

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**PIRÓLISIS LENTA DE RESIDUOS DE CAFÉ
PARA SU VALORIZACIÓN**

**Slow pyrolysis of coffee residues for its
valorization**

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Nerea Sánchez Fernández

TÍTULO	PIRÓLISIS LENTA DE RESIDUOS DE CAFÉ PARA SU VALORIZACIÓN		
AUTOR	Nerea Sánchez Fernández		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Josefa Fernández Ferreras		
TITULACIÓN	Ingeniería química	FECHA	22/06/2021

PLABRAS CLAVE

Pirólisis, residuos de café: piel de plata y posos de café, caracterización.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Este trabajo se enmarca en el campo de la valorización de materiales residuales, en la llamada biorrefinería mediante la cual podemos obtener combustibles y productos químicos a partir de residuos de biomasa como alternativa a los combustibles fósiles y petroquímica. En concreto en el uso de la pirólisis (degradación térmica en ausencia de oxígeno) como medio de valorización.

En él se llevan a cabo los primeros ensayos de pirólisis de dos materiales residuales procedentes del café: la piel de plata que envuelve el grano tostado y los posos de café que se obtienen tras su uso. Se realizan experimentos a diferentes temperaturas y a dos tamaños de partícula en el caso de la piel de plata: su tamaño original y molido.

El estudio centra sus objetivos en la determinación de la influencia de la temperatura y del tamaño de partícula en la distribución de las fracciones sólida, líquida y gas que se obtienen tras la pirólisis. Además de llevar a cabo una caracterización de las materias primas y de las fracciones sólida y líquida obtenidas.

Los residuos fueron suministrados por la cafetería Primos de Origen de Santander. La caracterización se lleva a cabo mediante la determinación de la distribución granulométrica, determinación de grupos funcionales por infrarrojo (FTIR), análisis aproximado por termogravimetría (TG), componentes volátiles emitidos en pirólisis mediante TG-MS, medición de pH, densidad, análisis elemental y determinación del poder calorífico.

RESULTADOS /RESULTS

Se llevaron a cabo experimentos por triplicado de pirólisis lenta o convencional (baja velocidad de calentamiento) a 300, 400, 500 y 600°C con una masa de 6g de piel de plata molida y posos de café y 3g en piel de plata sin moler en flujo de nitrógeno. En ellos se determinó el rendimiento de las fracciones sólido, líquido y gas. En total fueron 12 las condiciones experimentales. Como principales resultados se destacan los siguientes:

A medida que aumenta la temperatura de pirólisis, la cantidad de sólido (biochar) disminuye a expensas del aumento fundamentalmente del líquido. Se obtiene un residuo líquido mayor en la pirólisis de posos de café con valores máximos del 62% a 600°C frente al 47% en piel de plata.

No hay diferencias significativas en la distribución de las fracciones de sólido, líquido y gas que se obtienen con la piel de plata molida y sin moler.

Según el TG-MS, los compuestos volátiles desprendidos en la pirolisis son los mismos, pero en posos de café la señal es más intensa, destacando la posible emisión de H₂, acetileno, formaldehído, CO₂, ácido fórmico, acetona, furano, benceno, fenol, furfural, tolueno, ciclopentenonas y ciclopentanona. Todos ellos a temperaturas entre 250 y 600°C y la mayoría de ellos con máximos en el rango de los 300-400°C.

La densidad, el pH y el análisis por FTIR indican que el líquido de pirólisis es una fase acuosa con alcoholes y ácidos. Hay presencia de cafeína en los dos materiales, pero es más abundante en la piel de plata (21.7g/L a 600°C máx.) que en posos de café (13.5g/L a 600°C máx.).

En ambos residuos la fracción sólida va evolucionando con el aumento de la T^a hacia una estructura aromática cuyo poder calorífico va aumentando con el incremento de la temperatura, obteniéndose mayores valores en posos de café.

CONCLUSIONES

Tanto los posos de café como la piel de plata presentan grandes posibilidades para la obtención de productos químicos (ácidos, alcoholes, cafeína) en su fracción líquida como para el proceso de una fracción sólida de alto poder calorífico, aunque los posos de café parecen tener mayor potencial.

En la piel de plata podría prescindirse de la molienda para pirolizar el residuo, sin embargo, su manejo en su estado original es más complicado.

BIBLIOGRAFÍA

Cristina del Pozo, Filipe Rego, Yang Yang, Neus Puy, Jordi Bartrolí, Esteve Fábregas, Anthony V. Bridgwater. Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. Fuel Processing Technology 214, 1-11 (2021).

Víctor Bárcena Gato, Caracterización química y vías de valorización de residuos del café, Trabajo Fin de Grado (2019).

TITLE	SLOW PYROLYSIS OF COFFEE RESIDUES FOR ITS VALORIZATION		
AUTHOR	Nerea Sánchez Fernández		
DIRECTOR	Josefa Fernandez Ferreras		
STUDIES	Chemical engineering	DATE	22/18/2021

KEYWORDS

Pyrolysis, coffee residues: silver skin and coffee grounds, characterization.

SCOPE

This work is part of the field of the recovery of waste materials in the so-called biorefinery through which we can obtain fuels and chemical products from biomass waste as an alternative to fossil fuels and petrochemicals. Specifically in the use of pyrolysis (thermal degradation in the absence of oxygen) as a mean of recovery.

In it, the first pyrolysis tests of two residual materials from coffee are carried out: the silver skin that surrounds the roasted bean and the coffee grounds that are obtained after use. Experiments are carried out at different temperatures and at two particle sizes in the case of silver skin: in its original size and ground.

The study focuses its objectives on determining the influence of temperature and particle size on the distribution of solid, liquid and gas fractions that are obtained after pyrolysis. In addition to carrying out a characterization of the raw materials and the solid and liquid fractions obtained.

The waste was supplied by the Primos de Origen cafeteria in Santander. Characterization was carried out by the determination of the granulometric distribution, determination of functional groups by infrared (FTIR), approximate analysis by thermogravimetry (TG), volatile components emitted in pyrolysis by TG-MS, measurement of pH, density, elemental analysis and determination of the calorific value.

RESULTS

Slow or conventional pyrolysis (low heating rate) experiments were carried out in triplicate at 300, 400, 500 and 600 ° C with a mass of 6g ground silver skin and coffee grounds and 3g on flow unground silver skin. nitrogen. In them, the yield of the solid, liquid and gas fractions was determined. In total there were 12 experimental conditions. The main results are the following:

As the pyrolysis temperature increases, the amount of solid (biochar) decreases mainly due to the increase in liquid. A higher liquid residue is obtained in the pyrolysis of coffee grounds with maximum values of 62% at 600°C compared to 47% in silver skin.

There are no significant differences in the distribution of solid, liquid and gas fractions that are obtained with ground and unground silver skin.

According to TG-MS, the volatile compounds released in pyrolysis are the same, but in coffee grounds the signal is more intense, highlighting the possible emission of H₂, acetylene, formaldehyde, CO₂, formic acid, acetone, furan, benzene, phenol, furfural, toluene, cyclopentenones, and cyclopentanone. All of them at temperatures between 250 and 600°C and most of them with maximums in the range of 300-400°C.

Density, pH and FTIR analysis indicate that the pyrolysis liquid is an aqueous phase with alcohols and acids. Caffeine is present in both materials but it is more abundant in silver skin (21.7g / L at 600°C max.) Than in coffee grounds (13.5g / L at 600°C max.).

In both wastes, the solid fraction evolves with the increase in temperature towards an aromatic structure whose calorific value increases with the increase in temperature, obtaining higher values in coffee grounds.

CONCLUSIONS

Both coffee grounds and silver skin present great possibilities for obtaining chemical products (acids, alcohols, caffeine) in their liquid fraction as well as for the process of a solid fraction with high calorific value, although coffee grounds seem to have greater potential.

In silver skin, grinding could be dispensed with to pyrolyze the residue, however, its handling in its original state is more complicated.

REFERENCES

Cristina del Pozo, Filipe Rego, Yang Yang, Neus Puy, Jordi Bartrolí, Esteve Fábregas, Anthony V. Bridgwater. Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. *Fuel Processing Technology* 214, 1-11 (2021).

Víctor Bárcena Gato, Chemical characterization and ways of valorization of coffee residues, Final Degree Project (2019).

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	HISTORIA DEL CAFÉ	1
1.2.	CAFETO Y CEREZA DEL CAFÉ	1
1.2.1.	CAFETO	1
1.2.2.	CEREZA DEL CAFÉ.....	2
1.3.	POSOS DE CAFÉ	3
1.4.	PIRÓLISIS	4
2.	ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	5
3.	DESARROLLO.....	6
3.1.	MATERIAL.....	6
3.2.	EQUIPO EXPERIMENTAL.....	7
3.2.1.	PIRÓLISIS.....	7
3.2.2.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	10
3.3.	PROCEDIMIENTO	15
3.3.1.	PÍROLISIS.....	15
3.3.2.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS	15
4.	RESULTADOS.....	19
4.1.	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	19
4.1.1.	DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	19
4.1.2.	COMPOSICIÓN QUÍMICA	20
4.1.3.	ANÁLISIS APROXIMADO MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA.....	20
4.2.	EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS	22
4.2.1.	PIEL DE PLATA.....	23
4.2.2.	POSOS DE CAFÉ.....	28
4.2.3.	COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS	32

4.2.4.	COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES LÍQUIDAS.....	33
4.2.5.	COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES GASEOSAS	34
4.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS.....	35
4.3.1.	DETERMINACIÓN DEL PH.....	35
4.3.2.	PÉRDIDA DE MASA A 105°C.....	36
4.3.3.	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.....	37
4.3.4.	ANÁLISIS POR FTIR	38
4.3.5.	ANÁLISIS ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO.....	43
5.	CONCLUSIONES.....	46
6.	BIBLIOGRAFÍA	47
7.	ANEXOS.....	50

Figura 1 Planta de café Coffea Arábica.....	2
Figura 2 Estructura de una cereza de café	3
Figura 3 Posos de café	4
Figura 4 Molino de cuchillas con piel de plata	7
Figura 5 Equipo de pirólisis a nivel de laboratorio	7
Figura 6 Reactor antes de pirólisis.....	8
Figura 7 Reactor después de pirólisis	8
Figura 8 Controlador PID de temperatura.....	8
Figura 9 Controlador de caudal	9
Figura 10 Erlenmeyer con líquido de pirólisis	9
Figura 11 Borbotador con NaOH después de pirólisis.....	9
Figura 12 Codo de arriba después de pirólisis.....	10
Figura 13 Codo de abajo después de pirólisis	10
Figura 14 Tamices con distinta luz de malla	10
Figura 15 pH-metro	11
Figura 16 Matraz aforado 5 ml	11
Figura 17 Pipeta de 3ml.....	12
Figura 18 Balanza de alta precisión	12
Figura 19 Capsulas de porcelana	12
Figura 20 Estufa	13
Figura 21 Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE	13
Figura 22 Analizador térmico Setaram y espectrómetro de masas Balzers ThermoStar	14
Figura 23 Analizador Elemental THERMO FLASHSMART	14
Figura 24 Distribución acumulada de cernidos para las tres materias primas	19
Figura 25 Piel de plata sin moler original y pirolizado, a 300, a 400, a 500 y a 600°C...	23
Figura 26 Piel de plata molida original y pirolizado, a 300, a 400, a 500 y a 600°C.....	23
Figura 27 Posos de café originales y pirolizados, a 300, a 400, a 500 y a 600°C	23
Figura 28 Fracciones de pirólisis de piel de plata 300°C	24
Figura 29 Fracciones de pirólisis de piel de plata 400°C.....	25
Figura 30 Fracciones de pirólisis de piel de plata 500°C	25
Figura 31 Fracciones de pirólisis de piel de plata 600°C	26

Figura 32 Comparación de promedios sólido líquido y gas en la pirólisis de piel de plata sin moler y molida a todas las temperaturas	27
Figura 33 Fracciones de pirólisis posos de café 300°C.....	28
Figura 34 Fracciones de pirólisis posos de café 400°C.....	29
Figura 35 Fracciones de pirólisis posos de café 500°C.....	30
Figura 36 Fracciones de pirólisis posos de café 600°C.....	31
Figura 37 Evolución de sólido, líquido y gas con la Tª de pirólisis en posos de café	31
Figura 38 Comparación porcentaje en sólido.....	32
Figura 39 Comparación porcentaje en líquido	33
Figura 40 Comparación porcentaje gas	34
Figura 41 Resultado de pH de piel de plata y posos de café.....	36
Figura 42 Resultados cálculos de densidad	37
Figura 43 Análisis por FTIR en piel de plata original y posos de café original.....	38
Figura 44 Análisis por FTIR de la fracción sólida obtenida por pirólisis a 300, 400, 500 y 600°C de piel de plata	40
Figura 45 Análisis por FTIR de la fracción líquida obtenida por pirólisis a 300, 400, 500 y 600°C de piel de plata	41
Figura 46 Análisis por FTIR en de posos de café sólidos a 300, 400, 500 y 600°C.....	42
Figura 47 Análisis por FTIR en piel de posos de café líquidos a 300, 400, 500 y 600°C.	43

Tabla 1 Componentes lignocelulósicos en piel de plata y posos de café.....	20
Tabla 2 Fracciones de extractivos cenizas y humedad en piel de plata y posos de café	20
Tabla 3 Resultados en base seca del análisis aproximado	21
Tabla 4 Temperatura de los máximos de los datos TG-MS obtenidos para piel de plata y posos de café	21
Tabla 5 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) en fracciones de pirólisis de piel de plata 300°C	24
Tabla 6 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 400°C	25
Tabla 7 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 500°C	26
Tabla 8 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 600°C	27
Tabla 9 Resultados fracciones de pirólisis de posos de café 300°C	28
Tabla 10 Resultados fracciones de pirólisis posos de café 400°C	29
Tabla 11 Resultados fracciones de pirólisis posos de café 500°C	29
Tabla 12 Resultados pirólisis posos de café 600°C.....	30
Tabla 13 Comparación porcentaje en sólido en piel de plata y posos de café	32
Tabla 14 Comparación porcentaje en líquido en piel de plata y posos de café.....	33
Tabla 15 Comparación porcentaje gas en piel de plata y posos de café	34
Tabla 16 Resultados de pH del líquido de pirólisis	35
Tabla 17 Resultados de pérdida de masa a 105°C	36
Tabla 18 Resultados cálculos de densidad en g/ml.....	37
Tabla 19 Resultados Análisis Elemental de piel de plata	43
Tabla 20 Resultados Análisis Elemental de posos de café	44
Tabla 21 Resultados poder calorífico de piel de plata (Kcal/kg)	45
Tabla 22 Resultados poder calorífico de posos de café (Kcal/kg)	45

1. INTRODUCCIÓN

1.1. HISTORIA DEL CAFÉ

Las primeras plantas de café son situadas por los historiadores en las regiones montañosas de Etiopía, probablemente en la provincia de Kaffa antes del siglo IX. Desde allí fueron llevadas a Yemen, situado al Sur de la Península Arábiga, y de ahí hasta Ceilán y la India. En Europa el café fue introducido desde Asia hasta el Jardín Botánico de Ámsterdam. Era ya el siglo XVII cuando su consumo comenzó a generalizarse en Europa. Fue en el siglo XVIII cuando el café se empezó a cultivar en las Américas llevado por los europeos.

Al principio el café se consumía masticando los granos crudos o en una masa de frutos machacados y mezclados con grasa. En el siglo XIII se comenzó a secar los granos y tostarlos para después preparar la infusión.

El café es una de las bebidas más populares y consumidas en todo el mundo. Los mayores consumidores son los países nórdicos, EEUU, Italia y España. Por otro lado, los principales productores son: Brasil, Vietnam y Colombia.

El café tiene una gran importancia en la economía mundial. Es el segundo producto primario más valioso solo superado por el petróleo.[1] Su cultivo, procesamiento, comercio, transporte y comercialización da empleo a millones de personas en todo el mundo. Para muchos de los países menos desarrollados del mundo, las exportaciones de café representan una gran parte de sus ingresos en divisas, en algunos casos más del 80%. [1,2]

1.2. CAFETO Y CEREZA DEL CAFÉ

1.2.1. CAFETO

El cafeto es la planta del café, es un arbusto que pertenece a la familia de las rubiáceas. Tiene aproximadamente 500 géneros y unas 8.000 especies. Uno de esos géneros es el Coffea, cuenta con 10 especies cultivadas por el hombre y de él provienen todo el café que consumimos.

Hay dos tipos principales de planta del café: la Coffea Arábica, la más antigua y delicada en el cultivo, produce un café de mejor calidad. Es capaz de auto fertilizarse y comprende más del 60% del comercio internacional de café. Es más

aromático, menos amargo y posee unos niveles de cafeína menores; Y la Coffea Robusta, esta especie ofrece el doble de cafeína y un aroma menos intenso, muestra una mayor resistencia contra el calor, las enfermedades y los parásitos. Por ello cuando las condiciones son demasiado duras para la Coffea Arábica, normalmente se sustituye por esta variedad. Representa casi el 40% de la producción mundial. Y generalmente es usado para complementar y equilibrar los cafés comerciales, y por supuesto para reducir su coste, pues el precio del café robusta es menor que el precio del arábigo. [3]



Figura 1 Planta de café Coffea Arábica

1.2.2. CEREZA DEL CAFÉ

El cafeto produce una fruta que se llama cereza del café y como fruta que es, ya nos empieza a revelar las primeras pistas sobre los sabores que nos va a brindar. Porque todas las frutas tienen un denominador común: con una madurez óptima tienen una gran cantidad de azúcares.

El fruto del cafeto, la cereza de café está compuesto por dos semillas las cuales están envueltas por una película llamada piel de plata, protegida a su vez por una cascara llamada pergamino. Rodeando al pergamino se encuentra una sustancia azucarada llamada pectina, la parte más externa de la cereza es la pulpa. [4]

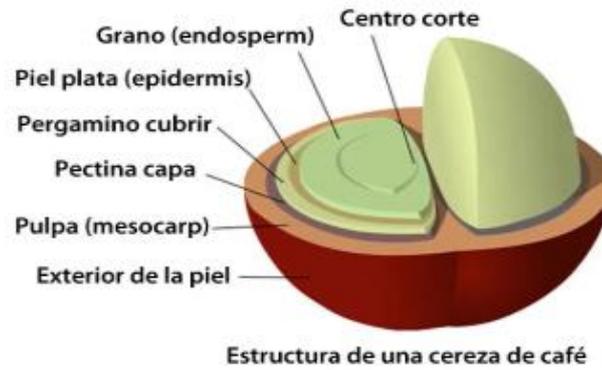


Figura 2 Estructura de una cereza de café

1.3. POSOS DE CAFÉ

Son el producto de desecho de la preparación del café. En el siglo XIX se utilizaron granos de café usados para adulterar el café puro. En jardinería, los posos de café se pueden utilizar para compostaje o como mantillo. Son apreciados por los gusanos y plantas necesitadas de ácido como los arándanos. Algunas cafeterías promueven iniciativas para prevenir que los posos vayan al vertedero, como el proyecto *Posos para su jardín* Starbucks: Starbucks España ha puesto en marcha una campaña para fomentar la reutilización de residuos y contribuir a la protección del medio ambiente, basada en ofrecer a sus clientes los posos de café generados, para que puedan ser usados como abono para plantas; y existen iniciativas patrocinadas por la comunidad, como *Poso para la tierra*.

Los posos de café pueden tener otros usos caseros como tinción de la madera, ambientadores, repelentes de insectos o jabón corporal. También pueden utilizarse en la producción de biogás, para ello, se mezclan esos posos con otros residuos de alimentos y se someten a digestión anaeróbica, descomposición sin oxígeno que dura entre 24 y 28 días y crea un biogás rico en metano con composición similar al gas natural [5] y como fertilizante, la gran cantidad de minerales nitrógeno y fosforo que contienen los posos se liberan lentamente, se tiene que tener en cuenta que esto generará cierta acidez al sustrato. [6-8]



Figura 3 Posos de café

1.4. PIRÓLISIS

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. El único oxígeno presente es el contenido en el residuo a tratar. Las temperaturas de trabajo oscilan entre 300°C y 800°C aproximadamente, aunque pueden usarse temperaturas más altas si el objetivo es obtener mayor rendimiento de gases.

