experimentos realizados con una mezcla del 80 % DGSBs y 20 % BSGs (en peso) fueron denominadas muestras M2, los realizados con un 60 % DGSBs y un 40 % BSGs fueron las M3, y así respectivamente. Los resultados de las diferentes series de tests BMP pueden verse en la Figura 1.



**Figura 1.** Producción específica total de metano en  $L_N CH_4$  kg  $SV^{-1}$  extraídos de los tests BMP (desviación típica para cada muestra: M1 (100 % DGSBs), 12; M2 (80 % DGSBs, 20 % BSGs), 15; M3 (60 % DGSBs, 40 % BSGs), 19; M4 (40 % DGSBs, 60 % BSGs), 23; M5 (20 % DGSBs, 80 % BSGs), 15; M6 (100 % BSGs), 22).

---

Dos cuestiones resultan muy evidentes sobre la evolución de la producción acumulada de biogás con el tiempo. En primer lugar, el tiempo necesario para el total agotamiento del proceso biológico es muy alto. Puede ello ser el resultado del uso de sustratos de una naturaleza compleja, con un alto contenido en celulosa y lignina así como otras sustancias, y con una degradación anaerobia compleja a lo largo de la cual se crean una serie de compuestos intermedios (los cuales pueden crear dificultades en el proceso). Existe una correlación ( $p < 0,05$ ) entre la velocidad del proceso y la producción total de biogás con el contenido de DGSBs en el sustrato. En efecto, cuanto más alta es la proporción de DGSBs en la muestra, menor es la pendiente de la curva de la producción en las primeras etapas del proceso (en las dos primeras semanas) y menor es la producción final de biogás (cabe recordar que el contenido total de SV era el mismo en todas las muestras independientemente de las proporciones de ambos cosustratos en las mismas). Era esperable un alto grado de variabilidad en muestras con un alto contenido en DGSBs debido a la naturaleza heterogénea del sustrato y el pequeño tamaño de la muestra, lo que implica diferencias en la presencia y proporción de los componentes individuales en cada muestra.

En segundo lugar, el otro factor observable a simple vista está relacionado con la forma de las curvas a través de su evolución temporal. Se puede observar que hay una primera fase en la cual el biogás se crea normalmente, con una producción diaria que progresivamente con el tiempo se va reduciendo a medida que las sustancias disponibles para la digestión anaerobia se van agotando a lo largo del proceso. Sin embargo, en todos los casos se observa que tras la aparición de un decaimiento en el proceso, aparece un segundo incremento relativo en la producción de biogás, reflejado como un punto de inflexión. Dicho segundo incremento relativo en la producción aparece siempre, independientemente de la composición de la muestra y de las proporciones en la mezcla de DGSBs y BSGs. Y sin embargo, se puede observar que cuanto más alto el contenido de DGSBs en la muestra, dicho punto de inflexión aparece más tarde en el proceso temporal del experimento. También merece la pena destacar que este fenómeno es más acusado y notorio cuanto mayor es el contenido de DGSBs en la muestra, al menos aparentemente. A partir del citado punto de inflexión, la producción de biogás sigue un camino similar al mostrado en el estado

---

previo, con la forma de la curva con una pendiente decreciente con el tiempo y el agotamiento de las sustancias disponibles para la alimentación de la biomasa metanogénica.

Varias hipótesis pueden ser planteadas para explicar este comportamiento. Una de ellas puede ser la ya mencionada de la producción a lo largo del proceso de subproductos intermedios, cuya acumulación puede causar la ralentización del mismo. Finalmente, puede producirse el desarrollo de una biomasa especializada adaptada a la presencia y descomponedora de dichos subproductos en masa y cantidad suficiente. Es conocido para los BSGs que puede aparecer inhibición por la creación de p-cresol y otros compuestos fenólicos a lo largo del proceso [27]. Dada la complejidad de la naturaleza de los DGSBs, un comportamiento similar puede ser esperable. Otra hipótesis puede ser que, dada la naturaleza y composición de los sustratos, la fase de hidrólisis en el proceso de digestión anaerobia puede ser más prolongada para sustratos con alto contenido en lignina y otras sustancias complejas como es el caso de los DGSBs; sin embargo, una vez que se ha completado finalmente el mecanismo, ello se refleja en un incremento rápido en la cantidad de sustancias alimenticias disponibles para la producción de biogás. Finalmente, no se puede descartar que el inóculo, no obstante su supuesta buena adaptación y capacidad para lidiar con casi cualquier sustrato, aunque comience el proceso con una buena eficiencia para tratar las sustancias de más fácil digestión, pueda requerir en cierto punto del proceso de un tiempo y de un reajuste específico de la biomasa para enfrentarse a sustancias más complejas presentes en el sustrato (sobre todo en el caso de los DGSBs). Una vez producida una adaptación adecuada y los necesarios ajustes en la comunidad microbiana de la biomasa, aparecería ese incremento en la producción de biogás debido al incremento en la capacidad para usar el sustrato por parte de la reajustada comunidad de la biomasa.

Al final, resulta evidente que está más allá de las posibilidades de los investigadores y del alcance de esta investigación la determinación de cuál es la hipótesis (o combinación de las mismas) más ajustada a la realidad para explicar los resultados obtenidos. Desde un punto de vista práctico, los resultados de los tests BMP dan pistas de lo que puede ser esperable, es decir, que el proceso biológico aplicable a la

---

experimentación a escala de laboratorio y con sistemas de digestión estándar puede ser difícil y llevar mucho más tiempo del considerado deseable.

Los valores de producción específica de metano obtenidos de  $3659 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$  para BSGs y de  $2863 \text{ L}_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$  para DGSBs son consistentes con los obtenidos en Montes y Rico (2020) [28].

### 3.2. *Ensayos en digestores tipo caja*

Se realizaron dos pares de experimentos en paralelo. En la primera tanda de experimentos, que denominaremos E1 y E2, se utilizaron únicamente DGSBs como monosustrato. En el experimento E1 el compartimento caja para sustrato sólido se rellenó con 9,97 kg de sustrato a la vez que se pusieron 10 L de inóculo en el tanque de percolados. Las cantidades de sustrato e inóculo usadas en el experimento E2 fueron de 10,06 kg y de 10 L respectivamente. En este segundo experimento se añadió GAC (20 × 40) al tanque de percolados con el propósito de evaluar la posible influencia en el proceso de la presencia de un material conductor. Para evitar la posible interferencia de dicho producto con el sistema de bombeo y el taponamiento de tuberías y sistemas de distribución en la línea de recirculación, el carbón activado fue colocado en un contenedor-jaula sumergido en el inóculo, de modo que se posibilitaba que inóculo y percolados pasasen a su través y entrasen en contacto con el material conductor allí contenido.

El primer día de experimentación, los sustratos fueron inoculados por el rociamiento de 3 L de inóculo (en una única vez) en cada digestor y dejados descansar, permitiendo que se alcanzasen las condiciones mesofílicas. En los dos días siguientes se repitió la operación de rociamiento de 3 L en una única vez y descanso. El tercer día la recirculación se aumentó a un total de 4,5 L (en tres tandas de 1,5 L cada una repartidas equitativamente a lo largo del día). En el cuarto día se observó que la producción de biogás, que hasta entonces había estado incrementando gradualmente tanto en el digestor de sólidos como en el tanque de percolados, había caído drásticamente. Se detectó que la DQO por ácidos grasos volátiles (DQO AGV's) en el tanque de percolados había experimentado un incremento repentino (alcanzando 13,1

---

y 12,77 g/L respectivamente en E1 y E2), de modo que se decidió suspender la recirculación de inóculo.

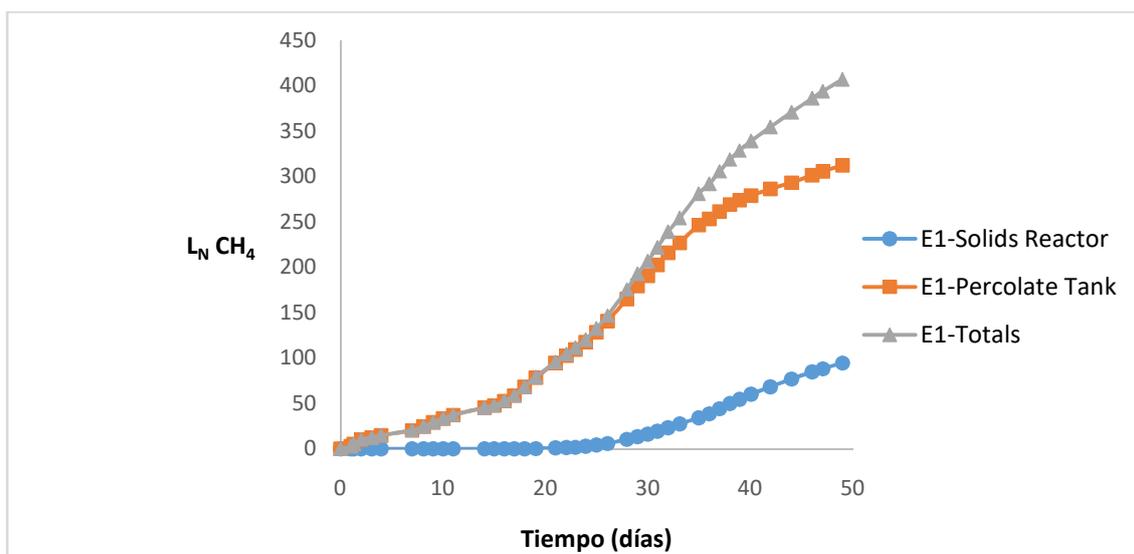
Durante los siguientes días de experimentación los esfuerzos se enfocaron en la recuperación de ambos inóculos del fallo por sobreacidificación. Todas las acciones tomadas (adición de un total del 15 % de inóculo fresco y de bicarbonato de calcio en varias ocasiones) resultaron inútiles. La DQO AGV's siguió incrementándose alcanzando 40,98 y 34,11 g/L respectivamente en cada experimento. La producción de biogás en los tanques de percolado desapareció y fue sólo residual en los digestores caja de sólidos, siendo observada (aunque no medida) la presencia de H<sub>2</sub> en el gas generado en estos últimos. Finalmente y tras quince días desde el comienzo de la experimentación se decidió su suspensión y la reevaluación de decisiones y del curso de las acciones.

En los días subsiguientes, dos nuevas tandas de inóculo fresco fueron aclimatadas a las condiciones de experimentación por el añadido progresivo de un total de 2 L de inóculo inactivado procedente del experimento E1 de la tanda anterior y con una DQO AGV's de alrededor de 41 g/L a un total de 9 L de inóculo fresco en cada una de ellas. La producción de biogás en estas nuevas tandas de un total de 11 L de inóculo cada una se observó aparecer, y tras 21 días de adaptación resultó aparentemente satisfactoria, de modo que estas nuevas tandas de inóculo fueron utilizadas en una nueva continuación para la finalización de los experimentos con el sustrato sólido parcialmente digerido.

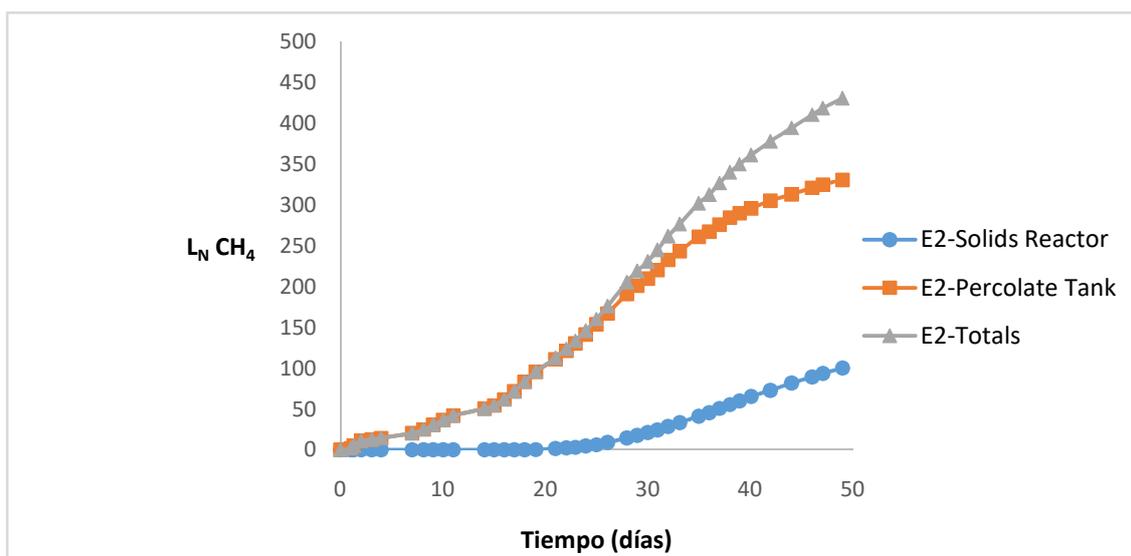
Los digestores caja fueron de nuevo inoculados con un rociado de 3 L de los nuevos inóculos y dejados descansar hasta alcanzar el rango mesofílico de temperaturas durante el resto del día. Tras ello, se realizó una única recirculación de 1 L. La producción de biogás comenzó, pero al día siguiente se redujo altamente, de modo que se suspendió la recirculación durante 10 días mientras la producción de biogás y la DQO AGV's se controlaba. Tras ello y con la DQO AGV's ya muy reducida en los tanques de percolado comenzaron de nuevo las recirculaciones, comenzando con 0,5 L en dos tandas (de 0,25 L cada una). Tras una semana y a medida que el proceso se estabilizaba, el volumen de recirculación del percolado fue incrementándose

progresivamente, primero añadiendo una nueva recirculación de 0,25 L (con un total de 0,75 L) lo cual provocó que los digestores caja (que hasta ese punto no habían mostrado actividad metanogénica) comenzaran a mostrar actividad y producción de biogás. En los siguientes días se continuó incrementando la recirculación de percolado dado que la DQO AGV's se siguió manteniendo bajo control con una cantidad por debajo de los 7 g/L. De modo que tras 12 días, el volumen de recirculación era de 12 L repartidos en cuatro tandas a lo largo del día. Tras esta nueva fase y dado que el montaje del reactor permitía el cierre de la línea de retorno y con ello la acumulación de percolado en el reactor de sólidos (actuando como un sistema de reactor percolador), la recirculación fue sustituida por "inundaciones diarias" del sustrato. El tiempo de inundación fue también incrementándose a lo largo del tiempo, comenzando por 20 minutos al día, hasta llegar a las 2 horas al final de la experimentación y con el sustrato mostrando agotamiento.

Los experimentos se dieron por finalizados tras 49 días de este recomienzo. Los evidentes signos de agotamiento del sustrato resultaban en que, aunque seguía existiendo una mínima producción de biogás, dicha producción diaria se reducía independientemente del grado de agresividad adoptado en el sistema de reinoculación. La producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en ambos experimentos se puede ver en la Figura 2.



(a)



(b)

**Figura 2.** Producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en  $L_N CH_4$  en los experimentos E1 (monosustrato DGSBs, subfigura (a)) y E2 (monosustrato DGSBs con uso de GAC en el tanque de percolados, subfigura (b)) en la segunda fase del experimento.

Las producciones específicas finales de metano en E1 y E2 fueron de 119,14 y 125,50  $L_N CH_4$   $kg SV^{-1}$  respectivamente. Todo ello asciende al 41,6 % y al 43,8 % de los resultados obtenidos en los tests BMP. Es necesario comentar que, dada la marcha de los experimentos, una buena parte de las sustancias de alimentación del proceso biometanogénico en el sustrato posiblemente se perdieron con el percolado inutilizado en las tandas de la primera parte del experimento o bien pudieron ser disipadas o descompuestas aeróbicamente durante el tiempo en el cual se llevó a cabo la adaptación de la segunda tanda de inóculos. Ambos experimentos realizados en paralelo mostraron un comportamiento muy similar lo cual permitió la realización de las mismas acciones en ambos a lo largo del proceso de experimentación. Aunque el experimento que incorporaba el material conductor tuvo unos resultados ligeramente mejores en términos de reducción de la DQO AGV's en las etapas iniciales y en la producción final de biogás, las diferencias de rendimiento en ambos experimentos fueron prácticamente inapreciables.

Se realizaron dos nuevos experimentos. En esta nueva tanda se decidió ser cautelosos dados los problemas encontrados en la tanda anterior. Así pues, los reactores de sólidos se llenaron con únicamente 8 kg de sustrato cada uno con el objeto de mantener una proporción sustrato/inóculo menor. Los sustratos que se ensayaron

---

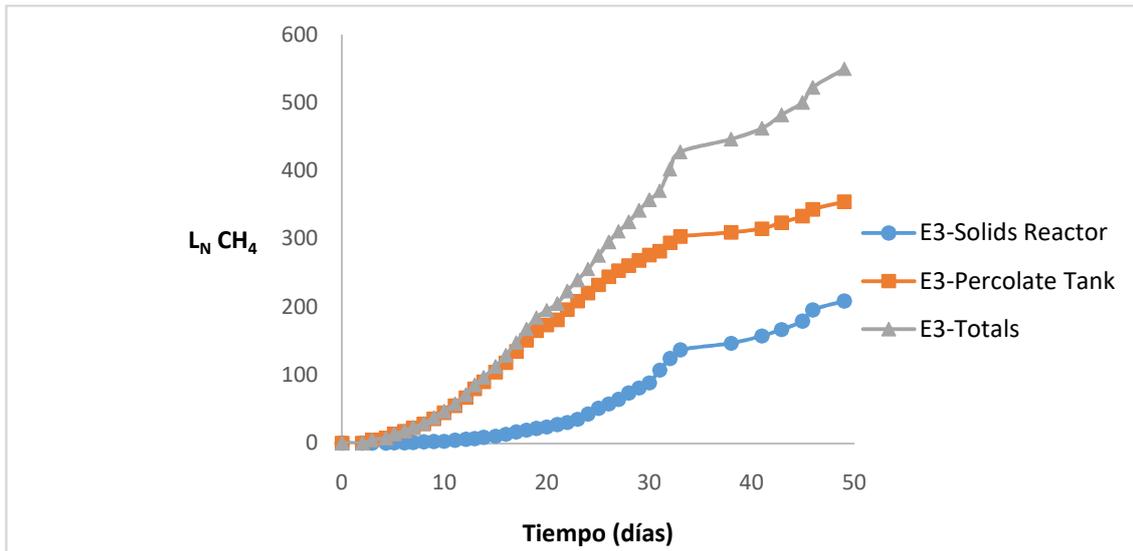
fueron BSGs como monosustrato en el experimento E3 y una mezcla compuesta por 6,4 kg de BSGs y 1,6 kg de DGSBs (es decir, un 80 % BSGs y 20 % DGSBs en peso) en el experimento E4. Los tanques de percolado se llenaron con 10 L cada uno del percolado utilizado en los experimentos previos y que se suponía ya perfectamente adaptado a los sustratos tras las experimentaciones precedentes.

Tras comenzar la experimentación de la forma habitual, con una primera inoculación realizada por irrigación del sustrato con 3 L de inóculo del tanque de percolados y dejar descansar el experimento para alcanzar las condiciones mesofílicas durante el primer día, la tasa de recirculación adoptada fue de un total de 0,75 L distribuidos en tres rociados de 0,25 L cada uno a lo largo del día. A partir de ahí, la recirculación fue ajustada de acuerdo a la producción de biogás y la evolución de la DQO AGV's en el percolado, la cual fue sistemática y cuidadosamente controlada a lo largo de los experimentos. De hecho, tras el séptimo día de experimentación y mientras que la recirculación en E3 fue aumentada a un total de 1 L distribuido en cuatro irrigaciones, en E4 hubo de ser suspendida temporalmente durante 2 días para, posteriormente, ser reducida a un único rociado de 0,25 L al día dado que la DQO AGV's mostró una tendencia creciente fija hasta llegar a niveles de alrededor de 16 g/L, los cuales se juzgaron como peligrosos. En el día decimotercero de experimentación, en el cual las condiciones se habían estabilizado aparentemente en E4 por lo que la recirculación se incrementó a 0,5 L distribuidos en dos irrigaciones, el incremento repentino de la DQO AGV's (que alcanzó los 17,64 g/L) forzó de nuevo a detener temporalmente la recirculación en el experimento para dejarlo descansar de nuevo durante dos días y posteriormente comenzar de nuevo con una única recirculación de 0,25 L al día. Durante todo ese tiempo, las condiciones en E3 habían permitido el incremento gradual de la tasa de recirculación hasta los 2,4 L diarios distribuidos en 6 turnos de rociado.

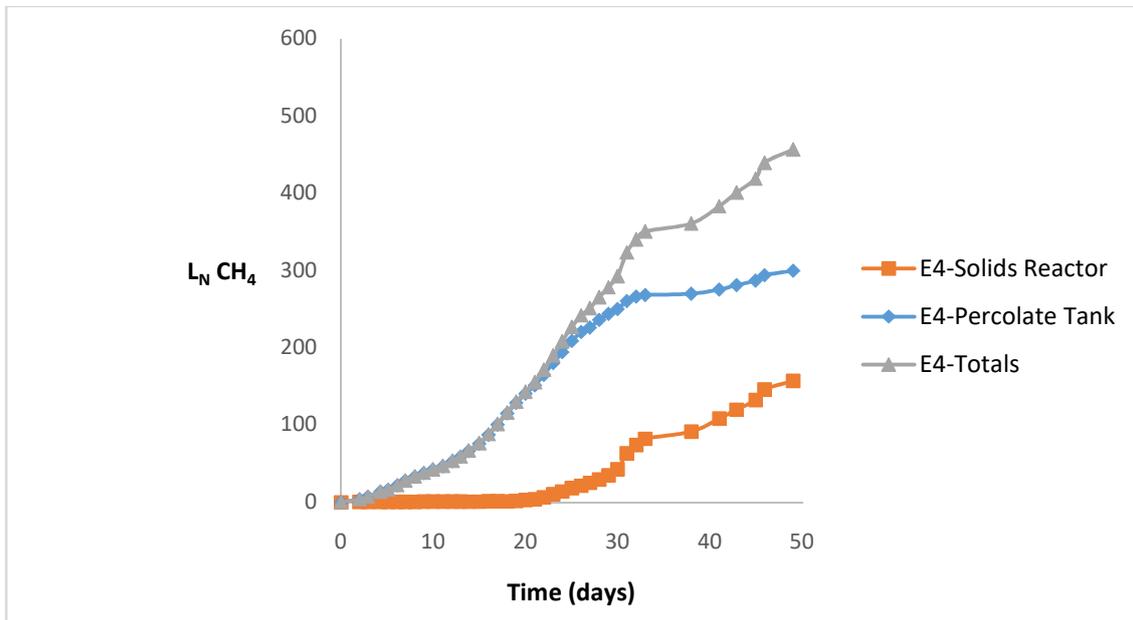
Tras las primeras dos semanas, las condiciones en el experimento E4 resultaron estabilizadas de forma permanente y definitiva, lo cual permitió un incremento gradual de la tasa de recirculación que se ejecutó de manera similar a la que había sido adoptada en el experimento E3 pero con un retraso de 14 días. De este modo, al principio de la cuarta semana, mientras que en E3 se estaban empezando a utilizar

ciclos de inundación para su inoculación, la tasa de recirculación en E3 era de 9 L distribuidos en 6 irrigaciones al día.

Los experimentos fueron dados por finalizados tras 49 días. La producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en ambos experimentos se muestra en la Figura 3.



(a)



(b)

**Figura 3.** Producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en  $L_N CH_4$  en los experimentos E3 (monosustrato BSGs, subfigura (a)) y E4 (mezcla del 80 % de BSGs y del 20 % de DGSBs en peso, subfigura (b)).

---

Las producciones específicas finales de metano en E3 y E4 fueron de 295,06 y de 217,57 L<sub>N</sub> CH<sub>4</sub> kg SV<sup>-1</sup> respectivamente, lo cual equivale a un 80,6 % y a un 61,6 % de los resultados obtenidos en los tests BMP. El resultado se puede considerar bastante satisfactorio bajo el punto de vista de la traducción de los resultados del potencial biometanogénico a condiciones de trabajo en E3, aunque no tanto en E4. Como comentario, mientras que la producción de biogás en el tanque de percolados fue la principal fuente de metano en todos los experimentos, únicamente en el experimento E3 (en el que se usó bagazo de cervezas, BSGs, como monosustrato) existió una producción continua de biogás en el reactor de sólidos desde el principio de la experimentación. En todos los casos la producción de biogás en el reactor de sólidos sufrió un incremento cuando el sistema de inoculación fue cambiado de irrigación a inundación del sustrato.

Una vez terminados los experimentos y cuando el digestato sólido pudo ser observado, resultó notable que, mientras que los BSGs aparecían claramente descompuestos habiendo experimentado su volumen una reducción muy notable, en los casos en los que se habían utilizado DGSBs algunos elementos individuales aparecían aparentemente inalterados. Ese era el caso, por ejemplo, de las bayas de enebro.

