



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΙΡΑΙΩΣ
ΤΜΗΜΑ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑ ΣΤΗΝ ΒΙΟΟΙΚΟΝΟΜΙΑ

ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΚΑΦΕ

Μαρία Χατζηπαναγιώτη

Πειραιάς, Μάρτιος 2020



UNIVERSITY OF PIRAEUS
DEPARTMENT OF
ECONOMICS

NATIONAL AND KAPODISTRIAN
UNIVERSITY OF ATHENS
DEPARTMENT OF BIOLOGY



M.Sc. in Bioeconomics

UTILIZATION OF COFFEE RESIDUES

By

Maria Chatzipanagioti

Piraeus, Greece March 2020

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κο. Δημήτριο Χατζηνικολάου για τις σημαντικές συμβουλές και την πολύτιμη καθοδήγηση του. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την κα. Ερμιόνη Ραυτοπούλου για τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφερε. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία ΙΚΕΑ για την προσφορά των υλικών και των πληροφοριών που χρειάστηκαν για την εκπόνηση της εργασίας.

Αξιοποίηση υπολειμμάτων καφέ

Σημαντικοί Όροι: Υπόλειμμα καφέ, εξαγωγή φαινολικών ενώσεων, ανάλυση σύνθεσης υπολείμματος καφέ

Περίληψη

Η ταυτόχρονη αύξηση του πληθυσμού και των ανθρώπινων αναγκών έχει αυξήσει τα απόβλητα που απορρίπτονται στους χώρους υγειονομικής ταφής. Τα οργανικά απόβλητα όταν αποσυντίθενται μέσω αναερόβιας χώνευσης παράγουν μεθάνιο (Molino *et al.*, 2013), το οποίο είναι ένα ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου (Boucher *et al.* 2009). Ο καφές είναι ένα από τα πιο δημοφιλή ροφήματα στο κόσμο και ένα προϊόν που το μεγαλύτερο ποσοστό της βιομάζας του δεν μπορεί να καταναλωθεί και απορρίπτεται. Η απόρριψη μέρους της βιομάζας του καφέ ξεκινάει κατά τη διαδικασία επεξεργασίας του φυτού, προτού δηλαδή παραχθεί το έτοιμο προϊόν. Επιπλέον, έπειτα από τη χρήση των κόκκων καφέ για τη δημιουργία του ροφήματος, το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας του καφέ απορρίπτεται ως απόβλητο. Η παρακάτω εργασία αναφέρει τις ουσίες που μπορούν να αντληθούν από το υπόλειμμα του καφέ, με ποιους τρόπους μπορεί να γίνει η συλλογή αυτών των ουσιών καθώς και πιθανές χρήσεις τους. Επίσης, έχει γίνει μία ανάλυση σύστασης υπολείμματος καφέ. Τέλος, αναφέρονται οι βέλτιστες επιλογές για την χρήση του αποβλήτου.

Utilization of coffee residues

Keywords:Coffee residue, extraction of phenolic compounds, coffee residue composition analysis

Abstract

The parallel growth in population and human needs has increased the waste discarded in landfills. When the organic waste decomposed by anaerobic digestion, produces methane (Molino *et al.*, 2013), which is a powerful greenhouse gas (Boucher *et al.* 2009). Coffee is one of the most popular beverages in the world and it is a product which most of its biomass cannot be consumed and discarded. The disposal of some parts of the coffee's biomass begins during the plant's processing phase and before the finished product is produced. However, even after the use of the coffee beans for the production of the beverage, most of the coffee mass is discarded as waste. The following dissertation describes the various ways in which the coffee waste can be reused. It is also mentioned which substances can be extracted from the coffee residue, in which ways these substances could be collected as well as their potential use. A coffee residue composition analysis has also been performed. Finally, the best options for using the waste have listed and analyzed.

Περιεχόμενα

Περίληψη	vii
Abstract	ix
Κατάλογος Πινάκων	xiii
Κατάλογος Διαγραμμάτων	xv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Οργανικά Απόβλητα	
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Τρέχουσα κατάσταση στα διατροφικά απόβλητα	1
1.3 Αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ο καφές ως ρόφημα	
2.1 Εισαγωγή	5
2.2 Απόβλητα καφέ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Προοπτικές αξιοποίησης υπολειμμάτων καφέ	
3.1 Εισαγωγή	9
3.2 Εκχύλιση πολυφαινολών από το υπόλειμμα του καφέ	10
3.3 Η χρήση του υπολείμματος καφέ στη γεωργία	13
3.4 Η χρήση του υπολείμματος καφέ στην κτηνοτροφία	14
3.5 Η χρήση του υπολείμματος καφέ για τη παραγωγή βιοενέργειας	14
3.6 Εξειδικευμένες χρήσεις του υπολείμματος καφέ	16
3.7 Περιοριστικοί παράγοντες στην αξιοποίηση του υπολείμματος καφέ	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ο καφές της εταιρείας ΙΚΕΑ

4.1 Καθορισμός πρώτων υλών και υγρασίας	19
4.2 Συλλογή εκπλύματος και ιζήματος	19
4.3 Μέτρηση συγκέντρωσης φαινολών	19
4.4 Πρωτόκολλο Folin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό φαινολικής συγκέντρωσης	20
4.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολοκυτταρίνη και κυτταρίνη-ημικυτταρίνη του υπολείμματος καφέ	21

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Αποτελέσματα	23
5.2 Συζήτηση	26
Βιβλιογραφία	29

Κατάλογος πινάκων

5.1 Ανάλυση σύστασης του ακατέργαστου υπολείμματος καφέ	23
5.2 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της σύστασης του υπολείμματος καφέ με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία	25

Κατάλογος διαγραμμάτων

5.1 Ανάλυση σύστασης του ακατέργαστου υπολείμματος καφέ

24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Οργανικά απόβλητα

1.1 Εισαγωγή

Τα σύγχρονα πρότυπα μη βιώσιμης κατανάλωσης και παραγωγής έχουν ως αποτέλεσμα την εξάντληση των φυσικών πόρων, την κλιματική αλλαγή, τη ρύπανση του αέρα και του νερού, την απώλεια της βιοποικιλότητας και του γόνιμου εδάφους και τη δημιουργία περιβαλλοντικών, κοινωνικών και οικονομικών προκλήσεων (FAO, 2013). Η υψηλή παγκόσμια ζήτηση ενέργειας έχει οδηγήσει στην υπερβολική χρήση μη ανανεώσιμων πόρων, όπως π.χ. ορυκτά καύσιμα και διάφορα ορυκτά (Loow *et al.*, 2016b). Η αύξηση του πληθυσμού (Gerland *et al.*, 2014) και η εξάντληση των πεπερασμένων φυσικών πόρων αποτελεί μεγάλη απειλή για τη μακροπρόθεσμη οικονομική ανάπτυξη και την περιβαλλοντική ασφάλεια. Λόγω της ανησυχίας για την εξάντληση των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων, έχουν ερευνηθεί νέες ανανεώσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον πηγές ενέργειας (Choudhary *et al.*, 2016).

Σύμφωνα με το Παγκόσμιο Ίδρυμα Πόρων (www.wri.org), ο πλανήτης αναμένεται να κατοικείται από 9,6 δισεκατομμύρια ανθρώπους μέχρι το 2050, το οποίο σημαίνει ότι θα χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν 1,6 πλανήτες σε όρους πόρων, με επακόλουθο την υψηλή ποσότητα αποβλήτων. Αυτό έχει οδηγήσει τις δημόσιες πολιτικές στην ενθάρρυνση της παραγωγής βιοκαυσίμων και βιολογικών προϊόντων από εναλλακτικές πηγές (Braz., 2019). Η ευρωπαϊκή στρατηγική έχει ως άμεσο στόχο την προώθηση της αειφόρου ανάπτυξης μέσω της δημιουργίας μίας βιο-βασισμένης οικονομίας με έμφαση στη βιώσιμη χρήση των φυσικών πόρων, στην ανταγωνιστικότητα, και επιπλέον στα κοινωνικοοικονομικά και περιβαλλοντικά θέματα. (Scarlat *et al.*, 2015). Συγκεκριμένα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θέσει έναν μακροπρόθεσμο στόχο για την ανάπτυξη μίας ανταγωνιστικής οικονομίας, με χαμηλές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα και αποδοτική από πλευράς πόρων, μέχρι το 2050 (ΕΚ, 2011). Η βιοοικονομία αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα (Zabaniotou *et al.*, 2018).

1.2 Τρέχουσα κατάσταση στα διατροφικά απόβλητα

Σε καθημερινή βάση παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων φαγητού παγκοσμίως. Το γεγονός αυτό συνεπάγεται σοβαρή οικονομική επιβάρυνση και σημαντικό αντίκτυπο στο

περιβάλλον, στις καλλιεργούμενες εκτάσεις, καθώς και στις δαπάνες που σχετίζονται με πόρους για την προστασία του περιβάλλοντος. Τα απόβλητα τροφίμων μπορούν να οριστούν ως τα παράγωγα της βιομηχανίας τροφίμων που επί του παρόντος δεν χρησιμοποιούνται σαν τελικά προϊόντα μέσω της εναλλακτικής χρήσης ή της ανακύκλωσης (Du *et al.*, 2018). Επιπλέον, ετησίως, παράγονται μεγάλες ποσότητες αναπόφευκτων αποβλήτων από τις αλυσίδες εφοδιασμού τροφίμων (UFSCW) (Dugmore *et al.*, 2019).

Περίπου το ένα τρίτο του φαγητού που παράγεται παγκοσμίως καταλήγει ως απόβλητο (Tonini *et al.*, 2018). Στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική τα απόβλητα φαγητού ανέρχονται σε περίπου 95-173 κιλά, ανά κάτοικο, ετησίως (Du *et al.*, 2018; Scherhauffer *et al.*, 2018). Σύμφωνα με τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας του Οργανισμού Ηνωμένων Εθνών (FAO), η πρόληψη και η διαχείριση των αποβλήτων τροφίμων αποτελούν βασικά ζητήματα για την επίτευξη της βιώσιμης ανάπτυξης, και τη σωστή ισορροπία μεταξύ των οικονομικών δραστηριοτήτων και της προστασίας του περιβάλλοντος (Fujii and Kondo, 2018).

Τα απόβλητα των αλυσίδων εφοδιασμού τροφίμων (UFSCW) αποτελούν ένα αυξανόμενο πρόβλημα παγκοσμίως, καθώς η παραγωγή τους είναι αναπόφευκτη καθ' όλη την αλυσίδα παραγωγής, από το αγρόκτημα στο πιάτο του καταναλωτή, μέσω της απόρριψης μη βρώσιμων μερίδων. Με την αύξηση του πληθυσμού αυξάνεται και η ζήτηση των τροφίμων. Εκτιμάται, ότι εάν τα απόβλητα τροφίμων ήταν χώρα, θα ήταν ο τρίτος μεγαλύτερος εκπομπός αερίων θερμοκηπίου ακολουθώντας την Κίνα και τις ΗΠΑ. Στην εκτίμηση αυτή συνυπολογίζονται τα απόβλητα τροφίμων που μπορούν να αποφευχθούν, όπως η αναποτελεσματικότητα της παραγωγής και οι σπάταλες πρακτικές στα σπίτια και στο λιανικό εμπόριο (Scialabba *et al.*, 2013).

