



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Ενεργειακή αξιοποίηση υπολειμμάτων καφέ για παραγωγή βιοαερίου

Διπλωματική εργασία: **Τριανταφυλλίδης Πέτρος**

Επιβλέπων Καθηγητής: **Λυμπεράτος Γεράσιμος**

ΑΘΗΝΑ ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ, 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στα πλαίσια ολοκλήρωσης του διπλώματος Χημικής Μηχανικής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της εργασίας καθηγητή κ. Γεράσιμο Λυμπεράτο για την ανάθεση ενός εξαιρετικά ενδιαφέροντος θέματος, καθώς και την Δρ Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια της στον σχεδιασμό της εκπόνησης της εργασίας, και όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία τους και την αμέριστη συμπαράσταση τους, εν μέσω δύσκολων και πρωτόγνωρων συνθηκών πανδημίας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τον υποψήφιο διδάκτορα Αχιλλέα Ζαρκαλίου για την συνεχή και ουσιαστική του αρωγή και καθοδήγηση, που συνέβαλαν καθοριστικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της εργασίας.

Εν τέλει θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια μου, που με στήριξε καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Τα στερεά υπολείμματα καφέ (SCG) είναι ένα ευρέως διαδεδομένο οργανικό απόβλητο που προκύπτει από την παρασκευή ροφημάτων καφέ, οικιακά και στην εστίαση, αλλά και ως παραπροϊόν της βιομηχανίας παραγωγής στιγμιαίου καφέ. Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά την διερεύνηση της ενεργειακής αξιοποίησης στερεών υπολειμμάτων καφέ προς παραγωγή βιοαερίου, με αναερόβια χώνευση. Αρχικά πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση στα χαρακτηριστικά των στερεών υπολειμμάτων καφέ, και την σύγχρονη αξιοποίηση τους. Εν συνεχεία, στο πειραματικό μέρος της εργασίας, μελετήθηκε με το σύστημα AMPTS II, η αναερόβια χώνευση των στερεών υπολειμμάτων καφέ, καθώς και το εκχύλισμα στερεού κι υγρού κλάσματος εναιωρήματος, συγκεκριμένης συγκέντρωσης, αυτού. Συγκεκριμένα, αρχικά έγινε χαρακτηρισμός στο δείγμα-απόβλητο, που ήταν στερεά υπολείμματα καφέ ποικιλίας arabica, και παραλήφθηκε από τοπική καφετέρια των Αθηνών. Εν συνεχεία έγινε η κατάλληλη προετοιμασία για τις δοκιμασίες παραγωγής μεθανίου με το σύστημα AMPTS II. Προστέθηκαν υπό συνεχή ανάδευση 30g SCG σε 1L νερού, θερμοκρασίας 20° & 40°C αντίστοιχα, και πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του στερεού και του υγρού κλάσματος μέσω φίλτρου διαμέτρου 500μm. Πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμασίες παραγωγής μεθανίου: στο στερεό κλάσμα 20° & 40°C, στο υγρό κλάσμα 20° & 40°C, και στο ανεπεξέργαστο υπόλειμμα. Σταθερά ικανοποιητική απόδοση στην παραγωγή βιο-μεθανίου παρουσίασε το ανεπεξέργαστο απόβλητο (170 NmL CH₄/ g SCG). Το στερεό κλάσμα του υπολείμματος μετά από εκχύλιση, παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερη, 77 NmL CH₄/ g SCG για 20°C και 50 NmL CH₄/ g SCG για 40°C. Τα υγρά κλάσματα της εκχύλισης, ανεξαρτήτως της πρότερης θερμικής προ επεξεργασίας, παρουσίασαν σταθερά χαμηλή παραγωγικότητα συγκρινόμενα με το τυφλό, γεγονός που οφείλεται στον χαμηλό λόγο C/N αλλά και στην πιθανή ύπαρξη υδατοδιαλυτών παρεμποδιστικών ουσιών στα στερεά υπολείμματα καφέ.

Εν τέλει, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση των στερεών υπολειμμάτων καφέ, και του στερεού κλάσματος του εκχυλίσματος τους, ως υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση πιθανώς με διαφορετική ποικιλία καφέ όπως robusta, με διαφορετικές συνθήκες προ επεξεργασίας ή σε συνδυασμό με άλλα οργανικά απόβλητα, καθώς και λειτουργία σε αντιδραστήρα συνεχούς έργου και χαρακτηρισμό πιθανών παρεμποδιστικών ουσιών υγρά κλάσματα.

Abstract

Spent coffee grounds (SCG) are a widely known organic waste which results from the production of coffee drinks, household and catering, and also as a by-product of the instant coffee industry. The present dissertation investigates the energy utilization of SCG in order to produce biogas through anaerobic digestion. Initially, a scientific literature review, on the characteristics of SCG and their modern utilization was carried out.

During the experimental part of the study, the anaerobic digestion of untreated SCG, as well as the extraction of a solid and liquid fraction of its suspension, with specific concentration, was analyzed using the AMPTS II system. More specifically, there was an initial characterization of the sample-waste, which consisted of SCG of the Arabica variety received from a local café in Athens. The appropriate preparation was then made for the biomethane potential (BMP) tests with the AMPTS II system. 30g of SCG were suspended under continuous stirring in 1L of water at 20° & 40°C respectively, and the solid and liquid fractions were separated by filtration.

BMP tests were carried out; in the solid fraction at 20° & 40°C, the liquid fraction at 20° & 40°C, and the untreated waste.

The untreated waste demonstrated consistently satisfactory efficiency in biogas production (170 NmLCH₄/ g SCG). The solid fraction of the residue followed by extraction, displayed significantly lower bio-methane productivity: 77 NmL CH₄/g SCG for the 20°C solid fraction & 50 NmL CH₄/g SCG for the 40°C solid fraction. The liquid fractions of the extraction, independently of the prior thermal pretreatment, showed consistently low productivity compared to the blank sample, which can be explained by the relatively low C/N ratio, and also indicates the presence of water-soluble inhibitors in the spent coffee grounds.

In conclusion, it is suggested to further investigate SCG, and the solid fraction of their extraction, as a substrate for anaerobic digestion, perhaps with a different coffee variety such as robusta, using different pretreatment conditions or in a combination with other kinds of organic waste, as well as, repeating the experiment, using a continuous stirred-tank reactor instead, and performing an analytical characterization to identify the potentially inhibitory substances in the liquid fractions.

Περιεχόμενα

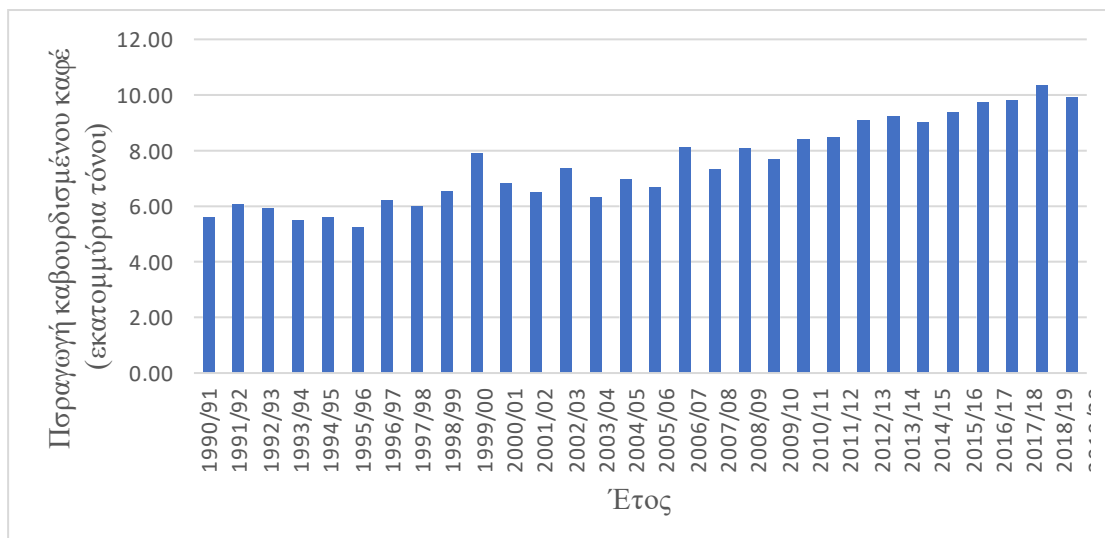
Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
1 Εισαγωγή.....	7
1.1 Διαθεσιμότητα-παραγωγή καφέ.....	7
1.2 Ανατομία του καρπού του καφέ.....	9
1.3 Επεξεργασία καφέ.....	9
1.3.1 Μέθοδοι επεξεργασίας.....	9
1.3.2 Ψήσιμο του καφέ.....	10
1.4 Χημική σύσταση άψητου και ψημένου καφέ.....	11
1.5 Παραπροϊόντα της διαδικασίας ψήσιματος.....	12
1.6 Ελαττωματικοί κόκκοι καφέ.....	12
1.7 Παρασκευή ροφημάτων καφέ.....	12
1.8 Στερεά υπολείμματα καφέ(SCG).....	14
1.8.1 Αξιοποίηση SCG.....	14
2 Αναερόβια επεξεργασία.....	16
2.1 Βιοαέριο.....	16
2.2 Στάδια αναερόβιας επεξεργασίας.....	17
2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση.....	20
2.4 Προτερήματα-μειονεκτήματα.....	20
3 Πειραματικό μέρος.....	22
3.1 Αναλυτικές μέθοδοι.....	22
3.1.1 Υγρασία.....	22
3.1.2 Ολικά στερεά και πτητικά στερεά.....	22
3.1.3 Ολικός οργανικός άνθρακας.....	24
3.1.4 Ολικό άζωτο.....	24
3.1.5 Ολικά αιωρούμενα στερεά και πτητικά αιωρούμενα στερεά.....	24
3.1.6 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο.....	25
3.1.7 pH.....	26
3.1.8 Ολική αλκαλικότητα.....	27
3.2 BMP tests.....	28
3.2.1 Σύστημα AMPTSII.....	28
3.3 Πειραματική διεργασία.....	29
3.3.1 Συλλογή και προετοιμασία δείγματος.....	29
3.3.2 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	30
4 Αποτελέσματα.....	32
4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού για τα δείγματα.....	32
4.2 Αποτελέσματα BMP tests.....	33
5 Συμπεράσματα.....	36
5.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	37
Βιβλιογραφία.....	38

1.Εισαγωγή

1.1 Διαθεσιμότητα-παραγωγή καφέ

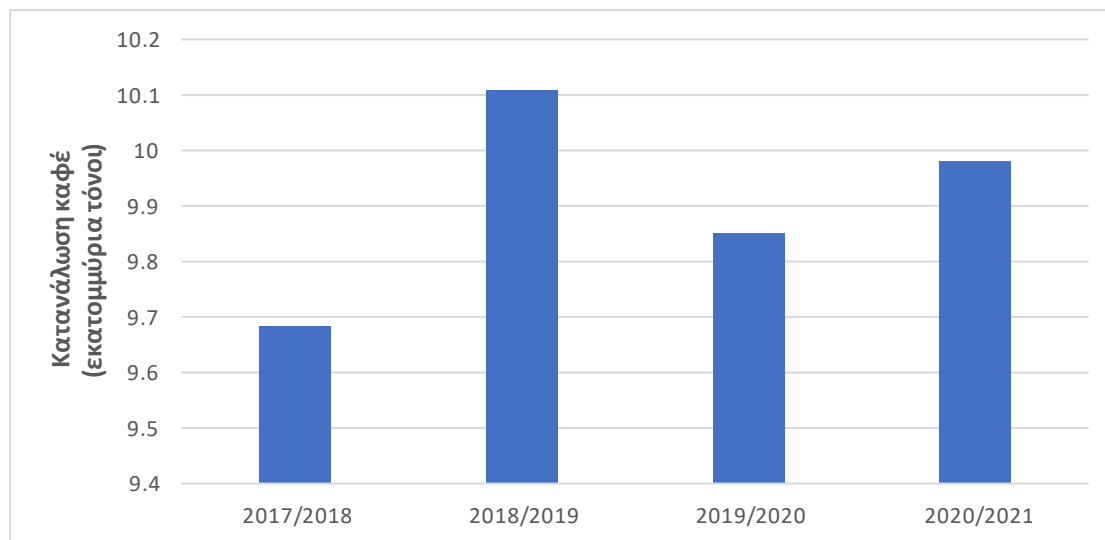
Ο καφές ως φυτό ανήκει στο γένος *Coffea* της οικογένειας *Rubiaceae*. Υπάρχουν περισσότερα από 70 είδη καφέ αλλά μόνο 2 είναι τα πιο σημαντικά κι ευρέως διαδεδομένα: το είδος *coffea canephora* (ευρέως γνωστό ως *robusta*), που αποτελεί περίπου το 30% της παγκόσμιας κατανάλωσης και το είδος *Coffea Arabica* (ευρέως γνωστό ως απλά *arabica*) που αποτελεί, περίπου, το 70% αυτής, με τα τελευταία χρόνια να παρατηρείται ακόμα περισσότερη διάδοση της ποικιλίας [1]. Παρατηρούνται διαφορές στην σύσταση των ποικιλιών, για παράδειγμα, οι *robusta* ποικιλίες έχουν μεγαλύτερη ποσότητα καφεΐνης ανά βάρος, με την περιεκτικότητά τους σε καφεΐνη να είναι μεγαλύτερη από 2,5 % επί ξηρού βάρους, ενώ αυτή των κόκκων *Arabica* είναι περίπου 1,5 % [42]. Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου καφέ επεξεργάζεται και πωλείται προς κατανάλωση, συνήθως ως μείγματα των δύο ποικιλιών καφέ προκειμένου να ρυθμιστεί η γεύση κι η οξύτητα του καφέ καθώς κι η περιεκτικότητα σε καφεΐνη. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση της παραγωγής *Arabica* και μείωση της παραγωγής *robusta* [3] [5] [41].