Hay 3 tipos de pirólisis dependiendo de las condiciones de operación [9, 10]:

- Pirólisis convencional o lenta → Se efectúa a temperaturas menores de 600°C y a una velocidad de calentamiento lenta (0.1-1 °C/s), con un tiempo de residencia de 5-60 minutos.
- Pirólisis rápida → Se efectúa a temperaturas altas (<1000°C), con una velocidad elevada de calentamiento (10-200°C/s) y con tiempos de residencia bajos.
- Pirólisis flash → Cuando la temperatura del proceso es más elevada (>1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases.

El equipamiento para llevar a cabo las dos últimas es muy costoso. Se dispone de una instalación de pirólisis convencional para realizar este estudio.

Como resultado del proceso se obtiene:

- Gas, cuyos componentes básicos son CO, CO₂, H₂, CH₄ y compuestos más volátiles procedentes del cracking de las moléculas pesadas. El material volátil

tiene una mayor presencia de alquitranes, ceras, etc. en detrimento de gases, porque la pirólisis trabaja a temperaturas inferiores a la gasificación.

- Residuo líquido, compuesto básicamente por hidrocarburos de cadenas largas, alquitranes, aceites, fenoles y ceras formados al condensar a temperatura ambiente.

- Residuo sólido, compuesto por todos aquellos materiales no combustibles, los cuales o bien no han sido transformados o proceden de una condensación molecular con un alto contenido en carbono, metales pesados y otros componentes inertes de los residuos.

Los residuos líquidos y gaseosos pueden aprovecharse mediante combustión a través de un ciclo de vapor para la producción de energía eléctrica. El residuo sólido puede utilizarse como combustible en instalaciones industriales, como, por ejemplo, en plantas cementeras [11]. Pero el líquido de pirólisis también puede ser fuente de productos químicos, como ácidos, fenoles, cafeína, etc. Los compuestos fenólicos son valiosos en las industrias cosmética, farmacéutica y nutraceútica, por sus propiedades antioxidantes, la cafeína que puede estar presente en la fracción líquida presenta efectos estimulantes y se usa en productos farmacéuticos y bebidas. La fracción sólida, también tiene otros usos posibles para eliminar contaminantes como metales pesados y orgánicos, por su poder adsorbente. [12]

2. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

Debido al gran volumen de residuos que se generan y la necesidad de cambiar a un modelo de economía circular, este proyecto se enmarca en el campo de la valorización de materiales residuales, en la llamada biorrefinería mediante la que podemos obtener combustibles y productos químicos a partir de residuos de biomasa, como alternativa a los combustibles fósiles y petroquímica. Y en concreto en el uso de la pirólisis como medio de valorización.

Las pirólisis actualmente se diseñan basadas en las características de los materiales de partida para promover la producción de productos valiosos además de la recuperación de energía.

En trabajos anteriores se han llevado a cabo estudios de pirólisis de otros materiales lignocelulósicos, como de lodos de depuradora, lignosulfonato cálcico y serrín. También previo a este estudio se ha realizado un trabajo de caracterización de los residuos de café (piel de plata y posos de café) [13].

En este trabajo se llevan a cabo los primeros ensayos de pirólisis de dos materiales residuales procedentes del café: la piel de plata que envuelve el grano tostado y los posos de café que se obtienen tras su uso. Se llevan a cabo experimentos a diferentes temperaturas y a dos tamaños de partícula en el caso de la piel de plata: el primero en su tamaño original y el segundo, molida.

El estudio centra sus objetivos en los siguientes puntos:

- Análisis del rendimiento de las fracciones sólida, líquida y gaseosa que se obtienen en el proceso de pirólisis a escala de laboratorio.
- Influencia de la temperatura y tamaño de partícula en la distribución de las fracciones sólido, líquido y gas.
- Caracterización inicial de materia prima y los productos sólidos y líquidos obtenidos.

Todo ello con el fin de avanzar en la valorización de estos materiales residuales.

3. DESARROLLO

3.1. MATERIAL

Se ha utilizado la película plateada que envuelve las semillas que se encuentran en la cereza de café (llamada piel de plata) y posos de café. La procedencia de la cereza de café fuente de los residuos utilizados en este proyecto es El Salvador, Etiopía, Ruanda, Brasil e Indonesia proporcionada por la cafetería “Primos de Origen” en Santander.

La piel de plata se molió en un molino de cuchillas tal como el que se muestra en la figura, utilizándose la fracción molida, además de la fracción original:



Figura 4 Molino de cuchillas con piel de plata

Los posos de café también fueron proporcionados por la cafetería “Primos de Origen”, con la misma procedencia que la piel de plata. Se utilizarán con su tamaño original.

3.2. EQUIPO EXPERIMENTAL

3.2.1. PIRÓLISIS

Los estudios de pirólisis de ambos residuos se han llevado a cabo en la instalación mostrada en la figura 5:



Figura 5 Equipo de pirólisis a nivel de laboratorio

Esta instalación cuenta con:

- Un reactor de vidrio pyrex para su uso a temperaturas de hasta 500°C o de cuarzo para temperaturas superiores a 500°C, donde se introducirá la lana de vidrio que servirá como soporte de la piel de plata o posos de café.

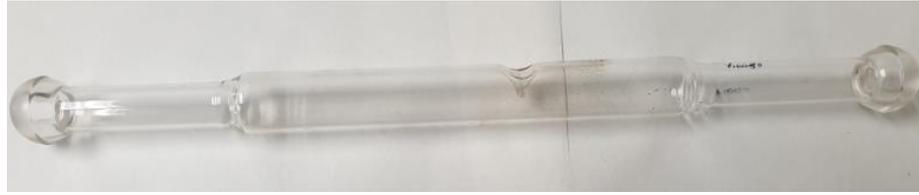


Figura 6 Reactor antes de pirólisis



Figura 7 Reactor después de pirólisis

-Un horno eléctrico vertical marca "Isuni", en el que se lleva a cabo el calentamiento del reactor. Las rampas de aumento de temperatura se programan mediante un controlador como el de la ilustración:



Figura 8 Controlador PID de temperatura

-Un controlador de caudal de la marca "Brooks Instrument" para controlar el flujo de N_2 que entra en el reactor.



Figura 9 Controlador de caudal

-Un Erlenmeyer donde se recoge el líquido que sale de la pirólisis.

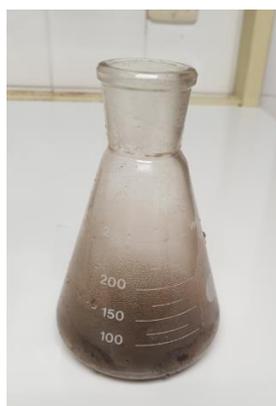


Figura 10 Erlenmeyer con líquido de pirólisis

-Dos borboteadores, el primero vacío para recoger líquido de pirólisis y el segundo contiene una disolución de NaOH 10 M que funciona como Scrubber para evitar que salgan gases ácidos al exterior.



Figura 11 Borboteador con NaOH después de pirólisis

-Dos codos de cuarzo que se unen al reactor con la ayuda de grasa resistente a altas temperaturas. El codo inferior está rodeado por una manta calefactora que se calienta a una temperatura de 90°C.



Figura 12 Codo de arriba después de pirólisis



Figura 13 Codo de abajo después de pirólisis

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

- **Distribución del tamaño de partículas**

Para la distribución del tamaño de partícula se ha utilizado una tamizadora de la marca CISA y 8 tamices con diferente luz de malla (3500µm, 630µm, 400µm, 300µm, 150µm, 112µm, 63µm y la bandeja).



Figura 14 Tamices con distinta luz de malla

- **Determinación de pH**

Para la determinación del pH se ha utilizado un pH-metro de la marca CRISON y soluciones calibradas de pH 4 y 7.

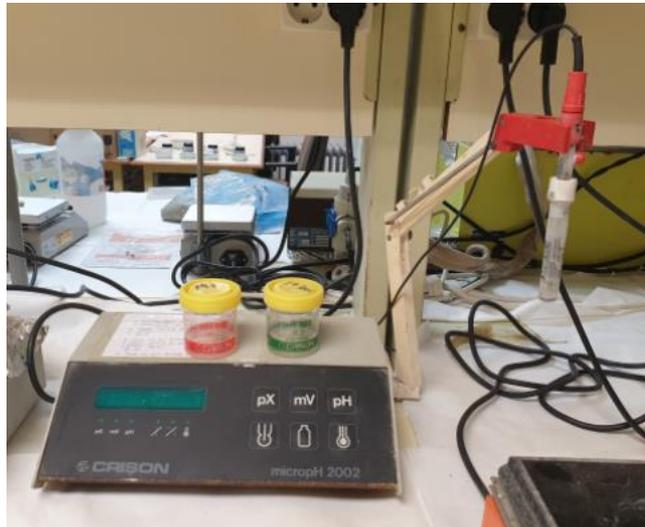


Figura 15 pH-metro

- **Determinación de la densidad**

Para la determinación de la densidad se ha utilizado:

-Un matraz aforado de 5ml en el caso de la piel de plata

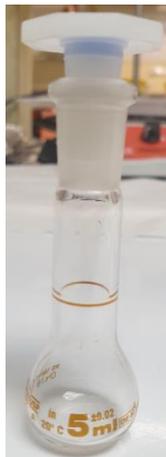


Figura 16 Matraz aforado 5 ml

-Una pipeta de 3ml para los posos de café



Figura 17 Pipeta de 3ml

-Una balanza de alta precisión de la marca sartorius.



Figura 18 Balanza de alta precisión

- **Pérdida de masa a 105°C**

En la pérdida de masa el material utilizado fue:

-Cápsulas de porcelana



Figura 19 Cápsulas de porcelana

-Estufa DIGITHEAT-TFT de la marca P SELECTA



Figura 20 Estufa

- **Determinación de los grupos funcionales por infrarrojo**

Para la determinación de los grupos funcionales se utiliza un espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE, una estufa DIGITHEAT-TFT de la marca P SELECTA para mantener seco el KBr necesario y una prensa de vacío para dar forma a las pastillas. [15]



Figura 21 Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE

- **Análisis aproximado mediante TG y componentes volátiles emitidos en pirólisis mediante TG-MS**

Para el análisis aproximado, el equipo utilizado fue un analizador térmico Setaram modelo SETSYS-1700, velocidad de calentamiento de 10 ° C / min en atmósfera de nitrógeno y de aire, con una velocidad de flujo de 50 cm³

/min., rango de temperaturas de 30-900°C y una muestra de masa de aproximadamente 10 mg.

En la determinación de los compuestos volátiles se utilizó el mismo equipo, pero sólo en atmósfera de nitrógeno y acoplado a un espectrómetro de masas Balzers ThermoStar / Omnistro.



Figura 22 Analizador térmico Setaram y espectrómetro de masas Balzers ThermoStar

- **Análisis elemental**

El equipo utilizado fue un analizador Analizador THERMO FLASHSMART CHNS, O, TOC.

[15, 16]

- Determinación de C, H, N, S y/o O.
- Tamaño de muestra: de 2 a 20 mg.
- Precisión: < 0.3 % absoluto.
- Reproducibilidad: < 0.2% absoluto.
- Tiempo de análisis: 12 min.



Figura 23 Analizador Elemental THERMO FLASHSMART

3.3. PROCEDIMIENTO

3.3.1. PÍROLISIS

Para realizar la pirólisis se siguen los siguientes pasos:

1. Se pesan de forma individual el reactor con la lana de vidrio que sirve de soporte para la materia prima, los dos codos, el Erlenmeyer y su tapa y los dos borboteadores, que antes se ha untado con vaselina o con grasa en los extremos para que al unirlos no haya fugas.
2. Después se introducen en el reactor 3 g de materia prima en el caso de la piel de plata sin moler y 6g en el caso de la piel de plata molida o posos de café. A continuación, se realiza el montaje del equipo de pirólisis con la ayuda de las pinzas metálicas.
3. Se abre el gas, N_2 en nuestro caso, con un caudal de 300 ml/min y se comprueba con la ayuda de solución jabonosa si hay fugas. A continuación, se recubre con una manta calefactora a 90 °C el codo inferior para evitar que el líquido que sale de la pirólisis se condense antes de llegar al Erlenmeyer.
4. Después se enciende el horno y se programa con unas condiciones determinadas en las que la rampa de subida será 15°C por minuto. Las temperaturas a las que se va a realizar la pirólisis son de 300, 400, 500 y 600 °C. Los experimentos se realizan por triplicado para cada temperatura.
5. Una vez acabada la pirólisis y con los elementos fríos se vuelve a pesar cada elemento. Se almacenan el líquido (en el frigorífico) y el sólido obtenido en la pirólisis. Finalmente se limpian todos los elementos con solución jabonosa y finalmente con acetona para poder realizar un nuevo experimento.

3.3.2. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS Y PRODUCTOS

- **Distribución del tamaño de partícula de las materias primas**

Para realizar la distribución de tamaño de partícula se siguen los siguientes pasos:

1. Se lavan e introducen los diferentes tamices en la estufa a 105°C hasta asegurar que están totalmente secos.

2. Se pesa cada tamiz en seco y frío y se unen quedando el de mayor tamaño de luz de malla arriba y el menor abajo
3. Se pesa una cantidad de materia prima y se introduce en el primer tamiz.
4. Se tamiza durante 20 minutos en la tamizadora, una vez transcurrido el tiempo se pesa cada tamiz para saber cuánta materia se ha quedado en cada uno de ellos. Se siguen tamizando otros 20 minutos (40 en total) y se toma ese dato.

- **Determinación del pH**

Antes de medir el pH se tiene que calibrar el equipo siguiendo las indicaciones del fabricante, una vez calibrado se procede a medir el pH siguiendo también sus instrucciones.

- **Determinación de la densidad**

Se pesa un matraz aforado de 5ml vacío y seco, después se rellena con el producto líquido y se vuelve a pesar. Con la diferencia de pesada y el volumen se calcula la densidad. Para el líquido de pirólisis de piel de plata, se mezclaron los líquidos de los experimentos llevados a cabo a la misma temperatura tanto partiendo de piel de plata sin moler como molida.

En el caso del líquido obtenido por pirólisis de posos de café, puesto que no se llegó a 5ml totales de líquido, se midió la densidad usando una pipeta de 3ml y pesando el contenido evacuado.

El proceso se repitió 3 veces para cada temperatura.

- **Pérdida de masa a 105°C**

se calcula introduciendo 0,5 g de líquido en una cápsula de porcelana en la estufa a 105° durante 24h, por diferencia en la pesada.

- **Determinación de los grupos funcionales por infrarrojo**

La técnica está basada en la absorción de radiación infrarroja (IR) por la muestra. Los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración, que corresponden a los niveles de energía vibracionales. Una sustancia absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente coincida con la necesaria para que se dé una transición vibracional en la misma. Nos da información de los enlaces químicos y por tanto, de los grupos funcionales presentes en el material.

En la técnica FT-IR se hace pasar el haz IR a través de un interferómetro de Michelson obteniéndose como señal un interferograma. A través de la herramienta matemática conocida como transformada de Fourier es posible convertir este interferograma en un espectro de absorción en función de la frecuencia o número de onda.

Las características del equipo (Espectrómetro IR-FT Jasco 4200LE) son las siguientes:

- Intervalo en números de onda: 4000-400 cm^{-1} .
- Resolución: 4 cm^{-1} .
- Número de barridos: 264.

Previo a su utilización es necesario purgar el equipo con N_2 para minimizar la banda de CO_2 (a unos 2350 cm^{-1}).

Primero se realizan pastillas de KBr (material que no absorbe la radiación infrarroja) mezcladas con los productos sólidos y líquidos de la pirólisis:

Las pastillas mezcladas con el producto sólido que se han preparado tienen un 1% en masa de muestra (198mg de KBr y 2mg de muestra) y las pastillas mezcladas con líquido tienen un 2% en masa de líquido (196mg de KBr y 4mg de muestra). Estas mezclas se trituran en un mortero de ágata para mezclarlo completamente y se pesan 60mg que se utilizarán para dar forma a la pastilla con la ayuda de una prensa de vacío.

- **Análisis aproximado mediante TG y componentes volátiles emitidos en pirólisis mediante TG-MS**

Para el análisis aproximado, se realizaron termogramas (TG) en atmosfera de aire y de nitrógeno entre 25 y 900°C a 10°C/min de rampa de calentamiento.

La humedad y el contenido en cenizas se consideran como la pérdida de masa observada entre 25 y 110°C y la masa residual a 900°C respectivamente en las curvas del TG obtenido en atmosfera de aire.

El material volátil se considera la pérdida de masa entre 110 y 900°C en la curva del TG en atmosfera de nitrógeno.

El carbono fijo se determinó como la diferencia en porcentaje entre el material volátil en aire y el material volátil en nitrógeno.

Los contenidos de cenizas, material volátil y carbono fijo se indican en base seca.

- **Análisis elemental**

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio abanico de muestras de naturaleza orgánica, tanto sólidas como líquidas. Esta técnica se basa en la oxidación de la muestra mediante combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000°C. Los productos de combustión (CO₂, H₂O, N₂, etc.), se transportan a través de un tubo de reducción y después se separan en columnas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, se hacen pasar los gases por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla [17].

Se llevó a cabo el análisis elemental tanto de la piel de plata como de los posos de café originales, y de los sólidos y líquidos pirolizados de los dos tipos de materias primas a todas las temperaturas a las que se ha realizado la pirólisis (300, 400, 500 y 600°C) en el caso de los sólidos, y a 300 y 600°C en el caso de los líquidos.

La técnica usada para la determinación del O es muy similar a la de CHNS. La muestra se pesa en cápsulas de plata, y en vez de ser combustionada, se piroliza. Los gases generados pasan a una columna cromatográfica donde son separados y pasan al detector de conductividad térmica (TCD) donde será medido el oxígeno. [18]

4. RESULTADOS

4.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

4.1.1. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

La gráfica siguiente muestra la distribución acumulada de cernidos de las materias primas utilizadas en la pirólisis:

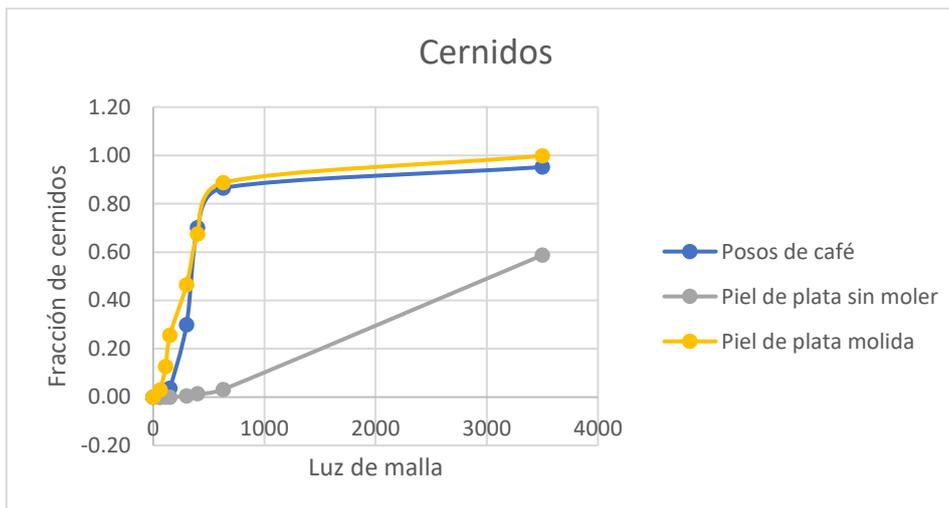


Figura 24 Distribución acumulada de cernidos para las tres materias primas

La distribución de tamaños de partícula en la piel de plata molida y posos de café es bastante similar, con un 88% menor de 500µm en la piel de plata molida y un 86% en los posos de café. Mientras que el 96% de la piel de plata sin moler es mayor a 500µm.

En los posos de café, hay un 5% de materia que no pasa por el tamiz de 3500µm, eso es debido a que en los posos puede haber alguna pepita de café, que se han eliminado al realizar la pirólisis. A pesar de las grandes diferencias en el tamaño de partícula en la piel de plata sin moler y molida, la textura de la piel de plata sin moler es más esponjosa y menos densa. Por esto se usaron 3g que ocupaban

todo el reactor, en el caso de la piel de plata sin moler, mientras que en la piel de plata molida y posos de café se usaron 6g de sólido inicial a pirolizar.

