



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Instituto de Estudios de Posgrado

Máster en Gestión Ambiental y Biodiversidad

Trabajo Fin de Máster

La Biometanización como energía renovable (experimentación con residuos de alimentos).

Autor: María José Muñoz Gómez.

Director/es: Arturo Fco. Chica Pérez y José Ángel Siles López.

Firmas de conformidad

Alumno: María José Muñoz Gómez	Director: Arturo Fco. Chica Pérez José Ángel Siles López
Fecha: 26/06/2020	Fecha: 26/06/2020

Índice general

Índice de ilustraciones	3
Índice de tablas	5
Resumen	6
Abstract	7
1. Introducción	8
1.1 Residuos derivados de la producción de café	11
1.2 Residuos derivados de la producción de plátano	13
1.3 Alternativas para la gestión de los residuos derivados de la producción de café y plátano	14
1.4 Digestión anaerobia	16
1.4.1 Fundamentos y aplicaciones	16
1.4.2 Etapas y microbiología de la digestión anaerobia	17
1.4.2.1 Hidrólisis	18
1.4.2.2 Etapa fermentativa o acidogénica	19
1.4.2.3 Fermentación de carbohidratos solubles	19
1.4.2.4 Etapa acetogénica	19
1.4.2.5 Etapa metanogénica	20
1.5 Co-digestión anaerobia	20
1.6 Objetivo	22
2. Materiales y métodos	23
2.1 Residuos tratados	23
2.2 Caracterización de los residuos	23
2.3 Equipo de digestión anaerobia	24
2.3.1 Digestor anaerobio	25
2.3.2 Sistema de agitación	25
2.3.3 Sistema de absorción de dióxido de carbono	25
2.3.4 Sistema de medida de metano	26
2.4 Inóculo anaerobio	27
2.5 Procedimiento experimental en la digestión anaerobia	28
2.6 Software	28

3. Resultados y discusión	29
3.1 Estabilidad	29
3.2 Materia orgánica	32
3.3 Nutrientes: nitrógeno, fósforo y metales	34
3.4 Producción de metano y biodegradabilidad	37
3.5 Cinética de la producción de metano	40
4. Conclusiones	43
5. Agradecimientos	44
6. Bibliografía	45

Índice de Ilustraciones

Figura 1. Distribución de la producción de los tipos de residuos a nivel mundial (Hoornweg et al., 2012)	8
Figura 2. Residuos municipales generados en los Estados Miembros de la UE (kg por persona y año) (EUROSTAT, 2017)	9
Figura 3. Producción de café en Colombia (toneladas/año) (FAO, 2020)	10
Figura 4. Producción de plátano en Colombia (toneladas/año) (FAO, 2020)	11
Figura 5. Corte longitudinal de la cereza de café (COFFEA, 2018)	12
Figura 6. Diagrama del procesado de café (Sagarpa et al., 2011)	12
Figura 7. Diagrama del procesado del plátano (Duque, 2005)	14
Figura 8. Etapas metabólicas para la formación de metano (Parra et al., 2015)	18
Figura 9. Diagrama de flujo de una planta de biogás agroindustrial (AINIA, 2010)	21
Figura 10. Equipo de digestión anaerobia	24
Figura 11. Evolución del pH en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano	30
Figura 12. Variación de la alcalinidad total en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano	31
Figura 13A. Evolución de la acidez volátil en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano	32
Figura 13B. Evolución del cociente acidez volátil/alcalinidad, respecto a la carga	32
Figura 14. Porcentaje de variación de los sólidos totales en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano	33
Figura 15A. Variación de la concentración de COT con la carga, durante la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano	34
Figura 15B. Evolución de la concentración de AV con respecto al COT durante la experimentación	34
Figura 16A. Evolución de la concentración de $N-NH_4^+$ respecto a la carga	35
Figura 16B. Variación de la concentración de $N-NH_4^+$ frente al NTS	35
Figura 17. Evolución de la concentración de metales respecto a la carga, durante los ensayos de co-digestión anaerobia	37

Figura 18. Evolución de la producción de CH ₄ con el tiempo, para la co-digestión anaerobia de los residuos derivados del café y plátano (50%C-50%P)	38
Figura 19. Evolución de la producción de CH ₄ con respecto a las cargas, para cada condición de operación	39
Figura 20A. Valores de la producción máxima de metano simulada (<i>G max</i> modelo, NmL CH ₄), frente a los valores máximos experimentales (<i>G max</i> experimental, NmL CH ₄) bajo las distintas condiciones de operación	42
Figura 20B. Evolución de la constante cinética aparente (<i>k</i> , h ⁻¹) frente a la carga añadida a los reactores anaerobios (g SV/L)	42

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química de la cáscara de plátano (Torres et al., 2013)	15
Tabla 2. Composición química de la pulpa de café (% base seca) (Braham et al., 1978)	15
Tabla 3. Caracterización físico-química de los residuos objeto de estudio	24
Tabla 4. Composición de la solución de macro y micronutrientes	27
Tabla 5. Caracterización del lodo inoculado en los digestores	27
Tabla 6. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 25% café-75% plátano	41
Tabla 7. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 50% café-50% plátano	41
Tabla 8. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 75% café-25% plátano	41
Tabla 9. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con el residuo derivado del procesado de café	41
Tabla 10. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con el residuo derivado del procesado de plátano	42

Resumen

En la actualidad, se generan grandes volúmenes de sustancias residuales orgánicas, tanto de origen urbano como industrial cuya gestión es fundamental. Además, la demanda actual de energía va en aumento debido al incremento de la población y la industrialización, entre otros, siendo muy frecuente el uso de combustibles fósiles de carácter no renovable.

Esta necesidad, ha conllevado el desarrollo de nuevas técnicas de valorización de residuos como la digestión anaerobia o biometanización ya que es una opción muy interesante que permite degradar los residuos orgánicos dando lugar a la producción de biogás con elevado contenido en metano y, por tanto, poder energético.

En Colombia se estima que la industria agroalimentaria genera anualmente unos tres millones de toneladas de plátano y aproximadamente un millón de toneladas de café verde, generando una gran cantidad de residuos orgánicos durante su procesado.

En este estudio se ha evaluado el tratamiento de digestión individual y co-digestión anaerobia de los residuos derivados del café y plátano en distintas proporciones, comprobando su viabilidad mediante la determinación de la estabilidad del proceso y biodegradabilidad de la mezcla de residuos, así como la producción de metano y su cinética de producción.

Para la realización de este Trabajo Fin de Máster se han utilizado cinco reactores de mezcla completa que operan en semicontinuo respecto a la producción de biogás. El seguimiento del proceso y los resultados obtenidos a partir de las variables estudiadas han demostrado que la combinación de los residuos derivados del procesado del café y plátano en proporción 50%café-50%plátano es la mezcla idónea que aporta los mejores resultados bajo las condiciones experimentales ensayadas.

Palabras clave: Café; Plátano; Co-digestión anaerobia; Metano.

Abstract

Nowadays, large volumes of organic waste are generated, both urban and industrial origin, whose management is essential. Furthermore, the current energy demand is increasing due to the growth in population and industrialization, among others, the use of non-renewable fossil fuels is very frequent.

This need has led to the development of new waste recovery techniques such as anaerobic digestion or biomethanization since it is a very interesting option that allows organic waste to be degraded, leading to the production of biogas with a high methane content and, therefore, energy power.

In Colombia, it is estimated that the agri-food industry generates annually about three million tons of banana and approximately one million ton of green coffee. This produces a large amount of organic waste during its processing.

In this study, the treatment of individual and anaerobic co-digestion residues derived from coffee and banana in different proportions has been evaluated. Specifically, its feasibility has been evaluated by determining the stability of the process and the biodegradability of the waste mixture, as well as the production of methane and its kinetics.

In order to carry out this Master's Degree Final Project, five complete mixing reactors that operate on a semi-continuous basis have been used with respect to the production of biogas. The monitoring process and the results obtained from the variables studied have shown that the combination of coffee and banana residues (50% coffee-50% banana) is the most suitable mixture to provide the best results under the experimental conditions.

Keyword: Coffee; Banana; Anaerobic co-digestion; Methane.

1. Introducción

Hoy en día, uno de los problemas ambientales más importantes de las sociedades desarrolladas es la generación de grandes volúmenes de residuos, que pueden ser clasificados según el modo de gestión, peligrosidad, procedencia o incluso su toxicidad.

A nivel mundial, aproximadamente el 46 % de la generación total de residuos sólidos corresponde a residuos sólidos orgánicos (RSO), tal como se muestra en la figura 1. La fracción restante corresponde fundamentalmente a papel, plástico, vidrio y metales (Hoornweg et al., 2012).

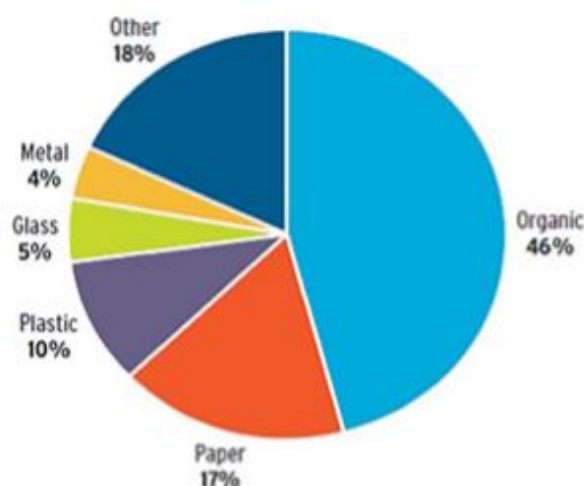


Figura 1. Distribución de la producción de los tipos de residuos a nivel mundial (Hoornweg et al., 2012).

Es destacable que la producción de materia orgánica derivada de procesos fotosintéticos en la tierra oscila alrededor de 155 billones toneladas/año. Sin embargo, sólo una pequeña fracción puede ser consumida de manera directa por el hombre y/o fauna, de forma que esta materia orgánica se transforma mayoritariamente materia biomásica residual que constituyen una fuente importante de contaminación ambiental (Cury et al., 2017).

En la Unión Europea (EU), la cantidad de residuos generados varía considerablemente entre los distintos Estados miembros. En cinco de los 25 países para los que se dispone de datos de 2017, se produjeron más de 600 kg de residuos municipales por persona y año: Dinamarca (781), seguida de Chipre (637), Alemania (633), Luxemburgo (607) y Malta (604), tal y como se muestra en la figura 2. La media europea alcanzó un valor de 487 kg/persona·año (EUROSTAT, 2017), cifra que prácticamente se mantiene en la actualidad.

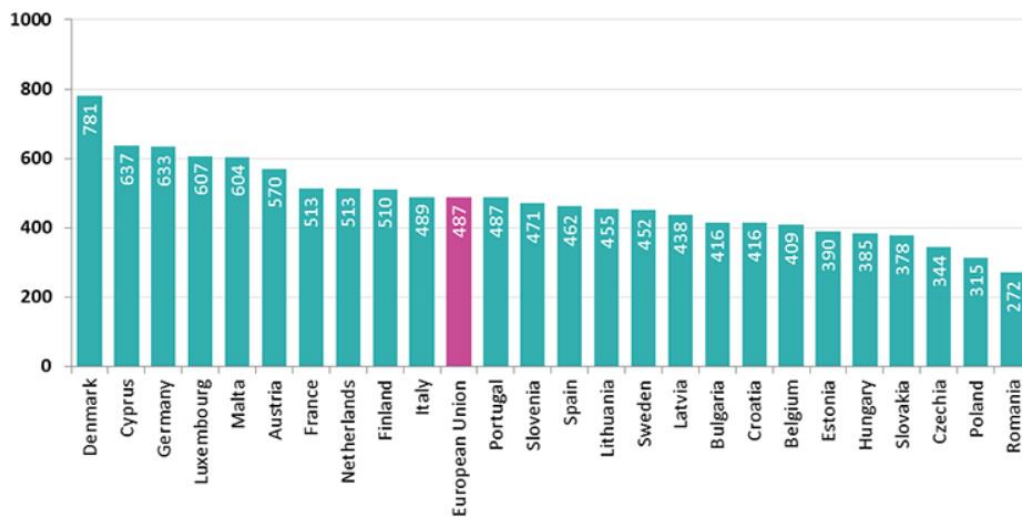


Figura 2. Residuos municipales generados en los Estados Miembros de la UE (kg por persona y año) (EUROSTAT, 2017).

En América Latina y el Caribe, un tercio del total de residuos urbanos generados se deposita en basureros a cielo abierto o directamente en el medio ambiente (ONU, 2018). Cada día 145.000 toneladas de residuos son dispuestas inadecuadamente, una cantidad que equivale a los desechos generados por 170 millones de personas. Aunque dichos países han experimentado una mejora cuantitativa y cualitativa en la cobertura de recolección de los residuos, que ya asciende a cerca de 90% de la población, todavía más de 35.000 toneladas diarias no se recogen. La región se enfrenta además a un desafío importante para transitar hacia una economía circular: sólo el 10% de los residuos se aprovecha a través del reciclaje u otras técnicas de recuperación (ONU, 2018).

En este contexto, la agroindustria es un sector fundamental para la correcta gestión de los sustratos biomásicos, debiendo considerar que los subproductos agroindustriales generados desde el lugar de siembra y los que se derivan de su manejo y comercialización pueden constituir un serio problema medioambiental (Yepes et al., 2008). Surge, por tanto, la necesidad de su transformación en productos útiles y de valor añadido, mediante el estudio e implantación de nuevas alternativas tecnológicas tendentes a su aprovechamiento de forma eficiente (Mirabella et al., 2014).

Es destacable que la producción de café y plátano son sectores importantes en la economía de algunos países, fundamentalmente de Sudamérica, tales como Colombia. En el procesado de ambos productos se generan importantes cantidades de residuos orgánicos, siendo necesario plantear alternativas innovadoras para su gestión sostenible, llevando por ende la

mayor utilización y vida útil de éstos, ya que actualmente son poco aprovechados y frecuentemente depositados en vertedero o en las propias zonas de producción.

En este sentido, la posibilidad de reciclar residuos orgánicos procedentes de la industria del café y plátano de forma conjunta debido a las grandes cantidades que se producen de forma simultánea, podría ser una estrategia de marcado interés para su gestión en el contexto de la bio-refinería y economía circular.

De forma más específica, el café es uno de los productos agroindustriales con mayor demanda a nivel mundial, produciéndose 10,3 millones de toneladas al año. Es de destacar que Colombia es el cuarto país productor a nivel mundial con aproximadamente 720.000 toneladas de café seco al año, estando por delante Indonesia (722.000 t/año), Vietnam (1,6 millones t/año) y Brasil (3,5 millones de t/año) (FAO, 2020).

La producción de café en Colombia ha ido aumentando considerablemente en los últimos años, siendo los principales países importadores Estados Unidos, Alemania, Japón, Países Bajos y Suecia. A modo de ejemplo, en el año 2008 la producción de café en Colombia fue de 488.640 toneladas llegando en 2015 a su pico más alto con 827.750 toneladas. Desde 2015 los valores han oscilado en torno a las 750.000 toneladas, siendo el último valor recogido de 720.634 toneladas en 2018, tal y como se muestra en la figura 3.