Στην πραγματικότητα, λόγω της υγειονομικής ταφής και της αναερόβιας χώνευσης, τα οργανικά απόβλητα παράγουν μεθάνιο (Molino *et al.*, 2013), το οποίο είναι ένα ισχυρό αέριο του θερμοκηπίου (Boucher *et al.* 2009), αν και τελευταία χρησιμοποιείται στην παραγωγή ενέργειας. Επειδή πλέον δεν επαρκούν οι υπάρχοντες χώροι υγειονομικής ταφής, τα κίνητρα για τη μείωση της παραγόμενης ποσότητας απορριμμάτων τροφίμων αυξάνονται. Αυτό οδήγησε στη θέσπιση συγκεκριμένου αντικειμενικού στόχου, στο πλαίσιο των 17 στόχων των Ηνωμένων Εθνών για την αειφόρο ανάπτυξη, ως στόχος 12.3: "Μέχρι το 2030 σε παγκόσμιο επίπεδο, να επιτευχθεί μείωση κατά το ήμισυ των κατά

κεφαλήν αποβλήτων τροφίμων, σε επίπεδο ατομικό και λιανικού εμπορίου, καθώς και ελαχιστοποίηση των απωλειών τροφίμων κατά μήκος της αλυσίδας παραγωγής και της εφοδιαστικής αλυσίδας, συμπεριλαμβανομένων και των απωλειών που λαμβάνουν χώρα μετά τη συγκομιδή" (United Nations, 2015). Ένας τρόπος εξισορρόπησης των περιβαλλοντικών ζητημάτων και των οικονομικών δραστηριοτήτων είναι η ανάπτυξη νέων διαδικασιών που μετατρέπουν τα υπολείμματα σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας (Ramón *et al.*, 2019).

Ωστόσο, η έλλειψη ενός επίσημου παγκόσμιου ορισμού για τα απόβλητα τροφίμων έχει αντίκτυπο στην αποτελεσματική χρήση των υποπροϊόντων για τεχνολογική και εμπορική εκμετάλλευση (Morone *et al.*, 2017).

1.3 Αξιοποίηση οργανικών αποβλήτων

Λόγω των αυξημένων οικονομικών δραστηριοτήτων για την κάλυψη των σημερινών ανθρωπίνων αναγκών, η αξιοποίηση των αποβλήτων των τροφίμων για την παραγωγή βιοκαυσίμων, βιοχημικών προϊόντων, βιο-πολυμερών και βιολογικών λιπασμάτων είναι πολύ σημαντική. (Du *et al.*, 2018).

Ταυτόχρονα, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις των εκπομπών ρυπογόνων αερίων, καθώς και οι διακυμάνσεις των τιμών των ορυκτών καυσίμων, οδηγούν στην ανάπτυξη ερευνών για την εκμετάλλευση της βιομάζας (Liu *et al.*, 2017). Ανάμεσα στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η βιομάζα δείχνει να έχει μεγάλες προοπτικές, όχι μόνο στη μετατροπή ενέργειας αλλά και στη δημιουργία εισροών για τη χημική βιομηχανία (Yang *et al.*, 2014). Η βιομάζα είναι μία πλούσια πηγή χημικών ουσιών, χαμηλού κόστους, η οποία προέρχεται κυρίως από γεωργικά, βιομηχανικά και δασικά απόβλητα (Shen *et al.*, 2015).

Οι στρατηγικές που βασίζονται στην πλήρη διάσπαση της βιομάζας μέσω της καύσης, της αεριοποίησης ή της ζύμωσης, δεν οδηγούν σε βέλτιστη χρήση της πρώτης ύλης της βιομάζας. Οι σωστές προσεγγίσεις είναι αυτές που στοχεύουν στη μεγιστοποίηση της αξιοποίησης της βιομάζας μέσω της άντλησης όλων των χρησίμων ουσιών πριν την διάσπασή της (Ingrao *et al.*, 2018a, 2018b; Zabaniotou *et al.*, 2017, 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ο καφές ως ρόφημα

2.1 Εισαγωγή



Οι 25 χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή καφέ στον κόσμο (2015)

Πηγή:<https://www.climate.gov>

Ο καφές αποτελεί ένα από τα πιο δημοφιλή και καταναλώσιμα ροφήματα στον κόσμο (BirkenbergandBirner, 2018; Campos-Vegaetal., 2015; Dongetal., 2017; MurthyandMadhawaNaidu, 2012; Ricciardietal., 2017; SuganyaandSenthil, 2018),καλλιεργείται σε περισσότερες από 70 χώρες και είναι το δεύτερο πιο εμπορεύσιμο προϊόν στον κόσμο μετά το πετρέλαιο (SeoandPark, 2018). Ο μεγαλύτερος παραγωγός καφέ στον κόσμο θεωρείται η Βραζιλία (Hughes *et al.* 2014). Σύμφωνα με το Διεθνή Οργανισμό Καφέ, 9 δισεκατομμύρια κιλά κόκκων καφέ παράγονται ετησίως (International Coffee Organization), ενώ η Οργάνωση Γεωργίας και Τροφίμων των Ηνωμένων Εθνών εκτιμά ότι αυτός ο αριθμός αυξάνεται ετησίως κατά 2,5% (FAO, 2016).



Φυτό καφέ.

Πηγή : <https://www.rainforest-alliance.org>

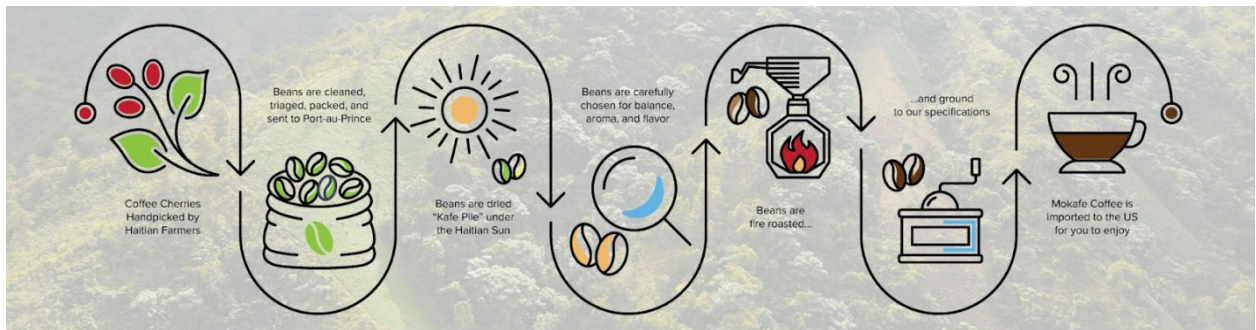


Κόκκοι καφέ: ακατέργαστοι-ωμοί αποφλοιωμένοι-ωμοί αποξηραμένοι -ψημένοι-αλεσμένος καφές

Πηγή: <https://essense.coffee>

2.2 Απόβλητα του καφέ

Η παραγωγή του καφέ έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αποβλήτων από τα υπολείμματα τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό. Τεράστιες ποσότητες από διάφορα υποπροϊόντα του καφέ παράγονται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας του (όπως ο φλοιός και ο πολτός), κατά το καβούρδισμα (όπως άχυρο) και κατά την παρασκευή (υπόλειμμα καφέ) (Buratti *et al.*, 2018, Kovalcik *et al.*, 2018).

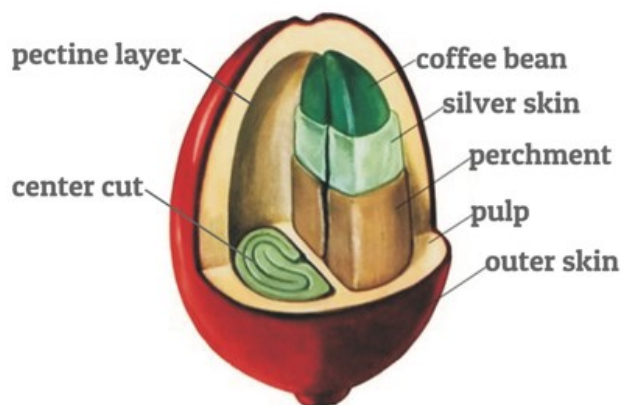


Διαδικασία παραγωγής του καφέ

Πηγή: <https://mokafecoffee.com>

Οι εταιρείες καφέ παράγουν ετησίως περισσότερους από 2 δισεκατομμύρια τόνους υποπροϊόντων, όπως για παράδειγμα το στερεό υπόλειμμα καφέ κ.ά., τα περισσότερα από τα οποία απορρίπτονται για υγειονομική ταφή (Jimenez-Zamora *et al.*, 2015). Παγκοσμίως, ανά τόνο φρέσκου καφέ παράγονται 0,50 τόνοι πολτού και 0,18 τόνοι φλοιού καφέ. Όσον αφορά τα υπολείμματα καφέ, η παγκόσμια ετήσια παραγωγή τους υπολογίζεται στα 6 εκατομμύρια τόνους (Janissen και Huynh, 2018).

Κατά τη βιομηχανική επεξεργασία των κόκκων για την παραγωγή διαλυτού καφέ, μόνο το 20% του βάρους του μετατρέπεται σε εμπορεύσιμο καφέ, ενώ το υπόλοιπο απορρίπτεται ως απόβλητο, (Vol. 30, No. 8, 2019 Krause *et al.* 1609 {SCG}).



Μορφολογία κόκκου καφέ

Πηγή: <https://essense.coffee/>

Κατά τη διαδικασία παραγωγής καφέ, για την παρασκευή εσπρέσο ή την παρασκευή στιγμιαίου καφέ, η σκόνη καβουρδισμένου καφέ έρχεται σε επαφή με ζεστό νερό ή ατμό. Έπειτα από τη διαδικασία, παραμένουν ορισμένα στερεά κατάλοιπα με υψηλή υγρασία, τα οποία είναι γνωστά ως υπολείμματα καφέ (Cruz *et al.*, 2012). Συνεπώς, το μεγαλύτερο μέρος της μάζας από τη σκόνη του καφέ παραμένει ως υπόλειμμα, αφού μόνο μια μικρή ποσότητα του υλικού εξάγεται κατά τη διαδικασία παρασκευής.