4.1.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de estos residuos estudiada en un proyecto anterior [13] se muestra en las tablas siguientes:

Tabla 1 Componentes lignocelulósicos en piel de plata y posos de café

	Piel de plata	Posos de café
Celulosa %	33.7	14.9
Hemicelulosa %	4.7	41.1
Lignina %	33.1	33.3

Tabla 2 Fracciones de extractivos cenizas y humedad en piel de plata y posos de café

	Piel de plata	Posos de café
Extractivos %	15.8	22.8
Cenizas %	6.3	2.2
Humedad %	9.4	10.5

Hay que tener en cuenta que los extractivos en el material lignocelulósico son sustancias fácilmente separables a través de un disolvente y provienen de los fluidos biológicos de las plantas, como la savia. Engloba carbohidratos de bajo peso molecular, ácidos alifáticos y aromáticos, alcoholes, ceras, alcaloides, etc. Entre ellos está por tanto la cafeína, que es un alcaloide.

4.1.3. ANÁLISIS APROXIMADO MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA

Se obtuvieron los termogramas en atmósfera de aire y nitrógeno para las muestras originales de piel de plata y posos de café (Anexo). A partir de las pérdidas de masa y siguiendo el procedimiento indicado en el apartado 1.1.2, se han calculado los resultados (en base seca) del análisis aproximado que se indican en la tabla siguiente:

Tabla 3 Resultados en base seca del análisis aproximado

	Piel de plata	Posos de café
Humedad	9.4	10.5
Volátiles	74.4	76.7
Cenizas	6.7	2.4
C fijo	18.9	20.9

A partir de las gráficas obtenidas para piel de plata y posos de café correspondientes a las masas de compuestos volátiles que se desprenden al aumentar la temperatura, se obtiene la tabla 18. En ella se muestran las masas, la asignación posible de las mismas y los máximos obtenidos en estas gráficas para piel de plata y posos de café.

Tabla 4 Temperatura de los máximos de los datos TG-MS obtenidos para piel de plata y posos de café

Masa	Asignación posible	Piel de plata °C	Posos de café °C
1	H	390	350
2	H ₂	366	314 y 418
12	C	336 y 480	322 y 470
15	CH ₃	357 y 540	331 y 531
16	O	366	331
18	H ₂ O	122 y 349	131 y 322
26	Acetileno C ₂ H ₂	288, 375 y 505	331, 418 y 488
27		410	360
28	Etileno C ₂ H ₄	400	366
30	Formaldehído CH ₂ O	270 y 462	322, 400, 436 y 497
31		279 y 366	340
42	Propileno	357 y 489	322 y 418
44	CO ₂	288, 350, 453 y 723	323 y 453
45		340 y 480	322 y 453
46	Ácido fórmico/etanol	350 y 470	322 y 462
57		366 y 488	331, 436, 549 y 784
58	Acetona	357	314 y 400
60	Ácido acético/propanol	350	322
68	Furano	383	340
77		400	410

78	Benceno	410	418
80		375	340
82	Pirano	366	340
84	Ciclopentanona	366 y 410	331 y 418
85		400	314, 444, 540 y 784
92	Tolueno	392	410
93	Anilina	392	410
94	Fenol	392	357
96	Furfural	357	314

Se observa que las masas de los compuestos volátiles desprendidos son las mismas, aunque la temperatura del máximo no coincide en algunos casos, pero en posos de café muestran una mayor intensidad prácticamente en todas las masas analizadas.

Es de destacar la posible emisión de hidrógeno, acetileno, formaldehído, CO₂, ácido fórmico, acetona, furano, benceno, fenol, furfural, tolueno, ciclopentenonas y ciclopentanona, todos ellos a temperaturas entre 250 y 600°C, la mayoría de ellos con máximos en el rango de los 300-400°C.

4.2. EXPERIMENTOS DE PIRÓLISIS

A continuación, se detallan los porcentajes de producto obtenidos para cada uno de los experimentos de pirólisis a diferentes temperaturas. Se han realizado tres experimentos a cada una de las temperaturas (300°C, 400°C, 500°C y 600°C), utilizando como materias primas piel de plata (sin moler y molida) y posos de café.

Los resultados de las cantidades obtenidas se detallan en las tablas del anexo.

Se considera una fracción sólida (sólido que queda dentro del reactor tras la pirólisis), una fracción líquida (sustancia que queda dentro del Erlenmeyer y primer absorbedor, así como los restos del codo inferior y de la tapa del erlenmeyer) y una fracción gas (diferencia entre materia dentro del reactor antes de realizar la pirólisis y la fracción sólida y líquida después de la pirólisis).

En las siguientes imágenes puede verse la evolución de cada materia al ser pirolizado a las distintas temperaturas.



Figura 25 Piel de plata sin moler original y pirolizado, a 300, a 400, a 500 y a 600°C

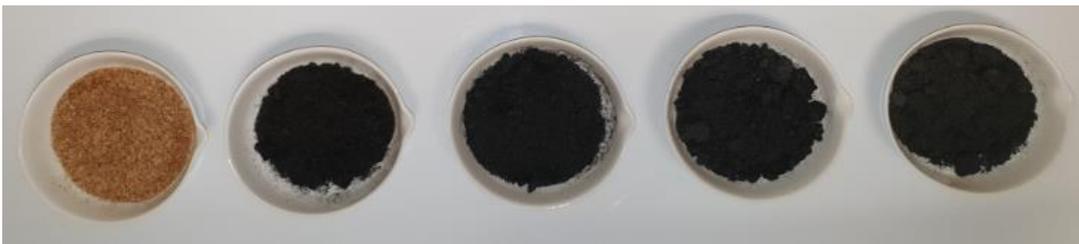


Figura 26 Piel de plata molida original y pirolizado, a 300, a 400, a 500 y a 600°C



Figura 27 Posos de café originales y pirolizados, a 300, a 400, a 500 y a 600°C

4.2.1. PIEL DE PLATA

Para la identificación de los experimentos se utilizarán números correlativos: P1, P2, etc., de acuerdo con su fecha de realización.

- Piel de plata 300°C

En la siguiente gráfica se indican mediante un diagrama de barras con distintos colores las fracciones sólida, líquida y gas obtenidas y el porcentaje que representan, para la piel de plata sin moler y molida:

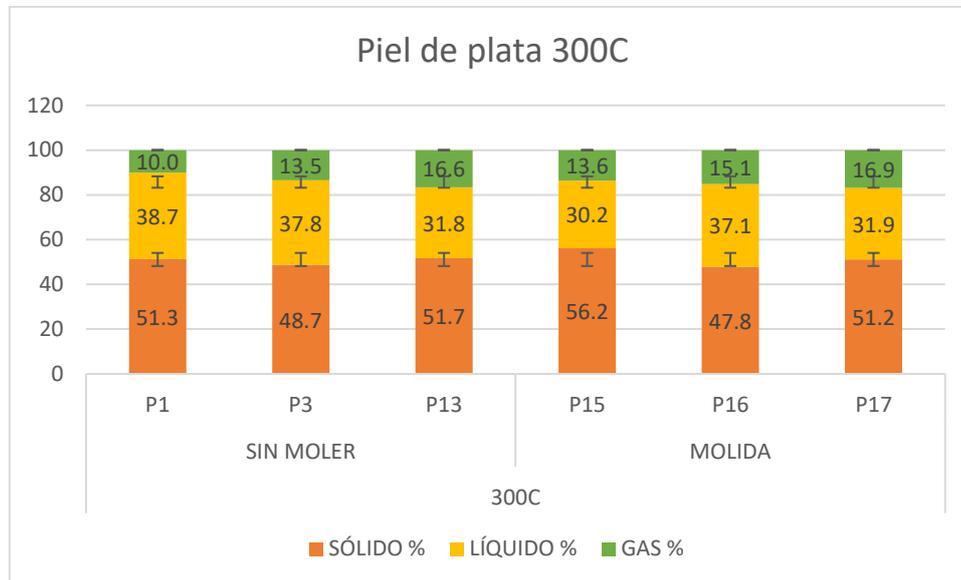


Figura 28 Fracciones de pirólisis de piel de plata 300°C

La tabla siguiente muestra los valores medios como porcentaje en peso para cada fracción, indicándose entre paréntesis la desviación estándar de los datos experimentales:

Tabla 5 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) en fracciones de pirólisis de piel de plata 300°C

	T 300°C		
	SOLIDO %	LÍQUIDO %	GAS %
SIN MOLER	50.6 (1.6)	36.1 (3.8)	13.4 (3.3)
MOLIDA	51.7 (4.2)	33.1 (3.6)	15.2 (1.7)

Comparando la piel de plata molida y sin moler se puede observar que los resultados son muy similares, el porcentaje de sólido y gas es mayor en la piel de plata molida y el porcentaje en líquido es mayor para piel de plata sin moler, pero las variaciones entran dentro del error experimental observado.

- Piel de plata 400°C

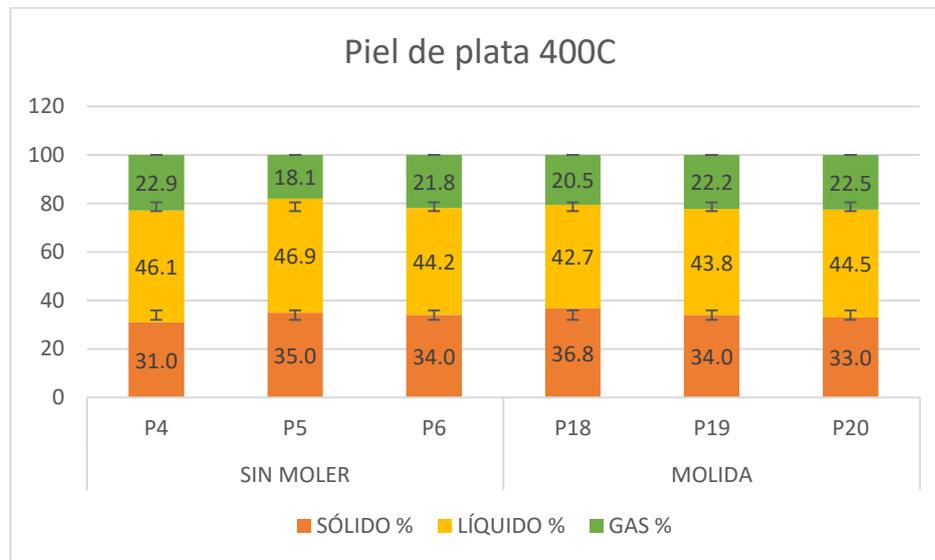


Figura 29 Fracciones de pirólisis de piel de plata 400°C

La tabla siguiente muestra los valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) obtenidos:

Tabla 6 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 400°C

	T 400°C		
	SÓLIDO %	LÍQUIDO %	GAS %
SIN MOLER	33.3 (2.1)	45.7 (1.4)	20.9 (2.6)
MOLIDA	34.6 (2)	43.7 (0.9)	21.7 (1.1)

- Piel de plata 500°C

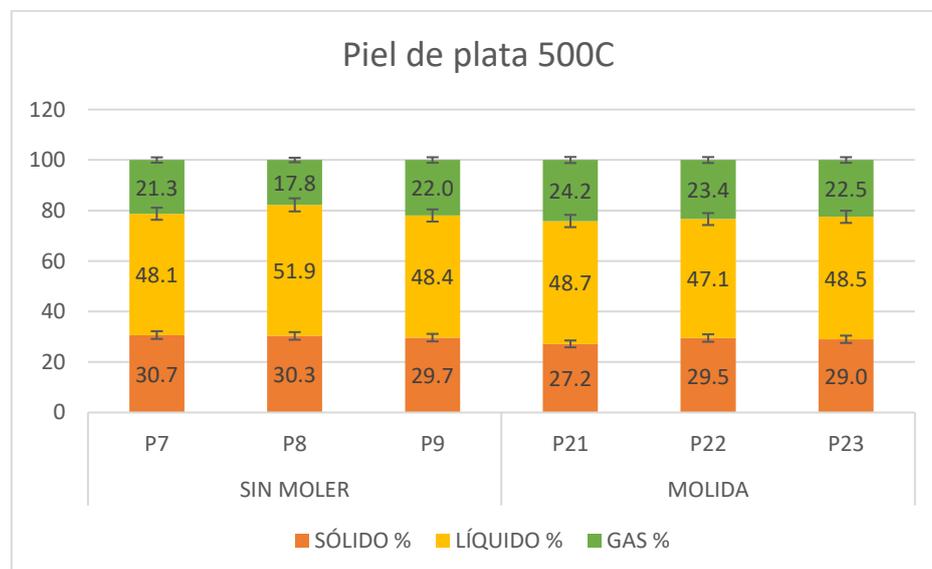


Figura 30 Fracciones de pirólisis de piel de plata 500°C

En este caso, pasa lo mismo que en los dos casos anteriores, los resultados son muy similares para las dos materias, se indican a continuación los valores medios y desviación estándar obtenidos:

Tabla 7 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 500°C

	T 500°C		
	SÓLIDO %	LÍQUIDO %	GAS %
SIN MOLER	30.2 (0.5)	49.4 (2.1)	20.3 (2.3)
MOLIDA	28.6 (1.2)	48.1 (0.9)	23.3 (0.8)

- Piel de plata 600°C

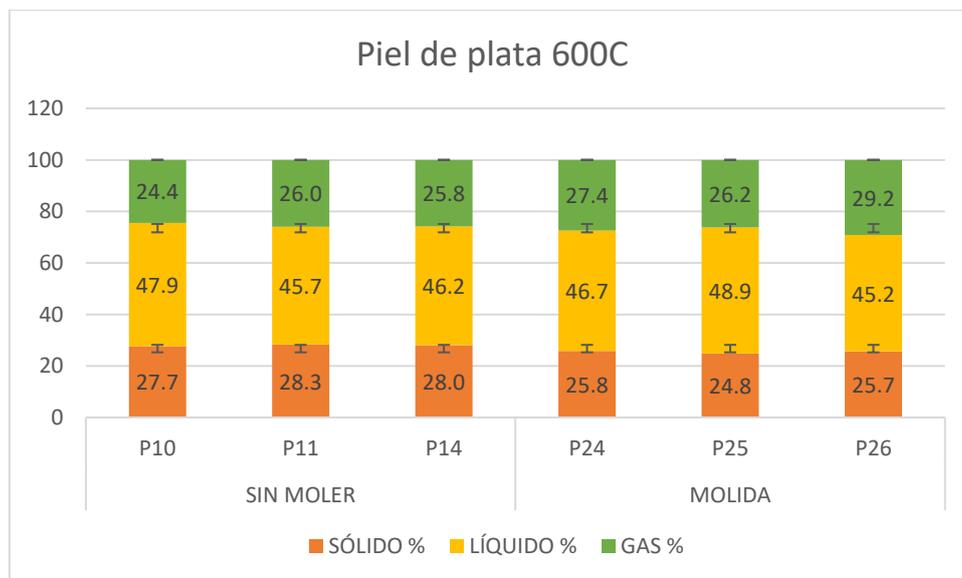


Figura 31 Fracciones de pirólisis de piel de plata 600°C

Se puede observar aquí que los resultados son prácticamente iguales en los dos casos, la única diferencia es que en la piel de plata sin moler el porcentaje de sólido parece un poco superior. Los valores medios y desviación estándar son los siguientes:

Tabla 8 Valores medios y desviación estándar (entre paréntesis) de fracciones de pirólisis de piel de plata 600°C

	T 600°C		
	SÓLIDO %	LÍQUIDO %	GAS %
SIN MOLER	28.2 (0.4)	47.7 (2.3)	24.2 (2.6)
MOLIDA	25.4 (0.5)	46.9 (1.9)	27.6 (1.5)

Las gráficas siguientes permiten comparar los promedios de sólido líquido y gas obtenidos a cada temperatura en la piel de plata sin moler y molida:

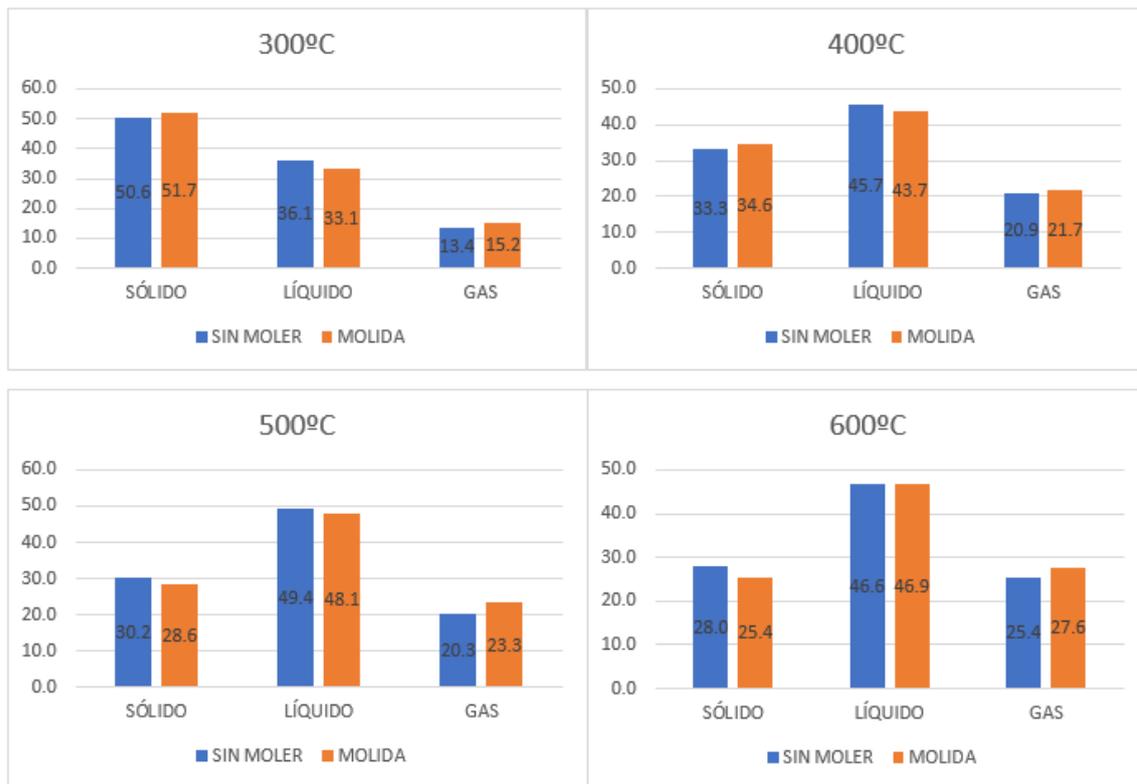


Figura 32 Comparación de promedios sólido líquido y gas en la pirólisis de piel de plata sin moler y molida a todas las temperaturas

Puede observarse que en el caso del residuo sólido obtenido tras la pirólisis, los resultados medios a 300 y 400°C son un poco mayores para la muestra molida y ocurre al contrario a 500 y 600°C. Pero las diferencias entran dentro del error experimental que se ha encontrado en las repeticiones de experimentos, como también ocurre con las fracciones líquido y gas, con lo cual no se puede decir que hay influencia del tamaño de partícula en la proporción de sólido, líquido o gas que se obtiene tras la pirólisis.

Así pues, a pesar de la disminución del tamaño de partícula de la piel de plata, los rendimientos de las fracciones sólida líquida y gas de pirólisis son similares a la piel de plata sin moler. Esto podría deberse a que el producto sin moler es mucho más esponjoso con una densidad a granel mucho más baja, que permite un buen transporte y eliminación de las fracciones volátiles y transmisión de calor, al igual que ocurre con menores tamaños de partícula. En este caso, el menor tamaño de partícula no favorece apreciablemente la obtención de los productos líquidos y gaseosos de pirólisis como suele ocurrir generalmente, ya que las diferencias encontradas entran dentro del error experimental.

