

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI**



CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZAȚULUI DE CAFEA ȘI EVALUAREA POTENȚIALELOR APLICAȚII

- Rezumat-

ing. Victoria BEJENARI (căs. Pîslaraș)

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. habil. ing. Gabriela LISA

IAȘI, 2025

CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZAȚULUI DE CAFEA ȘI EVALUAREA POTENȚIALELOR APLICAȚII

Victoria Bejenari (căs. Pîslaraș)
domeniul Inginerie Chimică

Președinte comisie doctorat:
Conducător de doctorat:
Referenți oficiali:

Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan
Prof. univ. dr. habil. ing. Gabriela Lisa
Prof. univ. dr. chim Doina Humelnicu
CSII Dr. chim. Tăchiță Vlad-Bubulac
Prof. univ. dr. ing. Ioan Mămăligă

Comisia de îndrumare/Comisa de îndrumare
și integritate academică:

Conf. dr. ing. Corina Cernătescu
Șef lucrări. dr. ing. Maricel Danu
CSIII Dr. chim. Mirela-Fernanda Zaltariov

CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
LISTA DE TABELE.....	9
LISTA DE FIGURI.....	11
CAPITOLUL 1. Stadiul actual al cercetării în domeniul valorificării zațului de cafea.....	14
1.1 Studii privind tehnicile experimentale utilizate pentru caracterizarea fizico-chimică a zațului de cafea.....	14
1.1.1 Proprietățile fizico-chimice.....	15
1.1.2 Compoziția chimică.....	18
1.1.3 Caracterizare termică.....	21
1.1.4 Caracterizare morfologică și structural.....	23
1.2 Analiza procesului de uscare a zațului de cafea.....	24
1.3 Studii privind utilizarea zațului de cafea în domenii prioritare.....	27
1.3.1 Surse de energie.....	28
1.3.2 Aplicații ecologice.....	39
1.3.3 Materiale compozite.....	41
1.3.4 Aplicații în industrie.....	43
1.4 Concluzii.....	46
CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE STUDIULUI. TIPURI DE CAFEA UTILIZATE ȘI CONDIȚII EXPERIMENTALE DE OBȚINERE A ZAȚULUI DE CAFEA.....	47
2.1 Obiectivele studiului.....	47
2.2 Tipuri de cafea utilizate și condiții experimentale de obținere a zațului de cafea.....	47
CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZAȚULUI DE CAFEA.....	50
3.1 Evaluarea distribuției granulometrice a particulelor.....	51
3.1.1 Prezentarea metodelor de analiză.....	51
3.1.2 Determinarea experimentală a distribuției granulometrice.....	53
3.1.3 Concluzii.....	61
3.2 Evaluarea capacității de reținere a apei și a uleiului.....	62
3.2.1 Condiții dinamice.....	62
3.2.2 Condiții statice.....	64
3.2.3 Concluzii.....	66
3.3 Caracterizarea termică.....	67
3.3.1 Analiza termogravimetrică (TG), analiza termogravimetrică derivată (DTG) și analiza termică diferențială (DTA)	67
3.3.2 Calorimetria de scanare diferențială (DSC).....	73
3.3.3 Calorimetria în bomba de combustie.....	75
3.3.4 Calorimetria de combustie la microscală (MCC).....	76
3.3.5 Concluzii.....	80
3.4 Caracterizarea morfologică.....	81
3.4.1 Microscopie electronică de baleiaj (SEM).....	82
3.4.2 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX).....	87
3.4.3 Concluzii.....	88
3.5 Evaluarea compoziției chimice a zațului de cafea.....	89

3.5.1 Analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometrie de masă și spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (TG/MS/FTIR).....	89
3.5.2 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier în modul de reflexie totală atenuată (ATR-FTIR).....	99
3.5.3 Concluzii.....	100
CAPITOLUL 4. STUDIUL CINETIC AL PROCESULUI DE USCARE A ZAȚULUI DE CAFEA.....	101
4.1 Materiale și metode.....	101
4.2 Determinarea experimentală a curbelor de uscare.....	102
4.3 Analiza influenței condițiilor fluxului de aer (temperatură și debit) și a duratei procesului asupra cineticii de uscare.....	103
4.4 Modelarea procesului de uscare. Predicții în privința duratei procesului de uscare.....	107
4.5 Concluzii.....	114
CAPITOLUL 5. POTENȚIALE APLICAȚII ALE ZAȚULUI DE CAFEA.....	115
5.1 Evaluarea posibilității valorificării reziduurilor lichide de cafea.....	115
5.1.1 Metode de obținere.....	116
5.1.2 Caracterizarea fizico-chimice a reziduurilor lichide de cafea (densitate, vâscozitate, indicile de brunificare).....	116
5.1.3 Utilizarea reziduurilor lichide de cafea pentru înfrumusețarea și protejarea lemnului.....	119
5.1.4 Concluzii.....	120
5.2 Valorificarea energetică a zațului de cafea prin conceperea unor pastile de aprins focul sau de întreținut arderea.....	121
5.2.1 Pastile de aprins focul pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea.....	122
5.2.2 Pastile de aprins focul cu un conținut ridicat de zaț de cafea și diferite tipuri de ceară.....	128
5.2.3 Concluzii.....	143
5.3 Utilizarea zațului de cafea pentru obținerea unor materiale compozite.....	144
5.3.1 Metode de obținere.....	144
5.3.2 Caracterizarea materialelor compozite (analiză termică, caracterizare morfologică, spectroscopie ATR-FTIR, comportare reologică).....	147
5.3.3 Concluzii.....	166
CONCLUZII GENERALE.....	167
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ.....	171
BIBLIOGRAFIE.....	173

În rezumatul tezei de doctorat se prezintă într-o formă succintă introducerea și o parte din rezultatele originale obținute, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea rezumatului s-au păstrat notațiile și numerotarea pentru capitole, paragrafe, figuri și tabele utilizate în cadrul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

La nivel global, cafeaua este considerată una dintre cele mai populare băuturi, datorită conținutului său de cofeină și aromei intense. Producția și consumul mondial de cafea înregistrează un trend ascendent de la an la an. În perioada 2020 – 2021, producția de cafea a fost de 170,8 milioane de saci a câte 60 kg, în timp ce consumul a atins 169,9 milioane de saci. În perioada 2023 – 2024 s-a înregistrat o creștere de aproximativ 7 milioane de saci, producția ajungând la 178,0 milioane, iar consumul la 177,0 milioane de saci de 60 kg. Producția speciei de cafea *Arabica* este de aproximativ 1,4 ori mai mare comparativ cu specia *Robusta*. Astfel, dacă în 2023 – 2024 producția de cafea *Robusta* a fost de 75,8 milioane de saci, cea de *Arabica* a ajuns la 102,2 milioane de saci (International Coffee Organization, 2023).

În anul 2023, America de Sud a fost considerată cel mai mare producător de cafea, cu o producție de 4 milioane de tone, urmată de Asia (3,6 milioane tone), Africa (1,35 milioane tone), America de Nord (1,14 milioane tone) și Oceania (426 mii tone) ("Coffee bean production", accesat pe 05.04.2025).

În anul 2022, țările cele mai mari consumatoare de cafea la nivel mondial au fost: Statele Unite ale Americii (1.697.000 tone), Germania (587.000 tone), Filipine (552.000 tone), Japonia (480.000 tone), Brazilia (466.000 tone), Rusia (389.000 tone), Italia (384.000 tone), Marea Britanie (383.000 tone), Franța (346.000 tone) și Vietnam (336.000 tone). România a înregistrat un consum de 162.000 tone ("Coffee Consumption by Country", accesat pe 05.04.2025).

Având în vedere consumul anual foarte ridicat de cafea, s-a evidențiat necesitatea dezvoltării unor direcții sustenabile, orientate spre reducerea amprentei ecologice asociate acestui produs. Anual, industria preparării cafelei generează aproximativ 6 milioane de tone de masă solidă, cunoscută sub denumirea de zaț de cafea (SCG), care reprezintă aproximativ 45% din reziduurile solide rezultate în urma preparării unei cafele (Zhao et al., 2024). Deșeurile de zaț de cafea provin din trei surse principale: utilizarea casnică, comercială și industrială (Franca & Oliveira, 2022). Având în vedere volumul ridicat de deșeuri generate, valorificarea integrată a acestora devine o direcție de interes major. Astfel, zațul de cafea poate fi utilizat pentru obținerea de biocombustibili, îngrășăminte, compost, materiale compozite sau biosorbenți destinați proceselor de bioremediere (Forcina et al., 2023; Franca & Oliveira, 2022; Johnson et al., 2022). Utilizarea zațului de cafea ca materie primă secundară contribuie la implementarea economiei circulare, reducerea poluării prin limitarea emisiilor de gaze cu efect de seră și promovarea cercetării și inovației (H. Ahmed et al., 2024; Choe, 2025; Roychand et al., 2023; Sidło & Latosińska, 2025; Yusufoglu et al., 2024).

Un interes major al cercetării contemporane este implementarea valorificării zațului de cafea nu doar la scară mică, de laborator, ci și la nivel industrial. În acest sens, Asociația Britanică a Cafelei (British Coffee Association) și-a reorientat, începând cu anul 2018, misiunea către un accent clar pe sustenabilitate. Scopul acestei organizații este de a încuraja inovația, de a contribui la transformarea întregului lanț de aprovizionare și de a promova practici durabile. Un exemplu concret este implicarea companiei Costa Coffee în dezvoltarea unei economii circulare, axate pe reutilizarea zațului de cafea. Anual, aproximativ 3.500 de tone de zaț generate de lanțurile de cafenele Costa Coffee sunt reciclate în vederea obținerii de biocombustibili sau îngrășăminte naturale (British Coffee Organization, 2018).

Valorificarea complexă a zațului de cafea în domenii variate – de la producerea de biocombustibili, până la aplicații în industria cosmetică și agricolă – este susținută de compoziția sa chimică diversificată și de proprietățile sale intrinseci.

Zațul de cafea conține o gamă largă de compuși chimici: polizaharide (celuloză și hemiceluloze), oligozaharide, lipide, acizi alifatici, aminoacizi, proteine, cofeină, trigonelină, acizi clorogenici, polifenoli, minerale esențiale, lignină, melanoidine și compuși volatili (Choe, 2025; Kovalcik et al., 2018; Yusufoglu et al., 2024). Dintre aceștia, celuloza (8 – 15%) și hemicelulozele (30 – 40%) pot fi extrase și ulterior supuse proceselor de hidroliză pentru obținerea de zaharuri precum glucoză, arabinoză, galactoză și manoză, care pot fi fermentate microbial în vederea producerii de acizi organici valoroși: acid lactic, succinic, acetic etc. (Bomfim et al., 2022).

Principalele elemente identificate în zațul de cafea sunt: carbonul (C) având o concentrație cuprinsă în intervalul 40 – 70%, oxigenul (O) variind de la 10% până la 50% și hidrogen (H) cu un conținut în jur de 6 – 11% (Hu et al., 2022; Malagón-Romero et al., 2023; Milanković et al., 2023; Roychand et al., 2023) precum și numeroase microelemente de tipul K, Na, Ca, Si, Mg, P, Mn (Colantoni et al., 2021; Roychand et al., 2023; Yee et al., 2024). Această compoziție, confirmă potențialul zațului ca sursă regenerabilă de materie primă, atât pentru obținerea de biocărbune, cât și ca îngrășământ în agricultură.

De asemenea, zațul de cafea prezintă numeroase grupări funcționale: C–H, O–H, C=O, C–O, C–O–C (Bajrami et al., 2024; Semaan et al., 2023; Thana et al., 2023) care favorizează interacțiuni chimice complexe cu alte substanțe sau materiale. Această caracteristică îi conferă o capacitate crescută de adsorbție a diversilor poluanți din mediu și îl recomandă pentru utilizarea în sinteza de materiale compozite.

Proprietățile termice ale zațului – datorate conținutului ridicat de hemiceluloze, celuloză și lignină – îl fac potrivit și pentru producerea de energie, aceste componente degradându-se la temperaturi mai mari de 200 °C (Ko et al., 2025; Malagón-Romero et al., 2023; Zuluaga et al., 2024).

Literatura de specialitate cuprinde numeroase studii științifice dedicate caracterizării și valorificării zațului de cafea pentru obținerea de produse cu valoare adăugată. Disponibilitatea ridicată, alături de proprietățile fizico-chimice, termice, morfologice și structurale complexe, confirmă încă o dată potențialul său excepțional în dezvoltarea unor noi direcții sustenabile de valorificare, cu aplicabilitate atât la scară de laborator, cât și la nivel industrial.

Ținând cont de aspectele esențiale menționate anterior, teza de doctorat este orientată spre evidențierea valorii adăugate a zațului de cafea prin aplicarea unor principii originale și a unor abordări inovatoare. Direcțiile de cercetare propuse vizează trei aspecte majore:

- Caracterizarea complexă a zațului de cafea utilizând metode avansate de analiză;
- Valorificarea zațului de cafea ca sursă de materie primă secundară pentru dezvoltarea:
 - i) brichetelor utilizate la aprinderea și menținerea focului și ii) materialelor compozite;
- Valorificarea reziduurilor lichide rezultate în urma preparării cafelei.

Teza este structurată în cinci capitole. Primul capitol oferă o sinteză a datelor din literatura de specialitate, subliniind contextul actual al temei abordate și stadiul cercetării în domeniul valorificării zațului de cafea ca resursă secundară. Acesta este împărțit în trei subcapitole: (1) prezentarea proprietăților fizice, chimice, termice și morfologice ale zațului de cafea, alături de principalele metode de caracterizare; (2) metodele de uscare ale acestuia; și (3) aplicațiile de valorificare din diverse domenii. Capitolul al doilea detaliază obiectivul general al tezei, precum și obiectivele specifice care contribuie la atingerea acestuia. De asemenea, sunt prezentate tipurile de cafea utilizate în studiu, caracteristicile acestora și condițiile experimentale pentru obținerea zațului de cafea. Capitolele 3, 4 și 5 sunt dedicate prezentării rezultatelor experimentale și a abordărilor inovative dezvoltate în cadrul cercetării, punând accent pe contribuțiile proprii și originale aduse domeniului.

Capitolul 1 prezintă stadiul actual al cercetării în domeniul valorificării zațului de cafea, având ca scop obținerea unei perspective detaliate asupra potențialului acestuia ca resursă secundară. Acesta este structurat în trei subcapitole, fiecare abordând un aspect fundamental. Primul subcapitol evidențiază proprietățile fizice, chimice, termice și morfologice ale zațului de cafea, prin prezentarea principalelor metode de caracterizare și a rezultatelor raportate în literatura de specialitate. Al doilea subcapitol tratează tehnicile de uscare a zațului, iar cel de-al treilea sintetizează domeniile de aplicabilitate și direcțiile actuale de valorificare.

Capitolul 2 definește obiectivul general al tezei, împreună cu o serie de obiective specifice care contribuie la atingerea acestuia. Sunt prezentate, de asemenea, tipurile de cafea utilizate în cadrul cercetării, principalele caracteristici ale acestora și condițiile experimentale pentru obținerea zațului.

Capitolul 3 este dedicat caracterizării fizice, chimice, termice și morfologice a șase tipuri de zaț de cafea, cu conținut variabil de cafea *Arabica* și *Robusta*. Proprietățile fizice sunt analizate din perspectiva distribuției granulometrice, a capacității de reținere a apei și a uleiului. Caracterizarea chimică este realizată prin tehnici complexe precum analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometrie de masă și spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (TG/MS/FTIR), precum și prin spectroscopie FTIR-ATR. Morfologia particulelor este determinată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj (SEM), asociată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (EDX). Comportamentul termic este evaluat printr-o serie de tehnici: analize termogravimetrice (TGA), calorimetrie diferențială de scanare (DSC), calorimetrie în bombă de combustie și calorimetrie de combustie la microscară (MCC).

Capitolul 4 este dedicat studiului cinetic al procesului de uscare a zațului de cafea, utilizând analiza termogravimetrică în condiții izoterme, la diferite temperaturi și grosimi ale stratului de material. Se trasează curbele de uscare în funcție de umiditate și timp, iar influența fluxului de aer asupra cineticii de uscare este analizată detaliat. În plus, sunt testate mai multe modele matematice pentru a descrie datele experimentale, fiind calculați coeficienții efectivi de difuzie.

Capitolul 5 explorează potențialele aplicații pentru valorificarea zațului de cafea. Este prezentată o aplicație ce vizează utilizarea reziduurilor lichide de cafea, precum și două direcții principale de valorificare a zațului de cafea. Prima direcție constă în proiectarea unor pastile pentru inițierea și menținerea arderii, dezvoltate pe bază de zaț de cafea în combinație cu: (a) deșeuri agricole și (b) diverse tipuri de ceară. A doua direcție presupune conceperea unor materiale compozite pe bază de zaț de cafea și pastă de hârtie reciclată. Aceste materiale sunt caracterizate printr-o analiză complexă, vizând proprietățile fizico-chimice, reologice, termice, morfologice și structurale, pentru a evidenția potențialul lor ca produse cu valoare adăugată.

În încheiere, teza de doctorat include o secțiune dedicată concluziilor generale, care sintetizează într-o manieră integrată principalele rezultate experimentale obținute în cadrul cercetării. Accentul este pus pe evidențierea contribuției științifice originale și inovatoare privind valorificarea zațului de cafea, în contextul promovării sustenabilității și dezvoltării de materiale cu valoare adăugată și proprietăți funcționale complexe. Este de asemenea evidențiată activitatea de diseminare a rezultatelor științifice, concretizată prin publicarea a **cinci articole** științifice în reviste internaționale indexate ISI, **două articole** în reviste indexate BDI, precum și prin participarea la **cinci conferințe internaționale**. Lucrarea se încheie cu prezentarea bibliografiei utilizate în elaborarea tezei de doctorat.

CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE STUDIULUI. TIPURI DE CAFEA UTILIZATE ȘI CONDIȚII EXPERIMENTALE DE OBTINERE A ZAȚULUI DE CAFEA

2.1 Obiectivele studiului

Obiectivul principal al acestei teze de doctorat este valorificarea integrată a zațului de cafea rezultat din industria cafelei, prin conversia acestuia în bioproduse cu valoare adăugată. Studiul de cercetare explorează procese ecologice pentru prelucrarea acestei biomase valoroase, având în vedere aplicabilitatea sa în diverse domenii, precum industria alimentară și cosmetică, agricultura, producerea de energie verde și fabricarea materialelor compozite. În plus, cercetarea se aliniază principiilor economiei circulare și sustenabile, vizând reducerea impactului asupra mediului și o gestionare eficientă a resurselor disponibile.

Pentru atingerea obiectivului principal o serie de *obiective specifice* au fost propuse și urmărite:

- Evaluarea disponibilității zațului de cafea ca materie primă secundară;
- Identificarea domeniilor de interes pentru valorificarea zațului de cafea pe baza studiilor din literatura de specialitate;
- Caracterizarea complexă a zațului de cafea din punct de vedere al proprietăților fizico-chimice, termice, morfologice și structurale, utilizând metode analitice avansate;
- Identificarea unei aplicații practice pentru valorificarea reziduurilor lichide de cafea;
- Valorificarea energetică a zațului de cafea prin conceperea și dezvoltarea a două tipuri de pastile pentru aprinderea și întreținerea focului:
 - i) Pastile de aprins focul pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea,
 - ii) Pastile de aprins focul cu un conținut ridicat de zaț de cafea și diferite tipuri de ceară;
- Evidențierea rolului zațului de cafea ca material de umplură în fabricarea materialelor compozite, prin evaluarea proprietăților termice, fizico-chimice, reologice, morfologice și structurale ale compozitelor obținute.

2.2 Tipuri de cafea utilizate și condiții experimentale de obținere a zațului de cafea

Cafeaua este una dintre cele mai populare băuturi la nivel global, fiind parte integrantă din rutina zilnică a consumatorilor. Consumul mondial și volumul său de comercializare o plasează printre cele mai tranzacționate produse, fiind a doua cea mai consumată băutură după apă și al doilea cel mai comercializat produs după petrol (Murthy & Naidu, 2012b).

Cafeaua aparține genului *Coffea*, familia *Rubiaceae*, care cuprinde numeroase specii cu importanță economică. Dintre acestea, două specii sunt deosebit de relevante în comerțul internațional: *Coffea arabica* L. și *Coffea canephora* Pierre, cunoscute sub denumirile comune Arabica și Robusta. *Coffea arabica* este apreciată pentru aroma sa delicată, aciditatea echilibrată și conținutul redus de cofeină, fiind cultivată predominant în regiuni cu altitudini mari. În schimb, *Coffea canephora* se remarcă prin rezistența crescută la dăunători și variațiile climatice, având un gust mai puternic și un conținut mai ridicat de cofeină (Alves et al., 2017).

Având în vedere că *Coffea arabica* și *Coffea canephora* (Robusta) sunt cele mai consumate tipuri de cafea, s-a considerat relevant să se utilizeze, în cadrul acestui studiu, mai multe sortimente comerciale cu proporții variate de *Arabica* și *Robusta* în compoziția lor. În acest scop, au fost achiziționate dintr-un magazin specializat șase tipuri de cafea, ambalate în pachete de 1 kg, sub formă de boabe. În tabelul de mai jos sunt prezentate compozițiile sortimentelor analizate, precum și codificarea acestora în teza de doctorat.

Tabel 2.1 Tipuri de cafea utilizate pentru generarea zățului de cafea

Nr. probă	Denumire	Cod	Arabica, %	Robusta, %
1	Arabica	A	100	0
2	Lavazza	L	70	30
3	Granbar	GB	50	50
4	Prestige	P	35	65
5	Orocrema	O	20	80
6	Miscela	M	0	100

CAPITOLUL 3. CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A ZAȚULUI DE CAFEA

Zațul de cafea s-a obținut prin respectarea aceleiași rețete și condiții de lucru pentru fiecare probă. Pentru aceasta s-au cântărit 24 grame boabe de cafea, care au fost măcinate timp de 25 secunde într-o râșniță de cafea Myria. În continuare, 12 grame de boabe de cafea măcinate și 40 mL de apă au fost folosite la prepararea cafelei în expresorul automat DeLonghi.

Zațul de cafea proaspăt obținut se găsește în stare umedă și are un conținut ridicat de umiditate. Umiditatea acestuia a fost verificată cu ajutorul unui analizor de umiditate Mettler Toledo HG63 Halogen. S-a stabilit conținutul de umiditate în zațul de cafea, ca fiind cuprins între 38% și 48%. Conținutul ridicat de umiditate impune necesitatea uscării zațului de cafea. În acest scop, zațul de cafea umed obținut în urma preparării a două cafele a fost uscat într-un cuptor pe o tavă de aluminiu în intervalul de temperatură 60 – 70 °C timp de 4 ore.

3.1 Evaluarea distribuției granulometrice a particulelor

3.1.2 Determinarea experimentală a distribuției granulometrice

3.1.2.1 Tehnica difractometriei cu fascicul laser

- **Analizorul SHIMADZU SALD-7001**

Pentru cele 6 probe de zaț de cafea s-a utilizat drept solvent apa distilată.

O cantitate de ≈ 10 mg (echivalentul unui vârf de spatulă) pentru fiecare probă a fost introdus în cuva de cuarț umplută cu apă distilată. Analiza probei s-a realizat folosind un sistem de agitare, pentru a evita sedimentarea zațului de cafea și a împiedica formarea aglomeratelor.

Dimensiunile particulelor pentru diametrul mediu 50%D a fost cuprins între 0,184 μm și 18,580 μm . Având în vedere că probele de zaț de cafea au fost preparate în aceleași condiții se observă o diferență foarte mare a dimensiunii particulelor de la o probă la alta. Aceasta duce la concluzia că analizorul SALD-7001 nu cuprinde tot intervalul de dimensiuni a particulelor din cauza utilizării în analiză a unei cantități mici de probă.

- **Analizorul Anton Paar PSA 1190**

Distribuția granulometrică a probelor de zaț de cafea a fost analizată folosind analizorul PSA 1190 în modul de dispersie uscată, deoarece zațul de cafea este un compus hidrofil și are o capacitate de absorbție a apei ridicată. Acest mod de analiză oferă o precizie mai bună pentru evaluarea dimensiunii particulelor. Probele de zaț de cafea au fost introduse într-un suport de eșantion montat pe dispozitiv. Fluxurile eșantionului sunt reglate în combinație cu presiunea aerului pentru a obține rezultate scontate.

Rezultatele obținute în urma utilizării aparatului Anton Paar PSA 1190 au arătat că majoritatea particulelor de zaț de cafea au dimensiuni cuprinse în intervalul 100 – 500 μm (Bejenari et al., 2021a). Aceste rezultate sunt comparabile cu dimensiunile particulelor de zaț de cafea obținute de către alți autori prin aplicarea tehnicii difractometriei cu fascicul laser (Gould et al., 2016; La Scalia et al., 2021; Mitsaichon et al., 2022).

3.1.2.2 Tehnica sitării

În vederea determinării distribuției granulometrice a celor 6 tipuri de zaț de cafea prin tehnica sitării s-a folosit un echipament de laborator cu cernere pe site vibratorii. Dimensiunea ochiurilor sitelor folosite sunt de 1000 μm , 500 μm , 300 μm și 100 μm . Cantitatea de zaț de cafea supusă sitării a fost de ≈ 20 g. Conform datelor din literatură, s-a stabilit perioadă optimă de vibrație un timp de 5 minute (Merkus, 2009). Frațiunile de particule de zaț de cafea de pe fiecare sită au fost cântărite cu ajutorul balanței analitice Partner XA 220 (Bejenari et al., 2021a).