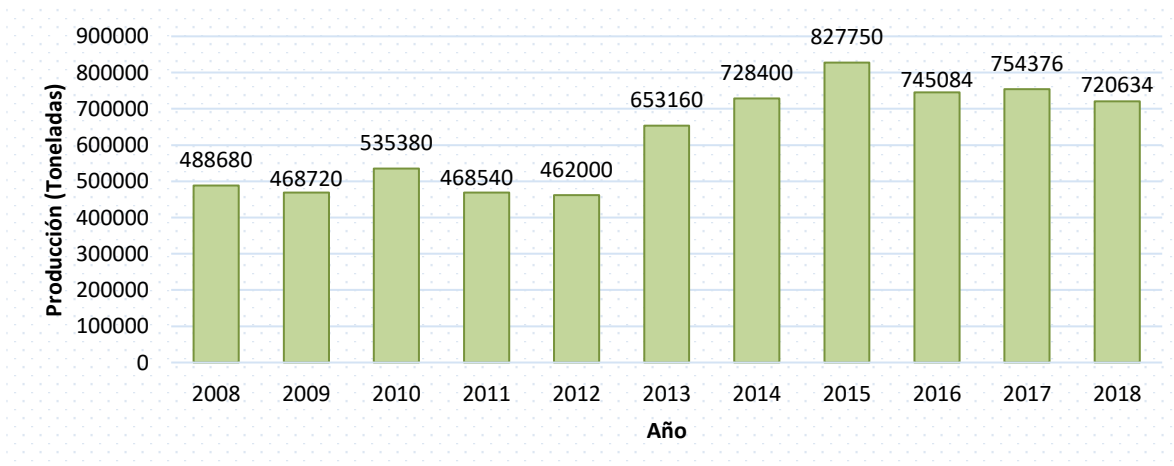


Figura 3. Producción de café en Colombia (toneladas/año) (FAO, 2020).

En cuanto al cultivo de plátano, es de destacar que su producción a nivel mundial en 2018 alcanzó valores próximos a 39,4 millones de toneladas, el segundo año con mayor producción tras 2015 (39,6 millones de toneladas). Colombia es también uno de los países con mayor producción de plátano, en concreto, el cuarto país, con valores que alcanzan en torno a

3,6 millones de toneladas/año, junto a Uganda (3,8 millones t/año), Camerún (3,9 millones t/año) y Ghana (4,1 millones t/año), entre otros. En concreto, el cultivo de plátano en Colombia supone una participación en el mercado de América Latina y a nivel mundial de 38,1% y 9,7%, respectivamente. En la figura 4 se muestra la evolución de la producción de plátano en los últimos años, pudiendo observarse un marcado incremento desde 2009 (2,7 millones de toneladas) hasta 2015 que se obtuvo el pico más alto de producción (3,65 millones de toneladas) y que prácticamente se ha mantenido hasta la actualidad (FAO, 2020).

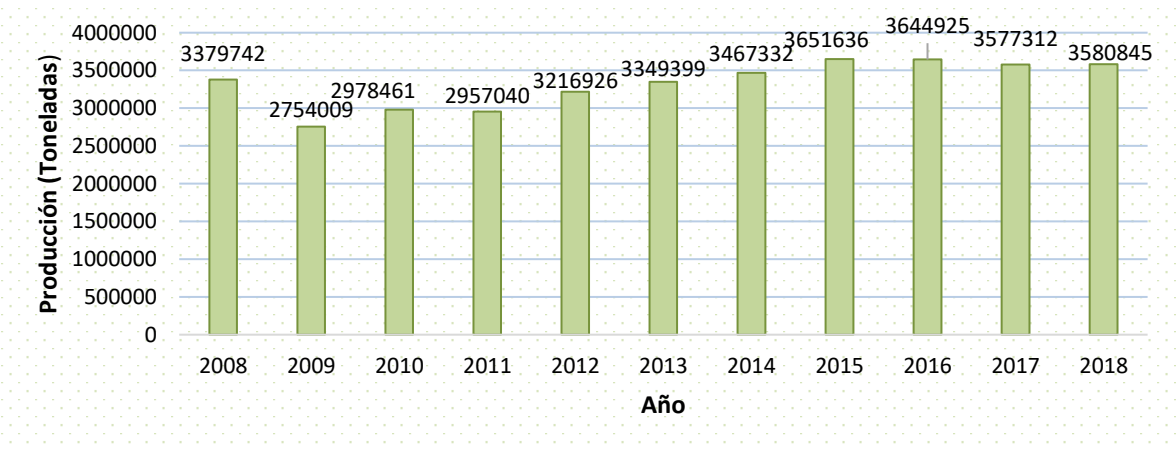


Figura 4. Producción plátano en Colombia (toneladas/año) (FAO, 2020).

1.1 Residuos derivados de la producción de café.

En la producción de café disponible comercialmente es destacable la gran generación de residuo que tiene lugar. Así, tras su recolección, el procesado del grano de café puede generar un desecho que alcanza aproximadamente el 40 % en peso del producto original. Cada consumidor de café produce de media 3 kg/año de cáscara residual, de forma que se generan aproximadamente 1,35 millones de toneladas/año de desechos de esta parte del grano del café en el mundo (García, 2017).

Por otro lado, una vez procesado el fruto, a nivel doméstico y de restauración solamente se utiliza el 9,5 % del peso del fruto fresco para la preparación de la bebida, mientras que la fracción restante queda en forma de residuo (granza). En la siguiente imagen (figura 5) se muestra un corte longitudinal de la cereza de café donde se puede observar bien diferenciadas cada una de sus partes (COFFEA, 2018).



Figura 5. Corte longitudinal de la cereza de café (COFFEA,2018).

En concreto, en el procesado del grano de café tras su recolección se genera cáscara, pulpa, mucílago, cascarilla de café y aguas de desecho. Las etapas de las que consta este procesado desde su recolección hasta su distribución en el mercado, a partir de las cuáles se generan los residuos anteriormente indicados, se muestran en la figura 6 (Sagarpa et al, 2011).

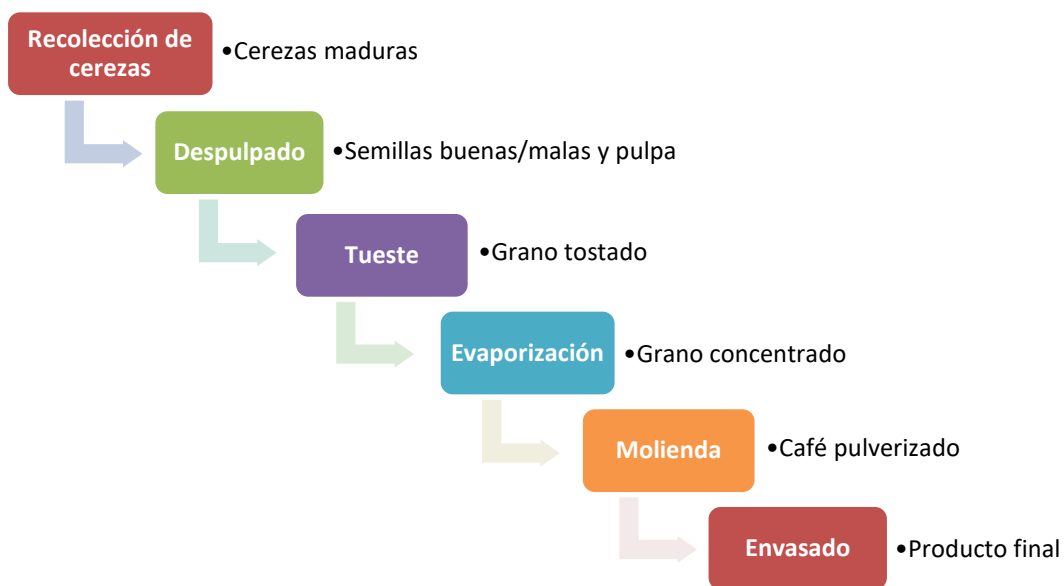


Figura 6. Diagrama del procesado de café (Sagarpa et al., 2011).

La cáscara y la pulpa son el principal subproducto obtenido, suponiendo el 29% del peso total del fruto. Cuando el grano de café se obtiene por vía húmeda, constituye un 40% de peso fresco de la cereza del café. Por el contrario, si procede por vía seca éste supone alrededor de 23-27% del peso seco del fruto (Figuroa et al., 2016).

El mucílago supone alrededor del 5% del peso seco del fruto y está formado principalmente por agua, pectinas, azúcares y ácidos orgánicos (López, 2017). Además, es un excelente medio para la elaboración de biofertilizantes enriquecidos con minerales, fermenta de forma natural y a partir de él se podrían obtener bio-combustibles. Desde un punto de vista físico es un sistema coloidal líquido siendo un hidrogel. La cascarilla de café supone un 12% del peso fresco y debido a su composición química ofrece pocas posibilidades de utilización. Presenta un alto contenido de fibra cruda por lo que puede ser empleada como alimento para el ganado (López, 2017), además de constituir una excelente fuente de celulosa, lignina, pentosanós, sílice y cenizas (COFFEA, 2018).

Por otro lado, las aguas de desecho producidas están constituidas principalmente por el agua drenada del extracto de la cereza del café que se obtiene durante la fase de beneficiado en humedad. También, es de destacar que el beneficiado de un kilogramo de café verde (proceso por el cual se transforma el fruto del café en cereza a café seco mediante la separación de la cáscara y cascarilla para posteriormente someterse a secado, con el fin de conservar su calidad física, organoléptica y sanitaria), provoca mediante la generación de las aguas de lavado y despulpado, una contaminación equivalente a la generada por 5,6 personas adultas durante un día (Pujol et al., 2001), unos 40 litros de agua que en ocasiones es vertida al cauce público sin tratamiento previo (Figuerola et al., 2016).

Por último, cuando se realiza la renovación de los cafetales por zoqueo también se generan restos de madera que pueden utilizarse como combustible. El zoqueo es la técnica más utilizada para el saneamiento de las plantas y consiste en cortar el tallo principal de la planta, lo que provoca el crecimiento de nuevos tallos que incrementan la producción de cafetales poco productivos por presentar tallos antiguos. Esta alternativa resulta más rentable que la nueva siembra, ya que no se reemplaza el existente por uno nuevo.

1.2 Residuos derivados de la producción de plátano.

En el cultivo de plátano, sólo el racimo es la parte aprovechable (20-30% de la planta) mientras que el resto de cultivo se podría considerar como residuo biomásico (Espinal et al., 2005). Se genera principalmente como desecho la cáscara del fruto, además de las hojas y el pseudo tallo de éste. Dado que gran parte del fruto se corresponde con la cáscara y considerando que el plátano es una fruta tropical que se cultiva en más de 130 países del mundo y con la segunda producción más significativa del mundo (aprox. 16%) en comparación con otras frutas

(Pisutpaisal et al., 2014), la gestión de los residuos resultantes de su procesado cobra un interés especial. Además de consumirse directamente, es frecuente el procesado de dicho fruto para la elaboración de productos secundarios de elevada demanda, fundamentalmente en Sudamérica tales como platos cocinados, pasteles, plátano frito, etc. Una vez que se procesa en la industria agroalimentaria correspondiente, el principal residuo generado está constituido por la cáscara del fruto, que supone aproximadamente el 40% del peso total del mismo y las aguas de desecho empleadas en su lavado (Martínez et al., 2016).

Desde su recolección hasta su distribución en el mercado, el procesado del plátano para obtener la pulpa con aplicabilidad en la industria alimentaria consta de una serie de etapas que se resumen en la figura 7 (Duque, 2005).

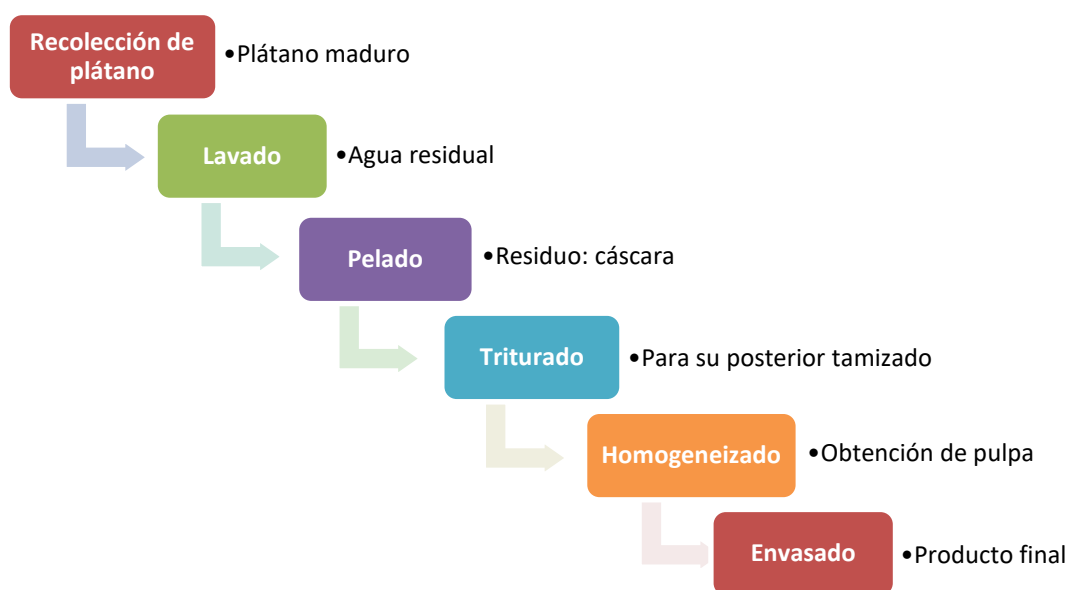


Figura 7. Diagrama del procesado del plátano (Duque, 2005).

1.3 Alternativas para la gestión de los residuos derivados de la producción de café y plátano.

Dada su naturaleza biomásica, se podrían plantear diferentes alternativas para la gestión de los residuos derivados de la producción de café y plátano, con el objetivo de evitar su deposición en vertedero.

La cáscara de plátano es rica en almidón (tabla 1) por lo que de ésta se puede realizar una extracción para su aplicación en la industria alimentaria (Song et al., 2015; Waterschoot et al., 2015). Además, a partir de la cáscara también se pueden extraer otros productos como la

maltodextrina (Yusufu et al., 2014). También, se han desarrollado métodos para usar el pseudotallo y el raquis como harina en la producción de alimentos (Espinal et al., 2005).

Tabla 1. Composición química de la cáscara de plátano (Torres et al., 2013).