4.2.2. POSOS DE CAFÉ

A continuación, se muestran los resultados correspondientes al segundo residuo estudiado, los posos de café a las diferentes temperaturas de pirólisis

- Posos de café 300°C

Tabla 9 Resultados fracciones de pirólisis de posos de café 300°C

T: 300 °C	Sólido %	Líquido %	Gas %
P27	54.3	36.4	9.3
P28	43.7	42.6	13.8
P29	48.0	40.2	11.8
Media	48.7 (5.4)	39.7 (3.1)	11.6 (2.2)

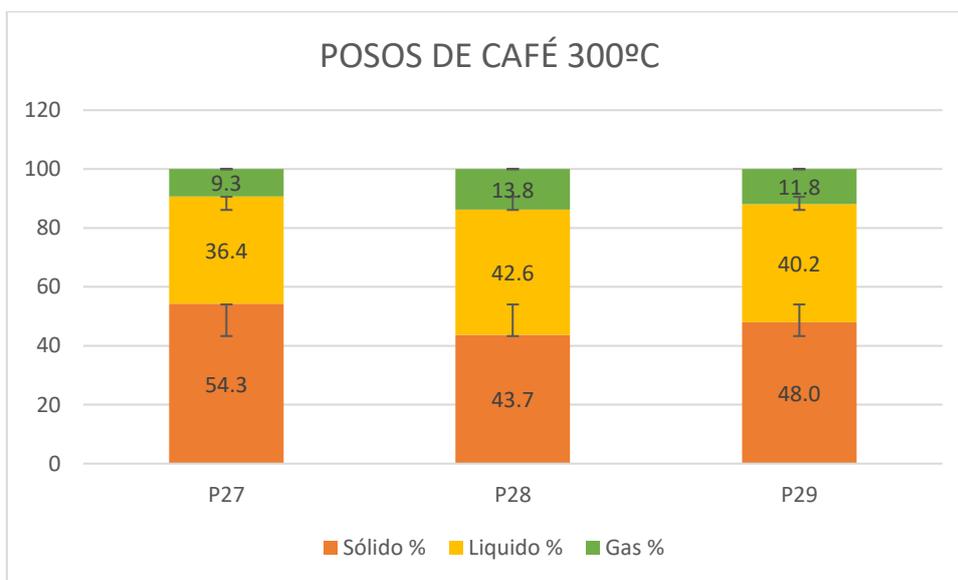


Figura 33 Fracciones de pirólisis posos de café 300°C

- Posos de café 400°C

Tabla 10 Resultados fracciones de pirólisis posos de café 400°C

T: 400 °C	Sólido %	Líquido %	Gas %
P30	27.5	54.7	17.8
P31	31.2	53.9	14.9
P32	28.8	51.5	19.7
Media	29.2 (1.9)	53.4 (1.7)	17.5 (2.4)

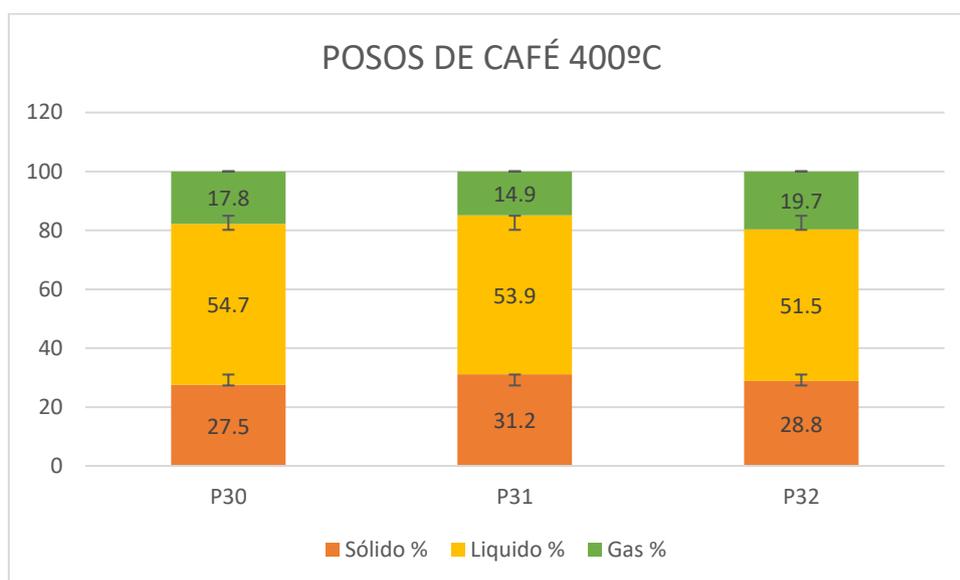


Figura 34 Fracciones de pirólisis posos de café 400°C

- Posos de café 500°C

Tabla 11 Resultados fracciones de pirólisis posos de café 500°C

T: 500 °C	Sólido %	Líquido %	Gas %
P33	23.3	69.7	7.0
P34	25.0	57.2	17.8
P35	23.5	55.8	20.7
Media	23.9 (0.9)	60.9 (7.6)	15.2 (7.2)
Sin P33	24.3 (1.1)	56.5 (1.0)	19.2 (2.0)

Debido a las altas desviaciones estándar encontradas en este caso, se elimina el experimento P33 en el cálculo de la media y desviación. Se muestran los nuevos valores de la media y desviación sin este experimento.

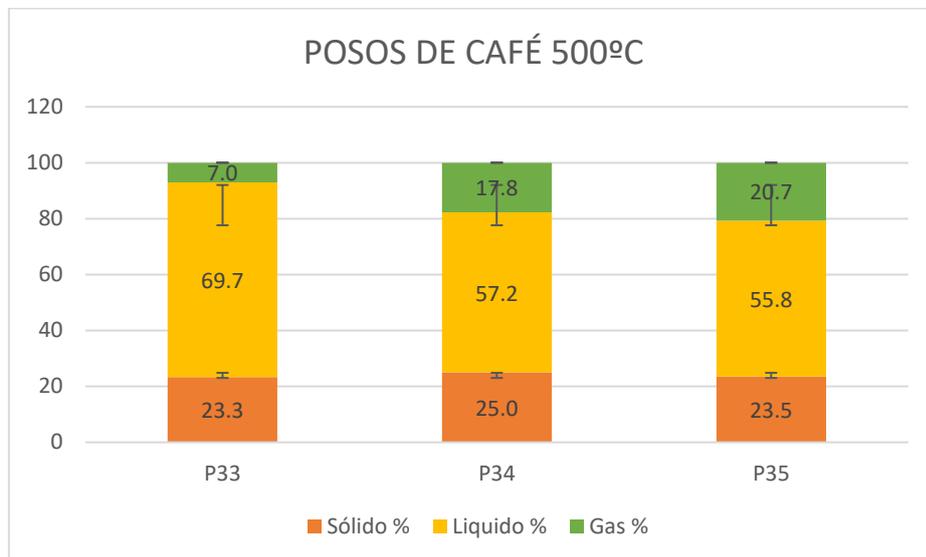


Figura 35 Fracciones de pirólisis posos de café 500°C

- Posos de café 600°C

Tabla 12 Resultados pirólisis posos de café 600°C

T: 600 °C	Sólido %	Líquido %	Gas %
P36	22.0	63.8	14.2
P37	22.3	64.4	13.3
P38	22.2	57.8	20.0
Media	22.2 (0.2)	62.0 (3.6)	15.9 (3.7)

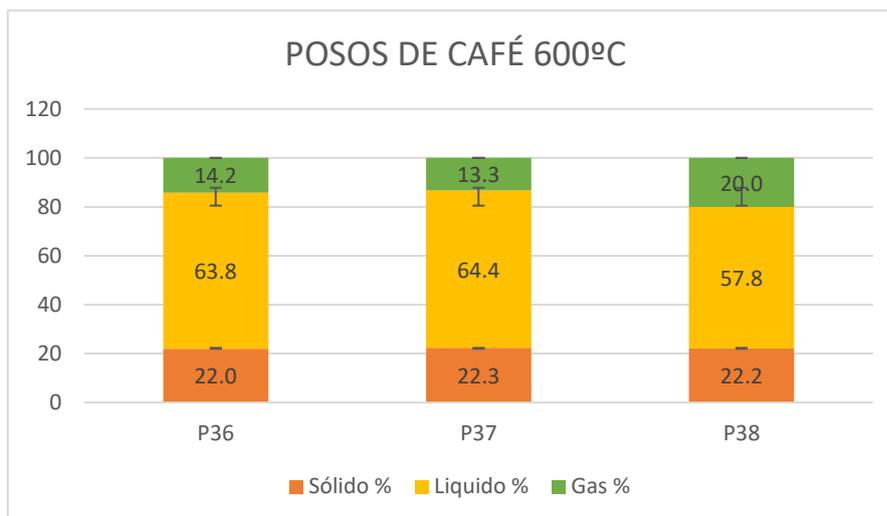


Figura 36 Fracciones de pirólisis posos de café 600°C

Se indican en las gráficas siguientes la evolución de los valores medios de sólido, líquido y gas con la temperatura de pirólisis para los posos de café.

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, el porcentaje de sólido disminuye, el porcentaje de líquido aumenta y el porcentaje de gas aumenta y se estabiliza:

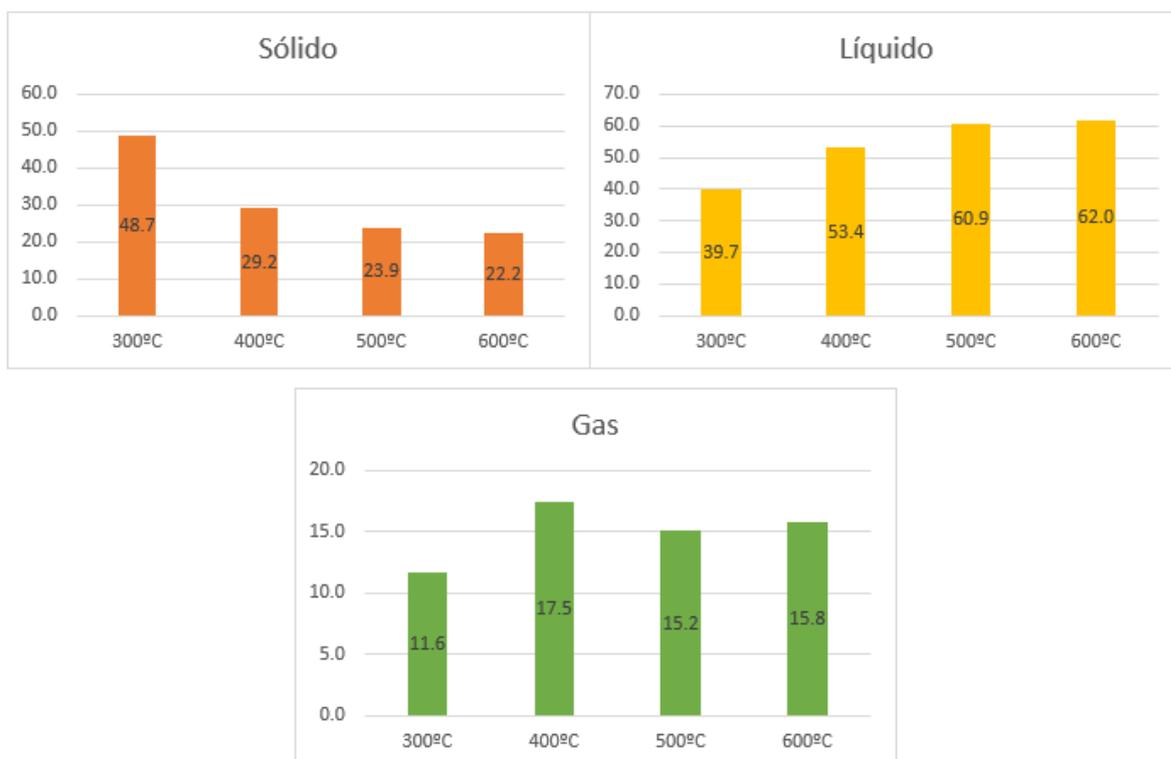


Figura 37 Evolución de sólido, líquido y gas con la Tª de pirólisis en posos de café

4.2.3. COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES SÓLIDAS

A continuación, se lleva a cabo la comparación de los valores medios de las fracciones sólidas obtenidas tras la pirólisis a las distintas temperaturas para todos los residuos estudiados. Puesto que no se han encontrado diferencias significativas entre la piel de plata molida y sin moler, se ha calculado el promedio obtenido con todos los experimentos a cada temperatura (y la nueva desviación estándar) para su comparación con los datos de pirólisis de posos de café.

Tabla 13 Comparación porcentaje en sólido en piel de plata y posos de café

SÓLIDO	300°C	400°C	500°C	600°C
Piel de plata	51.1 (2.9)	34.0 (2.0)	29.4 (1.2)	26.7 (1.5)
Posos de café	48.7 (5.4)	29.2 (1.9)	24.3 (1.1)	22.2 (0.2)

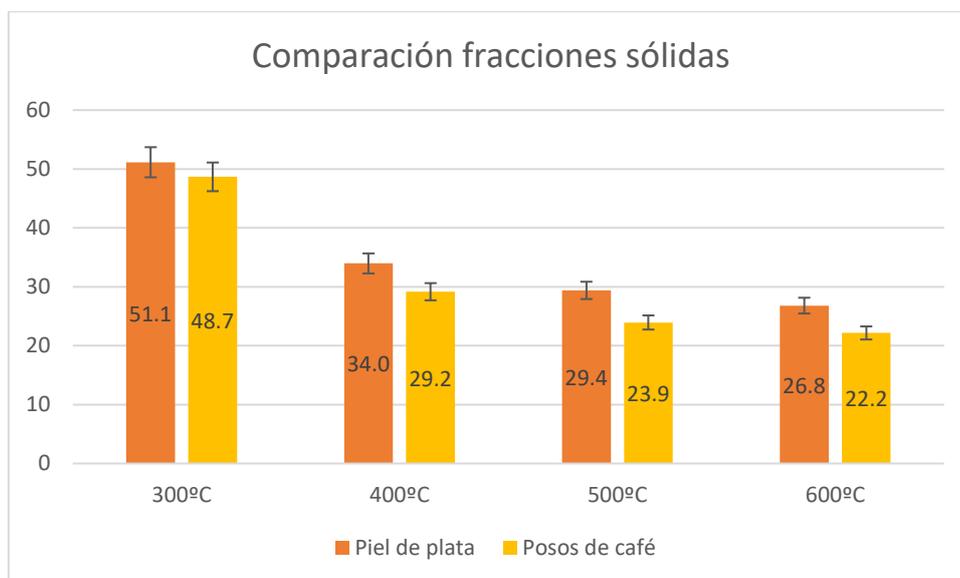


Figura 38 Comparación porcentaje en sólido

Como se puede observar y es esperable, en todos los residuos a medida que aumenta la temperatura disminuye el porcentaje de sólido que se obtiene tras la pirólisis.

Con respecto al sólido obtenido tras la pirólisis de los posos de café, en todas las temperaturas el valor encontrado es menor, lo que indica que el residuo de café

tendrá mayor cantidad de compuestos volátiles (que se pasarán a las fracciones líquida y gaseosa).

Un mayor contenido en cenizas en la piel de plata podría justificar el mayor contenido en biochar (fracción sólida que se obtiene tras la pirólisis) en piel de plata respecto a los posos de café.

4.2.4. COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES LÍQUIDAS

Tabla 14 Comparación porcentaje en líquido en piel de plata y posos de café

LÍQUIDO	300°C	400°C	500°C	600°C
Piel de plata	34.6 (3.7)	44.7 (1.6)	48.8 (1.6)	47.3 (1.4)
Posos de café	39.7 (3.1)	53.4 (1.7)	56.5 (1.0)	62.0 (3.6)

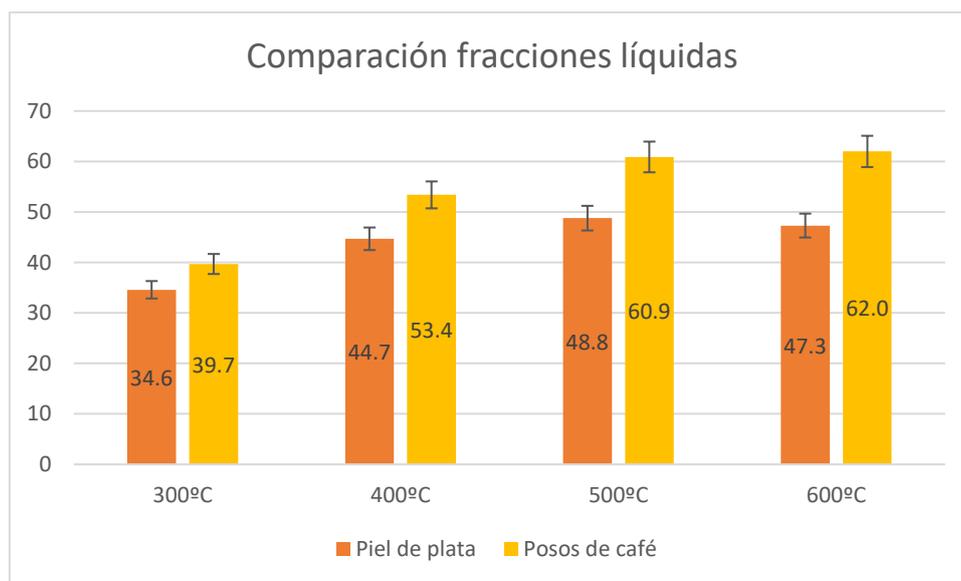


Figura 39 Comparación porcentaje en líquido

En este caso se observa que hasta 500°C a medida que aumenta la temperatura aumenta el porcentaje en líquido, estabilizándose su contenido entre 500 y 600°C. En todos los casos la fracción líquida obtenida en la pirólisis de los posos de café es mayor que en la piel de plata. De acuerdo con los datos de composición de ambos residuos, este resultado podría justificarse por el más alto contenido en extractivos que presentan los posos de café, donde estaría la cafeína residual, así como la mayor proporción del total de hemicelulosa. Estos

en su fragmentación y degradación originan compuestos de la fase líquida como el ácido acético y fórmico, responsables del valor de pH tan bajo del líquido de pirólisis. La hemicelulosa al no ser cristalina y tener más bajo peso molecular que la celulosa, se degradará más fácilmente, y también por eso el contenido en líquido será mayor. Esta diferencia llega a ser de un 15% a 600°C.

4.2.5. COMPARACIÓN DE LAS FRACCIONES GASEOSAS

Tabla 15 Comparación porcentaje gas en piel de plata y posos de café

GAS	300°C	400°C	500°C	600°C
Piel de plata	14.3 (2.5)	21.3 (1.8)	21.8 (2.2)	26.5 (1.6)
Posos de café	11.6 (2.2)	17.5 (2.4)	19.2 (2)	15.8 (3.7)

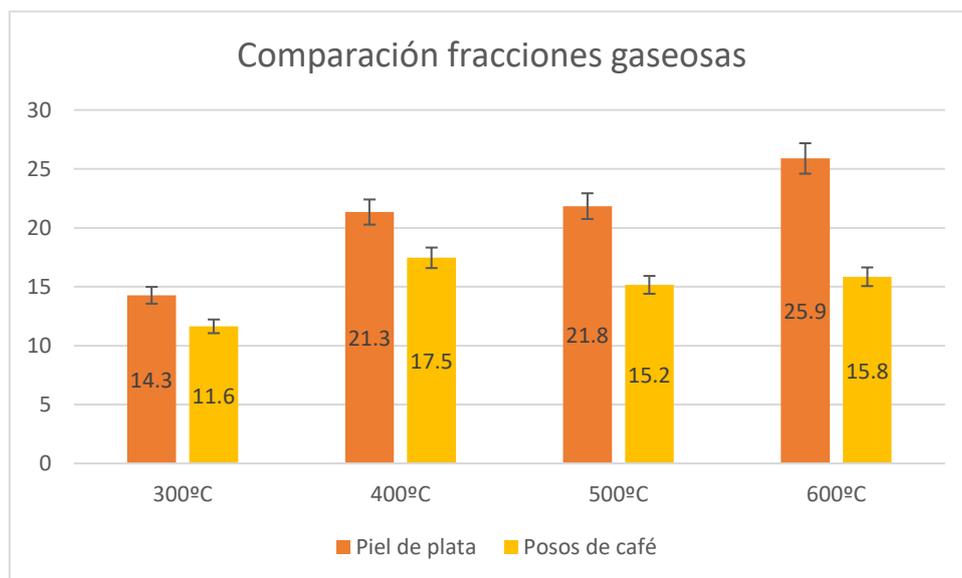
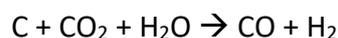
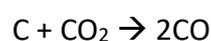
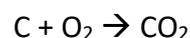
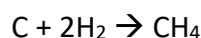


Figura 40 Comparación porcentaje gas

Por último, se puede observar que el porcentaje de gas aumenta a medida que aumenta la temperatura en el caso de la piel de plata. Este aumento se atribuye a la fragmentación de las moléculas y las reacciones del carbono del biochar con los gases para disminuir el sólido y formar más gases. [10]



La pirólisis de los posos de café produce menor producción de gases, y además éstos experimentan un máximo a los 400°C. La disminución del sólido entre 500°C y 600°C es más pequeña y produce un incremento en la fracción líquida más que en la gaseosa.