Τα υπολείμματα καφέ συνήθως απορρίπτονται υπό τη μορφή στερεών αποβλήτων ή απλά αποτεφρώνονται. Το υπόλειμμα του καφέ είναι εξαιρετικά ρυπογόνο λόγω του υψηλού οργανικού υλικού που περιέχει (Silva *et al.*, 1998), και των φυσικών τοξικών ενώσεων όπως η καφεΐνη, οι τανίνες, και οι πολυφαινόλες (Leifa *et al.*, 2000). Επομένως, η αποδέσμευση του υπολείμματος καφέ απαιτεί ελεγχόμενη διαχείριση στους χώρους διάθεσης. Επίσης, η καύση του υπολείμματος καφέ μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στην ατμόσφαιρα με την εκπομπή αερίων θερμοκηπίου. Τα τελευταία χρόνια, η αυξανόμενη ευαισθητοποίηση αναζητά την ανάπτυξη πιο κατάλληλων μεθόδων για τη μείωση των αποβλήτων και την προστασία του περιβάλλοντος. Οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην άμεση χρήση του υπολείμματος αντί για την ανάκτηση των ενώσεων προστιθέμενης αξίας με χημικές διαδικασίες (Seo and Park, 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Προοπτικές αξιοποίησης υπολειμμάτων καφέ

3.1 Εισαγωγή

Το υπόλειμμα του καφέ αποτελεί ένα ανεπιθύμητο απόβλητο, με μεγάλες ποσότητες ενώσεων αζώτου, οι οποίες μπορεί να προκαλέσουν περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα τελευταία χρόνια αρκετές μελέτες αναφέρουν το υπόλειμμα του καφέ ως μια πολλά υποσχόμενη βιομάζα για βιομηχανικούς ή ενεργειακούς σκοπούς, λόγω της λιγνοκυτταρινικής σύνθεσης, της ευχάριστη οσμής και της υψηλής θερμικής του απόδοσης σε σχέση με άλλες βιομάζες (Hughes *et al.*, 2014; Fischer *et al.*, 2015; Cho *et al.*, 2017; Moustafa, *et al.*, 2017; Hou, *et al.*, 2016; Chen, *et al.*, 2016). Εκτός από την προστιθέμενη αξία αυτών των υπολειμμάτων, η χρήση της λιγνοκυτταρινικής βιομάζας είναι μεγάλης σημασίας για το περιβάλλον, καθώς παρέχει έναν οικολογικά ορθό προορισμό απόρριψης αυτών των αποβλήτων, τα οποία παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και δεν υπάρχει η αντίστοιχη δυναμική για την απόρριψή τους. Αυτή η ανησυχία είναι υψηλότερη σε χώρες στις οποίες το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αγροτική βιομηχανία (CEAFA 2018; MAPA 2017).

Παρ' όλο που στο υπόλειμμα του καφέ συναντάται μια σημαντική ποσότητα ορισμένων πολύτιμων ενώσεων όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες και φαινολικές ενώσεις, η εμπορική και βιομηχανική αξία του υπολείμματος δεν αναγνωρίζεται (Seo and Park, 2018).

Για τον πολτό και το φλοιό του καφέ έχουν βρεθεί παραδοσιακά περιορισμένες εφαρμογές σε λιπάσματα και ζωοτροφές. Υπάρχουν μελέτες που έχουν επικεντρωθεί στην εφαρμογή των αποβλήτων του καφέ ως υπόστρωμα σε βιολογικές διεργασίες και κομποστοποίηση, καθώς και στη χρήση τους για τη παραγωγή προϊόντων προστιθέμενης αξίας, όπως ένζυμα, οργανικά οξέα, αρωματικές ενώσεις, μανιτάρια, κλπ (Ramón *et al.*, 2019).

Τα υπολείμματα καφέ αποτελούν επίσης μία πρώτη ύλη υψηλού δυναμικού για την παραγωγή βιοαιθανόλης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση των κατιονικών χρωμάτων από τα λύματα (Murthy and Madhva Naidu, 2012) και για την παραγωγή βιοντίζελ (Campos- Vega *et al.*, 2015).

Επιπλέον, τα υποπροϊόντα του καφέ (πολτός, φλοιός, άχυρο και υπολείμματα καφέ) περιέχουν μεγάλες ποσότητες βιοδραστικών ενώσεων, όπως πολυφαινόλες, με πιθανό ενδιαφέρον για εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων και καλλυντικών (Ramón *et al.*, 2019).

Παραδοσιακά, οι ευεργετικές επιδράσεις του καφέ αποδίδονται αποκλειστικά στο πιο γνωστό συστατικό, την καφεΐνη, αλλά τώρα αναγνωρίζεται ότι στον καφέ υπάρχουν και άλλες βιοδραστικές ενώσεις. Το υπόλειμμα του καφέ περιέχει μεγάλες ποσότητες λιπαρών οξέων, αμινοξέων, πολυφαινολών, μεταλλικών στοιχείων και πολυσακχαριτών (Campos-Vega *et al.*, 2015). Επίσης, το υπόλειμμα του καφέ αποτελεί πηγή φυσικών αντιοξειδωτικών και είναι μια πολλά υποσχόμενη αλλά ελάχιστα διερευνημένη επιλογή (Esquivel and Jiménez, 2012).

3.2 Εκχύλιση πολυφαινολών από το υπόλειμμα του καφέ

Οι πολυφαινόλες είναι αντιοξειδωτικά που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ασθενειών όπως ο καρκίνος, οι καρδιαγγειακές παθήσεις, οι φλεγμονές, οι νευροπάθειες, και η υψηλή αρτηριακή πίεση (Hegde, *et al.*, 2016).

Οι φαινολικές ενώσεις αποτελούνται από φαινολικά οξέα και флаβονοειδή και είναι μία σημαντική ομάδα δευτερευόντων μεταβολιτών των φυτών που παρουσιάζουν αντιοξειδωτικές, αντιπολλαπλασιαστικές, αντιαλλεργικές, αντικαρκινογόνες, αντιμικροβιακές, αντινεοπλασματικές, αντιφλεγμονώδεις και νευροπροστατευτικές δραστηριότητες (Castro *et al.*, 2018; Grzesik *et al.*, 2018).

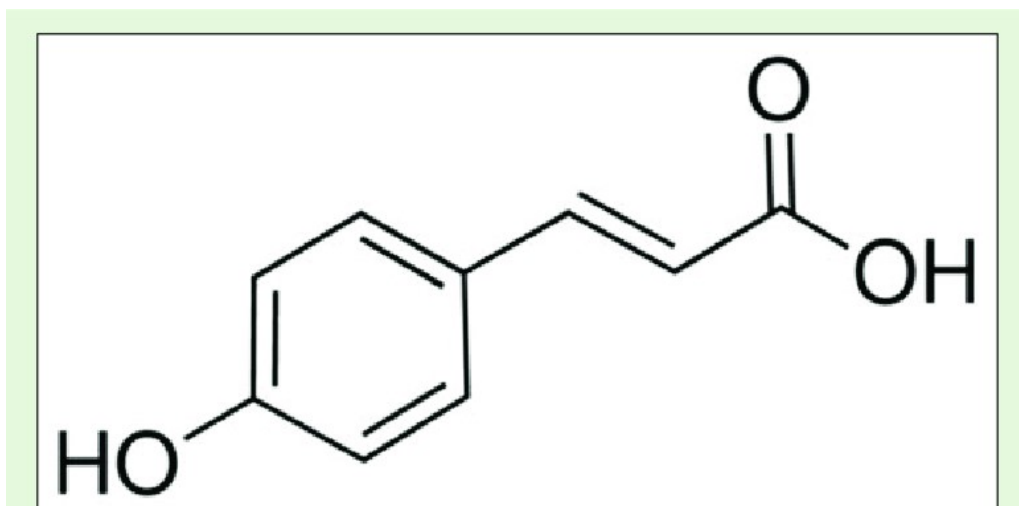
Οι πολυφαινόλες αντιπροσωπεύουν μια ομάδα περισσότερων από 10.000 διαφορετικών ενώσεων που περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους με υδροξυλομάδες (HO) (Li *et al.*, 2014). Τελευταία, το ενδιαφέρον για τις φυσικές φαινολικές ενώσεις από φυτά έχει αυξηθεί καθώς τα συνθετικά αντιοξειδωτικά έχουν πολλά μειονεκτήματα. Οι φαινολικές ενώσεις του καφέ έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή χάρη στα ισχυρά αντιοξειδωτικά και στην ιδιότητα χηλικοποίησης των μετάλλων. Οι πολυφαινόλες του καφέ εξάγονται μερικώς στα ροφήματα. Κατά το μεγαλύτερο ποσοστό τους, οι φαινόλες περιλαμβάνονται στο στερεό υπόλειμμα του καφέ και θεωρούνται πηγή των φυσικών βιοδραστικών ενώσεων (Seo and Park, 2018). Συνεπώς, λόγω της αυξημένης επαγρύπνησης για την ανθρώπινη υγεία, οι

επιστήμονες προσελκύνονται περισσότερο από τα βιοδραστικά μόρια από φυτά, υποπροϊόντα φυτών ή υπολείμματα αγροτικής παραγωγής.

Οι φαινολικές ενώσεις είναι ευεργετικές για την ανθρώπινη υγεία καθώς μπορούν να μειώσουν την απειλή εκφυλιστικών ασθενειών μειώνοντας την οξειδωση που προκαλεί το στρες και παράλληλα καθυστερήσουν τη μακρομοριακή οξειδωση. Για το λόγο αυτό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φυσικά αντιοξειδωτικά (Oliveira *et al.*, 2008). Επιπλέον, οι φαινόλες που προέρχονται από λιγνίνη μπορούν να υποκαταστήσουν τα συνθετικά αντιβιοτικά και χημικά συντηρητικά τροφίμων καθώς έχουν αντιμικροβιακές ιδιότητες σε συνδυασμό με τα φυσικά αντιοξειδωτικά (Oliveira, *et al.*, 2007).