În urma aplicării tehnicii sitării pentru determinarea dimensiunii particulelor a celor 6 probe de zaț de cafea s-a observat că un procentaj de peste 80% este atribuit fracțiilor 1000 – 500 μm și 500 – 300 μm . Aceste rezultate sunt similare cu datele obținute de către alți autori prin aplicarea tehnicii sitării pentru zațul de cafea uscat (Efthymiopoulos et al., 2019; Go et al., 2016; Massaro Sousa & Ferreira, 2019).

3.2 Evaluarea capacității de reținere a apei și a uleiului

3.2.1 Condiții dinamice

3.2.1.1 Capacitatea de reținere a apei

Capacitatea de reținere a apei pentru cele 6 probe de zaț de cafea a fost determinată folosind baia de apă cu agitare JULABO SW23. 1 g probă de zaț de cafea uscat a fost adăugat într-un flacon ce conținea 10 mL apă distilată. În acest studiu s-a folosit zaț de cafea cu dimensiunea particulelor neuniformă. Toate cele 6 probe au fost studiate simultan, prin introducerea celor 6 flacoane cu probe în baia de apă cu agitare timp de 30 minute la temperatura de 25 °C. În următoarea etapă, amestecul din flacon a fost filtrat folosind o instalație de filtrare în vid.

Cele 6 probe de zaț de cafea au prezentat o capacitate de reținere a apei cuprinsă pe intervalul 1,6110 – 2,3073 g lichid/g material uscat.

3.2.1.2 Capacitatea de reținere a uleiului

Capacitatea de reținere a uleiului a fost determinată pentru toate cele 6 probe de zaț de cafea uscat. În acest scop, s-a folosit o sită de forma unui cilindru cu dimensiunea porilor $\approx 0,5$ mm în care s-a adăugat proba de zaț de cafea, cântărită în prealabil. Pentru a evita pierderile experimentale la efectuarea analizei s-a folosit zaț de cafea cu dimensiunea particulelor din fracția 500 – 1000 μm . În continuare, s-a cântărit sita cu probă și s-a introdus într-un pahar berzelius umplut cu ulei de floarea soarelui. Proba a fost lăsată în contact cu uleiul timp de 30 minute și agitată manual la interval de 5 minute. În următoarea etapă, sita a fost scoasă și lăsată să se scurgă timp de câteva minute, după care cu un serveteț s-a șters excesul de ulei de pe pereții sitei. La final, sita cu probă ce a reținut uleiul a fost cântărită și s-a determinat capacitatea de reținere a uleiului pentru zațul de cafea. Rezultatele obținute pentru capacitatea de reținere a uleiului a zațului de cafea este situată pe intervalul 0,7058 – 0,8582 g lichid/g material uscat.

3.2.2 Condiții statice

3.2.2.1 Studiul cinetic de absorbție a apei

Zațul de cafea este un material hidrofil. Astfel, acesta poate să absoarbă o cantitate de apă de până la două ori mai mare decât masa sa. În vederea realizării studiului cinetic de absorbție a apei de către zațul de cafea s-au luat spre analiză câte $\approx 0,5$ grame pentru fiecare tip de probă de zaț de cafea. Pentru efectuarea analizei s-au folosit pliculețe din hârtie de filtru în care au fost introduse probele, iar lichidul folosit a fost apa distilată.

Tabel 3.6 Rezultatele studiului cinetic de absorbție a apei

Cod Probă	Masă probă, g	Nr. probă	<i>a</i>	<i>k</i>	R ²
Arabica	0,5075	1	3,8037	0,1566	0,9828
	0,5076	2	3,8129	0,1759	0,9736
	0,5067	3	3,8782	0,1497	0,9807
Lavazza	0,5060	1	4,1327	0,1333	0,9873
	0,5078	2	3,9746	0,1131	0,9945
	0,5073	3	4,0768	0,1713	0,9715
Granbar	0,5068	1	3,5352	0,121	0,9894
	0,5084	2	3,9049	0,1641	0,9708
	0,5058	3	3,8702	0,1512	0,9815
Prestige	0,5051	1	3,5098	0,174	0,9844
	0,5045	2	3,3242	0,1683	0,9848
	0,5056	3	3,5751	0,1658	0,9855
Orocrema	0,5062	1	3,7115	0,1433	0,9803
	0,5058	2	3,4332	0,1688	0,9723
	0,5054	3	3,435	0,169	0,974
Miscela	0,5062	1	4,1282	0,1665	0,971
	0,5053	2	3,8753	0,1706	0,9723
	0,5052	3	3,8754	0,1706	0,9723

Studiul cinetic al absorbției apei de către zațul de cafea nu a fost analizat și de către alți autori. Cu toate acestea, valoarea maximă de apă absorbită pentru proba de zaț de cafea este cuprinsă între 3,32 – 4,13 g apă (Bejenari et al., 2019a; Bejenari & Lisa, 2019) și este apropiată de valorile obținute de către alți autori în condiții dinamice: 3 – 7 g lichid/g material uscat (Murthy & Naidu, 2012a), 5,73±0,1 g lichid/g material uscat (Ballesteros et al., 2014).

3.2.2.2 Studiul cinetic al absorbției uleiului

În urma mai multor încercări experimentale prin aplicarea mai multor metode lucru nu s-a putut realiza studiul cinetic al absorbției uleiului de către zațul de cafea. S-a observat că absorbția uleiului are loc rapid, și din cauza vâscozității ridicate a acestuia nu s-au putut face citiri la intervale scurte de timp.

3.3 Caracterizarea termică

3.3.1 Analiza termogravimetrică (TG), analiza termogravimetrică derivată (DTG) și analiza termică diferențială (DTA)

Curbele termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (DTG) și termice diferențiale (DTA), au fost înregistrate folosind un echipament Mettler 851^e. Zațul de cafea analizat a fost uscat la 105 °C într-un echipament Mettler Toledo HG63. Testele s-au efectuat în regim dinamic, în azot cu debitul de 20 mL/min, la viteza de încălzire 10 °C/min, în intervalul de temperatura 25 – 700 °C și masa probei cuprinsă între 2 – 6 mg (Bejenari & Lisa, 2019).

În figurile 3.5, 3.6 și 3.7 s-au prezentat comparativ curbele TG, DTG și DTA pentru cele 6 tipuri de zaț de cafea supuse analizei termogravimetrice.

S-a constatat că degradarea s-a realizat în 3 sau 4 etape. În prima etapă a avut loc îndepărtarea apei care se găsește în proporție de 0,9 până la 4,6%. Descompunerea termică a probelor a început la temperaturi mai mari de 230 °C. În cazul zațului de cafea (P) ce conține 35% cafea Arabica și 65% cafea Robusta, la temperaturi mai mari de 320 °C s-a modificat mecanismul de degradare, aspect confirmat de apariția unei etape suplimentare de degradare comparativ cu celelalte probe. Acest lucru poate fi explicat prin conținutul diferit de polizaharide ce pot exista în zațul de cafea. Recent, Ballesteros și colaboratorii, au arătat că zațul de cafea conține galactoză, arabinoză, glucoză, manoză și alte polizaharide în diferite proporții (Ballesteros et al., 2015).

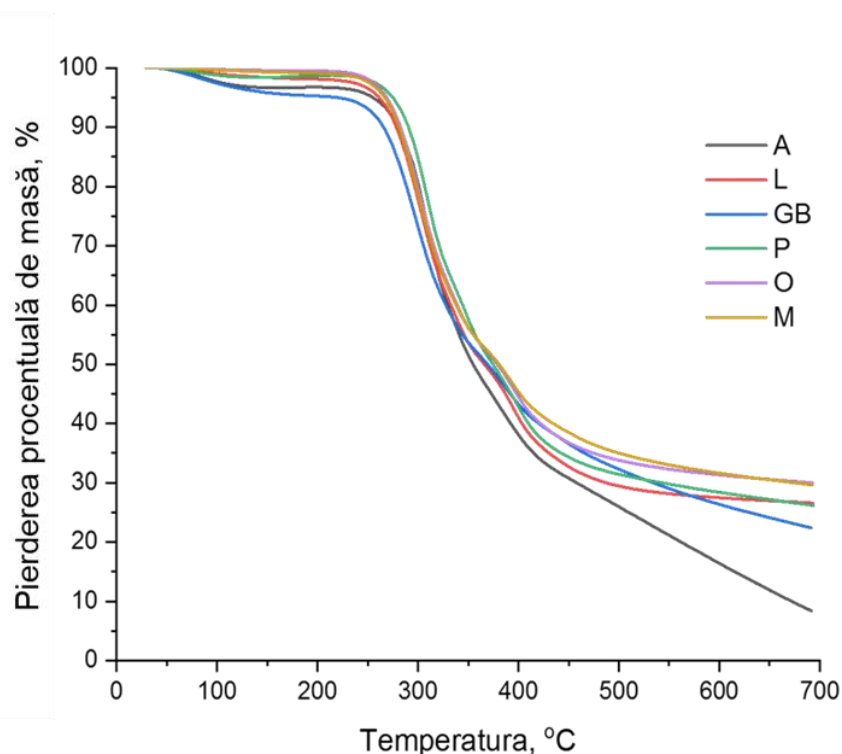


Figura 3.5 Curbele TG pentru cele 6 probe de zaț de cafea analizate: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

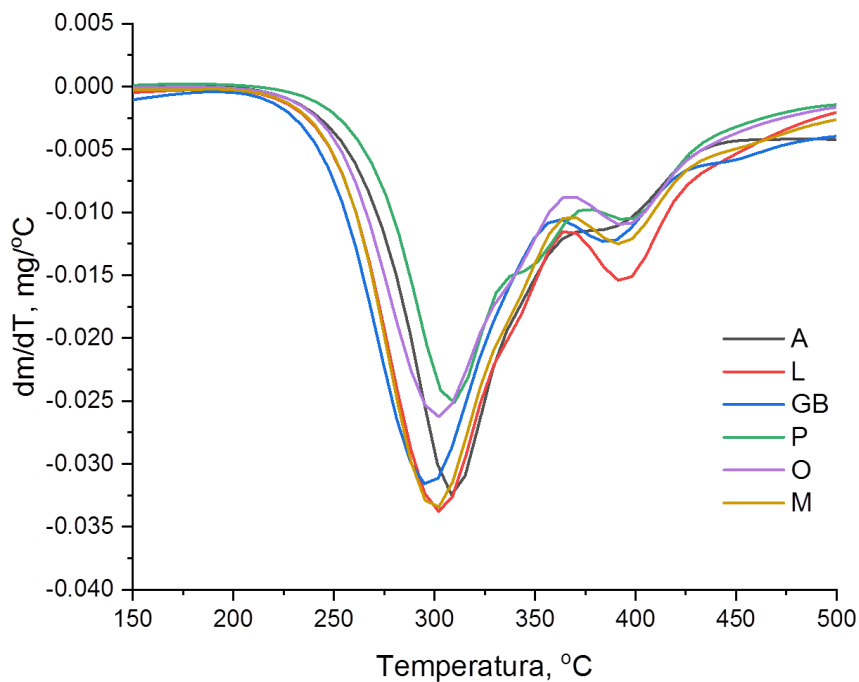


Figura 3.6 Curbele DTG pentru cele 6 probe de zăț de cafea analizate: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

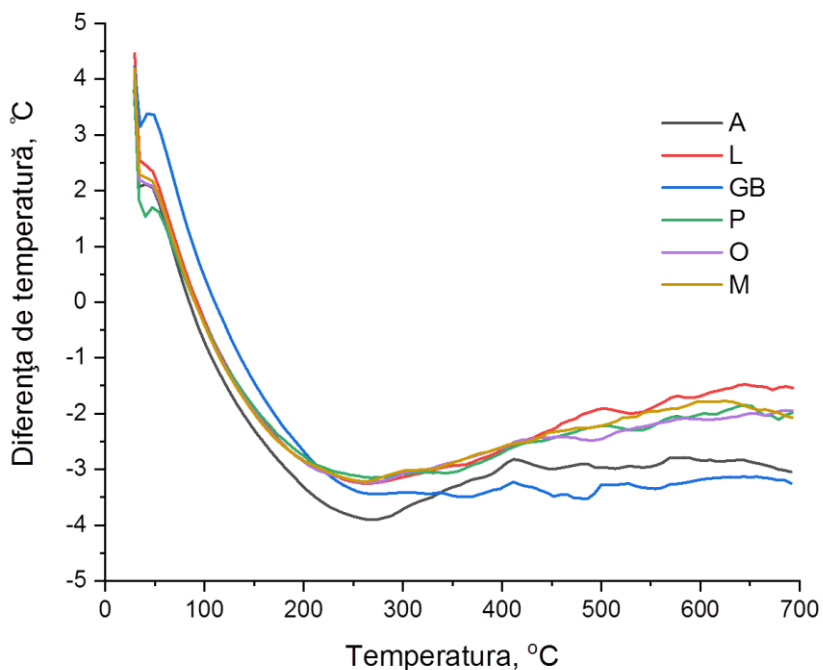


Figura 3.7 Curbele DTA pentru cele 6 probe de zăț de cafea analizate: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

Cantitatea de reziduu care rezultă din descompunerea termică a probelor analizate a fost cuprinsă între 7 și 30%. Cea mai mică cantitate s-a obținut pentru zațul de cafea ce conține 100% *Arabica* (A), iar cea mai mare cantitate pentru cafeaua care conține 100% cafea *Robusta* (M) (Bejenari et al., 2019b).

Cele trei etape de descompunere obținute pentru zaț în intervalul de temperatură 200 – 500 °C au fost asociate de Feroso și Mašek cu descompunerea celor trei biopolimeri: hemiceluloză ($T_m = 310$ °C), celuloză ($T_m = 350$ °C) și lignină ($T_m = 395$ °C) (Feroso & Mašek, 2018). Valori foarte apropiate pentru temperaturile T_m asociate celor trei etape s-au remarcat pentru zațul de cafea (P) ce conține 35% cafea *Arabica* și 65% cafea *Robusta*.

3.3.2 Calorimetria de scanare diferențială (DSC)

Curbele DSC au fost înregistrate cu un aparat de tip Mettler Toledo DSC1, în atmosferă inertă, cu viteza de încălzire de 10 °C/min. S-au realizat scanări în intervalul de temperatură -60 ÷ 150 °C, două încălziri și o răcire (Bejenari & Lisa, 2019). Masa probelor supuse analizei a fost cuprinsă între 5,4 și 6,9 mg. S-au utilizat creuzete de aluminiu cu capacitatea de 40 μL prevăzute cu capac. Curbele DSC înregistrate pe prima încălzire cu viteza de 10 °C/min s-au prezentat în figura 3.8 pentru cele 6 tipuri de zaț de cafea analizate. În figura 3.9 s-au reprezentat curbele DSC obținute în etapa de răcire.

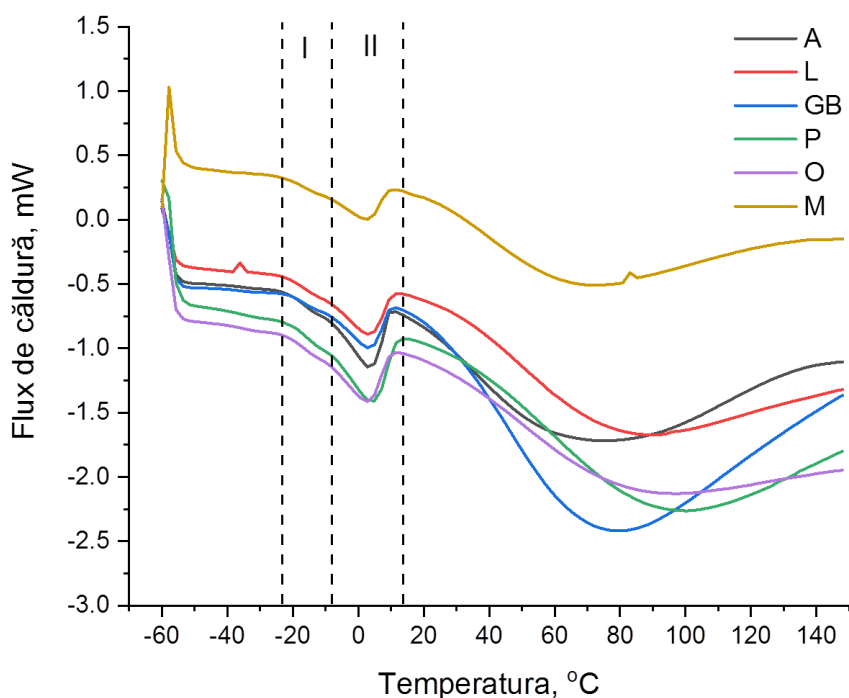


Figura 3.8 Curbele DSC pentru primul ciclu de încălzire pentru cele 6 tipuri de zaț de cafea analizate: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

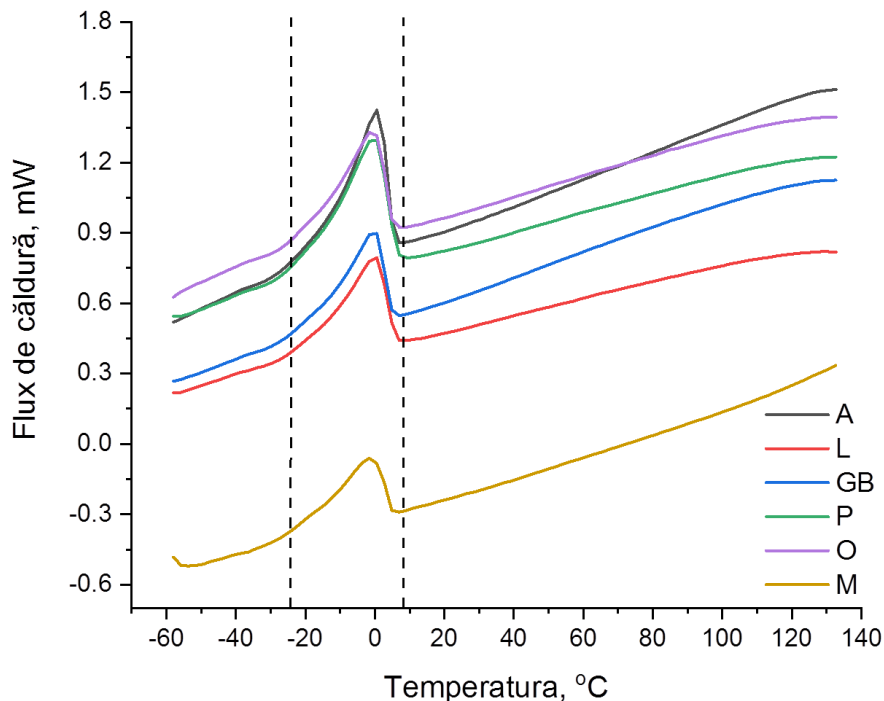


Figura 3.9 Curbele DSC pentru primul ciclu de răcire pentru cele 6 tipuri de zaț de cafea analizate: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

Conform literaturii de specialitate (Caetano et al., 2017; Calligaris et al., 2009; Feroso & Mašek, 2018) prezența picurilor de topire dar și a celor de cristalizare indică prezența uleiului de cafea și mai mult s-a remarcat că nu apar diferențe semnificative între comportarea diferitelor tipuri de zaț de cafea. Având în vedere cele menționate, considerăm faptul că zațul de cafea conține ulei de cafea ce poate fi extras (Bejenari et al., 2018) și utilizat în cosmetică pentru îngrijirea pielii.

3.3.3 Calorimetrie în bomba de combustie

Determinarea căldurii de combustie s-a realizat cu un calorimetru Berthlot-Mahler-Krocker, în care arderea s-a efectuat în oxigen. Variația temperaturii s-a măsurat cu ajutorul unui termometru diferențial Bekmann cu o precizie de 0.0001 °C. Standardizarea calorimetrului s-a realizat cu acid benzoic pentru care căldura de combustie are valoarea $\Delta H_{C,298K}^{\circ} = -2,642 \cdot 10^4$ J/g. Capacitatea calorică a calorimetrului determinată cu ajutorul substanței etalon are valoarea: $C = 1,04 \cdot 10^4$ J/K (Bejenari et al., 2021a).

În vederea determinării entalpiei de combustie, s-a cântărit la balanța analitică masa de probă supusă analizei, în acest caz zațul de cafea Lavazza și s-a determinat variația de temperatură datorată reacției de ardere a zațului de cafea Lavazza: $\Delta T = 3,15$ °C.

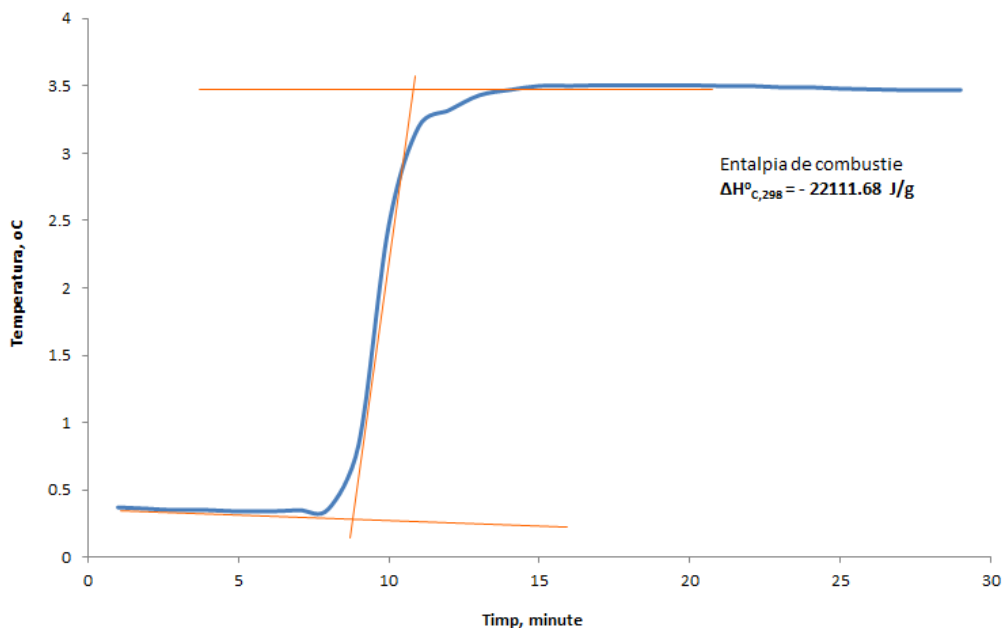


Figura 3.10 Determinarea entalpiei de combustie pentru zațul de cafea Lavazza

Analiza literaturii de specialitate arată faptul că valoarea obținută este comparabilă cu cea a metanolului (-22700 J/g) sau a amoniacului (-22500 J/g) (McAllister et al., 2011).

3.3.4 Calorimetria de combustie la microscală

Metoda calorimetriei de combustie la microscală este o metodă de testare standard pentru determinarea caracteristicilor de inflamabilitate a materialelor, ce prezintă avantajul utilizării unor cantități mici de probă, de ordinul miligramelor. Probele supuse analizei au avut masa cuprinsă între 4,37 mg și 5,33 mg și au fost încălzite cu viteza de (1 °C/s) în atmosferă de azot cu un debit de 80 cm³/min. Gazele rezultate au fost amestecate cu oxigen cu un debit de 20 cm³/min și apoi introduse în combustorul încălzit la 900 °C. Viteza de consum de O₂ a fost măsurată continuu, iar rezultatele degajării de căldură au fost luate ca medie de cinci măsurători pentru fiecare probă.

Din analiza reprezentărilor grafice HRR în funcție de temperatură (figura 3.11) și în funcție de timp (figura 3.12) s-a observat că alurile curbelor în general sunt similare și arderea a avut loc în aproximativ același interval de temperatură pentru toate probele, respectiv 230 – 580 °C. În privința variației în timp s-a remarcat că procesul de degajare de căldură demarează după aproximativ 50 secunde și s-a desfășurat timp de 350 secunde (Bejenari et al., 2021a).