Por tanto, se encuentra que en el caso de la pirólisis de los posos de café, la Tª de 500-600°C produce las mayores cantidades de líquido (61-62%) y menor del sólido (22-24%) y gas (15%). Mientras que en la piel de plata el máximo de líquido se obtiene a 500°C. A 600°C la proporción de gases aumenta a costa de la disminución tanto de sólido como de líquido.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS

4.3.1. DETERMINACIÓN DEL PH

Se mide en las fracciones líquidas obtenidas tras la pirólisis. Como se puede observar en la tabla 15 y en la gráfica 14 a medida que aumenta la temperatura de pirólisis el pH aumenta muy ligeramente en ambos casos. El pH es algo mayor en el líquido de pirólisis de la piel de plata que en el de los posos de café. Ambos tienen un pH ácido que oscila entre 3.9 y 4.27 en la piel de plata y 3.5 y 4 en los posos de café, lo cual coincide con los valores ácidos que corresponden a la fracción líquida de pirólisis lenta denominada vinagre de madera o ácido piroleñoso en materiales lignocelulósicos [10].

Tabla 16 Resultados de pH del líquido de pirólisis

PIEL DE PLATA	Tª (°C)	pH	Posos de café	Tª (°C)	pH
	300	3.9		300	3.5
400	3.9	400	3.8		
500	4.2	500	4.0		
600	4.3	600	3.7		

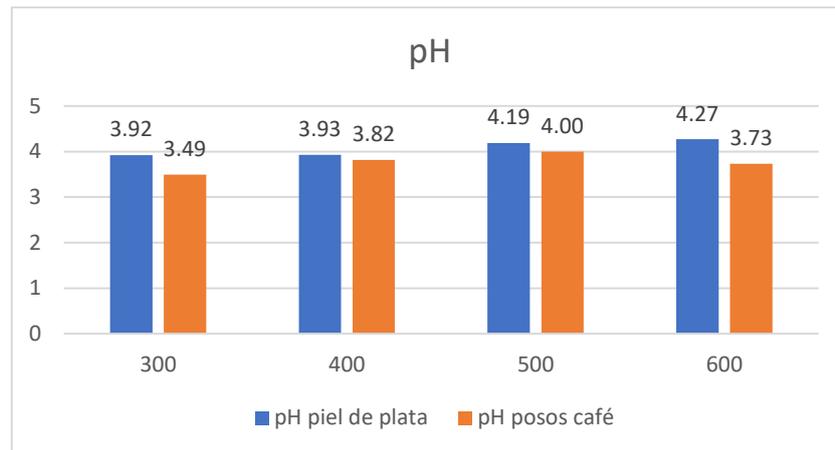


Figura 41 Resultado de pH de piel de plata y posos de café

Este pH ácido se deberá por tanto al contenido en ácidos orgánicos presentes en el líquido de pirólisis. El menor pH en el caso de los posos de café estará relacionado con un mayor contenido en estos ácidos.

4.3.2. PÉRDIDA DE MASA A 105°C

Este contenido se expresa como un porcentaje en masa, se calcula introduciendo 0,5 g de líquido en una cápsula de porcelana en la estufa a 105° durante 24h, por diferencia en la pesada.

La tabla siguiente muestra los resultados obtenidos:

Tabla 17 Resultados de pérdida de masa a 105°C

Tª (°C)		% líquido		% líquido
300	PIEL DE PLATA	97.3	POSOS DE CAFÉ	97.1
400		95.9		95.7
500		96.2		95.7
600		96.4		97.4

Puede observarse que entre un 95 y un 98% del líquido de pirólisis se evapora a todas las temperaturas de pirólisis. Se elimina así el agua de la muestra, pero también otros compuestos orgánicos volátiles que pueden obtenerse en el líquido de pirólisis, como el metanol (punto de ebullición de 64.7°C), etanol (78.4°C), isopropanol (82.5°C), propanol (97°C) y ácido fórmico (100.8°C). Incluso el ácido acético (118°C) podría eliminarse por tratarse de una muy

pequeña cantidad de muestra y estar 24 horas en estufa a 105°C. Sólo puede decirse que el residuo no volátil a 105°C está entre un 5 y un 2%.

4.3.3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

Los resultados medios de densidad obtenidos se indican en la siguiente tabla:

Tabla 18 Resultados cálculos de densidad en g/ml

PIEL DE PLATA	Tª (°C)	Densidad(g/ml)	Posos de café	Densidad (g/ml)
	300	1.0015		1.0037
400	1.0027	1.0118		
500	1.0177	1.0360		
600	1.0185	1.0581		

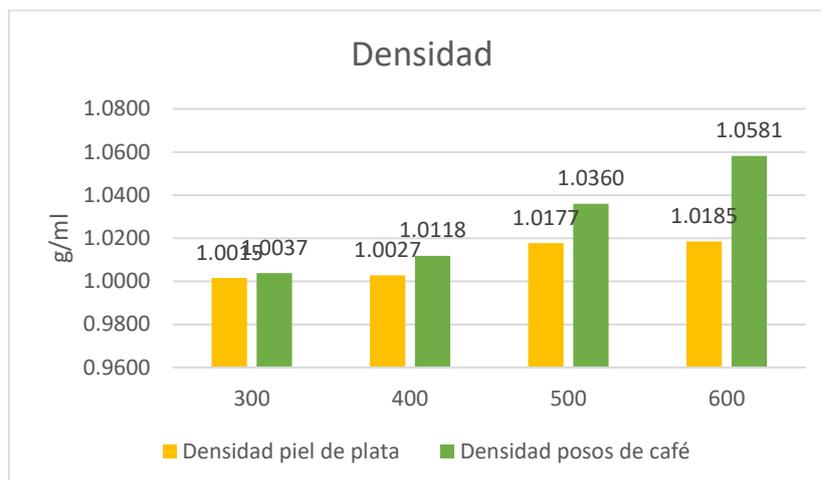


Figura 42 Resultados cálculos de densidad

Como se puede observar, la densidad aumenta mínimamente a medida que aumenta la temperatura para ambos casos siendo mayor en los posos de café. Las densidades oscilan entre 1.001 y 1.05 g/ml. Estos valores tan próximos a la densidad del agua pueden indicar que la fase acuosa es la más abundante estando los compuestos orgánicos disueltos en ella. La densidad del ácido acético (1.05g/ml), ácido fórmico (1.22g/ml), metanol (0.792g/ml), etanol (0.789g/ml), propanol (0.803 g/ml) muestran que la mezcla de estos productos podría tener una densidad próxima a 1g/ml. El aumento de la densidad con la temperatura de pirólisis podría indicar mayor presencia de ácidos o de otros

compuestos como la cafeína. Y al ser mayor la densidad del líquido de pirólisis de posos de café, tendrá mayor contenido orgánico, con más ácidos ya que el pH es menor.

4.3.4. ANÁLISIS POR FTIR

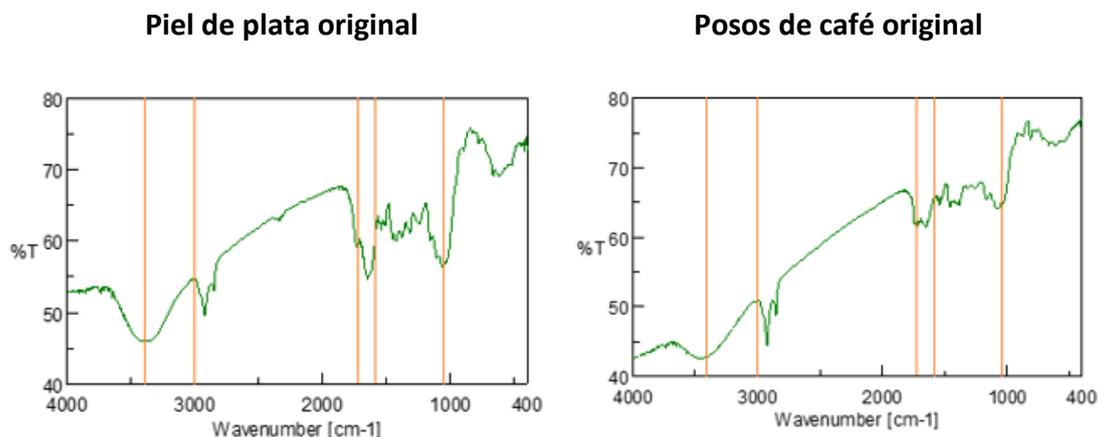


Figura 43 Análisis por FTIR en piel de plata original y posos de café original

A partir de datos obtenidos en bibliografía [12, 17], se indica la interpretación de las principales bandas encontradas en el espectro FTIR.

Banda entre 3000 y 3600 cm^{-1} \rightarrow O-H grupos alcohólicos y fenólicos.

Picos entre 2700 y 3000 cm^{-1} \rightarrow C-H aldehídos y alcanos.

Picos entre 1780 y 1680 cm^{-1} \rightarrow C=O grupos carboxilo y carbonilos.

Picos entorno a 1600 cm^{-1} \rightarrow C=C alquenos y aromáticos.

Picos entre 1475 y 1350 cm^{-1} \rightarrow Grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$

Picos entre 1400-1000 cm^{-1} \rightarrow enlaces C-N

Picos en 1100 cm^{-1} \rightarrow C-O-C

Picos en 1000 cm^{-1} \rightarrow C-O

Picos entre 900-650 cm^{-1} \rightarrow ArC-H, C-X (cloruro, bromuro e ioduro).

Ambas graficas tienen bandas similares pero en la piel de plata original son mas pronunciadas entre 400 y 2000 cm^{-1} , así como la banda de OH, y en posos de café las bandas entre 2700 y 3000 cm^{-1} .

Entre las dos materias primas, es de destacar como diferencia la mayor banda a unos 1100 cm^{-1} en la piel de plata, que se deberá a la mayor proporción de celulosa, como se ha visto en la tabla 1.

Fracción sólida de la pirólisis de piel de plata

En la siguiente figura se puede ver la evolución de las bandas de FTIR del biochar obtenido a partir de piel de plata cuando se piroliza desde 300°C pasando por 400 y 500°C hasta los 600°C .

En la primera gráfica se muestran los resultados para 300°C que son muy similares a los de la piel de plata original, aunque se observa la disminución de la banda a $1050\text{-}1066$ correspondiente a enlaces C-O-C de la celulosa. A medida que aumenta la temperatura el pico en 1600 cm^{-1} es más pronunciado, es decir tiene más contenido en compuestos aromáticos y la banda entre 3000 y 3600 cm^{-1} va desapareciendo, es decir, desaparecen los O-H, así como los CH de las bandas entre 2700 y 3000 cm^{-1} y la banda entre 1630 y 1760 de vibraciones C=O de hemicelulosas, debida a grupos laterales acetilos y/o ácidos urónicos.

De forma general puede decirse que al aumentar la temperatura de pirólisis, los grupos funcionales polares (OH de alcoholes y fenoles) así como los enlaces C-H alifáticos y las bandas de C=O y C-O-C, se van eliminando en el sólido mientras se van formando estructuras aromáticas.

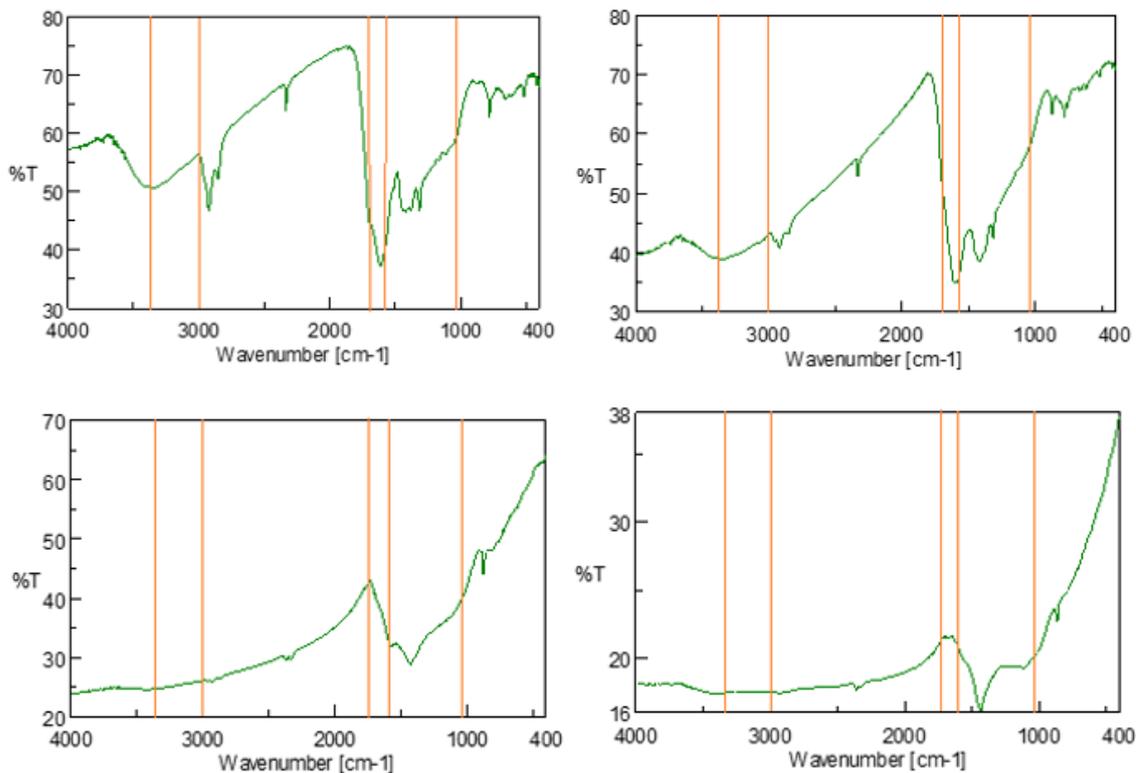


Figura 44 Análisis por FTIR de la fracción sólida obtenida por pirólisis a 300, 400, 500 y 600°C de piel de plata

Fracción líquida de la pirólisis de piel de plata

En la siguiente figura se muestra la evolución de las bandas de FTIR del líquido de pirólisis de piel de plata obtenido a 300, 400, 500 y 600°C.

En este caso los resultados muestran que los grupos polares (banda de OH) que desaparecen en el sólido van a la fracción líquida. A todas las temperaturas se observa la banda de OH, que se va ensanchando entre 2300 y unos 3600 cm^{-1} a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, lo cual se atribuye a la presencia de OH de ácido carboxílico y no solo de alcoholes, fenoles o H_2O . También aparecen bandas correspondientes a C=O de ácido o (hacia 1750 cm^{-1})

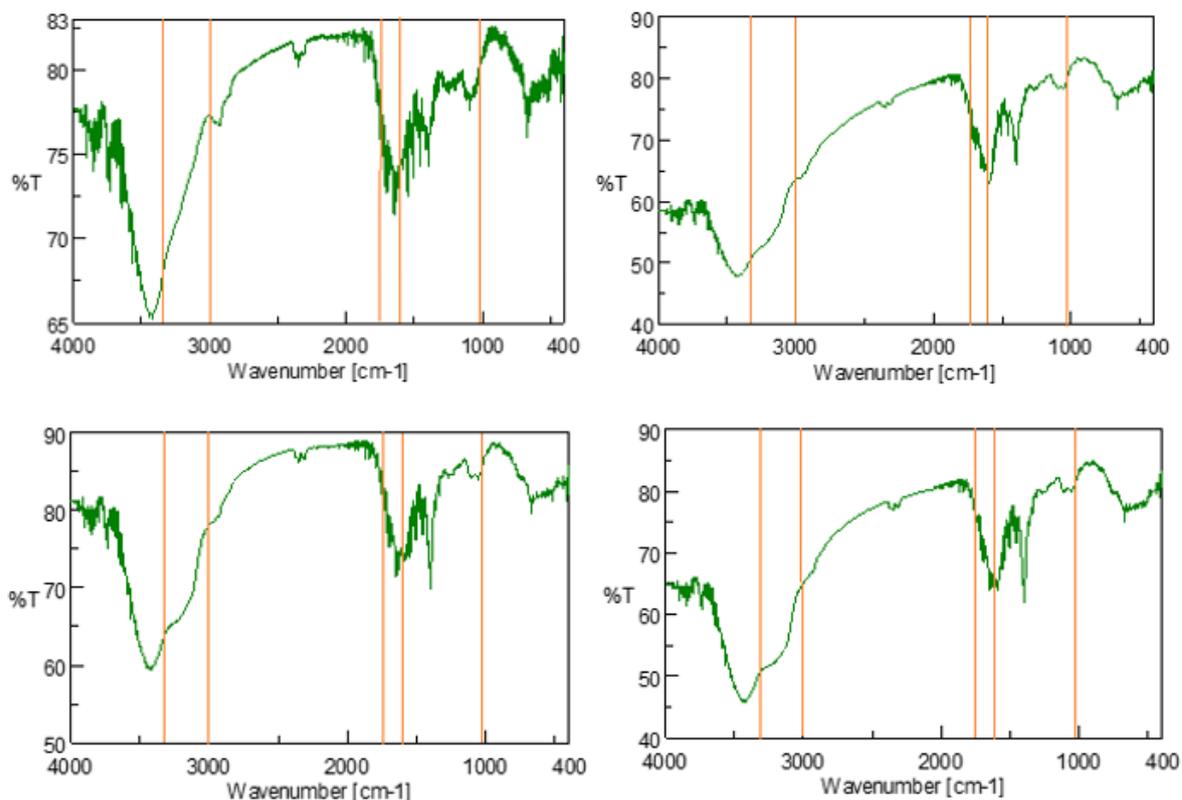


Figura 45 Análisis por FTIR de la fracción líquida obtenida por pirólisis a 300, 400, 500 y 600°C de piel de plata

Fracción sólida de la pirólisis de posos de café

En la siguiente figura se muestra la evolución del espectro FTIR en el sólido obtenido tras la pirólisis de posos de café a 300, 400, 500 y 600°C.

En la primera gráfica se muestran los resultados obtenidos a 300°C que son los más similares a los de posos de café original. A medida que aumenta la temperatura, la banda entre 3000 y 3600 cm^{-1} va desapareciendo, es decir, desaparecen los O-H y los picos comprendidos entre 2850 y 3000 cm^{-1} de enlaces CH que pasarán a las fracciones líquida y gas en la pirólisis.