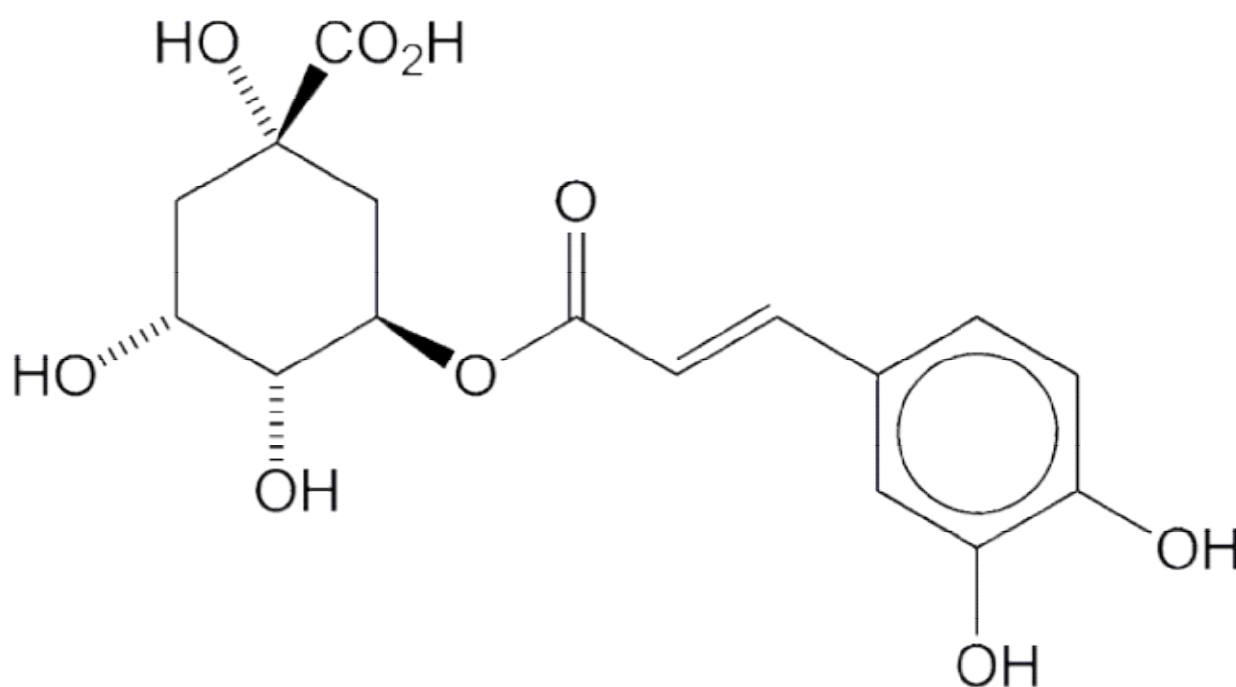
Λόγω των ευεργετικών τους επιδράσεων, οι φαινόλες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, και έχουν γίνει αντικείμενο αξιοποίησης τόσο στον τομέα της υγείας (Aguirre *et al.*, 2018; Bae *et al.*, 2012; Engida *et al.*, 2013; Engida *et al.*, 2015; Shrikasta *et al.*, 2015) όσο και στις βιομηχανίες που σχετίζονται με τα τρόφιμα (Murthy and Madhava Naidu, 2012; Rui *et al.*, 2017; Vijayalaxmi *et al.*, 2015).

Τα υπολείμματα καφέ θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για απόκτηση βιοενεργών πολυφαινόλων με αντιοξειδωτικές ιδιότητες, και πιθανότατα ως συστατικά σε διαιτητικά συμπληρώματα (Campos-Vega *et al.*, 2015), καλλυντικά, ή ως φυσικά πρόσθετα στα προϊόντα τροφίμων ή στα φαρμακευτικά προϊόντα (Castro *et al.*, 2018). Οι πολυπληθέστερες πολυφαινόλες που περιέχονται στον καφέ είναι τα χλωρογενικά και τα p-κουμαρικά οξέα. Έχει παρατηρηθεί ότι η ποικιλία του καφέ επηρεάζει τόσο την ποσότητα όσο και τον τύπο των εξαγόμενων πολυφαινόλων (Ramón M.-Gonçalves *et al.*, 2019). Η αξιοποίηση των πολυφαινόλων που εξάγονται από τα υπολείμματα καφέ είναι μια αποτελεσματική στρατηγική αξιοποίησης για την ανάκτηση και την ανακύκλωση αυτών των ενώσεων προστιθέμενης αξίας, η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει στην εκμετάλλευση των αποβλήτων του καφέ, ελαχιστοποιώντας έτσι τη διάθεση των αποβλήτων του σε χώρους υγειονομικής ταφής χωρίς κατάλληλη επεξεργασία, στη βελτίωση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου και την οικονομική βιωσιμότητα (Ramón *et al.*, 2019). Το κύριο μειονέκτημα αυτών των διεργασιών είναι η χαμηλότερη απόδοση φαινολικής εκχύλισης λόγω των φαινολικών ενώσεων που είναι προσδεδμεμένες στην κυτταρίνη και στην ημικυτταρίνη (Shankar *et al.*, 2019).



P-κουμαρικό οξύ

Πηγή: <https://www.researchgate.net>



Χλωρογενικό οξύ

Πηγή: <https://www.acs.org>

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει ευέλικτες εφαρμογές των υπολειμμάτων καφέ. Από τα υπολείμματα καφέ μπορούν να ανακτηθούν φυσικά αντιοξειδωτικά μέσω εκχύλισης χρησιμοποιώντας αιθυλική αλκοόλη όπως μεθανόλη, αιθανόλη και ισοπροπανόλη

(Mata *et al.*, 2018).Υπάρχουν αρκετές αναφορές για την εξαγωγή πολυφαινολών μέσω διαφόρων διεργασιών, συγκεκριμένα με εκχύλιση διαλύτη, αλκαλική ή όξινη κατεργασία(Um *et al.*, 2017; Fu *et al.*, 2014; Abussaud *et al.*, 2016).

Ωστόσο, στα πλαίσια της εκχύλισης φαινολών μέσω διαλύτη και συγκεκριμένα της μεθανόλης, ένας περιοριστικός παράγοντας είναι ότι η χρήση της καθιστά τα προϊόντα ακατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση. (Malviya *et al.*, 2014). Αυτό συμβαίνει διότι, κατά την εκχύλιση των φαινολών, παραμένει υπόλειμμα του διαλύτη (μεθανόλη). Το γεγονός αυτό, συνεπάγεται μεγάλο βαθμό επικινδυνότητας σχετικά με τη χρήση των φαινολών σε προϊόντα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, καθώς η μεθανόλη είναι τοξική εξαιτίας των ιδιοτήτων καταστολής του κεντρικού νευρικού συστήματος

3.3 Η χρήση του υπολείμματος καφέ στη γεωργία

Σε γεωργικές εφαρμογές, το υπόλειμμα του καφέ έχει χρησιμοποιηθεί ως υπόστρωμα για την παραγωγή βρώσιμων μανιταριών (Leifa *et al.*, 2001) και η προκύπτουσα καλλιέργεια μανιταριού παρέχει μια πηγή πρόσθετου εισοδήματος των αγροτών καφέ (Jaramillo *et al.*, 2010), στην Κούβα (Bermúdez *et al.*, 2001) και στο Μεξικό (Martínez-Carrera *et al.*, 2000). Στις ανεπτυγμένες χώρες, οι ερασιτέχνες και οι μικροεπιχειρηματίες χρησιμοποιούν όλο και περισσότερο τα υπολείμματα καφέ ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη μανιταριών για προσωπική ή περιορισμένα εμπορική χρήση, χρησιμοποιώντας σχετικά μικρές παρτίδες υπολείμματος καφέ (π.χ. (Espresso Mushroom Εταιρεία 2018)) (Carrasco-Cabrera *et al.*, 2019).

Επιπλέον, έχει μελετηθεί και η χρήση του για την καλλιέργεια μαρουλιού προκειμένου να βρεθεί η επίδραση του υπολείμματος καφέ στη συγκέντρωση καροτενοειδών και στη χλωροφύλλη του μαρουλιού (Cruz *et al.*, 2012).

Τα υπολείμματα του καφέ συχνά χρησιμοποιούνται ως φυσικό λίπασμα καθώς έχει παρατηρηθεί ότι παρά την "υδατική εκχύλιση" κατά τη διαδικασία παρασκευής του καφέ, το υπόλοιπο υλικό εξακολουθεί να είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά (Sharoon *et al.*, 2018).

3.4 Η χρήση του υπολείμματος καφέ στην κτηνοτροφία

Λόγω της περιεκτικότητας του υπολείμματος καφέ σε θεοβρωμίνη, η οποία το καθιστά τοξικό για τα μηρυκαστικά (Dugmore *et al.*, 2019) καθώς και η αντιθρεπτική δραστηριότητα της τανίνης που περιέχεται σε αυτό, η προσθήκη αποβλήτων καφέ σε ζωοτροφές είναι περιορισμένη (Cruz *et al.*, 2012; Kraus *et al.*, 2003)

Οι τανίνες παραδοσιακά θεωρούνται "αντιθρεπτικοί παράγοντες" για τα πουλικά. Πρόσφατες έρευνες όμως ανέφεραν ότι, όταν εφαρμόζονται με τον κατάλληλο τρόπο, βελτιώνουν το εντερικό μικροβιακό οικοσύστημα, βελτιώνοντας έτσι την υγεία των εντέρων και οδηγώντας κατά συνέπεια στην αύξηση απόδοσης της παραγωγής. (Huang *et al.*, 2017).

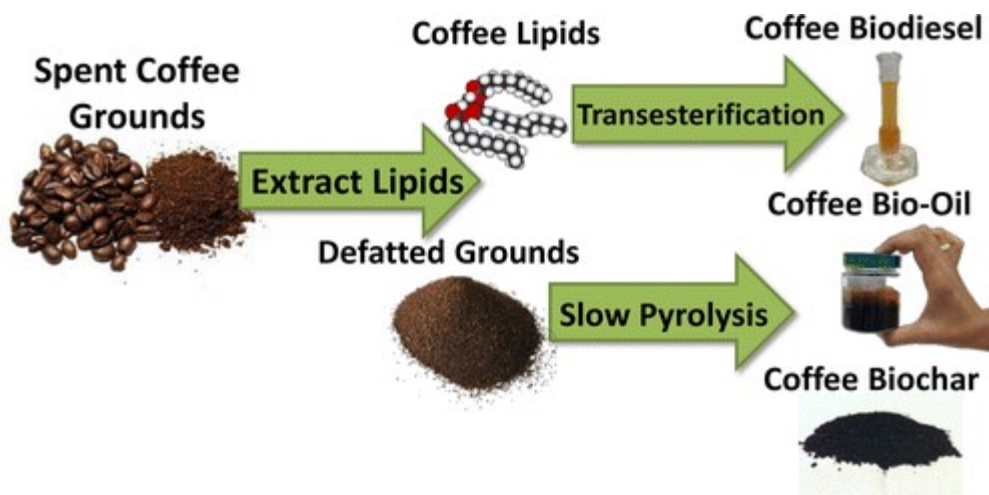
Ωστόσο, εάν οι τανίνες χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε ζωοτροφές πουλερικών, για τον έλεγχο των ασθενειών και τη βελτίωση των ζώων, πρέπει να εξασφαλίζεται η σταθερή τους ποιότητα (Redondo *et al.*, 2014).

3.5 Η χρήση του υπολείμματος καφέ για τη παραγωγή βιοενέργειας

Πέραν των ευρέως χρησιμοποιούμενων μεθόδων αξιοποίησης του υπολείμματος καφέ στη γεωργία, την κτηνοτροφία και μέσω της χρήσης των φαινολών, το υπόλειμμα καφέ μπορεί να αξιοποιηθεί επαρκώς ως πρώτη ύλη σε βιομηχανίες βιοδιωλιστηρίων με σκοπό την παραγωγή χημικών και βιοενέργειας, μέσω των κατάλληλων βιοδιεργασιών.