Καλλιεργείται σε περίπου 80 χώρες και είναι το αγαθό που διακινείται περισσότερο παγκοσμίως, μετά το πετρέλαιο, και το ρόφημα του καφέ είναι το ρόφημα με την μεγαλύτερη κατανάλωση παγκοσμίως. Παρακάτω παρατίθενται, ενδεικτικά, κάποια στατιστικά δεδομένα παραγωγής και κατανάλωσης καφέ, σύμφωνα με τον *International Coffee Organization (ICO)*. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η παγκόσμια παραγωγή του καφέ από το 1990 έως το 2020, και παρατηρείται η σημαντική αύξηση της παραγωγής, της τάξης του 77%, σε αυτό το χρονικό διάστημα.



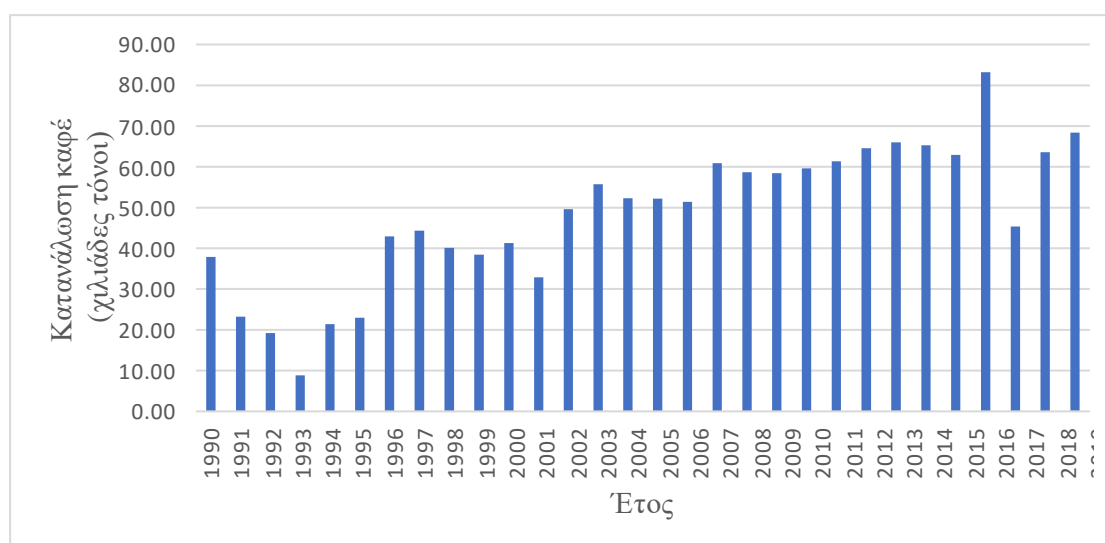
Εικόνα 1. Παγκόσμια παραγωγή καφέ 1990/1991-2019/2020

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η πρόσφατη παγκόσμια κατανάλωση καβουρδισμένου καφέ, σε εκατομμύρια τόνους, ετησίως από το 2017/18 έως το 2020/2021



Εικόνα 2. Παγκόσμια κατανάλωση καφέ

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η κατανάλωση καφέ, σε χιλιάδες τόνους, στην Ελλάδα από το 1990 έως το 2019, όπου παρατηρείται συνεχής αυξητική τάση.



Εικόνα 3. Κατανάλωση καφέ, στην Ελλάδα, τα έτη 1990-2019

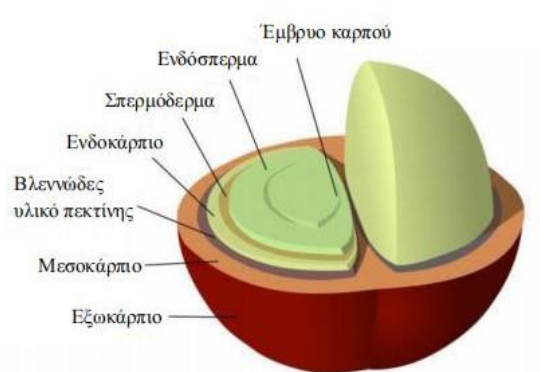
1.2 Η ανατομία του καρπού του καφέ:

Ο καρπός(ή κεράσι) του καφέ αποτελείται από [2][3][4]:

-Το περικάρπιο, το οποίο αποτελείται από το εξωκάρπιο, το μεσοκάρπιο (πούλλα)-βλεννώδες υλικό πεκτίνης, και το ενδοκάρπιο.

-Τον σπόρο, ο οποίος αποτελείται από, το έμβρυο ή φυτάριο, σπερμόδεμα(silverskin) ή περίσπερμα, και το ενδόσπερμα (ή κόκκος του καφέ)

Κάθε κεράσι του καφέ περιέχει τυπικά 2 σπόρους.



Εικόνα 4. Η ανατομία ενός καρπού καφέ

Ο ανεπεξέργαστος καρπός καφέ χαρακτηρίζεται συνήθως ως πράσινος.

1.3 Επεξεργασία καφέ

Οι κόκκοι του καφέ πρέπει να απομονωθούν από τον καρπό του καφέ, μετά την συγκομιδή και διαλογή του, κι έπειτα να ξεραθούν και να ψηθούν για να παραληφθεί το τελικό προϊόν καφέ, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ροφημάτων καφέ, με διάφορους τρόπους, από όπου προκύπτει το τελικό παραπροϊόν των στερεών υπολειμμάτων καφέ.

1.3.1 Μέθοδοι επεξεργασίας

Αυτό μπορεί να γίνει με 3 μεθόδους επεξεργασίας πράσινου καφέ, ανάλογα με το είδος του καφέ και την χώρα της παραγωγής: την υγρή, μικτή ημιξηρή, και ξηρή μέθοδο [5][41][42]:

Στη μέθοδο ξηρής επεξεργασίας, η οποία χρησιμοποιείται για σχεδόν όλους τους καφέδες ποικιλίας robusta παγκοσμίως και για το 80 % των Arabica της Βραζιλίας και Αιθιοπίας, ολόκληρος ο καρπός αποξηραίνεται με ηλιακή έκθεση ή με ξήρανση με αέρα, και έπειτα το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο αφαιρούνται μηχανικά.

Κατά τη μέθοδο της υγρής επεξεργασίας, η οποία χρησιμοποιείται σε ορισμένες χώρες παραγωγής για ένα μικρό ποσοστό Robusta και για την υπόλοιπη παραγωγή Arabica, το μεσοκάρπιο αφαιρείται μηχανικά και το υπόλοιπο βλεννώδες υλικό αφαιρείται με ζύμωση, έκπλυση και ξήρανση για να απομακρυνθεί το κέλυφος (εξωκάρπιο) και να παραληφθεί ο πράσινος καφές προς ψήσιμο.

-Η πιο πρόσφατη ημι-ξηρή διαδικασία, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως στη Βραζιλία και συνδυάζει τεχνικές τόσο της ξηρής όσο και της υγρής επεξεργασίας.

Οι διαφορετικές μέθοδοι επεξεργασίας του ακατέργαστου ωμού καφέ, η εποχή συγκομιδής, οι τοπικές κλιματολογικές συνθήκες και οι συνθήκες αποθήκευσης επηρεάζουν την χημική σύνθεση των καρπών [43][45]. Συγκεκριμένα, η παρατεταμένη διάρκεια αποθήκευσης έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση των λιπιδίων και την αύξηση της περιεκτικότητας σε ελεύθερα λιπαρά οξέα ενώ η μέθοδος επεξεργασίας που χρησιμοποιείται επηρεάζει τα αμινοξέα, τα χλωρογενικά οξέα, και τους υδατάνθρακες. Διαφορές στις χρησιμοποιούμενες μεθόδους ξήρανσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των καρπών του καφέ μπορούν να επηρεάσουν τη σύνθεση των λιπιδίων μεταβάλλοντας τα σχετικά ποσοστά διγλυκεριδίων και τριγλυκεριδίων, και κατά την υγρή μέθοδο επεξεργασίας τα λιπίδια μπορούν να αυξηθούν επί ξηρού βάρους. [55][56]

1.3.2 Ψήσιμο του καφέ

Έπειτα ακολουθεί το ψήσιμο ή καβούρδισμα της περισσότερης παραγωγής του πράσινου καφέ ώστε να επιτευχθεί το χαρακτηριστικό χρώμα και άρωμα για την μετέπειτα παραγωγή ροφημάτων, ενώ ένα μικρό ποσοστό πράσινου καφέ υπόκειται από-καφεϊνοποίηση πριν το ψήσιμο. Το ψήσιμο μπορεί να χωριστεί σε τρεις φάσεις [5][41]:

- την ξήρανση κατά την οποία το νερό εξατμίζεται και αρωματικές πτητικές ουσίες απελευθερώνονται σταδιακά.
- την πυρόλυση σε θερμοκρασίες μεταξύ 210 ° C και 240° C, με βάση το βαθμό ψησίματος που απαιτείται.
- και την επακόλουθη ψύξη με αέρα ή νερό.

Η διαδικασία της πυρόλυσης έχει ως αποτέλεσμα σημαντικές φυσικές, χημικές και δομικές αλλαγές στους καρπούς που περιλαμβάνουν: σημαντική αύξηση όγκου, αλλαγή του χρώματος από πράσινο σε ανοιχτό καφέ ή σκούρο καφέ ή μαύρο, διάσπαση πρωτεϊνών και υδατανθράκων και μετατροπή πολυφαινολικών ενώσεων σε ένα σύνθετο μείγμα προϊόντων της αντίδρασης Maillard[5][41][53]

Επιπλέον, το ψήσιμο έχει αναφερθεί ότι μειώνει ελαφρώς τα επίπεδα των φαινολών και τοκοφερολών μειώνει την περιεκτικότητα σε χλωρογενικό οξύ κατά 50 % και αυξάνει

την καφεΐνη περίπου 30 % κατά βάρος.[41] Παρατηρείται πως το ψήσιμο έχει σημαντική επίδραση στις κυριότερες ενώσεις που υπάρχουν στους κόκκους καφέ, το ψήσιμο καφέ σε θερμοκρασίες άνω των 200 ° C οδηγεί σε απώλεια νερού, πτητικών ενώσεων και οργανικής μάζας, με αποτέλεσμα τη συγκέντρωση ατμών που προκαλούν υψηλή εσωτερική πίεση στον καρπό του καφέ διογκώνοντας τον, μειώνοντας συνεπώς την πυκνότητα των καρπών, και έτσι αλλάζει η δομή και το πορώδες του κυτταρικού τοιχώματος και σχηματίζουν λεπτοί μικροπόροι που επιτρέπουν στο θερμό έλαιο να μεταναστεύσει στην επιφάνεια του καρπού.[45] Η χαλάρωση της δομής του κυτταρικού τοιχώματος του καφέ που συμβαίνει κατά το ψήσιμο αυξάνει επίσης τη διαλυτότητα των συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος. Παρατηρείται, πως οι συνθήκες υψηλότερης θερμοκρασίας ψήσιματος έχουν ως αποτέλεσμα, σχετικά μεγαλύτερο όγκο καρπών και πόρων και μικροπόρους μεγαλύτερης διαμέτρου στα κυτταρικά τοιχώματα σε σχέση με τους καρπούς που έχουν εκτεθεί σε ψήσιμο χαμηλότερης θερμοκρασίας[52] Μετά το ψήσιμο, οι μη ελαττωματικοί κόκκοι καφέ αλέθονται σε μέγεθος που ανάλογο με τη μέθοδο με την οποία προορίζονται να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ροφημάτων καφέ, και διατίθενται είτε οικιακά ή εμπορικά ως αλεσμένοι κόκκοι καφέ είτε βιομηχανικά για την παραγωγή στιγμιαίου καφέ [41].