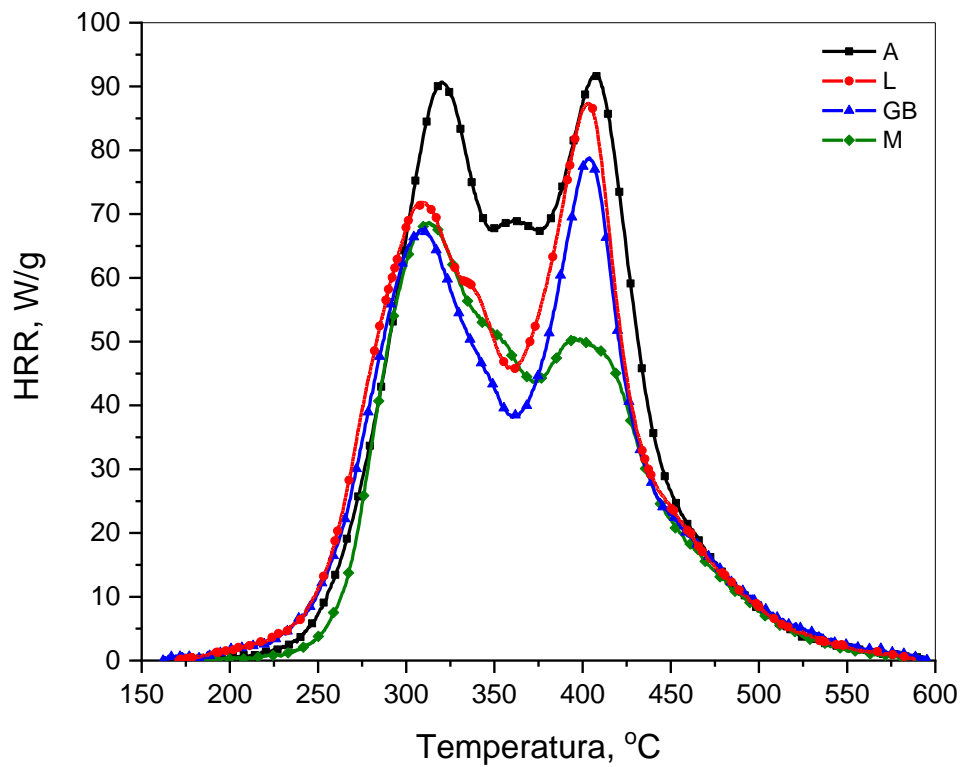


Figura 3.11 Reprezentarea variației HRR funcție de temperatură: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, M-Miscela

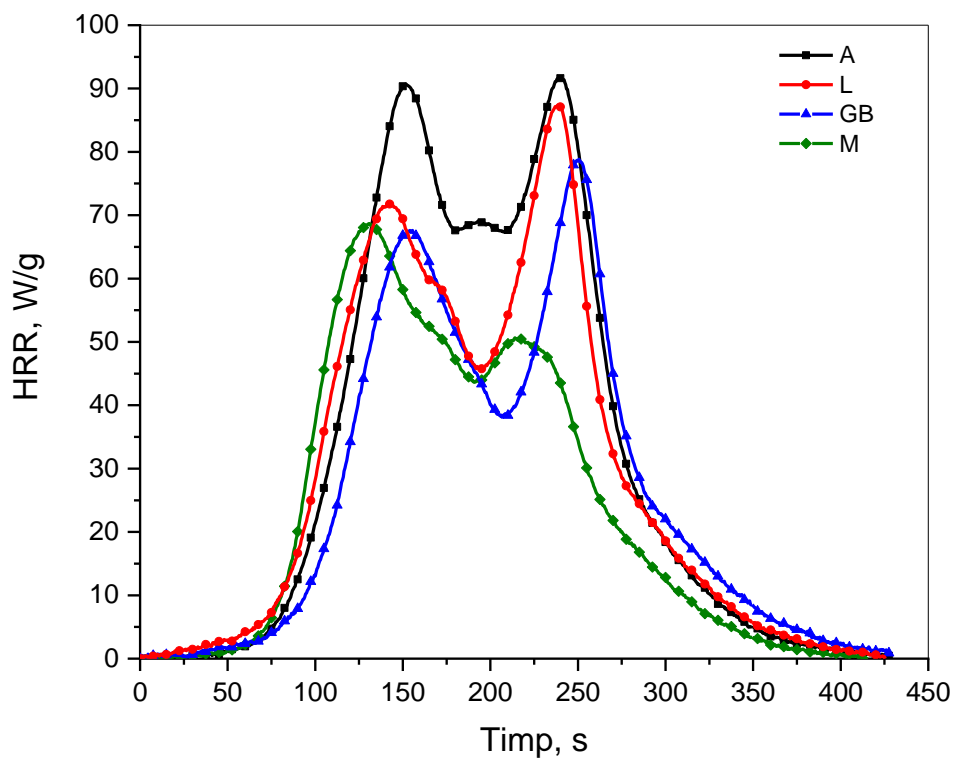


Figura 3.12 Reprezentarea variației HRR funcție de timp: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, M-Miscela

Curbele prezentate în figura 3.11 au arătat că pentru proba A și L există 3 vârfuri și pentru celelalte probe, GB și M, câte două vârfuri bine conturate, iar pentru proba M s-a observat și un mic umăr între cele două vârfuri. Practic, pentru probele în discuție, combustia a avut loc în două etape bine definite. Atât lățimea curbelor cât și cea a vârfurilor au fost similare. Diferită s-a remarcat înălțimea curbelor și, prin urmare, valorile PHRR. Astfel, pentru proba A, cele două vârfuri laterale au aproape același PHRR în jurul valorii de 91 W/g, iar vârful din mijloc un PHRR mai scăzut, în jurul valorii de 70 W/g. În cazul probei L vârfurile laterale au valori de 72 W/g pentru primul vârf și 87 W/g pentru celelalte, iar peak-ul din mijloc a avut PHRR de aproximativ 60 W/g. Probele M și GB au valori similare pentru primul PHRR, în jur de 68 W/g, însă au apărut discrepante pentru al doilea vârf, cu valori ale PHRR-ului în jur de 50 W/g pentru M și 79 W/g pentru GB. Practic, pentru proba GB, procesul de combustie a avut loc mai accentuat în a doua etapă, iar pentru proba M a decurs invers (Bejenari et al., 2021a).

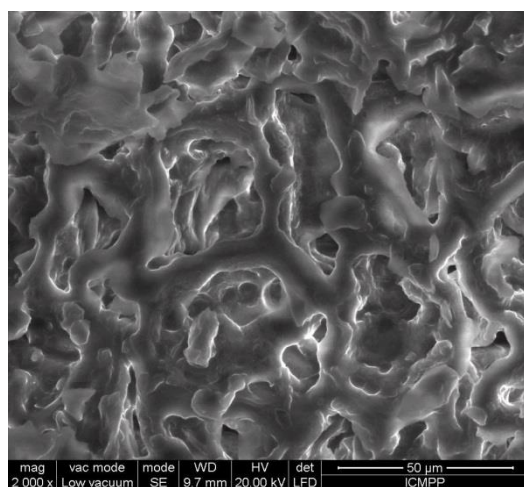
Din punct de vedere temporal, forma și lățimea curbelor s-a menținut constantă. S-a observat în schimb o decalare a vârfurilor cu o apariție mai rapidă a vârfurilor pentru proba M, după 131 secunde pentru primul vârf, respectiv 214 secunde pentru al doilea. Pentru celelalte probe momentul apariției primului vârf a rezultat după 142 secunde, 151 secunde respectiv 155 secunde, iar al doilea vârf pentru proba GB a apărut mult mai târziu față de celelalte probe, după 251 secunde (Bejenari et al., 2021a).

3.4 Caracterizarea morfologică

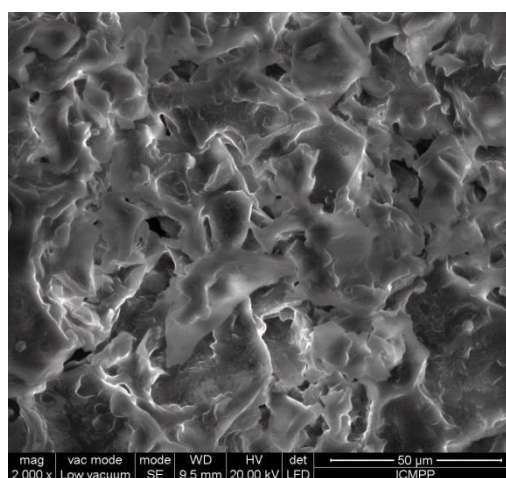
În această teză de doctorat, morfologia de suprafață a probelor de zaț de cafea a fost examinată utilizând un microscop electronic cu scanare (SEM) model Quanta 200, cuplat cu un sistem de analiză elementară EDX (Bejenari et al., 2019c).

3.4.1 Microscopie electronică de baleiaj (SEM)

În studiul efectuat, odată cu creșterea magnitudinii la 2000x (figura 3.15) s-a evidențiat faptul că particulele de zaț de cafea sunt neregulate și au multe goluri intra-particule (Bejenari et al., 2021a). Acest aspect a fost evidențiat și de alți autori în literatură (Zakaria et al., 2017). O distribuție mai uniformă, cu celule cu aspect de „fagure”, a golurilor intra-particule s-au constatat în studiul realizat în cazul zațului de cafea Orocrema.



a)



b)

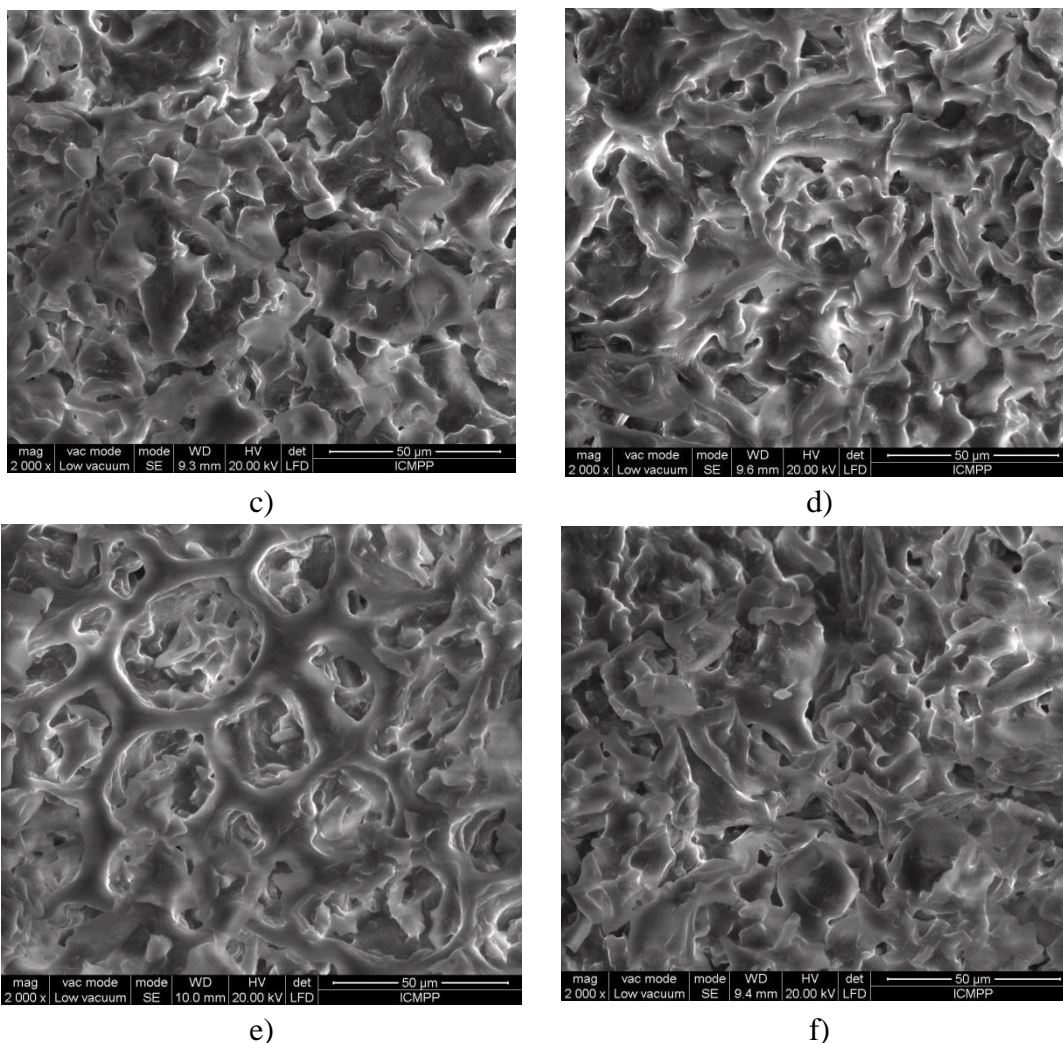


Figura 3.15 Imagini SEM cu particulele de zaț de cafea: Arabica (a), Lavazza (b), Granbar (c) Prestige (d), Orocrema (e) și Miscela (f), magnitudinea 2000x

În urma rezultatelor obținute s-a putut concluziona faptul că, în general, diferitele tipuri de zaț de cafea au caracteristici morfologice similare, cu o structură extrem de poroasă și neregulată.

3.4.2 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)

Conform analizei EDX, elementele comune întâlnite în zațul de cafea au fost carbon, azot, oxigen, fosfor, magneziu, calciu și sulf. Procentul de C este cuprins între 64% și 71%, O variază în intervalul 24 – 31%, iar N se situează pe intervalul 3 – 5%. De asemenea, a fost înregistrată și prezența unor cantități mici de microelemente precum: P, Na, Mg, Si, Ca, S, K,

3.5. Evaluarea compoziției chimice a zațului de cafea

3.5.1 Analiza termogravimetrică cuplată cu spectrometrie de masă și spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (TG/MS/FTIR)

În studiul de caracterizare a zațului de cafea, tehnica cuplată TG/MS/FTIR a fost aplicată utilizând un echipament care a fost compus dintr-un aparat de analiză termogravimetrică de tip STA 449F1 Jupiter (Netzsch –Germany), cuplat cu un spectrofotometru FTIR de tip Vertex-70 (Bruker-Germany) și un spectrometru de masă model QMS 403C Aëolos (Netzsch-Germany). Masa probelor

supuse analizei a fost cuprinsă între 11 și 24 mg și viteza de încălzire aplicată a fost de 10 °C/min în intervalul de temperatură 30 – 620 °C în aer și heliu cu un debit de 20 mL/min (Bejenari et al., 2021a).

În figurile 3.17 și 3.18 s-au prezentat comparativ curbele TG și DTG pentru cele 6 tipuri de zaț de cafea care au fost supuse analizei termogravimetrice cuplate cu MS și FTIR în atmosferă de aer și heliu.

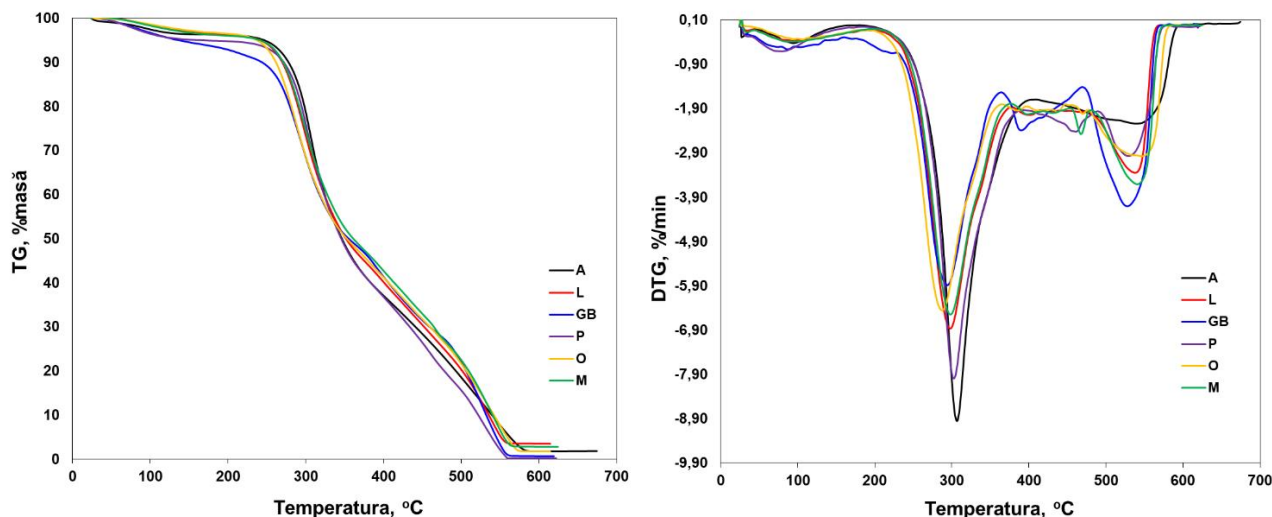


Figura 3.17 Curbele TG și DTG pentru diferitele tipuri de zaț de cafea realizate în aer: A-Arabica, L-Lavazza, G-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

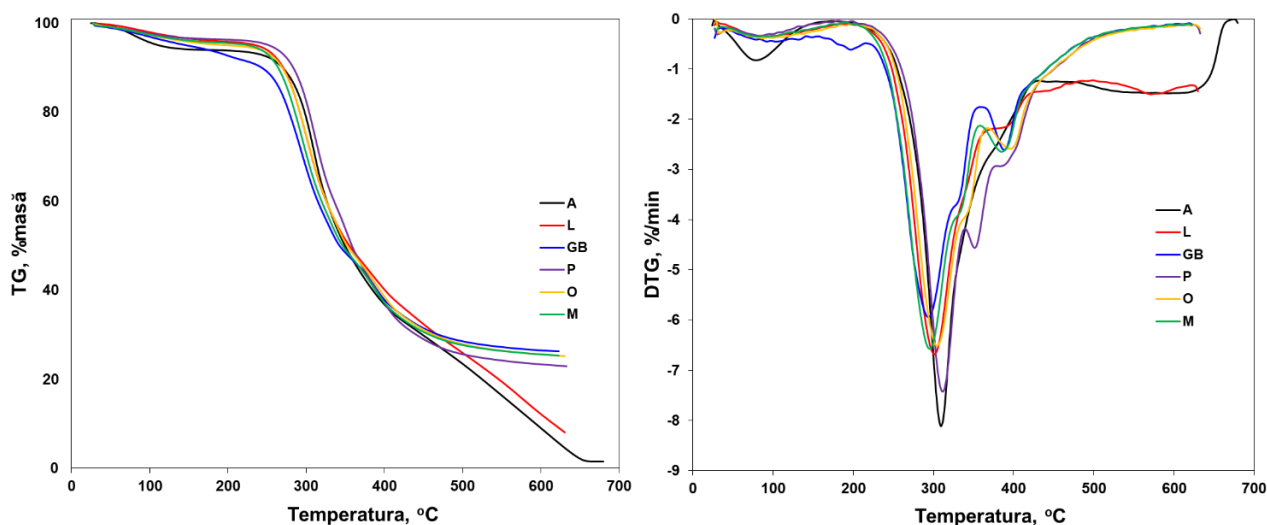


Figura 3.18 Curbele TG și DTG pentru diferitele tipuri de zaț de cafea realizate în heliu: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

În prima etapă a avut loc îndepărtarea apei care se găsește în proporție de 1 până la 5%. Descompunerea termică a probelor a început la temperaturi mai mari de 230 °C. Cea mai bună stabilitate termică s-a obținut în aer pentru proba de zaț Arabica 100% pentru care $T_{onset} = 277$ °C și $T_{peak} = 307$ °C, în etapa de debut a procesului de descompunere termică. Dacă atmosfera în care s-a desfășurat degradarea a fost heliul, cea mai bună stabilitate termică s-a obținut pentru zațul de cafea Prestige ce conține 35% cafea Arabica și 65% cafea Robusta, pentru care $T_{onset} = 280$ °C și

$T_{\text{peak}} = 312 \text{ } ^\circ\text{C}$. Cantitatea de reziduu obținută dacă degradarea s-a realizat în aer a fost cuprinsă între 0 și 3,5%, iar dacă atmosfera în care s-a realizat degradarea a fost heliul reziduu s-a situat între 1,5 și 27% (Bejenari et al., 2021a).

Din analiza curbelor DTG, la temperaturi mai mari de $320 \text{ } ^\circ\text{C}$ în ambele atmosfere de lucru s-au observat valori diferite pentru temperaturile picurilor în funcție de conținutul de cafea *Arabica* din zațul de cafea. Acest lucru poate fi explicat prin conținutul diferit de polizaharide ce pot exista în zațul de cafea.

Curbele MS înregistrate au permis identificarea fragmentelor ionice în intervalul de temperatură $30 - 620 \text{ } ^\circ\text{C}$ în care s-au făcut înregistrările în atmosferă inertă (heliu), dar și în aer. Fragmentele cu intensitatea cea mai mare a curentului ionic identificate în cele două atmosfere de lucru au fost: $m/z = 18$ atribuit H_2O^+ , $m/z = 26$ asociat $\text{CH}=\text{CH}^+$, $m/z = 28$ atribuit grupei CO^+ , $m/z = 44$ asociat CO_2^+ , $m/z = 55$ atribuit $\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}_2^+$ și $m/z = 91$ atribuit C_7H_7^+ . (Bejenari et al., 2021a).

Spectrele FTIR obținute pentru faza gazoasă au indicat rezultate în concordanță cu observațiile prezentate anterior din analiza spectrelor MS. În figura 3.27 s-au prezentat comparativ spectrele FTIR corespunzătoare temperaturii de $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ în cele două atmosfere de lucru.

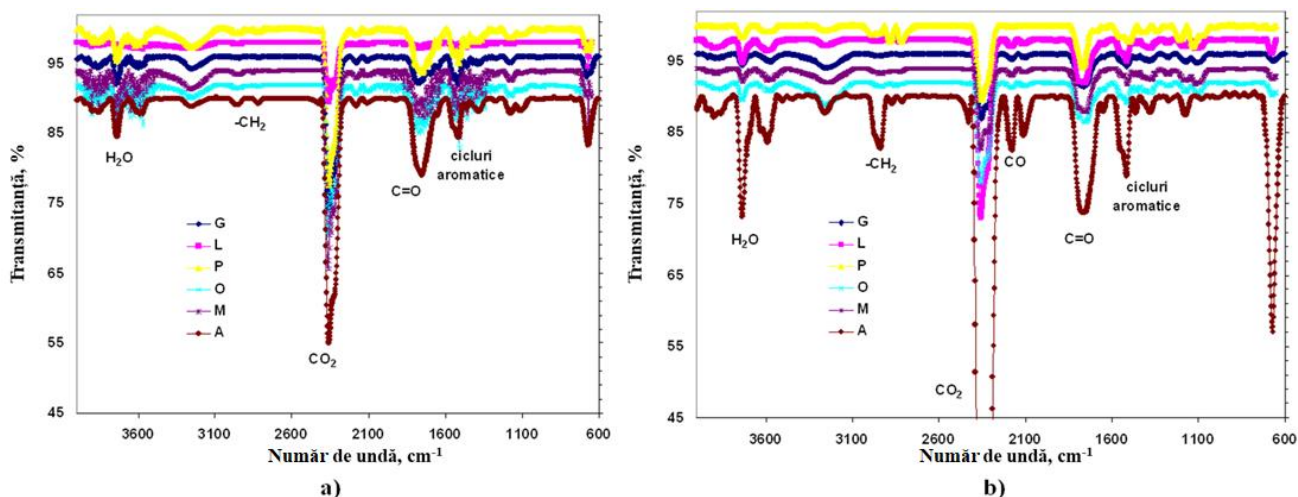


Figura 3.27 Spectrele FTIR pentru gazele rezultate din descompunerea termică a șase tipuri de zaț de cafea (A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela) la temperatura de aproximativ $300 \text{ } ^\circ\text{C}$: a) aer și b) heliu

Tehnica TG/MS/FTIR a permis stabilirea compoziției substanțelor volatile rezultate la încălzirea progresivă a zațului de cafea, dar și obținerea de informații cu privire la mecanismul de degradare, influența conținutului de cafea *Arabica/Robusta* și a atmosferei în care s-a realizat degradarea.

3.5.2 Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier în modul de reflexie totală atenuată (ATR-FTIR)

Spectrele FTIR au fost înregistrate folosind un spectrometru Bruker Vertex 70 FTIR (Bruker Optics, Ettlingen, Germania) echipat cu un cristal ZnSe. Măsurătorile au fost efectuate în modul reflexie totală atenuată (ATR) în intervalul spectral 4000 – 600 cm^{-1} la temperatura camerei cu o rezoluție de 4 cm^{-1} și 32 de scanări. Spectrele ATR-FTIR înregistrate pentru cele șase probe de zaț de cafea s-au prezentat comparativ în figura 3.30 (Bejenari et al., 2021a).

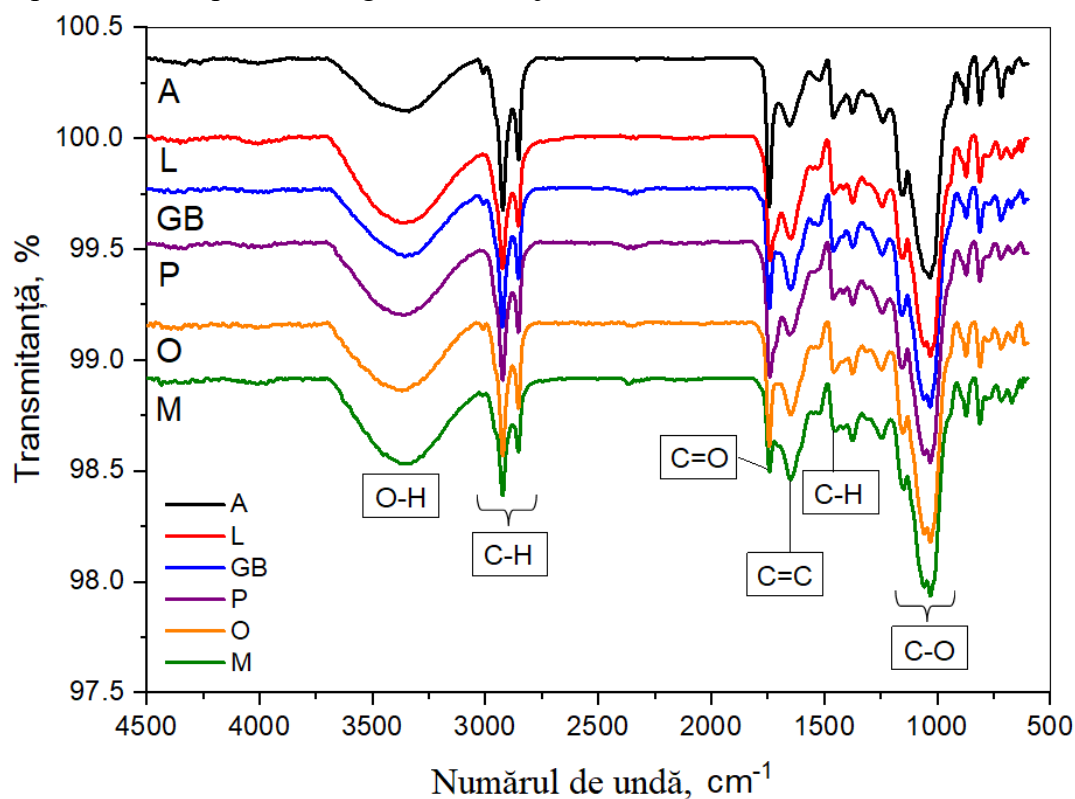


Figura 3.30 Spectrele ATR-FTIR pentru 6 tipuri de zaț de cafea: A-Arabica, L-Lavazza, GB-Granbar, P-Prestige, O-Orocrema, M-Miscela

Pe baza rezultatelor din studiile ATR-FTIR pentru zațul de cafea raportate în literatura de specialitate s-au identificat grupările funcționale prezente în probele analizate (Bajrami et al., 2024; Milanković et al., 2023; Semaan et al., 2023; Susilayati et al., 2022; Zarrinbakhsh et al., 2016; Zuluaga et al., 2024). Astfel, banda de absorbție de la 3308 cm^{-1} este specifică vibrației de întindere a legăturilor O–H. Benzile de la 2923 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} și 1464 cm^{-1} sunt caracteristice legăturilor C–H alifatic. Cele de la 1743 cm^{-1} sunt specifice vibrației de întindere a C=O (esteri). La 1652 cm^{-1} se găsesc benzile caracteristice C=C (aromatice). Benzile de la 1374 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} sunt specifice vibrației de întindere a legăturilor C–O.