Επιπλέον, τα υπολείμματα καφέ αποτελούν άφθονες πηγές ελαίου, που μπορεί να αντληθεί μέσω εκχύλισης με χρήση ισοπροπανόλης. Στη συνέχεια, από το έλαιο αυτό, μπορεί να παραχθεί βιοντίζελ με τη χρήση μεθανόλης (Caetano *et al.*, 2012; Kondamudi *et al.*, 2008; Tuntiwattanapun *et al.*, 2017a). Ως πρώτη ύλη για βιοκαύσιμα, το υπόλειμμα καφέ έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή αιθανόλης μέσω αλκοολικής ζύμωσης των σακχάρων που προήλθαν από ενζυμική υδρόλυση του υπολείμματος καφέ (Mussatto *et al.*, 2012). Το υπόλειμμα καφέ περιέχει επίσης υψηλά επίπεδα κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή βιοαιθανόλης (Kwon *et al.*, 2013) και βιο-συνθετικών υλικών καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση του πολυπροπυλενίου (García-García *et al.*, 2015, Wu *et al.*, 2016). Τα υπολείμματα καφέ, μετά την εξαγωγή του ελαίου, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε απευθείας καύση για την παραγωγή θερμικής

ενέργειας ή για την παραγωγή βιοάνθρακα μέσω πυρόλυσης, δηλαδή ξήρανσης σε υψηλή θερμοκρασία, απουσία οξυγόνου (Safarik *et al.*, 2012; Vardon *et al.*, 2013; C. Tongcumprou, *et al.* 2019). Ο βιοάνθρακας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποθήκευση πτητικών θρεπτικών ουσιών, ως μονωτικό υλικό, ως μέσο αποθήκευσης ενέργειας σε συσσωρευτές, ως φίλτρο σε μονάδες αποχέτευσης, ως παράγοντας ενσίρωσης ή ως συμπλήρωμα στις ζωοτροφές (Schmidt 2012).



Παραγωγή Βιοντίζελ, βιο-ελαίου και βιοάνθρακα από υπόλειμμα καφέ

Πηγή: <https://www.researchgate.net>

Τα υπολείμματα καφέ έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (> 50% κ.β.). Ως εκ τούτου, απαιτείται πολύ ενέργεια για την απομάκρυνση του νερού από αυτά (Tuntiwiwattanapun *et al.*, 2017b). Επιπλέον, το έλαιο στα υπολείμματα καφέ έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA). Όταν χρησιμοποιείται προϊόν που περιέχει ελεύθερα λιπαρά οξέα για τη παραγωγή βιοντίζελ με βασικούς καταλύτες, παράγονται ως παραπροϊόντα σαπούνια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται πιο δύσκολα η διεργασία και να υπάρχει απώλεια μέρους του προϊόντος. Για το λόγο αυτό τα υπολείμματα καφέ δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας στην παραγωγή βιοντίζελ με αλκαλικούς καταλύτες, δηλαδή με χρήση ουσιών με pH μεγαλύτερου του 7 για την επιτάχυνση της διεργασίας. (Πασιάς *etal.*, 2007). Ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει όξινους καταλύτες, αντί για βασικούς, ή υπερκρίσιμο ρευστό (ρευστό που έχει θερμανθεί πιο πολύ από το κρίσιμο σημείο του) για να ξεπεράσουν τους περιορισμούς που θέτει η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και τα υψηλά επίπεδα ελεύθερων λιπαρών οξέων στα υπολείμματα του καφέ (Liu *et*

al., 2017; Park *et al.*, 2016, Son *et al.*, 2018). Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να επιτευχθεί απόδοση βιοντίζελ άνω του 85% (Tongcumprou *et al.*, 2019), όμως οι όξινοι καταλύτες δημιουργούν διάβρωση στον μηχανολογικό εξοπλισμό (Πασιάς *etal.*,2007).

Επιπλέον, έχει μελετηθεί η βέλτιστη εξαγωγή ελαίου από το υπόλειμμα του καφέ, η επίδραση της επιλογής διαλύτη στη διαδικασία εκχύλισης (Al-Hamamre *et al.*, 2012), καθώς και η παραγωγή βιοντίζελ μέσω της εξαγωγής ελαίου από κόκκους καφέ (Oliveira *et al.*, 2008).

Η θερμική τιμή (heat value) του υπολείμματος καφέ (~ 5.000 kcal / kg) είναι συγκρίσιμη με τον άνθρακα, και χρησιμοποιείται συνήθως ως καύσιμο βιομηχανικών λεβήτων (Silva *et al.*, 1998). Τα υπολείμματα καφέ περιέχουν 5-15% πρωτεΐνες κατά βάρος ξηρού υπολείμματος καφέ και θεωρούνται μία σημαντική πηγή πολυσακχαριτών (υδατάνθρακες των οποίων τα μόρια αποτελούνται από πολλά μόρια σακχάρων συνδεδεμένα μεταξύ τους). Περίπου το ήμισυ του υλικού πολυμερίζεται σε σάκχαρα με δομές κυτταρίνης και ημικυτταρίνης (Mussato *et al.*, 2011) και οι περισσότεροι πολυσακχαρίτες (περίπου 70% κατά βάρος των συνολικών πολυσακχαριτών από καβουρδισμένο καφέ) παραμένουν στο υπόλειμμα του καφέ (Argy and Rao, 2007). Η περιεκτικότητα σε ολικά λιπίδια στα υπολείμματα καφέ εσπρέσο κυμαίνεται από 9,3 έως 16,2% κατά βάρος ξηρού υπολείμματος (Cruz *et al.*, 2012) ανάλογα με την ποικιλία του καφέ (Jenkins *et al.*, 2014). Αυτό είναι κάτι που δείχνει μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοντίζελ (Al-Hamamre *et al.*, 2012).

Έχει αποδειχθεί επίσης ότι ο φλοιός του καφέ και το υπόλειμμα του, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως εναλλακτικό υπόστρωμα για την παραγωγή αιθανόλης μέσω όξινης ή όξινης και ενζυμικής υδρόλυσης (Dadi *et al.*, 2018).

3.6 Εξειδικευμένες χρήσεις του υπολείμματος καφέ

Οι ταχείες τεχνολογικές εξελίξεις και η αυξανόμενη ζήτηση για την αποτελεσματική αξιοποίηση των παγκόσμιων πόρων έχουν προωθήσει το σχεδιασμό και την ανάπτυξη βιώσιμων υλικών για τη δημιουργία μπαταριών με υψηλές αποδόσεις. Για παράδειγμα, έχει μελετηθεί η παραγωγή μπαταριών ιόντων λιθίου με βάση τα υπολείμματα του καφέ, το υπερμαγγανικό κάλιο και την ουρία. (Zhu *et al.*, 2019).

Έχει διερευνηθεί επίσης, η δυνατότητα χρήσης του υπολείμματος καφέ ως προσροφητικό μέσο για την επεξεργασία μολυσμένων υδάτων, ώστε να αφαιρεθούν οι βασικές χρωστικές από υδατικό διάλυμα (Franca *et al.*, 2009) ή τα ιόντα βαρέων μετάλλων από το πόσιμο νερό (Tokimoto *et al.*, 2005; Utomo *et al.* 2006). Τα απορροφητικά υλικά με βάση τη τανίνη (TBA) έχουν μια φυσική τάση προς την απορρόφηση χρωμάτων, βαρέων μετάλλων και φαρμακευτικών ενώσεων από μολυσμένα νερά (Bacelo *et al.*, 2016).

Οι τανίνες είναι επίσης φυσικά βιοπολυμερή χαμηλού κόστους και εξαιρετικοί υποψήφιοι για την παραγωγή βιοπροσροφητικών προϊόντων. Από τις τανίνες που εξάγονται από τα υπολείμματα του καφέ, μπορούν να παραχθούν προϊόντα χαμηλού κόστους και φιλικά προς το περιβάλλον, όπως βιο-κόλλα και βιο-πλαστικό. Οι ταινίες με προσθήκη τανίνης (Tannin-added films) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μη τοξικά, φιλικά προς το περιβάλλον, υλικά συσκευασίας για τρόφιμα και φαρμακευτικά προϊόντα (Missio *et al.*, 2018).

3.7 Περιοριστικοί παράγοντες στην αξιοποίηση του υπολείμματος καφέ

Ορισμένες διεθνείς εταιρείες καφέ ήδη λαμβάνουν πρωτοβουλίες προς την κατεύθυνση της βιώσιμης αξιοποίησης των υπολειμμάτων καφέ, υποστηρίζοντας το μοντέλο της κυκλικής οικονομίας, μέσω της οργάνωσης συστημάτων συλλογής του υπολείμματος και διερευνώντας τεχνολογικές οδούς για την αξιοποίηση του (Bernstein, 2012).

Τα υπολείμματα της βιομηχανίας καφέ είναι πλούσια σε υδατάνθρακες (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη), πρωτεΐνες, πηκτίνες, βιοδραστικές ενώσεις όπως οι πολυφαινόλες, και αποτελούν φθηνούς ανανεώσιμους πόρους (Murthy and Naidu 2010). Ωστόσο, η άμεση και μεγάλη κλίμακα αξιοποίηση των αποβλήτων καφέ σε όλο τον κόσμο παραμένει πρόκληση λόγω της παρουσίας της καφεΐνης, των φαινολών και των τανινών (πολυφαινόλες) (Fan *et al.*, 2003). Έτσι, απαιτούνται εναλλακτικές διαδρομές προς την εφικτή διαχείριση των αποβλήτων καφέ (Caetano *et al.*, 2012).

Σε ένα βασικό επίπεδο, μία από τις κοινές χρήσεις του υπολείμματος του καφέ είναι ως καυσίμου για καύση βιομάζας, ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο από την καφεΐνη και η περιεκτικότητα σε θεοβρωμίνη συνιστούν μειονέκτημα λόγω των εκπομπών οξειδίων του αζώτου (NOx). Ένα επιπλέον ζήτημα ανακύπτει και κατά τη διαδικασία όπου τα

υπολείμματα καφέ αποστέλλονται για αναερόβια χώνευση, επειδή το άζωτο αναεροβίως ανάγεται σε αμμωνία, η οποία κατά την καύση μετατρέπεται σε οξείδιο του αζώτου (NO_x).

Επιπλέον, η περιεκτικότητα του σε θεοβρωμίνη το καθιστά τοξικό για τα μηρυκαστικά, εξαλείφοντας έτσι την επιλογή χρήσης του σε ζωοτροφές που προορίζονται για αυτά τα ζώα (Dugmore *et al.*, 2019).

Συνοψίζοντας, οι εφαρμογές αξιοποίησης των αποβλήτων του καφέ περιλαμβάνουν την παραγωγή λειτουργικών συστατικών για τη βιομηχανία τροφίμων (Campos-Vega *et al.*, 2015, Lopez-Barrera *et al.* Mussatto *et al.* 2011; Petrik *et al.* 2014), την παραγωγή βιοκαυσίμων (Karmee 2018, Park *et al.*, 2016, Woldesenbet *et al.*, 2016) και τη χρήση του σε ζωοτροφές (Hernandez-Bautista *et al.*, 2018, Salinas- Rios *et al.* 2015).