1.4 Χημική σύσταση άψητου και ψημένου καφέ

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βασικές διαφορές στην χημική σύσταση πράσινου και ψημένου arabica και robusta καφέ, αντίστοιχα [41].

Πίνακας 1. Χημική σύσταση άψητου και ψημένου καφέ

Συστατικό	% επί ξηρού βάρους			
	Πράσινος Robusta	Πράσινος Arabica	Ψημένος Robusta	Ψημένος Arabica
Υδατάνθρακες	54,3-64,4	45,1-58,1	42,3-43,9	38,3-40,5
Αζωτούχες ενώσεις	13,9-19,2	12,0-14,8	10,6-12,8	9,8-11,5
Λιπίδια				
Έλαιο καφέ	7,0-10,0	15-17	11	17
Διτερπένια	0,5-1,2	0.2-0.8	0.2	0.9
Στερόλες	7,5-12,7	5,5-9,3	5,9-6,4	4,3-4,9
Ανόργανα	4,4-4,5	3-4,2	4,7	4,5
Μελανοΐδινες	-	-	25,0	25,0

1.5 Παραπροϊόντα της διαδικασίας ψησίματος

Το κύριο παραπροϊόν της διαδικασίας ψησίματος καφέ στις καταναλωτικές χώρες είναι το περίβλημα ή περίσπερμα (silverskin), το οποίο αποτελεί το σύνολο του περίπου το 4,2 % κατά βάρος του καρπού.[5][7] Είναι πλούσιο σε διαλυτές διαιτητικές ίνες και έχει υψηλή αντιοξειδωτική ικανότητα λόγω της παρουσίας φαινολικών ενώσεων και μελανοϊδινών, καθιστώντας έτσι μια πιθανή πηγή αυτών των, υψηλής προστιθέμενης αξίας, συστατικών, ενώ επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για ζύμωση σε στερεή κατάσταση για καύσιμη βιομάζα ή ως φυσικό λίπασμα.[57] [58]. Επιπλέον, περιέχει λιπίδια που κυμαίνονται μεταξύ 1,9 και 5,2 % w/w με σύσταση παρόμοια με αυτή των πράσινων και ψημένων κόκκων καφέ, ενώ η περιεκτικότητα σε υγρασία κυμαίνεται μεταξύ 2,6 και 8,2 % w/w ανάλογα με την διάρκεια και τις συνθήκες αποθήκευσης. [59]

1.6 Ελαττωματικοί κόκκοι καφέ

Οι ελαττωματικοί καρποί πράσινου καφέ αποτελούν περίπου το 20 % της συνολικής παραγωγής κατά βάρος και συνήθως περιγράφονται ως ανώριμοι [46][47] Οι καρποί του πράσινου ελαττωματικού καφέ είναι γενικά μικρότεροι, ελαφρύτεροι και με λιγότερη υγρασία (7,9 έως 8,7 % w/w υγρασία), με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και λιπαρά οξέα και διαφορετικές περιεκτικότητες κυτταρίνης, λιγνίνης και ημικυτταρίνης, σε σχέση με τα μη ελαττωματικά. Οι ελαττωματικοί πράσινοι κόκκοι καφέ ρίχνονται συνήθως στην εσωτερική αγορά της χώρας παραγωγής για να ψηθούν μαζί με υγιείς κόκκους για να αυξηθούν τα αποθέματα καφέ, με αποτέλεσμα την κατανάλωση καβουρδισμένου καφέ χαμηλής ποιότητας [45][48], αλλά έχουν μελετηθεί επίσης ως πρώτη ύλη για την παρασκευή ενεργού άνθρακα. [49] Οι ελαττωματικοί καρποί καφέ ψήνονται σε μικρότερο βαθμό από τους φυσιολογικούς καρπούς υπό τις ίδιες συνθήκες ψησίματος, και έχουν διαφορετική σύσταση πτητικών αλλά παρόμοια σύσταση λιπαρών οξέων. Αλλά ακόμα και όταν απομακρύνονται από την γραμμή παραγωγής, σύμφωνα με τα κριτήρια διαλογής, οι ελαττωματικοί καρποί καφέ μπορούν να αξιοποιηθούν με άλλους τρόπους, π.χ., τα λιπίδια τους μπορούν να αξιοποιηθούν σε βιομηχανίες τροφίμων και φαρμάκων ή ως πηγή λιπιδίων για παραγωγή βιοντίζελ. [46][47][48]

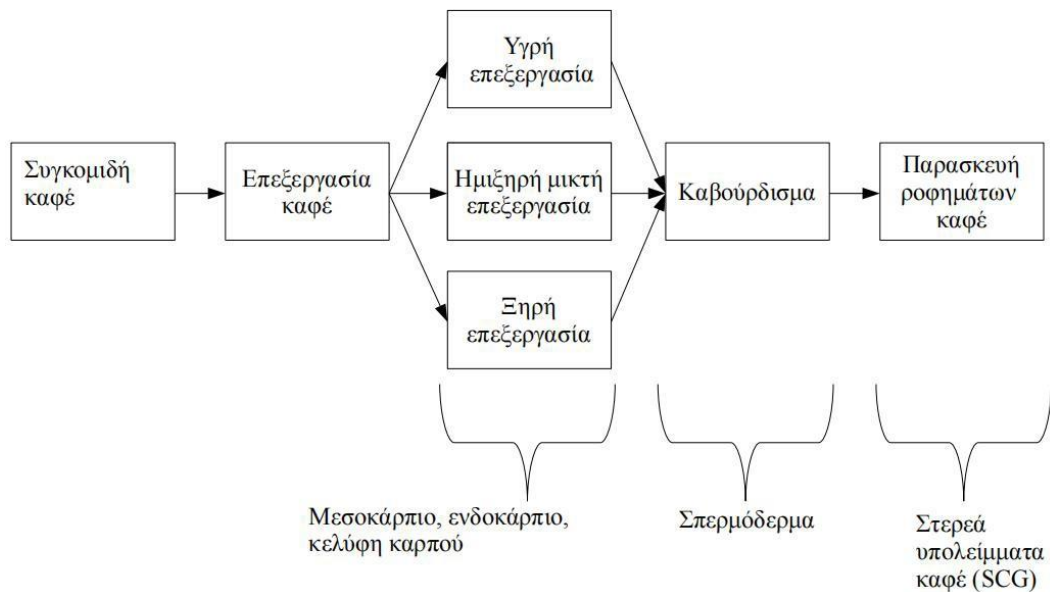
1.7 Παρασκευή ροφημάτων καφέ

Υπάρχουν πολλές διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής ροφημάτων καφέ, όπως φιλτράρισμα με μηχανή ή χωρίς, βράσιμο, γαλλική πρέσα ή εσπρέσο, αν και όλοι μοιράζονται την ίδια αρχή χρήσης ζεστού (90-95 ° C) ή βραστό νερού (100° C) για την εξαγωγή των αιθέριων αρωματικών ελαίων από τους κόκκους καφέ, με περίπου το 30% της μάζας του καφέ να διαλυτοποιείται στο νερό . [5][41][43]

Η πιο κοινή μέθοδος παρασκευής καφέ είναι με φίλτρο, ωστόσο, η κατανάλωση καφέ εσπρέσο έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες [53] Από αυτές τις δύο μεθόδους παρασκευής, του φιλτραρίσματος και εσπρέσο, προκύπτουν σωματίδια SCG παρόμοιου μεγέθους μετά από την παρασκευή ροφήματος

καφέ. Οι διαφορετικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στις διάφορες μεθόδους παρασκευής ροφημάτων καφέ, όπως πίεση και θερμοκρασία, επηρεάζουν τη χημική σύνθεση και την περιεκτικότητα των αιθέριων ελαίων του ροφήματος.[41][43][53]

Με τις υψηλές θερμοκρασίες που εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της παρασκευής ροφημάτων καφέ εκχυλίζονται θερμοφιλες ενώσεις όπως τα χλωρογενικά οξέα, ενώ το θερμό νερό αφαιρεί το υδατοδιαλυτά συστατικά όπως πολυσακχαρίτες, μελανοϊδίνες και καφεΐνη, και οδηγεί σε αυξημένη περιεκτικότητα σε υγρασία στα στερεά υπολείμματα που συλλέγονται μετά από την παραγωγή ροφημάτων. Το μεγαλύτερο μέρος των λιπιδίων παραμένει στα υπολείμματα καφέ μετά την παρασκευή[3][41]. Επιπλέον, τα στερεά υπολείμματα καφέ που παραλαμβάνονται με τη μέθοδο του φιλτραρίσματος χωρίς μηχανή(καφετιέρα) ή από την παρασκευή στιγμιαίου καφέ έχουν βρεθεί ότι περιέχουν περισσότερα λιπίδια σε σχέση με αυτά που παραλαμβάνονται από παρασκευή με καφετιέρα φίλτρου, μηχανής εσπρέσο και μηχανής πρέσας, πιθανώς λόγω της υψηλότερης πίεσης που ασκείται κατά τη διάρκεια αυτών των μεθόδων που προκύπτουν στην εκχύλιση λιπιδίων. Η μέθοδος που εφαρμόζεται είναι επίσης υπεύθυνη για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις των διτερπενίων στα στερεά υπολείμματα καφέ με τον βραστό καφέ χωρίς φιλτράρισμα να έχει την υψηλότερη συγκέντρωση. [44]



Εικόνα 5. Διάγραμμα ροής για την επεξεργασία του καφέ

1.8 Στερεά υπολείμματα καφέ (Spent Coffee Grounds)

Τα στερεά υπολείμματα καφέ (SCG) είναι το κύριο παραπροϊόν που λαμβάνεται κατά τη διαδικασία παρασκευής ροφημάτων καφέ [6]. Είναι στερεά υπολείμματα με λεπτό μέγεθος σωματιδίων, 75-430,5 μm αφού ξεραθούν [6][53][54]. Είναι ένα ευρέως διαδεδομένο παραπροϊόν, πλούσιο σε οργανικές ενώσεις, όπως λιπαρά οξέα, αμινοξέα, φαινόλες, πολυσακχαρίτες, καθώς και μέταλλα κι ιχνοστοιχεία, που καθιστούν οικονομικά συμφέρουσα την αξιοποίηση του [3]. Μπορεί να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. αυτά που παραλαμβάνονται κατά την παραγωγή του στιγμιαίου καφέ και αυτόν που παράγεται από την παρασκευή ροφημάτων καφέ, οικιακά ή στην εστίαση [6].