CAPITOLUL 4. STUDIUL CINETIC AL PROCESULUI DE USCARE A ZĂȚULUI DE CAFEĂ

4.1 Materiale și metode

S-a analizat cinetica procesului de uscare a zățului de cafea ce conține proporții egale de *Arabica* și *Robusta*, în condiții izoterme la diferite temperaturi: 50 °C, 60 °C, 70 °C și 80 °C și grosimi ale stratului de probă de: 0,6 mm, 1,2 mm, 1,8 mm și 2,4 mm.

Procesul de uscare, respectiv înregistrarea curbelor termogravimetrice (TG) și termogravimetrice derivate (DTG) în condiții izoterme la diferite temperaturi: 50 °C, 60 °C, 70 °C și 80 °C, s-a realizat folosind un echipament Mettler Toledo 851^e. S-au utilizat cantități de probă de zăț de cafea umed cu mase cuprinse între 10 mg și 40 mg, iar viteza aerului în cuptor a fost de 0,003 m/s, 0,009 m/s și 0,018 m/s.

4.2 Determinarea experimentală a curbelor de uscare

Curbele termogravimetrice obținute în condiții izoterme, respectiv 50 °C, 60 °C, 70 °C și 80 °C și pentru diferite grosimi ale stratului de probă de: 0,6 mm, 1,2 mm, 1,8 mm și 2,4 mm, au permis trasarea curbelor de uscare (umiditate din material – timp de uscare) din figura 4.1.

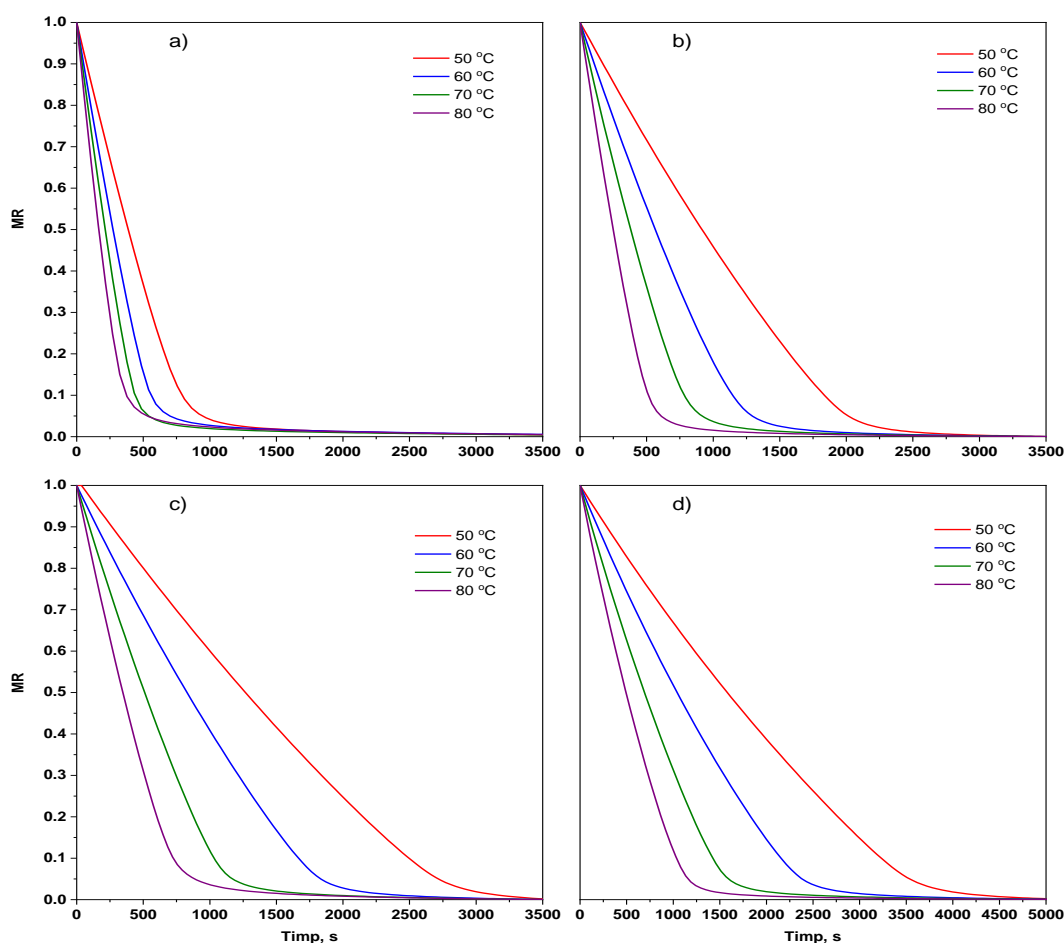


Figura 4.1 Curbele de uscare (umiditate din material – timp de uscare): a) 0,6 mm; b) 1,2 mm; c) 1,8 mm și d) 2,4 mm

Din figura 4.1 s-a identificat că la o temperatură mai ridicată are loc o uscare într-un timp mai scurt a zațului de cafea (Bejenari et al., 2020a).

4.3 Analiza influenței condițiilor fluxului de aer (temperatură și debit) și a duratei procesului asupra cineticii de uscare

Pentru a evalua influența vitezei aerului din cuptor asupra procesului de uscare s-au realizat teste la temperatura de 70 °C și grosimea stratului de zaț de cafea umed de 2,4 mm și la vitezele aerului de 0,003 m/s, 0,009 m/s și 0,018 m/s. S-a remarcat evident creșterea vitezei de uscare odată cu creșterea vitezei aerului. S-a determinat de asemenea, vitezele de evaporare a apei la diferite temperaturi 50 °C, 60 °C și 70 °C la aceeași viteză a aerului de 0,003 m/s. S-a stabilit faptul că, în toate situațiile analizate, viteza de uscare este de aproximativ 2,6 ori mai mică decât viteza de evaporare a apei în aceleași condiții. Acest aspect este important în practica industrială în vederea dimensionării uscătoarelor tubulare.

Tabel 4.2 Valorile parametrilor cinetici ai procesului de uscare a zațului de cafea

Nr.	Grosimea stratului δ , mm	$\ln D_0$	E_a (J/mol)	r^2
1.	0,6	-20,92	8289,46	0,9805
2.	1,2	-18,36	8741,12	0,9634
3.	1,8	-18,02	9066,81	0,9685
4.	2,4	-17,27	10261,23	0,8753

S-a remarcat că valoarea energiei de activare crește odată cu creșterea grosimii stratului de zaț de cafea și este cuprinsă între 8,3 kJ/mol și 10,3 kJ/mol.

4.4. Modelarea procesului de uscare. Predicții în privința duratei procesului de uscare

Cu ajutorul programului Sigma Plot 11.2 datele experimentale $MR=f(\text{timp})$ au fost prelucrate pentru verificarea unor modelele cinetice de uscare existente în literatura de specialitate (Erbay & Icier, 2010) sau modificate de autoarea acestei teze de doctorat.

S-a constatat că în general pentru procesul de uscare a zațului de cafea cele mai bune rezultate se obțin cu modelul Henderson and Pabis modificat ($MR = c + a \cdot \exp(-kt) + bt$, în care t este timpul exprimat în secunde, iar k este constanta de viteză de uscare).

Cunoscând cu precizie suprafața creuzetului ($1.9625 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) în care s-a introdus zațul de cafea în straturi cu diferite grosimi, s-a calculat viteza de îndepărtare a umidității la cele patru temperaturi. Așa cum era de așteptat viteza de uscare a crescut odată cu creșterea temperaturii.

Perioada de uscare cu viteză constantă în care nu intervine procesul de difuzie și evaporarea umidității în strat care are loc numai pe suprafață este scurtă, timpul a fost cuprins între 2 și 5 minute. Etapele de uscare cu viteză descrescătoare au variat în funcție de temperatură și grosimea stratului, și anume între 4 și 81 minute. În figura 4.6 s-au prezentat variația timpului total de uscare până la atingerea umidității corespunzătoare finalizării perioadei de uscare cu viteză descrescătoare liniară (u_d), funcție de grosimea stratului de zaț de cafea la temperaturile de 50 °C, 60 °C, 70 °C și 80 °C. S-a observat că timpul de uscare scade odată cu creșterea temperaturii: de aproximativ 2 ori odată cu creșterea temperaturii de la 50 °C la 60 °C; de 1,4 ori la creșterea temperaturii de la 60 °C la 70 °C și numai de 1,2 ori odată cu creșterea temperaturii de la 70 °C la 80 °C.

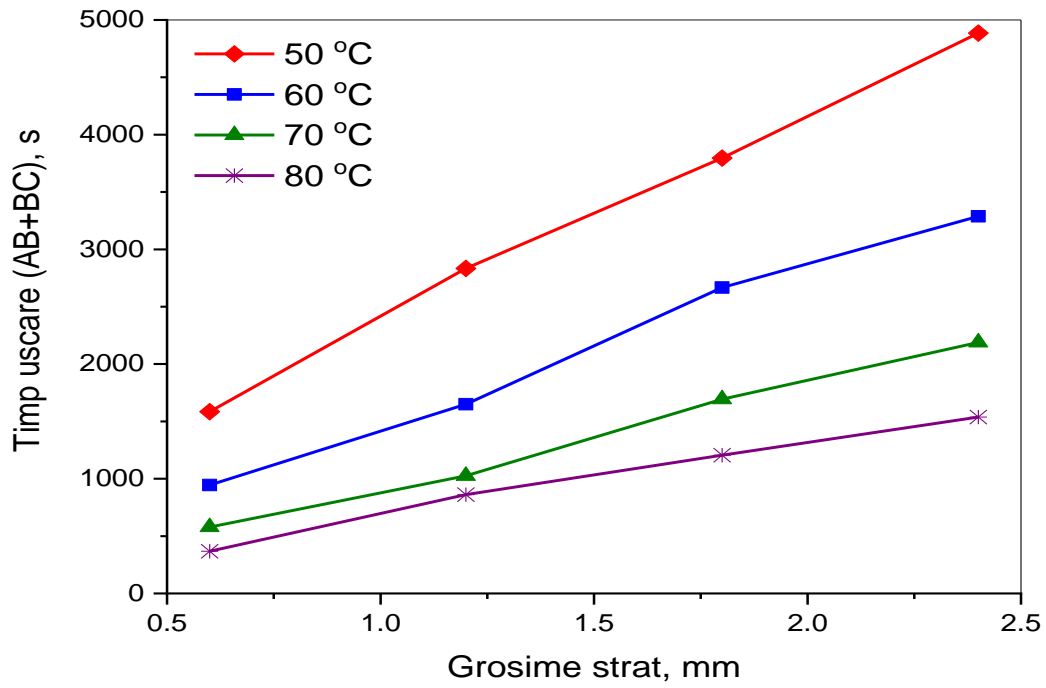


Figura 4.6 Variația timpului de uscare cu grosimea stratului de zaț de cafea

CAPITOLUL 5. POTENȚIALE APLICAȚII ALE ZAȚULUI DE CAFEA

5.1 Evaluarea posibilității valorificării reziduurilor lichide de cafea

5.1.2 Caracterizarea fizico-chimice a reziduurilor lichide de cafea (densitate, vâscozitate, indicii de brunificare)

i) Densitate

Măsurarea experimentală a densității pentru diferitele reziduuri lichide de cafea s-a realizat cu densimetrul Anton Paar tip DMA 4500, la diferite temperaturi: 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C și 50 °C. Pentru determinarea densității, cantitatea probei din celula de măsurare a fost de aproximativ 1 mL, iar timpul de măsurare a fost de aproximativ de 30 secunde.

Odată cu creșterea temperaturii, așa cum era de așteptat, densitatea a scăzut în cazul tuturor probelor analizate. Pentru toate temperaturile de lucru testate, cele mai mari valori s-au obținut pentru densitate în cazul probei Prestige. S-au calculat pentru fiecare temperatură valorile medii ale densității pentru cele patru probe și s-a constatat că aceasta scade de la 1,01975 g·cm⁻³ la 10 °C, până la 1,00170 g·cm⁻³ la temperatura de 50 °C (Bejenari et al., 2019c).

ii) Vâscozitate

Măsurarea experimentală a vâscozității reziduurilor lichide de cafea s-a realizat cu un reometru modular Physica MCR 501 (Anton Paar, Austria) echipat cu un sistem Peltier de control al temperaturii. S-au utilizat cilindrii concentrici care sunt recomandați în cazul probelor cu vâscozitate mică. Testele rotaționale (testele de curgere) au fost înregistrate la diferite temperaturi: 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C și 50 °C cu o variație a vitezei de forfecare în domeniul 0,1 – 100 s⁻¹.

Valorile experimentale ale vâscozității s-au obținut apropiate pentru cele patru probe analizate, la diferitele temperaturi. Valori ușor mai mari pentru vâscozitate s-au obținut pentru probele Prestige și Lavazza. Valorile medii ale vâscozității pentru cele patru probe, calculate pentru fiecare temperatură scade de la 1,745 mPa·s la 10 °C, până la 0,774 mPa·s la temperatura de 50 °C.

iii) Indicele de brunificare

Cu ajutorul unui spectrofotometru T60 Vis (PG Instruments) s-a determinat și indicii de brunificare pentru cele patru reziduuri lichide de cafea. Respectiv, s-a măsurat absorbanta la 420 nm, după ce s-a introdus 1 mL probă în 40 mL apă distilată. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabel 5.2 Indicii de brunificare pentru probele analizate

Cod probă	Lavazza	Granbar	Prestige	Orocrema
Absorbanța	0,595	0,646	0,682	0,580

Conform literaturii de specialitate, indicii de brunificare poate fi utilizat pentru estimarea conținutului de melanoide (Almeida & De Toledo Benassi, 2011). Almeida și Benassi au analizat reziduurile lichide rezultate după utilizarea diferitelor tipuri de cafea din comerț cu diferite proporții de cafea tip *Arabica* și *Robusta*. Aceștia au obținut pentru indicii de brunificare valori cuprinse între

0,291 și 0,690 (Almeida & De Toledo Benassi, 2011). Conform datelor prezentate în tabelul 5.2, valorile pentru indicile de brunificare variază între 0,580 și 0,682. Se poate observa faptul că rezultatele obținute se situează în intervalele raportate de alte studii în literatură.

5.1.3 Utilizarea reziduurilor lichide de cafea pentru înfrumusețarea și protejarea lemnului

În vederea evaluării posibilității de utilizare a unor reziduuri lichide de cafea pentru înfrumusețarea și protejarea lemnului, reziduurile de cafea s-au aplicat pe plăcuțe din lemn de brad cu dimensiunea: $L \times l \times g = 120 \times 30 \times 5$ mm și au fost lăsate să se usuce.

Cu ajutorul unui KRUSS Goniometer s-a măsurat unghiul de contact cu apă bidistilată pentru plăcuțele de lemn de brad tratate cu reziduurile lichide de cafea.

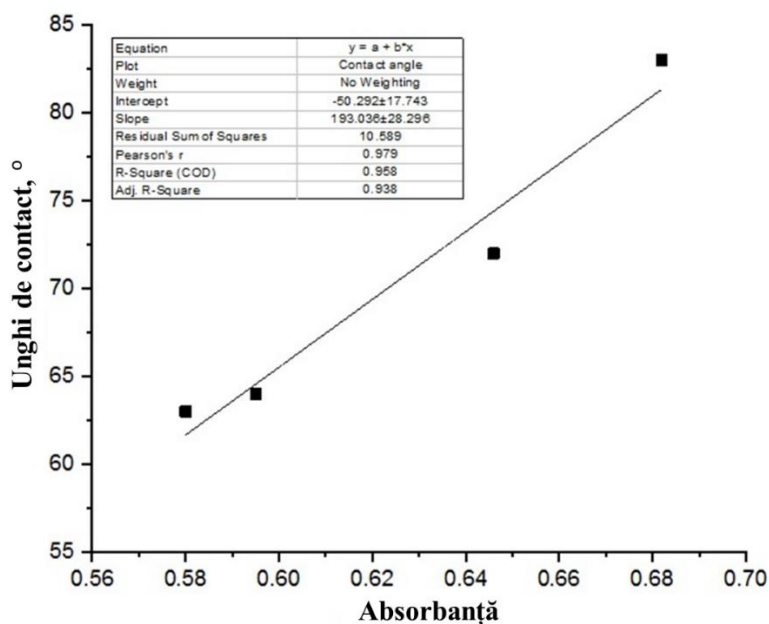


Figura 5.3 Dependența unghiului de contact de absorbantă

Evaluarea rezultatelor obținute relevă faptul că unghiul de contact al plăcuțelor de lemn de brad tratate cu reziduuri lichide de cafea crește cu 11 până la 30°. Creșterea este cu atât mai mare cu cât crește indicele de brunificare și există o dependență liniară (figura 5.3) (Bejenari et al., 2019b). Aceste rezultate confirmă faptul că indicile de brunificare poate fi utilizat pentru estimarea conținutului de melanoide din reziduurile lichide de cafea.

5.2 Valorificarea energetică a zațului de cafea prin conceperea unor pastile de aprins focul sau de întreținut arderea

5.2.1 Pastile de aprins focul pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea

5.2.1.1 Metode de obținere

Probele analizate au fost obținute din diferite deșeuri agricole, aditivi și zaț de cafea de tip *Arabica*. Deșeurile agricole folosite (coaja de nucă verde, coji de semințe de dovleac, rumeguș, paie, cenușă) au fost uscate în prealabil la temperatura de ≈ 20 °C și mojarate. Aditivii folosiți (făină de grâu, amidon, ulei de floarea soarelui, alcool 70%) nu au fost prelucați în prealabil, cu excepția cerii

și parafinei care au fost mărunțite fin pentru a reduce timpul de topire al acestora (Bejenari et al., 2020b).

Pentru pastila P11 s-au amestecat toate ingredientele, și în ultima fază s-a adăugat parafina topită pe baie de apă. În cazul pastilelor P6 – P9 toate ingredientele s-au adăugat în ceară sau parafină topită. Aceste pastile au fost preparate pe baie de apă. Pentru a obține compoziția optimă pentru pastila de aprins focul s-au analizat 5 probe, în care s-a variat compoziția și raportul masic al acestora sau modul de preparare.

5.2.1.2. Analiza comportării termice prin metoda calorimetriei de combustie la microscală (MCC)

Pastilele de aprins focul pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea obținute în această teză de doctorat au fost supuse analizei comportării la foc cu tehnica MCC. În toate situațiile capacitatea de eliberare de căldură și fluxul total de căldură eliberată au fost mai mari pentru pastile decât pentru zațul de cafea de tip *Arabica*. De asemenea, analizând rezultatele prezentate în literatura de specialitate, respectiv studiul realizat de Marcu și colab. săi s-a constatat că valorile THR și HRC pentru pastilele de aprins focul pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea au fost mult mai mari decât pentru minipeleții din deșeuri agricole (Marcu et al., 2020), pentru care THR a variat între 2,78 și 5,77 kJ/g, iar HRC între 29,96 și 61,03 J/(g·K). Valorile THR și HRC pentru pastilele de aprins focul obținute în acest studiu au fost mai mari chiar și decât cele raportate de Marcu și colab. săi pentru peletul din comerț ce conține 100% material lemnos pentru care THR = 8,42 kJ/g și HRC = 122,64 J/(g·K) (Marcu et al., 2020). Cantitatea de reziduu obținută după procesul de piroliză din MCC a variat între 7 și 23%.

Tabel 5.5. Parametrii calculați în urma testelor MCC

Probă	Masa, mg	Reziduu, %	THR, kJ/g	HRC, J/(g·K)
A	5,33	7,69	13,56	157,13
P6	4,60	23,04	13,70	177,02
P7	4,54	19,82	17,01	240,03
P8	4,65	20,65	14,91	210,90
P9	4,45	18,88	16,32	223,09
P11	4,37	17,62	17,30	254,41

Tehnica MCC a permis stabilirea și a altor parametri, cum ar fi:

PHRR – valoarea maximă a fluxului de căldură eliberată (vârful),

T_{PHRR} – temperatura la care se înregistrează PHRR,

Timp – momentul în care se înregistrează PHRR.

Rezultatele obținute s-au prezentat în tabelul 5.6.

Tabel 5.6 Parametrii extrași din datele furnizate de MCC

Probă	PHRR ₁ , W/g	T _{PHRR 1} , °C	Timp ₁ , s	PHRR ₂ , W/g	T _{PHRR 2} , °C	Timp ₂ , s	PHRR ₃ , W/g	T _{PHRR 3} , °C	Timp ₃ , s
A	90,70	322,18	151,50	69,09	363,31	193,00	91,89	409,06	239,00

P6	71,02	306,60	128,00	94,16	405,53	229,00	36,29	462,10	286,00
P7	81,84	307,75	131,00	133,76	396,65	221,00	57,01	469,00	294,50
P8	68,90	304,16	100,00	155,87	403,68	201,00	37,87	453,16	251,00
P9	87,50	305,45	150,00	159,89	409,93	256,50	36,51	459,66	306,50
P11	68,66	302,79	136,00	54,94	337,19	171,00	212,74	407,29	242,50

Conform rezultatelor prezentate în tabelul 5.6 s-a observat în cazul tuturor probelor trei picuri pentru fluxul de eliberare de căldură. Valori mai mari pentru PHRR s-au obținut pentru probele P7, P8 și P9 la T_{PHR} de aproximativ 400 °C. Pentru proba P11 s-a obținut cea mai mare valoare pentru PHRR respectiv 212,74 W/g la temperatura de 407,29 °C și după 242,5 secunde. Această pastilă de aprins focul a prezentat, așa cum rezultă și din tabelul 5.5, cele mai mari valori pentru capacitatea de eliberare de căldură și fluxul total de căldură eliberată, dar foarte important și cel mai mic procent de reziduu. Conform datelor existente în literatură Agarwal și colab. săi au obținut valori maxime ale fluxului de eliberare de căldură PHRR pentru biomasa de porumb de 37,5 W/g. Pentru același tip de biomasă, dar care a fost tratată prin spălare cu apă distilată timp de două ore la temperatură de 110 °C și apoi uscată în curent de aer la aceeași temperatură pentru îndepărtarea sărurilor anorganice, PHRR a crescut la 58,2 W/g (Agarwal et al., 2013).

Pentru aplicația vizată pentru aceste tipuri de pastile a fost foarte important și timpul de ardere. Pastilele de aprins focul obținute au un timp de ardere cuprins între 320 și 370 secunde. Acest timp a fost suficient pentru aprinderea unui foc cu lemne sau pentru aprinderea cărbunilor pentru barbeque.

În concluzie, apreciem că materialele obținute au putut fi utilizate atât pentru întreținerea arderii, cât și pentru aprinderea focului cu lemne sau a cărbunilor pentru barbeque. Avantajul utilizării acestora este faptul că valorifică o serie de reziduuri din agricultură și industria alimentară, pot fi obținute cu ușurință și cu un preț de cost redus.

5.2.2 Pastile de aprins focul cu un conținut ridicat de zaț de cafea și diferite tipuri de ceară

5.2.2.1 Metode de obținere

Pastile de aprins focul au fost concepute astfel încât să includă o cantitate mare de zaț de cafea. În prima etapă s-a încercat combinarea unor diferite tipuri de ceară cu scopul de a obține pastile care să-și păstreze forma. Plecând de la observațiile experimentale legate de formarea pastilelor s-au conceput 7 serii de pastile în care s-a inclus pastă de hârtie, ceară de soia, parafină, ceară de albine în diferite procente și combinații, și în toate s-a utilizat zaț de cafea (în proporție de 39 până la 60%), respectiv alcool 70% (în proporție de 10 până la 25%).

Acest program experimental prin conceperea a 7 serii de probe a avut drept scop posibilitatea de a evalua influența conținutului de zaț de cafea și a tipului de ceară utilizată.