### 3.3. Poder Calorífico

Complementariamente a los experimentos y ensayos previamente descritos, se estimó útil evaluar el poder calorífico de los sustratos para complementar los estudios sobre su valor potencial como fuentes de energía. Así pues, ambos sustratos fueron testados para la obtención de su poder calorífico superior (PCS) utilizando una bomba calorimétrica Parr.

Los resultados obtenidos fueron de un PCS de 19,95 MJ/kg para el caso de los DGSBs, y de 18,51 MJ/kg para los BSGs respectivamente. Estos son valores típicos de materiales con una alta proporción en su composición de lignina y celulosa, como se analizará en la sección de discusión.

### 3.4. Discusión

---

Varias conclusiones pueden ser extraídas a partir del proceso de experimentación. En primer lugar, la importancia de tener un inóculo fuerte y bien adaptado a las circunstancias y sustratos de la experimentación nunca puede ser infraestimada.

El bagazo de cerveza BSGs ha resultado una buena materia prima para los procesos de digestión anaerobia. Mientras que el modo habitual de deshacerse tanto de bagazos de cerveza como de granos gastados de destilación consiste en usarlos como alimentación para ganados [29,30] (con las limitaciones para los DSGs de una posible toxicidad por cobre, sobre todo para ganado ovino y caprino) o incluso para consumo humano [31], en tiempos recientes ha aparecido un creciente interés para su uso en producción de biogás [32,33], con una buena producción final de biometano y con un digestato como subproducto con una buena reducción volumétrica y que puede todavía ser útil como fertilizante o como enmienda orgánica para suelos [34]. Este hecho ha llevado a la aparición de varios estudios y trabajos enfocados en su utilización. Los resultados obtenidos en el presente proceso experimental sobre su uso como sustrato pueden ser calificados como bastante buenos. Si acaso, la única objeción que se puede poner sobre ellos y su uso es la importante cantidad de tiempo necesaria para obtener unos buenos resultados con una buena cantidad final de producción de biogás. En ese sentido se debe comentar que, tras los primeros episodios en la experimentación con el otro sustrato culminados en fallo, la experimentación posterior fue llevada por el lado de la precaución quizá de una manera excesiva. Los valores de la DQO AGV's acumulada en el tanque de percolados nunca alcanzaron niveles tales que, tras la experiencia, pudieran ser considerados como peligrosos para el desarrollo del proceso. De este modo, el proceso general podría ser acelerado usando una tasa de recirculación más intensiva en términos de volumen y frecuencia (aunque siempre teniendo en cuenta que dicha incrementación debería ser llevada a cabo de una manera progresiva). Serían necesarios estudios posteriores para llevar a cabo el ajuste y optimización de las acciones operacionales con objeto de aumentar la velocidad de proceso al tiempo que manteniendo dicho proceso en el lado de la seguridad para evitar su posible fallo.

Por otro lado, los DGSBs han resultado ser un sustrato problemático. Esta característica puede ser producto de la propia naturaleza del sustrato por sí misma.

---

Como ya fue comentado en la introducción, las bayas de enebro son un ingrediente obligado para la ginebra destilada por definición y de acuerdo con las regulaciones UE para las bebidas alcohólicas [21]. Los aceites esenciales de las gálbulas (bayas) de enebro tienen una composición compleja, con un alto número de compuestos químicos [35] y han mostrado propiedades antimicrobianas y antifúngicas [35,36]. Mientras que se puede objetar que otros productores de ginebras destiladas podrían usar diferentes recetas y mezclas de botánicos afectando de esta manera la repetibilidad de experimentos similares, la obligatoriedad del uso en dichas mezclas de botánicos y aromatizantes de una alta proporción de bayas de enebro permite pensar que otros casos de experimentación ofrecerían resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo a no ser que se utilicen unas inusualmente altas proporciones entre inóculo y sustrato (normalmente algo no factible en reactores de digestión anaerobia seca a escala real). Otros ingredientes frecuentemente encontrados en las mezclas de aromatizantes para la ginebra destilada, como las raíces de angélica o la canela en rama, han mostrado asimismo propiedades antimicrobianas [37,38]. Como una primera medida para enfrentarse al tratamiento de dichos productos, se podrían adoptar cambios de procedimiento en los sistemas de destilación. El uso de “infusores” (contenedores de malla fabricados en un material inerte que no transmita aromas no deseados al destilado permitiendo al tiempo el contacto libre entre botánicos y la fase líquida de agua y alcohol) para cada ingrediente podría hacer más fácil la separación de las diferentes fracciones y especies de botánicos después de que la destilación se haya completado. De esta manera, los diferentes tipos de residuos podrían ser tratados de acuerdo a sus propias características, posibilitando la extracción de compuestos valiosos de las diferentes fracciones y permitiendo el uso de los productos menos problemáticos para digestión anaerobia y valorización energética.

Tras la presente experimentación se puede sostener que los DGSBs no son un sustrato adaptable a las técnicas de digestión anaerobia seca en batch de la manera en que es realizada normalmente en las presentes aplicaciones estándar; y que su uso como cosustrato, aunque debería ser analizado en una base de caso por caso, podría tener como resultado problemas en el proceso, sobre todo en las fases iniciales. Se pueden hallar en la literatura existente algunas experiencias sobre los problemas relativos a

---

enfrentarse a algún sustrato recalcitrante asociado a la industria de producción de bebidas alcohólicas [39]. En ese sentido, los sistemas UASB se han mostrado como robustos y capaces para lidiar con compuestos líquidos que podrían ser nefastos en otros procesos anaerobios. Ello sugiere la posibilidad de un posible uso de sistemas híbridos UASB – sistemas de digestores tipo caja para digestión anaerobia seca como los descritos en Panjičko et al. (2017) [40] como los de elección para estos casos, que pueden posibilitar la digestión anaerobia de DGSBs.

Por otro lado, ambos productos han mostrado unos buenos resultados como combustibles de biomasa, con un buen poder calorífico superior, muy similar al de la madera en el caso de los DGBs (con unos valores netos de poder calorífico de 12,5 , 14,7 , 17 y 19 MJ/kg para virutas de madera, leña (madera) apilada, pellets de madera y leña secada en horno respectivamente) [41] y, en general, en línea con el de otros materiales de producción agroalimentaria ricos en lignina y celulosa (entre los cuales se pueden citar PCS de 17,1 MJ/kg para paja de trigo y residuos de producción bananera, 18,17 MJ/kg para el bagazo de caña de azúcar o 19,3 y 20,1 MJ/kg para cáscaras de avellana y almendra respectivamente) [42]. Mientras que para los sustratos objeto de estudio una extracción de su contenido de agua sería necesaria para su uso como combustibles, su propia apariencia, naturaleza y propiedades hacen que pueda ser sólo necesaria una mínima molienda en el caso de los DGSBs y ni siquiera eso para los BSGs, previamente a una peletización para obtener características comerciales como un combustible de biomasa que podría ser comercializado como tal, o bien ser utilizado en las instalaciones industriales. Aunque sus valores caloríficos pueden parecer modestos en comparación con los combustibles fósiles tradicionales (con unos PCS de 46,03 y 45,56 MJ/kg para combustibles diesel y gasolina respectivamente) o con aquellos productos originados en la valorización energética de residuos de plásticos (con unos PCS de 44,5 , 44,22 , 44,63 y 40,17 MJ/kg para aceites generados por pirolisis y 99,83 , 99,46 , 105,04 y 121,18 MJ/kg para gas generado por pirolisis para polietileno de alta densidad, polietileno, polipropileno y poliestireno respectivamente) [43,44], se debe tomar en consideración el origen renovable de los combustibles de biomasa y su significativamente menor huella de carbono desde un punto de vista medioambiental.

#### **4. Conclusiones**

En este trabajo se han tratado dos tipos de residuos procedentes de la industria de producción de bebidas alcohólicas con un enfoque en su valorización energética. El bagazo de cerveza ha probado ser un buen material para dicho propósito, bien como sustrato para procesos de digestión anaerobia por medio del uso de técnicas usadas habitualmente en digestión de sustratos secos en batch, bien como un combustible peletizable de biomasa, alcanzando buenos valores de poder calorífico similares a los de otros sustratos y productos ricos en lignina y celulosa. Este hecho abre nuevas posibilidades para su tratamiento como residuos, diferentes a su tradicional uso como alimento para ganado.

El otro material, sin embargo, ha mostrado tener menos potencial. Aunque factible técnicamente, la digestión anaerobia seca en batch de los DGSBs aparenta ser un proceso muy delicado, sobre todo en las primeras fases, en las cuales puede haber una alta concentración y presencia de compuestos químicos antimicrobianos y altas acumulaciones de DQO por ácidos grasos volátiles. O bien puede ser necesario un pretratamiento efectivo para estos residuos, o bien la adopción de sistemas híbridos de digestión. En cualquier caso parece ser un sustrato que presenta dificultades para su digestión y que, cuando es usado en codigestión, puede dificultar y retrasar el proceso general. Tiene, eso sí, un buen potencial como combustible peletizable de biomasa con un buen poder calorífico. Y merece la pena comentar que los compuestos presentes en este sustrato pueden ser extraídos y utilizados, transformando un residuo en una valiosa materia prima.

#### **Contribuciones de los autores**

Se detalla la contribución de cada uno de los autores según la tabla de acciones de la editorial.

#### **Financiación**

La presente investigación no ha recibido financiación externa.

#### **Agradecimientos**

---

Los autores desean expresar su agradecimiento a la dirección y personal de Destilería Siderit S. L. y de Cervezas Artesanales de Cantabria S. L. (Dougall's) por su apoyo, aportando información y muestras de residuos y subproductos utilizados en el presente artículo.

### **Conflicto(s) de interés**

Los autores declaran que no tienen ningún interés económico ni de relaciones personales que hayan podido tener influencia en el trabajo reflejado en esta publicación.

**Nota(s) de los autores y aclaraciones:** Si bien normalmente se han utilizado unidades del S. I. en el presente artículo, algunas otras unidades (como la atmósfera estándar atm, litros L, gramos por litro g/L etc.) han sido mantenidas debido a representatividad de las cifras y uso normalizado en trabajos que tratan con asuntos y materias similares. La unidad  $L_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ , litros de metano en condiciones estándar por kilogramo de sólidos volátiles en la materia prima, ha sido definida como la unidad de elección para expresar producción de metano desde Holliger et al. (2016). Para ser expresada en unidades del S. I. ( $\text{m}^3_N \text{ CH}_4 \text{ kg SV}^{-1}$ ), los valores deberían ser multiplicados por  $10^{-3}$ .

### **Referencias**

Ver en el artículo original adjunto.



**ARTÍCULO 3: ARTÍCULO EN PUBLICACIÓN**



Article

# Energetic Valorization of Solid Wastes from the Alcoholic Beverage Production Industry: Distilled Gin Spent Botanicals and Brewers' Spent Grains

Jesús A. Montes \*  and Carlos Rico 

Department of Water and Environmental Science and Technologies, University of Cantabria, Avda. Los Castros, s/n, 39005 Santander, Spain; carlos.rico@unican.es

\* Correspondence: jesus-andres.montes@alumnos.unican.es; Tel.: +34-942-201-848; Fax: +34-942-201-703

**Featured Application:** Valorization of wastes from agri-food industries by their use as fuels and sources of power.

**Abstract:** In this paper, the authors assess the possibilities of energetic valorization for two solid wastes from alcoholic beverage production. Distilled gin spent botanicals (DGSB) and brewers' spent grains (BSG) are tested, both by themselves and as co-substrates, for their possibilities as substrates for anaerobic digestion in a system of box-type digesters, suited for the process. While BSGs show a good performance for anaerobic digestion, DGSBs, despite showing an acceptable biomethanogenic potential result as not suitable for the process. Experiments using DGSBs as substrate in the reactors result in failure. And, as a co-substrate, the biomethanogenic digestion process appears to be hampered and lagged. Possible explanations for this behavior are explored, as well as other possibilities for the use of the material as a power source given its high heating value.

**Keywords:** biochemical methane potential (BMP); biogas; by-products; higher heating value; alcoholic beverage production



**Citation:** Montes, J.A.; Rico, C. Energetic Valorization of Solid Wastes from the Alcoholic Beverage Production Industry: Distilled Gin Spent Botanicals and Brewers' Spent Grains. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 10158. <https://doi.org/10.3390/app112110158>

Academic Editor: Francisco Jesus Fernandez-Morales

Received: 22 September 2021  
Accepted: 26 October 2021  
Published: 29 October 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Alcoholic beverage production is, globally, one of the most important industries in the agri-food sector. Both fermented and distillate beverage productions have several things in common, among which we can cite a high usage of resources, both in terms of raw materials and energy. On the other hand, the alcohol-making process produces a flow of waste and by-products that have to be dealt with due to their high pollution potential [1]. A number of countries have established regulations and guidelines for this specific sector. However, the problem is that the differences in the raw materials and processes used for the specific production of the different beverages demand specific analyses and studies for each particular case [2,3], making it difficult to establish unified ways to tackle the particular problems for the different types of waste.

The current socio-economical situation worldwide, with an increased global concern about the environment and the effects of climate change, together with awareness about the scarcity of resources and energy, has resulted in a demand for new solutions to the problems caused by human activities in general and processing industries in particular. Following the principles of circular economy and using the tools of life cycle analyses and the carbon footprint of the products is a way to ensure the welfare of the planet and its inhabitants, increasing the resilience of society and global economy.

The case of the alcoholic beverage production among other industrial fields is significant. Breweries have been among the first industries which have raised concerns about their pollution creation [4], which has led to the adoption of different domestic regulations (we can cite as examples the Australian Effluent management guidelines for Australian

wineries and distilleries [5,6] or the U.K. Guidance for Pollution Prevention GPP29 for Wales, Scotland, and Northern Ireland [7]) and, in other cases, rules of good practice. On the other hand, it is a demanding industrial field, not only in terms of raw materials and water consumption [8] but also in energy power, mainly used for heating in several operations of the alcoholic beverage production process (alcoholic fermentation, boiling of the worts, distillation, etc.). It is noteworthy to say that the sector combines a mixture of tradition (for example, the use of century-old copper pot stills or yeast strains fully developed in the particular industrial premises) with an open mind for development and improvement of those processes; aiming to optimize results both in terms of economy and product quality as well as image improvement towards society [9,10]. Thus, the industrial sector is eager to adopt measures to reduce both their inputs of raw materials, water and power, as well as to improve their production processes and reduce their waste [11]. This leads in a reasonable way to the interest of industries in the reduction and/or valorization of their waste. And an obvious way of dealing with such waste is as a powersource [12], achieving the double benefit of their reduction or elimination, as well as the reduction of power obtained through external sources.

Wastes in alcoholic beverage production can vary in form and nature, depending on the particular beverage produced. However, they usually have a series of things in common, as their origin is from natural matters (almost always from plant material) which usually makes them biodegradable and thus susceptible to biologic treatments. Their aforementioned diversity creates the necessity for the research of characterization and treatment options suited for each kind. And among the different possibilities available to deal with these wastes, anaerobic digestion with biomethane production has been a subject of study for a long time. Currently, there is literature available about anaerobic treatment and valorization in general for waste of almost any kind of alcoholic beverage, from beer or wine production [13–15], whisky and other grain distillates [16,17], to even tequila and other agave-based beverages [18,19]. However, there's a void in studies dealing with the waste of gin production.

The making process of distilled gin as defined in the European legislation involves the mixing of botanicals and aromatics with ethyl alcohol of agricultural origin and water [20] and the distillation of that mixture. The botanicals used may be a mixture of different components in different proportions according to the producer's recipe (which is almost always a company secret) but the use of juniper berries (*Juniperus communis* L.) is mandatory, as its taste must be predominant by definition [21]. Other common flavoring agents that may be used or not are angelica (*Angelica archangelica* L.) roots, cinnamon (*Cinnamomum verum* P.) bark, caraway (*Carum carvi* L.) and coriander (*Coriandrum sativum* L.) seeds, and orris root (the rhizomes of *Iris germanica* L. and/or *Iris pallida* Lam.). The distillation product is mixed with water to achieve the desired alcoholic strength by volume, which has to be a 37.5% minimum.

A minimum of two flows of wastes can be identified in the making process. One of solid matter, consisting of the spent botanicals and aromatics, which will be wet and impregnated with a certain amount of alcohols, and another of liquids. At first sight, it appears as a mass of mixed items, which can be distinguished under close inspection, showing their nature. The liquid waste can consist of the heads and tails of the distillation process as well as the filtered remains in the pot still and spent wash. Process and cleaning waters can be added to this flow, increasing its volume.

Through the course of their research career, the authors have had previous experience with distilled gin waste, having dealt with the liquid waste of distilled gin production [22]. However, and knowing the working system of a gin distillery, there's no knowledge available on the treatment of the solid waste flow of distilled gin spent botanicals (DGSBs). Thus, it can be considered necessary to add research for the possible treatment and energetic valorization of these wastes to achieve a total overview of the ways to deal with them.

Experience with distilled gin liquid waste showed the possible need for a co-substrate for anaerobic digestion treatment, as the biological process can be hampered by the nature

and characteristics of the substrate. The use of brewer's spent grains (BSGs) resulted in an obvious choice for several reasons. The gin distillery was planning to expand their business, creating their own grain alcohols from malts (and thus, reducing their dependence from external sources of ethyl alcohol of agricultural origin), and the characteristics and composition of distiller's spent grains (DSGs) are very similar to those of BSGs, if not identical.

As the authors had previously proven the feasibility of anaerobic digestion treatment for distilled gin liquid waste, it was decided to try anaerobic digestion for solid waste in box-type reactors for both substrates, alone and in co-digestion. Some other research lines showed the influence of the use of a conductive material in the biochemical methane potential for some substrates from alcoholic beverage production [23], so it was decided to use granulated activated charcoal in some experiments.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Substrates

Solid waste from dry gin production was obtained from the distillery of Destilería Siderit S.L. in Puente Arce (Cantabria, Spain). Some of the different kinds of botanicals could be distinguished under the naked eye, as is the case for juniper berries, cinnamon bark or citric peel. Others were not easily distinguishable in the waste mass. The company is reluctant to provide the full recipe of the used flavours and their origin though, if possible, they preferentially acquire them from sources taking in account geographic proximity criteria.

Spent brewer's grains were collected at the facilities of Cervezas Artesanales de Cantabria S.L. (which operates under the brand "Dougall's") located in the municipality of Liérganes (Cantabria, Spain). Those were a Maris Otter barley malt (the usual malt type to brew "british style pale ale" beers; provider not detailed, but the characteristics of these malts are well established, being a product with known and predictable attributes for its use and for the produced beer qualities) with whole or coarsely ground grains. The characteristics of these substrates are shown in Table 1.

**Table 1.** Characteristics of wastes and by-products analyzed in the study (TS and VS are expressed as a percentage of the total mass).

Wastes and By-Products	TS (%)	VS (%)	TKN (g/kg TS)	P (g/kg TS)
Gin spent botanicals	35.6	34.3	1.56	0.17
Brewers' spent grains	25.2	24.2	3.59	0.56

### 2.2. Inoculum and Conductive Material

The inoculum used was, originally, the anaerobic effluent from a lab-scale digester treating liquid dairy manure and food waste (manure inoculum-MI). Afterward, it was used in the experimental setup for the box-type assays using food waste as a substrate described in Rico et al., 2020 [24]. Thus, it was assumed that the inoculum was well adapted to the experimental conditions in the laboratory and to substrates with a high degree of heterogeneity, as the ones for this study. This inoculum was used for both BMP tests and box-type reactor assays. Characteristics of the inoculum are shown in Table 2.

**Table 2.** Characteristics of the inoculum used in the study (TS and VS are expressed as a percentage of the total mass).

Inoculum	
TS (%)	2.23
VS (%)	1.16
pH	7.9
Alkalinity (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	12.1
TAN (g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N L <sup>-1</sup> )	2.7

As commented in the introduction, the use of a conductive material in addition to the inoculums has been shown as a significant factor maximizing the biomethanogenic performance of the processes for some substrates as shown in Valero et al. (2019) [23]. Thus, Granular Activated Charcoal (GAC, 20 × 40) was used as a conductive material in some experiments.

### 2.3. Experimental Set-Up

The research part focused in the feasibility of waste treatment and their energetic valorization through anaerobic digestion follows the methodology of obtaining the maximum possible methane production for the tested substrates in optimum conditions and for as much time as the necessary for the depletion of the nutrients in the substrate by means of BMP tests. Biogas and biomethane production in similar conditions to real scale functioning digesters are attained through experimentation with lab-scale box digesters. The closest the attained values are to the ones reached in the BMP tests for the substrate, the more suited the substrate is for anaerobic digestion. A biogas production above 75% of the attained BMP values can be considered as very good.

#### 2.3.1. BMP Experiments

All batch experiments were conducted in triplicate in anaerobic 250 mL serum bottles capped with rubber septum sleeve stoppers. Bottles were filled with the amount of substrate containing 0.5 g VS and the amount of inoculum to provide an inoculum to substrate ratio of 2 (based on volatile solids). Blanks were also tested. After filling the bottles, nitrogen was flushed to remove the oxygen in the headspace of the bottles and thereafter placed in an incubator at 38 °C. All the reactors were manually stirred once a day. The test was stopped for each substrate when methane production was negligible in all the samples. Results are expressed as means subtracting methane production from the blanks. Once the experiment was stopped, the reactors were opened to measure the pH, redox potential and VFA in the effluents.

#### 2.3.2. Box Digesters

Two sets of box digesters, laboratory scale, were used. They were made of 304 stainless steel and consisted of two separate airtight-sealed compartments, one of them containing the feedstock (box tank) and the other for the liquid inoculums (percolate tank). Both tanks were provided with thermostat-controlled electric heating blankets that covered the external walls and floor of the box tank and the external walls of the percolate tank in order to keep stable operation temperatures in the optimum range for the selected biomethanogenic processes (in this case and as the experiments were performed at the mesophilic range, 36–38 °C).

The box tank compartment works as a solid substrate digester. It is 25 cm wide, 50 cm long, and 25 cm high, with a volume of 31.2 L (21.0 L of useful volume). The bottom has a 1.5% slope to facilitate percolate drainage and the compartment is provided with a physical barrier to contain the solid feedstock. The physical barrier has several openings at the bottom to allow the flow of the percolate, which is gathered at an opening in the bottom that is the opening of the percolation line.

The percolate tank is 25 cm wide, 25 cm long, and 23.5 cm high, provided with a conical bottom, having a volume of 16 L (12 L of useful volume). It works as an inoculum storage tank as well as a liquid digester for the nutrients and chemical compounds washed from the feedstock in recirculation operations.

The box and the percolate tanks were constructed with the indicated size in such a way that in the case of needing a higher or lower liquid inoculum to feedstock ratio, both the tanks could be filled with variable amounts of both materials. Both the compartments are equipped with temperature sensors (bimetallic thermometer, 15 cm stem length, 0–80 °C).

Both tanks in each set were connected by two different lines: a percolation line, through which the liquid in excess in the box tank could percolate by gravity to the percolate

tank and which could be closed allowing the box tank and feedstock to be flooded; and a recirculation and distribution line, through which the liquid inoculum stored in the percolate tank could be pumped (by a time controlled peristaltic pump which was set to pump an instant flow of  $2 \text{ L min}^{-1}$ ) and distributed at will over the feedstock in the box tank through a sprinkler system (which consists in three perforated pipes in parallel). Both lines were set in a way that allowed only liquids to go from one compartment to the other while making impossible a transmission of the biogas produced in each tank. The compartments were provided with independent openings through which created biogas could be collected in gas bags in order to assess the gas composition and production amount in each chamber.

A detailed explanation and sketch of the system, as well as its mode of operation, can be found in Rico et al., 2020 [24].

#### 2.4. Analytical Techniques

The biogas and methane production in the BMP tests was measured by the manometric method as described in Valero et al. (2016) [25]. Headspace pressure was measured in the headspace of the reactors through the septum with a syringe connected to a digital pressure transducer with silicon measuring cell (ifm, Germany-type PN78, up to 2000 mbar). Biogas production in each box digester set was measured connecting the different gas bags to a liquid displacement system device. Biogas samples from the BMP tests and box digesters were analyzed on a 2m Poropak T column in an HP 6890 gas chromatograph (GC) system (Agilent Technologies, Inc. 2850 Centerville Road Wilmington, DE 19808-1610 USA) with helium as the carrier gas and a TCD detector. The methane volumes are expressed at  $0^\circ \text{C}$  and 1 atm in dry conditions. VFA's were determined using an HP6890 GC (fitted with a 2 m 1/8-in glass column, liquid phase 10% AT 1000, packed with solid-support Chromosorb W-AW 80/100 mesh. Nitrogen was used as the carrier gas at a flow rate of 14 mL/min, and a FID detector was installed. The Higher Calorific Value (HCV) of both substrates was evaluated using a Parr calorimeter model 1341EE (Parr Instrument Company 211 Fifty-Third Street Moline, IL 61265-1770 USA) provided with a 1108 Oxygen bomb and a 2901 Ignition unit, both from the same manufacturer. Total Solids (TS), Volatile Solids (VS), chemical oxygen demand (COD), total ammonia nitrogen (TAN) and bicarbonate alkalinity were analyzed according to Standard Methods (APHA, 1998).