1.8.1 Αξιοποίηση SCG

Λόγω του πολύ μεγάλου όγκου SCG, της τάξης των εκατομμυρίων τόνων, που παράγονται κάθε χρόνο, καθίσταται οικονομικά και περιβαλλοντικά αναγκαία η εύρεση ενεργειακά αποτελεσματικών τρόπων αξιοποίησης τους. Ωστόσο κάποιες δυνητικά τοξικές οργανικές ενώσεις, για βακτηριακές διεργασίες, των στερεών υπολειμμάτων καφέ, όπως ορισμένες πολυφαινόλες, η καφεΐνη και οι ταννίνες, μπορεί να καταστήσουν την εναπόθεση SCG σε Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) προβληματική, λόγω ενδεχόμενης περιβαλλοντικής μόλυνσης. Προς το παρόν, η πλειοψηφία του SCG που παράγεται από τις βιομηχανίες στιγμιαίου καφέ συλλέγεται από εξειδικευμένες εταιρίες που το πωλούν για διάφορους σκοπούς καθώς περιέχουν οργανικές ενώσεις όπως λιπίδια, σάκχαρα, πρωτεΐνες και άλλα συστατικά σε ποσότητες που δικαιολογούν την αξιοποίηση τους. Η πιο συχνή χρήση των SCG μέχρι σήμερα, είναι ως λίπασμα, ζωοτροφές, και υπόστρωμα για την ανάπτυξη μανιταριών, ωστόσο, αυτές οι εφαρμογές δεν εκμεταλλεύονται επαρκώς την υψηλή ενεργειακή περιεκτικότητά τους [3]. Τα λιπίδια που περιέχονται στα SCG, περίπου 11-20 % w/w επί ξηρού βάρους, τα καθιστούν δυνητικά χρήσιμα ως πρώτη ύλη οικονομικά και περιβαλλοντικά βιώσιμου βιοντίζελ. Τα SCG με αφαιρεμένα τα λιπαρά του μπορούν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή pellets ή σαν πρώτη ύλη στην παραγωγή βιοαιθανόλης. [60] Επιπλέον ερευνάται η αξιοποίηση τους προς κομποστοποίηση, καθώς και για αναερόβια χώνευση [34][61][62] που είναι και ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής.

Για την περιγραφή των ποιοτικών χαρακτηριστικών των στερεών υπολειμμάτων καφέ, επί ξηρού βάρους, παρατίθενται οι παρακάτω πίνακες, που δείχνουν την τυπική συγκέντρωσή τους σε μέταλλα και ιχνοστοιχεία και οργανικές ενώσεις βάσει της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 2. Σύσταση οργανικών ενώσεων % ξηρού βάρους SCG

Πηγές	Λιπίδια (%)	Πρωτεΐνη (%)	Υδατάνθρακες (%)	Λιγνίνη (%)	Σάκχαρα (%)	Στάχτη (%)
Somnuk etal. (2017)	14,7	14,3	21,4	-	14,0	1,59
Vardon etal. (2013)	16,2	15,4	-	-	-	1,8
Todaka etal. (2016)	21,3	-	-	-	-	2,2
Go etal. (2016)	13,7- 16,5	10,9- 11,0	25,3-34,1	-	-	1,6- 1,7
Pujoleta I. (2013)	19,6- 25,4	-	-	19.8- 26.5	22,00- 24,1	-
Acevedo etal. (2013)	26,4	10,32	36,9	-	-	0,5
Caetano etal. (2014)	6,0	13,7	-	33.6	-	2,2
Tsai etal. (2012)	-	-	-	39.4	-	0,7

Πίνακας 3. Σύσταση SCG σε ιχνοστοιχεία και μέταλλα.

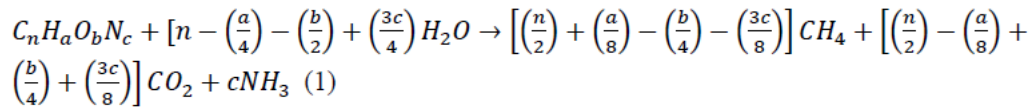
Μέταλλα και ιχνοστοιχεία	Σύσταση (mg/kg ξηρού βάρους)	Μέταλλα και ιχνοστοιχεία	Σύσταση (mg/kg ξηρού βάρους)
Κάλιο	11700±0,01	Νικέλιο	1,23±0,59
Ασβέστιο	1200±0,00	Χρώμιο	<0,54
Μαγνήσιο	1900±0,00	Μολυβδαίνιο	<0,08
Θείο	1600±0,00	Βανάδιο	<0,29
Φώσφορος	1800±0,00	Μόλυβδος	<1,60
Σίδηρο	52,00±0,50	Σελήνιο	<1,60
Αλουμίνιο	22,30±3,50	Γάλλιο	<1,47
Στρόντιο	5,90±0,00	Κασσίτερος	<1,30
Βάριο	3,46±0,05	Ψευδάργυρος	8,40±0,20
Χαλκός	18,66±0,94	Κοβάλτιο	15,18±0,05
Νάτριο	33,70±8,75	Ιώδιο	< 0,10
Μαγγάνιο	28,80±0,70	Κάδμιο	<0,15
Βόριο	8,40±1,10		

2 Αναερόβια επεξεργασία

Η αναερόβια χώνευση είναι η βιολογική διεργασία κατά την οποία οργανικό υλικό, απουσία οξυγόνου, μετατρέπεται σε βιοαέριο [8]. Επίσης παραπροϊόν της διεργασίας είναι το χώνευμα το οποίο είναι ημιστερεό ή υγρό υπόλειμμα που έχει εξυγιανθεί και σταθεροποιηθεί και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα λόγω της περιεκτικότητας του σε πολλά θρεπτικά στοιχεία, όπως το άζωτο, ο φώσφορος και το κάλιο [9,10]. Το οργανικό υλικό αυτό, μπορεί να προέρχεται από ένα ποικίλο πλήθος υποστρωμάτων, όπως, από φυτά, δέντρα, γρασίδι, απόβλητα και παραπροϊόντα και υποπροϊόντα τροφίμων (όπως τα στερεά υπολείμματα καφέ), κοπριά από κτηνοτροφικές βιομηχανίες, λάσπη, λύματα, οργανικά αστικά στερεά απόβλητα (MSW) και φύκια [11].

2.1 Βιοαέριο

Το βιοαέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH_4) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και μπορεί να έχει μικρές ποσότητες από άλλα αέρια όπως υδρόθειο (H_2S) κι υγρασία. Αποτελεί την τρίτη κατά σειρά ταχύτερα αναπτυσσόμενη εναλλακτική κι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας παγκοσμίως ακολουθώντας την ηλιακή και την αιολική ενέργεια, με την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από αυτό, να είναι ένας υποσχόμενος κι αξιόπιστος τρόπος μείωσης εκπομπής των αερίων του θερμοκηπίου, και κατά συνέπεια αντιμετώπισης της κλιματικής αλλαγής. Η αναλογία μεταξύ CO_2 και CH_4 καθορίζει το ενεργειακό περιεχόμενο του βιοαερίου, το οποίο υπολογίζεται σε 18630 kJ/m^3 - 26081 kJ/m^3 [12], ενώ για παράδειγμα το φυσικό αέριο έχει περίπου 37000 kJ/m^3 [13]. Η μέγιστη (θεωρητική) ποσότητα CH_4 που μπορεί να παραχθεί από την αναερόβια χώνευση ενός σύνθετου οργανικού υποστρώματος υπολογίζεται στοιχειομετρικά από την αντίδραση [14]:



Η μέγιστη (θεωρητική) παραγωγή CH₄ ανά gVS υπολογίζεται ως [15]:

$$MMP\left(\frac{mlCH_4}{gVS}\right) = \frac{22,4 \times 1000 \times \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3c}{8} \right)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (2)$$

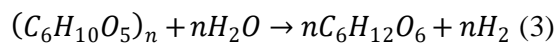
2.2 Στάδια της αναερόβιας επεξεργασίας

Η αναερόβια χώνευση έχει 4 βιοχημικά στάδια [16]:

A) Την υδρόλυση (ή αποπολυμερισμό), όπου με προσθήκη νερού τα σύνθετα και αδιάλυτα πολυμερή του οργανικού υλικού μετατρέπονται σε απλούστερα πολυμερή που μπορούν να αξιοποιηθούν από τα κατάλληλα βακτήρια. Παρ' όλ' αυτά ένα μέρος του οργανικού υλικού δεν θα αποδομηθεί σε ζυμώσιμη ύλη και αυτό μπορεί να επηρεάσει την συνολική απόδοση της αναερόβιας χώνευσης.

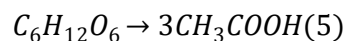
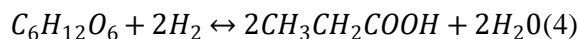
Για παράδειγμα παρατηρείται επιβράδυνση της χώνευσης, λόγω της σύνθετης δομής, σε βιομάζα που περιέχει 10-25% λιγνίνη [17]

Για παράδειγμα η κυτταρίνη μετατρέπεται σε γλυκόζη ως εξής:



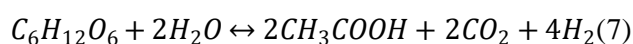
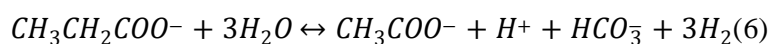
B) Την οξεογένεση όπου γίνεται η μετατροπή των προϊόντων της υδρόλυσης σε μικρές αλυσίδας πτητικά λιπαρά οξέα, όπως οξικό, βουτυρικό, ισοβουτυρικό, προπιονικό και βαλερικό οξύ. Τα βακτήρια που είναι υπεύθυνα για αυτήν τη μετατροπή είναι προαιρετικά ή αυστηρώς αναερόβια.

-Η παραγωγή προπιονικού οξέος και οξικού οξέος από γλυκόζη:

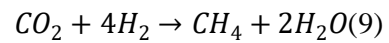
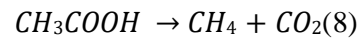


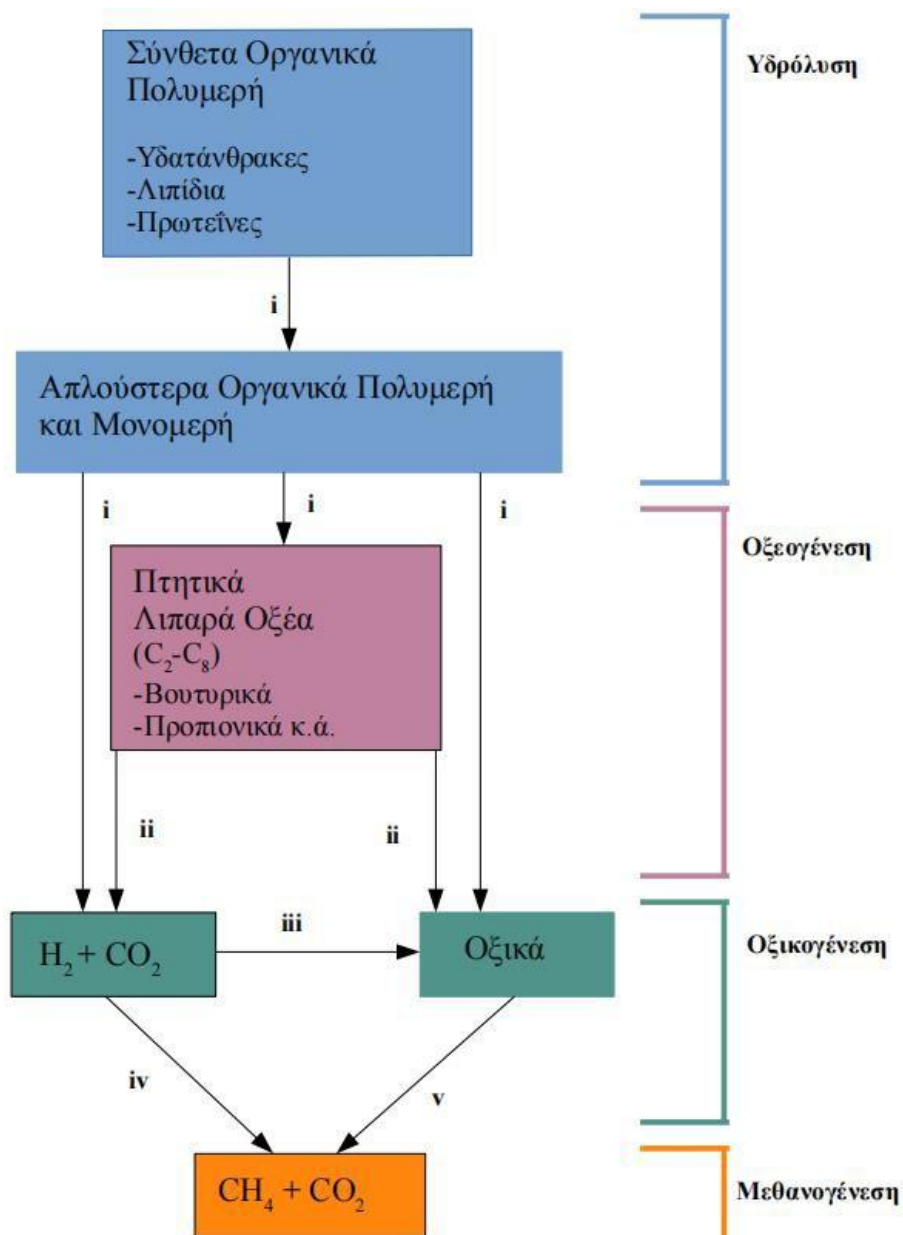
Γ) Την οξικογένεση όπου οξικογενή βακτήρια μετατρέπουν τα ανώτερα λιπαρά οξέα σε οξικό οξύ.