A 500 y 600°C se mantienen únicamente bandas en la zona de anillos aromáticos (1485-1600 cm^{-1})

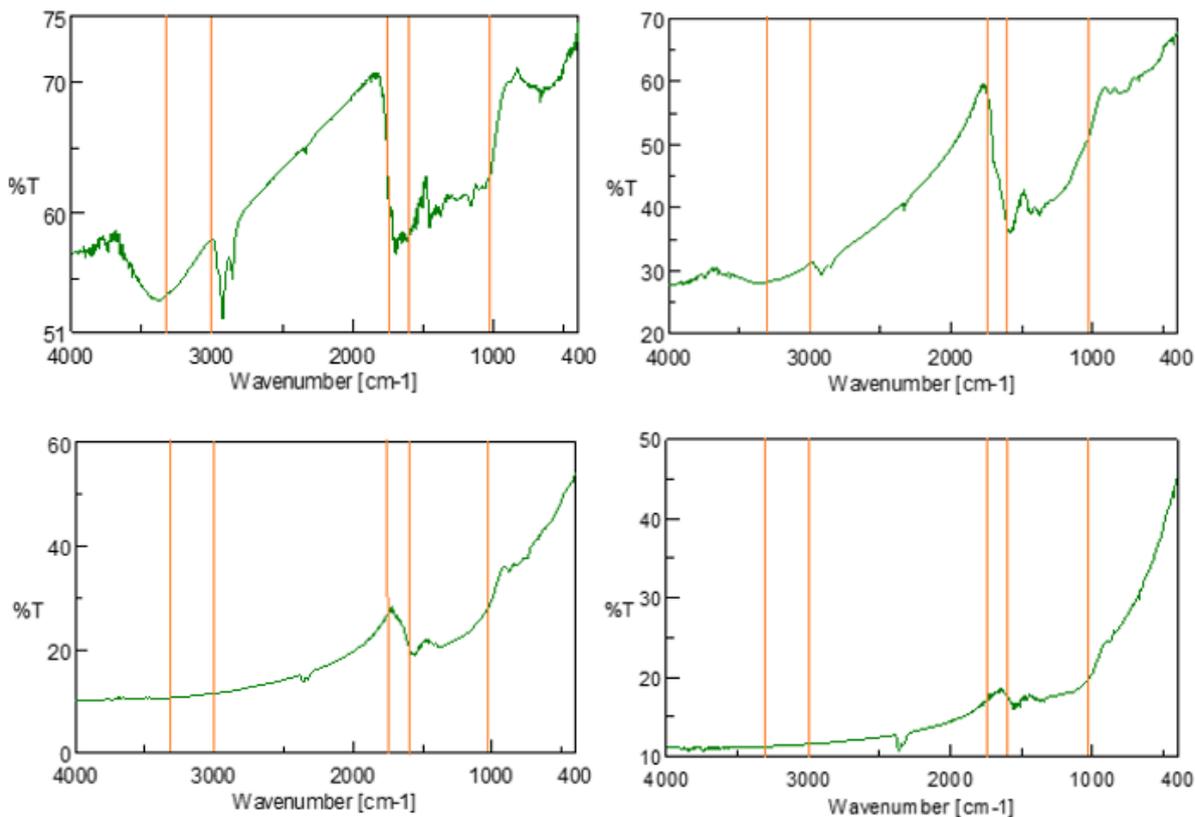


Figura 46 Análisis por FTIR en de posos de café sólidos a 300, 400, 500 y 600°C

Fracción líquida de la pirólisis de posos de café

En la siguiente figura se muestra la evolución del espectro FTIR en el líquido obtenido tras la pirólisis de posos de café a 300, 400, 500 y 600°C.

De forma similar a lo visto en la piel de plata, el líquido concentra los compuestos con OH y agua, además de presentar bandas de carbonilo (1712 cm^{-1}), -CH_2 y -CH_3 , y algo de enlaces C-O (1051 cm^{-1}) de alcoholes, sin grandes cambios al aumentar la temperatura de pirólisis, salvo que la banda de OH se ensancha por la formación de ácidos. En este residuo líquido se observan aún las bandas de C-H a 2956 cm^{-1} , lo que unido al menor pH del líquido y su mayor densidad, parece indicar que se forman mayor proporción de compuestos carbonados con enlaces C-H alifáticos que podrían ser ácidos carboxílicos. Aparecen también bandas más intensas a 1350 y 1096 cm^{-1} , de -CH_2 y enlaces C-O de alcoholes o ácidos.

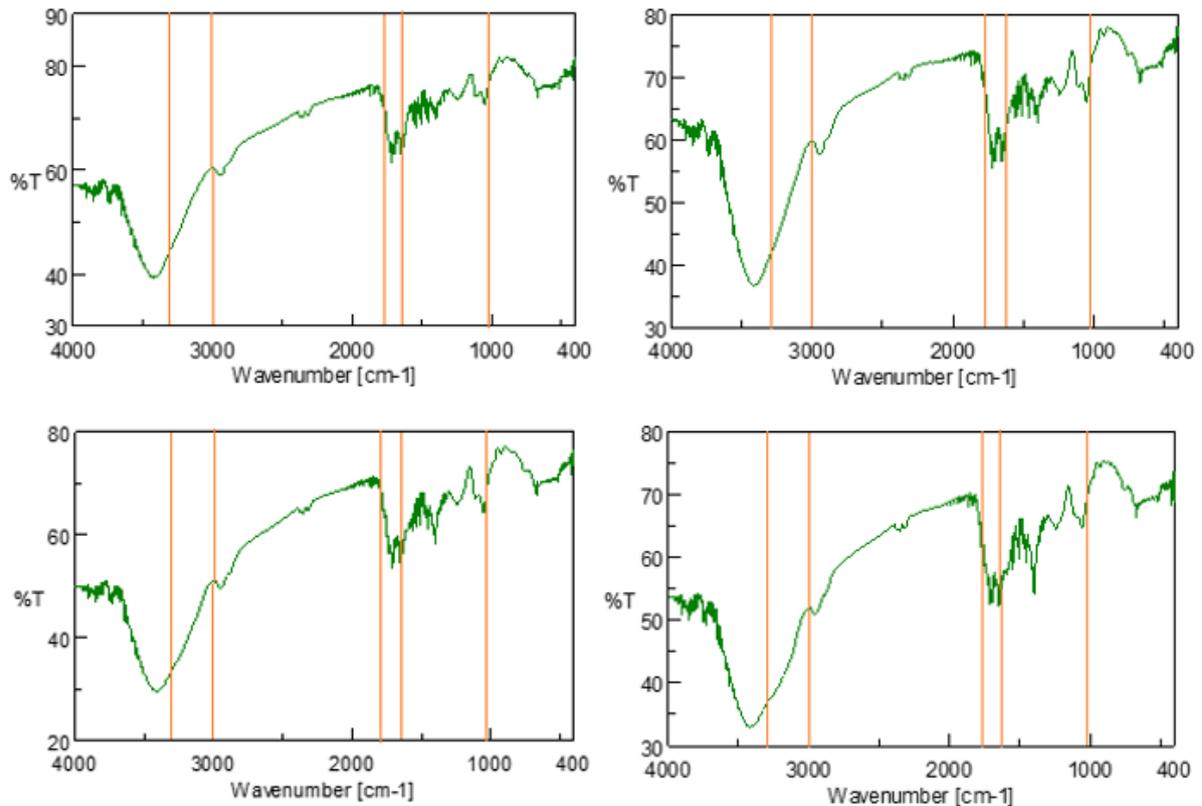


Figura 47 Análisis por FTIR en piel de posos de café líquidos a 300, 400, 500 y 600°C

4.3.5. ANÁLISIS ELEMENTAL Y PODER CALORÍFICO

Las siguientes tablas muestran los resultados del análisis elemental en la piel de plata y posos de café originales, en los sólidos obtenidos tras la pirólisis a 300, 400, 500 y 600°C en el caso de piel de plata y posos de café y en los líquidos obtenidos tras la pirólisis a 300 y 600°C en piel de plata y posos de café:

Tabla 19 Resultados Análisis Elemental de piel de plata

Piel de plata	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Azufre	% Oxígeno
Original	1.91	44.02	5.63	0.15	36.15
Sólida a 300°C	2.79	56.90	4.92	0.12	22.06
Sólida a 400°C	2.53	57.21	3.55	0.12	19.27
Sólida a 500°C	2.31	60.63	2.37	0.04	16.80
Sólida a 600°C	2.50	64.68	1.63	0.04	13.78
Líquida 300°C	0.08	7.97	6.79	0.01	30.85
Líquida 600°C	0.60	8.23	8.60	0.00	4.75

Tabla 20 Resultados Análisis Elemental de posos de café

Posos de café	% Nitrógeno	% Carbono	% Hidrógeno	% Azufre	% Oxígeno
Original	1.89	47.11	7.05	0.11	34.08
sólido a 300°C	3.32	62.63	5.72	0.05	19.66
Sólido a 400°C	3.37	69.56	3.95	0.03	13.16
Sólido a 500°C	3.21	72.76	2.70	0.01	9.87
Sólido a 600°C	3.32	74.40	1.97	0.01	7.90
Líquido 300°C	0.06	9.32	9.00	0.00	19.35
Líquido 600°C	0.37	11.14	5.03	0.00	20.79

Como se puede observar, tanto en piel de plata como en posos de café el porcentaje de carbono aumenta a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, siendo mucho mayor en la fracción sólida que en la líquida. El en caso del nitrógeno, el porcentaje aumenta en la fracción sólida pirolizada y disminuye en la fracción líquida respecto al original, esto ocurre para las dos materias primas. El hidrógeno disminuye a medida que aumenta la temperatura para la fracción sólida y aumenta a medida que aumenta la temperatura en la fracción líquida respecto a la muestra original, esto sucede en ambos casos. El porcentaje de azufre es pequeño en ambos casos y disminuye a medida que aumenta la temperatura en la fracción sólida, en el caso de la fracción líquida, no tiene contenido en azufre.

Respecto al Nitrógeno, la bibliografía [12] recoge que la piel de plata presenta un contenido en el líquido de pirólisis a 400°C de 14,3 g/L de cafeína. De ahí que puedas ser una fuente importante de este producto. Asumiendo que todo el nitrógeno presente en el líquido se debiera a la cafeína (PM = 194) y teniendo en cuenta la densidad del líquido de pirólisis, se calcula que el líquido de pirólisis obtenido a 600°C en piel de plata puede contener 21,7 g/L de cafeína, mientras que en el líquido de pirólisis a 600°C obtenido con los posos de café el contenido será de 13,5 g/L. Lo cual indica que el orden de magnitud coincide con la bibliografía, ya que además se comprueba en este trabajo que el contenido en cafeína en el líquido de pirólisis aumenta con la temperatura a la que se realiza la pirólisis, tanto en posos de café (2,08 g/L a 300°C) como en piel de plata (2,78 g/L a 300°C). Es de destacar también el mayor contenido de cafeína en el líquido de pirolisis en piel de plata a todas las temperaturas respecto al encontrado en

posos de café. Esto se explica porque la mayor parte de la cafeína del café pasará al café instantáneo que se prepara, quedando solo restos en los posos. A pesar de ello, se comprueba que su contenido es muy importante en ese residuo, pudiendo considerarse una fuente de cafeína tras su separación y purificación, al igual que la piel de plata.

Cálculo del poder calorífico [15]:

El poder calorífico superior (PCS), expresado en Kcal/kg se calcula de acuerdo con la bibliografía y trabajos anteriores siguiendo la siguiente ecuación, en que los contenidos de C,H,O,S se introducen en tanto por uno:

$$PCS = 8140 \times C + 34400 \times (H - O/8) + 2220 \times S$$

El poder calorífico inferior (PCI) sigue la siguiente ecuación:

$$PCI = 8140 \times C + 29000 \times (H - O/8) + 2220 \times S$$

Como se puede observar en las tablas 19 y 20, el poder calorífico aumenta con el aumento de la temperatura con respecto al poder calorífico del original en el caso del sólido y disminuye notablemente en el caso de la fracción líquida, esto sucede para la piel de plata y los posos de café.

Tabla 21 Resultados poder calorífico de piel de plata (Kcal/kg)

Piel de plata	PCS	PCI
Original	3969	3909
Sólido a 300°C	5379	5262
Sólido a 400°C	5053	4991
Sólido a 500°C	5028	5014
Sólido a 600°C	5234	5239
Líquido 300°C	1659	1500
Líquido 600°C	3423	2991

Tabla 22 Resultados poder calorífico de posos de café (Kcal/kg)

Posos de café	PCS	PCI
Original	4798	4647
sólido a 300°C	6220	6044
Sólido a 400°C	6454	6330
Sólido a 500°C	6426	6347
Sólido a 600°C	6394	6341
Líquido 300°C	3023	2667
Líquido 600°C	1742	1611

5. CONCLUSIONES

Se han llevado a cabo experimentos de pirólisis a temperaturas de 300, 400, 500 y 600°C con dos residuos de café: piel de plata (en su tamaño original y molido) y posos de café, así como la caracterización de las fracciones sólidas y líquida obtenidas.

Las principales conclusiones encontradas son las siguientes:

- De forma general, a medida que aumenta la Tº de pirólisis la cantidad de sólido (biochar) disminuye a expensas del aumento de la fracción de líquido y de gas.
- No hay diferencias significativas en la distribución de las fracciones de sólido, líquido y gas que se obtienen con la piel de plata molida y sin moler. Esto indica que inicialmente podría prescindirse de la molienda para pirolizar este residuo, sin embargo, su manejo en su estado original es más complicado.
- La pirólisis de posos de café conduce a la obtención de un residuo líquido más abundante a cualquier temperatura que la pirólisis de piel de plata, con valores máximos del 62% a 600°C frente al 47% en piel de plata.
- El mayor contenido de fracción líquida de los posos de café se corresponde con el mayor contenido de extractivos (entre ellos la cafeína) y de hemicelulosa, esta última más fácilmente degradable que la celulosa, que contiene en mayor porcentaje la piel de plata.
- La densidad, el pH y el análisis por FTIR indican que el líquido de pirólisis es una fase acuosa con alcoholes y ácidos de bajo peso molecular solubles en agua como el ácido fórmico y el acético, responsables del bajo valor de pH encontrado, con presencia también de cafeína, y con mayor contenido orgánico en los posos de café que en la piel de plata.
- El contenido en nitrógeno obtenido por análisis elemental y los datos de bibliografía permiten concluir que el contenido en cafeína en el líquido de pirólisis aumenta con la temperatura y puede llegar a ser de 13,5 g/L en posos de café y de 21,7 g/L en piel de plata a 600°C.
- Un mayor contenido en cenizas en la piel de plata podría justificar el mayor contenido de fracción sólida al llevarse a cabo la pirólisis en la piel de plata respecto a los posos de café.

- En ambas pirólisis, la fracción sólida va evolucionando con el aumento de la Tª hacia una estructura aromática cuyo poder calorífico va aumentando, llegando a valores de 5235 kcal/kg en PCS y 5240 kcal/kg en PCI para piel de plata y, valores de 6394 kcal/kg en PCS y 6341 kcal/kg para los posos de café.
- Los posos de café presentan un mayor potencial que la piel de plata para la obtención de ácidos orgánicos y como fuente de cafeína y otros productos, por el mayor contenido y densidad de su fracción líquida, así como también para la obtención de una fracción sólida de más alto poder calorífico.
- Un análisis por técnicas cromatográficas de la fracción líquida permitirá cuantificar los productos obtenidos y avanzar en su valorización tras la purificación, mientras que la fracción sólida ya se presenta como una alternativa de obtención de combustible, aunque se pueden explorar otras aplicaciones como adsorbente.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] International coffee organization http://www.ico.org/ES/coffee_storyc.asp (consultado el 26 de diciembre de 2020).
- [2] Candelas <https://www.cafescandelas.com/el-cafe/historia-del-café> (consultado el 26 de diciembre de 2020).
- [3] Mundo del café <https://mundodelcafe.es/planta-del-cafe/> (consultado el 26 de diciembre de 2020).
- [4] ¿Qué es el café? <https://cafebarsel.com/que-es-el-cafe/> (consultado el 26 de diciembre de 2020).
- [5] Directo al paladar. El sabor de la vida. <https://www.directoalpaladar.com/cultura-gastronomica/repele-insectos-quita-olores-y-sirve-para-cocinar-8-maneras-de-reutilizar-los-restos-del-cafe-en-casa> (consultado el 22 de enero de 2021).

[6] Compromiso Empresarial. Starbucks regala posos de café para hacer compost casero. https://www.compromisoempresarial.com/innovacion_social/2020/01/starbucks-regala-posos-de-cafe-para-hacer-compost-casero-y-reutilizar-los-residuos/ (consultado el 28 de diciembre de 2020).

[7] Posos de café. https://es.wikipedia.org/wiki/Posos_del_caf%C3%A9 (consultado el 9 de enero de 2021).

[8] Jardinería plantas y flores <https://jardinerialplantasyflores.com/posos-de-cafe-como-fertilizante/> (consultado el 23 de enero de 2021)

[9] María del Rosario Baray Guerrero, Pirólisis a baja temperatura de la pomasa de manzana para la producción de biocombustibles, tesis doctoral (2016).

[10] Eva Cuesta Astorga, Valorización del serrín mediante pirólisis: obtención de vinagre de madera. Revisión, Trabajo Fin de Grado (julio 2019).

[11] Gobierno de España, Ministerio para la Transición Ecológica y el reto Demográfico. <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema-tratamiento/Pirolisis.aspx> (consultado el 26 de diciembre de 2020).

[12] Cristina del Pozo, Filipe Rego, Yang Yang, Neus Puy, Jordi Bartrolí, Esteve Fábregas, Anthony V. Bridgwater. Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. Fuel Processing Technology 214, 1-11 (2021).

[13] Víctor Bárcena Gato, Caracterización química y vías de valorización de residuos del café, Trabajo Fin de Grado (2019).

[14] Óscar Casado Roque, Estudio de la influencia de diferentes parámetros en la pirólisis de lodos de EDAR, Trabajo Fin de Grado (2016).

[15] Lucas Cruz Diego, Caracterización y primeros ensayos de pirólisis de ligninas del proceso al sulfito, Trabajo Fin de Grado (2018).

[16] Servicios Técnicos de Investigación. Universidad de Alicante. Análisis elemental <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html> (consultado el 12 de febrero de 2021).

[17] Rubinson K.A., Rubinson J.F., “Análisis Instrumental”, Ed. Pearson Educación, 2000. <http://www.ehu.eus/imacris/PIE06/web/IR.htm> (consultado el 26 de diciembre de 2020).

[18] Ana García Henche, Diseño y primeros ensayos de un sistema de pirólisis de lodos de EDAR a escala de laboratorio, Trabajo Fin de Carrera (2015).

7. ANEXOS

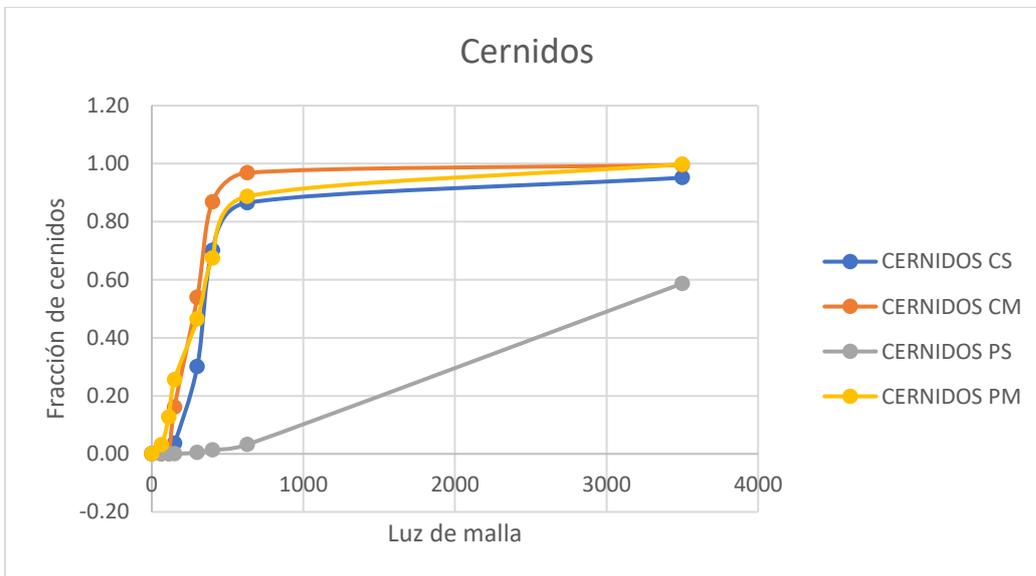
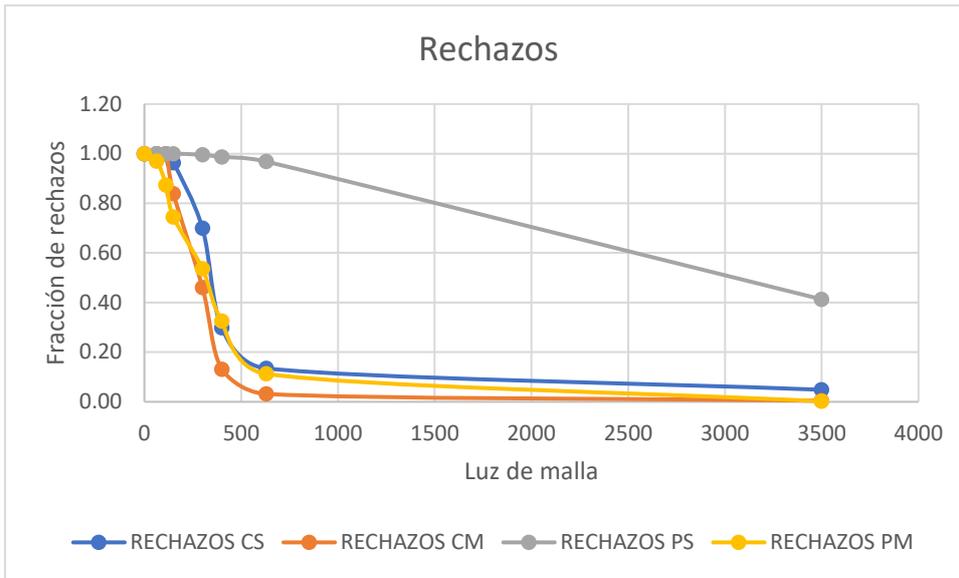
Tamizado