Composición	Verde	Amarillo	Maduro
Azúcares totales (%)	5,0	26,0	34,0
Almidón (%)	78,0	62,0	57,0
Ácidos orgánicos (%)	0,60	1,20	0,80
Hierro, Fe (ppm)	93,0	99,0	-
Calcio, Ca (%)	0,21	0,14	-
Fósforo, P (%)	0,10	0,10	-
Potasio (%)	0,004	0,003	0,003

Los residuos de café también se pueden someter a diversas alternativas de gestión en función de su composición química (tabla 2). La cáscara y la pulpa, como residuos mayoritarios, se pueden utilizar como materia prima en algunos procesos industriales, para formulación de dietas de animales, medio de crecimiento de microorganismos o producción de melaza, así como en cultivos de hongos tropicales y hongos comestibles del género *Pleurotus sp.* (Rodríguez et al., 1998). Adicionalmente se pueden obtener pectinas a partir de la pulpa y el mucílago del café (Rodríguez, 1995), además de producir levaduras alimenticias (a partir de la pulpa) (Calle, 1977) o producción de alcohol etílico (26,2 mL/kg de pulpa fresca) (Garavito et al., 1995; Rodríguez et al., 2010). También, la granza que es la parte que queda en el filtro de la cafetera se puede utilizar como soporte de microorganismos anaerobios en el tratamiento de las aguas residuales (Rodríguez, 1998).

Tabla 2. Composición química de la pulpa de café (% base seca) (Braham et al., 1978).

Composición	Pulpa
Taninos	1,8 – 8,5
Sustancias pécticas totales	6,5
Azúcares reductores	12,4
Azúcares no reductores	2,0
Cafeína	1,3
Ácido clorogénico	2,6
Ácido cafeico total	1,6

Adicionalmente, tanto los residuos del procesado del café como del plátano pueden ser utilizados para la producción de abono orgánico mediante biocompostaje (Haro-Velasteguí, 2017). El compostaje de estos residuos presenta ventajas tanto ambientales como económicas

ya que incluye la obtención de enmiendas orgánicas naturales, así como la reducción del desgaste de los suelos y la recuperación y reciclaje de los recursos naturales. También se reduce el coste de los fertilizantes, se promueve el cultivo ecológico y con ello una mejora de la competitividad desde el punto de vista ambiental (p.e. huella de carbono). Respecto a las aguas residuales producidas tanto en el procesado de café como de plátano, deben ser tratadas en estaciones depuradoras de aguas residuales lo que podría permitir su utilización, bajo condiciones controladas, como agua de regadío.

Sin embargo, en la actualidad la opción más frecuente para la gestión de los residuos anteriormente mencionados suele ser la deposición en vertedero o en las propias zonas de producción, debido a que el desarrollo de nuevas alternativas está condicionado por una serie de factores que dificultan su valorización. Entre estos factores destaca la variabilidad en las cantidades producidas en distintas latitudes, la importancia comercial de los productos obtenidos, el contenido que tengan de humedad, el rendimiento de los procesos de gestión, y la capacidad de competencia con otros materiales, su almacenamiento y la preservación además de distribución temporal y regional, junto con las distintas políticas ambientales a aplicar en cada entorno (Rodríguez, 1998).

Así, dadas las circunstancias y teniendo en cuenta el acuciante cambio climático, se hace necesaria la búsqueda de alternativas que sean eficientes y sostenibles para tratar y valorizar dichos residuos orgánicos, permitiendo incluso la generación de energía renovable debido al marcado incremento que ha sufrido su demanda. En este contexto, la digestión anaerobia podría ser una opción muy recomendable (López et al., 2012).

1.4 La digestión anaerobia.

1.4.1 Fundamentos y aplicaciones.

La digestión anaerobia es un proceso biológico degradativo en el que se parte de materia orgánica que está contenida en un sustrato y se convierte en una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono) y un digestado con aplicación agronómica, mediante la acción de un conjunto de microorganismos en ausencia de oxígeno (Sosa, 2015).

Los tratamientos anaerobios presentan ventajas y desventajas frente a los procesos aerobios. Algunas de las ventajas es que no necesita aireación, el biogás generado que es una mezcla de CH₄ y CO₂ se puede recuperar y utilizar en términos energéticos permitiendo en

muchos casos la autonomía y autosuficiencia de las plantas de tratamiento. Existen diferentes tipos de aprovechamiento del biogás en función de su grado de depuración: de menor a mayor grado se pueden destacar la combustión, generación de electricidad, integración en la red de Gas Natural, combustible para vehículos y combustible para pilas de combustible (Colección de informes de vigilancia tecnológica Madrid, 2010). Además, la generación de lodos es menor, lo que implica un menor coste de tratamiento y gestión, mientras que la co-digestión de residuos, permite el tratamiento conjunto de varios residuos generalmente con mayor eficiencia que el tratamiento individual de cada residuo.

No obstante, en cuanto a las desventajas es de destacar que se trata de un proceso microbiológico complejo, sensible a las sobrecargas orgánicas y con costes de implantación altos. Además, el biogás que se genera puede estar contaminado con diversos compuestos como sulfuro de hidrógeno, tioles, NH_3 ... que, a elevada concentración pueden complicar el manejo y aprovechamiento del biogás.

1.4.2 Etapas y microbiología de la digestión anaerobia.

La digestión anaerobia es un proceso muy complejo, tanto por la gran cantidad de microorganismos que están involucrado como por el número de reacciones bioquímicas en serie-paralelo que tienen lugar (Varnero, 2011). Los estudios bioquímicos y microbiológicos realizados hasta ahora dividen el proceso de descomposición anaerobia de la materia orgánica en cuatro fases/etapas principales: hidrólisis, etapa fermentativa o acidogénica, etapa acetogénica y etapa metanogénica.

La primera fase o etapa es la hidrólisis de partículas y moléculas complejas realizada por la acción de enzimas extracelulares producidas por los microorganismos hidrolíticos. En ésta se producen compuestos solubles más sencillos como son los aminoácidos, azúcares y ácidos orgánicos de cadena larga, que son fermentados por las bacterias acidogénicas dando lugar, principalmente, a ácidos orgánicos de cadena corta, alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono. Dichos ácidos orgánicos son transformados en hidrógeno, dióxido de carbono y ácido acético, mediante la acción de microorganismos acetogénicos. Para finalizar, los microorganismos metanogénicos producen metano a partir de ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono (figura 8).

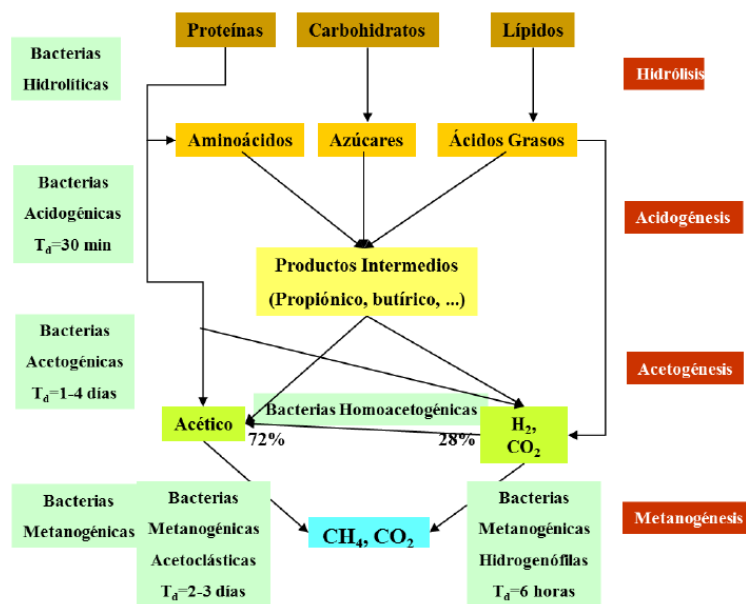


Figura 8. Etapas metabólicas para la formación de metano (Bouallagui et al., 2015).

1.4.2.1 Hidrólisis.

El paso inicial para la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos es la hidrólisis de la materia orgánica polimérica a compuestos solubles o monómeros, esto es debido a que los microorganismos que están involucrados en el proceso de biometanización sólo pueden utilizar materia orgánica soluble que pueda atravesar su membrana celular. Por lo que proporciona sustrato orgánico asimilables por dichos microorganismos, especialmente cuando se tratan de sustratos sólidos, es el proceso de hidrolisis. En estos casos, la etapa hidrolítica, que es llevada a cabo por la acción de enzimas extracelulares producidas por microorganismos hidrolíticos puede ser la limitante de la velocidad global del proceso.

La hidrolisis es dependiente de varios factores como son la temperatura, tiempo de retención hidráulico, composición del sustrato (porcentaje de lignina, carbohidratos, proteínas y grasas), tamaño de la partícula, pH, concentración de amonio, concentración de los productos de la hidrólisis (Martí, 2006). Las proteínas son hidrolizadas en péptidos y aminoácidos por la acción de enzimas proteolíticas llamadas proteasas. Parte de estos aminoácidos son utilizados directamente en la síntesis de nuevo material celular y el resto son degradados a ácidos orgánicos volátiles, dióxido de carbono, hidrogeno, amonio y sulfuro en etapas posteriores del proceso (Martí, 2006). La degradación de los lípidos comienza con la ruptura de las grasas por la acción de las enzimas hidrolíticas (lipasas) y se producen ácidos grasos de cadena larga y

glicerol. La velocidad de la degradación de los materiales lignocelulósicos es tan lenta que suele ser la etapa limitante del proceso de hidrólisis. Es debido a que la lignina es muy resistente a la degradación por parte de los microorganismos anaerobios y bajo dichas condiciones se transforma en compuestos fenólicos.

1.4.2.2 Etapa fermentativa o acidogénica.

En esta etapa se transforman las moléculas orgánicas solubles en compuestos que se pueden utilizar de manera directa por compuestos orgánicos más reducidos (ácido propiónico, butírico, valérico, láctico y etanol, principalmente) y las bacterias metanogénicas (ácido acético, ácido fórmico o hidrógeno). Estos deben ser oxidados por bacterias acetogénicas en la siguiente etapa para que el tratamiento de digestión anaerobia sea adecuado.

1.4.2.3 Fermentación de carbohidratos solubles.

En la fermentación de los carbohidratos solubles y en concreto, de los azúcares, se realiza por varios tipos de microorganismos por lo que los productos finales dependerán de la función de cada organismo y su ruta metabólica. Los principales organismos que se asocian a una degradación de la glucosa pertenecen al género *Clostridium* sp. Estos organismos convierten la glucosa en dióxido de carbono, hidrógeno, ácido butírico y ácido acético. La glucosa es convertida en piruvato por la ruta Embden Meyerhof, seguidamente el piruvato se desdobla a Acetil-CoA y dióxido de carbono. Este Acetil-CoA reduce los productos de fermentación y emplea como transportador de electrones el NADH de las reacciones glucolíticas de la ruta.

1.4.2.4 Etapa acetogénica.

En la etapa acetogénica se transforman los productos de la fermentación que no pueden ser utilizados de manera directa por los microorganismos metanogénicos como son el etanol, compuestos aromáticos, ácidos grasos volátiles de cadena larga... en productos más sencillos como acetato o hidrógeno por la acción de las bacterias acetogénicas. En esta etapa intervienen bacterias de los géneros *Syntrophobacter* sp., *Syntrophomonas* sp. y *Desulfovibrio* sp. (Garrity et al., 2007; Siles, 2010). Desde el punto de vista termodinámico, estas reacciones no son posibles porque en condiciones ambientales (pH=7, 25°C y 1 atm), presentan energías libres de reacción positivas. Dichas reacciones son termodinámicamente favorables a presiones parciales de hidrógeno bajas (10^{-4} - 10^{-5} atm) y su variación de energía es suficiente para permitir crecimiento bacteriano y síntesis de ATP.

1.4.2.5 Etapa metanogénica.

La etapa metanogénica es la última del proceso en la que los microorganismos forman metano a partir de sustratos tanto monocarbonados como con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente estos pueden ser el acetato, formiato, metanol, H_2/CO_2 y algunas metilaminas. La obtención de metano se realiza principalmente por dos rutas metabólicas: las bacterias metanogénicas acetoclásticas que utilizan el ácido acético como sustrato: $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ y las metanobacterias hidrogenófilas que utilizan hidrógeno y dióxido de carbono para obtener metano: $CO_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$. Los organismos metanogénicos que encontramos en esta etapa se clasifican dentro del dominio Archaea además de presentar características propias que los diferencian del resto de microorganismos procariotas, tanto en su bioquímica como en su historia evolutiva (Martí, 2006). También encontramos en esta etapa microorganismos de los géneros *Methanobacterium* sp., *Methanosarcina* sp. y *Methanococcus* sp. (Siles, 2010).

1.5 Co-digestión anaerobia.

Como se ha comentado anteriormente, la digestión anaerobia utiliza sustratos residuales orgánicos para la generación de biogás renovable en un proceso que se considera muy alentador. La composición del residuo que se destina a biometanización tiene una gran influencia en la eficiencia del proceso de valorización, así como en la calidad del digestato resultante. Así, la biometanización está indicada para residuos con un contenido alto en humedad (60-99%), al contrario que el compostaje, que generalmente requiere residuos con menos humedad. Además, la biomasa necesita para su desarrollo el suministro de una serie de nutrientes, fuente de carbono y de energía. Así, varios autores han expresado las necesidades de un balance determinado de carbono(C), nitrógeno(N) y fósforo (P) en la composición del sustrato a degradar para lograr una eficiencia metabólica en el proceso, considerándose que la relación C/N debe oscilar entre 15-30:1, y la C/P de 75-113 (Campos et al., 2001; Weiland et al., 2007).

La tasa de producción de metano puede ser aumentada a través del empleo de reactores que operen con distintas configuraciones, con un diseño adecuado y manteniendo los principales factores influyentes al nivel deseado, incluyendo pH, concentración de ácidos orgánicos volátiles y alcalinidad en el licor de mezcla de los digestores. No obstante, una alternativa muy interesante es la gestión conjunta (co-digestión anaerobia) de distintos residuos

agroindustriales, lo que permite su tratamiento centralizado y la compensación de los nutrientes y posibles inhibidores que pueda haber contenidos en los residuos a tratar (Chen et al., 2008).

La codigestión anaerobia consiste en la combinación de residuos ricos en nitrógeno con otros con alto nivel de carbono u otros nutrientes fundamentales. También es una solución para el tratamiento de residuos estacionales con otros anuales. Además, se suelen observar aumentos en el rendimiento de producción de metano frente a las producciones individuales que se atribuyen a efectos sinérgicos en el proceso de digestión (Fernández, 2007). Algunas ventajas que ésta presenta incluyen la producción de energía eléctrica y térmica a partir de residuos industriales, reducción del efecto invernadero, autoabastecimiento energético y el incremento de la producción de biogás. Así, son interesantes las equivalencias de biogás con otras fuentes de energía: por ejemplo, cada m³ de biogás es equivalente a: 1,5 kg de madera, 0,7 L de fuel-oil, 0,8 L de gasolina, 0,6 m³ de gas natural o 6,8 kWh de electricidad (CIEMAT, 2010).