Σε βιομηχανικό επίπεδο, το υπόλειμμα του καφέ αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για τη βιώσιμη παραγωγή βιοενέργειας και βιοπροϊόντων προστιθέμενης αξίας, στο πλαίσιο της Βιοοικονομίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Ο καφές της εταιρείας ΙΚΕΑ

Για την εργαστηριακή ανάλυση χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα υπόλειμμα καφέ εσπρέσο. Το δείγμα συλλέχθηκε από εστιατόριο της εταιρείας ΙΚΕΑ. Η σύστασή του δείγματος είναι μίγμα Βραζιλίας, Γουατεμάλας, Κολομβίας και Ινδίας.

4.1 Καθορισμός πρώτων υλών και υγρασίας

Αρχικά, το δείγμα διαχωρίστηκε σε παρτίδες των 250gr και αποθηκεύτηκε στους 6-7 ° C σε πλαστικές σακούλες.

Η περιεκτικότητα υγρασίας του υπολείμματος προσδιορίστηκε σε ένα ζυγό προσδιορισμού υγρασίας IR (Kett, Model FD-600).

4.2 Συλλογή εκπλύματος και ιζήματος

Αρχικά, ζυγίστηκαν 5 gr δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ένα falcon των 50 ml. Ο υπόλοιπος όγκος του falcon συμπληρώθηκε με dH₂O. Στη συνέχεια το falcon ανακινήθηκε και τοποθετήθηκε σε υδρόλουτρο στους 90-100 °C για 10 λεπτά. Έπειτα το falcon φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 4000 στροφές. Μετά το τέλος της φυγοκέντρωσης, αφαιρέθηκε το υπερκείμενο από το falcon και τοποθετήθηκε σε γυάλα με προσοχή ώστε να διατηρηθεί το ίζημα στο falcon. Τέλος, συμπληρώθηκε εκ νέου ο υπόλοιπος όγκος του falcon με dH₂O και επαναλήφθηκε η ίδια διαδικασία, συλλέγοντας κάθε φορά τα εκπλύματα στην αρχική γυάλα.

Χρειάστηκαν 4 επαναλήψεις προκειμένου το υπερκείμενο να είναι διαυγές.

Έπειτα από ο τέλος της διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ξήρανση του ιζήματος στους 55 °C για 24 ώρες

4.3 Μέτρηση συγκέντρωσης φαινολών

Αρχικά, για την προετοιμασία του δείγματος του οποίου θέλαμε να γίνει μέτρηση της συγκέντρωσης φαινολών, έγινε φυγοκέντρωση στη γυάλα με το υπερκείμενο για να γίνει καθίζηση σε πιθανούς κόκκους καφέ που είχαν μεταφερθεί από το falcon.

Έπειτα, παρασκευάστηκε ένα διάλυμα 20% w/v ανθρακικού νατρίου σε 50 ml dH₂O και ξεκίνησε το πρωτόκολλο των φαινολών.

4.4 Πρωτόκολλο Folin-Ciocalteu για τον προσδιορισμό φαινολικής συγκέντρωσης

Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την εξισορρόπηση με καθαρή φαινολική ένωση, την εκχύλιση φαινολών από το δείγμα και την μέτρηση της απορρόφησης μετά την χρωματική αντίδραση. Ένα τυπικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιεί τη μέθοδο Folin-Ciocalteu αναφέρθηκε από τους Singleton *et al* (1999). Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως gr ολικών φαινολών σε ισοδύναμο γαλλικού οξέως ανά gr ακατέργαστων υπολειμμάτων καφέ (g GAE / g ακατέργαστων υπολειμμάτων καφέ) (Singleton *et al.*, 1999).

Σε ένα erpendorf χωρητικότητας 1.5 ml τοποθετήθηκε 1ml από το υπερκείμενο του falcon και φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά στις 1200 στροφές.

Στη συνέχεια το υπερκείμενο μεταγίστηκε σε ένα νέο erpendorf.

Στο υπερκείμενο αυτό πραγματοποιήθηκαν διαδοχικές αραιώσεις 1:10, 1:100 και 1:1000 με το διάλυμα ανθρακικού νατρίου που είχαμε δημιουργήσει.

Σε καθένα από τα αραιωμένα υπερκείμενα έγινε ανάδευση με vortex για 3 δευτερόλεπτα.

Έπειτα, πήραμε 0,8 ml από το κάθε erpendorf και 0,8 ml dH₂O και τους προσθέσαμε 0,050 ml Folin-ciocalteu phenolreagenz. Στη συνέχεια έγινε ανάδευση με vortex στο κάθε δείγμα για 1 λεπτό και του προσθέσαμε 0,150 ml από το διάλυμα του ανθρακικού νατρίου.

Τέλος τα δείγματα σκεπάστηκαν με αλουμινόχαρτο ώστε να μη τα βλέπει το φως για δύο ώρες.

Μετά το πέρας των δύο ωρών τα δείγματα φωτομετρήθηκαν στο microplate στα 760 nm (νανόμετρα).

4.5 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε ολοκυτταρίνη και κυτταρίνη-ημικυτταρίνη του υπολείμματος καφέ

Ο προσδιορισμός της σύνθεσης του υπολείμματος καφέ (περιεκτικότητα σε κυτταρίνη και ημικυτταρίνη) βασίστηκε στα διαθέσιμα πρωτόκολλα TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, www.tappi.org) για την ανάλυση της φυτικής βιομάζας, με μερικές τροποποιήσεις. Προτού ξεκινήσει η οποιαδήποτε επεξεργασία, προσδιορίστηκε η υγρασία κάθε δείγματος βιομάζας, ώστε όλοι οι υπολογισμοί να βασίζονται στην καθαρή ξηρή βιομάζα. Όλα τα βήματα πραγματοποιήθηκαν δύο φορές.

Για τον προσδιορισμό της ολοκυτταρίνης (κυτταρίνη + ημικυτταρίνη), περίπου 700 mg (\pm 0,5 mg) πλυμένης και αποξηραμένης βιομάζας τοποθετήθηκαν σε κωνική φιάλη με φαρδύ λαιμό 100 ml και στη συνέχεια προστέθηκαν 50 ml αποσταγμένου νερού. Η φιάλη καλύφθηκε και θερμάνθηκε σιγά-σιγά σε θερμοκρασία ζέσεως υπό ήπια ανάδευση. 1 mL οξικού οξέος και 0,7 g NaClO₂ προστέθηκαν διαδοχικά και αργά και ο βρασμός συνεχίστηκε για 50 λεπτά. Προστέθηκαν επιπλέον 1 mL οξικού οξέος και 0,7 g NaClO₂ και το μίγμα βράστηκε για άλλα 50 λεπτά. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου πραγματοποιήθηκε περιστασιακή προσθήκη dH₂O για να διατηρηθεί ο όγκος γύρω στα 35-40 mL. Η φιάλη ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και το περιεχόμενό της μεταφέρθηκε σε σωλήνα PP-50 mL. Ο σωλήνας φυγοκεντρήθηκε (4000 rpm, 15 λεπτά) και το υπερκείμενο μεταγγίστηκε προσεκτικά. Η καταβυθισμένη ολο-κυτταρίνη πλύθηκε με αποσταγμένο νερό και φυγοκεντρήθηκε 3 φορές. Προστέθηκαν 100mg όξινου ανθρακικού νατρίου και το ίζημα ολοκυτταρίνης πλύθηκε 2 επιπλέον φορές με αποσταγμένο νερό μέχρι ουδετερότητας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε μία τελική φυγοκέντριση στην οποία αντί του hH₂O προστέθηκε αιθανόλη 99%. Η περιεκτικότητα κάθε σωληνάριου μεταφέρθηκε σε προζυγισμένες πλάκες αλουμινίου χαμηλού βάρους, ξηράνθηκε στους 50 ° C για τρεις ημέρες, και στη συνέχεια ζυγίστηκε (\pm 0,1 mg). Το ξηρό υλικό επί της πλάκας αλουμινίου θεωρήθηκε ως ολο-κυτταρίνη και το βάρος της χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της εκατοστιαίας αναλογίας ολοκυτταρίνης στη βιομάζα.

Ολόκληρη η ποσότητα αποξηραμένης ολοκυτταρίνης (από τα παραπάνω) ζυγίστηκε (\pm 25 mg) και τοποθετήθηκε σε φιάλη των 100 mL. Προστέθηκαν 50 mL HCl 2% w/v, η φιάλη καλύφθηκε και το μείγμα έβρασε για 2 ώρες στους 100 ° C προκειμένου να

διαλυτοποιηθούν οι ημικυτταρίνες. Η φιάλη στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, το περιεχόμενό της μεταφέρθηκε σε σωλήνα PP-50 mL και εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία εξουδετέρωσης-πλυσίματος της ολοκυτταρίνης για την καταβυθισμένη κυτταρίνη. Το ποσοστό της κυτταρίνης στην ολοκυτταρίνη προσδιορίστηκε από το βάρος του αντίστοιχου ξηρού υλικού, ενώ το υπόλοιπο ποσοστό θεωρήθηκε ως ημικυτταρίνη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Αποτελέσματα και συζήτηση

5.1 Αποτελέσματα

Με βάση τους παραπάνω πίνακες μπορούμε να συνοψίσουμε τη συνολική ανάλυση σύστασης του υπολείμματος του καφέ στο πίνακα 5.1:

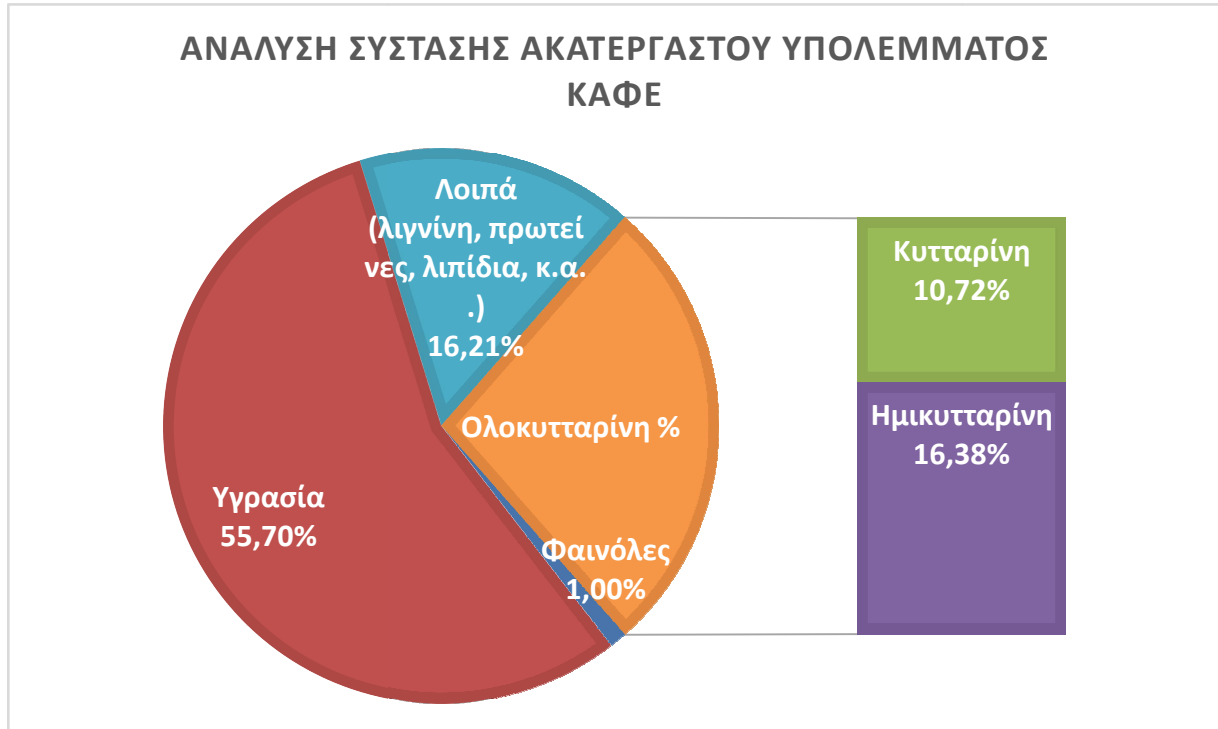
Πίνακας 5.1

Ανάλυση σύστασης του ακατέργαστου υπολείμματος καφέ

Ακατέργαστο υπόλειμμα καφέ	
Φαινόλες	1,00%
Υγρασία	55,70%
Ολοκυτταρίνη	27,09%
<i>Κυτταρίνη</i>	10,72%
<i>Ημικυτταρίνη</i>	16,38%
Λοιπά (λιγνίνη, πρωτείνες, λιπίδια, κ.α.)	16,21%