#### 2.5. Data Analysis

Statistical significance was tested by ANOVA analysis, complemented with mean value comparison using Tukey's HSD tests. Statistical significant difference was analyzed for data related to the relationship between methane production and substrate composition (proportion in weight of each co-substrate in the sample) was determined at a threshold *p*-value of less than 5%.

### 3. Results and Discussion

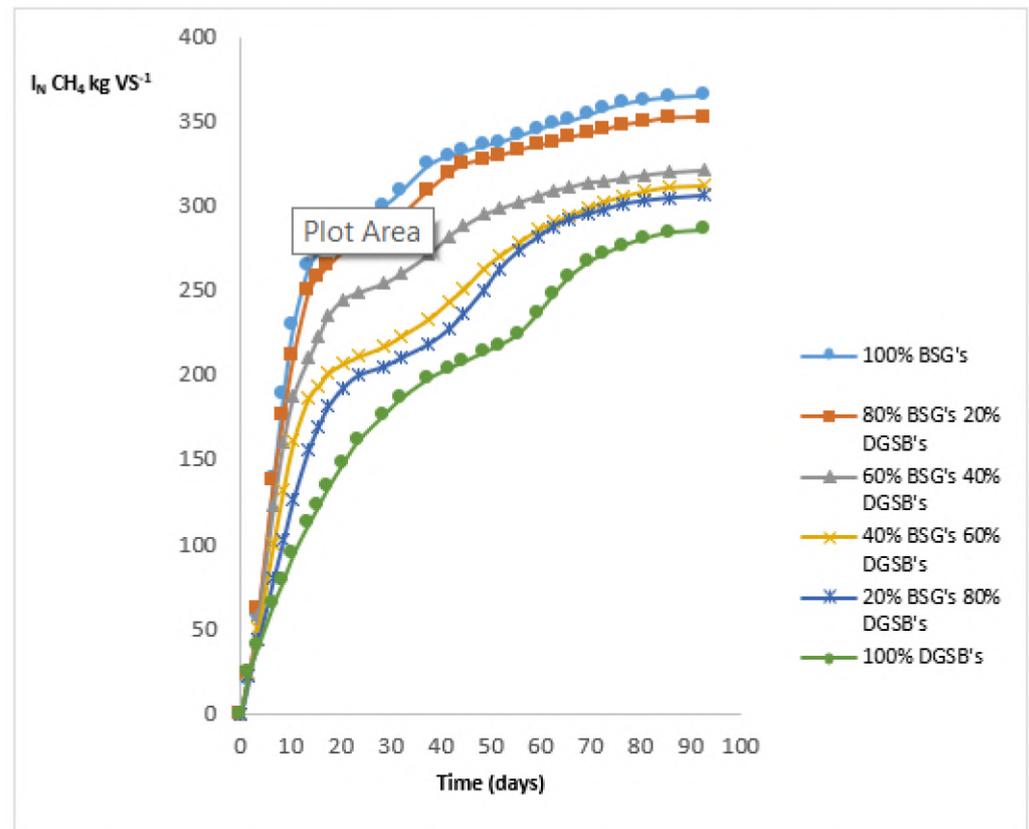
#### 3.1. BMP Tests

A series of biomethanogenic potential tests (BMP) was performed, following the procedures and parameters proposed in Holliger et al. (2016) [26]. Keeping an inoculum to substrate ratio of 2 based on volatile solids, both substrates were tested, as well as a number of mixtures of the substrates.

Due to the heterogeneous nature of DGSBs, a significant sample of the matter (1000 g, making sure by visual inspection that the different components were present, in the same apparent proportion as shown in the bulk sample) was ground and blended until its particles were small and uniform enough to the naked eye. BSGs were also ground coarsely. Milling of the samples was performed taking into account the need of not overheating the samples, with the consequent loss of volatile compounds and water and alcohol contents in the original substrates.

The different mixes of substrates used in this series of tests were performed keeping in mind that both substrates (but mainly DGSBs) have a complex chemical composition, and

so interactions and reactions could be expected throughout the biological process, not only because of the original composition but also because of the different nature of by-products created through the process in the decomposition of the original ones. Thus, the series was planned from samples 100% DGSBs (which we named M1) to 100% BSGs (which we named M6), with intermediate steps changing the mixture proportions in 20% (by original weight) each. This way, the tests performed with a mixture of 80% DGSBs and 20% BSGs were the M2 samples, the ones with 60% DGSBs and 40% BSGs were the M2, and so on. The results of the different series of BMP tests can be seen in Figure 1.



**Figure 1.** Total specific methane production in  $I_N \text{ CH}_4 \text{ kg VS}^{-1}$  from the BMP tests (SD for each sample: M1 (100% DGSBs), 12; M2 (80% DGSBs, 20% BSGs), 15; M3 (60% DGSBs, 40% BSGs), 19; M4 (40% DGSBs, 60% BSGs), 23; M5 (20% DGSBs, 80% BSGs), 15; M6 (100% BSGs), 22).

Two things become apparent from the evolution of the accumulated biogas yield. Firstly, the time needed for the total exhaustion of the biological process is very high. This might be the result of the usage of substrates with a complex nature, a high content in cellulose and lignin as well as other substances, and with a complex degradation through which intermediate compounds (which can pose difficulties for the process) are created. There is a correlation ( $p < 0.05$ ) between the speed of the process and the final biogas yield with the content of DGSBs. In effect, the higher the proportion of DGSBs in the sample, the lower the slope of the yield curve on the first stages of the process (on the first two weeks) and the lesser the final biogas production (it should be reminded that the total content in VS in each sample was the same, regardless of the proportions of the co-substrates used). It was expected a high degree of variability in samples with a high DGSBs content due to the heterogeneous nature of the substrate and the small size of the sample, which implies differences in the presence and proportion of some components in each sample.

Secondly, in relation to the shape of the curves throughout their evolution with time, there is a first phase in which biogas is created normally, with a daily yield that reduces with time as the available substances for anaerobic digestion are reduced in the batch

process. However, in all cases and after a lag in the process appears, there is a second relative increase in biogas production, appearing as an inflection point. This second relative increase appears in all cases regardless of the composition of the sample and proportions in the mixture of DGSBs and BSGs. However, it is to be noted that, the higher the content of DGSBs, the later this inflection point appears throughout the experiment. It is also noteworthy that this phenomenon is more remarkable with the higher content in DGSBs of the sample, at least apparently. Following the inflection point, the biogas yield follows a similar path to the previous state, with its slope decreasing with time and the depletion of available feed substances for the methanogenic biomass.

Several hypotheses can be used to explain this behavior. One of them could be the aforementioned one of the production of intermediate by-products throughout the process, which could lag it with their accumulation. Eventually, specialized biomass that could deal with those by-products could develop and start decomposing them. For BSGs it is known that inhibition can appear due to the creation of p-cresol and other phenolic by-products throughout the process [27]. Due to the complex nature of DGSBs, a similar behavior could be also expected. Another hypothesis is that, due to the nature of the substrates, the hydrolysis phase in the anaerobic digestion process could take longer for substrates high in lignin and other complex matter as DGSBs but, once the mechanism is finally accomplished and activated, it translates in a sudden increase in available feed for biogas production. Finally, it can't be discarded that the inoculum, nevertheless it is supposed to be well adapted and able to cope with almost any feedstock, while starting the process with good efficiency dealing with the easiest to digest substances, at a certain point needs some time and biomass adjustment to cope with other more complex substrates (especially with DGSBs). Once the adaptation is adequate and the biomass and microbial communities are adjusted, there's an increase in biogas production due to the increase in the ability to use the feedstock by the rearranged biomass community.

In the end, it is far beyond the possibilities of the researchers and the scope of this paper to determine which is the correct hypothesis (or combination of them) to explain the attained results. From a practical point of view, the BMP results give a hint that it can be expected that the biological process, applied to laboratory conditions and standard digestion systems, could be difficult and take a longer time than what could be desirable.

The specific methane production values attained of  $3659 \text{ l}_N \text{ CH}_4 \text{ kgVS}^{-1}$  for BSGs and  $2863 \text{ l}_N \text{ CH}_4 \text{ kgVS}^{-1}$  for DGSBs are in line with those attained in Montes and Rico [28].

### 3.2. Box-Type Digester Assays

Two sets of two experiments in parallel were performed. In the first roll of experiments, which we'll call E1 and E2, only DGSBs were used as substrate. In experiment E1, the box tank for solid substrate was filled with 9.97 kg of feedstock, while 10 L of inoculum were put in the percolate tank. The amounts of feedstock and inoculum for experiment E2 were 10.006 kg and 10 L, respectively. In this experiment, GAC (20 × 40) was added to the percolate tank with the purpose to assess the possible influence of the presence of a conductive material. To avoid the possible interference with the pumping recirculation system and the clogging of pipes and distribution devices, the charcoal was put in a cage-like container, which allowed the flow of inoculum and percolate to pass through and get in contact with the conductive material.

On the first day, the substrates were inoculated by sprinkling 3 L of inoculum (in one run) in each digester and letting them rest, allowing them to reach mesophilic conditions. The same operation was performed on the following two days. On the third day, recirculation was increased to a total of 4.5 L in three runs (of 1.5 L each). And on the fourth day, it was observed that biogas production, which had been increasing both in the box digesters and in the percolate tanks in the previous days, had plummeted. It was detected that Volatile Fatty Acids (VFA's) COD in the percolate tank had experienced a sudden increase (reaching 13.1 and 12.77 g/L respectively in E1 and E2) so inoculum recirculation was stopped.

On the following days, the efforts were focused on the recovery of the inoculums from the failure by acidification. All actions performed (addition of a total of 15% fresh inoculums by volume and of calcium bicarbonate on several occasions) proved worthless. VFA's COD kept increasing reaching 40.98 and 34.11 g/L in each experiment. Biogas production disappeared in percolate tanks and was residual in box digesters, being observed (but not measured) the presence of H<sub>2</sub> in the latter. Finally, after 15 days from the beginning of the experiments, it was decided to stop and reevaluate decisions and the course of actions.

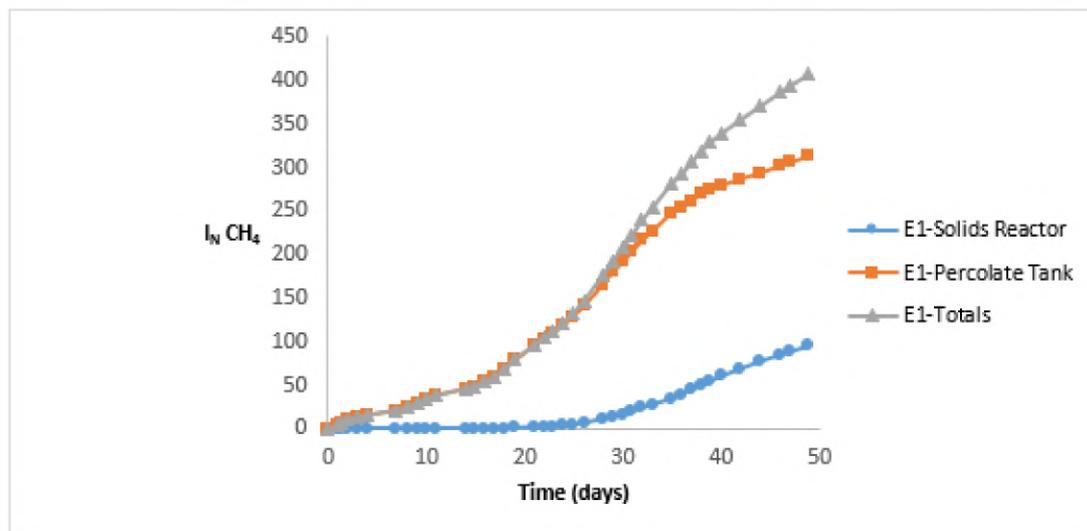
On the following days, two new batches of inoculum were acclimatized by progressively adding 2 L of inactivated inoculum from the previous run of experiment E1 and with a VFA's COD of around 41 g/L to 9 L of fresh inoculum each. Biogas production in the new batches was observed and after 21 days the adaptation seemed satisfactory, so these new batches of 11 L of inoculums each were used in a new run to end the experiments with the partially digested substrate.

The digesters were again inoculated by sprinkling another 3 L of the new inoculums and allowed to rest and reach the mesophilic range of temperatures for the rest of the day. After that, a 1 L recirculation was performed. Biogas production started, but on the following day it was highly reduced, so recirculation was stopped for 10 days while biogas production and VFA's COD in the percolate tanks were controlled. After that and since VFA's COD had been highly reduced, recirculations started again, starting with 0.5 L in two runs (of 0.25 L each) per day. After a week and as the process stabilized, the volume of percolate recirculation was progressively increased, first with another run of 0.25 L (totalling 0.75 L) at which point, the box digesters (which had been inactive) started showing activity and biogas production. Percolate recirculation was increased in the following days as VFA's COD was kept under control and its amount was below 7 g/L. Thus, after 12 days the recirculation volume was 12 L spared into 4 runs along the day. After that, and as the reactor setting allowed the closing of the return line and the accumulation of percolate in the box reactor (acting as a percolating reactor system), recirculation was substituted by daily "substrate floodings". The inundation time was also increased along time, starting from 20 min per day, until reaching 2 h by the end of the experiment and with the feedstock showing depletion.

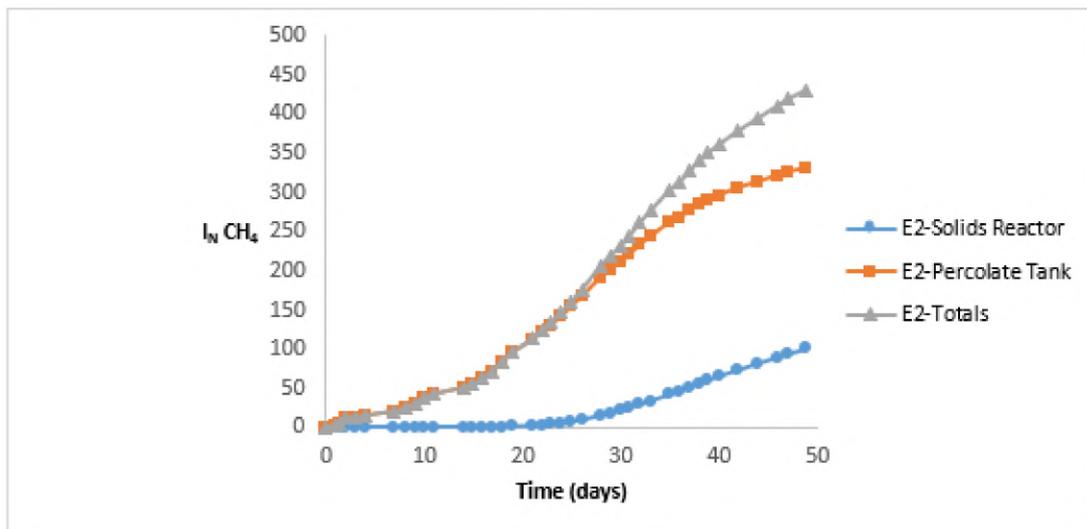
The experiment was called to an end after 49 days of this second run. The substrate was showing signs of exhaustion and, while still producing biogas, daily yield decreased no matter how aggressive the reinoculation system adopted was. Accumulated methane production along time in this recovery run in both experiments can be seen in Figure 2.

The final specific methane productions in E1 and E2 were 119.14 and 125.50 L CH<sub>4</sub>/kgVS<sup>-1</sup>, respectively. That amounts to 41.6% and 43.8% of the results attained in the BMP tests. It has to be said that, as the experiments went, a lot of the biomethanogenic feed substances in the substrate might have been lost in the first runs wasted percolate and dissipated or aerobically decomposed during the time the second batch of inoculums was in the adaptation process. Both experiments running in parallel showed very similar behavior, which allowed us to perform the same actions throughout the experimentation process. While the experiment with the conductive material had slightly better results in terms of VFA's COD reduction on the first stages and in final biogas production, the differences in performance in both experiments were negligible.

Two more experiments were performed. In this second run, it was decided to go on the cautious side. Thus, the box reactors were filled with just 8 kg of substrate to keep a lesser substrate/inoculum ratio. The substrates assayed were BSGs in E3 and a mixture consisting of 6.4 kg of BSGs and 1.6 kg of DGSBs (thus, 80% BSGs and 20% DGSBs) in E4. The percolate tanks were filled with 10 L each of the percolate used in the previous experiment and which was now supposed to be perfectly adapted to the substrates after the previous runs.



(a)



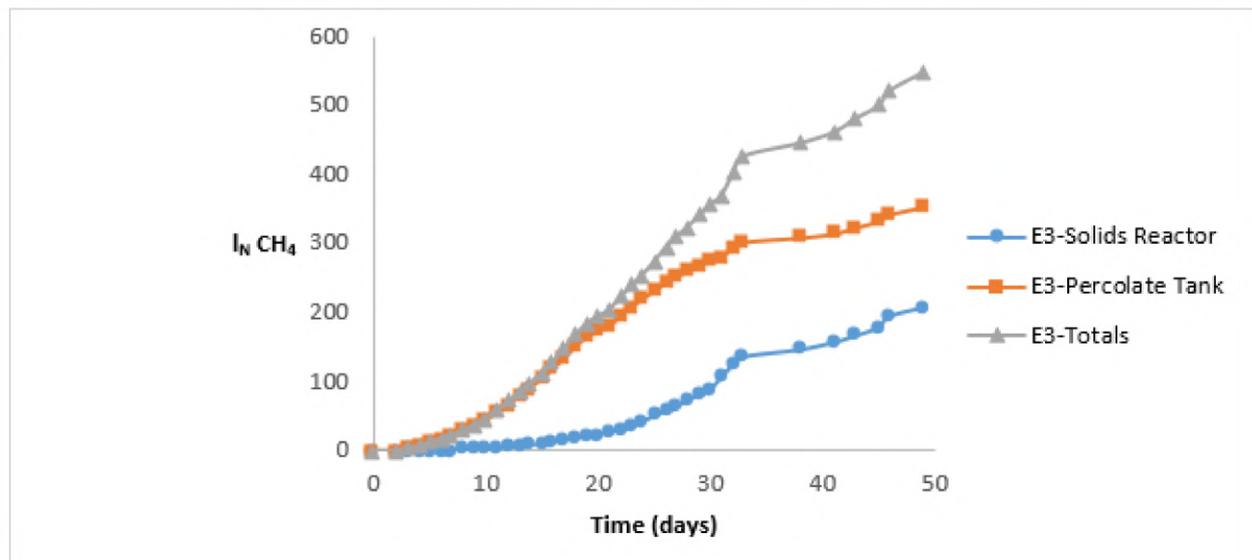
(b)

**Figure 2.** Methane production through time in  $I_N \text{CH}_4$  in experiments E1 (DGSBs as substrate, subfigure (a) and E2 (DGSBs as substrate with GAC used in the percolate tank, subfigure (b)) and the second phase of the experiment.

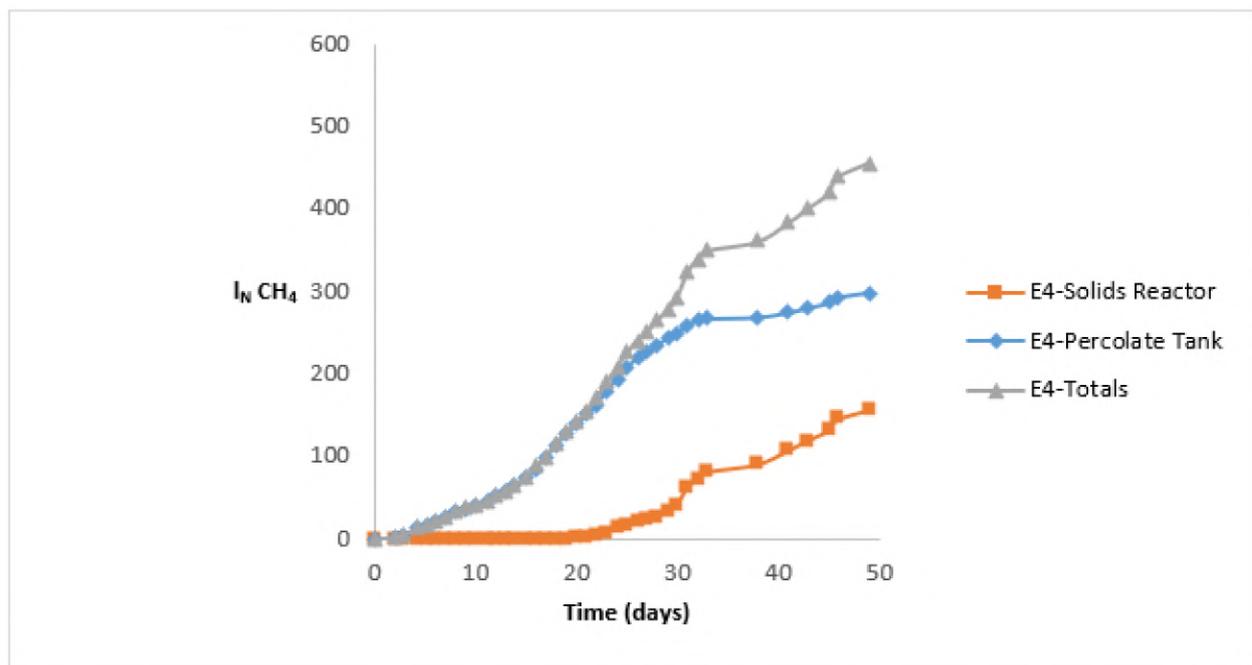
After the first inoculation of the feedstocks with a 3 L sprinkling of inoculum from the percolate tank and leaving the experiments to rest and reach mesophilic conditions for the first day, the adopted recirculation rate was of a total of 0.75 L distributed in 3 runs throughout the day. From then on, recirculation was adjusted according to biogas production and the evolution of VFA's COD in the percolate, which was carefully controlled throughout the experiments. In fact, after the 7th experimentation day, while recirculation was increased in E3 to 1 L distributed in 4 runs, it had to be temporarily stopped in E4 for 2 days and, after that, reduced to a single 0.25 L run per day as VFA's COD showed a steady increasing trend reaching levels around 16 g/L, which we deemed as dangerous. On the 13th day, when conditions were apparently stabilized in E4 and recirculation was increased to 0.5 L distributed in 2 runs, the sudden increase in VFA's COD (which reached 17.64 g/L) forced to stop temporarily recirculations in the experiment and let it rest again for two days and start again with a single recirculation of 0.25 L. At the same time, conditions in E3 had allowed to gradually increase the recirculation rate up to 2.4 L distributed in 6 runs.

After those first two weeks, conditions got permanently stabilized in E4, which allowed a gradual increase in the recirculation rate, performing the same operational way as in E3 but only with a 14-day lag. Thus, at the beginning of the 4th week, while inundation cycles were starting to be performed in E3, the recirculation rate in E4 was of 9 L spared in 6 daily runs.

The experiments were called to an end after 49 days. Accumulated methane production along time in both experiments are shown in Figure 3.



(a)



(b)

**Figure 3.** Methane production through time in  $I_N \text{CH}_4$  in experiments E3 (BSGs as substrate, subfigure (a)) and E4 (a mixture of 80% BSGs and 20% DGSBs by weight, subfigure (b)).

The final specific methane productions in E3 and E4 were 295.06 and 217.57  $I_N \text{CH}_4 \text{kgVS}^{-1}$  respectively. That amounts to 80.6% and 61.6% of the results attained in the BMP tests and can be considered quite satisfactory in terms of the translation of biomethanogenic potential

to work conditions in E3, not so much in E4. As a comment, while biogas production in the percolate tank was the main methane source in all experiments, only in E3 (using 100% BSGs as feedstock) was there a steady production in the box-type solids reactor from the start of the experiment. In all cases, biogas production in the solids reactor increased when the inoculation system was changed from sprinkling to substrate inundation.

When the experiments were finished and the solid digestate could be observed, it was noticeable that, while BSGs appeared fairly decomposed and its volume had experienced a very noticeable reduction, where DGSBs had been used, some individual distinguishable items could be seen quite unaltered. This was the case with juniper berries, for example.

### 3.3. Calorific Value

Complementary to the previously described tests and assays, it was estimated useful to assess the calorific value of the substrates to complement the studies about their potential value as energy sources. Thus, both substrates were tested for their higher heating value (HHV) using a Parr oxygen bomb calorimeter.