Un ejemplo del proceso de co-digestión a escala industrial es el que se muestra en la figura 9. En primer lugar, los residuos llegan a la planta y se les realiza un pre-tratamiento para favorecer la co-digestión o directamente pasan a ésta en la que se obtiene un digestato y biogás. Al digestato se le realiza una separación sólido-líquida, mientras que el biogás se depura para su posterior aprovechamiento (AINIA, 2010).

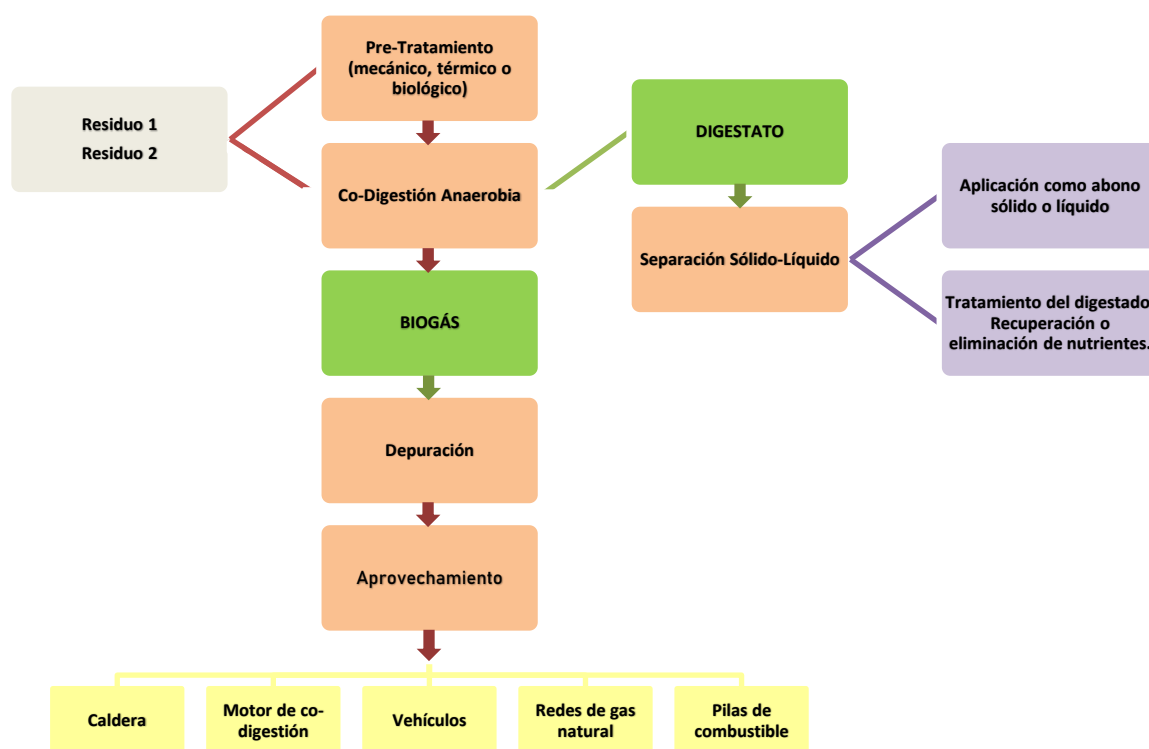


Figura 9. Diagrama de flujo de una planta de biogás agroindustrial (AINIA, 2010).

En este contexto, Saowaluck et al. (2014) realizaron un estudio relativo a la producción de biometano mediante co-digestión de cáscara de plátano y glicerol residual. El trabajo demostró que el proceso de fermentación permite producir metano a partir de dichos sustratos, lográndose el rendimiento óptimo de metano de la co-digestión de 7,5 g/L de cáscara de plátano y 7,5 g/L de glicerol, obteniéndose 332 mL CH₄/g en comparación con la utilización de glicerol puro con 102 mL CH₄/g de muestra.

De forma similar, Chen et al. (2013) realizaron un estudio de co-digestión anaerobia con el tallo del banano y el estiércol de cerdo. Los tallos se exprimieron primero para reducir su humedad y luego se trataron con NaOH. Los rendimientos de metano fueron 232 mL/g SV (sólido volátil), lo que demostró que el proceso presenta potencial de aplicación a mayor escala.

Por otro lado, Kim et al. (2017) estudiaron la co-digestión de residuos de café con diferentes materias primas de desecho (residuos de alimentos, macroalgas marinas, residuos de lodos activados y suero de leche). Entre los ensayos con los residuos de café, los que mostraron el mayor potencial bioquímico de metano fueron las materias primas de los desechos de alimentos, obteniendo resultados de 355 mL CH₄/g SV. También, Neves et al. (2006) evaluaron la co-digestión de residuos de café, pero con lodos de depuradora. Estudiaron cinco desechos sólidos diferentes con diferentes propiedades, la mayoría tuvieron un rendimiento de metano de 240–280 mL CH₄/g SV y se logró el 76–89% del rendimiento teórico de metano.

Los ejemplos mencionados son algunos de los estudios realizados de co-digestión con los residuos a tratar. Sin embargo, existe la necesidad de realizar estudios adicionales para optimizar las condiciones de operación en el tratamiento de mezclas alternativas a las estudiadas para seguir avanzando en el prometedor contexto de la digestión anaerobia.

1.6 Objetivo.

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Máster es evaluar la viabilidad del tratamiento de digestión individual y la co-digestión anaerobia de residuos derivados del procesado de café y plátano (cáscara/pulpa y piel, respectivamente), a escala de laboratorio mediante el seguimiento de la estabilidad del proceso, producción de metano, cinética de producción y biodegradabilidad de la mezcla residual a distintas proporciones. Además, se tendrán en cuenta factores posibles de inhibición como es la acumulación de materia orgánica y nitrógeno en el licor de mezcla de los digestores anaerobios utilizados.

2 Materiales y Métodos

2.1 Residuos tratados.

En el presente trabajo Fin de Máster se ha estudiado la biometanización de dos residuos agrícolas: cáscara de plátano y cáscara/pulpa del grano de café. Los residuos mencionados han sido suministrados por Universidad La Gran Colombia (Colombia), con la que el Grupo de Investigación de Ingeniería Química de la UCO (RNM-271) mantiene una estrecha colaboración.

2.2 Caracterización de los residuos.

Los residuos objeto de estudio, así como las muestras extraídas de los distintos reactores anaerobios utilizados, se han sometido a análisis físico-químicos de acuerdo con la metodología propuesta por el “Standard methods for the examination of water and wastewater” APHA, AWWA y WPCF (1989). Otra metodología seguida para la caracterización de muestras sólidas es la propuesta por el “US Department of Agriculture and US Composting Council, 2001. Test Methods for the Examination of Composting and Compost, Edaphos International, Houston, EEUU”.

Las variables analizadas durante todo el proceso de experimentación han sido: pH, conductividad ($\mu\text{s}/\text{cm}$), alcalinidad total, parcial e intermedia ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$), acidez volátil (AV, $\text{mg CH}_3\text{COOH}/\text{L}$ y $\text{mg C}_2/\text{L}$), sólidos totales (ST, mg/kg), sólidos minerales (SM, mg/kg), sólidos volátiles (SV, mg/kg), nitrógeno amoniacal (N-NH_4^+ , mg/kg), nitrógeno total Kjeldahl (N-NTK, mg/L), Cobre (mg/kg), Cromo (mg/kg), Zinc (mg/kg), Níquel (mg/kg), Plomo (mg/kg) y Cadmio (mg/kg) analizados mediante métodos estándar.

Para la determinación del carbono total soluble (CT, mg/kg), carbono inorgánico soluble (CI, mg/kg), carbono orgánico total soluble (COT, mg/kg) y nitrógeno total soluble (NTS, mg/L), se ha utilizado un analizador de carbono Shimadzu modelo TOC-VCSH. Para el fósforo soluble (P_{total} , mg/kg), un espectrofotómetro Beckman DU-640. Por último, para la identificación y caracterización de los ácidos orgánicos volátiles que han sido: Acético (mg/kg), Propiónico (mg/kg), Isobutírico (mg/kg), Butírico (mg/kg), Isovalérico (mg/kg) y Valérico (mg/kg), un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard HP-5890, equipado con una columna semicapilar Nukol-sílica de 15 m x 0,53 mm (i.d) y un detector de ionización de llama. En la tabla 3 se muestra los valores obtenidos de la caracterización físico-química descrita para los residuos utilizados, tras su triturado hasta alcanzar un tamaño de partícula < 2 mm.

Tabla 3. Caracterización físico-química de los residuos objeto de estudio.

Variables	Café	Plátano
Conductividad ($\mu\text{s/cm}$)	$1089 \pm 0,57$	$4392 \pm 0,02$
pH	$3,33 \pm 0,01$	$4,21 \pm 0,04$
Humedad (%)	$12,00 \pm 0,01$	$9,76 \pm 0,08$
N-NTK (mg N-NTK/kg)	3585 ± 643	6836 ± 302
P ₂ O ₅ (mg/kg)	$51 \pm 0,02$	$14 \pm 0,05$
CT soluble (mg/kg)	47200 ± 1	2026 ± 1
CI soluble (mg/kg)	152 ± 1	$55,99 \pm 1$
COT soluble (mg/kg)	47048 ± 1	1978 ± 1
ST (mg/kg)	879702 ± 85	902304 ± 84
SM (mg/kg)	40138 ± 416	96888 ± 187
SV (mg/kg)	839564 ± 331	805415 ± 103
Ácido Acético (mg/kg)	$531,51 \pm 1$	$122,28 \pm 1$
Ácido Propiónico (mg/kg)	$119,36 \pm 1$	$6,53 \pm 1$
Ácido Isobutírico (mg/kg)	$314,89 \pm 1$	$50,73 \pm 1$
Ácido Butírico (mg/kg)	n.d.	n.d.
Ácido Isovalérico (mg/kg)	$15,30 \pm 1$	n.d.
Ácido Valérico (mg/kg)	n.d.	n.d.
Cu (mg/kg)	22 ± 2	$5,94 \pm 0,29$
Cr (mg/kg)	n.d.	$0,62 \pm 0,88$
Ni (mg/kg)	$6 \pm 0,10$	$12,29 \pm 0,29$
Cd (mg/kg)	$3 \pm 0,10$	$5,03 \pm 0,33$
Pb (mg/kg)	14 ± 1	$12,75 \pm 2,57$
Zn (mg/kg)	7 ± 1	$22,13 \pm 5,39$

n.d.: no detectado.

2.3 Equipo de digestión anaerobia.

El sistema que ha sido empleado para los ensayos de biometanización (figura 10), se compone de los siguientes elementos:

- Digestor anaerobio.
- Sistema de agitación.
- Sistema de absorción de dióxido de carbono.
- Sistema de medida de metano.

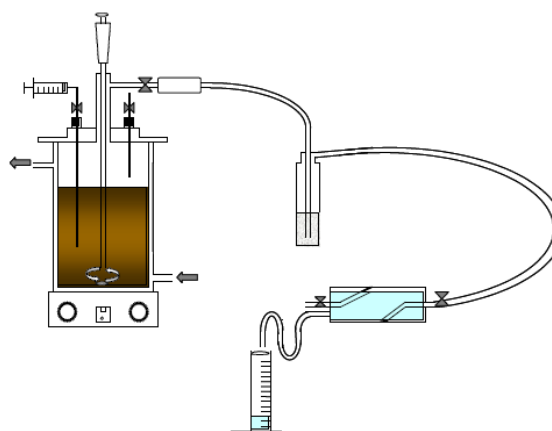


Figura 10. Equipo de digestión anaerobia.

2.3.1 Digestor anaerobio.

En el presente estudio de experimentación se han utilizado cinco reactores discontinuos de mezcla completa, su crecimiento ha tenido lugar en suspensión por lo que no se ha utilizado sistema de retención de biomasa. Los reactores utilizados son de vidrio, cilíndricos, de 1 litro de volumen útil y provistos de una tapa con un sistema de cierre hermético. La tapa tiene cuatro orificios: el primero y central presenta un mayor diámetro y otros tres laterales. Por el mayor de ellos se acopla el sistema de alimentación del reactor el cual consta de un tubo, que se introduce hasta el centro del volumen de reacción, y de un frasco de alimentación con un tapón para poder llevar a cabo la alimentación de forma discontinua o semicontinua.

Para realizar los análisis fisicoquímicos se necesita tomar muestra y ésta se puede realizar tanto en agitación como en decantación. Además, es necesario compensar la presión con un gas inerte que en este caso ha sido el nitrógeno (N_2), además el sistema de inyección permite inertizar el espacio de cabeza de reactor en el arranque de los experimentos.

Así mismo los reactores constan de una camisa por la que circula el agua a $38^\circ C$ aproximadamente procedente de un baño termostático modelo LAUDA RTM 20, lo que permite que se mantenga la temperatura en el rango mesófilo.

2.3.2 Sistema de agitación.

El agitador utilizado es el modelo MAGNA AN-2. Está constituido por un selector de velocidad que permite suspender la biomasa en el medio de reacción. La velocidad de agitación ha estado comprendida entre 150-200 rpm para no provocar la ruptura de los agregados bacterianos (Ramalho, 1996) además de permitir el contacto entre el sustrato y los microorganismos.

2.3.3 Sistema de absorción de dióxido de carbono.

El sistema de absorción de CO_2 consta de un recipiente tubular que presenta un volumen de 50 mL, lleno parcialmente de NaOH 6N, en el que burbujea el biogás procedente del digestor con objeto de retener el CO_2 que contiene.

2.3.4 Sistema de medida de metano.

El metano se mide por desplazamiento de agua, empleando un gasómetro cilíndrico de 1L de capacidad y con una probeta del mismo volumen. El metano desplaza un volumen de agua que es recogido y medido en la probeta.

Los resultados que se obtienen de volumen de metano acumulado se tienen que normalizar teniendo en cuenta el efecto de la presión atmosférica, la temperatura y la presión de vapor del agua a la temperatura ambiente en el momento de la medida, expresándolos finalmente en condiciones normales (0°C y 760 mm Hg). Partiendo de la ley de los gases ideales, tanto para el volumen en las condiciones experimentales como del volumen a condiciones normales se tiene:

$$P_{real} \times V = n \times R \times T$$

$$NP \times NV = n \times R \times NT$$

Combinando ambas expresiones y sustituyendo los parámetros constantes se llega a la expresión deseada:

$$NV = V \times \left(\frac{P_{real}}{NP} \right) \times \left(\frac{NT}{T} \right)$$

$$NV = V \times \left(\frac{P_{real}}{760 \text{ mmHg}} \right) \times \left(\frac{273 \text{ K}}{T} \right)$$

Además, P_{real} es dependiente de dos factores (presión atmosférica medida y la presión de vapor) por el sistema experimental que ha sido utilizado para la medida del volumen de metano generado (gasómetro de agua). Para aplicar la Ecuación de Antonie se ha ajustado una ecuación a los valores de presión de vapor del agua de 0 a 370°C (Handbook of Chemistry and Physics, 2004-2005).

$$P_v = 5,9908 + 9,3406 \times e^{(0,0469 \times T \text{ (}^\circ\text{C)})}$$

Finalmente se obtiene la expresión a aplicar:

$$NV = V \times \left(\frac{P_{real}}{760 \text{ mmHg}} \right) \times \left(\frac{273 \text{ K}}{T} \right)$$

- NV es el volumen de gas generado expresado en condiciones normales (0°C, 1 atm) (NmL).
- NT y NP son las condiciones normales de temperatura y presión (0°C y 1 atm).