Zațul de cafea a fost îmbibat cu alcoolul și apoi a fost omogenizat prin agitare în ceara topită pe baie de apă. Evaluarea comportării la foc s-a realizat inițial prin testarea procesului de ardere într-un șemineu cu putere instalată de 7kW. S-a evaluat durata procesului de ardere, mărimea flăcării și cât de repede s-a aprins pastila.

În funcție de caracteristicile urmărite au fost selectate pastilele cu cele mai bune performanțe care au fost apoi testate aplicând metoda calorimetriei de combustie la microscoală (MCC) și evaluarea compoziției și a morfologiei suprafeței prin tehnica SEM/EDX.

1	Zaț de cafea	Ceară de soia		Parafină	Pastă de hârtie	Alcool etilic 70%	q
2	Zaț de cafea	Ceară de soia	Ceară de albine		Pastă de hârtie	Alcool etilic 70%	t
3	Zaț de cafea	Ceară de soia	Ceară de albine			Alcool etilic 70%	
4	Zaț de cafea	Ceară de soia		Parafină		Alcool etilic 70%	p
5	Zaț de cafea	Ceară de soia				Alcool etilic 70%	u
6	Zaț de cafea			Parafină		Alcool etilic 70%	o
7	Zaț de cafea		Ceară de albine			Alcool etilic 70%	

Figura 5.6 Compoziția celor 7 serii de pastile de aprins focul realizate

5.2.2.2 Analiza comportării termice prin metoda calorimetriei de combustie la microscaală (MCC)

Probe cu masa de aproximativ 5 mg din pastilele de aprins focul au fost testate prin metoda MCC, fiind folosită o viteză de încălzire de 1 °C/s în camera de piroliză și o temperatură constantă de 900 °C în camera de combustie. Analiza comportării termice prin MCC s-a aplicat pentru pastilele de aprins focul selectate după testarea procesului de ardere într-un șemineu cu putere instalată de 7kW.

Rezultatele obținute s-au prezentat în tabelul 5.16. În aceste tabele au fost trecute pentru comparație și rezultatele obținute anterior pentru cele două tipuri de zaț de cafea incluse în compoziția pastilelor de aprins focul selectate, respectiv: Arabica (A) și Lavazza (L) (Bejenari et al., 2021a).

Tabel 5.16 Valorile THR și HRC pentru pastilele testate

Serie probă	Cod probă	Masă, mg	Reziduu, %	THR, kJ/g	HRC, J/(g·K)
-	A	5,33	7,69	13,52	156,50
	L	5,05	22,38	12,12	159,48
1	10	5,03	19,09	22,20	257,59
	11	5,02	13,28	24,88	303,62
2	15	5,05	20,59	19,93	261,24
	16	5,04	12,17	24,59	389,25
3	18	5,04	9,86	27,49	413,71
	19	5,02	68,73	26,74	387,45
4	20	5,07	14,40	20,87	257,44
	21	5,02	12,43	24,64	374,87
5	23	5,04	13,89	21,11	389,98
	24	5,01	13,24	22,39	381,11
6	26	5,03	15,31	20,79	264,16
	27	5,04	13,68	23,45	277,11
7	29	5,01	14,97	21,27	272,27
	30	5,01	13,91	22,57	296,19

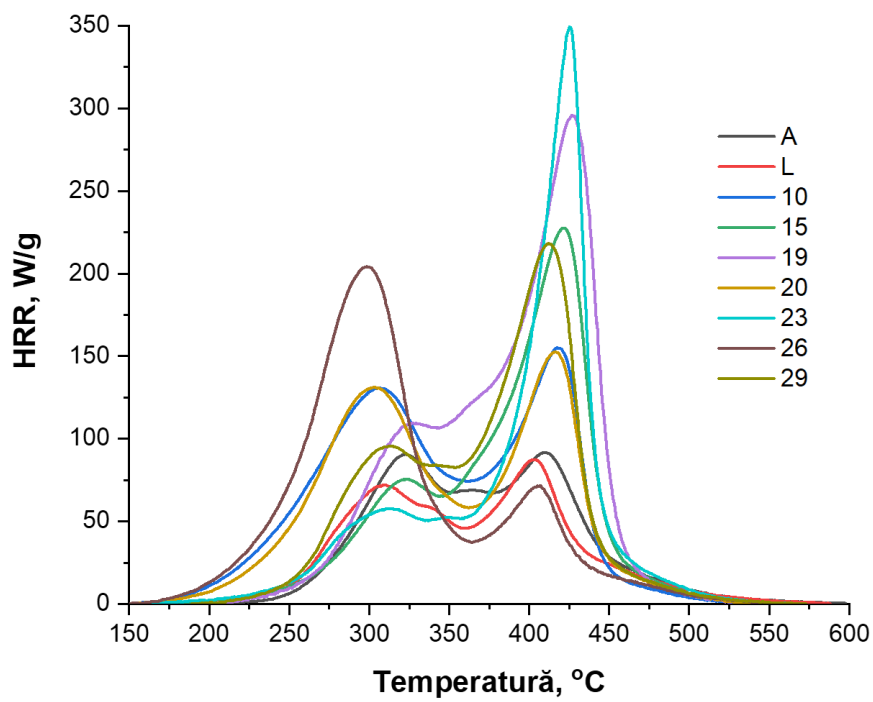
Analiza rezultatelor obținute indică valori foarte bune pentru fluxul total de căldură eliberată pentru toate pastilele selectate (Bejenari et al., 2025), acesta situându-se mult peste valoarea obținută de Marcu și colab. săi pentru pentru peleți din comerț ce conțin 100% material lemnos (Marcu et al., 2020). În privința capacității de eliberare de căldură pentru pastilele: 11, 16, 18, 19, 21, 23 și 24 s-au obținut valori mai mari de 300 J/(g·K). Cel mai bun comportament, respectiv THR și HRC ridicat s-a obținut pentru probele 16, 18 și 19. Acestea au în compoziție zaț de cafea de tip Arabica, ceară de soia, ceară de albine, alcool 70% și pastă de hârtie (doar în cazul probei 16). S-a constatat că THR a avut valori mai mari atunci când s-a combinat ceară de soia cu ceară de albine. Valori ridicate pentru HRC s-au obținut atunci când în compoziția pastilelor procentul de zaț de cafea și ceară de soia au fost mai mari. Cantitatea de reziduu obținută la finalul testelor MCC a fost cuprinsă între 7,69 și 68,73%. Cea mai mare cantitate de reziduu s-a obținut pentru pastila de aprins focul 19 care conține cel mai mare procent de ceară de albine care probabil s-a topit și a împiedicat piroliza zațului de cafea din compoziție.

În figura 5.7 s-a prezentat variația HRR cu temperatura și timpul. S-au evidențiat trei vârfuri pentru HRR în cazul probelor de zaț de cafea (A și L) și pentru probele 18, 19, 24 și 30. Diferența față de cele două tipuri de zaț de cafea a fost faptul că, în cazul pastilelor 18, 19 și 24, PHRR3 a avut valori mult mai mari. De asemenea, aceste vârfuri au apărut la temperaturi mai mari la aproximativ 425 °C. În cazul probei 30, valoarea PHRR3 a fost de două ori mai mare comparativ cu cea pentru zațurile de cafea, dar temperatura la care a apărut acest pic a fost aproximativ aceeași cu cea corespunzătoare probelor A și L. Timpul de ardere pentru pastilele de aprins focul cu un conținut ridicat de zaț de cafea și diferite tipuri de ceară a variat între 300 și 360 secunde (Bejenari et al., 2019b).

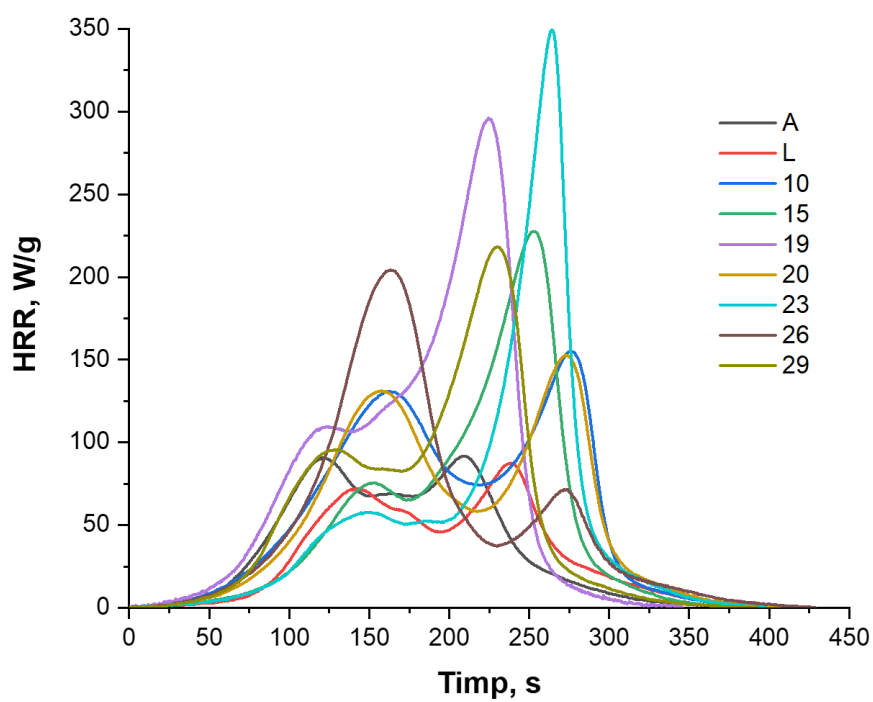
Aliura curbelor prezentate în figurile 5.7a și 5.7c au indicat prezența următoarelor trei stuații:

1. primul pic mai intens la temperaturi cuprinse între 298 și 327 °C, iar cel care apare la temperaturi cuprinse între 404 și 428 °C mai puțin intens (pastilele 26 și 27);
2. ambele picuri de aproximativ aceeași intensitate (pastilele 10, 11, 20, 21 și zațul de cafea A și L);
3. primul pic mai puțin intens și cel ce apare la temperaturi cuprinse între 404 și 428 °C mai intens (pastilele 15, 16, 18, 19, 23, 24, 29 și 30).

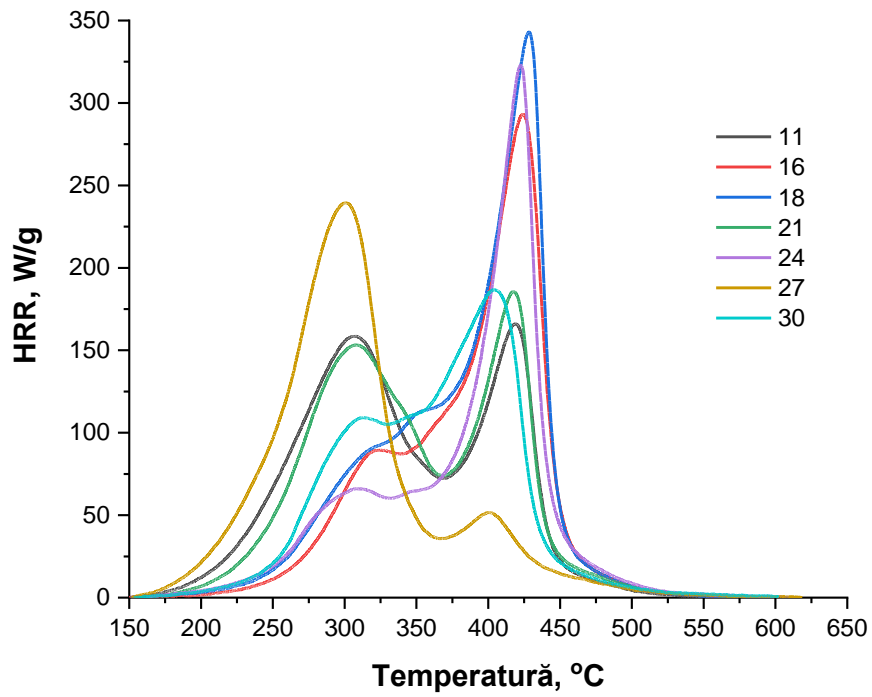
Analizând evoluția în timp a variației HRR prezentată în figurile 5.7b și 5.7d s-a constatat că în cazul pastilelor 15, 16, 18, 19, 23, 24, 29 și 30 a avut loc o combustie puternică mai întârziată, având PHRR-ul cel mai mare în a doua jumătate a combustiei. Un comportament diferit s-a remarcat în cazul pastilelor 26 și 27, la care PHRR-ul cel mai mare a apărut în prima jumătate a timpului de combustie (Bejenari et al., 2025).



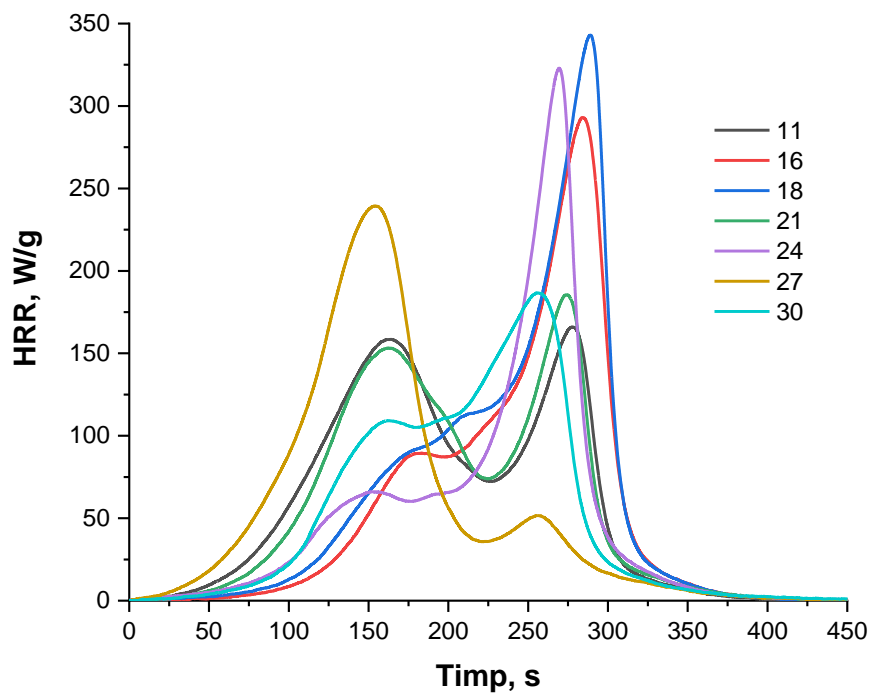
a)



b)



c)



d)

Figura 5.7 Variația fluxului de eliberare de căldură funcție de temperatură (a), (c) și funcție de timp (b), (d)

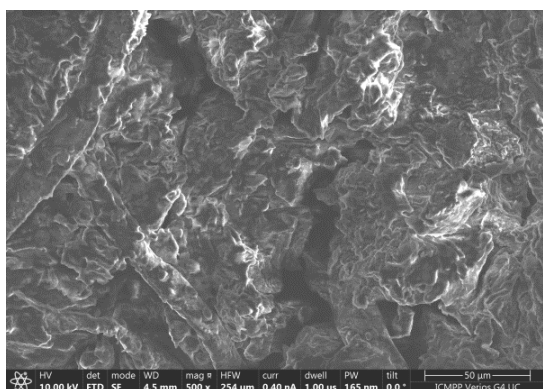
Rezultatele studiului realizat au indicat o compoziție optimă pentru pastila 18. Aceasta a prezentat cea mai mare valoare pentru THR (27,49 kJ/g), cel mai mare HRC (413,71 J/(g·K)), dar și cel mai mic procent de reziduu obținut (9,86%). Rezultatele au fost de asemenea mult mai bune decât cele raportate pentru pastilele de aprins focul utilizând diferite deșeuri agricole, aditivi și zaț de cafea arabica (Bejenari et al., 2021a).

5.2.2.3 Caracterizarea SEM/EDX

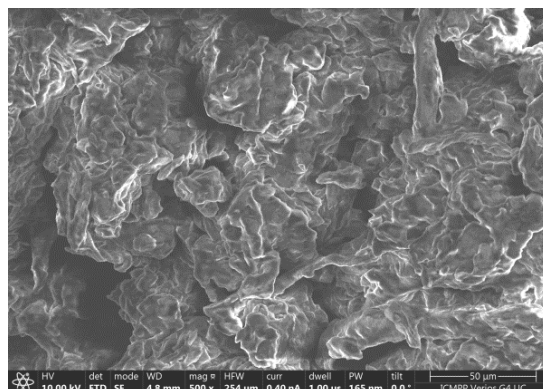
Microscopia electronică de scanare (SEM) a fost aplicată pentru a obține informații despre morfologia suprafeței pastilelor de aprins focul, dar și informații despre compoziția chimică a acestora prin tehnica EDX (spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie – EDX). S-a utilizat un microscop electronic de baleiaj Verios G4 UC (Thermo Scientific, Republica Cehă) echipat și cu un sistem de detecție cu raze X care permite determinarea calitativă și cantitativă a elementelor chimice prezente în probă, identificând distribuția acestora la nivel micro și nanometric. În figura 5.8 au fost prezentate imaginile SEM cu magnitudinea 500x pentru o parte dintre acestea.

Imaginile SEM prezentate în figurile 5.8a și 5.8b au confirmat prezența pastei de hârtie în probele 11 și 16. S-au evidențiat microfibrele de celuloză (Chinga-Carrasco et al., 2011) și zone mai compacte care corespund zațului de cafea îmbibat cu ceară de soia, parafină sau ceară de albine. În cazul probelor 16, 19 și 30, ce au în compoziție ceară de albine prezentate în figurile 5.8b, 5.8c și 5.8h, s-au observat structuri nodulare caracteristice cerii de albine (Mahottamananda et al., 2022).

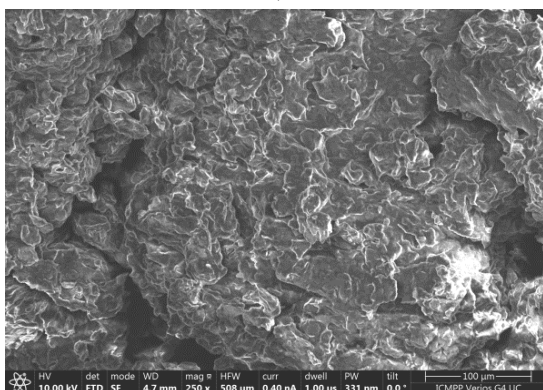
În cazul probelor 11, 21 și 27 imaginile SEM prezentate în figurile 5.8a, 5.8d și 5.8g au indicat structura lamelară a parafinei (Hossain et al., 2012).



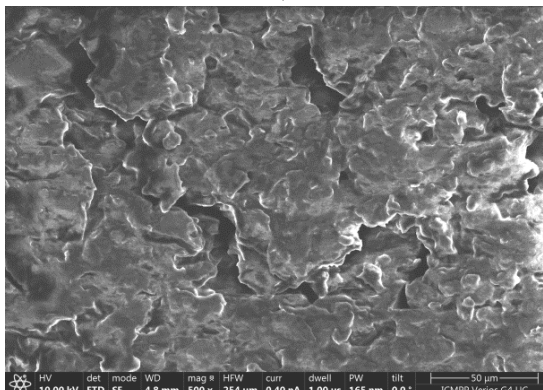
a)



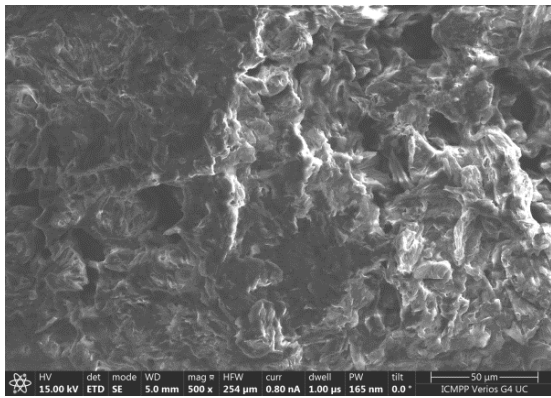
b)



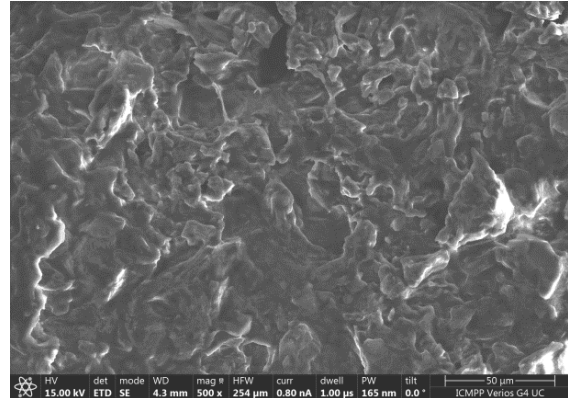
c)



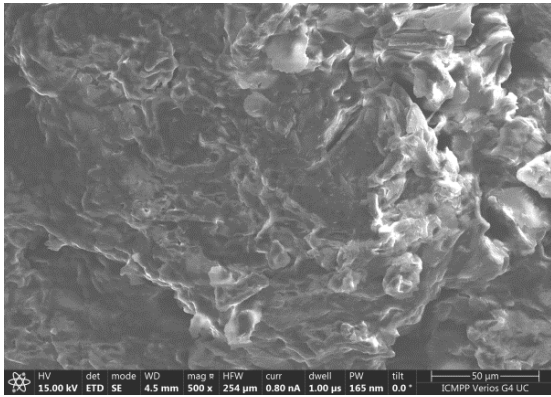
d)



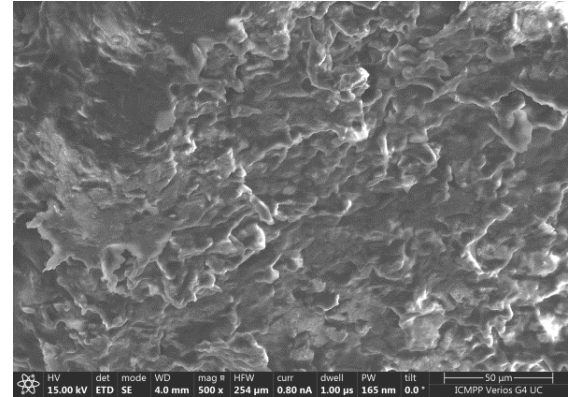
e)



f)



g)



h)

Figura 5.8 Imagini SEM cu parștile de aprins focul: **11** (a), **16** (b), **19** (c), **21** (d), **23** (e), **24** (f), **27** (g) și **30** (h), magnitudinea 500x

Tehnica EDX a permis identificarea principalelor elemente prezente în pastilele de aprins focul realizate (tabel 5.18). Datele au fost colectate din patru puncte alese aleatoriu, luând media aritmetică a acestor valori. Elementele principale au fost C în procente cuprinse între 60,71% și 76,51% și O în procente cuprinse între 18,65% și 33,89%. Alte elemente Na, Mg, Al, Si, P, S, K și Ca s-au găsit în cantitate mai mică și au fost identificate și în zațul de cafea. În cantitate mică și foarte mică s-a observat prezența elementului Cl care poate proveni de la apa cu care a fost preparată cafeaua sau de la pasta de hârtie. Tot pasta de hârtie poate fi la originea elementului Ti în urma tratamentelor aplicate pentru albirea hârtiei reciclate. Pentru probele 16, 19 și 30 s-au evidențiat prezența elementului Fe care poate proveni de la zațul de cafea fie datorită solului în care a crescut cafeaua sau fie datorită apei utilizate la prepararea acesteia sau a echipamentelor utilizate la prepararea cafelei.

Rezultatele obținute au indicat faptul că probele 16 și 19, identificate anterior ca fiind printre probele cu cel mai bun flux total de căldură eliberată, conțin cantități mari de C și O. În componența acestor probe s-a situat 40% zaț de cafea, 19 – 22% ceară de soia și 19 – 22% ceară de albine. Toate materiale folosite sunt biodegradabile.

5.3 Utilizarea zațului de cafea pentru obținerea unor materiale compozite

5.3.1 Metode de obținere

Pornind de la caracteristicile fibrelor naturale, s-a propus dezvoltarea unui material compozit având ca matrice pasta de hârtie, zațul de cafea drept material de umplutură și apa ca agent de legare.

Majoritatea cafelelor din comerț au în compoziția lor amestecuri diferite de cafea tip *Arabica* și tip *Robusta*. Din acest punct de vedere, în acest studiu s-a obținut pentru zațul de cafea provenit de la cafeaua GB care are un conținut de 50% cafea *Arabica* și 50% cafea *Robusta*.

În urma studiului de caracterizare fizico-chimică a 6 tipuri de zaț de cafea, acesta s-a dovedit a fi și cel mai corespunzător, având un conținut mai bun de minerale și macronutrienți (Ca, K, Mg, Na, S și P) și un conținut mai scăzut în C, O și N, comparativ cu celelalte probe (Bejenari et al., 2021a).

În vederea obținerii materialului compozit s-a variat raportul masic al ingredientelor și modul de preparare a probelor. Fiecare probă a fost preparată la temperatura camerei, fără aplicarea de presiune, prin amestecarea manuală a zațului de cafea cu pasta de hârtie pentru a obține un amestec omogen. Ulterior, apa a fost adăugată treptat în amestecul SCG – pastă de hârtie sub agitare manuală continuă cu o baghetă până s-a format o consistență de pastă. Amestecurile au fost apoi transferate într-o formă din silicon și uscate într-un uscător cu talere la ≈ 70 °C până s-a atins o masă constantă. Înainte de a fi utilizat pentru producția de material compozit, zațul de cafea a fost uscat timp de 4 ore într-un uscător cu talere la o temperatură de ≈ 70 °C.