The attained results were of an HHV of 19.95 MJ/kg for DGSBs and 18.51 MJ/kg for BSGs, respectively. These values are typical of materials with a composition high in lignin and cellulose as will be discussed in the discussion section.

### 3.4. Discussion

Several conclusions can be extracted after the experimentation process. First, the importance of having a well-adapted and strong inoculum can never be underestimated.

BSGs have resulted in a good feedstock for anaerobic digestion processes. While the usual way to dispose of both brewers' and distillers' spent grains is to use them as feed for livestock [29,30] (with the limitations for DSGs of copper toxicity, especially for ovine and caprine livestock) or even for human consumption [31], a lot of interest has arisen lately for their use in biogas production [32,33], with a good final biomethane production and, as a by-product, a digestate with a good volumetric reduction and which could still be useful in agriculture as a fertilizer or as an organic amendment for soils [34]. This fact has led to the appearance of several studies and works focused on its use. In this experimental process, the results attained were fairly good. The only objection could be the long time needed throughout the experiment to attain good results with a good amount of final biogas production. In that sense, it should be commented that, after the first experiences and failures with the other substrate, the experimentation was performed on a very cautious side. The values of VFA's COD accumulated in the percolate tank never reached levels which, after the experience, could be considered dangerous for the process. Thus, the general process could be accelerated using a more intense recirculation in terms of volume and frequency (always bearing in mind it should be a progressive process). Further studies would be needed to adjust and optimize the operational actions in order to speed up the process while keeping it on the safe side to avoid process failure.

On the other side, DGSBs have resulted in a problematic feedstock. This could be the product of the substrate nature in itself. As commented in the introduction, juniper berries are a mandatory ingredient for distilled gin by definition, according to the EU regulations for alcoholic beverages [21]. Juniper galbuli (berries) essential oils have a complex composition with a large number of chemical compounds [35] and have shown anti-microbial and anti-fungal effects [35,36]. While it could be objected that other distilled gin producers could use different recipes and mixes of botanicals, affecting the repeatability of similar experiments, the obligatory nature of the use of a high proportion of juniper berries in the botanicals mixture allows one to think that results similar to ours would be attained, unless an unusually high inoculum-to-substrate ratio (normally not feasible in real-scale dry batch anaerobic digestion reactors) were used. Other frequent distilled gin ingredients, such as angelica roots and seeds or cinnamon bark, have also shown anti-microbial effects [37,38]. As a first measure to deal with the treatment of these products, procedural changes in the distillation process could be adopted. The use of "infusers"

(mesh containers made of an inert material which don't transmit unexpected flavors to the distillate while allowing free contact between botanicals and the liquid phase of water and ethanol) for each ingredient, for example, could make easier to separate the different species and fractions of botanicals after distillation is completed. This way, the different types of waste could be treated accordingly to their own characteristics, enabling the extraction of valuable chemicals from the separate fractions and using the less problematic products to be used in anaerobic digestion.

After these experiments, it could be supported that DGSBs are not suited for dry batch anaerobic digestion, as it is usually performed in current standard appliances; and its addition as a co-substrate, while it should be analyzed on a case-to-case basis, could result in process problems, especially in the initial phases. Some experiences can be found in literature about the problems of dealing with a recalcitrant substrate associated with the alcoholic beverage production industry [39]. In that sense, UASB systems have proven robust and adequate to deal with liquid compounds that could be deleterious in other types of anaerobic processes. That suggests that it could be possible to use hybrid UASB-Dry batch box-type systems like the ones described in Panjičko et al. [40] as the systems of choice which could enable the anaerobic digestion of DGSBs.

On the other hand, both products have shown a good performance as biomass fuels, with a good HHV, very similar to that of wood in the case of DGBs (with net calorific values of 12.5, 14.7, 17 and 19 MJ/kg for wood chips, stacked log wood, wood pellets, and oven dried log wood respectively) [41] and, in general, in line with that of other materials from agri-food production rich in lignin and cellulose (among which we can cite HHV's of 17.1 MJ/kg for wheat straw and for banana waste, 18.17 MJ/kg for sugarcane bagasse, or 19.3 and 20.2 MJ/kg for hazelnut and almond shells respectively) [42]. While extraction of their water content should be necessary for their use as fuels, their nature and appearance would only make necessary a minimum grinding in the case of DGSBs, not even so for BSGs, previously to a pelletization to attain commercial characteristics as a biomass fuel that could be commercialized as it is, or used for heat production in the industrial premises. Though these heating values might appear as modest compared to those of traditional fuels (with HHV's of 46.03 and 45.56 MJ/kg for diesel and gasoline) or those of products originated in the valorization of plastic waste (with HHV's of 44.5, 44.22, 44.63 and 40.17 MJ/kg for pyrolysis generated oils and 99.83, 99.46, 105.04 and 121.18 MJ/kg for pyrolysis generated gas for high-density polyethylene, low-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene, respectively) [43,44], it should be taken in account the renewable origin of the biomass fuels and their significantly lower carbon footprint under an environmental point of view.

#### 4. Conclusions

This work has dealt with two types of waste from alcoholic beverage production, focusing on their energetic valorization. BSGs have proven to be a good material for this purpose, either as feedstock for anaerobic digestion processes using technologies commonly used in dry batch digestion or by itself as a pelletisable biomass fuel, attaining good heating values similar to those from other natural feedstock rich in lignin and cellulose. This fact opens new ways of dealing with them, other than their traditional use as feed for livestock.

The other material, however, has shown to have less potential. While technically feasible, dry batch anaerobic digestion of DGSBs seems to be a very delicate process, especially in the first phases, where there might be a strong presence of antimicrobial chemical compounds and high accumulations in VFA's COD. Either an effective previous treatment might be required or the adoption of hybrid systems. In any case, it seems to be a difficult to digest substrate which, when used in co-digestion, might hamper and delay the general process. It has good potential as a pelletisable biomass fuel with good calorific power, however. And it is worth noting that those chemical compounds in the substance could be extracted and used, transforming waste into a valuable raw material.

**Author Contributions:** Conceptualization, C.R. and J.A.M.; methodology, C.R. and J.A.M.; formal analysis, C.R.; investigation, C.R. and J.A.M.; data curation, C.R. and J.A.M.; writing—original draft preparation, J.A.M.; writing—review and editing, J.A.M.; supervision, C.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This research received no external funding.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Acknowledgments:** The authors want to thank the management and staff of Destilería Siderit S.L. and of Cervezas Artesanales de Cantabria S.L. (Dougall's) for their support, providing information and samples of waste and by-products used in this article.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

**Author Contributions:** While I. S. units have been used in this work, some others (as the standard atmosphere atm, liters L, grams per liter g/L and so on) have been kept due to figure representativity and normal use in works dealing with similar matters. The unit  $\text{L}_\text{NCH}_4\text{kg VS}^{-1}$ , liters of methane in standard conditions per kilogram of volatile solids in the feedstock, has been defined as the unit of choice to express methane yield since Holliger et al. (2016). To translate into SI units ( $\text{m}^3_\text{NCH}_4\text{kg VS}^{-1}$ ), the values should be multiplied by  $10^{-3}$ .

## References

1. Fillaudeau, L.; Blanpain-Avet, P.; Daufin, G. Water, waste water and waste management in brewing industries. *J. Clean. Prod.* **2006**, *14*, 463–471. [CrossRef]
2. Krishnamoorthy, S.; Premalatha, M.; Vijayasekaran, M. Characterization of distillery waste water—An approach to retrofit existing effluent treatment plant operation with phycoremediation. *J. Clean. Prod.* **2017**, *148*, 735–750. [CrossRef]
3. Janhom, T.; Wattanachira, S.; Pavasant, P. Characterization of brewery waste water with spectrofluorometry analysis. *J. Environ. Manag.* **2009**, *90*, 1184–1190. [CrossRef]
4. Cavert, W. The Environmental Policy of Charles I: Coal Smoke and the English Monarchy, 1624–1640. *J. Br. Stud.* **2014**, *53*, 310–333. [CrossRef]
5. Environmental Protection Authority of the Government of South Australia. EPA Guidelines for Wineries and Distilleries [PDF]. Issued January 2004, Revised April 2017. ISBN 1-876562-66-8. Available online: [https://www.epa.sa.gov.au/files/4771373\\_guide\\_wineres.pdf](https://www.epa.sa.gov.au/files/4771373_guide_wineres.pdf). (accessed on 10 August 2021).
6. Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand and the Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. Effluent Management Guidelines for Australian Wineries and Distilleries [PDF]. 1998. Available online: <https://www.waterquality.gov.au/sites/default/files/documents/pub6-effluent-wineres-distilleries.pdf>. (accessed on 10 August 2021).
7. NetRegs UK. GPP 29 Microbreweries and Distilleries Guidance for Small Scale Breweries and Distilleries (March 2019). Available online: <https://www.netregs.org.uk/media/1687/gpp29-micro-breweries-and-distilleries.pdf> (accessed on 10 August 2021).
8. Olajire, A.A. The brewing industry and environmental challenges. *J. Clean. Prod.* **2020**, *256*, 102817. [CrossRef]
9. Kubule, A.; Zogla, L.; Ikaunieks, J.; Rosa, M. Highlights on energy efficiency improvements: A case of a small brewery. *J. Clean. Prod.* **2016**, *138*, 275–286. [CrossRef]
10. Sturm, B.; Butcher, M.; Wang, Y.; Huang, Y.; Roskilly, T. The feasibility of the sustainable energy supply from bio wastes for a small scale brewery—A case study. *Appl. Therm. Eng.* **2012**, *39*, 45–52. [CrossRef]
11. Muster-Slawitsch, B.; Weiss, W.; Schnitzer, H.; Brunner, C. The green brewery concept—Energy efficiency and the use of renewable energy sources in breweries. *Appl. Therm. Eng.* **2011**, *31*, 2123–2134. [CrossRef]
12. O'Shea, R.; Wall, D.M.; McDonagh, S.; Murphy, J.D. The potential of power to gas to provide green gas utilising existing CO<sub>2</sub> sources from industries, distilleries and waste water treatment facilities. *Renew. Energy* **2017**, *114*, 1090–1100. [CrossRef]
13. Skornia, K.; Safferman, S.I.; Rodriguez-Gonzalez, L.; Ergas, S.J. Treatment of winery wastewater using bench-scale columns simulating vertical flow constructed wetlands with adsorption media. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 1063. [CrossRef]
14. Toscano, G.; Riva, G.; Duca, D.; Foppa Pedretti, E.; Corinaldesi, F.; Rossini, G. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. *Biomass Bioenergy* **2013**, *55*, 260–267. [CrossRef]
15. Da Ros, C.; Cavinato, C.; Bolzonella, D.; Pavan, P. Renewable energy from thermophilic anaerobic digestion of winery residue: Preliminary evidence from batch and continuous lab-scale trials. *Biomass Bioenergy* **2016**, *91*, 150–159. [CrossRef]
16. Goodwin, J.A.S.; Stuart, J.B. Anaerobic digestion of malt whisky distillery pot ale using upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresour. Technol.* **1994**, *49*, 75–81. [CrossRef]
17. Goodwin, J.A.S.; Finlayson, J.M.; Low, E.W. A further study of the anaerobic biotreatment of malt whisky distillery pot ale using an UASB system. *Bioresour. Technol.* **2001**, *78*, 155–160. [CrossRef]

18. Buitrón, G.; Kumar, G.; Martínez-Arce, A.; Moreno, G. Hydrogen and methane production via a two-stage processes (H<sub>2</sub>-SBR + CH<sub>4</sub>-UASB) using tequila vinasses. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 19249–19255. [CrossRef]
19. Espinoza-Escalante, F.M.; Pelayo-Ortíz, C.; Navarro-Corona, J.; González-García, Y.; Bories, A.; Gutiérrez-Pulido, H. Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of *Agave tequilana* Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 14–20. [CrossRef]
20. Aylott, R.I. *Vodka, Gin and Other Flavored Spirits*. In *Fermented Beverage Production*, 2nd ed.; Lea, A.G.H., Piggott, J.R., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 2003; pp. 289–308, ISBN 978-0-306-47706-5. [CrossRef]
21. EUR-LEX, Official Website of European Union Law. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1556781080548&uri=CELEX:32008R0110>. (accessed on 10 August 2021).
22. Montes, J.A.; Leivas, R.; Martínez-Prieto, D.; Rico, C. Biogas production from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater. *Bioresour. Technol.* **2019**, *274*, 43–47. [CrossRef]
23. Valero, D.; Alzate-Gaviria, L.; Montes, J.A.; Rico, C. Influence of a Conductive Material and Different Anaerobic Inocula on Biochemical Methane Potential of Substrates from Alcoholic Beverage Production. *Waste Biomass Valoriz.* **2020**, *11*, 5957–5964. [CrossRef]
24. Rico, C.; Montes, J.A.; Lobo, A. Dry batch anaerobic digestion of food waste in a box-type reactor system: Inoculum preparation and reactor performance. *J. Clean. Prod.* **2020**, *251*, 119751. [CrossRef]
25. Valero, D.; Montes, J.A.; Rico, J.L.; Rico, C. Influence of headspace pressure on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Manag.* **2016**, *48*, 193–198. [CrossRef]
26. Holliger, C.; Alves, M.; Andrade, D.; Angelidaki, I.; Astals, S.; Baier, U.; Bougrier, C.; Buffiere, P.; Carballa, M.; DeWilde, V.; et al. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Sci. Technol.* **2016**, *74*, 2515–2522. [CrossRef]
27. Sežun, M.; Grilc, V.; Zupančič, G.D.; Logar, R.M. Anaerobic Digestion of Brewery Spent Grain in a Semi-Continuous Bioreactor: Inhibition by Phenolic Degradation Products. *Acta Chim. Slov.* **2011**, *58*, 158–166. Available online: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=Anaerobic%20digestion%20of%20brewery%20spent%20grain%20in%20a%20semi-continuous%20bioreactor%3A%20inhibition%20by%20phenolic%20degradation%20products&publication\\_year=2011&author=M.%20Se%20C5%BEun&author=V.%20Grilc&author=G.D.%20Zupan%20C4%8Di%20C4%8D&author=R.M.%20Logar](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Anaerobic%20digestion%20of%20brewery%20spent%20grain%20in%20a%20semi-continuous%20bioreactor%3A%20inhibition%20by%20phenolic%20degradation%20products&publication_year=2011&author=M.%20Se%20C5%BEun&author=V.%20Grilc&author=G.D.%20Zupan%20C4%8Di%20C4%8D&author=R.M.%20Logar). (accessed on 10 August 2021). [PubMed]
28. Montes, J.A.; Rico, C. Biogas Potential of Wastes and By-Products of the Alcoholic Beverage Production Industries in the Spanish Region of Cantabria. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 7481. [CrossRef]
29. Klopfenstein, T.J.; Erickson, G.E.; Bremer, V.R. BOARD-INVITED REVIEW: Use of distillers by-products in the beef cattle feeding industry. *J. Anim. Sci.* **2008**, *86*, 1223–1231. [CrossRef] [PubMed]
30. Stein, H.H.; Shurson, G.C. Board-invited review: The use and application of distillers dried grains with solubles in swine diets. *J. Anim. Sci.* **2009**, *87*, 1292–1303. [CrossRef] [PubMed]
31. Lynch, K.M.; Steffen, E.J.; Arendt, E.K. Brewers' spent grain: A review with an emphasis on food and health. *J. Inst. Brew.* **2016**, *122*, 553–568. [CrossRef]
32. Gonçalves, I.C.; Fonseca, A.; Morão, A.M.; Pinheiro, H.M.; Duarte, A.P.; Ferra, M.I.A. Evaluation of anaerobic co-digestion of spent brewery grains and an azo dye. *Renew. Energy* **2015**, *74*, 489–496. [CrossRef]
33. Weger, A.; Jung, R.; Stenzel, F.; Hornung, A. Optimized Energetic Usage of Brewers' Spent Grains. *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 306–312. [CrossRef]
34. Wang, T.-T.; Wang, S.-P.; Zhong, X.-Z.; Sun, Z.-Y.; Huang, Y.-L.; Tan, L.; Tang, Y.-Q.; Kida, K. Converting digested residue eluted from dry anaerobic digestion of distilled grain waste into value-added fertilizer by aerobic composting. *J. Clean. Prod.* **2017**, *166*, 530–536. [CrossRef]
35. Angioni, A.; Barra, A.; Russo, M.T.; Coroneo, V.; Dessì, S.; Cabras, P. Chemical composition of the essential oils of *Juniperus* from ripe and unripe berries and leaves and their antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 3073–3078. [CrossRef]
36. Pepeljnjak, S.; Kosalec, I.; Kalodera, Z.; Blažević, N. Antimicrobial activity of juniper berry essential oil (*Juniperus communis* L., Cupressaceae). *Acta Pharm.* **2005**, *55*, 417–422. [PubMed]
37. Joshi, R.K. Chapter 21—Angelica (*Angelica glauca* and *A. archangelica*) oils. In *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*; Preedy, V.R., Ed.; Academic Press: London, UK, 2016; pp. 203–208, ISBN 9780124166417.
38. Hersch-Martínez, P.; Leañós-Miranda, B.E.; Solórzano-Santos, F. Antibacterial effects of commercial essential oils over locally prevalent pathogenic strains in Mexico. *Fitoterapia* **2005**, *76*, 453–457. [CrossRef]
39. Harada, H.; Uemura, S.; Chen, A.; Jayadevan, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresour. Technol.* **1996**, *55*, 215–221. [CrossRef]
40. Panjičko, M.; Zupančič, G.D.; Fanel, L.; Marinšek Logar, R.; Tišma, M.; Zelić, B. Biogas production from brewery spent grain as a mono-substrate in a two-stage process composed of solid-state anaerobic digestion and granular biomass reactors. *J. Clean. Prod.* **2017**, *166*, 519–529. [CrossRef]
41. Forest Research UK 2021. Typical Calorific Values of Fuels. Available online: <https://www.forestresearch.gov.uk/tools-and-resources/fthr/biomass-energy-resources/reference-biomass/facts-figures/typical-calorific-values-of-fuels/> (accessed on 10 August 2021).

42. Gupta, G.K.; Mondal, M.K. Chapter 15—Bioenergy generation from agricultural wastes and enrichment of end products. In *Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts*, 1st ed.; Kumar, R.P., Gnansounou, E., Raman, J.K., Baskar, G., Eds.; Academic Press: London, UK, 2020; pp. 337–356, ISBN 9780128189962. [[CrossRef](#)]
43. Constantinescu, M.; Bucura, F.; Ionete, E.I.; Ion-Ebrasu, D.; Sandru, C.; Zaharioiu, A.; Marin, F.; Miricioiu, M.G.; Niculescu, V.C.; Oancea, S.; et al. From Plastic to Fuel—New Challenges. *Mater. Plast.* **2019**, *56*, 721–729. [[CrossRef](#)]
44. Constantinescu, M.; Bucura, F.; Ionete, R.; Niculescu, V.; Ionete, E.I.; Zaharioiu, A.; Oancea, S.; Miricioiu, M.G. Comparative Study on Plastic Materials as a New Source of Energy. *Mater. Plast.* **2019**, *56*, 41–46. [[CrossRef](#)]



**CUARTA PARTE: RESUMEN DE RESULTADOS Y  
CONCLUSIONES**



## **RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS ARTÍCULOS**



---

**RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS ARTÍCULOS****Generalidades**

En un estudio sobre unos determinados recursos distribuidos sobre un ámbito geográfico para un posible aprovechamiento, los obvios primeros pasos resultan la identificación de dichos recursos, con una cuantificación y caracterización de los mismos para, posterior pero conjuntamente, estudiar su posible adecuación para el propósito analizado. Así, una parte del estudio se dedica a la identificación de fuentes de posibles recursos, que en el presente caso consiste en identificar y localizar las bebidas alcohólicas fabricadas en el ámbito geográfico de Cantabria, junto con sus centros de producción y su localización.

Identificadas y localizadas las fuentes de los recursos, es preciso intentar cuantificar las producciones de los mismos, tanto a un nivel particular de cada fuente, como a un nivel general, obteniéndose la producción bruta total. Sin embargo y salvo casos muy contados, en general los centros de producción no suelen considerar prioritaria una cuantificación como tal de la producción de sus residuos, salvo desde el punto de vista económico del cálculo de los costes que supone para la empresa su gestión y tratamiento. En ese sentido, es razonablemente más sencilla la obtención de datos cuantitativos de fabricación de productos propios de la actividad industrial (es decir, de las bebidas en cuestión) en un momento dado. En el caso de que se conozcan con un grado razonable de detalle los funcionamientos de los procesos de producción, es posible tanto identificar dichos residuos de modo que queden fijados los objetivos de investigación, como deducir la cantidad de residuos asociada a dicho volumen de producto final.

Identificados y cuantificados los objetos de estudio, se puede hacer una clasificación y selección de productos objetivo, bien por sus volúmenes elevados en los procesos productivos que hagan que resulten cuantitativamente interesantes, bien por su elevada adecuación a los objetivos finales del estudio. Por poner un ejemplo, en la fabricación de cervezas se van a crear una serie de residuos concretos (bagazos de malta y lúpulos, “trubs” o levaduras gastadas, “kieselguhr” o tierras de diatomeas para filtrado colmatadas, aguas y/o soluciones de limpieza de equipos, etc.). Dado que cada

---

residuo tiene una naturaleza distinta, posiblemente tenga cada uno una distinta necesidad de tratamiento que vaya a ser el más adecuado para su propia naturaleza. Y, al mismo tiempo, puede que algunos de estos productos no sean adecuados para el objeto del estudio que es su valorización energética por unos u otros medios. Así, resulta necesario seleccionar de entre ellos los más significativos para el objeto del estudio, que en este caso podrían ser los bagazos dado el alto volumen de producción de los mismos en el proceso de fabricación de cerveza; pero también las levaduras gastadas que, aunque su volumen de producción sea menor, pueden tener un potencial metanogénico en digestión anaerobia lo suficientemente elevado como para resultar significativas en el balance total de producción energética. En ese sentido, conviene reincidir y recalcar la importancia del conocimiento en los procesos de producción de las bebidas alcohólicas para dicha selección y categorización de productos objetivo.

Una vez definidos y establecidos los productos objeto de estudio, es necesaria su caracterización, observando sus características y capacidades para el objetivo de dicho estudio, es decir, la posibilidad de su valorización energética en nuestro caso. Como es lógico, pueden existir diferentes posibilidades de obtener dicha valorización por distintos sistemas. En el estudio se ha analizado, básica y principalmente, la digestión anaerobia con producción de biometano por varias razones. Por un lado, resulta un sistema tanto de valorización energética como de tratamiento de residuos, con lo cual se cumplen ambos objetivos. Por otro, en ciertos casos el digestato obtenido como subproducto final del proceso puede tener un valor por sí mismo en explotaciones agrarias. Además, la creación de instalaciones de digestión anaerobia crea oportunidades para tratamiento conjunto de otros posibles residuos con capacidad metanogénica, creándose sinergias tanto a nivel geográfico y territorial como de posibilidades mejorantes del proceso dado que ciertos cosustratos pueden aportar nutrientes y características que resulten en una mejora en el rendimiento del proceso general. En cualquier caso, el primer paso es la estimación de la capacidad metanogénica de los productos estudiados, de la cual se puede obtener una primera impresión de la adecuación para los objetivos finales de valorización.

---

Otros aspectos que resultan muy necesarios de tener en cuenta son la disponibilidad de los productos objetivo y su mayor o menor facilidad de manejo. El primer aspecto comprende tanto aspectos de tipo temporal (regularidad en la creación de los sustratos o posible temporalidad, por ejemplo) como espacial (producciones focalizadas o diseminadas, agrupamiento de centros de producción, etc.; factores que van a influir por cuestiones de transporte en los costes finales de operación y tratamiento y, por ello, en aspectos económicos asociados a la rentabilidad y viabilidad finales de la cuestión) y de localización (cercanía a grandes núcleos de población o situación en áreas rurales, con las posibles implicaciones sociales y de opinión pública y/o de facilidad mayor o menor de transportes y de usos de digestatos, etc.). El segundo aspecto también va a tener implicación directa en aspectos de transporte y económicos, así como de toma de decisiones sobre el tipo de tratamiento anaerobio asociado.

Esta última cuestión, la del tipo de tratamiento anaerobio, también resulta de la máxima importancia. Dejando aparte las cuestiones obvias asociadas a las características físicas de los residuos como posibles sustratos que puedan determinar su uso en digestiones anaerobias secas o de líquidos, dichos productos han de ser estudiados en condiciones similares a las de tratamiento real para identificar su adecuación, posibles problemas en su tratamiento, cuestiones operacionales y de proceso, etc. De este modo se puede certificar o no su adecuación para unos u otros sistemas de valorización energética, o bien analizar la posible necesidad de cosustratos y de las características de los mismos para complementar o mejorar las capacidades de los productos objetivo para el proceso.