- V es el gas generado en las condiciones experimentales (mL).
- P_{atm} es la presión atmosférica expresada en mm Hg.
- PV es la presión de vapor a la temperatura ambiente (mm Hg).
- T es la temperatura ambiente expresada en K.

2.4 Inóculo anaerobio.

Los reactores han sido inoculados con biomasa anaerobia proveniente de un reactor anaerobio que opera a escala industrial en EMACSA (Córdoba), para la biometanización de residuos orgánicos de la industria de producción de levadura.

Para activar y poner en funcionamiento los reactores en la etapa de arranque se añadieron los siguientes constituyentes:

- 700 mL de lodo (biomasa anaerobia).
- 100 mL de macronutrientes y 5 mL de micronutrientes.
- 150 mL de agua destilada.

La composición de los constituyentes mencionados se muestra a continuación:

Tabla 4. Composición de la solución de macro y micronutrientes.

MACRONUTRIENTES			
NH₄Cl	1,4 g/L	CaCl₂	0,04 g/L
KH₂PO₄	1,25 g/L	MgSO₄·7H₂O	0,5 g/L
NaNO₃	2 g/L	Levadura	0,5 g/L
MICRONUTRIENTES			
FeCl₃·4H₂O	2000 mg/L	(NH₄)₆MO₇O₂₄·4H₂	90 mg/L
CoCl₂·6H₂O	2000 mg/L	Na₂SeO₃·5H₂O	68 mg/L
MnCl₂	318 mg/L	NiCl₂·6H₂O	50 mg/L
CuCl₂	24 mg/L	EDTA	1000 mg/L
ZnCl₂	50 mg/L	HCl 36 %	1 mL/L
H₃BO₃	50 mg/L		

Tabla 5. Caracterización del lodo inoculado en los digestores.

Variables	INÓCULO	
	Media	Desviación
pH	7,67	0,01
ST (mg/kg)	22275	153
SM (mg/kg)	9895	100
SV (mg/kg)	12380	250

2.5 Procedimiento experimental en la digestión anaerobia.

Los distintos reactores han sido cargados desde un principio con 7g SV/L de inóculo anaerobio. Una vez cargados, para bioestimular la biomasa se ha añadido una disolución sintética compuesta por glucosa (50 g/L), acetato sódico (25 g/L) y ácido láctico (25 g/L) (GAL), siendo de fácil degradación por los microorganismos y favoreciendo la activación de su metabolismo. Durante esta etapa inicial la carga orgánica añadida a los digestores con la disolución de GAL se ha incrementado gradualmente desde 0,50 a 1,00 g SV/L.

Tras la bioestimulación del inóculo se ha procedido a la aclimatación de los microorganismos a los residuos agroindustriales objeto de estudio. Para ello, se han realizado cargas combinadas de GAL con residuo tanto de café, como de plátano y mezclas de ambos, en las que la proporción de residuo en la mezcla con GAL se ha incrementado gradualmente desde 25% de residuo hasta 100%. Durante este periodo de aclimatación, el volumen de metano se ha medido en función del tiempo. El arranque y aclimatación se ha realizado durante un periodo total de 14 días.

Seguidamente se ha procedido a la digestión anaerobia de la cáscara/pulpa de café y pieles de plátano, de forma individual (100% residuo de café y 100% residuo de plátano), así como combinando dichos residuos en distintas proporciones (50%café-50%plátano, 25%café-75%plátano y 75%café-25%plátano), para evaluar la viabilidad de dicha co-digestión en comparación con el tratamiento individual de los residuos. La carga orgánica añadida a los reactores se ha incrementado desde 1 hasta 5 g SV/L, a intervalos de 1 g SV/L, realizando dos réplicas de cada carga.

En todos los casos, se ha medido el volumen de metano y, tras cada una de las cargas se han tomado muestras de los reactores para analizar su composición. La duración máxima de la producción de metano con cada carga ha oscilado entre 24 y 48 horas, mientras que la duración total de la experimentación ha sido de 40 días.

2.6 Software.

El programa utilizado para crear las gráficas y para aplicar las estadísticas al cálculo tanto de las medias como de las desviaciones estándar ha sido SigmaPlot versión 11.0.

3 Resultados y discusión

Los resultados experimentales obtenidos han permitido evaluar la viabilidad del tratamiento mediante digestión anaerobia de la cáscara/pulpa de café y cáscara de plátano por separado, así como su co-digestión en distintas proporciones.

Para ello, entre otros, se han determinado la estabilidad, biodegradabilidad, variación en la concentración de materia orgánica y nutrientes en los reactores, junto con la producción de metano mediante las variables seleccionadas para el seguimiento de la experimentación.

3.1 Estabilidad.

Teniendo en cuenta que al proceso de digestión anaerobia le afectan gran variedad de factores, es necesario comprobar que la experimentación se ha realizado bajo condiciones estables. El pH es uno de los indicadores que más se utiliza para seguir de cerca la estabilidad en los reactores anaerobios.

Así, en la figura 11, se puede observar que el pH se ha mantenido relativamente estable durante toda la experimentación y para las distintas condiciones estudiadas, con un valor medio de $7,45 \pm 0,40$ que se encuentra en torno al valor óptimo (entre 6,5 y 7,5) para la digestión anaerobia en condiciones mesófilas de temperatura (Martí, 2006).

De forma más específica, se ha observado que a partir de la carga de 3 g SV/L se produce un ligero descenso de pH en los reactores alimentados con cáscara de plátano de forma individual y con mezcla 50%café-50%plátano, alcanzando valores finales próximos a pH 7, al igual que ocurre para la mezcla de 25%café-75%plátano.

Sabiendo que el pH de los residuos estudiados tiene carácter ácido, siendo el del residuo de café $3,33 \pm 0,01$ y el del plátano $4,21 \pm 0,04$, parece lógico que se produzca esta ligera disminución de pH, ya que, en consonancia, la acidez volátil ha ido aumentando a lo largo de la experimentación. En cualquier caso, los valores finales de pH alcanzados son adecuados, en el rango estudiado.

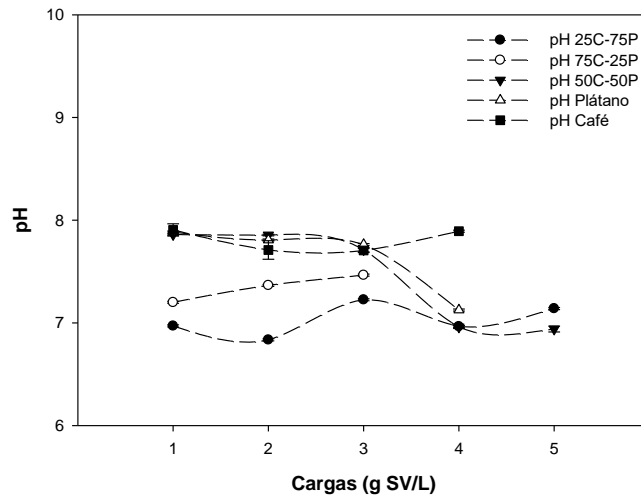


Figura 11. Evolución del pH en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano.

La alcalinidad es otra variable importante para la digestión anaerobia ya que determina la capacidad de un sistema para prevenir cambios rápidos en el pH gracias al efecto tampón de diferentes especies químicas. Así, en el rango óptimo de pH para un digester anaerobio la especie con capacidad tampón más importante es el bicarbonato (Jantsch et al., 2004). En la figura 12, se representa la variación de la alcalinidad total para los distintos reactores, en términos relativos.

Como se puede observar, en los ensayos de co-digestión, la alcalinidad total se ha mantenido estable a lo largo de toda la experimentación, si bien, cuando se digieren los residuos de forma individual se desestabiliza considerablemente su concentración, lo que podría provocar un desequilibrio del sistema, posiblemente debido a una mayor generación de dióxido de carbono en el biogás, en equilibrio con sus correspondientes aniones solubles en medio acuoso.

En términos absolutos, en el caso de la digestión del residuo de café para la carga de 4 g SV/L se llega a un valor muy elevado de alcalinidad total de 8784 mg de CaCO_3/L y para la digestión del plátano en la misma carga un valor de 7488 mg CaCO_3/L . Torres et al, (2008) establece que para un valor de la alcalinidad comprendido entre 2500 y 5000 mg CaCO_3/L se obtiene un margen de operación seguro en el tratamiento anaerobio de residuos, si bien valores superiores o inferiores pueden dar lugar a la desestabilización de proceso.

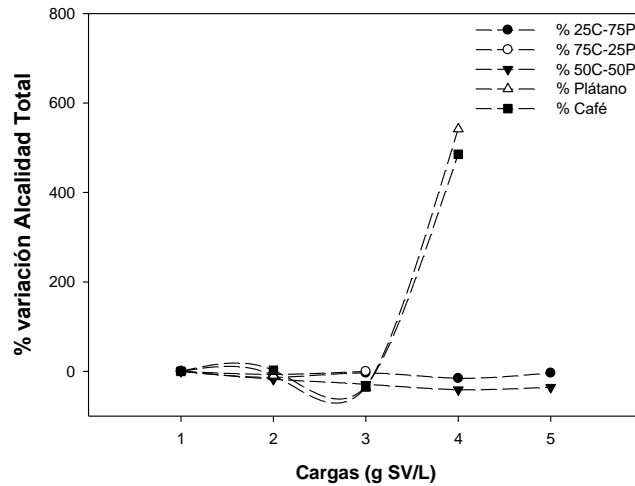


Figura 12. Variación de la alcalinidad total en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano.

Por último, para evaluar la estabilidad del proceso de biometanización de los residuos estudiados es fundamental realizar adicionalmente un seguimiento de la acidez volátil. En la figura 13A se muestra la concentración de acidez volátil, en mg $\text{CH}_3\text{COOH/L}$, en los cinco reactores utilizados. Como puede observarse, dicha variable aumenta prácticamente en todos los casos a partir de la carga de 3 g SV/L excepto en el reactor alimentado con la mezcla 75%café-25%plátano, donde se detuvo la experimentación debido a la inhibición repentina del proceso de biometanización. El aumento de acidez es indicativo de desestabilización de los sistemas que operan en discontinuo o semicontinuo, para cargas de residuo elevadas, pudiendo afectar al pH y alcalinidad del medio.

Adicionalmente, en la figura 13B se puede observar cómo evoluciona la relación de acidez volátil-alcalinidad a lo largo de la experimentación en los distintos reactores. La relación acidez volátil/alcalinidad $[\text{AV (eq ácido acético)} / \text{Alc (eq carbonato cálcico)}]$ toma valores desde 0,041 hasta 0,198 mg CaCO_3/L en el peor de los casos. Esta relación se puede tomar como un parámetro indicativo del buen funcionamiento de la digestión anaerobia, si se mantiene por debajo de valores 0,3 asignados a una acidificación de los reactores (Belaguer et al., 1992). Por tanto, en este sentido podría afirmarse que el proceso ha transcurrido de forma estable bajo las condiciones experimentales ensayadas, si bien en la digestión individual de los residuos se observó un marcado incremento en la concentración de acidez volátil. Este hecho se ha ratificado mediante la relación empírica establecida por Lane (1984), quién en paralelo describió que para digestiones estables es imperativo que haya una relación satisfactoria entre los niveles de acidez volátil y alcalinidad del siguiente modo.

$$\text{Alk (mg/L)} - 0,7 \times \text{AV (mg/L)} > 1500$$

En este estudio los valores obtenidos para dicha relación han oscilado entre 8440 y 2950, indicando nuevamente la estabilidad del proceso.

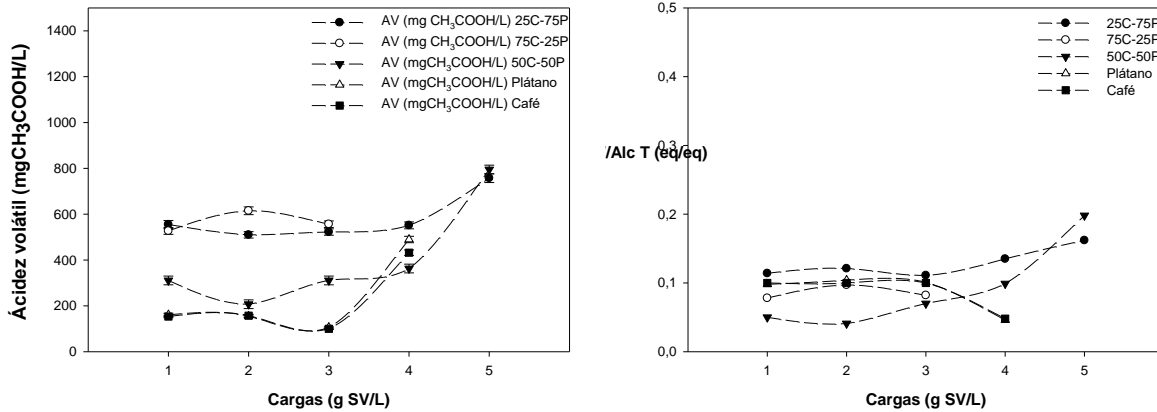


Figura 13A. Evolución de la acidez volátil en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano. Figura 13B. Evolución del cociente acidez volátil/alcalinidad, respecto a la carga.

3.2 Materia Orgánica.

El seguimiento de la variación de la concentración de materia orgánica total disuelta en el licor de mezcla de los reactores anaerobios permite evaluar el adecuado transcurso de la biometanización, ya que informa sobre la posible acumulación de sustratos recalcitrantes a la biodegradación. En la figura 14 se muestran los porcentajes de variación de la concentración de sólidos volátiles en los distintos reactores a lo largo de la experimentación. Como puede observarse, no se producen variaciones significativas en la concentración de SV cuando los residuos se tratan de forma individual, si bien es de destacar que a partir de la carga de 2 g SV/L se produce acumulación e inhibición por sustrato en las co-digestiones llegando en el caso de la mezcla 25%café-75%plátano a valores de 12980 mg/kg y en el caso de la mezcla 50%café-50%plátano a 12420 mg/kg. Este hecho podría estar en consonancia con una mayor hidrólisis de los sustratos individuales, que conlleva a una mayor generación de ácidos orgánicos volátiles, como se comentó con anterioridad.

Cabe resaltar que, dada la procedencia del inóculo la concentración de sólidos volátiles y minerales se encuentra en rangos muy próximos. Aun así, el proceso ha transcurrido con aparente normalidad. No obstante, sería deseable realizar ensayos complementarios utilizando

inóculos de diversa procedencia para optimizar el proceso de biometanización de los residuos estudiados.