Diámetro támez μm	Diámetro medio μm	Posos de café sin moler 50g	ANTES (g)	20 min	40 min	DIFERENCIA	fm	RECHAZOS	CERNIDOS	%
3500	3500		112.93	115.44	115.35	2.42	0.05	0.05	0.95	4.84
630	2065		87.97	93.92	92.28	4.31	0.09	0.13	0.87	8.62
400	515		91.21	98.52	93.41	8.2	0.16	0.30	0.70	16.40
300	350		84.03	105.45	104.08	20.05	0.40	0.70	0.30	40.11
150	225		75.44	87.21	88.64	13.2	0.26	0.96	0.04	26.41
112	131		81.75	82.75	83.51	1.76	0.04	1.00	0.00	3.52
63	87.5		80.64	80.67	80.69	0.05	0.00	1.00	0.00	0.10
0	31.5		75.61	75.61	75.61	0	0.00	1.00	0.00	0.00
			689.58	739.57	739.57	49.99	1.00			100.00

Diámetro támez μm	Diámetro medio μm	Piel de plata sin moler 2g	ANTES (g)	20 min	40 min	DIFERENCIA	fm	RECHAZOS	CERNIDOS	%
3500	3500		112.73	113.7	113.63	0.900	0.413	0.41	0.59	41.28
630	2065		87.96	89.11	89.17	1.210	0.555	0.97	0.03	55.50
400	515		91.21	91.24	91.25	0.040	0.018	0.99	0.01	1.83
300	350		84.02	84.03	84.04	0.020	0.009	1.00	0.00	0.92
150	225		75.45	75.47	75.46	0.010	0.005	1.00	0.00	0.46
112	131		81.74	81.75	81.74	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00
63	87.5		80.63	80.63	80.63	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00
0	31.5		75.59	75.59	75.59	0.000	0.000	1.00	0.00	0.00
			689.33	691.52	691.51	2.18	0.04	0.00	0.00	100.00

Diámetro támez μm	Diámetro medio μm	Piel de plata molida 5g	ANTES (g)	20 min	40 min	DIFERENCIA	fm	RECHAZOS	CERNIDOS	%
3500	3500		112.92	112.93	112.93	0.01	0.00	0.00	1.00	0.20
630	2065		87.98	88.56	88.52	0.54	0.11	0.11	0.89	11.04
400	515		91.23	92.32	92.27	1.04	0.21	0.33	0.67	21.27
300	350		84.02	85.01	85.05	1.03	0.21	0.54	0.46	21.06
150	225		75.5	76.61	76.52	1.02	0.21	0.74	0.26	20.86
112	131		81.76	82.26	82.39	0.63	0.13	0.87	0.13	12.88
63	87.5		80.72	81.24	81.19	0.47	0.10	0.97	0.03	9.61
0	31.5		75.59	75.68	75.74	0.15	0.03	1.00	0.00	3.07
			689.72	694.61	694.61	4.89	1	4.562372	3.437628	100.00

Diámetro támez μm	Diámetro medio μm	RECHAZOS C	CERNIDOS C	RECHAZOS CN	CERNIDOS CN	RECHAZOS P	CERNIDOS P	RECHAZOS PM	CERNIDOS PM
3500	3500	0.05	0.95	0.00	1.00	0.41	0.59		
630	2065	0.13	0.87	0.03	0.97	0.97	0.03	0.00	1.00
400	515	0.30	0.70	0.13	0.87	0.99	0.01	0.11	0.89
300	350	0.70	0.30	0.46	0.54	1.00	0.00	0.33	0.67
150	225	0.96	0.04	0.84	0.16	1.00	0.00	0.54	0.46
112	131	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	0.74	0.26
63	87.5	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	0.87	0.13
0	31.5	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00	0.97	0.03
								1.00	0.00



Resultados pirólisis piel de plata y posos de café

300°C

	T 300°C		
	SOLIDO	LÍQUIDO	GAS
SIN MOLER	50.56	36.09	13.35
MOLIDA	51.73	33.08	15.18
POSOS CAFÉ	48.67	39.70	11.64

400°C

	T 400°C		
	SOLIDO	LÍQUIDO	GAS
SIN MOLER	33.33	45.72	20.94

MOLIDA	34.61	43.66	21.73
POSOS CAFÉ	29.17	53.38	17.45

500°C

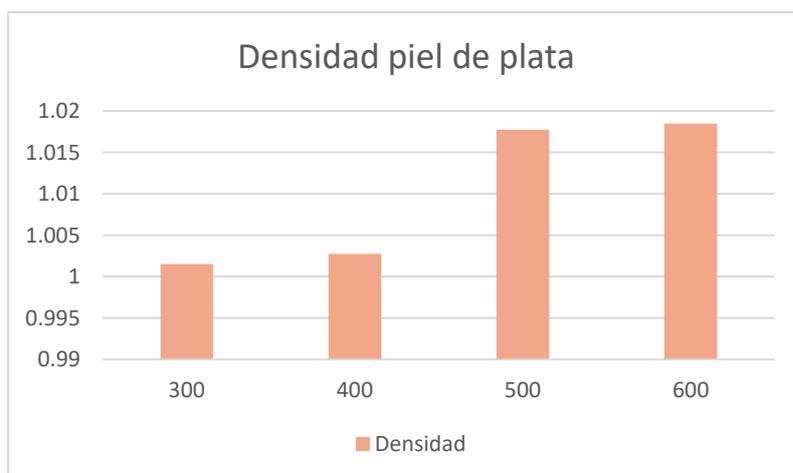
	T 500°C		
	SOLIDO	LÍQUIDO	GAS
SIN MOLER	30.22	49.44	20.33
MOLIDA	28.56	48.10	23.34
POSOS CAFÉ	23.94	60.90	15.16

600°C

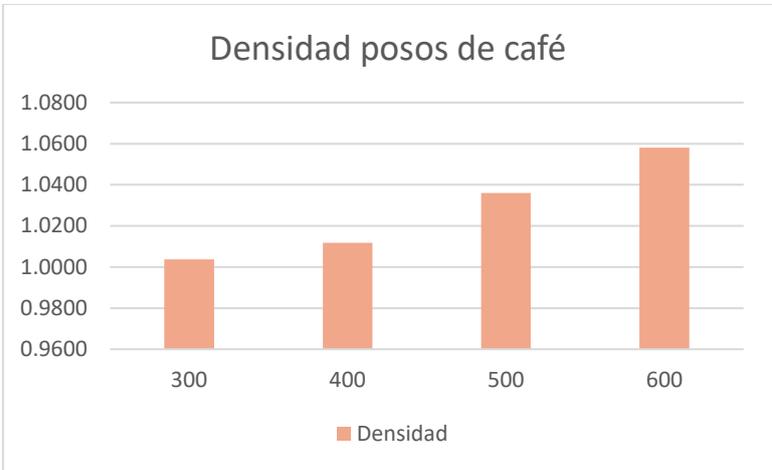
	T 600°C		
	SOLIDO	LÍQUIDO	GAS
SIN MOLER	28.17	47.68	24.16
MOLIDA	25.44	46.94	27.62
POSOS CAFÉ	22.17	61.99	15.85

Densidad

PIEL DE PLATA	Tª (°C)	Pvacío (g)	Plleno (g)	Diferencia (g)	Volumen (ml)	Densidad
	300	11.786	16.7937	5.0077	5	1.00154
	400	11.7611	16.7748	5.0137	5	1.00274
	500	11.7979	16.8866	5.0887	5	1.01774
	600	11.7791	16.8714	5.0923	5	1.01846



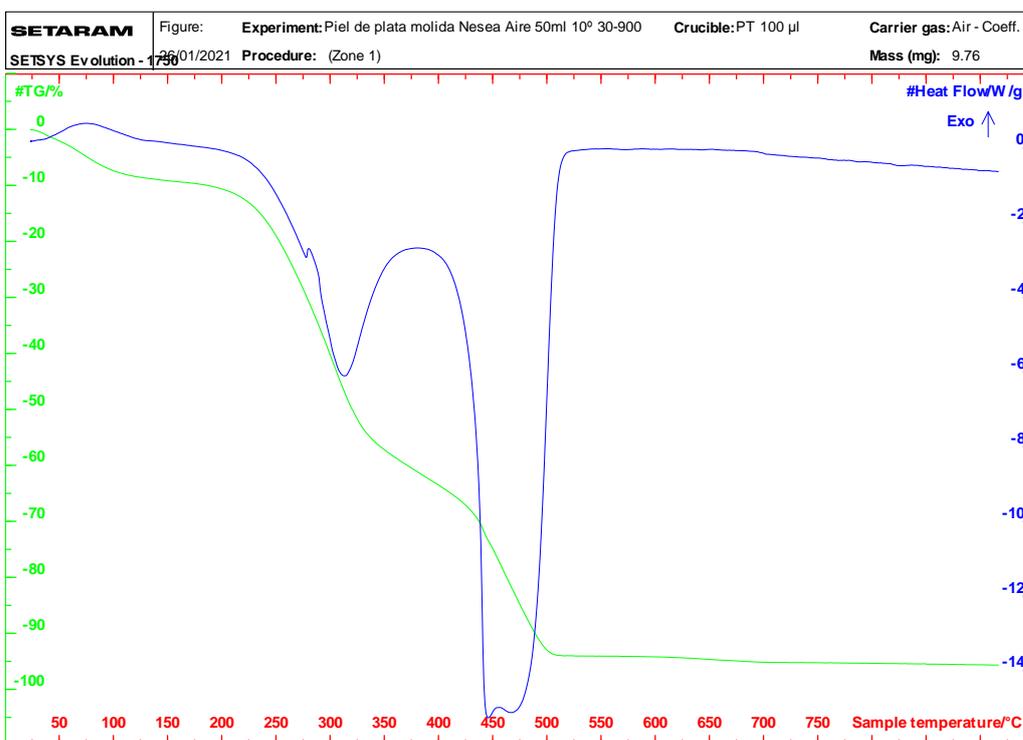
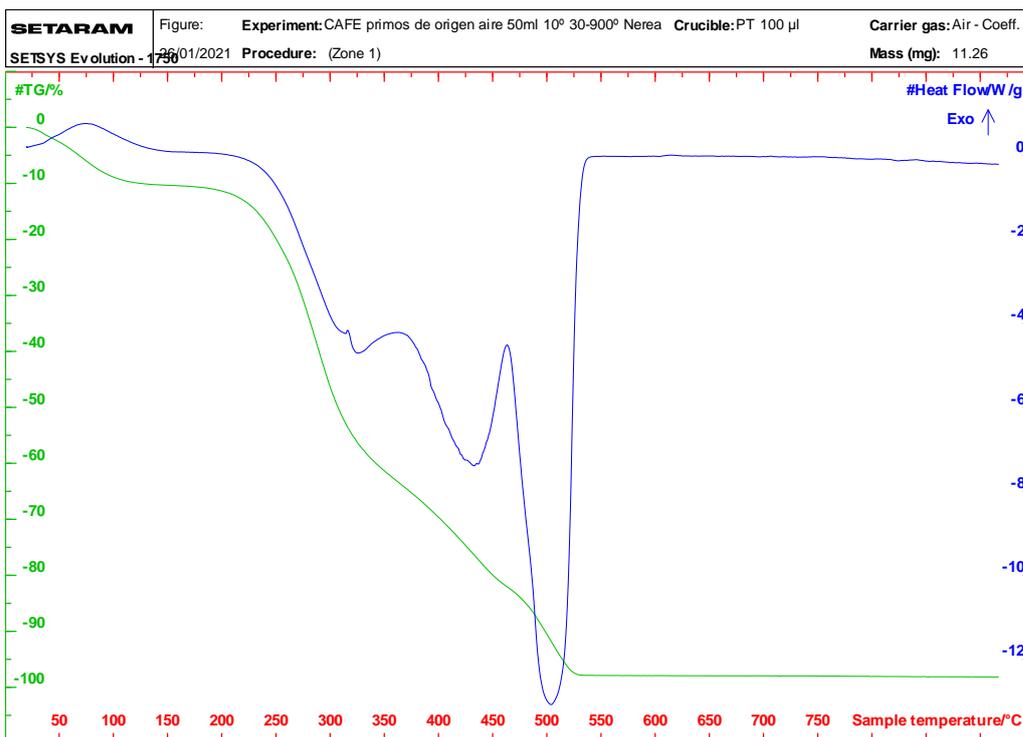
Posos de café	Tª (°C)	P1 (g)	P2 (g)	P3 (g)	Volumen (ml)	Densidad 1	Densidad 2	Densidad 3	Media
	300	3.2122	3.2098	3.2137	3.2	1.0038	1.0031	1.0043	1.0037
	400	3.2381	3.2376	3.2374	3.2	1.0119	1.0118	1.0117	1.0118
	500	3.3112	3.318	3.3165	3.2	1.0348	1.0369	1.0364	1.0360
	600	3.3771	3.3993	3.3814	3.2	1.0553	1.0623	1.0567	1.0581

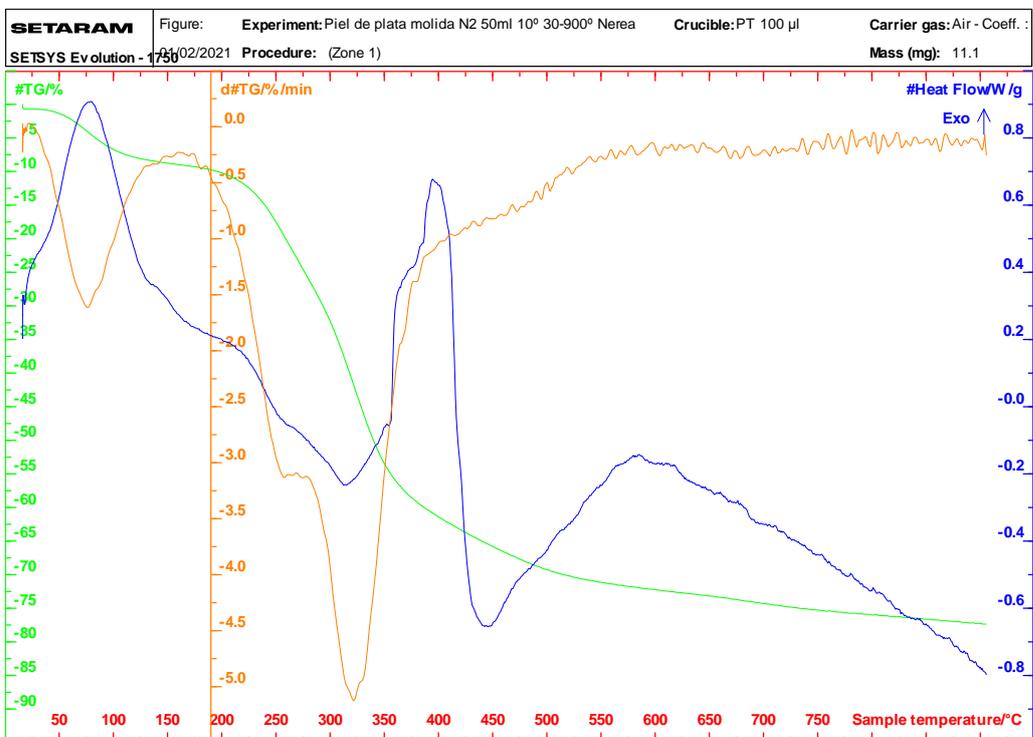
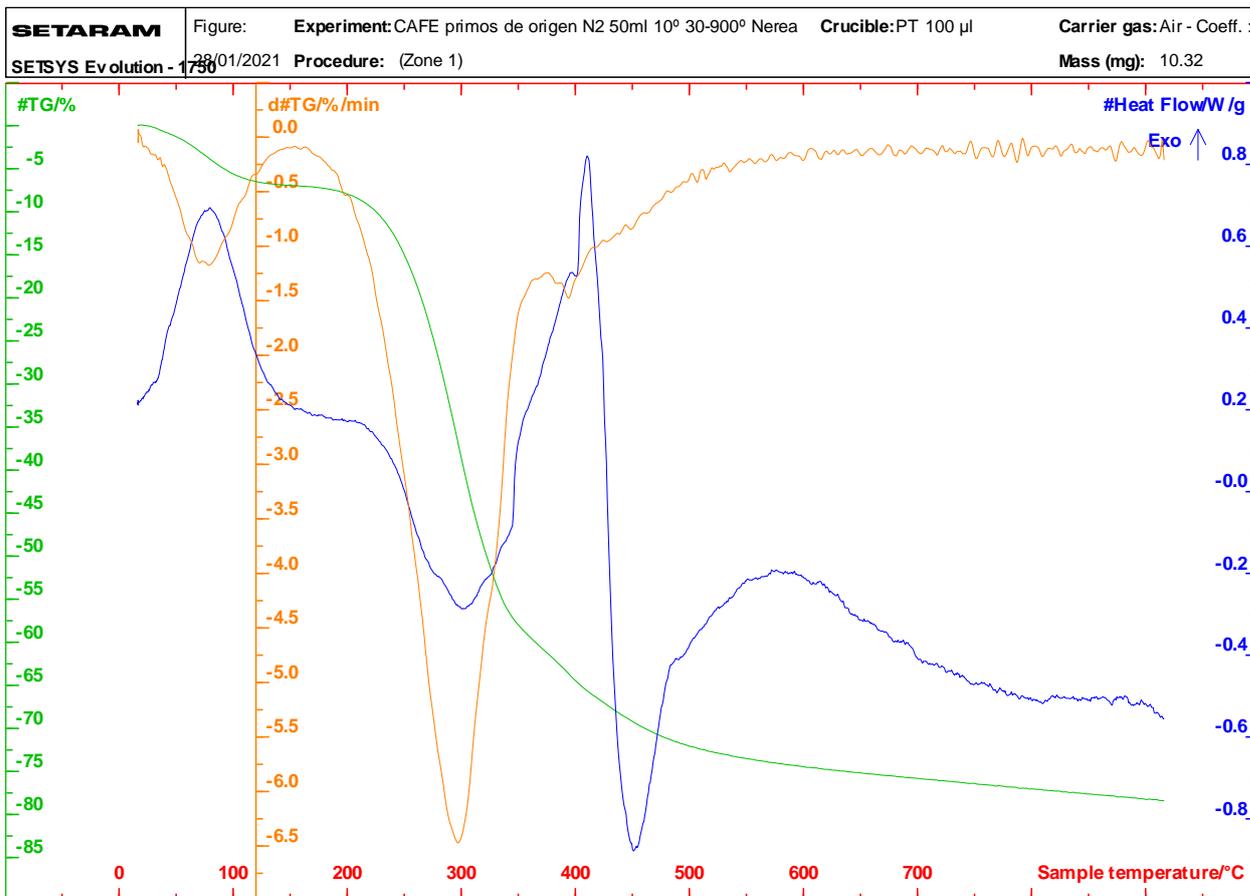