#### **Sustratos: generación y características**

Siguiendo las directrices generales presentadas en el punto anterior, en primer lugar se procedió a la identificación y localización de los diferentes puntos de generación de residuos asociados a la producción de bebidas alcohólicas en Cantabria. De estas últimas, se pudieron identificar varias especialidades comerciales:

- 
- Cervezas, siendo todos los productos fabricados en la región encuadrables en la tipología de “cervezas artesanas”, dada la no existencia de grandes instalaciones para la producción industrial cervecera.
  - Vinos, con dos tipologías amparadas bajo los sellos de calidad “Indicación Geográfica Protegida”: Vinos de la tierra Costa de Cantabria, y Vinos de la Tierra de Liébana.
  - Aguardiente de orujo, elaborado bajo la marca de calidad “Calidad Controlada”, producido y destilado en la comarca de Liébana. Asimismo, existe una cierta variedad de licores y cremas fabricadas con aguardiente de orujo como su base alcohólica.
  - Sidra, con un productor reconocido.
  - Otras bebidas alcohólicas, destiladas (como las ginebras) o no (vermuts).

De los anteriores productos no se pudo establecer contacto con el único productor comercial de sidra del que se tenía conocimiento.

En cuanto a las bebidas alcohólicas encuadradas en el anterior punto como “otras bebidas alcohólicas”, la producción de ginebras destiladas tiene una característica bastante curiosa. Tras el establecimiento de la primera destilería de ginebras en Cantabria, el relativo éxito de su producto resultó en que otras empresas tradicionalmente dedicadas a la destilación de aguardientes de orujo se interesasen también en la fabricación de ginebras, apareciendo una competencia relativa y un aumento en la producción asociado. Asimismo, el hecho de que en los planes empresariales de aquella primera destilería entrase la producción de whisky, provocó una especie de carrera empresarial con otros productores para ser los primeros en poner en el mercado un whisky producido y fabricado en Cantabria, añadiéndose un nuevo producto dentro de la gama de bebidas ya citadas (cuya aparición en el mercado es posterior a la realización del artículo referente al estudio territorial) .

De los distintos subproductos y residuos de la fabricación de alcoholes, se escogieron como representativos:

- De la producción de cervezas, los bagazos y las levaduras gastadas.

- 
- Los hollejos de uvas, tanto en su estado original como subproductos de la fabricación de vinos, como gastados tras su fermentación y destilado en la fabricación de aguardientes de orujo.
  - Los residuos, tanto líquido como sólido, de la destilación de ginebras.
  - Dado el interés en la producción de whiskys en el momento de la realización del artículo, se añade el “pot ale”, residuo líquido de la primera destilación de whisky.

Diferentes razones llevaron a la elección de los residuos anteriores. En el caso de los bagazos y hollejos, resultaban ser los subproductos de mayor volumen de producción en la fabricación de sus respectivos productos comerciales asociados, siendo en el caso del aguardiente de orujo dichos orujos gastados prácticamente el único residuo generado (las cabezas de destilación con sus altos contenidos en metanol, son retiradas por la Administración, y las colas de destilación y residuos líquidos simplemente se dejan escurrir y evaporar). Las levaduras de cervezas gastadas, siendo un sustrato de producción relativamente escasa, se consideraron una fuente con un potencial metanogénico apreciable. Sobre el “pot ale”, su interés estaba en la circunstancia de sustrato de nueva producción y de cuya repercusión en el flujo total de residuos, que acabará asociada a una producción estabilizada y constante, estaba todo por descubrir. Y en cuanto a los residuos de la destilación de ginebras, además de su importancia relativa, estaba la cuestión de ser un sustrato del cual no existía ninguna experiencia en cuanto a su tratamiento específico y a sus posibilidades como sustrato en procesos de digestión anaerobia.

Una cuestión apreciable en la generación de los sustratos objeto de estudio es la distribución geográfica de los centros de producción. Así, se puede observar sobre mapa (Figura 3 del artículo) una tendencia al agrupamiento en centros de producción, de modo que se pueden apreciar tres zonas principales agrupando núcleos concentrados o dispersos de producción: la comarca de Liébana, con producción de vinos y aguardientes de orujo; la costa oriental, con una concentración de producciones de vinos y alguna cervecera artesanal, y la zona central en la que, además de concentrarse la mayor parte de las cerveceras artesanas, existe además producción vinícola y una destilaría de ginebras y productora de otras bebidas. De este

modo se puede apreciar que dichas zonas de agregación forman áreas, en general de menos de 30 kilómetros de distancia máxima entre extremos (salvo la zona central, delimitada por un área de unos 20 km de radio y en la cual las infraestructuras de comunicación suelen ser mejores). Además, los centros de producción se encuentran principalmente en áreas rurales, con los factores favorables para el establecimiento de instalaciones de digestores anaerobios que ello implica.

Obtenidos los sustratos objeto de estudio, se procedió a una caracterización de sus principales características, recogida en la Tabla 1 del artículo y reproducida a continuación:

**Tabla 9 (Tabla 1 en el artículo correspondiente).** Características de los residuos y subproductos analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

Residuo o subproducto	ST (%)	SV (%)	NTK (g/kg ST)	P (g/kg ST)
Pot ale	6,06	5,55	-	-
Levaduras gastadas de cerveza	9,51	8,69	-	-
Residuo líquido de destilación de ginebra	8,32	7,68	1,44	0,36
Botánicos usados de ginebra	35,6	34,3	1,56	0,17
Bagazo de cerveza	25,2	24,2	3,59	0,56
Hollejos de uva	44,1	38,3	2,21	0,22
Hollejos de uva fermentados y destilados	31,9	29,1	2,43	0,24

Posteriormente, se procedió a la determinación del potencial metanogénico de los diferentes sustratos, con unas producciones específicas que aparecen en las Figuras 1 y 2 del artículo, que queda reflejado en la siguiente tabla:

**Tabla 10.** Producciones específicas en  $L_N CH_4 kg^{-1} SV$  de los diferentes sustratos estudiados.

Residuo o subproducto	Potencial biometanogénico (en $L_N CH_4 kg^{-1} SV$ )
Pot ale	542
Levaduras gastadas de cerveza	578
Residuo líquido de destilación de ginebra	727
Botánicos usados de ginebra	281
Bagazo de cerveza	332
Hollejos de uva	206
Hollejos de uva fermentados y destilados	148

---

Comparando los resultados obtenidos para los sustratos estudiados con los resultados en la literatura en estudios similares (véase sección correspondiente del artículo), se observa que están dentro de la banda de normalidad. No se encontraron datos previos (tras una revisión exhaustiva de la literatura disponible) para los hollejos de uva gastados tras destilación, así como para los residuos líquido y sólido de la destilación de ginebras.

En cuanto a la producción de los diferentes residuos, cuando existieron datos que permitieron su cálculo, se obtuvieron los siguientes datos:

- Orujos gastados: De datos de la ODECA, organismo oficial certificador de la producción de alimentos y bebidas de la región y del cual dependen los sellos de calidad, se sabe que la producción de aguardientes de orujo bajo el sello de Calidad Controlada fue de alrededor de 20.300 L en 2013, a los que habría que sumar otros 5.337 L de orujos comercializados fuera del sello de calidad, principalmente como base alcohólica de licores y cremas. Conociendo que en el proceso de fabricación de orujos se precisan unos 6 kg de hollejos (secos) que se transforman tras hidratación, fermentación y destilación en unos 10 kg de orujos gastados, se obtienen las cifras de unos 154.269 kg de orujos gastados totales en la región, por campaña de destilación y año.

Como características de estos residuos se pueden apuntar la estacionalidad del recurso, dado que prácticamente toda la producción se da en una campaña de destilación que tiene lugar en tres-cuatro semanas, y la restricción geográfica de la producción de estos residuos, en centros (destilerías) localizados.

- Hollejos de vinificación: Los datos obtenidos se obtienen para la producción de vinos bajo la IGP Vino de la Tierra Costa de Cantabria, dado que la práctica totalidad de hollejos producidos bajo la IGP Vino de la Tierra de Liébana se utilizan en producción de aguardientes de orujo (y ya tratados en el punto anterior). Los datos de producciones de la IGP muestran un incremento sostenido de las mismas, de los 440 hL en 2009 a los 812 de 2017 y 1.074 en 2018 (3.420 hL para ambas IGPs en 2021). La tendencia al crecimiento es un

---

reflejo de una tendencia al crecimiento en superficie plantada de viñedo que queda reflejada en las encuestas de viñedo del Ministerio.

Las especificaciones de la IGP Costa de Cantabria indican que la máxima producción de vino obtenida a través de prensado de uva ha de ser de 70 L de vino por cada 100 kg de uva utilizados. De ello y de los datos de producción anteriormente citados, se puede deducir una producción total de hollejos de 348 toneladas para el año 2017, con una tendencia en aumento para dicha producción.

La producción de estos residuos va a tener características similares a las de los anteriormente citados con respecto a la estacionalidad. En cuanto a la distribución geográfica de las explotaciones y bodegas productoras de vinos, se observa un núcleo potente y concentrado en municipios de la costa oriental, con otro núcleo en la zona central de la región que puede subdividirse en dos subnúcleos, uno en el valle medio del río Pas, y otro en la zona Saja-Besaya.

- Residuos de la producción de cervezas: Se obtuvieron datos de producciones y de modos de fabricación de la mayor cervecera artesana de la región. En el año 2016 las producciones y ventas habían sido de 280.000 L de cerveza, con unas previsiones de crecimiento para el año 2019 de unos 380.000 L (pero véase nota posterior). Extrapolando de las cifras totales de materias primas empleadas y residuos generados, cada litro de cerveza producido generaba unos 294,7 gramos de bagazos usados y 39,3 mililitros de levaduras gastadas. Todo ello nos daba un total de producción anual de unos 82.500 kg de bagazos en 2016 y de 11.000 L de levaduras gastadas.

El resto de fábricas de cerveza artesanal de la región tienen unas producciones bastante más modestas que la citada y su consumo es básicamente regional. En las fechas de realización del estudio se estimaba que la producción conjunta de todo el resto de las cerveceras sería similar a la de la ya citada y analizada. Los centros de producción, si bien están más o menos dispersos, se ubican básicamente en la zona central de la región, con alguna excepción en Campoo y la costa oriental. Los residuos generados son de escaso volumen, y en todos los casos tienen una característica de no estacionalidad dado que la producción se lleva a cabo a lo largo del año.

(Nota: la citada empresa cervecera, a la vista de sus resultados empresariales y comerciales, acometió en 2019 un proceso de ampliación de instalaciones para llegar a alcanzar una capacidad de producción de un millón de litros; lo cual implica una producción de unas 294,6 toneladas de bagazos).

### **Aplicación de resultados**

Desde un punto de vista generalista y fundamentalmente teórico, conocidas la producción total (en masa bruta) de los residuos y su potencial biometanogénico, se puede extrapolar el total de su potencial para generación energética, así como la reducción en emisiones de gases de efecto invernadero, tanto por la utilización en generación eléctrica del combustible generado sustituyendo a otros combustibles fósiles, como por la no descomposición anaerobia no controlada de dichos residuos en estercolero o vertedero (que eventualmente acabaría como una emisión).

Se han utilizado para el cálculo únicamente los sustratos de bagazos de cerveza y hollejos de uva procedentes de vinificación o ya gastados por destilación de aguardientes. Dichos sustratos, aparte de ser los que podemos cuantificar, tienen la característica común de poder tener un mismo sistema de digestión (digestión anaerobia sólida) dadas sus características físicas semejantes. Usando un factor de eficiencia en conversión a electricidad de  $\eta = 40\%$  se obtendrían unos resultados de:

Producción potencial total de metano:  $TMP = 57.951 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 / \text{año}$

Cantidad posible de electricidad generada a partir de metano:  $e_{\text{bio}} = 231.804 \text{ kWh} / \text{año}$

Reducción de emisiones por generación eléctrica:  $ER_{e1} = 516.993 \text{ kg CO}_2 / \text{año}$

Reducción total de emisiones:  $TER = 1.476.578 \text{ kg CO}_2 / \text{año}$

Estas cifras constituyen únicamente una evaluación de mínimos. Si bien la cantidad potencial de energía generada es relativamente modesta, sí que podría cubrir un alto porcentaje del consumo eléctrico de las empresas del sector, con una repercusión positiva en sus balances tanto energético-económico como medioambiental. Asimismo, se ha de tener en cuenta que dependiendo de las tecnologías empleadas si, por ejemplo, se implementan sistemas de digestión anaerobia que puedan realizar

---

procesos efectivos con varios sustratos (bagazos+ levaduras gastadas, o hollejos de vinificación + lías + vinazas + residuos de despalillado, por ejemplo), la producción de biogás probablemente sea apreciablemente mayor. Asimismo, dependiendo de la tecnología empleada en la valorización energética, teniendo en cuenta que la mayor parte de las demandas energéticas en la fabricación de bebidas alcohólicas es en forma de calor, el uso de unidades de cogeneración con aprovechamiento del calor generado por parte de las compañías fabricantes de alcohol liberaría en todo o en parte la producción de electricidad para su uso en otras demandas, mejorando aún más el balance energético.

### **Residuos de la producción de ginebras y bagazos de cerveza**

En el caso de la producción de la ginebra destilada, existen dos flujos de residuos con características muy diferentes: el residuo líquido, compuesto por cabezas y colas de destilación junto con el remanente en el alambique tras el proceso de destilado, y el residuo sólido, compuesto por la masa de botánicos y aromatizantes gastados tras los procesos de infusión y destilación que dotan a la ginebra de sus aromas particulares.

El estudio de las características de dichos sustratos como objeto de procesos de digestión anaerobia con producción de biogás a una escala de laboratorio, de modo que los resultados puedan ser implementados a escala real, requiere de dos líneas de tratamiento distintas, una para sustratos líquidos y otra para sustratos sólidos. En ese sentido, se escogió un tratamiento por medio de reactores UASB para el residuo líquido dado que es un sistema conocido, fiable, con buena respuesta ante sustratos con presencia de tóxicos o inhibidores, y con amplia experiencia de uso en residuos de producción alcohólica. Para el residuo sólido, la elección consistió en digestores tipo caja para digestión seca con tanque digestor de lixiviados y percolados. En ambos casos, en el ámbito mesofílico de temperaturas.

Se realizaron análisis de caracterización para ambos sustratos, adicionales a los realizados en el trabajo anterior.

**Tabla 11.** Características del residuo líquido de destilado (GSW) y del agua residual porcina (SWW).

Parámetro	GSW	SWW
ST (%)	10.4 ± 1.0	0.65 ± 0.03
SV (%) <sup>1</sup>	9.7 ± 0.9	0.26 ± 0.02
DQO (g L <sup>-1</sup> )	168 ± 22	8.9 ± 0.1
DQO <sub>AGV</sub> (g L <sup>-1</sup> )	0	5.9 ± 0.1
pH	4.2 ± 0.2	7.5 ± 0.1
Alcalinidad (g CaCO <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	—	10.0 ± 0.1
NT (g L <sup>-1</sup> )	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1
NAT (mg L <sup>-1</sup> )	42 ± 11	1318 ± 15
PT (mg L <sup>-1</sup> )	300 ± 15	640 ± 6
BMP (L CH <sub>4</sub> kg <sup>-1</sup> DQO)	316 ± 8	202 ± 5

<sup>1</sup> Sobre la materia fresca total.

**Tabla 12.** Características de los residuos y subproductos para digestión sólida analizados en el estudio (ST y SV expresados como porcentaje de la masa total).

Residuos y Subproductos	ST (%)	SV (%)	NTK (g/kg ST)	P (g/kg ST)
Botánicos gastados	35,6	34,3	1,56	0,17
Bagazos de cerveza	25,2	24,2	3,59	0,56

En ambos sustratos de la destilación de ginebras, se observan características desfavorables para el proceso de digestión anaerobia. Así, en el residuo líquido se observa un pH demasiado bajo de 4,2 y sin presencia de alcalinidad. En ambos casos, además, la cantidad de nitrógeno presente y que pueda ser utilizable por la biomasa para sus procesos biológicos y metabólicos es relativamente escasa; todo ello pone de manifiesto la necesidad de cosustratos para optimizar los procesos de digestión anaerobia.

En el caso del residuo líquido, el cosustrato elegido fue la fase líquida de purines de producción porcina (agua residual porcina), dado que presentaba características muy interesantes aportando nitrógeno, micronutrientes y alcalinidad para el proceso al tiempo que su aporte de materia orgánica (en forma de DQO) era bajo pero su pH estaba dentro de los límites óptimos para el proceso de digestión anaerobia. En cuanto

---

al residuo sólido, se optó por bagazo de cerveza por múltiples razones: es un producto interesante en sí mismo para digestión anaerobia y que se ajusta a la temática del estudio como subproducto de fabricación alcohólica, es asimilable al grano gastado en destilación de bebidas alcohólicas (y en el caso industrial concreto de la empresa productora de ginebras, existían planes empresariales que hacían que dicho sustrato pudiera estar presente dentro de sus flujos de residuos en un futuro cuasi inmediato), y posee buenas cantidades de nitrógeno y otros nutrientes favoreciendo el proceso de digestión conjunta.

### **Ensayos en UASB de residuos líquidos**

La alimentación diaria de los reactores UASB a escala de laboratorio consistió en un volumen fijado de 600 mL totales consistente en:

- 100 mL de agua residual porcina (en adelante SWW).
- 300 mL de efluente del proceso, recirculado, para aporte de alcalinidad de proceso.
- 200 mL de una solución mezcla de residuo líquido de destilación de ginebras (en adelante GSW) con agua de la red de abastecimiento declarada. La mayor o menor dilución de GSW en el volumen total de mezcla marcaba los incrementos en la tasa de carga orgánica en el experimento.

Las condiciones de operación en la alimentación se pueden observar en la tabla siguiente. La proporción de sustrato de residuo líquido de producción de ginebras en la alimentación (y, con ello, la tasa de carga orgánica OLR) se fue incrementando escalonadamente de manera semanal, de modo que se permitían unos periodos de adaptación y estabilización ante las nuevas condiciones razonablemente proporcionados a las mismas. Los números en la denominación del GSW (GSW1, GSW2, GSW3) se refieren a que en cada caso se utilizó residuo líquido de diferentes tandas de destilación, correspondiendo el número a cada una, pudiendo existir pequeñas variaciones en el sustrato y en los resultados dependiendo de las características de las materias primas en destilación y de su variación en diferentes momentos. Los experimentos fueron llevados a cabo en el rango mesofílico de temperaturas.

**Tabla 13.** Resumen de las condiciones de operación a lo largo de la experimentación UASB: componentes de la alimentación diaria y tasas de carga orgánica. Diariamente 300 mL del efluente líquido fueron mezclados con la mezcla de sustrato en el tanque de alimentación.

Etapa	1	2	3	4	5	6	7	8
Días	1–7	8–14	15–20	21–27	28–34	35–41	42–50	51–54
GSW (mL)	20	40	60	80	100	120	140	160
Muestra de GSW	GSW1	GSW1	GSW1	GSW1 GSW2	GSW2 GSW3	GSW3	GSW3	GSW3
Agua (mL)	180	160	140	120	100	80	60	40
SWW (mL)	100	100	100	100	100	100	100	100
OLR (kg DQO m <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )	3,9 ± 0,0	6,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1	13,2 ± 0,7	18,0 ± 1,2	22,7 ± 0,2	28,5 ± 0,4	32,0 ± 0,3

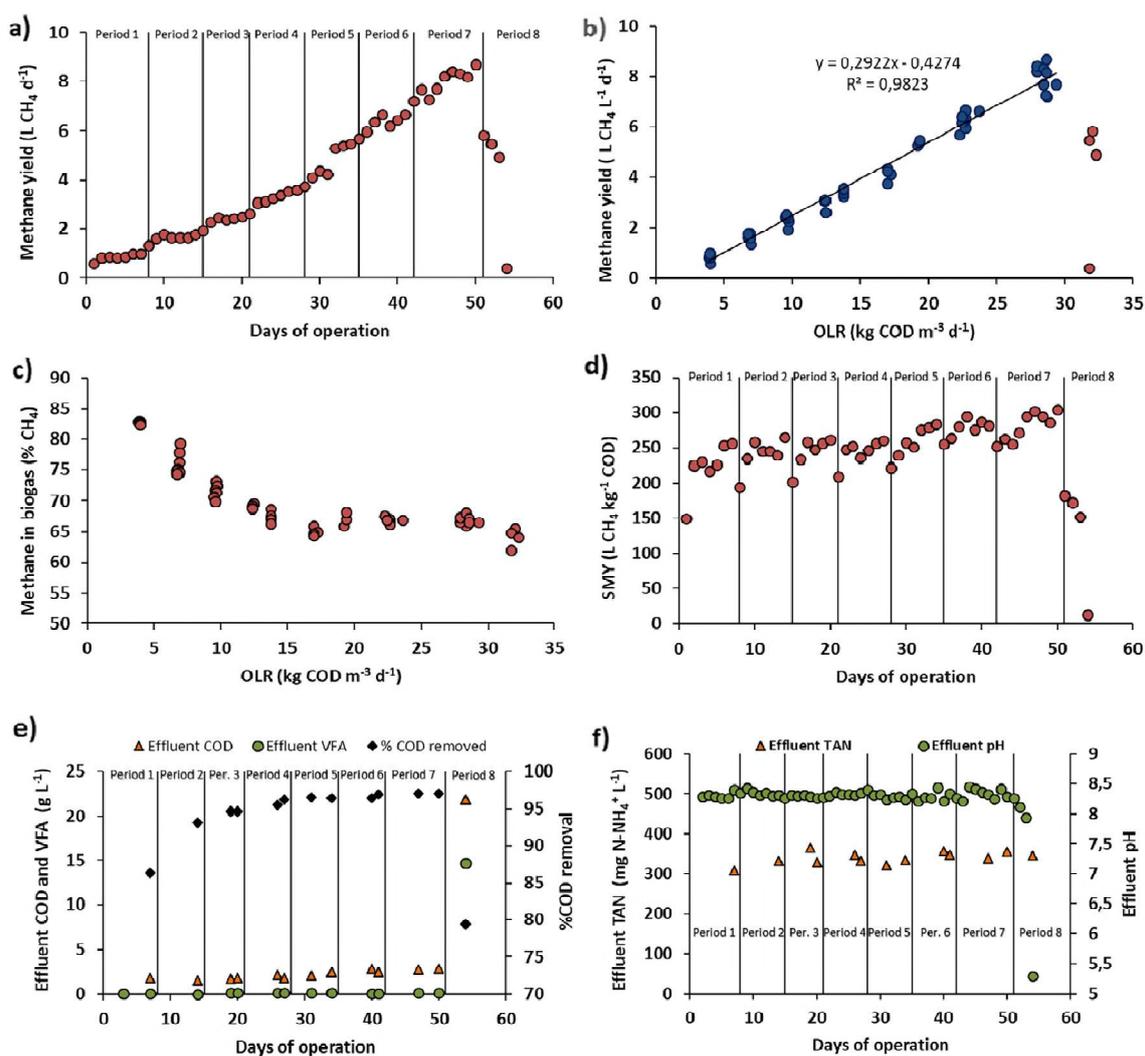
Los resultados pueden verse en la figura adjunta. Se puede observar una fuerte correlación entre la tasa de producción volumétrica de metano (VMPR) y la OLR durante prácticamente todo el experimento, hasta el último periodo de experimentación (semana 8) en el cual las condiciones llevaron al fallo en el proceso biológico. Así, la producción máxima de metano alcanzada fue a los 50 días en condiciones de estabilidad, con una dilución en la alimentación correspondiente al 70 % de GSW en la alimentación y a una OLR de unos 28,5 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>, con un total de 8,7 L CH<sub>4</sub> correspondientes con una VMPR de 8,4 m<sup>3</sup> CH<sub>4</sub> d<sup>-1</sup>. Se observa asimismo una reducción progresiva de la proporción de CH<sub>4</sub> en el biogás con el incremento en la OLR.



**Figura 60.** Experimentación con reactores UASB a escala de laboratorio.

En relación con la eliminación de nutrientes en el proceso, se observaron porcentajes de eliminación de DQO mayores del 95 % en el efluente a partir de la tercera condición experimental, llegando al 97 % con una alta eficiencia en la séptima semana. Los porcentajes de eliminación menores en condiciones anteriores se pueden justificar por la mayor importancia en la contribución en la proporción de DQO total en la alimentación del agua residual porcina SWW, con una menor biodegradabilidad que la de GSW. La presencia de AGVs en el efluente fue insignificante hasta el momento en que el experimento fue llevado a fallo.

La proporción DQO/N en la alimentación varió con la composición de la misma, desde 17,6/1 en la primera etapa, hasta 76,4/1 en la séptima. Los niveles de nitrógeno amoniacal en el efluente (NAT) estuvieron siempre en la horquilla 300-400 mg NAT L<sup>-1</sup> y los valores del pH del efluente en ese mismo periodo oscilaron entre 8,2 y 8,4.