Pentru a obține compoziția optimă pentru materialul compozit s-au analizat 7 probe cu concentrații diferite a cantității de zaț de cafea. Procentul de SCG a variat între 40% și 65%, cu un interval de variație a variabilei independente de $\pm 5\%$. Cantitățile de pastă de hârtie și apă au fost considerate egale cu jumătate din procentajul rămas până la 100%, cu un interval de variație de $\pm 2,5\%$. Probele obținute au fost supuse uscării. În urma acestei etape, la cântărirea probelor s-a observat că tot conținutul de apă din probe s-a evaporat.

În figura 5.10 s-au prezentat ghivecele realizate din materialele compozite a probelor 5, 6 și 7.



Figura 5.10 Ghivece pentru răsaduri realizate din materiale compozite

5.3.2 Caracterizarea materialelor compozite (analiză termică, caracterizare morfologică, spectroscopie ATR-FTIR, comportare reologică)

5.3.3.1 Analiza termică: TG, DTG și DTA

Analiza termică pentru probele analizate a fost efectuată prin înregistrarea curbelor termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (DTG) și termice diferențiale (DTA) cu ajutorul

deritografului Mettler 851°. Testele au fost efectuate în regim dinamic, în azot cu debitul de 20 mL/min, la viteza de încălzire 10 °C/min, în intervalul de temperatură 25 – 700 °C și masa probei cuprinsă între 3,39 și 4,73 mg.

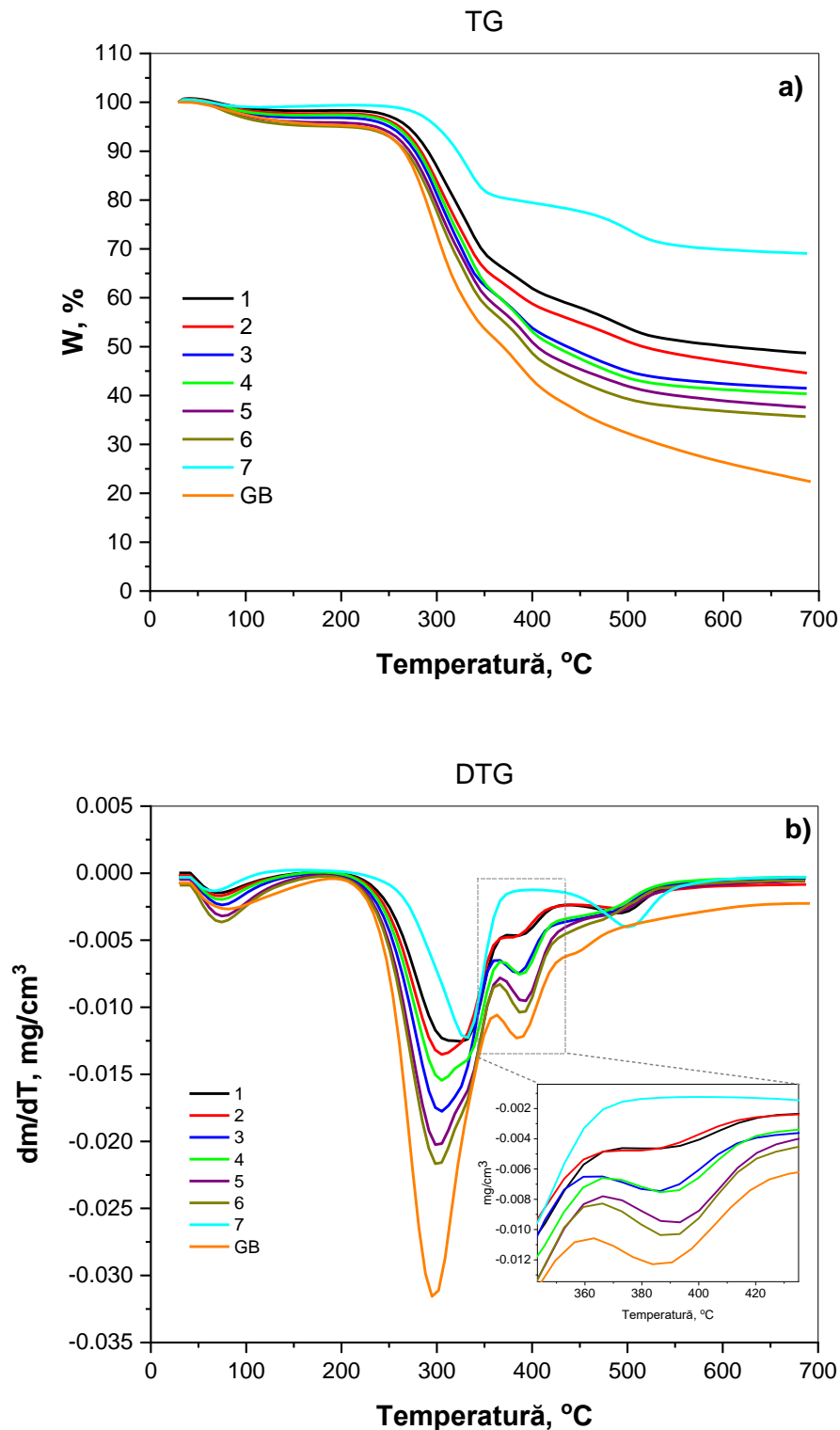


Figura 5.11 Curbele termogravimetrive pentru 7 probe analizate comparativ cu curbele termogravimetrice pentru zațul de cafea GB: a) TG, b) DTG

Din punct de vedere al stabilității termice, pentru proba ce conține 100% pastă de hârtie s-au observat 3 etape distinctive. În prima etapă a avut loc îndepărtarea apei care s-a găsit în proporție de 1,26%. Celelalte 2 etape au fost etape de descompunere termică (Bejenari et al., 2024).

Prima etapă de descompunere termică a început la temperatura de 283 °C și a fost asociată etapei de descompunere a celulozei. Cea de-a doua etapă de descompunere a început la temperatura de 467 °C, etapă caracteristică descompunerii ligninei. Cantitatea de reziduu obținută pentru această probă a fost de 68,34%.

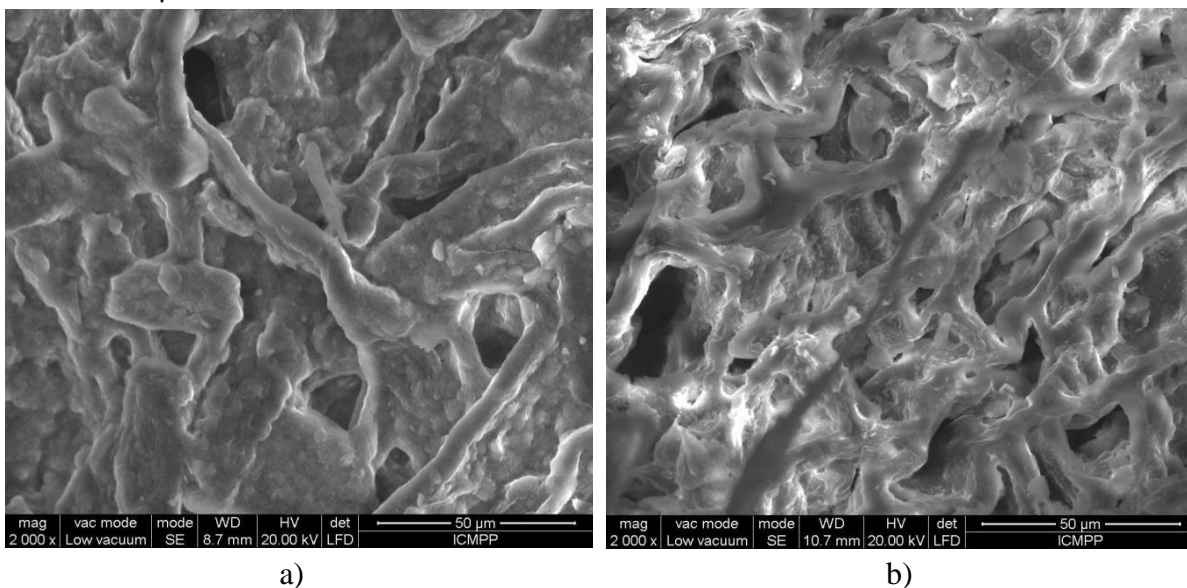
Pentru celelalte probe, care conțin zaț de cafea în diferite randamente, îndepărtarea apei (etapa de deshidratare) a avut loc în proporții de 2,49 – 5,29%. Prima etapă de descompunere termică a început la temperatura de 260 – 266 °C, temperatură foarte apropiată cu prima etapă de degradare a zațului de cafea – 266 °C. În această fază a avut loc depolimerizarea și descompunerea polizaharidelor, cum ar fi hemiceluloza și celuloza (Ballesteros et al., 2014).

Pentru probele ce conțin zaț de cafea s-a observat că între cele 2 etape de descompunere termică prezente în proba cu 100% pastă de hârtie, a apărut o nouă etapă de degradare, marcată în figura 5.11b. Aceasta a fost caracteristică comportamentului termic al zațului de cafea GB folosit, unde temperatura la care începe degradarea a fost de 342 – 349 °C pentru probele ce conțin zaț de cafea și de 369 °C pentru zațul de cafea. Această etapă poate fi asociată cu descompunerea uleiului prezent în zațul de cafea. Ultima etapă de descompunere a început la temperaturi de 399 – 408 °C. În această etapă a avut loc descompunerea ligninei, etapă prezentă și în comportamentul termic al zațului de cafea care a început la temperatura de 407 °C.

5.3.3.2 Caracterizare morfologică: SEM/EDX

Caracterizarea morfologică a probelor a fost realizată utilizând un Microscop Electronic de Scanare (SEM) Quanta 200 (FEI, Țările de Jos), operând la 20 kV în modul de vid scăzut, cu detectare prin Large Field Detector (LFD) și electroni secundari. Ulterior, aceleași probe au fost analizate prin spectroscopie de dispersie a razelor X (EDX), utilizând sistemul EDX integrat al microscopului Quanta 200.

Imaginile SEM ale materialelor compozite înregistrate cu magnitudinea 2000× s-a prezentat în figura 5.14, unde s-a evidențiat prezența în cazul materialelor compozite 2, 3, 6 și 7 a unor micropori cu dimensiuni medii de aproximativ 3μm. De asemenea, din imaginile SEM ale probei 1 care conține doar pastă de hârtie s-a stabilit pentru fibrele de celuloză o dimensiune medie de aproximativ 12 μm.



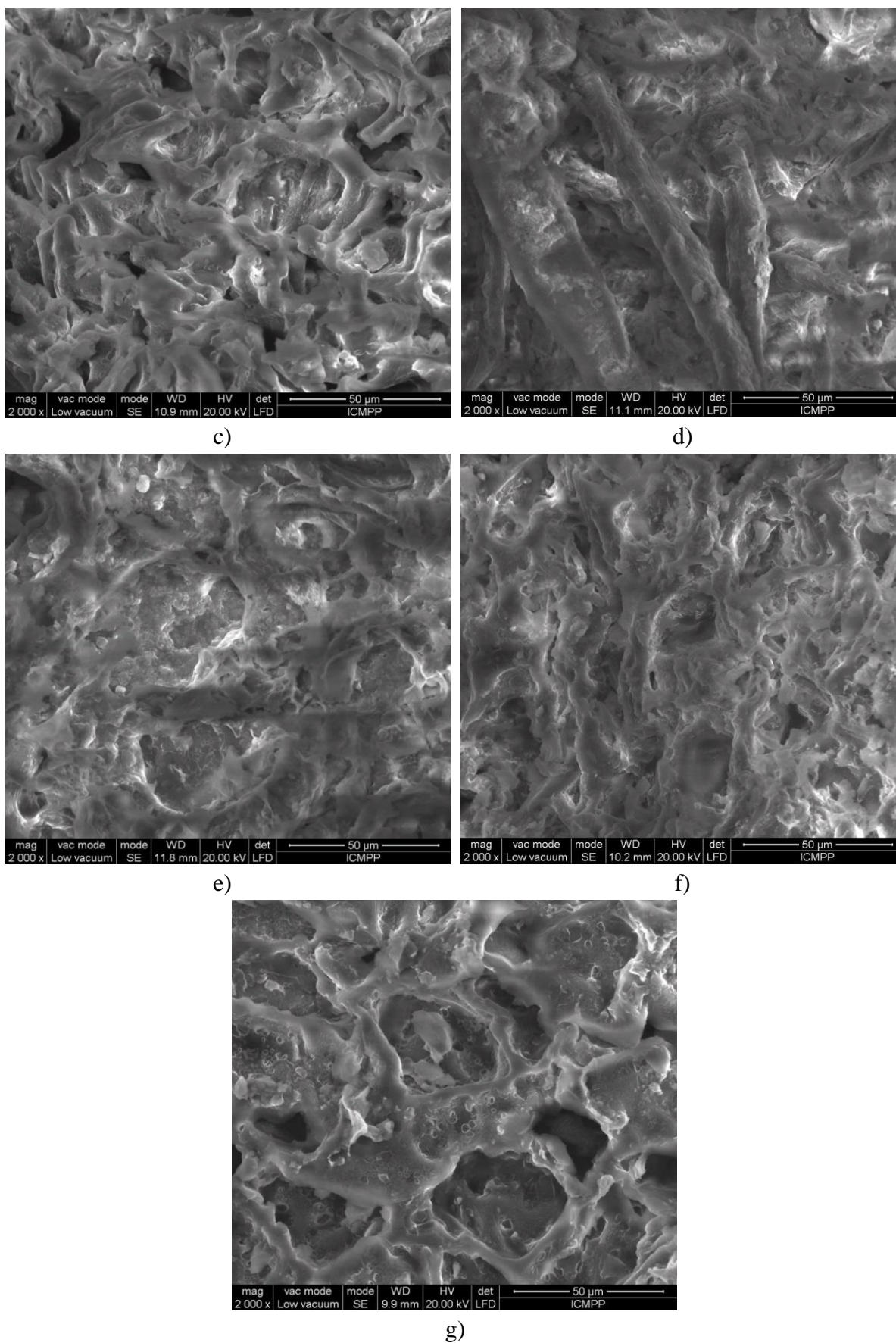


Figura 5.14 Imagini SEM cu materialele compozite: a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6 și g) 7 la magnitudinea 2000×

Având în vedere aplicațiile vizate pentru materialele compozite obținute în această teză de doctorat, respectiv utilizarea lor pentru realizarea unor ghivece pentru răsaduri, s-a considerat că prezența macro și microporilor poate să permită adsorbția umidității din atmosferă și să reducă astfel cantitatea de apă ce ar trebui utilizată pentru creșterea plantelor.

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie a fost realizată pe suprafața materialelor compozite și a permis identificarea și caracterizarea compoziției elementale a acestora.

În cazul materialului ce conține doar pastă de hârtie (1) s-a constatat cel mai mic procent de C, iar cel mai mare în cazul zațului de cafea GB. Pentru materialele compozite realizate pe bază de zaț de cafea și pastă de hârtie procentul de C a fost cuprins între 44 și 56%. Un alt element majoritar l-a constituit O al cărui procent a fost de aproximativ 29% pentru zațul de cafea și 45% pentru pasta de hârtie. Valori intermediare cuprinse între 31% și 37% au fost determinate pentru materialele compozite. Materialul obținut doar pe bază de pastă de hârtie a prezentat un conținut în proporție de 11, respectiv 12% Al și Si. Aceste elemente s-au observat și în cazul materialelor compozite în procente ce variază între 3 și 7% (Bejenari et al., 2024). Materialele compozite au în compoziție, de asemenea N în procente ce variază între 1,7 și 2,9 %, K aproximativ 1% și P în procente cuprinse între 0,07 și 0,12%.

Ghivecele pentru răsaduri realizate s-au obținut cu un preț redus și se consideră ecologice. Acestea pot fi plantate în câmp împreună cu plantele ce au atins dezvoltarea corespunzătoare și pot juca rol de îngrășământ. De asemenea, datorită porozității ridicate pot contribui la menținerea umidității în sol și să ofere oportunitatea economisirii apei pentru irigații.

5.3.3.3 Caracterizare prin spectroscopia ATR-FTIR

Spectrele FTIR au fost înregistrate utilizând un spectrometru Bruker Vertex 70 FTIR (Bruker Optics, Ettlingen, Germania) cu configurație standard: sursă IR (MIR) care permite identificarea grupelor funcționale și a legăturilor comune pentru molecule organice, beam splitter KBr și detector DLaTGS. Spectrele au fost înregistrate în Reflecție Totală Atenuată (ATR) utilizând un dispozitiv ATR Pike MIRacle echipat cu un cristal de ZnSe.

Compozitele obținute au fost expuse la iradiere pentru studiul îmbătrânirii artificiale, iar stabilitatea probelor a fost estimată utilizând indicele de cristalinitate determinat din spectrele IR. S-a utilizat o sursă laser cu o lungime de undă de 355 nm și o frecvență de iradiere de 500 mm/sec.

Spectrele ATR-FTIR înregistrate pentru cele șase materiale compozite (2, 3, 4, 5, 6 și 7) s-au prezentat comparativ în figura 5.16 cu cele obținute pentru zațul de cafea GB și materialul realizat doar pe bază de pastă de hârtie (1).

Modificarea spectrelor IR în regiunea O–H a fost analizată mai bine prin calcularea distanței (R) și a energiei (EH) legăturilor de hidrogen, deoarece prezența zațului de cafea și a apei de legare poate afecta raportul de schimb între matrice și materialul de umplutură, conducând la o rețea bine ordonată.

Toate probele au prezentat absorbții caracteristice ale întinderilor OH legate prin punți de hidrogen cu molecule de apă (la aproximativ 3400 cm^{-1}) și cu materialul de umplutură zațul de cafea (la aproximativ 3300 cm^{-1}). Pe baza poziției acestor benzi au fost estimate distanțele și energiile legăturilor de hidrogen, care s-au prezentat în tabelul 5.24.

Tabel 5.24 Caracteristicile spectrale ale regiunii OH, energia și distanța legăturii de H pentru probele analizate

Probă	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)		E_H (kJ/mol)		R (Å)		$X_{IR}(\%)$
	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	E_H	E_H	R	R	A_{1370}/A_{2926}
			(apă-matrice)	(SCG-matrice)	(apă-matrice)	(SCG-matrice)	A_{1430}/A_{910}
1	190	-	12,94	-	2,799	-	0,12/ 0,24
2	291	280	20,93	20,14	2,774	2,776	0,27/ 0,12
3	213	308	15,32	22,15	2,792	2,770	0,28/ 0,11
4	194	257	13,95	18,48	2,796	2,781	0,25/ 0,16
5	180	306	12,94	22,00	2,799	2,770	0,26/ 0,11
6	194	290	13,95	20,85	2,796	2,774	0,27/ 0,18
7	153	338	11,00	24,30	2,805	2,763	0,21/ 0,21
GB	342		24,59		2,763		-

S-a putut observa că concentrația apei legate influențează legăturile de hidrogen intra- și intermoleculare dintre pasta de hârtie și SCG. Creșterea E_H caracteristică pentru apa legată demonstrează perturbarea ordinii structurale a matricei. Scăderea E_H specifică interacțiunilor matrice-SCG comparativ cu E_H al SCG au confirmat, de asemenea, prezența interacțiunilor intermoleculare SCG – pastă de hârtie. Valorile E_H SCG-matrice au crescut prin adăugarea unor concentrații mari de SCG (proba 7). Indicele de cristalinitate al pastei de hârtie calculat prin raportul dintre aria corespunzătoare grupelor OH și aria corespunzătoare grupelor C–H (A_{1370}/A_{2926} și A_{1430}/A_{910}) a crescut, de asemenea, de la 0,12 în proba 1 la 0,27 – 0,28 în probele 2-7, dovedind o organizare ordonată a fibrelor de celuloză în interiorul rețelelor (Ș et al., 2011).

Iradieră probelor nu a provocat schimbări majore (figura 5.17) în cristalinitatea matricei consolidate, ci doar o scădere de 11% pentru probele cu concentrații mai mici de SCG. La concentrații mai mari de SCG, valorile cristalinității au fost similare cu cele neiradate. Expunerea materialelor compozite la iradiere a condus la absorbția de energie de către moleculele de apă, producând radicali (HO. și H.) care, la rândul lor, au fost responsabili pentru generarea altor radicali diferiți în structura celulozei și reorganizarea lanțurilor moleculare. Mai mult, în prezența oxigenului, pot fi generați radicali peroxil care pot promova o degradare evidentă a matricei cu întreruperea lanțurilor, deschiderea inelelor sau stabilizarea produșilor secundari care pot interacționa, de asemenea, cu materialul de umplură SCG, îmbunătățind stabilitatea rețelelor (List et al., 2023).

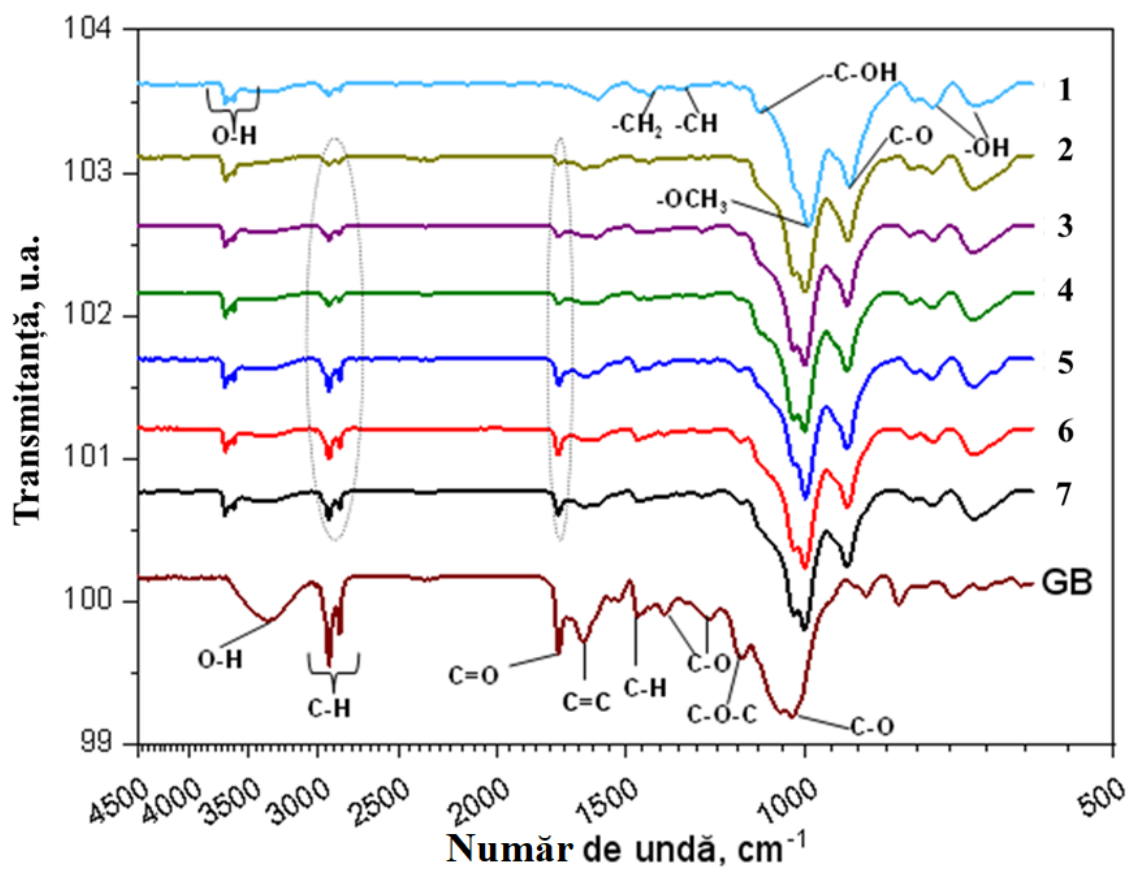


Figura 5.16 Spectrele ATR-FTIR pentru materiale compozite, pasta de hârtie și zațul de cafea-GB

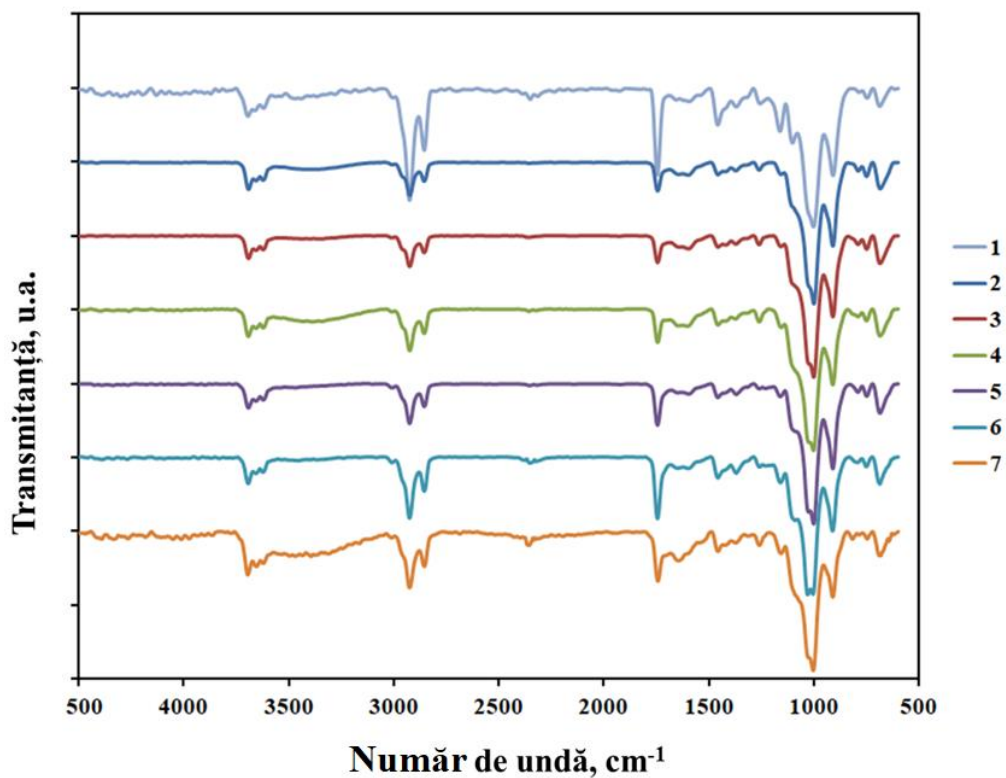


Figura 5.17 Spectrele ATR-FTIR pentru materialele compozite după iradiere

În cazul materialelor compozite pe bază de pastă de hârtie și zaț de cafea conform spectrelor prezentate în figura 5.16, s-a constatat intensificarea picurilor de la aproximativ 2850 și 2920 cm^{-1} ce au fost atribuite legăturilor C–H și a picului de la aproximativ 1740 cm^{-1} corespunzător vibrației legăturii carbonil C=O, pe măsură ce a crescut cantitatea de zaț de cafea inclusă în aceste probe de la cea notată cu 2 până la proba 7. Aceste picuri au fost atribuite în literatură grupării esterice al trigliceridelor din lipide (grăsimi) (Zarrinbakhsh et al., 2016). Aceste rezultate s-au corelat cu cele obținute anterior din analiză termogravimetică, conform cărora în intervalul de temperatură 340 – 410 °C a apărut un pic la aproximativ 390 °C a cărui intensitate a crescut odată cu creșterea cantității de zaț de cafea din materialele compozite, care a fost asociat cu degradarea grăsimilor prezente în reziduurile de cafea.