-Η παραγωγή οξικού οξέος από προπιονικό και γλυκόζη:



Δ) Την μεθανογένεση κατά την οποία, αυστηρώς αναερόβια, μεθανογενή βακτήρια μετατρέπουν το οξικό οξύ σε μεθάνιο, που αντιστοιχεί σε περίπου 72% του μεθανίου που παράγεται, και διοξείδιο του άνθρακα και ανάγουν το διοξείδιο του άνθρακα σε μεθάνιο, που αντιστοιχεί σε περίπου 28% του μεθανίου που παράγεται.





* :

- i: Υδρολυτικά-οξινενη βακτήρια
- ii: Οξικογενή βακτήρια που παράγουν υδρόγιο
- iii: Οξικογενή βακτήρια που καταναλώνουν υδρόγιο
- iv: Μεθαγογενή βακτήρια που ανάγουν το CO₂
- v: Μεθαγογενή βακτήρια που ανάγουν το οξικό οξύ

Εικόνα 6. Τα 4 στάδια παραγωγής του βιαερίου

2.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την αναερόβια χώνευση:

-Το SRT πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο για να ξεκινήσει η μεθανογονική δραστηριότητα. Η μεθανογένεση ξεκινά μεταξύ της 5ης και 15ης μέρας στους 25°C και μεταξύ 30ης και 50ης στους 15°C , αλλά εξαρτάται από τα υλικά της τροφοδοσίας [18].

-Η ιδανική αναλογία άνθρακα : άζωτο (C:N) για αναερόβια χώνευση, είναι συνήθως 20:1 έως 30:1 [19].

-Το pH είναι μια σημαντική παράμετρος στην αναερόβια χώνευση με το βέλτιστο εύρος να είναι, 6,8-7,2 , αλλά είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί στο εύρος 6,5-8,0 [20].

-Επαρκής συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων:Ιχνοστοιχεία όπως Co, Ni, Fe, Zn, Cu είναι απαραίτητα και σε συγκέντρωση μικρότερη από 0, 4,8 , 1,32, 1,13, 0,12 g L⁻¹ (αντίστοιχα για Co, Ni, Fe, Zn, Cu) μπορεί να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη μεθανογόνων βακτηρίων [21]

-Θερμοκρασία: Η μεσόφιλη (βέλτιστη θερμοκρασία: 30-40°C) και θερμόφιλη αναερόβια χώνευση (βέλτιστη θερμοκρασία: >50°C) προτιμώνται έναντι της ψυχρόφιλης λόγω του υψηλότερου ρυθμού παραγωγικότητας της διαδικασίας σε αυτές τις θερμοκρασίες.

-Απουσία (ή εξουδετέρωση) των τοξικών ουσιών
Ουσίες όπως η αμμωνία και τα θειικά μπορούν να παρεμποδίσουν την μικροβιακή ανάπτυξη [22]- Ικανοποιητική ανάμιξη ώστε να υπάρχει ικανοποιητική επαφή βακτηρίων – υποστρώματος [23]

-Κατάλληλα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας.

-Κατάλληλες ομοιόμορφες συνθήκες

2.4 Προτερήματα-μειονεκτήματα

Προτερήματα:

-Περιβαλλοντικά οφέλη : Η παραγωγή βιοαερίου, από οργανικά απόβλητα είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, μειώνει την εκπομπή μεθανίου στην ατμόσφαιρα και συμβάλλει στην καθαρή μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου [24,25].

-Εξουδετέρωση δυνητικά παθογόνων μικροοργανισμών για φυτά, ζώα και ανθρώπους, όπως Salmonella και E.Coli [26]

-Εξουδετέρωση δυσάρεστων οσμών [27]

-Αξιοποίηση για παραγωγή λιπασμάτων [28][29]

-Οικονομικά οφέλη, ιδίως για φάρμες και τοπικές κοινωνίες [30][31].

Μειονεκτήματα :

-Μεγάλο κόστος εγκατάστασης

-Χρονοβόρος διεργασία [32]

- Απαιτείται συνεχής παρακολούθηση και ρύθμιση παραμέτρων (όπως pH, θερμοκρασία, σύσταση κ.ά.) [32].

-Χρειάζεται σχετικά μεγάλη έκταση γης, και συνεχή τροφοδοσία από αξιόπιστα ζυμώσιμα υλικά, ως υποστρώματα, που ίσως χρειάζονται προεπεξεργασία [33].

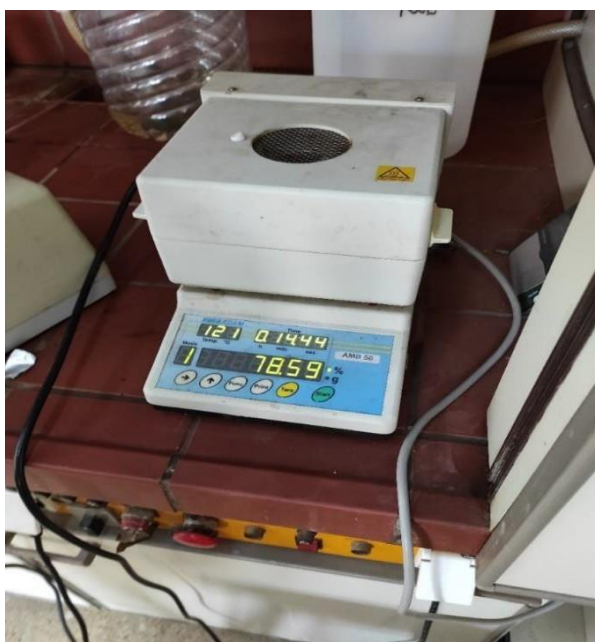
3 Πειραματικό μέρος

3.1 Αναλυτικές μέθοδοι

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διεργασία μετρήθηκαν οι παρακάτω φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων για τον χαρακτηρισμό τους ως προς την δυναμική τους να αποτελέσουν υπόστρωμα για την διεργασία της αναερόβιας χώνευσης.

3.1.1 Υγρασία

Μικρή ποσότητα δείγματος της τάξης των 500mg, τοποθετείται στον ηλεκτρονικό μετρητή υγρασίας. Το συγκεκριμένο μηχάνημα μετράει την απώλεια βάρους του δείγματος σε θάλαμο αυξανόμενης θερμοκρασίας εύρους 20°C -121 °C.



Εικόνα 7. Μετρητής υγρασίας

3.1.2 Ολικά Στερεά και πτητικά στερεά, Total Solids –Volatile Solids (TS-VS).

Για τον υπολογισμό TS(ολικά στερεά):

-Προζυγίζονται, σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 10⁻⁴g, 3 κάψες, που έχουν μείνει σε κλίβανο(550°C) για μία ώρα και ψυχθεί σε ξηραντήρα για μισή ώρα. Έστω μάζα κάψας σε g Μ_κ

-Προστίθεται το στερεό δείγμα, στερεών υπολειμμάτων καφέ 5g, σε καθεμία από τις κάψες.

-Για την αφαίρεση όλης της υγρασίας τα δείγματα τοποθετούνται σε φούρνο 105⁰C , για τουλάχιστον 16 ώρες και στην συνέχεια μετράται το βάρος της κάψας με το ξηρό δείγμα που έχει απομείνει σε g: M_A

-Για την ποσότητα των ολικών στερεών (TS) χρησιμοποιείται η σχέση:

$$TS(\% \frac{w}{w}) = \frac{(M_A - M_K) * 100}{5g} \quad (10)$$

Για τον υπολογισμό VS(πτητικά στερεά):

-Οι κάψες με το ξηρό πλέον δείγμα τοποθετούνται σε κλίβανο (550°C) για 2 ώρες όπου πραγματοποιείται καύση και απομακρύνονται τα πτητικά στερεά

-Ζυγίζονται οι κάψες με την στάχτη σε g (M_B)

-Υπολογίζεται τα VS (% w/w) ως :

$$VS(\% \frac{w}{w}) = \frac{(M_A - M_B) * 100}{5g} \quad (11)$$

3.1.3 Ολικός Οργανικός Άνθρακας - Total Organic Carbon (TOC)

Μετρήθηκε ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) , με την χρήση της αναλυτικής συσκευής TOC-V analyzer της εταιρίας Shimadzu, που διαθέτει το εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας.

3.1.4 Ολικό Άζωτο Total Kjeldahl Nitrogen TKN:

Μετρήθηκε το ολικό άζωτο σύμφωνα με τη μέθοδο Kjeldahl.

3.1.5 Ολικά αιωρούμενα στερεά και πτητικά αιωρούμενα στερεά, Total Suspended Solids-Volatile Suspended Solids (TSS-VSS):

Για τον υπολογισμό των TSS(ολικά αιωρούμενα στερεά):

-Προζυγίζονται, σε αναλυτικό ζυγό με ακρίβεια 10⁻⁴g, 3 κάψες, και 3 κατάλληλα φίλτρα που έχουν μείνει σε κλίβανο(550°C) για μία ώρα και ψυχθεί σε ξηραντήρα για μισή ώρα.

-Πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό, με 10 ml από το εναιώρημα και συλλέγεται το διαλυτό κλάσμα για την μετέπειτα μέτρηση του διαλυτού COD .

Τα φίλτρα τοποθετούνται σε φούρνο 105°C, για τουλάχιστον 16 ώρες, για την αφαίρεση όλης της υγρασίας του στερεού υπολείμματος και ζυγίζονται .

Αν μάζα φίλτρου = M_φ & μάζα φίλτρου με στερεό υπόλειμμα μετά από 16 ώρες = M₁, τότε το TSS (mg/L) υπολογίζεται ως:

$$TSS = (M_1 - M_\phi) * 1000 \text{ mg/g}$$

$$TSS = \frac{(M_1 - M_0) \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{0,010 L} \quad (12)$$

Για τον υπολογισμό **VSS**(πτητικά αιωρούμενα στερεά):

-Οι κάψες με το ξηρό πλέον δείγμα τοποθετούνται σε κλίβανο(550°C) για τουλάχιστον 30 λεπτά όπου πραγματοποιείται καύση και απομακρύνονται τα πτητικά στερεά

-Ζυγίζονται τα φίλτρα με την στάχτη (M_2)

$$VSS = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 1000 \frac{mg}{g}}{0,010 L} \quad (13)$$

3.1.6 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) είναι η ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την ολική χημική οξείδωση των οργανικών συστατικών μιας ουσίας κι έτσι είναι μεγαλύτερη του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD) . Ωστόσο η μέτρηση του είναι χρήσιμη καθώς είναι αρκετά γρηγορότερη (η χώνευση του οργανικού υλικού διαρκεί 2 ώρες) από αυτήν του BOD, που χρειάζεται τουλάχιστον 5 ημέρες [35,36].

Για την πλήρη οξείδωση του οργανικού υλικού του δείγματος, προστίθεται το ισχυρά οξειδωτικό αντιδραστήριο του διχρωμικού καλίου παρουσία θειικού οξέος και αργύρου για 2 ώρες, υπό ισχυρή συνεχή θέρμανση 150-200 °C, και πραγματοποιείται η παρακάτω αντίδραση:



Έπειτα πραγματοποιείται φωτοφασματογραφική μέτρηση των Cr^{3+} και με την βοήθεια κατάλληλης εξίσωσης, βάσει της στοιχειομετρίας και τον νόμο Beer-Lambert, και λαμβάνοντας υπόψη την ανάλογη αρχική αραίωση, υπολογίζεται το COD του δείγματος.



Εικόνα 8. Αντιδραστήρας COD της HACH δυνατότητας ταυτόχρονης χώνευσης 24 δειγμάτων.

3.1.7 pH

Η μέτρηση του pH των δειγμάτων πραγματοποιείται με τον εμβαπτισμό του ηλεκτροδίου της συσκευής του pH-μέτρου στο δείγμα και την καταγραφή της τιμής για την οποία σταθεροποιείται το όργανο. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι ένα φορητό βαθμονομημένο ηλεκτρονικό pH-μετρό τύπου inoLab WTWseriesPHS-3DMeter .