**Figura 61.** Funcionamiento de reactor UASB. (a) Producción diaria de metano a lo largo del tiempo de operación. (b) Tasa volumétrica de producción de metano (VMPR) a diferentes tasas de carga orgánica (OLR) (los círculos azules representan la operación en los periodos 1 – 7; los círculos rojos representan el periodo 8). (c) Contenido de metano en el biogás producido a diferentes OLR. (d) Producción específica de metano en relación con la DQO (SMY<sub>COD</sub>) a lo largo del tiempo de operación. (e) DQO y DQO<sub>AGV</sub> en el efluente de proceso y porcentaje de DQO eliminada. (f) Nitrógeno amoniacal total (NAT) y pH en el efluente a lo largo del tiempo.

En el último periodo de experimentación, en la semana octava y que llegó al fallo del proceso, la proporción del GSW en la dilución de alimentación era del 80 %, correspondiente a una OLR de 32,0 kg DQO m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>. A lo largo de los cuatro primeros días de la semana 8 se observó una disminución progresiva en la producción de biogás y metano, hasta la suspensión del experimento. El pH en el efluente en ese momento

---

había descendido hasta un valor de 5,3 y se detectó una concentración de AGV's en el efluente de hasta 14,7 g DQO<sub>AGV</sub> L<sup>-1</sup>. En este contexto específico, el diagnóstico del fallo por sobreacidificación del reactor estaba positivamente confirmado.

El experimento mostró claramente la factibilidad del tratamiento del residuo líquido de destilación de ginebras en codigestión con un cosustrato que pudiese aportar alcalinidad y micro y macronutrientes (N), con unos resultados muy adecuados en cuanto a producción de metano y a reducción de materia orgánica en el efluente y en unas condiciones de estabilidad de proceso, acotándose la máxima OLR posible de alcanzar previamente al fallo.

### **Ensayos de digestión seca de residuos sólidos**

El estudio, en este caso, consistió en la evaluación de la tratabilidad para valorización energética de los botánicos y aromatizantes de la producción de ginebras destiladas (DGSB) como del bagazo de cerveza (BSG), tanto como monosustratos como en codigestión conjunta con posibles proporciones variables de ambos subproductos. Del análisis de las características de ambos sustratos, se observa en el sustrato DGSB una relativamente escasa presencia de nutrientes, lo cual hacía prever una posible dificultad en el proceso de digestión anaerobia así como la necesidad de uso de un cosustrato. En ese sentido, las características del BSG hacían prever la adecuación del mismo como cosustrato, tanto por sus propias características como por una cuestión de disponibilidad para el caso concreto de la destilería de estudio.

El sistema de valorización energética por digestión anaerobia consistió en digestores tipo caja para digestión seca con tanque digestor de lixiviados y percolados, en el ámbito mesofílico de temperaturas.

Simultáneamente a la realización de los ensayos en digestores a escala de laboratorio, se realizó una serie de tests BMP con distintas proporciones en mezcla de ambos sustratos, desde un 100 % de DGSB hasta un 100 % de BSG, con incrementos (o decrementos en cada caso) de un 20 % en masa en la composición total del sustrato objeto de ensayo. De dichos tests, se observaron dos cuestiones principales:

- 
- La existencia de una correlación entre la producción final de metano con la composición de la mezcla de sustratos, siendo menor dicha producción cuanto mayor era la proporción de DGSB en el sustrato y viceversa.
  - La aparición de una fase de “lag”, es decir, una reducción temporal en la producción de metano, en momentos intermedios del proceso. Si bien este freno temporal se produjo en todos los casos incluidos los tests donde se ensayó el bagazo como monosustrato, aparece una correlación entre la intensidad del fenómeno y la aparición temporal del mismo con la proporción de DGSB en la mezcla. Así, cuanto mayor era ésta (hasta llegar a un 100 % en el uso de estos botánicos como monosustrato), más acusado era el fenómeno del lag y más tarde se presentaba a lo largo del proceso temporal.

Como posibles explicaciones para este fenómeno, se hipotetizó que podía ser causado por una acumulación en el proceso de digestión de subproductos intermedios que podían dar lugar a inhibiciones parciales, o bien a la necesidad de periodos de hidrólisis más prolongados para la degradación de los mismos.

En cuanto a los ensayos en los digestores tipo caja, se realizaron dos tandas de dos experimentos cada una. En la primera tanda se ensayó el DGSB como monosustrato, en cantidades de alrededor de 10 kg ( $\pm$  6 g) y con 10 L de inóculo en el tanque de percolados, con las diferencias de la aplicación en uno de los experimentos (denominado E2, siendo el otro denominado E1) de la presencia de un material conductivo (carbón activado granular) en el tanque de percolados, para evaluar su influencia en el proceso. Se procedió a una primera inoculación del sustrato percolando 3 litros de inóculo a través del mismo, realizándose dicha acción en los dos días siguientes y aumentándose a un total de 4,5 litros



**Figura 62.** Reactores tipo caja llenos de los sustratos sólidos: DGSB (experimentos E1 y E2), BSG (E3) y mezcla de ambos (E4, 20 % DGSB, 80 % BSG).

En ambos casos los experimentos tuvieron que ser suspendidos en el día cuarto desde su inicio al detectarse una caída en la producción de biogás. Se detectó que la DQO por ácidos grasos volátiles (DQO AGV's) en el tanque de percolados había experimentado un incremento repentino (alcanzando 13,1 y 12,77 g/L respectivamente en E1 y E2), de

---

modo que se decidió suspender la recirculación de inóculo. En días posteriores se intentó la recuperación de ambos inóculos del fallo por sobreacidificación sin resultados, con unos incrementos en la DQO AGV's siguió incrementándose alcanzando 40,98 y 34,11 g/L respectivamente en E1 y E2. Ante tales circunstancias, el experimento se suspendió temporalmente procediéndose a la aclimatación de dos nuevas tandas de inóculo fresco por adición progresiva a 9 L del mismo de cada vez mayores cantidades de inóculo inactivado del experimento E1 hasta alcanzarse los 11 L en el tanque de percolados. Aún así, tras la primera inoculación de 1 L, se observó de nuevo el comienzo de los síntomas de una nueva sobreacidificación en el percolado, que obligó a la suspensión de las recirculaciones hasta producirse el control de los incrementos de la DQO AGV's. Tras la reducción de la misma, el proceso se pudo reanudar, precisándose una cantidad de recirculación cada vez mayor hasta que el sustrato dio muestras de agotamiento tras 49 días después de este recomienzo.

Las producciones específicas finales de metano en E1 y E2 fueron de 119,14 y 125,50  $L_N CH_4 \text{ kg SV}^{-1}$  respectivamente, lo cual equivale al 41,6 % y al 43,8 % de los resultados obtenidos en los tests BMP. Se ha de resaltar que una buena parte de las sustancias de alimentación del proceso se perdieron con el percolado inutilizado en la primera parte del experimento o bien pudieron ser disipadas o descompuestas en los intervalos entre adaptaciones de la segunda tanda de inóculos. Las diferencias en rendimiento entre los experimentos con y sin incorporación de material conductivo fueron prácticamente inapreciables.



**Figura 63.** Instalación experimental digestión seca.

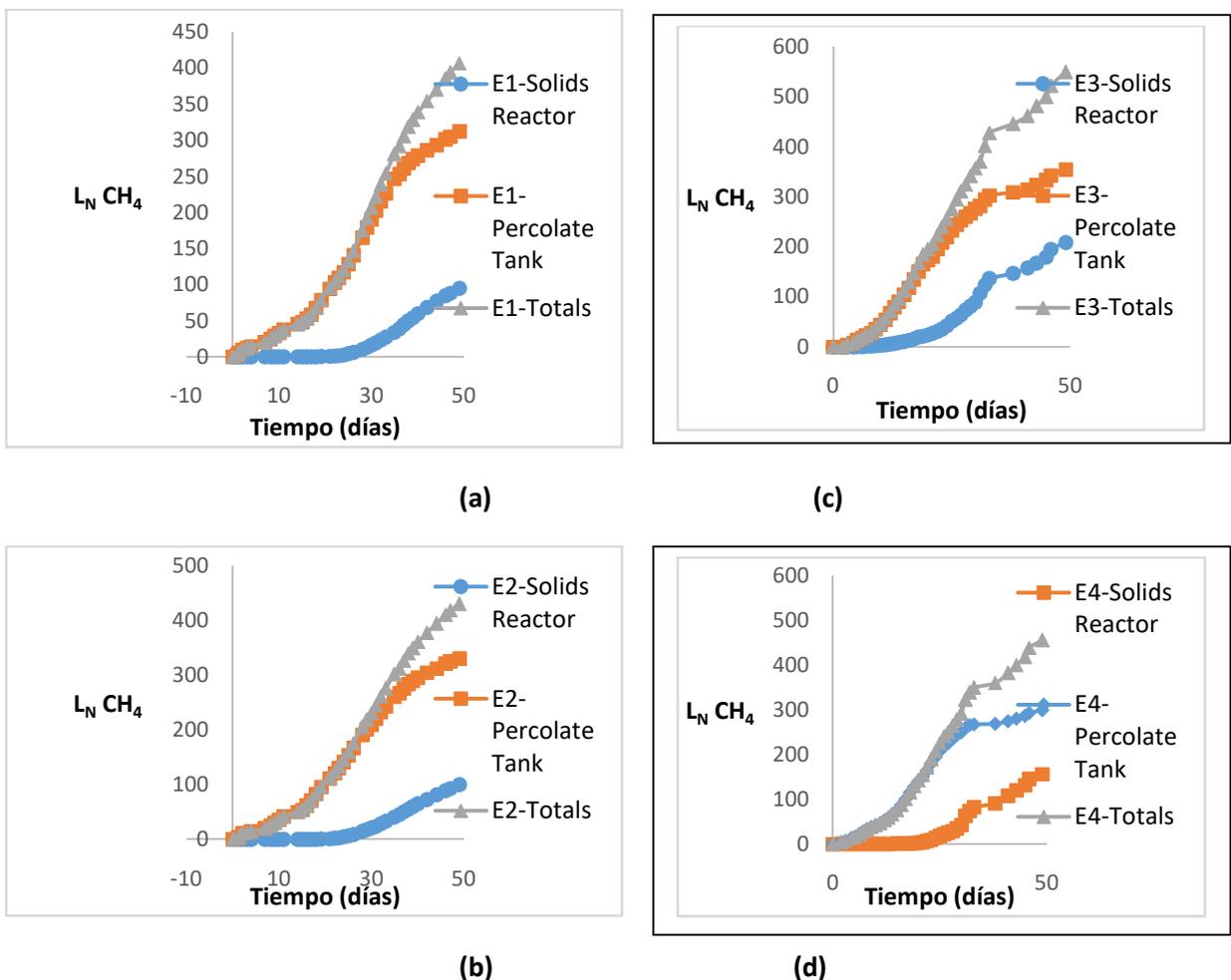
En una segunda tanda de experimentos, se llenaron los digestores caja con 8 kg de BSG como monosustrato en el experimento E3, y una mezcla con un 80 % en peso de BSG y un 20 % de DGSB para un total de 8 kg de sustrato en el experimento E4, con una cantidad de percolado en los depósitos de 10 L en ambos casos. Tras una inoculación inicial con irrigación y percolado de 3 L de inóculo, se procedió en ambos casos a una recirculación total más modesta de un total de 0,75 L al día repartidos en tres tandas para, posteriormente, ser ajustada de acuerdo a la producción de biogás en ambos experimentos. Así, se observó que mientras que en el experimento con BSG como monosustrato se iban admitiendo cantidades cada vez mayores de recirculación, en el experimento E4 (con presencia de un 20 % de DGSB) fue necesaria una suspensión temporal de dos días de duración de recirculación a los 7 días por acumulación de AGVs en el percolado, con una posterior serie de ajustes en la recirculación, reduciéndose la misma (0,25 L al día) y obligando a otra suspensión temporal de otros dos días hasta la reducción de la DQO AGV's en el percolado. Posteriormente a esta suspensión temporal y comenzar una nueva recirculación en cantidades reducidas, aparentemente se alcanzó la estabilización del proceso lo cual permitió el progresivo incremento en las recirculaciones, aunque con un retardo dadas las circunstancias del experimento y los ajustes en la operación derivados de las mismas, de unos 14 días.

Adicionalmente, y con el objeto de evaluar otras posibilidades de valorización energética, se obtuvo el poder calorífico superior (PCS) de ambos sustratos por calorimetría, obteniéndose unos resultados de un PCS de 19,95 MJ/kg para el caso de los DGSB, y de 18,51 MJ/kg para los BSG respectivamente, valores típicos de materiales con una alta proporción en su composición de lignina y celulosa.



**Figura 64.** Residuos digeridos de los sustratos sólidos: DGSB (experimentos E1 y E2), BSG (E3) y mezcla de ambos (E4, 20 % DGSB, 80 % BSG)

De los resultados de la investigación se desprende que los DGSB resultan un sustrato problemático para su tratamiento y valorización por medio de digestión anaerobia. Su tratamiento como monosustrato presenta muy altas dificultades por acidificación y concentración de AGVs en los lixiviados y percolados del tratamiento de la masa sólida en digestión seca. Un tratamiento con etapas iniciales muy lentas y con un cuidado exquisito en la cuantificación de la recirculación, de modo que se intentase evitar por todos los medios operativos una excesiva acidificación en las fases líquidas, no sería operativa dado el excesivo tiempo de operación para la compleción del proceso en batch.



**Figura 65.** Producción acumulada de metano a lo largo del tiempo en  $L_N CH_4$  en los experimentos E1 (a), E2 (b), E3 (c) y E4 (d), tanto total como en los reactores de sólidos y tanques de percolados.

---

De los resultados de la investigación se desprende que los DGSB resultan un sustrato problemático para su tratamiento y valorización por medio de digestión anaerobia. Su tratamiento como monosustrato presenta muy altas dificultades por acidificación y concentración de AGVs en los lixiviados y percolados del tratamiento de la masa sólida en digestión seca. Un tratamiento con etapas iniciales muy lentas y con un cuidado exquisito en la cuantificación de la recirculación, de modo que se intentase evitar por todos los medios operativos una excesiva acidificación en las fases líquidas, no sería operativa dado el excesivo tiempo de operación para la compleción del proceso en batch.

Por otra parte, utilizado como cosustrato, ralentiza y dificulta los procesos de digestión anaerobia, aún en el caso de us sustrato que sí ha resultado fiable y adecuado para dichos procesos como los BSG. Todo ello puede ser también achacable a la gran cantidad de compuestos con toxicidad potencial para la biomasa anaerobia que se pueden encontrar en los productos habituales en aromatización de ginebras, que han sido utilizados desde siempre para conservación de alimentos.

En cuanto al poder calorífico de ambos sustratos sólidos, resulta ser bastante bueno, equiparable o superior al de otros materiales orgánicos utilizados para calefacción mediante combustión. La naturaleza y presentación de estos sustratos facilita su transformación por medio de peletización en combustibles basados en biomasa.



**CONCLUSIONES**



---

## CONCLUSIONES

En la investigación asociada a esta tesis se ha tratado sobre los residuos de una industria que en el momento de la investigación, tenía un carácter emergente. Con el tiempo las situaciones han ido evolucionando, resultando en algunos casos en una corrección y estabilización asociadas a los mercados de los productos (como puede ser el caso de la producción de cervezas artesanas) que se ha traducido a efectos prácticos en una reducción del número de productores pero con una mayor afirmación e incrementos de su producción. En otros casos como la producción de vinos, pese a algunos problemas que han hecho desaparecer a algunos productores, se trata de un sector al alza en la región de modo que puede ser de esperar un aumento cada vez mayor en las producciones de uva (y por tanto de residuos de producción vitivinícola) en la región.

Como conclusiones generales, los residuos de producción de bebidas alcohólicas, en general, tienen unas características interesantes para su utilización con valoración energética. Algunos de dichos productos tienen producciones específicas de metano que pueden calificarse como buenas o muy buenas. Por otro lado, la alta homogeneidad de dichos productos y la ausencia de elementos extraños o indeseables puede redundar en una alta homogeneidad y capacidad de comercialización del digestato con fines agrícolas. En cualquier caso, el volumen total de capacidad de producción energética de los residuos analizados, si bien es relativamente escaso en consonancia con el volumen de producción de residuos asociado, sí que puede ser más que suficiente para autoabastecimiento de las industrias del sector. No obstante, eso debería llevar a una adecuación de los procesos y medios y tecnologías de producción (adaptación de calentadores a la utilización de biometano como combustible, o utilización del calor creado en cogeneración eléctrica, por ejemplo) que debería ser estudiada en cada caso particular.

No existe ninguna línea de tratamiento especial de los residuos generados en producción de bebidas alcohólicas, con lo cual su gestión consiste en, o bien un tratamiento similar a los RSU de tipo orgánico, o bien ser utilizados como alimentación animal en algunos casos.

---

En la actualidad todavía no existe ninguna compañía productora de bebidas alcohólicas a la que, por volumen de producción de producto final y residuos, le pueda resultar rentable la inversión en el equipamiento necesario para la valorización de los mismos con un autoabastecimiento parcial de energía, aunque una compañía cervecera se aproxima bastante en su situación actual a dicho estado (aún sin tener en cuenta los incrementos del precio de la energía debido a las circunstancias puntuales en el momento de redacción de las presentes líneas).

Por otro lado, cabe mencionar la accesibilidad y disponibilidad de los residuos, así como una tendencia a una agregación en clústeres de centros de producción de los mismos, habitualmente en zonas rurales. Además, en las zonas de generación, aparte de encontrarse explotaciones agropecuarias y pequeñas queserías artesanales sin planes propios de gestión de residuos, en el caso de la costa oriental se concentra una gran parte de las industrias agroalimentarias productoras de conservas de pescado de la región. Como consecuencia, va a existir una gran disponibilidad de cosustratos para codigestión anaerobia (que han de ser testados para comprobar su adecuación a la misma) así como una mayor facilidad para encontrar una salida con un mercado de demanda para el digestato producido.

Por todo lo anterior, una opción interesante para los productores podría ser una cooperativización de la gestión de sus residuos, bien entre agrupaciones de empresas del mismo ramo de producción, bien en asociación con otras empresas o entidades de producción agraria o alimentaria. Aunque en algunos casos como en la producción de aguardiente de orujo la primera opción sería muy factible dada la cercanía geográfica de los centros de producción y el tipo de gestión actual de sus residuos, la competitividad entre productores hace difícil creer que se puedan llegar a soluciones de este tipo. Sin embargo, la posible necesidad de cosustratos que puedan ejercer efectos sinérgicos en los procesos de digestión anaerobia y la situación de los centros de producción en proximidad a zonas rurales de producción agraria y pecuaria crean posibilidades para gestiones de tipo conjunto con explotaciones de dicha naturaleza.

En cuanto a las cualificaciones de los distintos residuos según la metodología de análisis multicriterio de Feiz y Ammenberg, en referencia a las cuestiones analizadas en

---

la presente tesis, obviamente, hay cuestiones en dicho análisis que no pueden ser analizadas por las limitaciones en el alcance del estudio, como pueden ser temas de apoyo institucional o social. Para poder evaluar dichas cuestiones hubiera sido necesaria la realización de encuestas de opinión así como el establecimiento de contactos con instituciones, lo cual no ha sido posible. Sin embargo, dichas cuestiones podrían ser analizadas en otras líneas de investigación asociadas al tema.

En cuanto al caso particular de la producción de ginebras destiladas, los resultados han sido mixtos. Si bien el residuo líquido se ha mostrado tratable por medio de digestión anaerobia en reactores UASB siempre y cuando pueda existir un cosustrato líquido que lo complementa en cuestiones como aporte de nutrientes y de alcalinidad, el residuo sólido ha resultado problemático, posiblemente por la presencia de inhibidores en el mismo. Por otra parte, dicho residuo sólido sí es susceptible de valorización como biomasa pelletizable. Estas cuestiones hacen que resulte complicada una valorización conjunta de ambos tipos de sustrato dado que requerirían de distintos procesos de utilización de ambos subproductos (es decir, no resulta factible emplear biometano generado para ciertos procesos de producción y pellets de biomasa para otros). En este caso, otras posibilidades de tratamiento adecuado podrían ser analizadas.



**POSIBLES LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

**DERIVADAS DE LA TESIS**



---

### POSIBLES LINEAS DE INVESTIGACIÓN DERIVADAS DE LA TESIS

En las anteriores líneas ya se han planteado algunas posibilidades de líneas de investigación asociadas al contenido de esta tesis.

En cuanto a los análisis territoriales y multicriterio, dejando aparte las cuestiones que puedan completar el análisis de los presentes residuos, puede ser de gran interés la realización de análisis territoriales similares de otros centros de producción de residuos agroalimentarios de modo que se pueda establecer una red más completa, con volúmenes de producción suficientes como para plantearse la creación de centros de tratamiento conjuntos.

Por otra parte, la creación de dichos centros en un análisis territorial complementario, precisa de llevar consigo un análisis de las posibilidades de distintos cosustratos en codigestión, que puedan complementar las carencias de unos y otros.

Además de las cuestiones citadas, se puede plantear posibles nuevas líneas de tratamiento de los sustratos estudiados. Los residuos líquidos de la producción de ginebras podrían ser objeto de tratamiento como monosustrato, con una dilución adecuada y un aporte de nutrientes y alcalinidad por medio de compuestos agregados (nitrógeno en forma orgánica o no, bicarbonatos, etc.).

Para el residuo sólido de producción de ginebras podría resultar de interés la aplicación de sistemas híbridos de reactores tipo caja para los sólidos con un tratamiento del percolado por medio de reactores UASB que posiblemente puedan ser capaces de hacer frente a los compuestos inhibidores presentes en el sustrato. Asimismo, cabe la posibilidad de que esos mismos compuestos inhibidores puedan tener un valor en sí mismos, lo que podría hacer de su extracción del residuo una actividad económicamente provechosa.



## **BIBLIOGRAFÍA**



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

al-Hassan, A. Y. (2009). "Alcohol and the Distillation of Wine in Arabic Sources from the 8th Century". *Studies in al-Kimya': Critical Issues in Latin and Arabic Alchemy and Chemistry*. Hildesheim: Georg Olms Verlag. pp. 283–298. Doi: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0498.2010.00206.x>

Almeida, E. G., Rachid, C. C. T. C., Schwan, R. F. (2007) Microbial population present in fermented beverage 'cauim' produced by Brazilian Amerindians. *International Journal of Food Microbiology*, **120** (1–2), 146-151. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2007.06.020>.