Tehnica ATR-FTIR a fost utilizată cu succes în acest studiu pentru a evalua principalele grupări funcționale din structura materialelor compozite pe bază de pastă de hârtie și zaț de cafea, respectiv pentru a obține informații cu privire la compoziția acestora.

5.3.3.4 Caracterizarea reologică

Comportamentul reologic al probelor a fost studiat cu ajutorul unui reometru Physica MCR 501 (Anton Paar, Austria) utilizând un sistem de măsurare cu plăci paralele cu diametrul de 50 mm. Testele au fost efectuate la temperatura constantă de 25 °C. Probele au fost condiționate sub formă de discuri cu un diametru \approx 50 mm și o grosime cuprinsă între 2,7 și 4 mm.

i) Testul de baleiaj de amplitudine

Testul de baleiaj de amplitudine s-a efectuat în principal pentru a stabili domeniul vâscoelastic liniar al materialelor. Deformația maximă până la care valoarea modulului de acumulare G' rămâne constantă este denumită *deformația critică* și definește limita domeniului vâscoelastic liniar (LVE – liniar vâscoelastic). Acest test a oferit informații valoroase cu privire la stabilitatea mecanică și structurală a tuturor probelor investigate (Gafițanu et al., 2016). Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 5.18.

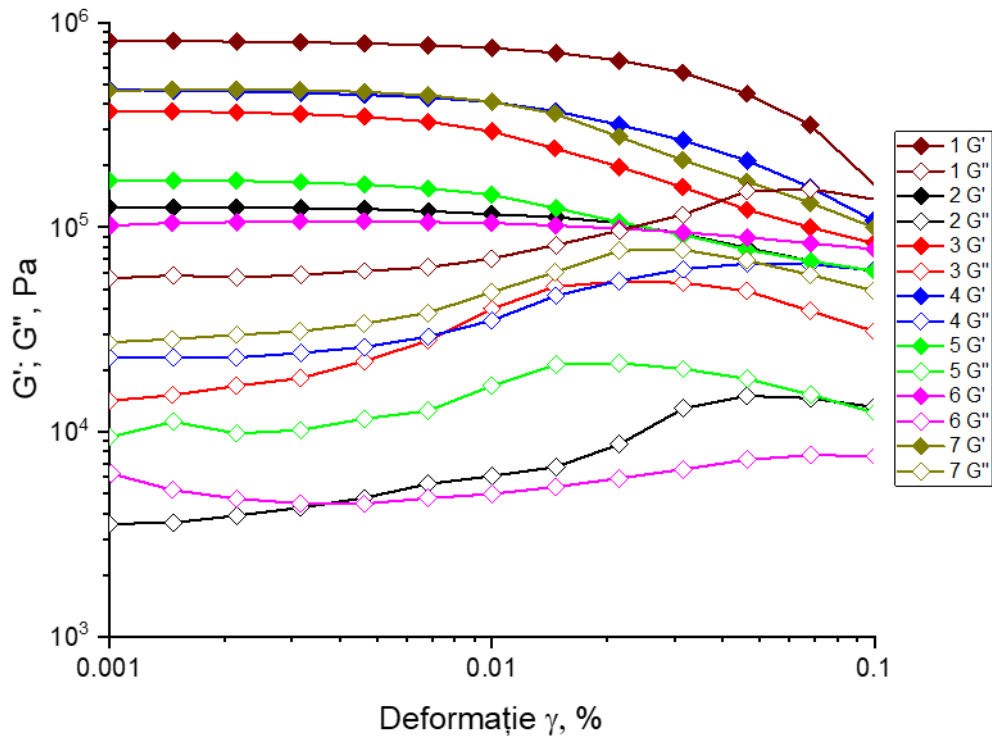


Figura 5.18 Testul de baleiaj de amplitudine pentru probele analizate

Testul de baleiaj amplitudine a indicat faptul că compozitele prezintă un comportament la deformare slab în domeniul de deformare 0,001-0,1%. Acest lucru a demonstrat formarea unor complexe structurale slabe, care a cauzat o micșorare a dinamicii lanțurilor macromoleculare ale celulozei din pasta de hârtie. Toate compozitele au prezentat un platou în regiunea deformațiilor mici, urmat de o scădere a modulilor dinamici. Scăderea valorii modulului de acumulare G' se datorează disocierii ghemului macromolecular și orientării lanțurilor de-a lungul direcției de deformare. Din curbele testului de baleiaj de amplitudine (figura 5.18) s-a observat că valoarea modulilor dinamici scade odată cu creșterea cantității de SCG, prezentând aceeași tendință observată și în timpul testelor de baleiaj de frecvență. Valoarea deformației limită a scăzut pentru compozite, indicând faptul că domeniul vâscoelastic liniar este sensibil la conținutul de SCG (Arrigo et al., 2019). Valoarea deformației limită pentru probele analizate s-au prezentat în tabelul 5.25 și a fost cuprinsă între 0,005 - 0,01%.

Tabel 5.25 Parametri reologici ai probelor analizate

Probă	γ , %	G' , MPa
1	0,01	0,814
2	0,01	0,126
3	0,005	0,368
4	0,005	0,472
5	0,005	0,170
6	0,01	0,102
7	0,005	0,466

Modulul de acumulare al compozitelor a crescut de la 0,102 MPa la 0,814 MPa în funcție de conținutul de SCG. Legăturile intermoleculare ale celulozei din pasta de hârtie sunt mai importante decât tăria lanțurilor individuale în determinarea stabilității mecanice a materialului. Proba 1 ce are la bază doar pastă de hârtie a prezentat cea mai mare valoare a modulului de acumulare (Q. Wang et al., 2019).

Modulii dinamici depind de interfața dintre celuloză și particulele de SCG. Suprafața de contact, precum și legăturile de hidrogen dintre celuloză și particulele de SCG, împreună cu legăturile covalente din catena de bază a celulozei, sunt considerați a fi parametrii mecanici de control care au determinat stabilitatea mecanică a materialelor compozite (N. Zhang et al., 2015).

În domeniul LVE s-a observat că $G' > G''$ pentru toate probele, indicând astfel un comportament de tip solid. Valorile obținute pentru modulul de acumulare G' (tabelul 5.25) au indicat faptul că probele analizate prezintă o bună rezistență la deformare. Proba 1 (100% pastă de hârtie) a prezentat cea mai mare rezistență la deformare. Cu toate acestea, probele care conțin SCG cu valori ale G' cuprinse între 0,102 MPa și 0,472 MPa pot fi considerate ca având o rezistență la deformare suficientă pentru a fi utilizate la prepararea de ghivece pentru răsaduri.

ii) *Testul de baleiaj de frecvență*

Testele de baleiaj de frecvență au fost efectuate la o amplitudine constantă de 0,005 sau 0,01% (în domeniul LVE), pe domeniu de frecvență între 0,1 și 100 rad/s.

Rezultatele obținute în testul de baleiaj de frecvență s-au prezentat în figura 5.19 și 5.20. S-a constatat faptul că toate materialele compozite analizate prezintă $G' > G''$. Valorile modulului de acumulare a fost cuprinse între 0,1 și 1 MPa, iar vâscozitatea complexă $|\eta^*|$ a variat între 10^3 și 10^7 Pa·s, atunci când frecvența a variat între 0,1 și 100 rad/s. Aceste rezultate au confirmat faptul că probele analizate prezintă o bună stabilitate în timp și o bună rezistență la deformare.

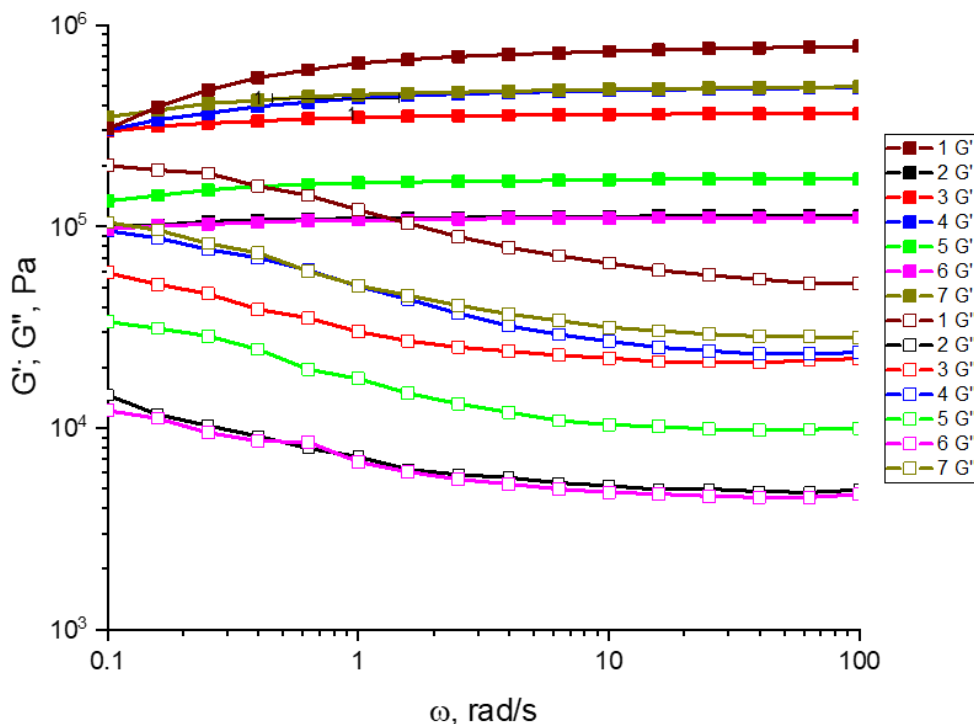


Figura 5.19 Testul de baleiaj de frecvență pentru probele analizate, moduli dinamici G' și G''

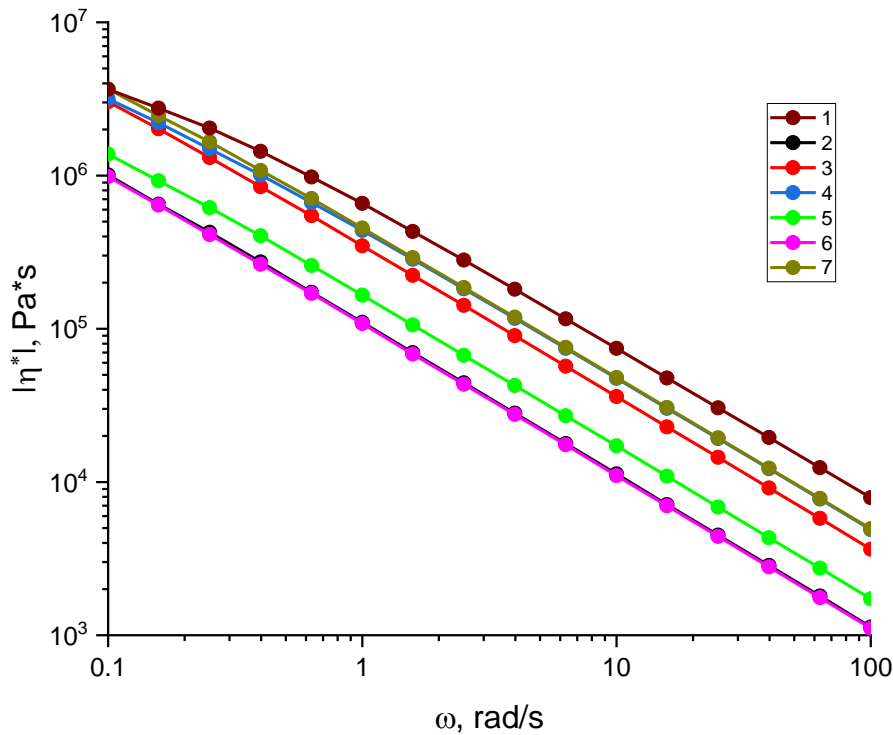


Figura 5.20 Testul de baleiaj de frecvență pentru probele analizate, vâscozitatea complex $|\eta^*|$

Materialele compozite obținute în acest studiu au prezentat un echilibru excelent între costuri scăzute, sustenabilitate și proprietăți mecanice bune, făcându-le ideale pentru aplicații temporare, cum ar fi ghivecele pentru răsaduri. Aceste materiale au încorporat o cantitate semnificativ mai mare de zaț de cafea, cu procente cuprinse între 57% și 79% în combinație cu pasta de hârtie, comparativ cu alte studii din literatură, unde zațul de cafea ajunge la un maxim de 50% în compozite cu matrici polimerice precum poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerat) (PHBV) (Alharbi et al., 2024), polibutilen adipat tereftalat (PBAT) (Moustafa et al., 2017b) sau acidul polilactic (PLA) (Yu et al., 2023).

Integrarea pe scară largă a zațului de cafea în compozitele dezvoltate în acest studiu susține economia circulară prin valorificarea unui deșeu organic care, în caz contrar, ar ajunge în depozite de deșeuri, unde ar putea genera emisii de metan. Un alt avantaj major al compozitelor produse în acest studiu a fost faptul că atât SCG, cât și pasta de hârtie sunt complet biodegradabile, iar materialul compozit rezultat s-ar descompune rapid în mediu, comparativ cu alternative ca PLA (care necesită condiții de compostare industrială). După degradare, materialul compozit poate acționa ca îngrășământ natural datorită conținutului de azot și minerale din SCG.

CONCLUZII GENERALE

Zațul de cafea reprezintă o materie primă secundară valoroasă în industria cafelei. Conform literaturii de specialitate, în procesul de prelucrare a 1000 kg de boabe de cafea se generează aproximativ 650 kg de zaț, ceea ce subliniază necesitatea implementării unor soluții sustenabile pentru reciclarea și reutilizarea acestuia. Zațul de cafea este bogat în compuși bioactivi, precum antioxidanți (polifenoli, acizi clorogenici, cofeină, melanoidine) și fibre dietetice, care contribuie la creșterea valorii acestei biomase.

Zațul de cafea provenit din prepararea a șase tipuri de cafea comerciale (diferențiate prin conținutul variabil de *Arabica* și *Robusta*): *Arabica*, *Lavazza*, *Granbar*, *Prestige*, *Orocrema* și *Miscela*, a fost supus unor analize complexe pentru caracterizarea sa fizico-chimică, termică, morfologică și structurală.

Analizele granulometrice ale particulelor de zaț de cafea au relevat că cele mai concludente rezultate au fost obținute utilizând metoda în fază uscată, în care diametrul particulelor a variat între 100 și 500 μm . În schimb, metoda de determinare în fază umedă s-a dovedit ineficientă, din cauza caracterului hidrofil al probelor de zaț de cafea.

Zațul de cafea prezintă o capacitate de sorbție a apei excelentă, valorile obținute fiind cuprinse între 1,6 – 2,3 g apă/g zaț uscat în condiții dinamice și 3,32 – 4,13 g apă în condiții statice. Compoziția și dimensiunea particulelor de zaț de cafea sunt parametri care influențează semnificativ capacitatea de adsorbție a apei și uleiului.

Caracterizarea termică a probelor de zaț de cafea a evidențiat cea mai bună stabilitate termică pentru proba de zaț de cafea de tip *Prestige*, care conține 35% cafea *Arabica* și 65% cafea *Robusta*. Creșterea energiei de activare, calculată prin metoda Freeman-Carroll, a arătat o îmbunătățire a stabilității termice a zațului de cafea. Probele analizate prin calorimetrie diferențială de scanare (DSC) au indicat prezența uleiului de cafea, facilitând astfel aplicarea unor procedee de extracție și utilizarea acestui ulei în industria cosmetică.

Cele șase probe de zaț de cafea au prezentat structuri similare, cu o suprafață extrem de neregulată și poroasă. Zațul de cafea *Orocrema* s-a distins printr-o structură de tip „fagure”, o distribuție mai uniformă a particulelor și prezența unor goluri intra-particule. În plus, zațul de cafea a fost caracterizat printr-un conținut ridicat de C, O și N, cantități mici de microelemente (Ca, K, Mg, Na, S și P), precum și urme de Al și Si.

Studiul cinetic al procesului de uscare a zațului de cafea a fost realizat la temperaturi de 50 °C, 60 °C, 70 °C și 80 °C iar grosimile stratului de probă au variat între 0,6 mm, 1,2 mm, 1,8 mm și 2,4 mm. Rezultatele obținute au demonstrat că viteza de uscare crește odată cu creșterea temperaturii și grosimii stratului de probă. În plus, s-a constatat că, la menținerea constantă a unei temperaturi de 70 °C și a unei grosimi a stratului de probă de 2,4 mm, creșterea vitezei aerului duce la o accelerare a procesului de uscare. Studiul cinetic a evidențiat că viteza de uscare a fost aproximativ de 2,6 ori mai mică decât viteza de evaporare a apei în aceleași condiții. În urma determinării parametrilor cinetici ai procesului de uscare a zațului de cafea s-a observat că valoarea energiei de activare a crescut odată cu creșterea grosimii stratului de zaț, aceasta variind între 8,3 kJ/mol și 10,3 kJ/mol. Coeficienții efectivi de difuzie calculați au fost cuprinși între $0,37 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ și $9,99 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. S-a demonstrat că modelul de tip Henderson și Pabis modificat a descris cel mai bine datele experimentale.

Caracterizarea fizico-chimică, termică, morfologică și structurală a evidențiat proprietăți semnificative ale zațului de cafea. Două direcții principale de valorificare au fost propuse și analizate:

i) valorificarea energetică prin proiectarea și dezvoltarea unor brichete pentru aprinderea focului sau pentru întreținerea arderii, și ii) utilizarea zațului de cafea ca material de umplură în realizarea unor materiale compozite. De asemenea, pentru promovarea unei valorificări integrate, s-a propus o aplicație pentru utilizarea reziduurilor lichide rezultate din procesul de preparare a cafelei.

Reziduurile lichide de cafea provenite din cafelele Lavazza, Granbar, Prestige și Orocrema au prezentat o densitate medie de aproximativ $1,01975 \text{ g/cm}^3$ la $10 \text{ }^\circ\text{C}$ și $1,00170 \text{ g/cm}^3$ la $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Valorile medii ale vâscozității pentru cele patru probe au fost de $1,745 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ la $10 \text{ }^\circ\text{C}$ și $0,774 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ la $50 \text{ }^\circ\text{C}$. S-a observat că, pe măsură ce temperatura a crescut, a avut loc o scădere a densității și vâscozității. Pentru estimarea conținutului de melanoidine, s-a determinat indicele de brunificare, valorile obținute fiind cuprinse între 0,580 și 0,682. Studiul privind determinarea unghiului de contact a arătat că reziduurile lichide pot fi utilizate pentru înfrumusețarea și protejarea lemnului de brad, înregistrându-se o creștere a unghiului de contact cuprinsă între 11° și 30° comparativ cu proba martor.

În ceea ce privește prima direcție de valorificare a zațului de cafea, și anume valorificarea energetică au fost concepute 2 tipuri de pastile de aprins focul: a) pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea și b) zaț de cafea și diferite tipuri de ceară.

Analiza comportamentului termic prin metoda calorimetriei de combustie la microscală a evidențiat o capacitate de eliberare a căldurii și un flux total de căldură eliberată mai mari pentru pastilele pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea comparativ cu zațul de cafea Arabica. Pastilele de aprins focul au prezentat un timp de ardere cuprins între 320 și 370 de secunde, un interval suficient pentru aprinderea unui foc cu lemne sau a cărbunelui pentru barbeque. Rezultate comparabile au fost obținute și pentru pastilele de aprins focul cu un conținut ridicat de zaț de cafea și ceară. Acestea au manifestat un comportament de ardere superior față de pastilele pe bază de deșeuri agricole și zaț de cafea. Ceara de soia a contribuit la menținerea formei pastilelor și a permis o ardere controlată, în timp ce ceara de albine a asigurat o ardere stabilă și de lungă durată.

Pentru a doua direcție de valorificare, zațul de cafea, cu rol de material de umplură, împreună cu pasta de hârtie, care joacă rolul de matrice, și apa, ca agent de legare, au fost utilizate pentru proiectarea unor materiale compozite. Acestea au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, termic, morfologic și reologic.

Zațul de cafea a fost utilizat în concentrații cuprinse între 40 și 65%, cu un interval de variație de $\pm 5\%$ al variabilei independente. Materialele compozite au prezentat o stabilitate termică foarte bună, prima etapă de descompunere termică având loc la temperaturi cuprinse între 260 și $266 \text{ }^\circ\text{C}$. Zațul de cafea a fost distribuit uniform în matricea compozitului, iar în structura acestuia au apărut macropori, cu dimensiuni de aproximativ $20 \text{ }\mu\text{m}$ în cazul compozitelor 2, 5 și 6, în timp ce pentru probele 3 și 7 dimensiunile au fost de aproximativ $26 \text{ }\mu\text{m}$, iar pentru proba 4 de aproximativ $14 \text{ }\mu\text{m}$. În plus, pentru compozitele 2, 3, 6 și 7 s-a observat prezența unor micropori cu dimensiuni medii de aproximativ $3 \text{ }\mu\text{m}$. Având în vedere utilizarea acestor materiale compozite pentru realizarea unor ghivece pentru răsaduri, prezența macro- și microporilor poate facilita adsorbția umidității din atmosferă, contribuind astfel la reducerea cantității de apă necesare pentru creșterea plantelor. Prezența zațului de cafea în materialele compozite a dus la creșterea conținutului de C ($44 - 56\%$) și la scăderea concentrațiilor unor microelemente, precum Al, care a scăzut de la 11% la 3% , și Si, care a scăzut de la 12% la 7% . Analiza ATR-FTIR a evidențiat prezența numeroaselor grupări funcționale. Prin maximizarea formării legăturilor de hidrogen, între celuloza din pasta de hârtie și particulele de zaț de cafea, se pot optimiza proprietățile mecanice ale materialelor compozite. Caracterizarea reologică a arătat un comportament de tip solid pentru materialele compozite care conțin zaț de cafea, datorită formării unei rețele celuloză-particule de zaț, care a restricționat dinamica lanțurilor de

celuloză. În plus, s-a constatat că tăria legăturilor intermoleculare joacă un rol dominant în stabilitatea mecanică a acestora. Materialele compozite utilizate pentru dezvoltarea ghivecelor pentru răsaduri prezintă avantaje precum: costuri reduse de producție, utilizarea unor surse de materii prime complet biodegradabile, promovarea economiei circulare, sustenabilității și un impact redus asupra mediului înconjurător.

În final, rezultatele prezentate în această teză de doctorat subliniază aportul semnificativ adus valorificării zațului de cafea provenit din industria cafelei, prin dezvoltarea și conceperea unor materiale cu valoare adăugată, precum pastile pentru aprinderea focului și menținerea arderii, precum și materiale compozite ecologice și sustenabile. Caracteristicile fizico-chimice, termice, structurale și morfologice ale zațului de cafea, detaliate în cadrul acestei lucrări, pot constitui o bază solidă pentru cercetări suplimentare. Aceste proprietăți oferă oportunități pentru explorarea și dezvoltarea unor aplicații inovative, având ca scop valorificarea integrată a deșeurilor de zaț de cafea, considerate surse potențiale de materii prime secundare.