Εικόνα 9. Μετρητής pH

3.1.8 Μέτρηση ολικής αλκαλικότητας

Η Ολική Αλκαλικότητα (TotalAlkalinity, TA) εκφράζει την αντίσταση στη μεταβολή του pH. Στα υγρά απόβλητα η αλκαλικότητα είναι κυρίως το αποτέλεσμα της παρουσίας ανθρακικών (CO_3^{2-}), όξινων ανθρακικών (HCO_3^-) καθώς και ιόντων υδροξυλίου (OH^-). Επιπλέον, άλλες ενώσεις που μπορούν να συνεισφέρουν στην αλκαλικότητα μπορούν να είναι βορικά, πυριτικά και φωσφορικά άλατα.

Για τη μέτρηση της αλκαλικότητας ποσότητα 10 mL δείγματος τιτλοδοτείται υπό συνεχή ανάδευση με πρότυπο διάλυμα θεικού οξέος (H_2SO_4) 0.1 N μέχρι το ισοδύναμο σημείο όπου το pH-μετρο, το οποίο είναι εμβαπτισμένο στο δείγμα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, λάβει την τιμή 4,5. Στη συνέχεια καταγράφεται η ποσότητα του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιήθηκε.

Η τιμή της ολικής αλκαλικότητας εκφράζεται σε ($mgCaCO_3/L$) και υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\text{Ολική Αλκαλικότητα} = \frac{A \times N \times 50000}{V} \quad (15)$$

Όπου:

A: η ποσότητα (mL) του οξέος που χρησιμοποιήθηκε για την τιτλοδότηση

N: η κανονικότητα του οξέος

V: ο όγκος του δείγματος (mL)

3.2 BMP tests

Για να προσδιοριστεί η αναμενόμενη απόδοση σε μεθάνιο και ο απαιτούμενος χρόνος βιο αποδόμησης των στερεών υπολειμμάτων καφέ πραγματοποιήθηκαν τεστ δοκιμών παραγωγής βιομεθανίου, ή αλλιώς BMP (Bio Methane Potential) tests.

3.2.1 Σύστημα AMPTS II

Για τα πειράματα της αναερόβιας χώνευσης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα αναερόβιας χώνευσης με, AMPTS II της BioprocessControl, που αποτελείται από 15 γυάλινες φιάλες- αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, συνολικού όγκου 500 ml, 15 φιάλες με αλκαλικό διάλυμα (χωρητικότητα 100 ml) ένα υδατόλουτρο κι έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό [37].



Το σύστημα AMPTS II

Οι φιάλες σφραγίστηκαν με κατάλληλα πώματα και στη συνέχεια, για την εξασφάλιση των απαιτούμενων αναερόβιων συνθηκών, πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του περιεχόμενου ατμοσφαιρικού αέρα με ροή αερίου N_2 . Κάθε φιάλη περιέχει κατάλληλο μηχανικό αναδευτήρα για πλήρη και ίση ανάδευση σε κάθε μια φιάλη. Οι φιάλες-αντιδραστήρες εμβαπτίστηκαν σε υδατόλουτρο καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος προκειμένου να εξασφαλιστεί σταθερή θερμοκρασία $35\text{ }^\circ\text{C}$. Το συνεχώς παραγόμενο βιοαέριο διοχετεύεται στις φιάλες που περιέχουν αλκαλικό διάλυμα που περιέχει 80ml 3M NaOH στις οποίες δεσμεύονται αέρια όπως το CO_2 και

το H₂S. Στη συνέχεια το CH₄ οδεύεται στη συσκευή μέτρησης του όγκου του βιο μεθανίου.

Το σύστημα AMPTS μετράει το συνεχώς παραγόμενο βιο μεθάνιο προς COD (ολικός οργανικός άνθρακας) ή VS (πτητικά στερεά). Για τους σκοπούς του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η μέτρηση CH₄ ανά VS για τα στερεά δείγματα και COD για τα υγρά δείγματα.

Στο λογισμικό της AMPTS ρυθμίζονται παράμετροι όπως ο λόγος VS της αναερόβιας λάσπης (inoculum) : VS του υποστρώματος (substrate)

Το ιδανικό εύρος του λόγου $VS_{inoculum}(g)/VS_{substrate}(g)$ είναι 0,25-2,5 και εξαρτάται από το είδος του υποστρώματος [38,39,40].

Για τους σκοπούς των BMPt ests επιλέχθηκε ο συνήθης προτεινόμενος λόγος από το εγχειρίδιο της AMTS του $2gVS_{inoculum} / 1gVS_{substrate}$.

Ο κενός χώρος (headspace volume) ήταν 100ml.

3.3 Πειραματική διεργασία.

3.3.1 Συλλογή και προετοιμασία δείγματος.

Το οργανικό υλικό του πειράματος ήταν στερεά υπολείμματα καφέ ποικιλίας arabica από τοπική καφετέρια των Αθηνών. Τα SCG που χρησιμοποιούμε προκύπτουν από την παραγωγή ροφήματος καφέ με την μέθοδο της εκχύλισης σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση (espresso). Το δείγμα αποτελεί παραπροϊόν της παρασκευής ροφήματος καφέ ποικιλίας Arabica, ωστόσο περιέχει μικρή μη προσδιορίσιμη ποσότητα SCG που προκύπτουν από την παρασκευή ροφήματος άνευ καφεΐνης. Η πειραματική διεργασία έλαβε χώρα την ίδια ημέρα που έγινε η συλλογή του αποβλήτου.



Εικόνα 10. SCG: το δείγμα του πειράματος

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για :

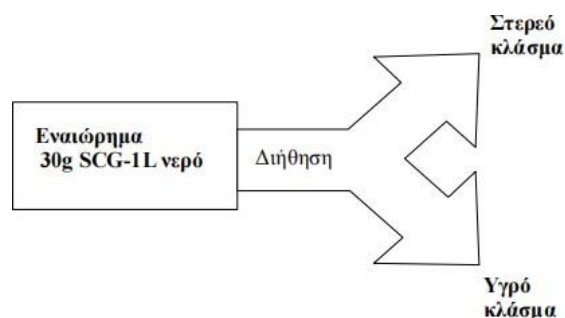
- i) τα στερεά υπολείμματα καφέ, χωρίς κάποια προ επεξεργασία
- ii) το στερεό κλάσμα του εναιωρήματος SCG στις 2 θερμοκρασίες 20 & 40°C
- iii) το υγρό κλάσμα του εναιωρήματος SCG στις 2 θερμοκρασίες 20 & 40°C

Για τους σκοπούς των BMPtests επιλέχθηκε ο συνήθης προτεινόμενος λόγος από το εγχειρίδιο της AMTS του $2g VS_{inoculum} / 1g VS_{substrate}$, και προετοιμάστηκαν, για σκοπούς επαναληψιμότητας, από 2 φιάλες με τα δείγματα των ανεπεξέργαστων στερεών υπολειμμάτων καφέ (raw SCG), του υγρού κλάσματος (liquid fraction) στις θερμοκρασίες 20 & 40°C, του στερεού κλάσματος (solid fraction) στις θερμοκρασίες, 20 & 40°C, της αναερόβιας λάσπης (inoculums) ως τυφλό δείγμα (blank control), και της αναερόβιας λάσπης με κυτταρίνη ως positive control.

Ως βακτηριακή βιομάζα (inoculum) χρησιμοποιήθηκε λάσπη αναερόβιου χώνευτήρα που συλλέχθηκε από μονάδα αναερόβιας χώνευσης στο κέντρο επεξεργασίας λυμάτων (ΚΕΛ) Λυκόβρυσης στη Αθήνα.

3.3.2 Σχεδιασμός πειραμάτων:

Για την διαδικασία, αρχικώς προστέθηκαν 30g στερεών υπολειμμάτων καφέ σε 1 λίτρο νερό: i) θερμοκρασίας 20°C , και ii) θερμοκρασίας 40°C , υπό συνεχή ανάδευση 2 ωρών. Στη συνέχεια, το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία ώστε η μη διαλυμένοι κόκκοι καφέ να καθιζάνουν και πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός του εναιωρήματος SCG-νερού με φίλτρο 500μm, ώστε να παραληφθεί το υγρό κλάσμα (liquid fraction) και το στερεό κλάσμα (solid fraction) στις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες, 20 & 40°C.



Εικόνα 11. Διάγραμμα ροής εκχύλισης και διαχωρισμού.



Εικόνα 12. Εναιώρημα SCG υπό ανάδευση



Εικόνα 13. Φιλτράρισμα εναιωρήματος

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι φυσικοχημικές αναλύσεις που αναφέρθηκαν για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.

4 Αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα χαρακτηρισμού για τα δείγματα:

Στερεά δείγματα (raw SCG & στερεό κλάσμα):

Πίνακας 4. Χαρακτηρισμός στερεών κλασμάτων και αποβλήτου.

Δείγμα	TS % w/w	VS %w/w TS	Υγρασία % w/w	TKN % w/w	TOC % w/w	C/N
SCG	42,3	97,7	59,1	2,1	23,9	11,4
Στερεό κλάσμα 20°C	56,2	93,0	44,8	2,1	23,9	11,3
Στερεό κλάσμα 40°C	49,0	96,1	50,0	2,0	22,5	11,3

Υγρό κλάσμα:

Πίνακας 5. Σύσταση στερεών υγρών κλασμάτων

Δείγμα	TSS g/L	VSS g/L	TS g/L	VS g/L
Υγρό κλάσμα 20°C	4,9	4,4	2,1	2,1
Υγρό κλάσμα 40°C	3,5	3,4	5,7	5,1

Πίνακας 6. Χημικός χαρακτηρισμός υγρών κλασμάτων.

Δείγμα	pH	Tot. mgCaCO ₃ /L	Alk. mg/L	COD mg/L	TN g/L	TOC mg/L	C/N
Υγρό κλάσμα 20°C	7,1	350		840	66	460	6,9
Υγρό κλάσμα 40°C	7,05	350		980	70	450	6,4

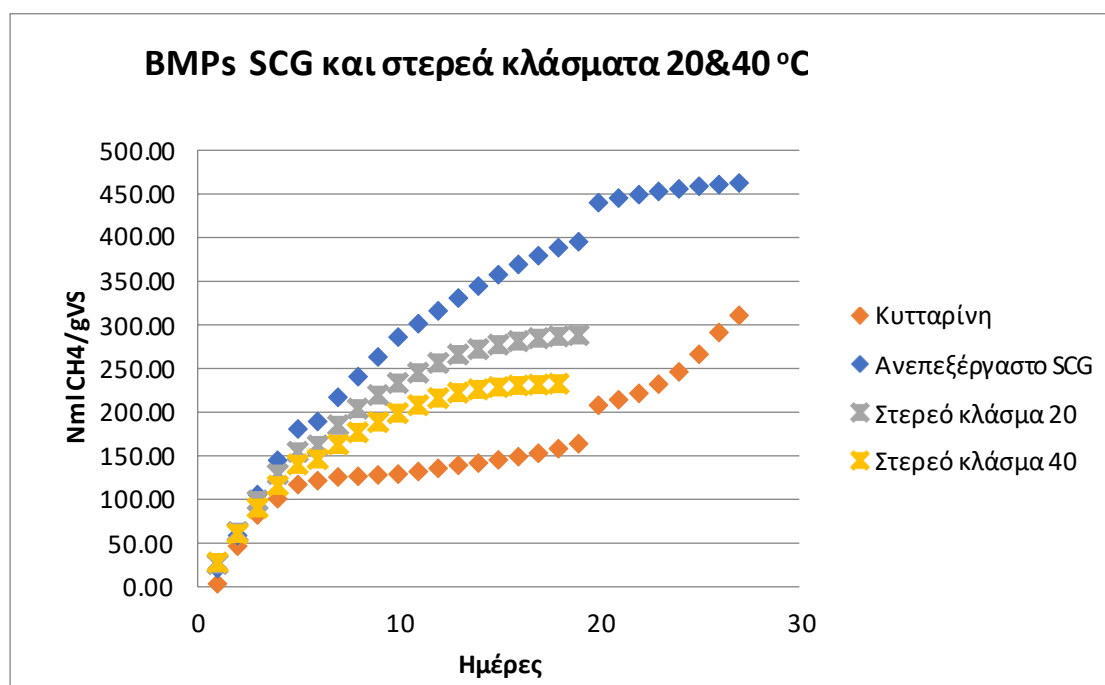
Παρατηρείται πως το στερεό περιεχόμενο του υγρού κλάσματος και το COD,

αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ δεν παρατηρείται το ίδιο με το TOC και TN ενώ για τα στερεά δείγματα δεν προκύπτει κάποια σημαντική μεταβολή.