Ammenberg, J., Feiz, R. (2017). Assessment of feedstocks for biogas production, part II—Results for strategic decision making. *Resources, Conservation and Recycling* **122** pp. 388-404 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.020>

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., Van Lier, J. B. (2009). Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water science and technology*, **59** (5), pp. 927-934 DOI: 10.2166/wst.2009.040

Angeloidini, E., Smith, S. R. (2015) A comparison of wet and dry anaerobic digestion processes for the treatment of municipal solid waste and food waste. *Water and Environment Journal*. 29 (4) pp. 549-557 Doi: <https://doi.org/10.1111/wej.12130>

Aylott, R. I. (2003) *Vodka, Gin and Other Flavored Spirits*. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 1-24. ISBN 9780306477065

Banerjee, R., Benson, S.M., Bouille, D.H., Brew-Hammond, A., Cherp, A., Coelho, S.T., Emberson, L., Figueroa, M.J., Grubler, A., Jaccard, M., Ribeiro, S.K., Karekezi, S., He, K., Larson, E.D., Li, Z., McDade, S., Mytelka, L.K., Pachauri, S., Patwardhan, A., (2012) *Global Energy Assessment – Global Energy Assessment*. IIASA. Cambridge (U. K.) y Nueva York (U. S. A.): Cambridge University Press ISBN 9780 52118 2935

Balcerek, M., Pielech-Przybylska, K., Dziekońska-Kubczak, U., Patelski, P., Strak, E. 2016. Fermentation results and chemical composition of agricultural distillates obtained from rye and barley grains and the corresponding malts as a source of amylolytic enzymes and starch. *Molecules* 21(10),1320 Doi : <https://doi.org/10.3390/molecules21101320>

Banks, W., Greenwood, C. T. (1975) *Starch and Its Components*. Edinburgh (U.K.): Edinburgh University Press. ISBN 9780470047118

---

Benbelkacem, H., Bayard, R., Abdelhay, A., Zhang, Y., Gourdon, R. (2010) Effect of leachate injection modes on municipal solid waste degradation in anaerobic bioreactor. *Bioresource Technology*. **101** (14) pp. 5206-5212 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.049>

Beringer, T. I. M., Lucht, W., Schaphoff, S., 2011. Bioenergy production potential of global biomass plantations under environmental and agricultural constraints. *Gcb Bioenergy*. **3** (4) pp. 299–312. DOI:10.1111/j.1757-1707.2010.01088.x

Berry, D. R., Slaughter, J. C. (2003) Alcoholic Beverage Fermentations. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 25-39. ISBN 9780306477065

BOC, Boletín Oficial de Cantabria. Official gazette of the Autonomous Community of Cantabria. [en línea]. Disponible en : <https://boc.cantabria.es/boces/verAnuncioAction.do?idAnuBlob=186396> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Boulton, C.A. 1991. 4 Developments in Brewery Fermentation. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 9:1, 127-181 Doi : <https://doi.org/10.1080/02648725.1991.10647879>

Bramforth, C. W., Fox, G. P. (2020) Critical aspects of starch in brewing. *BrewingScience*, **73** (9-10), 126-139. DOI: 10.23763/BrSc20-16bamforth

Brummeler, T. E. (2000) Full scale experience with the BIOCEL process.. *Water Science and Technology*, **41**(3), pp. 299-304. DOI:10.2166/wst.2000.0084

Buswell, A. M., Sollo, F. W. (1948) The mechanism of the methane fermentation. *Journal of the American Chemical Society* **70** (5) pp. 1778-1780 Doi: <https://doi.org/10.1021/ja01185a034>

CIA World Factbook. Field Listing – Age structure. En: *CIA The World Factbook* [en línea]. Disponible en : <https://www.cia.gov/the-world-factbook/field/age-structure/> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

De Witte, M. (2018) An ancient thirst for beer may have inspired agriculture, Stanford archaeologists say. En *Stanford News* [en línea]. Disponible en : <https://news.stanford.edu/2018/09/12/crafting-beer-lead-cereal-cultivation/> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Directiva 2004/35/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de abril de 2004, sobre responsabilidad medioambiental en relación con la prevención y reparación de daños medioambientales (2004) En: *EUR-LEX, official website of European Union law* [en línea]. Disponible en : <https://eur-lex.europa.eu/legal->

---

content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A02004L0035-20190626 [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Dudley, R.; Maro, A. (2021) Human Evolution and Dietary Ethanol. *Nutrients* **13**(7), 2419. Doi: <https://doi.org/10.3390/nu13072419>

Ehlinger, F. (1994) *Anaerobic biological fluidized beds: operating experiences in France*. En: 7th international symposium on anaerobic digestion, Cape Town, South Africa, January pp. 23–27

Elsharkawy, K., Elsamadony, M., Afify, H. (2019). *Comparative analysis of common full scale reactors for dry anaerobic digestion process*. En: E3S Web of conferences, 2018 International Symposium of Hydrogen Energy and Energy Technologies (HEET 2018). **83** 01011 Doi: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20198301011>

EPA. Science Inventory: Winery Wastewater Characteristics and Treatment. En: *EPA (United States Environmental Protection Agency)* [en línea]. Disponible en : [https://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_Report.cfm?Lab=ORD&dirEntryID=38312](https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?Lab=ORD&dirEntryID=38312) [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Eriksson, C. (1994) Cereal Flavours. En Piggott J. R. y Paterson A. *Understanding Natural Flavors*. Dordrecht (Holland): Springer Science+Business Media. pp. 128-139. ISBN 978-1-4613-5895-4

EUR-LEX, official website of European Union law [en línea]. Disponible en: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1556781080548&uri=CELEX:32008R0110> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Eurostat. Datos para la producción de vinos de calidad, y ventas de otras bebidas alcohólicas. En : *Eurostat (base de datos y estadísticas de la Unión Europea)* [en línea]. Disponible en : <https://ec.europa.eu/eurostat/web/main/data/database> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Evans, D. E., Collins, H. M., Eglinton, J. K., Wilhelmson, A. (2005) Assessing the Impact of the Level of Diastatic Power Enzymes and Their Thermostability on the Hydrolysis of Starch during Wort Production to Predict Malt Fermentability. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*. **63**(4) pp. 185-198. DOI:10.1094/asbcj-63-0185

Evans, E., Goldsmith, M., Redd, K. S., Nichswitz, R., Lentini, A. (2012) Impact of mashing conditions on extract, its fermentability, and the levels of wort free amino nitrogen (FAN),  $\beta$ -glucan, and lipids. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*. **70** (1) pp. 39-49. DOI:10.1094/ASBCJ-2012-0103-01

FAOSTAT. Datos : Cultivos y productos de ganadería. En: *FAOSTAT (Estadísticas de la FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura)* [en

---

línea]. Disponible en : <https://www.fao.org/faostat/es/#data/QCL> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Feiz, R., Ammenberg, J. (2017). Assessment of feedstocks for biogas production, part I—A multi-criteria approach. *Resources, Conservation and Recycling* **122** pp. 373-387  
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.01.019>

Fillaudeau, L., Blanpain-Avet, P., Dauphin, G. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production* **14** (5), pp. 463-471  
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2005.01.002>

Forbes, R. J. (1970) *A Short History of the Art of Distillation: From the Beginnings up to the Death of Cellier Blumenthal* (2nd ed.). Leiden (Holland): Brill Publishers. ISBN 9789004006171

Fox, G. P., Staunton, M., Agnew, E., D'Arcy, B. (2019) Effect of varying starch properties and mashing conditions on wort sugar profiles. *Journal of The Institute of Brewing*. **125** (4) pp. 412-421 DOI:10.1002/jib.585

Frijters, C. T. M. J., Jorna, T., Hesselink, G., Kruit, J., van Schaick, D., van der Arend, R. (2014) Experiences with anaerobic treatment of fat-containing food waste liquids: two full scale studies with a novel anaerobic flotation reactor. *Water Science and Technology*. **69** (7) pp. 1386–1394 DOI: 10.2166/wst.2013.806

Gately, I. (2009) *Drink: A Cultural History of Alcohol*. 1ª ed. New York (U.S.A): Gotham Books. ISBN 9781592404643

Gujer, W., Zehnder, A. J. B. (1983) Conversion Processes in Anaerobic Digestion. *Water Science and Technology*. **15** (8-9) pp. 127-167 DOI : 10.2166/WST.1983.0164

Habib, I. (2011) *Economic History of Medieval India, 1200–1500*. Noida (India): Pearson Education. ISBN 9788131727911

Haw, S. G. (2006) Wine, Women and Poison. En *Marco Polo's China: A Venetian in the Realm of Khubilai Khan*. Londres (U. K.) Routledge pp. 147-148. ISBN: 9780415546003

Hayden, B., Canuel, N. & Shanse, J. (2013) What Was Brewing in the Natufian? An Archaeological Assessment of Brewing Technology in the Epipaleolithic. *Journal of Archaeological Method and Theory* **20**, 102–150 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10816-011-9127-y>

Holliger, C.; Alves, M.; Andrade, D.; Angelidaki, I.; Astals, S.; Baier, U.; Bougrier, C.; Buffiere, P. ;Carballa, M.; De Wilde, V.; Ebertseder, F.; Fernandez, B.; Ficara, E.; Fotidis, I.; Frigon, J.-C.; De Laclos, H.F.; Ghasimi, D.S.M.; Hack, G.; Hartel, M. ;Heerenklage, J.; Horvath, I.S.; Jenicek, P.; Koch, K.; Krautwald, J.; Lizasoain, J.; Liu, J.; Mosberger, L.;

Nistor, M.; Oechsner, H.; Oliveira, J.V.; Paterson, M.; Pauss, A.; Pommier, S.; Porqueddu, I.; Raposo, F.; Ribeiro, T.; Pfund, F.R.; Stromberg, S.; Torrijos, M.; Van Eckert, M.; Van Lier, J.; Wedwitschka, H.; Wierinck, I. (2016) Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*. **74** (11) pp. 2515-2522  
Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>

Hulshoff Pol, L. W., de Castro Lopes, S. I., Lettinga, G., Lens, P. N. L. (2004) Anaerobic sludge granulation. *Water Research*. **38** (6) pp. 1376-1389  
DOI: 10.1016/j.watres.2003.12.002

ICANE Instituto Cántabro de Estadística. [en línea]. Disponible en : <https://www.icane.es/> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

INE Instituto Nacional de Estadística. Encuesta sobre generación de residuos en el sector industrial. Serie 2012-2016 [en línea]. Disponible en : <https://www.ine.es/dynt3/inebase/es/index.htm?type=pcaxis&path=/t26/e068/p02/serie&file=pcaxis> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Ishtar Snoek, I.S., Yde Steensma, H. (2007) Factors involved in anaerobic growth of *Saccharomyces cerevisiae*. *Yeast* **24**(1), pp. 1-10 DOI : 10.1002/yea.1430

Jha, A. K., Li, J., Ban, Q., Zhang, L., Zhao, B. (2013) Dry Anaerobic Digestion of Cow Dung for Methane Production: Effect of Mixing. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. **15** pp. 1111-1118 DOI: 10.3923/pjbs.2012.1111.1118

Katz, S. H., Voigt, M. M. (1986) Bread and Beer: The Early Use of Cereals in the Human Diet. *Expedition: The magazine of the University of Pennsylvania* **28** (2), 23-34. ISSN 0014-4738

Kennedy, K. J., Guiot, S. R. (1986) Anaerobic Upflow Bed-filter - Development and Application. *Water Science and Technology*. **18** (12) pp. 71-86 Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.1986.0164>

Keßler, M., Zarnkow, M., Kreis, S., Back, W. (2005) Gelatinisation properties of different cereals and pseudocereals. *Monatsschrift für Brauwissenschaft* **58**(9-10), pp. 82-88. ISSN 16132041.

Kitamoto, K. (2002). Molecular Biology of the Koji Molds. *Advances in Applied Microbiology* **51** pp. 129-153 Doi : [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(02\)51004-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(02)51004-2)

Kunze, W. (2019) *Technology Brewing & Malting*. Editado por Hendel, O. 6ª ed. Berlín (Alemania): VLB Berlin. ISBN 978-3-921690-87-1

Kusch, S., Oechsner, H., Jungbluth, T. (2008) Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresource Technology*. **99** pp. 1280-1292 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.02.008>

Landtechnik Weihenstephan. Gronau, A. (2003) *Wissenschaftliche Bebleitung einer Pilotanlage zur Feststoffvergärung von landwirtschaftlichen Gütern*. Aschmann, V. Weihenstephan (Baviera, Alemania) : Bayerisches Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten.

Latham, M. (2002) *Nutrición Humana en el Mundo en Desarrollo*. Roma (Italia): FAO: Alimentación y Nutrición. Cap. 26, pp. 265-280. ISBN 9253038187

Lay, J. J., Li, Y. Y., Noike, T., Endo, J., Ishimoto, S. (1997) Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste. *Water Science and Technology*. **36** (6-7) pp, 493–500 Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0628>

Levey, M. (1959) *Chemistry and chemical technology in ancient Mesopotamia*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 9780444403704

Lettinga, G., van Velsen, A. F. M., Hobma, W., de Zeeuw, W., Klapwijk, A. (1980) Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) Reactor Concept for Biological Wastewater Treatment, Especially for Anaerobic Treatment. *Biotechnology and Bioengineering*. **22** pp. 699-734 Doi : <https://doi.org/10.1002/bit.260220402>

Lettinga, G., Hobma, S. W., Hulshoff Pol, L. W., de Zeeuw, W., de Jong, P., Grin, P., Roersma, R. (1983) Design Operation and Economy of Anaerobic Treatment. *Water Science and Technology*. **15** pp. 177-195 DOI : 10.2166/wst.1983.0166

Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. (1986) Advanced Reactor Design, Operation and Economy. *Water Science and Technology*. **18** (12) pp. 99-108 Doi : <https://doi.org/10.2166/wst.1986.0166>

Lettinga, G., Hulshoff Pol, L. W. (1991) UASB-Process Design for Various Types of Wastewaters. *Water Science and Technology*. **24** (8) pp. 87-107 DOI: 10.2166/wst.1991.0220

Li, Y., Xu, F., Li, Y., Lu, J., Li, S., Shah, A., Zhang, X., Zhang, H., Gong, X., Li, G. (2018) Reactor performance and energy analysis of solid state anaerobic co-digestion of dairy manure with corn stover and tomato residues. *Waste Management* **73** pp. 130-139 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.11.041>.

Liu, L., Wang, J., Rosenberg, D., Zhao, H., Lengyel, G., Nadel, D. (2018) Fermented beverage and food storage in 13,000 y-old stone mortars at Raqefet Cave, Israel: Investigating Natufian ritual feasting. *Journal of Archaeological Science: Reports* **21**, pp. 783-793 Doi : <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.08.008>.

Lo Catamos, equipo de redacción (2019) La evolución del gintonic en España. En: *Lo Catamos* [en línea]. Disponible en : <https://locatamos.com/evolucion-del-gintonic-en-espana/#:~:text=Los%20inicios%20del%20gintonic%20premium&text=Pero%20a%20finales%20de%20los,de%20inflexi%C3%B3n%20en%20el%20mercado.> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Luste, S. (2011) *Anaerobic Digestion of Organic By-Products from Meat-Processing Industry. The Effect of Pre-Treatments and Co-Digestion*. Publications of the University of Eastern Finland. Dissertations in Forestry and Natural Sciences 43 ISBN: 9789526105222

McCarty, P. L. (2001) The development of anaerobic treatment and its future. *Water Science and Technology* **44** (8) pp. 149–156 DOI:10.2166/wst.2001.0487

McGovern, P. E., Zhang, J., Tang, J., Zhang, Z., Hall, G. R., Moreau, R. A., Nuñez, A., Butrym, E. D., Richards, M.P., Wang, C., Cheng, G., Zhao, Z. (2004) Fermented beverages of pre- and proto-historic China (Open Access). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**(51), pp. 17593-17598. Doi: 10.1073/pnas.0407921102

Megia Carrasco, E. (2017). *Diseño de una Microplanta para la Elaboración de Cerveza Artesanal a partir de Malta*. Trabajo de Fin de Grado en Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Valencia, Universidad Politécnica de Valencia. Disponible en: <https://docplayer.es/82648114-Diseno-de-una-microplanta-para-la-elaboracion-de-cerveza-artesanal-a-partir-de-malta.html> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Meyer, K. H., Bernfeld, P., Rathgeb, P., Gürtler, P. (1948) Recherches sur l'amidon, 41. La dégradation de l'amylopectine par la  $\beta$ -amylase. *Helvetica chimica acta*, **31**(6), 1536-1540. Doi : <https://doi.org/10.1002/hlca.19480310612>

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Datos Denominaciones de Origen e Indicaciones Geográficas Protegidas [en línea]. Disponible en : <https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/calidad-agroalimentaria/calidad-diferenciada/dop/htm/cifrasydatos.aspx> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Encuestas de viñedo. [en línea]. Disponible en : <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/encuestas-de-vinedo/> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Gobierno de España. Superficies y producciones anuales de cultivos – Datos Avances de Viñedo año 2017. [en línea].

Disponible en : <https://www.mapa.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/superficies-producciones-anuales-cultivos/> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Mohana, S., Acharya, B.K., Madamwar, D. (2009). Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials* **163** (1), pp. 12-25. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.079

Moletta, R., Escoffier, Y., Ehlinger, F., Coudert, J-P., Leyris, J-P. (1994) On-line automatic control system for monitoring an anaerobic fluidized-bed reactor: response to organic overload. *Water Science and Technology*. **30** (12) pp. 11–20 Doi : <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0572>

Mosher, M., Trantham, K. (2017). Mashing. En: *Brewing Science: A Multidisciplinary Approach*. Springer, Cham. pp. 157-182. ISBN: 978-3-319-46394-0

Moss, M. S., Hume, J. R. (1981) *The Making of Scotch Whisky*. 1ª ed. Londres (U. K.): James & James (Publishers) ISBN 9781841950105

Muller, R. (1991) The effects of mashing temperature and mash thickness on wort carbohydrate composition. *Journal of The Institute of Brewing*. **97** (2) pp. 85-92 Doi : <https://doi.org/10.1002/j.2050-0416.1991.tb01055.x>

Munoz-Insa, A., Gastl, M., Becker, T. (2016) Variation of sunstruck flavor-related substances in malted barley, triticale and spelt. *European Food Research and Technology* **242** (1), pp. 11-23 DOI: [10.1007/s00217-015-2513-z](https://doi.org/10.1007/s00217-015-2513-z)

Naami, A. A. (2017) *Techno-economic Feasibility Study of a Biogas Plant for Treating Food Waste Collected from Households in Kartamantul Region, Yogyakarta*. Master of Science Thesis. Estocolmo (Suecia): KTH School of Industrial Engineering and Management, Division of Energy and Climate. Disponible en : <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:1209090/FULLTEXT02.pdf> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Nicol, D. (1990) Batch distillation. En Piggott, J. R., Sharp, R., Duncan, R. E. B. *The Science and Technology of Whiskies*. Harlow (U. K.): Longman. pp. 150-181. ISBN 9780582044289

Nigam, P.S. (2017). An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery. *Waste Management* **62** pp. 255–261 Doi : <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.018>

---

Noble, A. C., Cole, V. C. (2003) Flavor Chemistry. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 1-24. ISBN 9780306477065

Novak, J. T., Carlson, D. (1970) The Kinetics of Anaerobic Long Chain Fatty Acids Degradation. *Journal (Water Pollution Control Federation)* **42** pp. 1932-1943 Google Scholar:[https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?title=The%20kinetics%20of%20an aerobic%20long%20chain%20fatty%20acid%20degradation&publication\\_year=1970&author=J.T.%20Novak&author=D.A.%20Carlson](https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=The%20kinetics%20of%20an%20aerobic%20long%20chain%20fatty%20acid%20degradation&publication_year=1970&author=J.T.%20Novak&author=D.A.%20Carlson)

ODECA. Oficina de Calidad Alimentaria. Gobierno de Cantabria. [en línea]. Disponible en : [https:// http://www.alimentosdecantabria.com/inicio](https://http://www.alimentosdecantabria.com/inicio) [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Özer, B. (2017). Biogas energy opportunity of Ardahan city of Turkey. *Energy*. **139** pp. 1144-1152 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.052>

Panek, R. J. and Boucher, A. R. (1989) Continuous distillation. En Piggott, J. R., Sharp, R., Duncan, R. E. B. *The Science and Technology of Whiskies*. Harlow (U. K.): Longman. pp. 150-181. ISBN 9780582044289

Paterson A., Swanston, J. S. y Piggott J. R. (2003) Production of fermentable extracts from cereals and fruits. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 1-24. ISBN 9780306477065

Pérez, J. L. (2017) El encanto de la cerveza artesana de Cantabria. En: *Diario Montañés* 29 de mayo [en línea]. Disponible en : <https://www.eldiariomontanes.es/cantabria-mesa/201705/27/encanto-cerveza-artesana-20170527000040-v.html> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Piggott J. R., Conner, J. M. (2003) Whiskies. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 239-262. ISBN 9780306477065

Quian, M. Y., Li, R. H., Li, J., Wedwitschka, H., Nelles, M., Stinner, W., Zhou, H. J. (2016) Industrial scale garage-type dry fermentation of municipal solid waste to biogas. *Bioresource Technology* **217** pp. 82-89 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.076>

Raj, S. B., Ramaswamy, S., Plapp, B. V. (2014) Yeast Alcohol Dehydrogenase Structure and Catalysis. *Biochemistry* **53** (36) pp. 5791-6503 Doi: <https://doi.org/10.1021/bi5006442>

Ratnayake, W. S., Jackson, D. S. (2008) Chapter 5 Starch Gelatinization. *Advances in Food and Nutrition Research*. **55**, pp. 221-268. Doi : [https://doi.org/10.1016/S1043-4526\(08\)00405-1](https://doi.org/10.1016/S1043-4526(08)00405-1)

Reader, H. P., Dominguez, M. (2003) Fortified Wines Sherry, Port and Madeira. En Lea, A. G. H. y Piggott J. R. *Fermented Beverage Production*. 2ª ed. New York (U.S.A.): Springer NY. pp 157-194. ISBN 9780306477065

Reglamento (UE) 2019/787 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 17 de abril de 2019, sobre la definición, designación, presentación y etiquetado de las bebidas espirituosas, la utilización de los nombres de las bebidas espirituosas en la presentación y etiquetado de otros productos alimenticios, la protección de las indicaciones geográficas de las bebidas espirituosas y la utilización de alcohol etílico y destilados de origen agrícola en las bebidas alcohólicas, y por el que se deroga el Reglamento (CE) n.º 110/2008. (2019) En: *EUR-LEX, official website of European Union law* [en línea]. Disponible en : <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/?uri=CELEX%3A02019R0787-20220815> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Rhind, J. P. (2012) *Essential Oils: A Handbook for Aromatherapy Practice*. 2ª ed. Londres (U. K.): Jessica Kingsley Publishers. p. 4. ISBN 9781848190894

Rico, C.; Montes, J.A.; Lobo, A. (2020) Dry batch anaerobic digestion of food waste in a box-type reactor system: Inoculum preparation and reactor performance. *Journal of Cleaner Production*. **251** 119751 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119751>

Rittmann, B. E., McCarty, P. L. (2001) *Environmental biotechnology: principles and applications*. New York (U.S.A.): McGraw-Hill. ISBN: 9781260440591

Rocamora, I., Wagland, S. T., Villa, R., Simpson, E. W., Fernández, O., Bajón-Fernández Y. (2020) Dry anaerobic digestión of organic waste: A review of operational parameters and their impact on process performance. *Bioresource Technology*. **299** 122681 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122681>

Rittel, H.W.J., Webber, M.M., 1973. Dilemmas in a general theory of planning. *Policy Sciences*. **4** pp. 155–169 Doi : <http://dx.doi.org/10.1007/BF01405730>.

Riya, S. , Meng, L. , Wang, Y. , Lee, C. G. , Zhou, S. , Toyota, K. , Hosomi, M. (2020) Dry Anaerobic Digestion for Agricultural Waste Recycling. En: Abomohra, A. E. , Elsayed, M. , Qin, Z. , Ji, H. , Liu, Z. , editors. *Biogas - Recent Advances and Integrated Approaches* [Internet]. Londres (U. K.): IntechOpen; Disponible en : <https://www.intechopen.com/chapters/71149> Doi: 10.5772/intechopen.91229 [consultado el 08 de noviembre de 2022].

---

Sastry, C. A. & Vickineswary, S. (1995) Anaerobic waste treatment plants. In *Waste Treatment Plants*, eds C. A. Sastry, M. A. Hashim & P. Agamuthu. Nueva Dehi (India): Wiley and Sons (Asia) Pte Ltd, Narosa Publishing House pp. 179-204 ISBN: 9780471143017

Seghezzi, L., Zeeman, G., van Lier, J. B., Hamelers, H. V. M., Lettinga, G. (1998) A Review: The Anaerobic Treatment of Sewage in UASB and EGSB Reactors. *Bioresource Technology* **65** pp. 175-190 Doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00046-7)

Stewart, G.G., Hill, A.E., Russell, I. 2013. 125<sup>th</sup> Anniversary Review: Developments in brewing and distilling yeast strains. *Journal of the Institute of Brewing* **119** (4), pp. 202-220 Doi: <https://doi.org/10.1002/jib.104>

Sun, G-C., Wu, Y-Z., Sha, S-J., Liu, K-X. (1987) Dry digestion of crop wastes: Studies on dry anaerobic digestion with agricultural wastes. *Biological wastes*. **20** (4) pp. 291-302 Doi: [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(87\)90006-1](https://doi.org/10.1016/0269-7483(87)90006-1)

Takeda, Y., Shitaozono, T., Hizukuri, S. (1988). Molecular Structure of Corn Starch. *Starch/Staerke*. **40** (2), pp. 51-54. Doi: <https://doi.org/10.1002/star.19880400204>

UNAM (2018) Los Prehispánicos Destilaban Mezcal, Confirman Especialistas de la UNAM. En: *Boletín UNAM-DGCS* [en línea]. Disponible en: [https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2018\\_537.html](https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2018_537.html) [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Unger, R. W. (2007) *Beer in the Middle Ages and the Renaissance*. Filadelfia (PA, USA): University of Pennsylvania Press. ISBN: 9780812219999

U.S. Grains Council (2019). *A Guide to Distiller's Dried Grains with Solubles (DDGS)* [PDF]. Fourth Edition. En: <http://www.grains.org/buyingselling/ddgs/ddgs-user-handbook> [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Valero, D., Montes, J.A., Rico, J.L., Rico, C. (2016) Influence of headspace pressure on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Management*. **48** pp. 193-198 <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.012>

Valero, D., Alzate-Gaviria, L., Montes, J.A., Rico, C. (2020) Influence of a Conductive Material and Different Anaerobic Inocula on Biochemical Methane Potential of Substrates from Alcoholic Beverage Production. *Waste and Biomass Valorization*. **11** pp. 5957–5964 <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00834-3>

Van de Kraats, J. (1997). Editorial. *European Water Pollution Control*, **7** (1) pp. 3-4

Van Lier, J. B., Mahmoud, N. A., Zeeman, G. (2008). Anaerobic Wastewater Treatment. En Henze, M., van Loosdrecht, M., Ekama, G. A., Brdjanovic, D. *Biological Wastewater*

---

*Treatment: Principles, Modelling and Design*. Londres (U. K.): IWA Publishing. pp. 415-457 ISBN: 9781843391883

Van Lier, J. B., van der Zee, F. P., Fritjers, C. T., M. J., Ersahin, M. E. (2015) Celebrating 40 years anaerobic sludge bed reactors for industrial wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. **14** pp. 681-702 DOI: 10.1007/s11157-015-9375-5

Wang, J., Liu, L., Ball, T., Yu, L., Li, Y., Xing, F. (2016) Revealing a 5,000-y-old beer recipe in China. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **113** (23), pp. 6444-6448 Doi: 10.1073/pnas.1601465113

Wang J, Jiang L, Sun H (2021) Early evidence for beer drinking in a 9000-year-old platform mound in southern China. *PLoS ONE* **16** (8): e0255833. Doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0255833>

Wedwitschka, H., Gallegos, D., Tietze, M., Reinold, J., Jenson, E., Liebetrau, J., Nelles, M. (2020) Effect of Substrate Characteristics and Process Fluid Percolation on DrAnaerobic Digestion Processes. *Chemical Engineering and Technology*. **43** (1) pp. 59-67 DOI: 10.1002/ceat.201900404

Whitby, B. R. (1992) Traditional Distillation in the Whisky Industry. *Ferment* **5** (4), pp. 261-267 (Google scholar: [https://scholar.google.com/scholar\\_lookup?&title=Traditional%20distillation%20in%20the%20whisky%20industry&journal=Ferment&volume=5&issue=4&pages=261-267&publication\\_year=1992&author=Whitby%20CBR](https://scholar.google.com/scholar_lookup?&title=Traditional%20distillation%20in%20the%20whisky%20industry&journal=Ferment&volume=5&issue=4&pages=261-267&publication_year=1992&author=Whitby%20CBR))

Wong-Chong, G. M. (1975). Dry anaerobic digestion. En Jewell, W. J. *Energy, agriculture and waste management. [Book of conference proceedings]* Ann Arbor (MI, U.S.A.) Ann Arbor Science pp. 361-71.