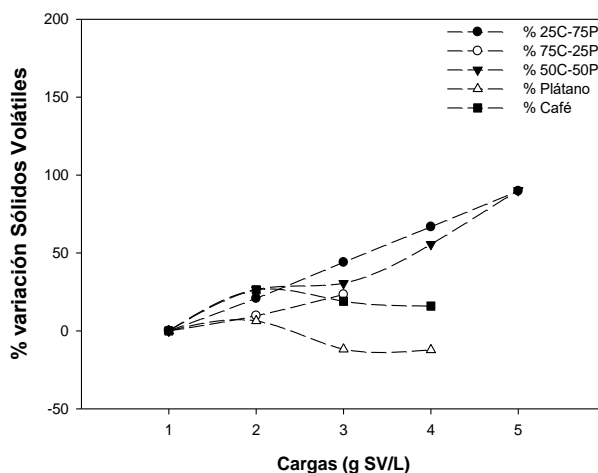


Figura 14. Porcentaje de variación de los sólidos totales en la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano.

Tan importante como evaluar la variación de la concentración de materia orgánica total, lo es el estudio de la fracción disuelta correspondiente. En la figura 15A se puede observar cómo la concentración de materia orgánica disuelta, cuantificada a través del carbono orgánico total (COT) se incrementa con la carga para todos los ensayos realizados, con un incremento neto global de aproximadamente 1670 mg COT/L. Esto indica una acumulación de materia orgánica soluble en los digestores, bien añadida al cargar los residuos o generada por las bacterias hidrolíticas-acidogénicas que no llega a degradarse completamente para transformarse en biogás. Sarat Chandra et al. (2014) observaron un incremento en la solubilización del COT con el aumento de la concentración de la biomasa (1 a 5 g SV/L) al emplear pretratamiento térmico sobre biomasa de *Scenedesmus dimorphus* tras extracción lipídica.

Dado que los ácidos orgánicos volátiles son compuestos orgánicos generados en el transcurso de la biometanización, en la figura 15B se ha representado la concentración de acidez volátil total (expresada como mg C/L) en los distintos reactores para las diferentes cargas realizadas, frente a la concentración de COT (mg C/L). Como puede observarse, existe una relación lógica entre ambas variables, con una pendiente próxima a 43% y un coeficiente de correlación de 0,7944, lo que confirma que una fracción importante del COT corresponde a ácidos orgánicos volátiles, mientras que el resto corresponderá a material orgánico no degradado de naturaleza más completa (compuestos fenólicos, como ácido cafeico, que están

en la planta de café). El análisis pormenorizado de dicha fracción soluble ha revelado que entre los ácidos orgánicos volátiles destacan los de cadena más corta. Así, en los ensayos con café tratado de forma individual se ha detectado ácido acético (desde 28 mg/L a 202 mg/L en el rango de cargas ensayadas), propiónico (9-572 mg/L), isobutírico (8-32 mg/L) e isovalérico (37-47 mg/L).

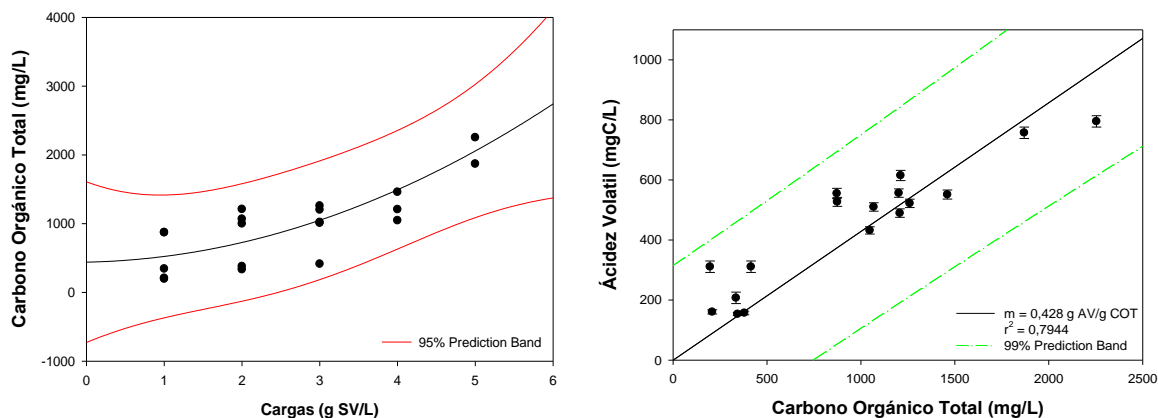


Figura 15A. Variación de la concentración de COT con la carga, durante la digestión y co-digestión anaerobia de los residuos del procesado del café y plátano. Figura 15B. Evolución de la concentración de AV con respecto al COT durante la experimentación.

3.3 Nutrientes: Nitrógeno, fósforo y metales.

El proceso anaerobio se caracteriza por bajos requerimientos de nutrientes debido a los bajos índices de producción de biomasa. Entre otros, dos nutrientes fundamentales son el nitrógeno y el fósforo que se encontrarán en el medio de reacción en función del sustrato e inóculo utilizados, pudiendo pasar de nutrientes a tóxicos para los microorganismos si se encuentran en concentraciones elevadas (Sosa, 2015).

Paralela a la hidrólisis y degradación anaerobia de la materia orgánica, también aparece en estos reactores nitrógeno total soluble (NTS) aportado por los sustratos, inóculo y por los nutrientes añadidos al comienzo de la experimentación, siendo la especie predominante bajo condiciones anaerobias el nitrógeno amoniacal (NNH_4^+).

Como se aprecia en la figura 16A, su concentración sigue una tendencia creciente en todos los reactores y pudiendo pasar de ser considerado un nutriente fundamental a un agente inhibidor del proceso de biometanización estudiado para concentraciones superiores a 1000 mg/L (Whittmann et al., 1995). El rango de concentraciones observadas varía entre

aproximadamente 500 mg/L y 1000 mg/L. El primer reactor que se inhibió fue el de mezcla 75% café-25% plátano, es decir, el que tenía mayor nitrógeno amoniacal (1203 mg/L). De nuevo se puede ratificar que la hidrólisis del sustrato añadido se ve afectada al elevar la carga. En este sentido, es destacable la gran diversidad de bibliografía existente sobre el efecto inhibitorio de la concentración de amonio sobre el proceso anaerobio. Así, a 50°C una concentración de 1,7 g N-NH₄⁺/L resultó inhibitoria para la digestión anaerobia de estiércol bovino (Zeeman et al., 1985). Hashimoto (1986), en reactores sin aclimatar, encontró signos de inhibición a una concentración de nitrógeno amoniacal de 2,5 g N-NH₄⁺/L, al trabajar con reactores adaptados previamente la concentración inicial de inhibición fue de 4 g N-NH₄⁺/L en el rango termofílico.

En general, se cree que las concentraciones de amoníaco por debajo de 200 mg/L son beneficiosas para el proceso anaeróbico, ya que el nitrógeno es un nutriente esencial para microorganismos anaerobios (Sung et al., 2003). Otros estudios han demostrado que la concentración inhibitoria de nitrógeno amoniacal causa una reducción del 50% en la producción de metano y puede variar desde 1,7 hasta 14 g/L (Bujoczek et al., 2000). No obstante, el mantenimiento de la proporción de carbono, nitrógeno y fósforo, en forma biodisponible, disminuye los efectos adversos sobre dicho proceso microbiano (Gil et al., 2018).

En la figura 16B se ha representado la concentración de nitrógeno amoniacal (mg/L) de los distintos reactores para las diferentes cargas frente a la concentración de nitrógeno total soluble (mg/L), con objeto de evaluar si existe una proporcionalidad entre ambas variables. Como puede observarse, la mayoría del NTS presente en los reactores está en forma amoniacal, en concreto, el 99,82 %.

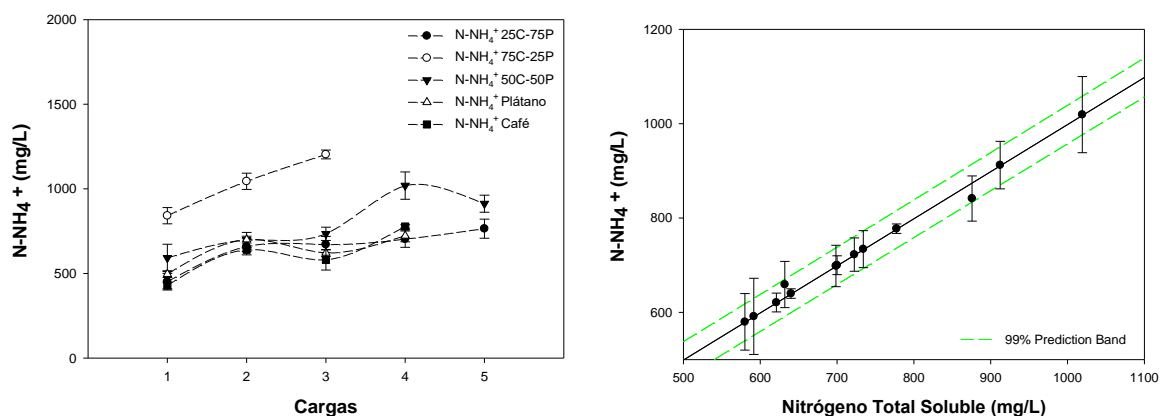


Figura 16A. Evolución de la concentración de N-NH₄⁺, respecto a la carga. Figura 16B. Variación de la concentración de N-NH₄⁺ frente al NTS.

Una tendencia similar al nitrógeno se observa con la concentración de fósforo, nutriente fundamental para el adecuado transcurso del proceso de biometanización, que se ha encontrado en los reactores a concentraciones crecientes desde valores próximos a 0,5 mg/L hasta 27,4 mg/L en el mayor de los casos. No obstante, es posible la acumulación conjunta de nitrógeno y fósforo a niveles significativamente elevados, reduciendo el efecto inhibitorio individual de cada uno de ellos sobre la producción de metano. El mantenimiento de la proporción de carbono, nitrógeno y fósforo, en forma biodisponible, disminuye los efectos adversos sobre dicho proceso microbiano, siempre respecto de la acumulación de un único nutriente tratar (Gil et al., 2018).

Por otro lado, en la figura 17 se observa cómo va evolucionando la concentración en fase disuelta de diversos metales en el licor de mezcla de los reactores utilizados para los ensayos de co-digestión a medida que se realizan las distintas cargas, por tratarse de oligoelementos fundamentales para la biometanización. La primera gráfica correspondiente a la mezcla 25%café-75%plátano, la segunda a la mezcla 50%café-50%plátano y por último la correspondiente a la mezcla 75%café-25%plátano. Al igual que ocurre con los nutrientes anteriormente descritos, los metales son inhibidores, o tóxicos a altas concentraciones. No obstante, la aclimatación de las poblaciones bacterianas juega un papel importante en el momento de definir concentraciones críticas, así como el efecto sinérgico o antagónico que la presencia de una sustancia puede tener sobre la actividad tóxica de otra (Razo et al., 2012).

Tal y como se puede observar el Zinc es el metal que se encuentra a una concentración más destacable en todos los reactores, por ser el mayoritario en la cáscara de plátano y presentando una concentración que oscila entre 10,78 y 2,09 mg/L frente a los demás metales representados en la gráfica (cromo, plomo, níquel, cadmio y cobre), que se encuentran a concentraciones inferiores. Cabe destacar que a dicha concentración no es esperable que provoque inhibición, ya que la concentración de inhibición se ha descrito en torno a 400 mg/L y el límite de toxicidad en 600 mg/L (Díaz et al., 2002). Es destacable que a medida que transcurre la experimentación se ha observado una disminución de su concentración, posiblemente debido al consumo microbiano o a procesos de adsorción o precipitación. El cobre se encuentra en concentraciones similares a las del Zinc en los residuos de partida (residuo de café), en cambio, en el licor de mezcla de los reactores se encuentra a una concentración muy baja, probablemente por las mismas causas que las mencionadas para el Zinc.

El orden de toxicidad de los metales pesados es $Ni > Cu \gg Cr(IV) \cong Cr(III) > Pb > Zn$ (Hayes et al., 1978). Por lo que es destacable que las concentraciones de plomo y cobre que en dos de los reactores se encuentran en concentraciones considerables, no provocan inhibición del proceso. Además, los metales pesados precipitan en presencia de sulfuros, desapareciendo de la solución, por lo que resultan menos tóxicos para los microorganismos, pudiendo llegar a tolerarse elevadas concentraciones (Kugelman et al., 1971).

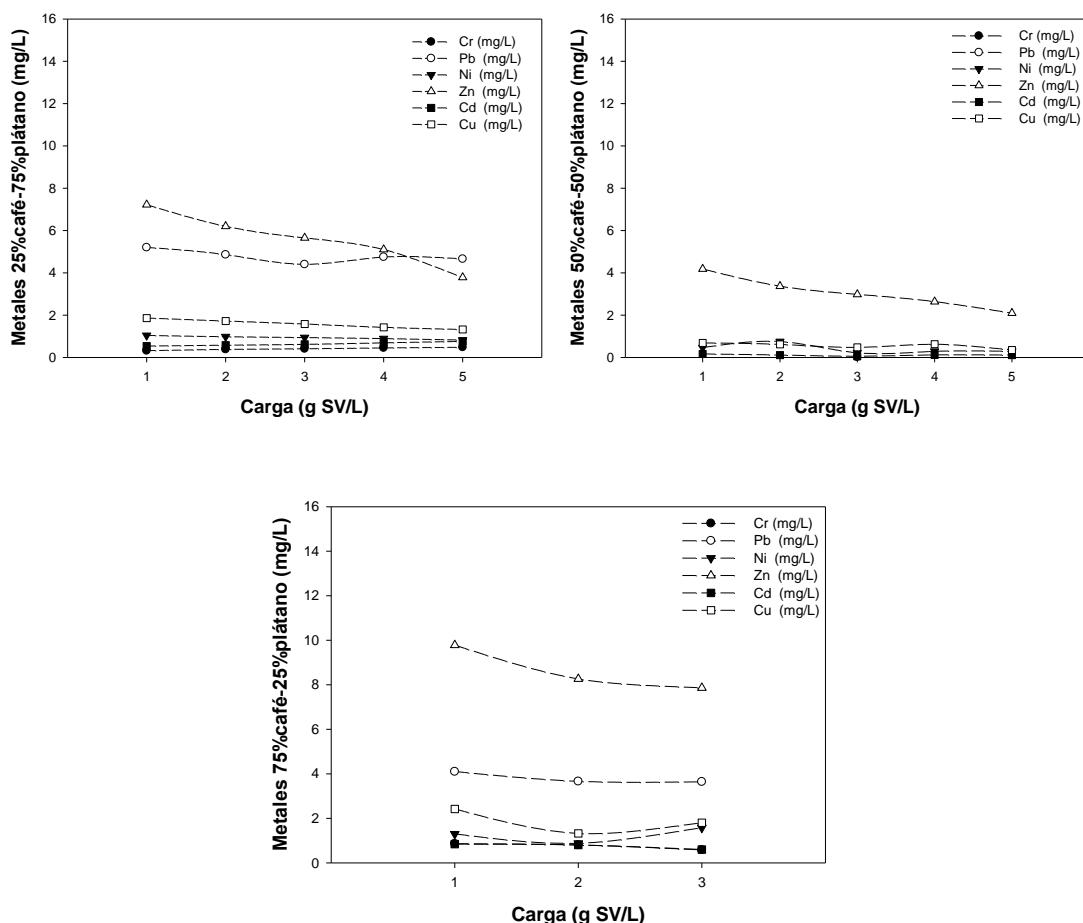


Figura 17. Evolución de la concentración de metales respecto a la carga, durante los ensayos de co-digestión anaerobia.