4.2 Αποτελέσματα BMP tests.

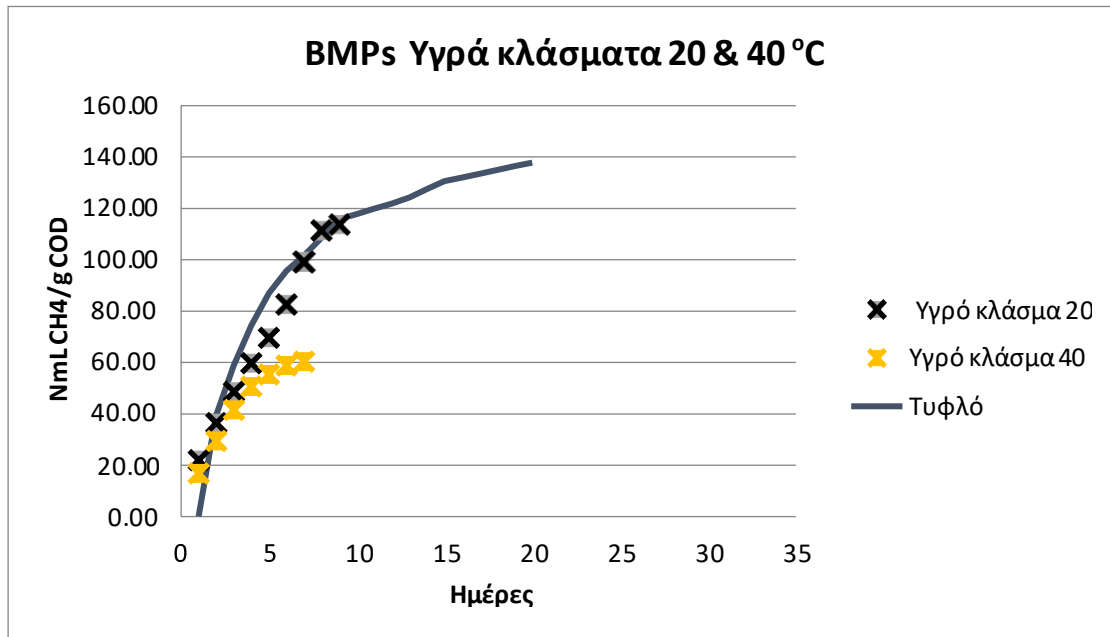
Όπως φαίνεται και στα παρακάτω διαγράμματα η καμπύλη σταθεροποιείται, για όλα τα στερεά δείγματα, στο μέγιστο στις 30 ημέρες, χωρίς σημαντική περαιτέρω αύξηση παραγωγής βιοαερίου, και για αυτό τα BMP tests τερματίστηκαν σε αυτό το διάστημα.

Όσον αφορά τα υγρά δείγματα αυτά δεν παρουσίασαν ικανοποιητική συμπεριφορά ως υπόστρωμα με αποτέλεσμα η παραγωγή βιοαερίου να σταματήσει σε διάστημα λίγων ημερών. Εν προκειμένω, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα αρχικά το στερεό κλάσμα που προκύπτει μετά από κάθε εκχύλιση δίνει μέγιστη παραγωγικότητα συντομότερα από το ανεπεξέργαστο απόβλητο, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση, ξεπερνώντας και την κυτταρίνη για το μεγαλύτερο διάστημα του πειράματος, ωστόσο περίπου στις 20 ημέρες δεν αποδίδει παραπάνω αέριο, με την κυτταρίνη και το ανεπεξέργαστο απόβλητο, να το ξεπερνούν σε μέγιστη τελική παραγωγή. Το ανεπεξέργαστο υπόλειμμα καφέ, αρχικά αποδίδει παραγωγή παραπλήσια της κυτταρίνης και μικρότερη των στερεών κλασμάτων, ωστόσο η παραγωγικότητα του μετά από λίγες ημέρες ξεπερνάει όλα τα άλλα δείγματα, εκτείνεται σε μεγαλύτερο διάστημα, και τελικώς η τελική μέγιστη παραγωγή είναι η μεγαλύτερη της παρτίδας, σημαντικά μεγαλύτερη της κυτταρίνης και των στερεών κλασμάτων. Επίσης πέραν του τελικού μέγιστου στα παρακάτω διαγράμματα αξίζει να παρατηρηθεί και ο ρυθμός παραγωγής για κάθε δείγμα. Στις αρχικές μέρες τις διεργασίας παρατηρείται ταχύτερη αύξηση για τα δείγματα των SCG και των στερεών κλασμάτων της εκχύλισης τους.



Εικόνα 14. Διάγραμμα στερεών κλασμάτων 20&40C και SCG

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα, εντός 10 ημερών, η παραγωγή βιομεθανίου, των υγρών κλασμάτων είναι μη σημαντική και αρκετά μικρότερη των στερεών δειγμάτων, σε σχέση με το τυφλό δείγμα. Επίσης παρατηρούμε ότι ο ρυθμός του υγρού κλάσματος της χαμηλότερης θερμοκρασίας εκχύλισης είναι υψηλότερος από εκείνων με την μεγαλύτερη θερμοκρασία εκχύλισης.



Εικόνα 15. Διάγραμμα υγρών κλασμάτων 20 & 40C και SCG

5 Συμπεράσματα

Το ανεπεξέργαστο υπόλειμμα καφέ απέδωσε ικανοποιητική παραγωγή αερίου, παραπλήσια της κυτταρίνης, σε 170 NmL CH₄ / g SCG. Επίσης παρουσίασε την μεγαλύτερη παραγωγικότητα, η οποία επεκτάθηκε σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, σχεδόν 30 ημερών

Αρχικά το στερεό κλάσμα που προκύπτει μετά από κάθε εκχύλιση δίνει μέγιστη παραγωγικότητα συντομότερα από το ανεπεξέργαστο απόβλητο, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήθηκε η εκχύλιση, ωστόσο η παραγωγή μεθανίου σταμάτησε γρηγορότερα, κι ήταν σημαντικά μικρότερη του ανεπεξέργαστου SCG, με την μέγιστη απόδοση στο στερεό κλάσμα 20°C & 40°C να είναι 77 & 50 σε NmL CH₄ / g SCG αντίστοιχα.

Τα υγρά κλάσματα των 2 εκχυλίσεων δεν απέδωσαν ικανοποιητικά παραγωγή, σε σχέση με τα στερεά, κάτι που ήταν αναμενόμενο από τον χαρακτηρισμό λόγω του χαμηλού λόγου άνθρακα προς αζώτου συγκριτικά με τα στερεά δείγματα, ωστόσο η διαφορά που παρουσιάζεται ανάμεσα στα δύο υγρά δείγματα, ίσως οφείλεται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση παρεμποδιστικών ουσιών στο δείγμα που προκύπτει μετά από εκχύλιση στους 40 °C.

Συγκεντρωτικά η μέγιστη παραγωγή με την κατάλληλη μετατροπή από NmL CH₄ / g VS , σε NmL CH₄ / g SCG στα υποστρώματα με σημαντική παραγωγικότητα:

Πίνακας 7 Μέγιστη παραγωγικότητα στερεών δειγμάτων ανά γραμμάριο αρχικού αποβλήτου.

Δείγμα	NmL CH ₄ / g SCG
Raw SCG	170
Στερεό κλάσμα 20°C	77
Στερεό κλάσμα 40°C	50

5.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Εν τέλει, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση των στερεών υπολειμμάτων καφέ, ιδιαίτερα του ανεπεξέργαστου υλικού και του στερεού κλάσματος του, ως υπόστρωμα για αναερόβια χώνευση. Συγκεκριμένα ενδιαφέρον θα είχε η διερεύνηση της αναερόβιας χώνευσης: i) με διαφορετικές ποικιλίες καφέ, όπως *robusta* (λόγω της διαφορετικής περιεκτικότητας της σε φαινολικό περιεχόμενο και λιπίδια) ή μείγματα ποικιλιών. ii) με διαφορετικά είδη προ επεξεργασίας, όπως αλκαλική ή όξινη. iii) με συγχώνευση με κάποιο άλλο απόβλητο ώστε να βελτιωθεί ο τελικός λόγος C/N iv) σε αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας.

Επίσης προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση των πιθανών παρεμποδιστικών ουσιών, που ενδέχεται να παρεισέφρησαν στο υγρό κλάσμα της εκχύλισης, με αναλυτικές μεθόδους, καθώς και η εξάρτηση της συγκέντρωσής τους από την θερμοκρασία εκχύλισης, για τον προσδιορισμό τους.

Βιβλιογραφία

- [1] Mirian T. S. Eira, E. A. Amaral da Silva, Renato D. De Castro, Stéphane Dussert, Christina Walters, J. Derek Bewley, Henk W. M. Hilhorst. Coffee seed physiology. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 2006, 18 (1), 149-163. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202006000100011>
- [2] Cheng, B., Furtado, A. & Henry, R.J. The coffee bean transcriptome explains the accumulation of the major bean components through ripening. *Sci Rep* 8, 11414 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29842>
- [3] Rocio Campos-Vega, Guadalupe Loarca-Piña, Haydé A. Vergara-Castañeda, B. Dave Oomah, Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects, *Trends in Food Science & Technology*, Volume 45, Issue 1, 2015, Pages 24-36, ISSN 0924-2244, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012>.
- [4] Patricia Esquivel, Víctor M. Jiménez, Functional properties of coffee and coffee by-products, *Food Research International*, Volume 46, Issue 2, 2012, Pages 488-495, ISSN 0963-9969, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.05.028>.
- [5] Pushpa S. Murthy, M. Madhava Naidu, Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 66, 2012, Pages 45-58, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>.
- [6] Cruz R, Cardoso MM, Fernandes L, Oliveira M, Mendes E, Baptista P, Morais S, Casal S. Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *J Agric Food Chem*. 2012 Aug 15;60(32):7777-84. doi: 10.1021/jf3018854.
- [7] Ballesteros, L.F., Teixeira, J.A. & Mussatto, S.I. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food Bioprocess Technol* 7, 3493–3503 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- [8] E. Uçkun Kiran, K. Stamatelatou, G. Antonopoulou, G. Lyberatos, 10 - Production of biogas via anaerobic digestion, Editor(s): Rafael Luque, Carol Sze Ki Lin, Karen Wilson, James Clark, *Handbook of Biofuels Production (Second Edition)*, Woodhead Publishing, 2016, Pages 259-301, ISBN 9780081004555, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00010-2>.
- [9] Ronga D, Caradonia F, Parisi M, Bezzi G, Parisi B, Allesina G, Pedrazzi S, Francia E. Using Digestate and Biochar as Fertilizers to Improve Processing Tomato Production Sustainability. *Agronomy*. 2020; 10(1):138. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010138>
- [10] Barłóg P, Hlisnikovský L, Kunzová E. Effect of Digestate on Soil Organic Carbon and Plant-Available Nutrient Content Compared to Cattle Slurry and Mineral Fertilization. *Agronomy*. 2020; 10(3):379. <https://doi.org/10.3390/agronomy10030379>
- [11] A. Hilkiyah Igoni, M.J. Ayotamuno, C.L. Eze, S.O.T. Ogaji, S.D. Probert, Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste, *Appl Energy*. 85 (6) (2008) 430–438, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.07.013>.
- [12] Martin MR, Fornero JJ, Stark R, Mets L, Angenent LT. A single-culture bioprocess of *Methanothermobacter thermautotrophicus* to upgrade digester biogas by CO₂ -to-CH₄ conversion with H₂. *Archaea*. 2013;2013:157529. doi: 10.1155/2013/157529.