Contenido en volátiles

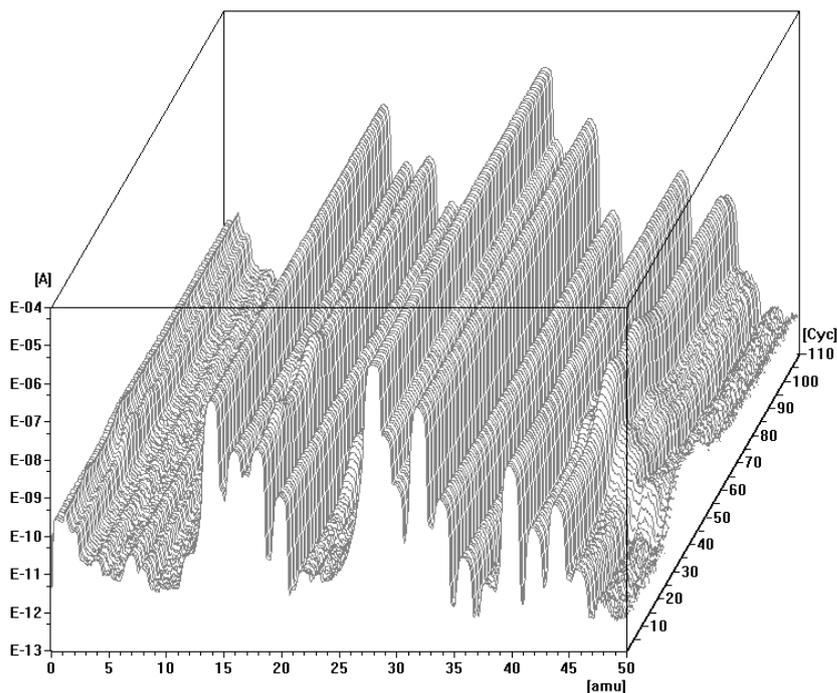
PIEL DE PLATA	Tª (°C)	Peso muestra	Peso vacío	Pvacio+muestra	P 24h despues	P se queda	P se va	%
	300	0.4933	30.5029	30.9962	30.5159	0.013	0.4803	97.36
		0.498	36.9737	37.4717	36.9871	0.0134	0.4846	97.31
	400	0.504	30.1977	30.7017	30.2183	0.0206	0.4834	95.91
		0.4987	47.8366	48.3353	47.8568	0.0202	0.4785	95.95
	500	0.4946	30.683	31.1776	30.7033	0.0203	0.4743	95.90
		0.5066	54.6411	55.1477	54.6584	0.0173	0.4893	96.59
	600	0.4978	27.3764	27.8742	27.3961	0.0197	0.4781	96.04
0.4996		47.9218	48.4214	47.9382	0.0164	0.4832	96.72	

POSOS DE CAFÉ	Tª (°C)	Peso muestra	Peso vacío	Pvacio+muestra	P 24h despues	P se queda	P se va	%
	300	0.4246	27.3741	27.7987	27.3925	0.0184	0.4062	95.67
		0.5308	47.9177	48.4485	47.9258	0.0081	0.5227	98.47
	400	0.1795	32.272	32.4515	32.2807	0.0087	0.1708	95.15
		0.2841	48.1354	48.4195	48.1463	0.0109	0.2732	96.16
	500	0.3128	29.1303	29.4431	29.1484	0.0181	0.2947	94.21
		0.3601	46.8392	47.1993	46.8497	0.0105	0.3496	97.08
	600	0.2313	31.9651	32.1964	31.9687	0.0036	0.2277	98.44
0.508		44.3808	44.8888	44.3992	0.0184	0.4896	96.38	

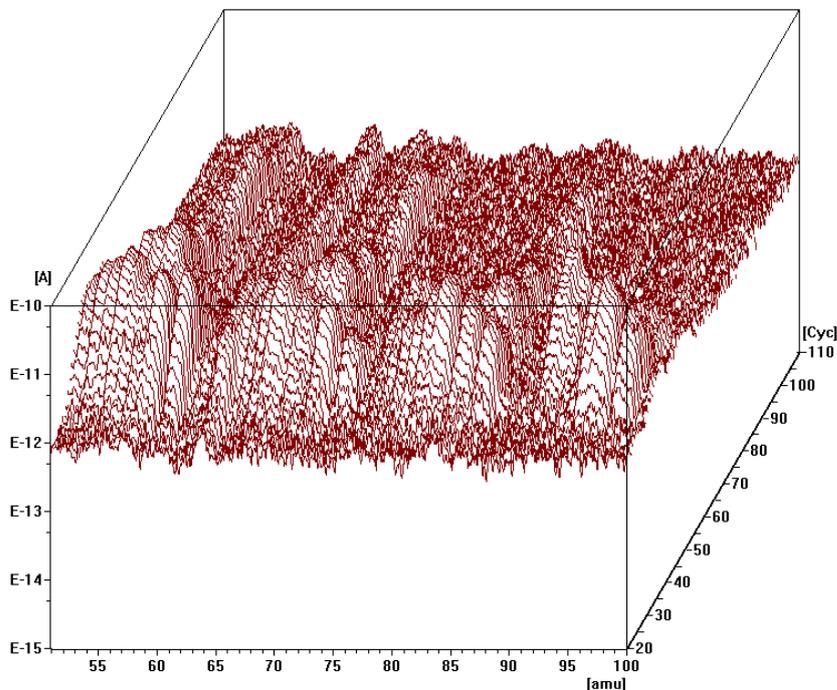




[D2] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10º 30-900º nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #1

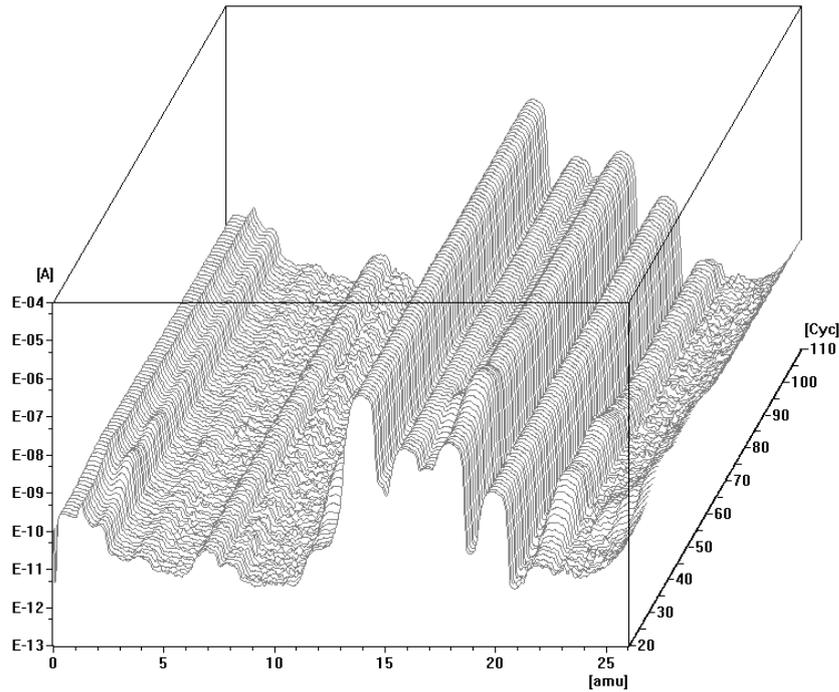


X: 49.31 Y: 4.974784E-13
Inicio [P1] PF... [M2] P... Café y ... SETSO... QUADS... [D2] D... 12:25
[D2] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10º 30-900º nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #2

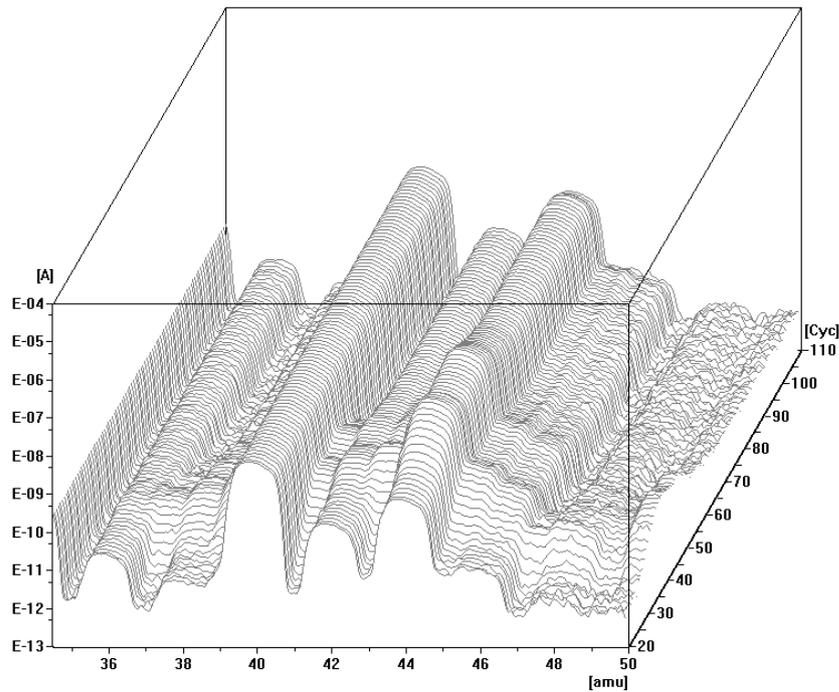


C: 20
Inicio [P1] PF... [M2] P... Café y ... SETSO... QUADS... [D2] D... 12:33

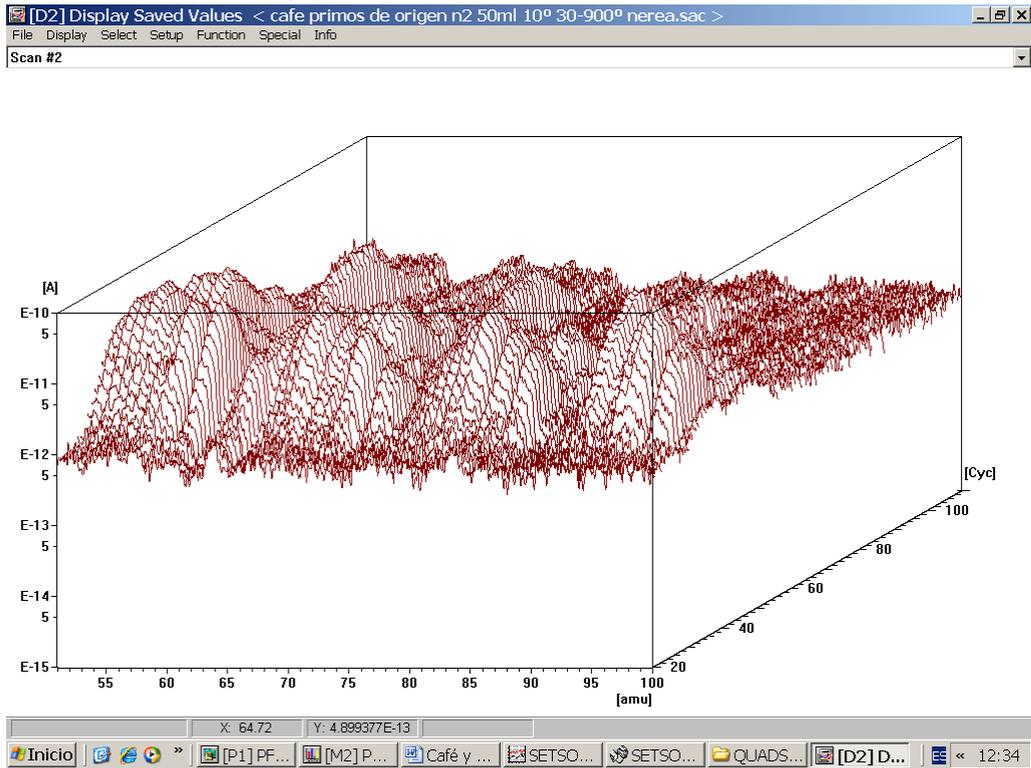
[D2] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10⁹ 30-900⁹ nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #1

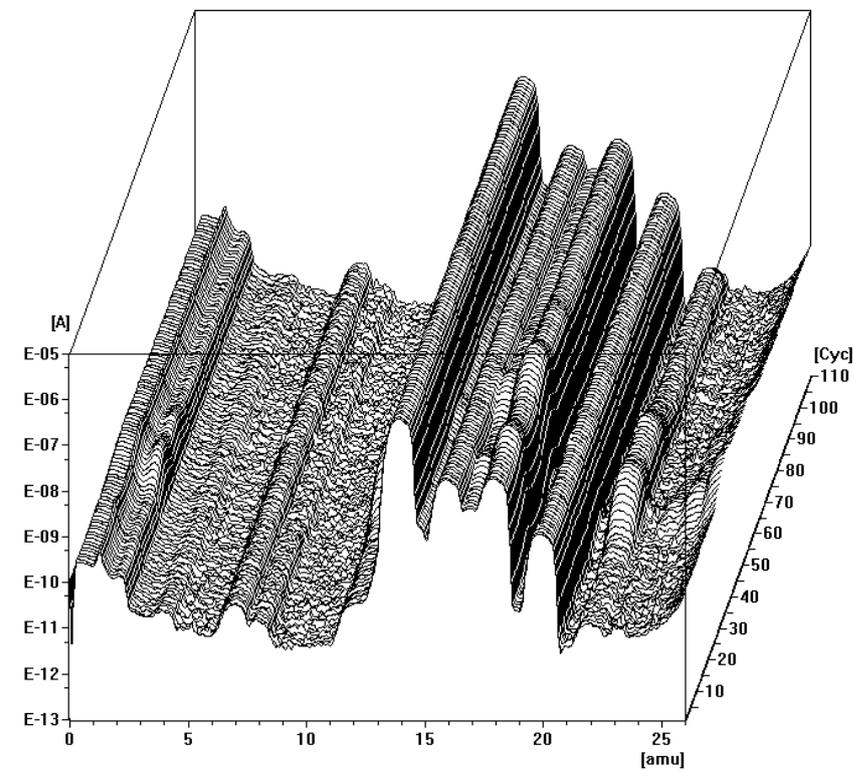
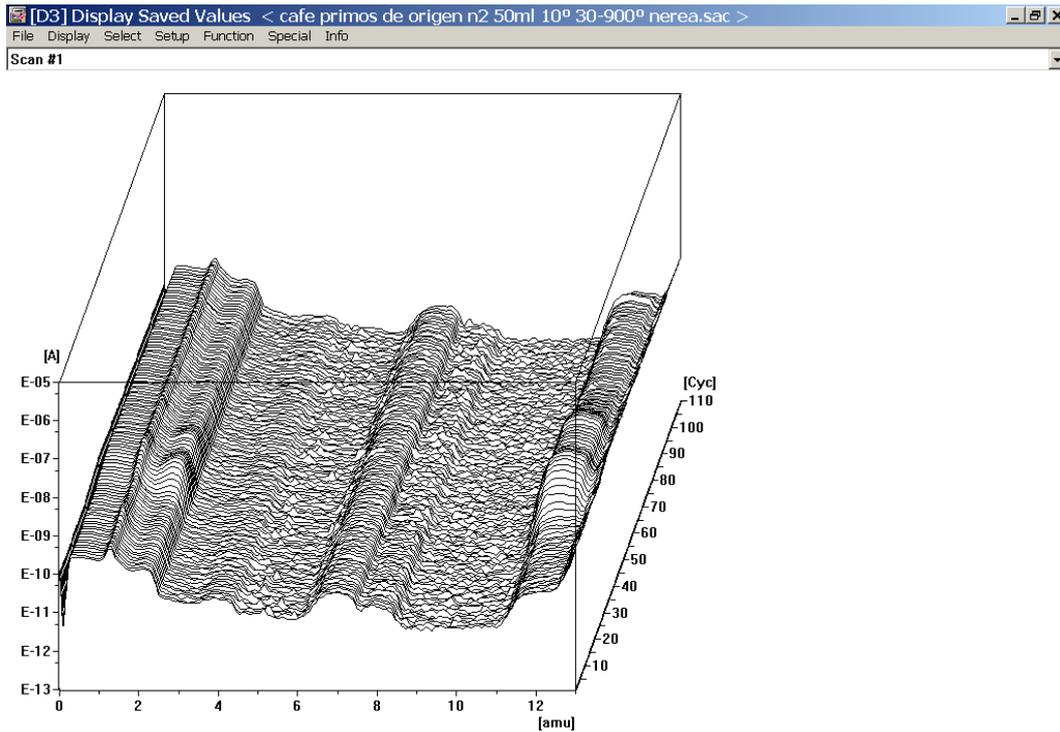


X: 20.50 Y: 2.892613E-06 C: 20
Inicio [P1] PF... [M2] P... Café y ... SETSO... SETSO... QUADS... [D2] D... 12:40
[D2] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10⁹ 30-900⁹ nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info
Scan #1



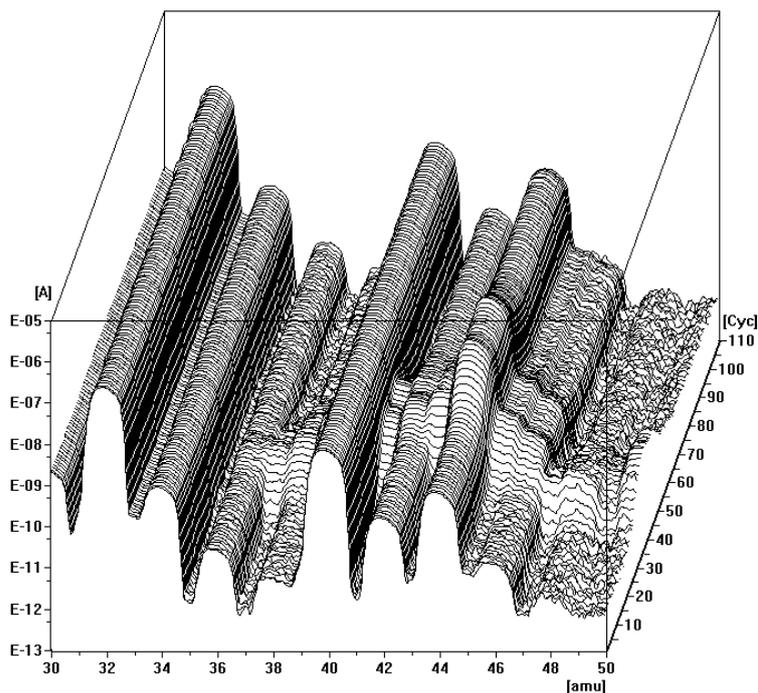
X: 39.63 Y: 3.185854E-07 C: 20
Inicio [P1] PF... [M2] P... Café y ... SETSO... SETSO... QUADS... [D2] D... 12:42





[D3] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10° 30-900° nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info

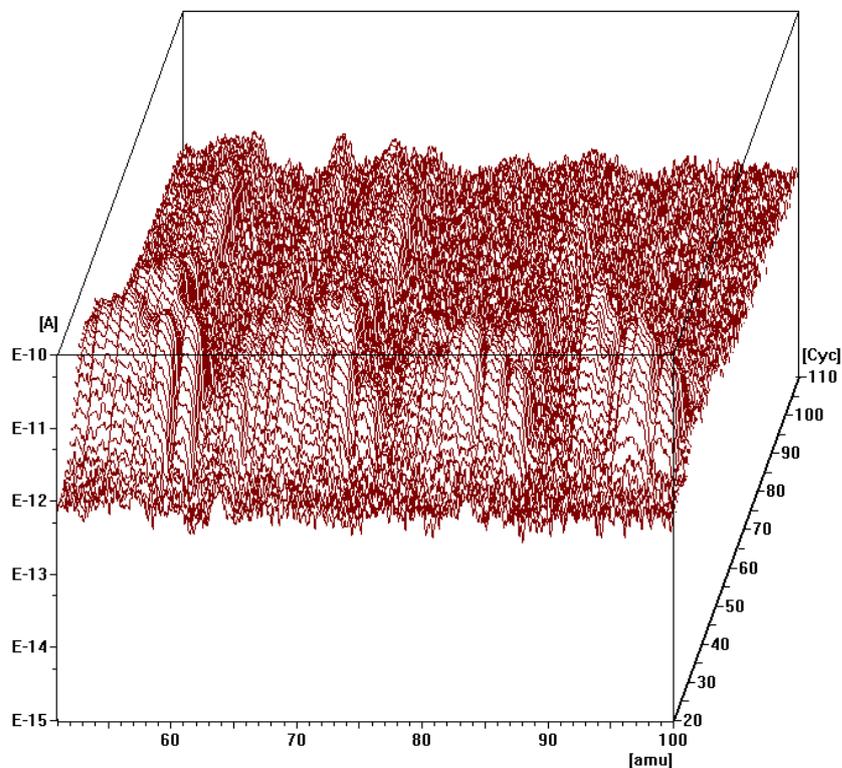
Scan #1



C. 1
Inicio [M2] ... SETS... SETS... QUA... Outlo... 2 Mi... Micro... [D3] ... << 11:32

[D3] Display Saved Values < cafe primos de origen n2 50ml 10° 30-900° nerea.sac >
File Display Select Setup Function Special Info

Scan #2



X: 62.53 Y: 1.007757E-12
Inicio [M2] ... SETS... SETS... QUA... Outlo... 2 Mi... Micro... [D3] ... << 11:33