3.4 Producción de metano y biodegradabilidad.

Actualmente se está potenciando el sector de las energías renovables para aliviar el elevado consumo de combustibles fósiles. En este sentido, el proceso de biometanización de sustancias orgánicas residuales es una tecnología que permite reducir o eliminar su contenido en materia orgánica, transformándolas principalmente en metano, que es un compuesto de elevado poder calorífico: $10 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ (Varnero, 2011), cuya combustión, si procede de la

biometanización de residuos biomásicos, no contribuye al efecto invernadero dada su procedencia renovable. Adicionalmente queda un lodo residual (digestado) rico en nutrientes y de gran valor como enmienda orgánica y fertilizante; de esta forma se reciclan los nutrientes que en su día asimiló el vegetal en el suelo (en el caso de residuos agroalimentarios).

Dado que los experimentos se han realizado en semicontinuo por cargas, respecto a la producción de metano, a modo de ejemplo se muestra la producción de metano para la etapa de digestión, en concreto, del reactor que operaba con la mezcla 50% café-50% plátano (figura 18). Se puede observar cómo la producción de metano acumulado es más rápida inicialmente, cuando hay mayor concentración de materia orgánica biodegradable, y más lenta conforme ésta va transformándose en biogás, alcanzando un valor máximo variable dependiendo de la carga realizada.

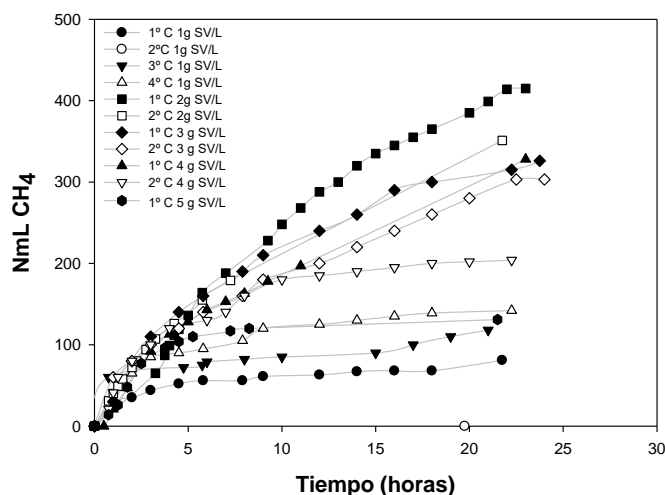


Figura 18. Evolución de la producción de CH₄ con el tiempo, para la co-digestión anaerobia de los residuos derivados del café y plátano (50%-50%).

En la figura 19, se ha representado el volumen máximo de metano obtenido para cada una de las cargas realizadas en los cinco reactores anaerobios. Como puede observarse, la producción de metano va aumentando progresivamente durante las primeras cargas. El reactor que mayor producción de metano ha alcanzado ha sido el de 50% café-50% plátano, el cual ha aumentado desde 341 a 765 NmL totales, si bien para cargas superiores a 3 g SV/L el valor de metano comienza a disminuir como ha ocurrido en el resto de los reactores, salvo en el reactor que contenía 75% café-25% plátano que se inhibió previamente. Este hecho indica la posibilidad de la ocurrencia de un proceso de inhibición por sustrato para cargas elevadas. El rendimiento

de biogás se ve afectado por varios factores como son el tipo y la composición del sustrato, la composición microbiana que éste contenga, la temperatura, la humedad, así como el diseño del biorreactor (Varnero, 2004).

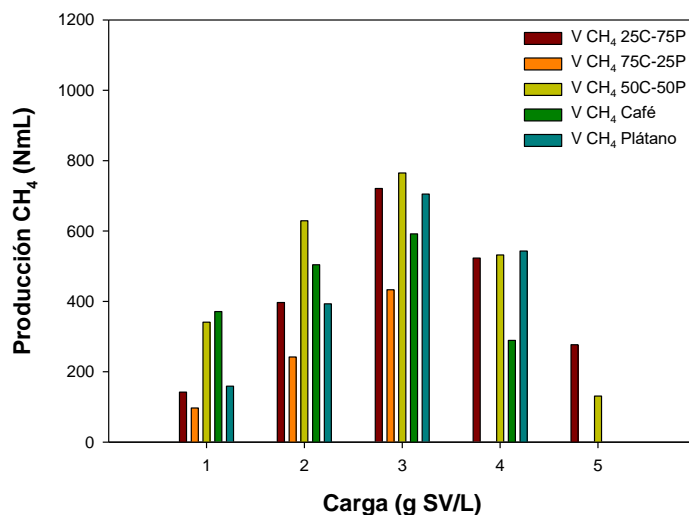


Figura 19. Evolución de la producción de CH₄ con respecto a las cargas, para cada condición de operación.

A estos volúmenes de metano obtenidos en cada una de las cargas de los diferentes reactores, se les ha realizado una regresión lineal en el rango de cargas donde el proceso ha transcurrido con normalidad, obteniéndose las siguientes pendientes o valores medios de producción de metano: 225 NmL/g SV para el residuo de café tratado de forma individual; en el caso de la cáscara de plátano 180 NmL/g SV y para las co-digestiones de 25%café-75%plátano un valor de 138 NmL/g SV, 134 NmL/g SV para 75%café-25%plátano y 278 NmL/g SV para la mezcla 50%café-50%plátano. Se observa, por tanto, un efecto sinérgico muy prometedor con la mezcla 50%C-50%P, probablemente debido a una mejora en la proporción entre nutrientes y/o dilución de agentes inhibidores del proceso.

A modo de ejemplo, Battista et al. (2016) realizaron un estudio sobre la optimización de la producción de biogás a partir de residuos de la producción de café. El objetivo de este trabajo fue la estimación de la producción de biogás a partir de una mezcla compuesta por la cáscara del café, la pulpa de café y la granza previamente triturada y dispersada en agua del grifo. Se realizaron tratamientos químicos: como el tratamiento básico y el tratamiento ácido que mejoran la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos. Concluyeron que la primera prueba que no había sido tratada previamente obtuvo una baja producción de biogás, en cambio, con

el tratamiento previo, se favoreció la hidrólisis de lignina y celulosa y su conversión en biogás. Se obtuvo un promedio de biogás diario de 1,14 NL CH₄/L.

Así mismo, Visva et al. (2019) han realizado recientemente un estudio sobre la co-digestión anaerobia del jacinto de agua con cáscaras de plátano (con/sin tratamiento térmico). Observaron que la relación de mezcla óptima era 1,5 g SV/L en el conjunto con tratamiento mientras que la proporción de mezcla óptima para el conjunto sin tratamiento era 2 g SV/L. El rendimiento de metano que se observó en el conjunto sin tratamiento fue de 253 ± 3 mL/g SV mientras que para el conjunto con tratamiento fue de 296 ± 9 mL/g SV.

Finalmente, la realización de balances de materia a los sólidos volátiles en los digestores utilizados ha permitido cuantificar el porcentaje de biodegradabilidad de los residuos estudiados, habiendo alcanzado valores óptimos a 72,2%, siendo el resultado más favorable el correspondiente a la mezcla 50%café-50%plátano. Los residuos tratados de forma individual han mostrado valores más bajos (29 % y 70%, para los residuos derivados del procesado de café y plátano, respectivamente), lo que supone una mejora importante sobre todo respecto al tratamiento individualizado del residuo de café. Azhar y Stuckey (1994) estudiaron la influencia de la estructura química en el metabolismo anaerobio y encontraron que la correspondiente al grano de café influye significativamente en su biodegradabilidad, determinando la velocidad y mecanismo de degradación, fundamentalmente debido a la presencia de compuestos fenólicos inhibidores y un posible desajuste en la proporción entre nutrientes.

3.5 Cinética de la producción de metano.

Para reproducir el comportamiento de la producción de metano en cada una de las cargas realizadas se ha propuesto un modelo matemático de dos parámetros con el fin de caracterizar cinéticamente el experimento y facilitar comparaciones adicionales. Para ello, se ha empleado el siguiente modelo cinético de primer orden que permite ajustar la variación del volumen de metano acumulado (G) en función del tiempo (t) en las diferentes cargas de residuales.

$$G = G_{\text{máx}} \times [1 - \exp^{-kt}]$$

Donde G es el volumen de metano acumulado (mL, 1 atm y 0°C) en un momento determinado t (h); $G_{\text{máx}}$ (mL, 1 atm y 0°C) es el volumen máximo de metano acumulado a un tiempo de digestión infinito; y k (h⁻¹) es una constante cinética aparente para la producción de metano.

Los resultados del ajuste de dicha ecuación a la producción de metano obtenida con cada una de las cargas de los distintos reactores se recogen en las siguientes tablas (tabla 6 a 10). Los valores de r^2 obtenidos han oscilado de 0,9733 a 1,0000 lo cual justifica la viabilidad del modelo propuesto. Los ajustes se han realizado adecuadamente al conjunto de réplicas de cada carga.

Tabla 6. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 25% café-75% plátano.

Carga (g SV/L)	G máx modelo (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	R ²	G exp total (NmL CH ₄)
1	125,7 ± 2	0,2715 ± 0,006	0,998064	126 ± 1,5
2	291,0 ± 3	0,1009 ± 0,005	0,995684	275 ± 4
3	292,3 ± 29	0,0712 ± 0,006	0,992119	227 ± 5
4	633,9 ± 28	0,0416 ± 0,002	0,993800	495 ± 8
5	830,3 ± 64	0,0303 ± 0,004	0,991242	721 ± 21

Tabla 7. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 50% café-50% plátano.

Carga (g SV/L)	G máx modelo (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	R ²	G exp total (NmL CH ₄)
1	112,4 ± 36	0,7167 ± 0,06	0,992639	140 ± 2
2	494,0 ± 20	0,0701 ± 0,02	0,993228	414 ± 5
3	315,0 ± 16	0,0202 ± 0,01	1,000000	314 ± 15
4	306,9 ± 36	0,0961 ± 0,03	0,985852	303 ± 11
5	134,7 ± 7	0,0905 ± 0,04	0,973315	131 ± 5

Tabla 8. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con la mezcla 75% café-25% plátano.

Carga (g SV/L)	G máx modelo (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	R ²	G exp total (NmL CH ₄)
1	96,3 ± 4	0,2876 ± 0,02	0,975499	97 ± 1
2	271,5 ± 7	0,0681 ± 0,02	0,985813	225 ± 13
3	489,8 ± 42	0,0391 ± 0,01	0,981391	433 ± 18

Tabla 9. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con el residuo derivado del procesado del café.

Carga (g SV/L)	G máx modelo (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	R ²	G exp total (NmL CH ₄)
1	195,3 ± 41	0,3215 ± 0,02	0,978025	191 ± 21
2	354,2 ± 29	0,1714 ± 0,04	0,994125	348 ± 41
3	552,3 ± 30	0,0951 ± 0,02	0,993550	526 ± 56

Tabla 10. Valores de los parámetros de ajuste al modelo matemático propuesto para cada una de las cargas realizadas con el residuo derivado del procesado del plátano.

Carga (g SV/L)	G máx modelo (NmL CH ₄)	K (h ⁻¹)	R ²	G exp total (NmL CH ₄)
1	145 ± 13	0,0842 ± 0,06	0,992639	191 ± 22
2	311 ± 10	0,0271 ± 0,02	0,993228	305 ± 9
3	401 ± 9	0,0022 ± 0,01	1,000000	454 ± 33
4	135 ± 7	0,0282 ± 0,04	0,973315	131 ± 9

En la figura 20A, se encuentran representados los valores obtenidos a través del modelo para la máxima producción de metano (G_{max} modelo, NmL CH₄) frente a los valores medios experimentales de dicha variable. Como se puede apreciar, todos los valores se ajustan a una línea recta de pendiente unidad. Dichos resultados nuevamente validan el modelo propuesto, encontrándose todos los puntos dentro de la banda de predicción del 99%.

Adicionalmente, en la figura 20B, se ha representado la evolución de la constante cinética del modelo (k) frente a la carga. Se puede apreciar cómo en la mayoría de los casos a medida que aumenta la carga, disminuye el valor de la constante cinética. Esto quiere decir que se ralentiza la producción de metano porque globalmente se ve afectado el conjunto de bacterias implicadas en las transformaciones por acumulación de sustrato a cargas elevadas. Es destacable que los valores más elevados de dicha constante, en la mayor parte del rango de cargas estudiado, se han alcanzado para la mezcla 50%café-50%plátano (0,72 – 0,022 h⁻¹), lo que demuestra nuevamente la viabilidad de la co-digestión en dicha proporción de mezcla.

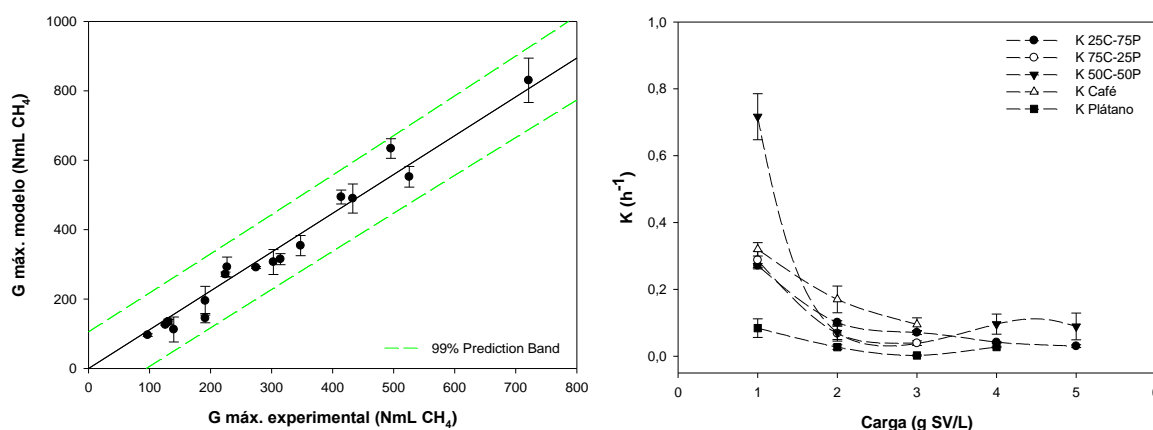


Figura 20A. Valores de la producción máxima de metano simulada (G_{max} modelo, NmL CH₄) frente a los valores máximos experimentales (G_{max} experimental, NmL CH₄) bajo las distintas condiciones de operación.