- [13] R. T. Romano, R. Zhang, S. Teter, and J. A. McGarvey, "The effect of enzyme addition on anaerobic digestion of Jose Tall Wheat Grass," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 20, pp. 4564–4571, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.065>.
- [14] Buswell AM, Mueller HF. Mechanism of methane fermentation. *Ind Eng Chem.* 1952;44(3):550–552. doi: 10.1021/ie50507a033.
- [15] Li Y, Zhang R, Liu G, Chen C, He Y, Liu X. Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates. *Bioresour. Technol.* 2013 Dec;149:565-9. doi: 10.1016/j.biortech.2013.09.063.
- [16] Anukam A, Mohammadi A, Naqvi M, Granström K. A Review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency. *Processes.* 2019; 7(8):504. <https://doi.org/10.3390/pr7080504>
- [17] Sawatdeenarunat C, Surendra KC, Takara D, Oechsner H, Khanal SK. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. *Bioresour Technol.* 2015 Feb;178:178-186. doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.103.
- [18] Halalshah M, Koppes J, den Elzen J, Zeeman G, Fayyad M, Lettinga G. Effect of SRT and temperature on biological conversions and the related scum-forming potential. *Water Res.* 2005 Jul;39(12) 2475-2482. doi:10.1016/j.watres.2004.12.012.
- [19] BelénPuyuelo, Sergio Ponsá, Teresa Gea, Antoni Sánchez, Determining C/N ratios for typical organic wastes using biodegradable fractions, *Chemosphere*, Volume 85, Issue 4, 2011, Pages 653-659, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.014>.
- [20] Cioabla AE, Ionel I, Dumitrel GA, Popescu F. Comparative study on factors affecting anaerobic digestion of agricultural vegetal residues. *Biotechnol Biofuels.* 2012;5:39. Published 2012 Jun 6. doi:10.1186/1754-6834-5-39
- [21] Yansheng Zhang, Zhenya Zhang, Keitarou Suzuki, Takaaki Maekawa, Uptake and mass balance of trace metals for methane producing bacteria, *Biomass and Bioenergy*, Volume 25, Issue 4, 2003, Pages 427-433, ISSN 0961-9534, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00012-6).
- [22] Ye Chen, Jay J. Cheng, Kurt S. Creamer, Inhibition of anaerobic digestion process: A review, *Bioresource Technology*, Volume 99, Issue 10, 2008, Pages 4044-4064, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>.
- [23] Buta Singh, Zoltán Szamosi & Zoltán Siménfalvi (2020) Impact of mixing intensity and duration on biogas production in an anaerobic digester: a review, *Critical Reviews in Biotechnology*, 40:4, 508-521, DOI: 10.1080/07388551.2020.1731413
- [24] H. Fredriksson, A. Baky, S. Bernesson, Å. Nordberg, O. Norén, P.-A. Hansson, Use of on-farm produced biofuels on organic farms – evaluation of energy balances and environmental loads for three possible fuels, *Agric. Syst.* 89 (1) (2006) 184–203, <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2005.08.009>
- [25] U.S. Environmental Protection Agency (2014) Project Development Handbook, A Handbook for Developing Anaerobic Digestion/Biogas Systems on Farms in the United States,

3rd Edition(EPA 430-B-20-001),

<https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-12/documents/agstar-handbook.pdf>

[26] Daniel Massé, Yan Gilbert, Edward Topp, Pathogen removal in farm-scale psychrophilic anaerobic digesters processing swine manure, *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 2, 2011, Pages 641-646, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.020>.

[27] Díaz-Vázquez, Diego; Alvarado-Cummings, Susan C.; Meza-Rodríguez, Demetrio; Senés-Guerrero, Carolina; de Anda, José; Gradilla-Hernández, Misael S. 2020. "Evaluation of Biogas Potential from Livestock Manures and Multicriteria Site Selection for Centralized Anaerobic Digester Systems: The Case of Jalisco, México" *Sustainability* 12, no. 9: 3527. <https://doi.org/10.3390/su12093527>

[28] Kaan Yetilmezsoy, Zehra Sapci-Zengin, Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 166, Issue 1, 2009, Pages 260-269, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.025>.

[29] Sørensen, Peter; Mejnertsen, Peter and Møller, Henrik B. (2011) Nitrogen fertilizer value of digestates from anaerobic digestion of animal manures and crops. In: NJF Report, Nordic Association of Agricultural Scientists, 7 (8), NJF seminar, no. 443, pp. 42-44.

[30] U.S. Environmental Protection Agency, Office of Resource Conservation and Recovery (12/2016): Food Waste Management in the United States, 2014, https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-12/documents/food_waste_management_2014_12082016_508.pdf

[31] Ting Chen, Dongsheng Shen, Yiyin Jin, Hailong Li, Zhixin Yu, Huajun Feng, Yuyang Long, Jun Yin, Comprehensive evaluation of environ-economic benefits of anaerobic digestion technology in an integrated food waste-based methane plant using a fuzzy mathematical model, *Applied Energy*, Volume 208, 2017, Pages 666-677, ISSN 0306-2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.082>.

[32] Khanal SK (2009) Bioenergy generation from residues of biofuel industries. In: *An aerobic biotechnology for bioenergy production*. Wiley, pp 161–188. <https://doi.org/10.1002/9780813804545.ch8>

[33] Braber K (1995) Anaerobic digestion of municipal solid waste: a modern waste disposal option on the verge of breakthrough. *Biomass Bioenergy* 9:365–376. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(95\)00103-4](https://doi.org/10.1016/0961-9534(95)00103-4)

[34] Fábio Codignole Luz, Stefano Cordiner, Alessandro Manni, Vincenzo Mulone, Vittorio Rocco, Anaerobic digestion of coffee grounds soluble fraction at laboratory scale: Evaluation of the biomethane potential, *Applied Energy*, Volume 207, 2017, Pages 166-175, ISSN 0306-2619, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.06.042>.

[35] Z. Hu, D. Grasso, WATER ANALYSIS | Chemical Oxygen Demand, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier, 2005, Pages 325-330, ISBN 9780123693976, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00663-4>.

[36] M.M.M. Islam, Sana Shafi, Suhaib A. Bandh, Nowsheen Shameem, Chapter 3 - Impact of

environmental changes and human activities on bacterial diversity of lakes, Editor(s): Suhaib A. Bandh, Sana Shafi, Nowsheen Shameem, *Freshwater Microbiology*, Academic Press, 2019, Pages 105-136, ISBN 9780128174951, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817495-1.00003-7>.

[37] *Bioprocess Control* (2016), «AMPTS II & AMPTS II Light Automatic Methane Potential Test System, Operation and Maintenance Manual»

[38] F.-M. Pellerá and E. Gidarakos, "Effect of substrate to inoculum ratio and inoculum type on the biochemical methane potential of solid agroindustrial waste," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 3217-3229, Sept. 2016. doi: 10.1016/j.jece.2016.05.026

[39] Moset Hernandez, Veronica & Al-zohairi, Nawras & Møller, Henrik. (2015). The impact of inoculum source, inoculum to substrate ratio and sample preservation on methane potential from different substrates. *Biomass and Bioenergy*. 83. 474-482. . doi: 10.1016/j.biombioe.2015.10.018.

[40] Yoon YM, Kim SH, Shin KS, Kim CH. Effects of substrate to inoculum ratio on the biochemical methane potential of piggery slaughterhouse wastes. *Asian-Australas J Anim Sci*. 2014 Apr;27(4):600-7. doi: 10.5713/ajas.2013.13537.

[41] Farah, A., 2012. Coffee Constituents, in: Chu, Y.F. (Ed.), *Coffee: Emerging Health Effects and Disease Prevention*. Wiley-Blackwell, Oxford, UK, pp. 21–58. doi:10.1002/9781119949893.ch2

[42] Brando, C.H.J., 2004. Harvesting and Green Coffee Processing, in: Wintgens, J.N. (Ed.), *Coffee: Growing, Processing, Sustainable Production: A Guidebook for Growers, Processors, Traders, and Researchers*. pp. 604– 715. doi:10.1002/9783527619627.ch24

[43] Jenkins, R.W., Stageman, N.E., Fortune, C.M., Chuck, C.J., 2014. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energ.Fuels* 28, 1166–1174. doi:10.1021/ef4022976

[44] Gross, G., Jaccaud, E., Huggett, A.C., 1997. Analysis of the content of the 284 diterpenes cafestol and kahweol in coffee brews. *Food Chem. Toxicol.* 35, 547–554. doi:10.1016/S0278-6915(96)00123-8

[45] Ratnayake, W.M.N., Hollywood, R., O'Grady, E., Stavric, B., 1993. Lipid content and composition of coffee brews prepared by different methods. *Food Chem. Toxicol.* 31, 263–269. doi:10.1016/0278-6915(93)90076-B

[46] Franca, A.S., Oliveira, L.S., Mendonça, J.C.F., Silva, X.A., 2005. Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chem.* 90, 89–94. doi:10.1016/j.foodchem.2004.03.028

[47] Oliveira, L.S., Franca, A.S., Mendonça, J.C.F., Barros-Júnior, M.C., 2006. Proximate composition and fatty acids profile of green and roasted defective coffee beans. *LWT - Food Sci. Technol.* 39, 235–239. doi:10.1016/j.lwt.2005.01.011

[48] Oliveira, L.S., Franca, A.S., Camargos, R.R.S., Ferraz, V.P., 2008. Coffee oil as a potential feedstock for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 99, 3244–3250. doi:10.1016/j.biortech.2007.05.074

- [49] Franca, A.S., Oliveira, L.S., Ferreira, M.E., 2009. Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds. *Desalination* 249, 267–272. doi:10.1016/j.desal.2008.11.017
- [50] Budryn, G., Nebesny, E., Zyzelewicz, D., Oracz, J., Miśkiewicz, K., RosickaKaczmarek, J., 2012. Influence of roasting conditions on fatty acids and oxidative changes of Robusta coffee oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114, 1052–1061. doi:10.1002/ejlt.201100324
- [51] Speer, K., Kölling-Speer, I., 2006. The lipid fraction of the coffee bean. *Brazilian J. Plant Physiol.* doi:10.1590/S1677-04202006000100014
- [52] Schenker, S., Handschin, S., Frey, B., Perren, R., Escher, F., 2000. Pore Structure of Coffee Beans affected by roasting conditions. *J. Food Sci.* 65, 452–457. doi:10.1111/j.1365-2621.2000.tb16026.x
- [53] Mussatto, S.I., Machado, E.M.S., Martins, S., Teixeira, J.A., 2011b. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food Bioprocess Technol.* doi:10.1007/s11947-011-0565-z
- [54] Todaka, M., Kowhakul, W., Masamoto, H., Shigematsu, M., 2016. Thermal analysis and dust explosion characteristics of spent coffee grounds and jatropha. *J. Loss Prev. Process Ind.* 44, 538–543. doi:10.1016/j.jlp.2016.08.008
- [55] Dias, E.C., Borém, F.M., Pereira, R.G.F.A., Guerreiro, M.C., 2012. Amino acid profiles in unripe Arabica coffee fruits processed using wet and dry methods. *Eur. Food Res. Technol.* 234, 25–32. doi:10.1007/s00217-011-1607-5
- [56] Joët, T., Laffargue, A., Descroix, F., Doubeau, S., Bertrand, B., Kochko, A. de, Dussert, S., 2010. Influence of environmental factors, wet processing and their interactions on the biochemical composition of green Arabica coffee beans. *Food Chem.* 118, 693–701. doi:10.1016/j.foodchem.2009.05.048
- [57] Saenger, M., Hartge, E.U., Werther, J., Ogada, T., Siagi, Z., 2001. Combustion of coffee husks. *Renew. Energy* 23, 103–121. doi:10.1016/S0960-1481(00)00106-3
- [58] Narita, Y., Inouye, K., 2014. Review on utilization and composition of coffee silverskin. *Food Res. Int.* doi:10.1016/j.foodres.2014.01.023
- [59] Toschi, T.G., Cardenia, V., Bonaga, G., Mandrioli, M., Rodriguez-Estrada, M.T., 2014. Coffee silverskin: Characterization, possible uses, and safety aspects. *J. Agric. Food Chem.* 62, 10836–10844. doi:10.1021/jf503200z
- [60] Kwon, E.E., Yi, H., Jeon, Y.J., 2013. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresour. Technol.* 136, 475–480. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.052
- [61] Liu, G.W. Price, Evaluation of three composting systems for the management of spent coffee grounds, *Bioresource Technology*, Volume 102, Issue 17, 2011, Pages 7966-7974, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.073>.

[62] Jaai Kim, Hakchan Kim, GahyunBaek, Changsoo Lee, Anaerobic co-digestion of spent coffee grounds with different waste feedstocks for biogas production, Waste Management, Volume 60,2017,Pages 322-328,ISSN 0956-053X,<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.015>.