Διάγραμμα 5.1

Ανάλυση σύστασης του ακατέργαστου υπολείμματος καφέ



Πίνακας 5.2

Σύγκριση των αποτελεσμάτων της σύστασης του υπολείμματος καφέ με αυτά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία

Πλωμένο και ξηραμένο υπόλειμμα καφέ				
	Αποτελέσματα σύστασης υπολείμματος καφέ ΙΚΕΑ	Αποτελέσματα σύστασης βιβλιογραφίας		Πηγή
Φαινόλες	19,62 mg GAE/g	16.52±0.38mg GAE/g		Seo and Park 2018
		17.75 mg GAE/g (δείγμα 1)	21.56 mg GAE/g (δείγμα 2)	Zuorro and Lavecchia, 2011
Ολοκυτταρίνη	63%	45%		Zabaniotou and Kamaterou, 2019
Κυτταρίνη	25%			
Ημικυτταρίνη	38%			
Λοιπά (λιγνίνη, πρωτεΐνες, λιπίδια, κ.α.)	26%	9,3-16,2 % λιπίδια		Zabaniotou and Kamaterou, 2019
		5-15% πρωτεΐνες		Mussato et al., 2011

Παρατηρούμε ότι σύμφωνα με τον Πίνακα 5.2 τα αποτελέσματα της σύστασης του καφέ συνάδουν με αυτά της βιβλιογραφίας.

5.2 Συζήτηση

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούμε να καταλήξουμε στο ότι το υπόλειμμα του καφέ αποτελεί ένα απόβλητο το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί πλήρως σαν υλικό. Εκτός από τους άμεσους τρόπους αξιοποίησης, όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να απαιτούνται περίπλοκες και κοστοβόρες διαδικασίες επεξεργασίας, όπως η χρήση του ως λίπασμα ή η χρήση του στην παραγωγή βιοαερίου, μπορεί να γίνει και μία σταδιακή αξιοποίηση μέσω της οποίας μπορούμε να επωφεληθούμε από όλα τα συστατικά του. Αυτό μπορεί να γίνει αρχικά με την ανάκτηση των φαινολών, στη συνέχεια με τη συλλογή του βιο-ελαίου, και τέλος με τον διαχωρισμό της ολοκυτταρίνης και της ημικυτταρίνης. Δυστυχώς, τόσο το μεγάλο ποσοστό υγρασίας όσο και η χαμηλή απόδοση εκχύλισης των φαινολών λόγω των δεσμευμένων φαινολικών ενώσεων, αυξάνει το ενεργειακό κόστος και καθιστά τη διαδικασία αυτή οικονομικά απαγορευτική για τις εταιρείες. Παρόλα αυτά, από περιβαλλοντικής πλευράς, είναι σημαντική η πλήρη αξιοποίηση των αποβλήτων προκειμένου να περιορίζεται στο ελάχιστο η διάθεσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής.

Από τα υπολείμματα καφέ μπορούν να ανακτηθούν φυσικά αντιοξειδωτικά μέσω της εκχύλισης, χρησιμοποιώντας υγρή αλκοόλη, όπως μεθανόλη, αιθανόλη και ισοπροπανόλη. Η μεγάλη περιεκτικότητα φαινολών στο υπόλειμμα του καφέ δίνει τη δυνατότητα χρήσης του τόσο από τις φαρμακοβιομηχανίες και όσο και από τις εταιρείες καλλυντικών. Ασφαλώς, στη περίπτωση αυτή ο όγκος του αποβλήτου μειώνεται αλλά δεν εξαλείφεται.

Το έλαιο στα υπολείμματα καφέ έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFA) και ως εκ τούτου τα υπολείμματα καφέ δεν συμφέρει να χρησιμοποιηθούν απευθείας στην παραγωγή βιοντίζελ με αλκαλικούς καταλύτες.

Στη γεωργία, το υπόλειμμα καφέ ήδη χρησιμοποιείται για τη παραγωγή βρώσιμων μανιταριών καθώς και ως λίπασμα λόγω των θρεπτικών του συστατικών.

Στην κτηνοτροφία, παρόλο που υπάρχει δυνατότητα χρήσης του υπολείμματος καφέ σε ζωοτροφές, η περιεκτικότητά του σε θεοβρωμίνη και σε τανίνες περιορίζει τη δυνατότητα εφαρμογών σε αυτό το τομέα.

Το γεγονός ότι έχει διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης του υπολείμματος καφέ ως προσροφητικό μέσο για την επεξεργασία μολυσμένων υδάτων και στη δημιουργία μπαταριών ιόντων λιθίου, υποδηλώνει μία προσπάθεια αξιοποίησης του αποβλήτου για βιομηχανική χρήση.

Παρατηρήθηκε, ότι βιβλιογραφικά δεν υπάρχει επαρκής έρευνα για το κόστος διαχωρισμού των συστατικών του υπολείμματος καφέ καθώς και για την πραγματική αξία πώλησης των ουσιών αυτών.

Στην περίπτωση διαχωρισμού της ολοκυτταρίνης και της ημικυταρίνης τα υπολείμματα καφέ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιο-αιθανόλης, βιο-άνθρακα ή σε απευθείας καύση για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Επιπλέον, μπορούν να παραχθούν βιο-πολυμερή, με τα οποία στη συνέχεια να δημιουργηθούν προϊόντα πρόσθετης αξίας όπως κούπες για καφέ (www.kaffeeform.com, www.coffeeisland.gr) ή άλλα αντικείμενα. Αυτό θα έδινε την ευκαιρία στις εταιρείες να προβάλλουν τις δράσεις τους σχετικά με την αξιοποίηση των αποβλήτων καφέ για σκοπούς διαφήμισης, επωφελούμενοι έτσι από την προβολή της περιβαλλοντικής τους υπευθυνότητας.

Το πλεονέκτημα του υπολείμματος καφέ είναι ότι μία εταιρεία μπορεί εύκολα να το διαχωρίσει πλήρως από τα υπόλοιπα οργανικά απόβλητα, χωρίς να χρειαστεί κάποια πρόσθετη και χρονοβόρα διαδικασία για τη συλλογή του.

Όμως, ο ημερήσιος όγκος υπολειμμάτων καφέ δεν είναι τόσο μεγάλος, συγκριτικά πάντα με τα υπόλοιπα οργανικά απόβλητα των εταιρειών τροφίμων. Για παράδειγμα σε ένα κατάστημα ΙΚΕΑ, τα ημερήσια απόβλητα καφέ ανέρχονται περίπου στα 8 kg. Δηλαδή, μπορούν να εξαχθούν περίπου 80 gr φαινόλες ημερησίως ή 2 κιλά φαινόλες το μήνα. Όσον αφορά την ολοκυτταρίνη, η ημερήσια ποσότητα που μπορεί να εξαχθεί από το συγκεκριμένο κατάστημα αντιστοιχεί περίπου στα 2,15 κιλά την ημέρα, δηλαδή 54 κιλά το μήνα.

Η ποσότητα αυτή δεν μπορεί να επιφέρει επαρκή έσοδα ώστε να στηριχθεί μία επένδυση αποκλειστικά για την αξιοποίηση του καφέ. Επίσης, για τη συγκεκριμένη ποσότητα

δεν αξίζει η μεταφορά του αποβλήτου, ώστε να χρησιμοποιηθεί πιθανόν από εταιρείες ή οργανισμούς αξιοποίησης καφέ που εδρεύουν σε κάποια άλλη περιοχή. Ταυτόχρονα, το απόβλητο του καφέ δεν έχει κάποιο κόστος για τις εταιρείες, καθώς δεν απαιτείται νομικά ο διαχωρισμός του από τα κανονικά απόβλητα. Συνεπώς, τα έξοδα μίας σχετικής επένδυσης δεν θα αντισταθμίζονταν άμεσα από τη μείωση του κόστους διαχείρισης.

Η πιο ρεαλιστική λύση για την πλήρη αξιοποίηση του υπολείμματος καφέ είναι η συνεργασία πολλών εταιρειών ανά περιοχή, προκειμένου η ποσότητα να επαρκεί για την εμπορική χρήση των ουσιών που θα εξαχθούν. Μία επιπλέον επιλογή, είναι η χρήση του αποβλήτου για τη παραγωγή βιοαερίου, όπου εκεί μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με τα υπόλοιπα οργανικά απόβλητα μίας εταιρείας ή μίας περιοχής. Οποιαδήποτε άλλη από τις παραπάνω επιλογές θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί, αλλά θα γινόταν καθαρά για περιβαλλοντικούς σκοπούς ή για σκοπούς προβολής και διαφήμισης. Δεν θα μπορούσε να είναι οικονομικά επαρκώς κερδοφόρα μία τέτοια δράση ώστε να καλύψει τα έξοδα της επένδυσης και της επεξεργασίας που απαιτείται.

Το σημαντικό είναι, μέσω της έρευνας, να βρεθούν οι βέλτιστες επιλογές για την πλήρη αξιοποίηση των αποβλήτων. Ως βέλτιστη θα μπορούσε να θεωρηθεί η επιλογή που έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη ισορροπία μεταξύ του περιβαλλοντικού αντίκτυπου, της μείωσης του κόστους και της απόδοσης κερδών. Αυτό θα έδινε κίνητρο στις υπάρχουσες εταιρείες να δραστηριοποιηθούν περισσότερο προς τη συγκεκριμένη κατεύθυνση αλλά και θα στήριζε τη δημιουργία νέων επιχειρήσεων με προσανατολισμό τη διαχείριση αποβλήτων, εφόσον οι εταιρείες αυτές θα ήταν κερδοφόρες.