World Bank. Total alcohol consumption per capita (liters of pure alcohol, projected estimates, 15+ years of age). En: *World Bank Data* [en línea]. Disponible en: <https://data.worldbank.org/indicator/SH.ALC.PCAP.LI>. [consultado el 08 de noviembre de 2022].

Zeeman, G., Sanders, W. T. M., Wang, K. Y., Lettinga, G. (1996) Anaerobic Treatment of Complex Wastewater and Waste Activated Sludge – Application of an Upflow Anaerobic Removal (UASR) Reactor for the Removal and Pre-Hydrolysis of Suspended COD. *IAWQ-NVA conference for 'Advanced Wastewater Treatment'*. Amsterdam, pp. 23-25

Zhu, G., Zou, R., Jha, A. K., Huang, X., Liu, L., Liu, C. (2015) Recent developments and future perspectives of anaerobic baffled bioreactor for wastewater treatment and

energy recovery. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **45** (12) pp. 1243-1276 Doi: <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.924182>

Zoutberg, G. R., Frankin, R. (1996) Anaerobic treatment of chemical and brewery waste water with a new type of anaerobic reactor; the Biobed® EGSB reactor. *Water Science and Technology*. **34** (5-6) pp. 375-381 Doi: [https://doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00668-3](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00668-3)



**ANEXOS**



ANEXO 1: PERMISO COAUTORES

En cumplimiento con la normativa sobre la elaboración de tesis como compendio de artículos del Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental, que en sus requisitos especifica:

“En el caso de incluir publicaciones firmadas por más autores que el doctorando y el director/es, deberán ambos presentar a la Comisión Académica un documento en el que se recoja de forma explícita que el resto de coautores están de acuerdo en que dicho artículo forme parte de la tesis.”

Y dado que el artículo “Biogas production from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater” publicado en *Bioresource Technology* (2019) **274**, pp. 43-47 y que es el segundo artículo en la presente tesis, se incluye copia de dicho documento como PDF adjunto.



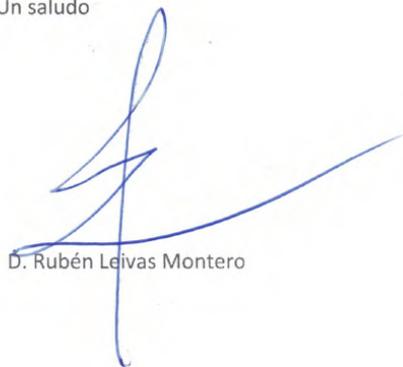
Puente Arce, 10 de octubre de 2022

Don Rubén Leivas Montero con DNI 33.327.277R y David Martínez Prieto con DNI 72.039.877J  
ambos coautores del siguiente artículo:

Montes, Jesús; Leivas, Rubén; Martínez-Prieto, David; Rico, Carlos, 2019. Biogas production  
from the liquid waste of distilled gin production: Optimization of UASB reactor performance  
with increasing organic loading rate for co-digestion with swine wastewater. Bioresource  
Technology 274, pp. 43-47.

Autorizamos la inclusión del mismo en la Tesis de nuestro compañero Jesús Montes.

Un saludo



D. Rubén Leivas Montero



D. David Martínez Prieto

## ANEXO 2: CONSUMO DE ALCOHOL POR PAÍSES

Consumo de alcohol por países (mayores de 15 años) en litros de etanol puro per cápita y por año, año 2016. (Fuente: OMS – *WHO Global status report on alcohol and health 2018*).

País	Total	Consumo registrado	Consumo no registrado	Cerveza (%)	Vino (%)	Destilados (%)	Otros (%)
1 Estonia	16,9	15,8	1,1	32,7	7,4	50,3	9,6
2 Lituania	15	13,8	1,2	43,6	7,3	37,1	12,1
3 República Checa	14,3	12,4	1,4	53,3	21,3	25,4	0
4 Seychelles	13,8	12,4	1,4	68,9	22,4	6,3	2,5
5 Alemania	13,4	11,3	1,4	52,6	28,4	18,9	0
6 Nigeria	13,4	9,6	3,8	7,9	0,4	0,6	91,1
7 Irlanda	13	11,3	1,4	47	28	18,8	6,2
8 Moldavia	13	11,5	1,4	35,4	44,6	20	0
9 Letonia	12,9	11,1	1,9	42,8	11,1	40	6,1
10 Bulgaria	12,7	11,4	1,3	38,8	17,2	42,9	1,2
11 Francia	12,6	11,8	1,5	18,8	58,8	20,7	1,7
12 Rumanía	12,6	10,4	2,2	55,6	28,1	16,4	0
13 Eslovenia	12,6	10,8	1,8	41,4	50,6	8	0
14 Portugal	12,3	10,6	2,1	26,1	61,5	7,7	4,7
15 Luxemburgo	12,3	10,6	2,1	26,1	61,5	7,7	4,7
16 Bélgica	12,1	10,4	1	44,4	38,3	14,2	3,1
17 Rusia	11,7	8,1	3,6	39	12,8	38,6	9,5
18 Austria	11,6	11,4	0,4	53,5	31,6	14,9	0
19 Polonia	11,6	10,4	1,7	56,1	7,8	36,1	0
20 Gabón	11,5	9,5	1,9	76,3	9,2	13,4	1,1
21 Eslovaquia	11,5	10,4	1,6	33,7	20,9	41,9	3,5
22 Suiza	11,5	9,5	1,2	32,1	48,1	18,5	1,2
23 Hungría	11,4	10,9	1,5	35,5	32,2	32,3	0
24 Reino Unido	11,4	9,8	1,1	35	35,7	22,5	6,7
25 Andorra	11,3	10,1	1,6	34,1	42	23,9	0
26 Guinea Ecuatorial	11,3	9,9	1,4	83	17	0	0
27 Bielorrusia	11,2	9,6	1,5	22,8	2,2	49	26
28 Serbia	11,1	9,2	1,8	32	42,5	25,4	0,1
29 Chipre	10,8	9,6	1,8	29,7	28,4	41,9	0
30 Uruguay	10,8	9	1,9	35,2	43,7	21,1	0
31 Finlandia	10,7	8,4	2	48,8	20,6	21,5	9,1
32 Nueva Zelanda	10,7	9,1	1,3	37,4	33,4	28,9	0,3
33 Australia	10,6	9,6	0,8	39,9	37,5	12,9	9,8
34 Islas Cook	10,6	10	0,6	31,7	16,1	52,2	0

35	Dinamarca	10,4	9,5	1,2	37,4	44,7	17,1	0,8
36	Grecia	10,4	6,4	4,3	31,5	45,5	21,8	1,3
37	Laos	10,4	7	3,4	50,1	0	49,8	0
38	Corea del Sur	10,2	9,1	1,2	22,2	1,9	7,1	68,9
39	España	10	8,5	1,8	54,2	18	27,8	0
40	Suazilandia	9,9	7,4	2,7	24,6	16,1	0	59,3
41	Santa Lucia	9,9	9,7	1,5	35,4	13,2	50	1,4
42	Argentina	9,8	8,4	1,3	39,9	40,2	9,6	10,3
43	Georgia	9,8	7,4	2,3	18,4	43	38,5	0,1
44	Namibia	9,8	7,8	2	60,2	10,4	13,9	15,6
45	Estados Unidos	9,8	8,8	0,8	47	18,1	34,9	0
46	Barbados	9,6	9,2	1,4	37,6	10,5	50	1,9
47	Uganda	9,5	7,6	1,8	11	0,1	3,1	85,8
48	San Cristóbal y Nieves	9,4	8,9	0,5	47,8	6,5	43,4	2,3
49	Tanzania	9,4	6,2	3,2	12,2	0,4	1,6	85,8
50	Chile	9,3	7,9	1,4	36,1	33,1	30,8	0
51	Granada	9,3	8,8	1,4	40,9	7	48,3	3,8
52	Sudáfrica	9,3	7,1	2,2	56	18,5	17,8	7,6
53	Suecia	9,2	7,2	2	36,4	47,8	14,1	1,7
54	Islandia	9,1	7,7	1,5	56,5	27,9	15,5	0
55	Ruanda	9	6,9	2,1	14,8	0,2	2,7	82,3
56	Camerún	8,9	6,5	2,4	43,5	1,4	0,1	54,9
57	Canadá	8,9	8,1	0,9	45,1	25,6	25,6	3,7
58	Croacia	8,9	9,9	1,4	44,5	39	13	3,5
59	Holanda	8,7	7,5	0,6	47,8	35,8	16,4	0
60	Ucrania	8,6	5,4	3,1	42,3	5,4	51,5	0,8
61	Botsuana	8,4	6,2	2,2	48,1	23,5	4,4	24
62	Costa de Marfil	8,4	4,8	3,6	21,9	5	0,2	72,9
63	Trinidad y Tobago	8,4	7,3	1,1	57,9	3,3	37,1	1,7
64	Tailandia	8,3	6,6	1,7	28,3	2,7	68,9	0
65	Vietnam	8,3	3,1	5,3	91,5	0,8	7,7	0
66	Burkina Faso	8,2	4,9	3,3	18	2,7	5	74,2
67	Dominica	8,2	7,3	1,8	11,1	0	88,9	0
68	San Vicente y las Granadinas	8,2	7,4	1,4	36,6	3,6	57,2	2,6
69	Malta	8,1	7,8	1,2	36,4	29,9	28,7	4,9
70	Macedonia del Norte	8,1	4,9	3,6	35,3	46,6	17,4	0,7
71	Japón	8	6,9	1,1	18,2	5,5	40	36,3
72	Montenegro	8	6,4	1,7	10,8	43,1	44,1	2
73	Panamá	7,9	6,8	1,2	76,9	3,5	19,4	0,3
74	Brasil	7,8	6,5	1,2	61,8	3,4	34,3	0,5
75	Congo	7,8	4,9	3	84,4	4,7	10,3	0,6
76	Kazajistán	7,7	5,8	1,9	30,5	6,5	62,9	0
77	Albania	7,5	5	2,5	34,3	26,5	37,6	1,7

## ANEXOS

78	Burundi	7,5	4,1	3,4	39,3	0,1	0,1	60,5
79	Italia	7,5	7,1	0,5	25,4	64,8	9,8	0
80	Noruega	7,5	6	1,1	43,9	36,7	16,7	2,7
81	Mongolia	7,4	5,7	1,7	43,6	1,9	54,5	0
82	China	7,2	5,7	1,5	29,6	3,1	67,2	0
83	Paraguay	7,2	5,7	1,7	54,2	17,4	27,3	1,1
84	Antigua y Barbuda	7	8,4	1,2	33	18,3	45,4	3,2
85	Niue	7	6	1	56,3	13,1	30,6	0
86	República Dominicana	6,9	5,7	1,3	52,2	4,4	41,9	1,5
87	Santo Tomé y Príncipe	6,8	4,9	2	19,8	80,2	0	0
88	Belice	6,7	6,2	1,4	69,1	1,9	26,7	2,3
89	Camboya	6,7	3,5	3,2	88,1	0,6	11,2	0,1
90	Filipinas	6,6	4,5	2,1	27,3	0,4	72	0,3
91	México	6,5	5,4	1,4	77,1	2,1	20,4	0,5
92	Angola	6,4	5	1,4	70,3	17,6	11,3	0,8
93	Bosnia Herzegovina	6,4	4,4	1,8	75,8	8,6	12,4	3,2
94	Guyana	6,3	5,1	1,2	48,4	0,2	50,8	0,6
95	Perú	6,3	5,1	1,2	60,1	8,1	31,8	0
96	Kirguizistán	6,2	4,1	2,1	11,6	2,2	86,2	0
97	Cuba	6,1	4,7	1,5	37,3	4,9	57,4	0,4
98	Nauru	6	3,5	2,5	22	3,7	74,3	0
99	Colombia	5,8	4,4	1,4	71,3	1,1	27,2	0,3
100	Haití	5,8	5,8	0	2,3	0,3	97,3	0,1
101	Liberia	5,8	3,5	2,2	9,4	1,8	88,2	0,6
102	Cabo Verde	5,7	4,1	1,6	55	45	0	0
103	India	5,7	3	2,6	7,5	0,1	92,4	0
104	Sierra Leona	5,7	3,4	2,2	4	1,1	0	94,9
105	Venezuela	5,6	4,6	1,1	69,2	0,3	29,2	1,3
106	Armenia	5,5	3,8	1,7	10,6	7	82,3	0,1
107	Turkmenistán	5,4	3,4	2	26,8	35,1	38	0
108	Nicaragua	5,2	3,8	1,4	39,7	0,8	59,5	0,1
109	Surinam	5,1	4,3	0,9	44,9	3,5	48,8	2,8
110	Lesoto	5	3	2	57,4	3,2	10,5	28,9
111	Bolivia	4,8	3,6	1,2	72,8	4,3	21,3	1,6
112	Costa Rica	4,8	3,7	1,1	64,1	7,2	27,9	0,8
113	Guinea-Bissau	4,8	2,8	1,9	13,7	31,3	13,7	41,2
114	Birmania	4,8	1,6	3,2	22,4	9,8	67,7	0
115	Zambia	4,8	2,9	2	36,4	2,7	0,4	60,4
116	Zimbabue	4,8	3,6	1,3	62,8	1,3	12	23,9
117	Bahamas	4,4	8,6	1,2	39,2	16,6	41,2	3
118	Ecuador	4,4	3,3	1,1	79,9	1,5	17,8	0,7
119	Sri Lanka	4,3	2,7	1,6	13,2	0,3	84,9	1,5
120	Jamaica	4,2	3,4	1,1	36,3	4,8	54,2	4,6

## ANEXOS

121	Honduras	4	2,9	1,2	46,6	1,2	52,1	0,1
122	Corea del Norte	3,9	3,4	0,5	2,7	0	97,3	0
123	Gambia	3,8	3	0,9	8,5	2,1	0	89,4
124	Israel	3,8	2,6	1,2	54,4	4,7	39,5	1,4
125	Emiratos Árabes Unidos	3,8	2,1	1,8	10,1	7,7	81,9	0,3
126	El Salvador	3,7	2,7	1,1	47,8	1,3	50,7	0,1
127	Malawi	3,7	2	1,7	8,8	0,8	11,3	79,1
128	Mauricio	3,6	2,6	1,2	53,9	15,4	30,8	0
129	Kenia	3,4	1,9	1,5	39,8	1,8	21,4	37
130	República Centroafricana	3,3	1,7	1,6	25,9	0,7	0	73,5
131	Tayikistán	3,3	0,9	2,3	37,9	0,7	60,9	0,4
132	Togo	3,1	1,7	1,4	37	16	18,2	28,8
133	Benín	3	1,6	1,5	63,7	9,6	13,1	13,6
134	Fiyi	3	2,2	1	69,8	1,2	28,9	0
135	Etiopía	2,8	1,4	1,4	54,6	0,3	8,3	36,9
136	Ghana	2,7	1,6	1,1	28,3	6,6	8	57,1
137	Maldivas	2,7	1,3	1,9	30,8	37,2	31,9	0
138	Uzbekistán	2,7	1,6	1,1	34,4	8,6	56,9	0
139	República Democrática del Congo	2,6	1,3	1,3	38,9	0,6	0,7	59,9
140	Micronesia	2,5	1,6	0,9	58,1	8,5	32,8	0,6
141	Samoa	2,5	2	0,7	94,1	5,9	0	0
142	Guatemala	2,4	1,6	0,9	56,1	2,1	41,7	0,2
143	Mozambique	2,4	1,3	1,1	78,7	8,3	12,4	0,6
144	Timor Oriental	2,1	0,6	1,5	67,6	32,4	0	0
145	Nepal	2	0,6	1,4	31	49	20	0
146	Catar	2	1,3	0,7	25,9	10,2	63,4	0,5
147	Singapur	2	1,8	0,3	70	14,6	13,4	2,1
148	Turquía	2	1,3	0,7	57,6	8,6	33,8	0
149	Bahréin	1,9	2,1	0,1	19	6,2	45,2	29,6
150	Madagascar	1,9	0,9	1,1	53,8	8,2	38	0
151	Túnez	1,9	1,4	0,6	72,2	23,9	3,8	0,1
152	Tuvalu	1,7	1,2	0,5	0,6	84,7	14,1	0
153	Chad	1,5	0,7	0,9	70,2	1	5,3	23,5
154	Líbano	1,5	1,2	0,4	33,9	15,4	49,2	1,5
155	Tonga	1,5	1,1	0,7	60,7	11,5	27,9	0
156	Islas Salomón	1,4	1	0,4	93,3	2,9	3,3	0,5
157	Eritrea	1,3	0,6	0,7	62,1	0,1	0,2	37,7
158	Guinea	1,3	0,4	0,9	91,1	8,9	0	0
159	Mali	1,3	0,6	0,7	15,8	1,2	0	83
160	Papúa Nueva Guinea	1,2	0,7	0,5	95,2	2,7	2,1	0
161	Irán	1	0	1				
162	Vanuatu	1	0,8	0,4	38,5	25,4	36,1	0

## ANEXOS

163	Argelia	0,9	0,6	0,4	57,3	24,4	18,3	0
164	Comoras	0,9	0,1	0,8	24,6	30,6	44,8	0
165	Malasia	0,9	0,6	0,4	60,7	21	17,4	0,8
166	Azerbaiyán	0,8	0,5	0,3	61,5	36,9	0	1,5
167	Indonesia	0,8	0,3	0,5	18,5	76,4	4,6	0,6
168	Omán	0,8	0,4	0,4	39,8	2,8	57	0,3
169	Jordania	0,7	0,4	0,4	19,9	2,6	75,9	1,6
170	Senegal	0,7	0,2	0,5	56,4	34,1	8,5	1
171	Bután	0,6	0,2	0,4	46,2	4,2	49,6	0
172	Marruecos	0,6	0,4	0,3	42,9	39,8	17	0,4
173	Yibuti	0,5	0,4	0,2	27,5	16,7	55	0,9
174	Níger	0,5	0,1	0,4	45	13,7	41,4	0
175	Sudán	0,5	0	0,5				
176	Brunei	0,4	0,6	0,2	100	0	0	0
177	Egipto	0,4	0,2	0,2	62	4,4	33,1	0,6
178	Irak	0,4	0,2	0,2	71	2,4	25,7	0,9
179	Kiribati	0,4	0,4	0,2	100	0	0	0
180	Pakistán	0,3	0	0,3				
181	Siria	0,3	0,2	0,1	11,6	1,1	87,2	0
182	Afganistán	0,2	0	0,2				
183	Arabia Saudí	0,2	0,1	0,2				
184	Yemen	0,1	0	0	89,5	0	10,5	0
185	Bangladés	0	0	0				
186	Kuwait	0	0	0				
187	Libia	0	0	0				
188	Mauritania	0	0	0				
189	Somalia	0	0	0				

Muchas veces me ha divertido, mi muy querido amigo, con sus excelentes canciones para beber; a cambio, deseo edificaros con algunas reflexiones cristianas, morales y filosóficas sobre el mismo tema.

*In vino veritas*, dice el sabio. *La verdad está en el vino*.

Antes de Noé, los hombres, teniendo solamente agua para beber, no podían encontrar la verdad. Así que se extraviaron; se volvieron abominablemente malvados, y fueron justamente exterminados por el agua que amaban beber.

Este digno Noé, habiendo visto que por esta mala bebida habían perecido todos sus contemporáneos, le tomó aversión; y Dios, para saciar su sed, creó la vid y le reveló el arte de hacer vino con ella. Con la ayuda de este licor descubrió muchas y muchas verdades; y desde su tiempo se ha usado la palabra *adivinar*, que originalmente significaba *descubrir* por medio de *vino*. De esta manera, el patriarca José pretendía adivinar por medio de una copa o vaso de vino, licor que ha recibido este nombre para señalar que no era una invención humana, sino *divina*; otra prueba de la antigüedad de la lengua francesa contra M. Gébélín. También, desde entonces, todas las cosas excelentes, incluso las deidades, han sido llamadas *divinas* o *divinidades*.

Se habla de la conversión del agua en vino, en las bodas de Caná, como un milagro. Pero esta conversión se hace cada día por la bondad de Dios ante nuestros ojos. He aquí el agua que cae del cielo sobre nuestros viñedos; allí entra en las raíces de las vides para convertirse en vino; prueba constante de que Dios nos ama, y que ama vernos felices. El milagro particular se hizo sólo para acelerar la operación, en una circunstancia de necesidad repentina que lo exigía.

Es cierto que Dios también enseñó a los hombres a reducir el vino a agua. ¿Pero qué tipo de agua? – El brandy (agua de vida o eau-de vie); y esto, para que ellos mismos puedan hacer el milagro de Caná si es necesario, y convertir el agua común en esa excelente especie de vino que se llama *ponche*. Mi hermano cristiano, sé benévolo y benéfico como él, y no echés a perder su buena bebida.

Él hizo el vino para hacernos felices. Cuando vea a su vecino en la mesa vertiendo vino en su vaso, no se apresure a verter agua en él. ¿Por qué quiere usted ahogar la verdad? Es probable que su vecino sepa mejor que usted lo que le conviene. Tal vez no le guste el agua: tal vez solo quiera poner unas gotas de ella por conveniencia o por moda: tal vez no quiera que nadie más se dé cuenta de lo poco que pone en su vaso. Así que sólo ofrezca agua a los niños. Es una falsa complacencia y muy inconveniente. Os digo esto como hombre de mundo; pero terminaré como comencé, como buen cristiano, haciéndoles una observación religiosa muy importante, y tomada de la Sagrada Escritura, a saber, que el apóstol Pablo aconsejaba muy seriamente a Timoteo que pusiera vino en su agua para la salud; pero que ninguno de los apóstoles, ni ninguno de los santos padres, aconsejó jamás poner agua en el vino.

P.D. Para confirmaros aún más en vuestra piedad y gratitud a la divina providencia, reflexionad sobre la situación que ésta le ha dado al codo. Veréis, figuras 1 y 2, que los animales que deben beber el agua que corre por el suelo, si tienen patas largas, también tienen un cuello largo, para que puedan alcanzar su bebida sin la molestia de llegar a arrodillarse. Pero el hombre, que estaba destinado a beber vino, debe poder llevarse la copa a la boca. Fíjese en las figuras siguientes: si el codo se hubiera colocado más cerca de la mano, como en la fig. 3, la parte A hubiera sido demasiado corta para acercar el vaso a la boca; y si se hubiera colocado más cerca del hombro, como en la fig. 4, la parte B habría sido tan larga que habría llevado el vaso mucho más allá de la boca: así nos habríamos sentido tentados. Pero por la situación actual, representada en la fig. 5, aquí estamos en condiciones de beber a gusto, el vaso apenas llega a la boca. Adoremos, pues, copa en mano, esta benévola sabiduría; adoremos y bebamos.

(Traducción de la carta de Benjamin Franklin al Padre Morelet, cita inicial de la presente tesis)