Figura 20B. Evolución de la constante cinética aparente (k , h⁻¹) frente a la carga añadida a los reactores anaerobios (g SV/L).

4 Conclusiones

Una vez concluido el estudio y atendiendo a los resultados obtenidos en el tratamiento de digestión y co-digestión anaerobia de los residuos derivados del procesado del café y plátano, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los reactores anaerobios que se han utilizado para llevar a cabo la experimentación han operado en condiciones estables, lo que se ha podido comprobar a través del pH que actúa como indicador, con valor medio de $7,45 \pm 0,40$, para todos los ensayos realizados.
2. Las distintas mezclas residuales y residuos individuales estudiados son parcialmente biodegradables, alcanzando el mayor valor de biodegradabilidad la mezcla 50%café-50%plátano, siendo ésta del 72% ya que parte de la materia orgánica no llega a degradarse completamente.
3. Las mejores condiciones para la máxima producción de metano y estabilidad del proceso, en el rango de concentraciones evaluado y condiciones experimentales ensayadas, se alcanzan para cargas inferiores o iguales a 3 g SV/L.
4. El valor más elevado del coeficiente de producción de metano ha sido de 255 NmL CH₄/g SV, correspondiente a la mezcla 50%café-50%plátano, si bien para cargas superiores a la indicada la producción de metano comienza a disminuir significativamente.
5. El modelo cinético propuesto reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos, permitiendo ratificar el proceso de inhibición por sustrato observado experimentalmente en la producción de metano.
6. Los resultados experimentales obtenidos ponen de manifiesto la idoneidad de la co-digestión anaerobia como técnica de valorización de los residuos derivados del procesado de café y plátano, en el contexto de la biorefinería y economía circular. No obstante, sería deseable realizar estudios adicionales a distinta escala, evaluando la viabilidad de la aplicación de pre-tratamientos o mezcla con otros residuos.

5 Agradecimientos

Tras un breve e intenso año, me encuentro redactando mis últimas palabras de TFM. A lo largo de este año he crecido tanto en lo profesional como en lo personal y quisiera agradecer a varias personas la ayuda prestada en la realización de este trabajo, sin ellos nada de esto hubiera sido posible.

En primer lugar, debo dar las gracias a los dos tutores que han guiado este proyecto y me han brindado la oportunidad de realizarlo. Gracias a Arturo Fco. Chica Pérez por estar dispuesto a ofertar y acogerme en la realización de este trabajo, así como agradecerle su ayuda, explicaciones y correcciones.

A José Ángel Siles López, por estar siempre dispuesto a ayudarme, aconsejarme y enseñarme, por brindarme su tiempo y su conocimiento, así como por la infinidad de horas empleadas en minuciosas correcciones, tardes de laboratorio, tutorías, explicaciones hasta comprenderlo todo, ánimos diarios, consejos, sin los cuales estoy segura de que no hubiese llegado hasta aquí y este camino no hubiera sido tan ameno. Se lo agradezco de corazón.

Sin duda, agradecer a Inmaculada Bellido su apoyo continuo, preocupación, cariño y alegría brindada durante tantos meses, por sus respuestas y explicaciones a cualquier hora que lo necesitase. Agradecer no solo los consejos experimentales sino también los personales.

Por último, agradecer a todos los compañeros del departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química el trabajo y la ayuda prestada.

Gracias de corazón por toda la confianza que habéis depositado en mí.

6 Bibliografía

- AINIA, 2010. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Sector Agroalimentario (AINIA-Probiogás). El sector del biogás agroindustrial en España. Mesa del biogás. p. 17-23.
- Azhar, N.G. and Stuckey, D.C., 1994. The influence of chemical structure on the anaerobic catabolism of refractory compounds. *Water Science and Technology* 30, p. 223-232.
- Battista, F., Fino, D., Mancini, G., 2016. Optimization of biogas production from coffee production waste. *Bioresource Technology* 200, p. 884-890.
- Belaguer, M., Vicent, M., París, J., 1992. Anaerobic fluidized bed reactor with sepiolite as support for anaerobic treatment of vinasse. *Biotechnology letters* 14, p. 433-438.
- Bouallagui, H., Tohami, Y., Ben, R., Hamdi, M., 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* 40, p. 989-995
- Braham, J. E., & Bressani, R. (1978). *Pulpa de café: composición, tecnología y utilización*. Ottawa: Centro Internacional de Investigación para el Desarrollo. p. 11-119.
- Bujoczek, G., Oleszkiewicz, J., Sparling, R., Cenkowski, S., 2000. High solid anaerobic digestion of chicken manure. *Journal of Agricultural Engineering Research* 76, p. 51-60.
- Calle, H., 1977. Subproductos del café. Chinchiná (Colombia). *Cenicafé* 6, p. 84.
- Campos, A. E., 2001. "Optimización de la digestión anaerobia de purines de cerdo mediante codigestión con residuos orgánicos de la industria alimentaria" Tesis doctoral. Departamento de Medio Ambiente y Ciencias del Suelo. Universidad de Lleida. p. 91-98.
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* 99, p. 4044-4064.
- CIEMAT, 2010. Centro de Investigaciones energéticas, medioambientales y tecnológicas. El sector del biogás agroindustrial en España. Mesa del biogás. p. 7-15.
- COFFEA. (2018). *La Cascarilla de Café Como Materia Prima Para Elaborar Papel*. Coyoacán: Universidad Nacional Autónoma de México. p. 9-58.
- Colección de informes de vigilancia tecnológica Madrid, 2010. El sector del biogás agroindustrial en España. Mesa del biogás. p. 23-27.

Cury R, Katia, Aguas M., Yelitza, Martinez M., Ana Esp, Olivero V., Rafael Chams Ch, Linda., 2017. Revista colombiana Ciencia Animal 9, p. 122-132.

Díaz, B., López, N., 2002. "State of the art on biological treatment for waste from Punta Periquillo II". Editorial Universitaria de la República de Cuba 23 (1), p. 231-264.

Duque, O., 2005. 5to Congreso disposición final de residuos en Colombia. Federación Nacional de Avicultores de Colombia. p. 27.

Espinal, C., Martínez, H. y Peña, Y., 2005. "La cadena del plátano en Colombia. Una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005". Bogotá, Colombia, 61, p. 38.

EUROSTAT, 2017. Energy News. Recuperado de <https://www.energynews.es/residuos-municipales-por-persona-ue/> (acceso 22/03/2020).

FAO, 2020. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC> (acceso 11/04/2020).

Fernández J. 2007. "Energía de la Biomasa". Energías renovables para todos. Fundación de la energía de la Comunidad de Madrid. Comunidad de Madrid. España. p 147-189.

Figuroa, E., Pérez, F., Godínez, L., 2016. La producción y el consumo de café. Ecorfan. p. 96.

Garavito, A; Puerta, G.I., 1998. Utilización del mucílago de café en la alimentación de cerdos. Revista cenicafé (Colombia) 49 (3), p. 231-256.

García, C. (25 octubre de 2017). Residuos de café convertidos en tazas. Recuperado <https://blogs.upm.es/inambiental/2017/10/25/residuos-de-cafe-convertidos-en-tazas-de-cafe/>.

Garrity, G.M., Lilburn, T.G., Cole, R.C., Harrison, S.H., Euzéby, J., Tindall, B.J., 2007. Michigan State University. Taxonomic Outline of Bacteria and Archaea, 7, p. 174.

Gil, A., Siles, JA., Martín, MA., 2018. Treatment of organic industrial and horticultural waste through biomethanization. Environmental Sciences, p. 309.

Haro-Velasteguí, A., Borja-Aréval, A., Triviño-Bloisse, S., 2017. Analysis on the use of banana waste, as raw material for the production of biodegradable plastic materials. p. 506-525.

Hashimoto, A.G., 1986. Ammonia Inhibition of methanogenesis from cattle wastes. Agricultural Wastes 17, p. 241-261.

Hoornweg y Bhada., 2012. What a waste. A global review of solid waste management. Washington. USA. World Bank. p. 105-110.

Jantsch, T.G., Mattiasson, B., 2004. An automated spectrophotometric system for monitoring buffer capacity in anaerobic digestion processes. *Water Research* 38(17), p. 3645-3650.

Kim, J., Hakchan, K., Baek, G., Changsoo, L., 2017. Anaerobic co-digestion of spent coffee grounds with different waste feedstocks for biogas production. *Waste Management*. p. 322-328.

Kugelman, I.J., Chin, K.K., 1971. Toxicity synergism, and antagonism in anaerobic waste treatment processes. American chemical society. Washington D.C. p. 55-90.

Lane, G., 1984. Laboratory-scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste. *Biomass* 5, p. 245-259.

López, E., Jiménez, J., Romero, O., Dewulf, J., 2012. Application of the anaerobic digestion technology to treat solid agroindustrial waste using porcine stretch inoculo, in mesophilic conditions. Universidad de Sancti Spíritus. Cuba. p 109-132.

López, J.C., 2017. Producción de Bio-Alcoholes, a partir de mucílago obtenido con tres tecnologías en el beneficio ecológico del café. Universidad de Manizales. Valencia. p 33-48.

Martí, N., 2006. Phosphorus precipitation in anaerobic digestion process. Dissertation. Boca Raton, Florida. p 4-9.

Martínez, C., Cayón, G., Ligarreto, G., 2016. Chemical composition and distribution of dry matter in genotypes of banana and plantain fruits. *Corpoica science technology Agropecuaria, Mosquera (Colombia)*, 17(2), p. 217-227.

Mirabella, N., Castellani, V., Sala, S., 2014. Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review. *Journal of Cleaner Production*. 65, p. 28–41.

Neves, L., Oliveira, R., Alves, M.M., 2006. Anaerobic co-digestion of coffee waste and sewage sludge. *Waste Management*, 26 (2), p. 176-181.

ONU, 2018. XXI Reunión del foro de ministros de medio ambiente de América Latina y el Caribe. Recuperado de: www.unenvironment.org/es/events/evento-de-onu-medio-ambiente/xxi-reunion-del-foro-de-ministros-de-medio-ambiente-de-america (acceso 02/03/2020).

- Pisutpaisal, N., Housagul, S., Sirisukpoka, U., Boonyawanich, S., 2014. Biomethane production from co-digestion of banana peel and waste glycerol. *Energy Procedia*, p. 2219-2223.
- Pujol, R., Zamora, L., Sanarrusia, M., Bonilla, F., 2000. Estudio de Impacto Ambiental del cultivo y procesamiento de café. Universidad de Costa Rica. p. 20.
- Ramalho, R.S., 1996. Tratamiento de aguas residuales. Reverte. London. p. 77-93.
- Razo, E., Gomez, F., Celis, L., Alatraste, F., 2012. Chemical and enzymatic sequential pretreatment of oat straw for methane production. *Bioresource Technology*, p. 374-376.
- Rodríguez N., Castañeda, D.M., 1995. Preparación de medios de cultivo en polvo a base de subproductos de café. *Cenicafé*. Chinchiná Colombia, p. 72.
- Rodríguez, N., 1998. Composición química de algunos residuos generados en la zona cafetera. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé). Chinchiná, Colombia, p. 39.
- Rodríguez, N., Zambrano, D.A., 2010. Los subproductos del café: Fuente de energía renovable. Chinchiná. p. 1-8.
- Sagarpa, P., Cofupro, A., Uach, N., 2011. Sistema Producto Café, Amecafé, Inca Rural. p. 281.
- Saowaluck, H., Pisutpaisal, N., Boonyawanich, S., 2014. Feasibility of biomethane production from banana peel. *Energy Procedia* p. 782-788.
- Sánchez, F. M., Fernández, S., Cuesta, M. J., Crespo, G. V., 2012. Situación actual de la producción de biogás y de su aprovechamiento. Informe de Vigilancia Tecnológica, p. 1–112.
- Sarat, T., Suvidha, G., Mukherji, S., Chauhan, V.S., Vidyashankar, S., Krishnamurthi, K., Mudliar, S.N., 2014. Statistical optimization of thermal pretreatment conditions for enhanced biomethane production from defatted algal biomass. *Bioresource Technology*. 162, p.157–165.
- Siles, J.A., Brekelmans, J., Martín, M.A., Chica, A.F., Martín, A., 2010. Impact of ammonia and sulphate concentration on thermophilic anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 101, p. 9040–9048.
- Song, M.B., Tang, L.P., Zhang, X.L., Bai, M., Pang, X.Q. and Zhang, Z.Q., 2015. Effects of high CO₂ treatment on green-ripening and peel senescence in banana and plantain fruits. *Journal of Integrative Agriculture*, 14(5), p. 875-887.

Sosa, C. M. (2015). Parámetros de control y monitoreo del proceso en digestores anaerobios de pequeña escala y diferentes tecnologías. Universidad Central de Las Villas. p. 135-142.

Sung, S., Liu, T., 2003. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. p. 43–52.

Torres, A., Rodríguez, A., 2013. "Evaluación ambiental de la práctica 'embolsado' en plátano. Quindío, Colombia." Luna Azul, 36, p. 91.

Torres, P., Pérez, A., 2008. Índices de Alcalinidad para el Control del Tratamiento Anaerobio de Aguas Residuales Fácilmente Acidificables. Ingeniería y Competitividad, p. 41-52.

Varnero, M. T., 2011. Manual de biogás. Santiago de Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO).

Varnero, M.T., Faúndez, P., Santibáñez, C., 2004. Evaluación de lodo fresco y compostado como materia prima para la elaboración de sustrato. SciELO, p. 361-365.

Visva, B., Vidhi, R., Ajay, S., Kalamdhad, C., 2019. Anaerobic co-digestion of water hyacinth and banana peels with and without thermal pretreatment. Assam, Indi. p. 104-111.

Waterschoot, J., Gomand, S.V., Delcour, J.A., Goderis, B., 2015. Direct evidence for the non-additive gelatinization in binary starch blends: a case study on potato starch mixed with rice or maize starches. SciELO, p. 137-144.

Weiland P., 2007. "7th Meeting of IEA Bioenergy". Germany. p. 81-105.

Whittmann, C., Zeng, A.P., Deckwer, W.D., 1995. Growth inhibition by ammonia and use of pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenolicum*. Applied Microbiology and Biotechnology 44, p. 519–525.

Yepes, S., Montoya, L., Orozco, F., 2018. Valorización de Residuos Agroindustriales. Frutas en Medellín y el Sur del Valle de Aburrá, Colombia. Revista Facultad Nacional de Agronomía, Universidad Nacional. p. 4422-4431.

Yusufu, P.A., Mosiko, T.B., Ojuko, O.O., 2014. Effect of Firm Ripe Plantain Fruit Flour Addition on the Chemical, Sensory and Microbial Quality of Fura Powder. Nigerian Food Journal, 32(1), p. 38-44.

Zeeman, G., Wiegant, W.M., Kusters, M.E., Lettinga, G., 1985. The influence of total ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. Agricultural Wastes, 14, p. 19-35.