Originalitatea tezei constă în integrarea deșeurilor de zaț de cafea în diverse aplicații ecologice și sustenabile, evidențierea valorii adăugate a acestora printr-o serie de studii științifice detaliate publicate în reviste de prestigiu și propunerea unor soluții inovative care au potențialul de a contribui semnificativ la dezvoltarea unor produse durabile și prietenoase cu mediul.

Principalele aspecte originale sunt:

1. Valorificarea zațului de cafea ca materie primă secundară:
 - ✓ Studiul propune utilizarea zațului de cafea ca o resursă valoroasă, demonstrând potențialul său de a fi transformat într-o gamă largă de produse cu valoare adăugată (pastile pentru aprinderea focului și materiale compozite ecologice).
 - ✓ Utilizarea unui produs de deșeu dintr-o industrie cu un consum global semnificativ (industria cafelei) pentru a crea produse durabile și ecologice este un aspect original care se aliniază cu principiile economiei circulare și sustenabilității.
2. Designul și dezvoltarea de materiale compozite inovative:
 - ✓ Un aspect important este combinația între zațul de cafea și pasta de hârtie pentru crearea unor materiale compozite cu aplicații ecologice, cum ar fi ghivece pentru răsaduri. Utilizarea unui astfel de compozit pentru designul unor produse biodegradabile adresează o problemă ecologică (utilizarea resurselor regenerabile și reducerea deșeurilor).
 - ✓ Caracterizarea detaliată a acestor materiale din punct de vedere fizico-chimic, termic, morfologic și reologic contribuie la înțelegerea profundă a proprietăților acestor compozite și a posibilităților lor de utilizare.
3. Inovație în utilizarea zațului de cafea în produse pentru întreținerea arderii:
 - ✓ Dezvoltarea unor pastile de aprins focul și menținerea arderii pe bază de zaț de cafea și deșeuri agricole este o aplicație unică a acestui tip de materie primă. Această abordare adresează nu doar valorificarea unui deșeu, dar și crearea unor produse utile, având o performanță bună în ceea ce privește timpul de ardere și capacitatea de menținere a focului.
4. Caracterizarea detaliată a proprietăților fizico-chimice și termice ale zațului de cafea:
 - ✓ Teza include un studiu detaliat al caracteristicilor fizico-chimice, termice și morfologice ale zațului de cafea, incluzând metode avansate de analiză precum calorimetria de combustie, analiză TG/MS/FTIR și ATR-FTIR. Această abordare

multidimensională ajută la înțelegerea completă a potențialului de valorificare al acestui material.

5. Aplicarea inovativă a reziduurilor lichide de cafea:

- ✓ Un alt aspect original îl reprezintă studiul reziduurilor lichide de cafea, care nu sunt de obicei valorificate. Teza propune utilizarea acestora pentru protejarea lemnului de brad, un alt exemplu de aplicare ecologică a deșeurilor din industria cafelei, contribuind astfel la dezvoltarea unor soluții sustenabile și ecologice.

6. Evaluarea impactului asupra mediului și contribuția la economia circulară:

- ✓ Teza promovează o viziune sustenabilă, prin integrarea principiilor economiei circulare și reducerea impactului negativ asupra mediului, ceea ce este un aspect original în contextul cercetărilor recente care vizează utilizarea deșeurilor industriale.

Această teză de doctorat poate constitui fundamentul unor cercetări viitoare dedicate optimizării proceselor de valorificare a zațului de cafea. În mod particular, aceste studii ar putea viza dezvoltarea unor tehnici inovative de prelucrare, care să sporească eficiența utilizării acestui material. Prin îmbunătățirea proceselor de reciclare și prelucrare, se pot obține materiale compozite cu performanțe superioare, atât din punct de vedere mecanic, cât și al proprietăților termice și structurale. De asemenea, implementarea unor tehnologii avansate ar putea duce la reducerea impactului ecologic, favorizând în același timp integrarea zațului de cafea în circuite economice sustenabile, cu aplicații în diverse domenii, de la industrie până la agricultura ecologică. Astfel, cercetările viitoare ar trebui să se concentreze pe perfecționarea proceselor de valorificare, pentru a maximiza potențialul acestei resurse regenerabile, contribuind astfel la dezvoltarea unor soluții inovative și sustenabile.

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

Lucrări științifice publicate în reviste internaționale cotate ISI

1. **Bejenari, V.**, & Lisa, G. (2019). Thermal behaviour of different types of commercial coffee and resulting coffee grounds in inert atmosphere. The influence of composition (arabica and robusta). *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(9), 861–868. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.83> (FI 1,1 – Q3, 2 citări în WoS, 3 citări în GS).
2. **Bejenari, V.**, Marcu, A., Ipate, A.-M., Rusu, D., Tudorachi, N., Anghel, I., Șofran, I.-E., & Lisa, G. (2021a). Physicochemical characterization and energy recovery of spent coffee grounds. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 4437–4451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.064> (FI 6,6 – Q1, 33 citări WoS, 49 citări GS).
3. **Bejenari, V.**, Lisa, C., Cernătescu, C., Mămăligă, I., & Lisa, G. (2022). Isothermal Drying Kinetic Study of Spent Coffee Grounds Using Thermogravimetric Analysis. *International Journal of Chemical Engineering*, 2022(1), 2312147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2022/2312147> (FI 2,4 – Q3, 4 citări WoS, 5 citări GS).
4. **Bejenari, V.**, Danu, M., Ipate, A.-M., Zaltariov, M.-F., Rusu, D., & Lisa, G. (2024). Composite Materials Based on Spent Coffee Grounds and Paper Pulp. *Journal of Composites Science*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/jcs8120491> (FI 3.7 – Q2, 1 citări GS).
5. **Bejenari, V.**, Rusu, D., Anghel, I., Șofran, I.-E., & Lisa, G. (2025). Fire-Starting Briquettes with a High Spent Coffee Grounds Content and Various Types of Wax. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* <https://doi.org/10.1002/bbb.2810> (FI 2.9 – Q2).

Lucrări științifice publicate în reviste indexate BDI:

1. **Bejenari, V.**, Mihăilă, L., Prisacariu, A.I., Tărăboanță, G., Lisa, G. (2018). Thermal characterization of chocolate. The polymorphism of cocoa butter. *BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI*, 64(68), 33-45.
2. **Bejenari, V.**, Morăraș M.A., Danu, M., Ibanescu, C., Lisa, G. (2020). Physico-Chemical Characterization of Arabica and Robusta Spent Coffee Blends. *BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI*, 66(70), 49-57.

Participări la conferințe internaționale:

1. **Bejenari, V.**, Ipate, A.-M., Rusu, D., Peptu, C. A., & Lisa, G. (2019). Evaluating the Water and Oil Retention Capacity of Solid Residues in the Food Industry. Poster La 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta- Mamaia, Romania.
2. **Bejenari, V.**, Mihăilă, A., & Lisa, G. (2019). The influence of composition (Arabica and Robusta) on the thermal behaviour of some types of commercial coffee and resulting coffee grounds. *Poster La CEEC-TAC5& Medicta2019, Roma, Italia*, 978-3-940237-59-0, 390.
3. **Bejenari, V.**, Lisa, C., Mămăligă, I., & Lisa, G. (2020). The kinetics of the drying process of spent coffee grounds. *Poster La 5th International Conference on Chemical Engineering, Iași*, p.34.

4. **Bejenari, V.**, Moraraș, M.-A., Constantinel, R., & Lisa, G. (2021). Physico-chemical characterization of Arabica and Robusta spent coffee blends. *Comunicare Orala Conferinta Scolii Doctorale Universitatea Tehnica Gheorghe Asachi Din Iasi*.
5. **Bejenari, V.**, Moraraș, M.-A., & Lisa, G. (2019). Physico-chemical characterization of robusta coffee and grounds resulted from their use in professional coffee machines. *Poster La International Conference, Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, Institute of Chemistry, Chișinău, Republica Moldova, 978-9975-62-428-2, 76*.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Agarwal, G., Liu, G., & Lattimer, B. (2013). *Pyrolysis and Combustion Energetic Characterization of Coal-Biomass Fuel Blends. Volume 1:*, V001T01A035. <https://doi.org/10.1115/POWER2013-98313>
- Ahmed, H., Abolore, R. S., Jaiswal, S., & Jaiswal, A. K. (2024). Toward Circular Economy: Potentials of Spent Coffee Grounds in Bioproducts and Chemical Production. *Biomass (Switzerland)*, 4(2), 286–312. <https://doi.org/10.3390/biomass4020014>
- Alharbi, M., Bairwan, R. D., Rizg, W. Y., Khalil, H. P. S. A., Murshid, S. S. A., Sindi, A. M., Alissa, M., Saharudin, N. I., & Abdullah, C. K. (2024). Enhancement of spent coffee grounds as biofiller in biodegradable polymer composite for sustainable packaging. *Polymer Composites*, 45(10), 9317–9334. <https://doi.org/10.1002/pc.28411>
- Almeida, M. B., & De Toledo Benassi, M. (2011). Atividade antioxidante e estimativa do teor de melanoidinas em cafés torrados comerciais. *Semina: Ciências Agrárias*, 32(SUPPL. 1), 1893–1900. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32Suplp1893>
- Alves, R. C., Rodrigues, F., Antónia Nunes, M., Vinha, A. F., & Oliveira, M. B. P. P. (2017). Chapter 1 - State of the art in coffee processing by-products. In C. M. Galanakis (Ed.), *Handbook of Coffee Processing By-Products* (pp. 1–26). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811290-8.00001-3>
- Arrigo, R., Jagdale, P., Bartoli, M., Tagliaferro, A., & Malucelli, G. (2019). Structure–Property Relationships in Polyethylene-Based Composites Filled with Biochar Derived from Waste Coffee Grounds. *Polymers*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/polym11081336>
- Bajrami, D. A., Musliji, Z. S., Ganiji, A., & Demiri, S. (2024). CHARACTERIZATION OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN COFFEE OIL. *Journal of Hygienic Engineering and Design Original*.
- Ballesteros, L. F., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2015). Characterization of polysaccharides extracted from spent coffee grounds by alkali pretreatment. *Carbohydrate Polymers*, 127, 347–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.047>
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology*, 7(12), 3493–3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Bejenari, V.**, Danu, M., Ipate, A.-M., Zaltariov, M.-F., Rusu, D., & Lisa, G. (2024). Composite Materials Based on Spent Coffee Grounds and Paper Pulp. *Journal of Composites Science*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/jcs8120491>
- Bejenari, V.**, Ipate, A.-M., Rusu, D., Peptu, C. A., & Lisa, G. (2019a). Evaluating the Water and Oil Retention Capacity of Solid Residues in the Food Industry. *Poster La 21st Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Constanta- Mamaia, Romania*.
- Bejenari, V.**, Lisa, C., Cernătescu, C., Mămăligă, I., & Lisa, G. (2022). Isothermal Drying Kinetic Study of Spent Coffee Grounds Using Thermogravimetric Analysis. *International Journal of Chemical Engineering*, 2022(1), 2312147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2022/2312147>
- Bejenari, V.**, Lisa, C., Mămăligă, I., & Lisa, G. (2020a). The kinetics of the drying process of spent coffee grounds. *Poster La 5th International Conference on Chemical Engineering, Iași*, p.34.
- Bejenari, V.**, & Lisa, G. (2019). Thermal behaviour of different types of commercial coffee and resulting coffee grounds in inert atmosphere. The influence of composition (arabica and robusta). *Cellulose Chemistry and Technology*, 53(9), 861–868. <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.83>
- Bejenari, V.**, Marcu, A., Ipate, A.-M., Rusu, D., Tudorachi, N., Anghel, I., Șofran, I.-E., & Lisa, G. (2021a). Physicochemical characterization and energy recovery of spent coffee grounds. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 4437–4451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.064>
- Bejenari, V.**, Mihăilă, A., & Lisa, G. (2019b). The influence of composition (Arabica and Robusta) on the thermal behaviour of some types of commercial coffee and resulting coffee grounds.

Poster La CEEC-TAC5& Medicta2019, Roma, Italia, 978-3-940237-59-0, 390.

- Bejenari, V.,** Mihăilă, L., Prisacariu, A.-I., Tărăboanță, G., & Lisa, G. (2018). Thermal Characterization of Chocolate. The Polymorphism of Cocoa Butter. *BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI*, 64(68), 33–45.
- Bejenari, V.,** Moraraș, M.-A., Constantinel, R., & Lisa, G. (2021b). Physico-chemical characterization of Arabica and Robusta spent coffee blends. *Comunicare Orala Conferinta Scolii Doctorale Universitatea Tehnica Gheorghe Asachi Din Iasi*.
- Bejenari, V.,** Morăraș M.A., Danu, M., Ibanescu C. & Lisa, G. (2020b). Physico-Chemical Characterization of Arabica and Robusta Spent Coffee Blends. *BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI*, 66(70).
- Bejenari, V.,** Moraraș, M.-A., & Lisa, G. (2019c). Physico-chemical characterization of robusta coffee and grounds resulted from their use in professional coffee machines. *Poster La International Conference, Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, Institute of Chemistry, Chișinău, Republica Moldova, 978-9975-62-428-2, 76.*
- Bejenari, V.,** Rusu, D., Anghel, I., Șofran, I.-E., & Lisa, G. (2025). Fire-Starting Briquettes with a High Spent Coffee Grounds Content and Various Types of Wax. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. <https://doi.org/10.1002/bbb.2810>
- Bomfim, A. S. C. de, Oliveira, D. M. de, Voorwald, H. J. C., Benini, K. C. C. de C., Dumont, M. J., & Rodrigue, D. (2022). Valorization of Spent Coffee Grounds as Precursors for Biopolymers and Composite Production. *Polymers*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/polym14030437>
- British Coffee Organization. (2018). *Bean to Bin and Beyond, White Paper on Circular Economy in the UK Coffee Industry* (Issue September).
- Caetano, N. S., Caldeira, D., Martins, A. A., & Mata, T. M. (2017). Valorisation of Spent Coffee Grounds: Production of Biodiesel via Enzymatic Catalysis with Ethanol and a Co-solvent. *Waste and Biomass Valorization*, 8(6), 1981–1994. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9790-z>
- Calligaris, S., Munari, M., Arrighetti, G., & Barba, L. (2009). Insights into the physicochemical properties of coffee oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 111(12), 1270–1277. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejlt.200900042>
- Chinga-Carrasco, G., Miettinen, A., Luengo Hendriks, C. L., Kristofer, E., & Kataj, M. (2011). Structural Characterisation of Kraft Pulp Fibres and Their Nanofibrillated Materials for Biodegradable Composite Applications. *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*. <https://doi.org/10.5772/21580>
- Choe, U. (2025). Valorization of spent coffee grounds and their applications in food science. *Current Research in Food Science*, 10(February), 101010. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2025.101010>
- "Coffee bean production." (accesat pe 05.04.2025). Our World in Data. <https://ourworldindata.org/grapher/coffee-bean-production>
- "Coffee Consumption by Country" (accesat pe 05.04.2025). World population review. <https://worldpopulationreview.com/country-rankings/coffee-consumption-by-country>
- Colantoni, A., Paris, E., Bianchini, L., Ferri, S., Marcantonio, V., Carnevale, M., Palma, A., Civitarese, V., & Gallucci, F. (2021). Spent coffee ground characterization, pelletization test and emissions assessment in the combustion process. *Scientific Reports*, 11(1), 5119. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84772-y>
- Efthymiopoulos, I., Hellier, P., Ladommatos, N., Kay, A., & Mills-Lampthey, B. (2019). Effect of Solvent Extraction Parameters on the Recovery of Oil From Spent Coffee Grounds for Biofuel Production. *Waste and Biomass Valorization*, 10(2), 253–264. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0061-4>
- Erbay, Z., & Icier, F. (2010). A Review of Thin Layer Drying of Foods: Theory, Modeling, and Experimental Results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(5), 441–464. <https://doi.org/10.1080/10408390802437063>
- Fermoso, J., & Mašek, O. (2018). Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 358–367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.12.007>

- Forcina, A., Petrillo, A., Travaglion, M., di Chiara, S., & De Felice, F. (2023). A comparative life cycle assessment of different spent coffee ground reuse strategies and a sensitivity analysis for verifying the environmental convenience based on the location of sites. *Journal of Cleaner Production*, 385, 135727. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135727>
- Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2022). Potential Uses of Spent Coffee Grounds in the Food Industry. *Foods*, 11(14). <https://doi.org/10.3390/foods11142064>
- Gafițanu, C. A., Filip, D., Cernătescu, C., Ibănescu, C., Danu, M., Pâslaru, E., Rusu, D., Tuchiluş, C. G., & Macocinschi, D. (2016). Formulation and evaluation of anise-based bioadhesive vaginal gels. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 83, 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.06.053>
- Go, A. W., Conag, A. T., & Cuizon, D. E. S. (2016). Recovery of Sugars and Lipids from Spent Coffee Grounds: A New Approach. *Waste and Biomass Valorization*, 7(5), 1047–1053. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9527-z>
- Gould, J., Garcia-Garcia, G., & Wolf, B. (2016). Pickering particles prepared from food waste. *Materials*, 9(9), 1–14. <https://doi.org/10.3390/ma9090791>
- Hossain, E. M., Ketata, C., Mann, H., & Rafiqul Islam, M. (2012). SEM-based structural and chemical analysis of paraffin wax and beeswax for petroleum applications. *Natural and Processed Substances: Production, Uses and Effects, July 2015*, 13–30.
- Hu, Y., Gallant, R., Salaudeen, S., Farooque, A. A., & He, S. (2022). Hydrothermal Carbonization of Spent Coffee Grounds for Producing Solid Fuel. *Sustainability (Switzerland)*, 14(14). <https://doi.org/10.3390/su14148818>
- International Coffee Organization. (2023). Coffee Report and Outlook. In *International Coffee Organization ICO* (Vol. 1, Issue 1).
- Johnson, K., Liu, Y., & Lu, M. (2022). A Review of Recent Advances in Spent Coffee Grounds Upcycle Technologies and Practices. *Frontiers in Chemical Engineering*, 4(April), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fceng.2022.838605>
- Ko, H., Lee, M., Choi, J., & Oh, S. (2025). Effect of Temperature and Heating Rate on Pyrolysis Characteristics of Spent Coffee Grounds. *Korean Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00376-y>
- Kovalcik, A., Obruca, S., & Marova, I. (2018). Valorization of spent coffee grounds: A review. *Food and Bioproducts Processing*, 110, 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.002>
- La Scalia, G., Saeli, M., Miglietta, P. P., & Micale, R. (2021). Coffee biowaste valorization within circular economy: an evaluation method of spent coffee grounds potentials for mortar production. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 26(9), 1805–1815. <https://doi.org/10.1007/s11367-021-01968-0>
- List, R., Gonzalez-Lopez, L., Ashfaq, A., Zaouak, A., Driscoll, M., & Al-Sheikhly, M. (2023). On the Mechanism of the Ionizing Radiation-Induced Degradation and Recycling of Cellulose. *Polymers*, 15(23). <https://doi.org/10.3390/polym15234483>
- Mahottamananda, S. N., Pal, Y., Dinesh, M., & Ingenito, A. (2022). Beeswax–EVA/Activated-Charcoal-Based Fuels for Hybrid Rockets: Thermal and Ballistic Evaluation. *Energies*, 15(20). <https://doi.org/10.3390/en15207578>
- Malagón-Romero, D., Torres-Velasquez, A. C., Tinoco-Navarro, L. K., & Arrubla-Vélez, J. P. (2023). Pyrolysis of Colombian spent coffee grounds (SCGs), characterization of bio-oil, and study of its antioxidant properties. *International Journal of Sustainable Energy*, 42(1), 811–829. <https://doi.org/10.1080/14786451.2023.2235025>
- Marcu, A., Lisa, G., Sofran, I., Anghel, I., & Serban, M. (2020). Evaluation of the Thermal Behaviour of Agricultural. *CHEMISTRY JOURNAL OF MOLDOVA*, 15(1), 58–66.
- Massaro Sousa, L., & Ferreira, M. C. (2019). Spent coffee grounds as a renewable source of energy: An analysis of bulk powder flowability. *Particuology*, 43, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2018.06.002>
- McAllister, S., Chen, J. Y., & Fernandez-Pello, A. C. (2011). Fundamentals of combustion processes.

New York: Springer., 304.

- Merkus, H. G. (2009). Sieves and Sieving. In *Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality* (pp. 219–240). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9016-5_8
- Milanković, V., Tasić, T., Pejčić, M., Pašti, I., & Lazarević-Pašti, T. (2023). Spent Coffee Grounds as an Adsorbent for Malathion and Chlorpyrifos—Kinetics, Thermodynamics, and Eco-Neurotoxicity. *Foods*, *12*(12). <https://doi.org/10.3390/foods12122397>
- Mitsaichon, V., Ruaesrijan, K. O., Phinyocheep, P., Amornsakchai, T., Junkong, P., & Thanawan, S. (2022). Preparation of spent coffee grounds-rubber composites using natural rubber latex as binder. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, *32*(4), 161–166. <https://doi.org/10.55713/JMMM.V32I4.1543>
- Moustafa, H., Guizani, C., Dupont, C., Martin, V., Jeguirim, M., & Dufresne, A. (2017). Utilization of Torrefied Coffee Grounds as Reinforcing Agent To Produce High-Quality Biodegradable PBAT Composites for Food Packaging Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(2), 1906–1916. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02633>
- Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012a). Recovery of Phenolic Antioxidants and Functional Compounds from Coffee Industry By-Products. *Food and Bioprocess Technology*, *5*(3), 897–903. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0363-z>
- Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012b). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review. *Resources, Conservation and Recycling*, *66*, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>
- Roychand, R., Kilmartin-Lynch, S., Saberian, M., Li, J., Zhang, G., & Li, C. Q. (2023). Transforming spent coffee grounds into a valuable resource for the enhancement of concrete strength. *Journal of Cleaner Production*, *419*, 138205. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138205>
- Ş, A. S., Cazacu, G., Totolin, M., & Sdrobi, A. (2011). Alkaline solution swelling of fatty acids-modified softwood kraft pulp fibers. *Cellulose Chemistry and Technology*, *45*, 329–338.
- Semaan, G., Atelge, M. R., Dune Cayetano, R., Kumar, G., & Kommedal, R. (2023). Spent coffee grounds anaerobic digestion: Investigating substrate to inoculum ratio and dilute acid thermal pretreatment. *Fuel*, *331*, 125598. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125598>
- Sidło, W., & Latosińska, J. (2025). Reuse of Spent Coffee Grounds: Alternative Applications, Challenges, and Prospects—A Review. *Applied Sciences*, *15*(1). <https://doi.org/10.3390/app15010137>
- Susilayati, M., Marwoto, P., & Priatmoko, S. (2022). Characterization of Spent Coffee Grounds in the Community as Supporting Materials for Renewable Energy. *Jurnal Penelitian Pendidikan IPA*, *8*(2), 918–924. <https://doi.org/10.29303/jppipa.v8i2.1227>
- Thana, D. P., Pawarangan, I., Jefriyanto, W., Pineng, M., Pasinggi, E. S., Bone, R. S., Mari', Y., & Conny, C. (2023). Morphological structure and functional group of Toraja robusta and arabica spent coffee grounds for electronic device applications. *Jurnal Riset Dan Kajian Pendidikan Fisika*, *10*(1), 22–27. <https://doi.org/10.12928/jrkipf.v10i1.378>
- Wang, Q., Xiao, S., & Shi, S. Q. (2019). The effect of hemicellulose content on mechanical strength, thermal stability, and water resistance of cellulose-rich fiber material from poplar. *BioResources*, *14*(3), 5288–5300. <https://doi.org/10.15376/biores.14.3.5288-5300>
- Yee, J. J., Khong, S. C., Tee, K. F., & Chin, S. C. (2024). Physical and Mechanical Properties of Spent Coffee Grounds (Scg) in Concrete. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, *28*(4), 843–858.
- Yu, W., Yuan, T., Yao, Y., Deng, Y., & Wang, X. (2023). PLA/Coffee Grounds Composite for 3D Printing and Its Properties. *Forests*, *14*(2). <https://doi.org/10.3390/f14020367>
- Yusufoglu, B., Kezer, G., Wang, Y., Ziora, Z. M., & Esatbeyoglu, T. (2024). Bio-recycling of spent coffee grounds: Recent advances and potential applications. *Current Opinion in Food Science*, *55*, 101111. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2023.101111>
- Zakaria, A., Maimulyanti, A., Prihadi, A. R., & Djasmawati, W. (2017). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, *2017*, *9* (8): 81-87 Adsorption Capacity of Pb (II), Cd (II), and

Cr (VI) from Aqueous Solution Using Coffee Industry Waste. 9(8), 81–87.

- Zarrinbakhsh, N., Wang, T., Rodriguez-Urbe, A., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2016). Characterization of waste and coproducts from the coffee industry for composite material production. *BioResources*, 11(3), 7637–7653.
- Zhang, N., Li, S., Xiong, L., Hong, Y., & Chen, Y. (2015). Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 23(8), 85010. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085010>
- Zhao, N., Liu, Z., Yu, T., & Yan, F. (2024). Spent coffee grounds: Present and future of environmentally friendly applications on industries-A review. *Trends in Food Science & Technology*, 143, 104312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104312>
- Zuluaga, R., Hoyos, C. G., Velásquez-Cock, J., Vélez-Acosta, L., Palacio Valencia, I., Rodríguez Torres, J. A., & Gañán Rojo, P. (2024). Exploring Spent Coffee Grounds: Comprehensive Morphological Analysis and Chemical Characterization for Potential Uses. *Molecules*, 29(24). <https://doi.org/10.3390/molecules29245866>