Βιβλιογραφία

Ελληνική

Πασιάς Σ., Μπαράκος Ν., Παπαγιαννάκος Ν., 2007 Ετερογενής καταλυτική μετατροπή ελεύθερων λιπαρών οξέων οξινων ελαίων σε βιοντίζελ

Ξένα

Abussaud, B.; Asmaly, H. A.; Saleh, A.; Kumar, V.; Ali, M. Sorption of Phenol from Waters on Activated Carbon Impregnated with Iron Oxide, Aluminum Oxide and Titanium Oxide. *J. Mol. Liq.* 2016, 213, 351–359

Aguirre Santos, E.A., Schieber, A., Weber, F., 2018. Site-specific hydrolysis of chlorogenic acids by selected *Lactobacillus* species. *Food Res. Int.* 109, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.04.052>

Al-Hamamre, Z., Foerster, S., Hartmann, F., Kroger, M., Kaltschmitt, M., 2012. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. *Fuel* 96, 70e76.

Arya, M., Rao, L.J.M., 2007. An impression of coffee carbohydrates. *Crit. Rev. Food Sci.Nutr.* 47 (1), 51e67.

Bacelo, A.M.H., Santos, S., Botelho, M.S.C., 2016. Tannin-based bio sorbents for environmental applications - A review. *Chem. Eng. J* 303. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044>

Bae, H., Jayaprakasha, G.K., Jifon, J., Patil, B.S., 2012. Extraction efficiency and validation of an HPLC method for flavonoid analysis in peppers. *Food Chem.* 130, 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.041>

Bermúdez RC, García N, Gross P, Serrano M (2001) Cultivation of *Pleurotus* on agricultural substrates in Cuba. *Micol Apl Int* 13:25–29.

Bernstein, M., Woods, M., 2012. New biorefinery finds treasure in starbucks' spent coffee grounds and stale bakery goods. 244th National Meeting & Exposition of the American

Chemical Society, Philadelphia, PA, 20 Aug
2012. http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content?_nfpbOtrue&_pageLabelOPP_ARTIL

Birkenberg, A., Birner, R., 2018. The world's first carbon neutral coffee: lessons on certification and innovation from a pioneer case in Costa Rica. *J. Clean. Prod.* 189, 485–501. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.226>

Boucher O., Friedlingstein P., Collins B., Shine K.P., *Environ. Res. Lett.* 2009, 4, 044007.

Braz J. Chem. Soc., Vol. 30, No. 8, 1608-1615, 2019 Production and Characterization of the Bio-Oil Obtained by the Fast Pyrolysis of Spent Coffee Grounds of the Soluble Coffee Industry <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20190059>

Buratti, C., Barbanera, M., Lascaro, E., Cotana, F., 2018. Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach. *Waste Manag.* 73, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.012>

Caetano NS, Silva VF, Mata TM (2012) Valorization of coffee grounds for biodiesel production. *Chem Eng Trans* 26:267–272.

Campos R.-Vega, Loarca-Pina G., Vergara-Castaneda H. and Oomach B.D., *Trends Food Sci. Technol.*, 45, 24 (2015).

Chen, N.; Ren, J.; Ye, Z.; Xu, Q.; Liu, J.; Sun, S.; *Bioresour. Technol.* 2016, 221, 534.

Cho, D.; Kwon, E.; Kwon, G.; Zhang, S.; Lee, S; Song, H.; *J. CO2 Util.* 2017, 21, 572.

Cruz R., Baptista P., Cunha S., Pereira J.A. and Casal S., *Molecules*, 17, 1535 (2012).

Cruz, R., Cardoso, M. M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Baptista, P. *et al.* (2012). Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 60(32), 7777-7784.

Dadi D., Beyene A., Simoens K., Soares J., Demeke M.M., Thevelein J. M., Bernaerts K. , Luis P., Van der Bruggen B., *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2018) 15:821–832. Valorization of coffee byproducts for bioethanol production using lignocellulosic yeast fermentation and pervaporation.<https://doi.org/10.1007/s13762-017-1440-x>

Dong, W., Hu, R., Chu, Z., Zhao, J., Tan, L., 2017. Effect of different drying techniques on bioactive components, fatty acid composition, and volatile profile of robusta coffee beans. *Food Chem.* 234, 121–130.<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.156>

Dugmore Thomas I. J., Zhiren Chen, Stella Foster, Charlie Peagram, and Avtar S. Matharu, 2019, 12, 4074 – 4081. Superior Mesoporosity of Lipid-Free Spent Coffee Ground Residues.

Engida, A.M., Faika, S., Nguyen-Thi, B.T., Ju, H.Y., 2015. Analysis of major antioxidants from extracts of *Myrmecodia pendans* by UV/visible spectrophotometer, liquid chromatography/tandem mass spectrometry, and high-performance liquid chromatography/UV techniques. *J. Food Drug Anal.* 23, 303–309.<https://doi.org/10.1016/j.jfda.2014.07.005>

Engida, A.M., Kasim, N.S., Tsigie, Y.A., Ismadji, S., Huynh, L.H., Ju, Y.H., 2013. Extraction, identification and quantitative HPLC analysis of flavonoids from sarang semut (*Myrmecodia pendan*). *Ind. J. Crop. Prod.* 41, 392–396.<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.043>

Esquivel P. and Jimenez V.M., *Food Res. Int.*, 46, 488 (2012).

Fan L, Soccol A, Pandey A, Soccol C (2003) Cultivation of *Pleurotus* mushrooms on Brazilian coffee husk and effects of caffeine and tannic acid. *Micologia Aplicada Int* 15(1):15–21.

Fan L, Soccol AT, Pandey A, Vandenberghe LPD, Soccol CR (2006) Effect of caffeine and tannins on cultivation and fructification of *Pleurotus* on coffee husks. *Braz J Microbiol* 37:420–424.<https://doi.org/10.1590/s1517-83822006000400003>

Fang, L.; Meng, W.; Min, W. Phenolic Compounds and Antioxidant Activities of Flowers, Leaves and Fruits of Five Crabapple Cultivators (*Malus Mill.* species). *Sci. Hortic.* 2018, 235, 460–467.

FAO, 2013. Food Wastage Footprint. Impacts on Natural Resources. Summary

Fischer, A.; Du, S.; Valla, J. A.; Bollas, G. M.; *RSC Advances* 2015, 5, 29252.

Franca S. F. , Oliveira L. S. and Ferreira M. E, *Desalination*, 249, 267 (2009).

Freitas AC, Antunes MB, Rodrigues D, Sousa S, Amorim M, Barros MF, Carvalho A, Ferrador SM, Gomes AM (2018) Use of coffee byproducts for the cultivation of *Pleurotus citrinopileatus* and *Pleurotus salmoneo-stramineus* and its impact on biological properties of extracts thereof. *Int J Food Sci Technol* 53:1914-1924. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13778>

Fu, D.; Farag, S.; Chaouki, J.; Jessop, P. G. Extraction of Phenols from Lignin Microwave-Pyrolysis Oil Using a Switchable Hydrophilicity Solvent. *Bioresour. Technol.* 2014, 154, 101–108.

Fujii, H., Kondo, Y., 2018. Decomposition analysis of food waste management with explicit consideration of priority of alternative management options and its application to the Japanese food industry from 2008 to 2015. *J. Clean. Prod.* 188, 568–574. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.241>

García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., Balart, R., 2015. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Compos. Part B Eng.* 78, 256–265.

Gerland P *et al* (2014) World population stabilization unlikely this century. *Science* 346(6206):234–237.

Grzesik, M., Naparło, K., Bartosz, G., Sadowska-Bartosz, I., 2018. Antioxidant properties of catechins: comparison with other antioxidants. *Food Chem.* 241, 480–492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.117>

Hegde P., Agrawal P. and Gupta P.K., *Environ J. Res. Develop.*, 10, 547 (2016).

Hernandez-Bautista J, Rodriguez-Magadan HM, Villegas-Sanchez JA, Salinas-Rios T, Ortiz-Munoz IY, Aquino-Cleto M, Lozano-Trejo S (2018) Health status and productivity of sheep fed coffee pulp during fattening. *Austral J Vet Sci* 50:95–99.

Hou, S.; Huang, W.; Lin, T.; *Appl. Sci.* 2017, 7, 1085.

Huang, Q., Liu, X., Zhao, G., Hu, T., Wang, Y., 2017. Potential and challenges of tannins as an alternative to in-feed antibiotics for farm animal production. *Animal Nutrition*, (in press), Available online 14 October 2017.

Hughes, S. R.; Lopez-Nunez, J. C.; Jones, M. A.; Moser, B. R.; Cox, E. J.; Lindquist, M.; Galindo-Leva, L. A.; Riano-Herrera, N. M.; Rodriguez-Valencia, N.; Gast, F.; Cedeno, D. L.; Tasaki, K.; Brown, R. C.; Darzins, A.; Brunner, L.; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014, 98, 8413.

Ingrao, C., Bacenetti, J., Bezama, A., Blok, V., Goglio, P., Koukios, E., Lindner, M., Nemecek, Th, Siracusa, V., Zabaniotou, A., Huisingh, D., 2018a. The potential roles of bio-economy in the transition to equitable, sustainable, post fossilcarbon societies: findings from this virtual special issue. *J. Clean. Prod.* 204, 471e488.

Ingrao, C., Faccilongo, N., Di Gioia, L., Messineo, A., 2018b. Food waste recovery into energy in a circular economy perspective: a comprehensive review of aspects related to plant operation and environmental assessment. *J. Clean. Prod.* 184, 869e892.

Ja-Ryong Koo , Hye Min Park, Se Kyung Kim and Hyun Shik Yun . Lactic Acid Fermentation from Coffee Ground Waste Hydrolysate by *Lactobacillus rhamnosus*.

Janissen, B., Huynh, T., 2018. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: a review. *Resour. Conserv. Recycl.* 128, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.001>

Jaramillo C, Rodríguez N, Chang ST (2010) Simple methodology for the cultivation of the medicinal mushroom *Ganoderma lucidum* in Colombian coffee farms. In: Martinez-Carrera D, Curvetto N, Sobal M, Morales P, Mora VM (eds) *Hacia un desarrollo sostenible del sistema de producción-consumo de los hongos comestibles y medicinales en*

Llatinoamérica: avances y perspectivas en el Siglo XXI Red Latinoamericana de Hongos Comestibles y Medicinales, Puebla, Mexico, pp 397–405.

Jenkins, R.W., Stageman, N.E., Fortune, C.M., Chuck, C.J., 2014. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. *Energy Fuels* 28, 1166e1174.

Jimenez-Zamora, A., Pastoriza, S., Rufian-Henares, J.A., 2015. Revalorization of coffee by-products. Prebiotic, antimicrobial and antioxidant properties. *LWT – Food Sci. Technol. (Lebensmittel-Wissenschaft -Technol.)* 61, 12e18.

Karamac, M.; Orak, H. H.; Amarowicz, R.; Orak, A. Phenolic Contents and Antioxidant Capacities of Wild and Cultivated White Lupin (*Lupinus Albus L.*) Seeds. *Food Chem.* 2018, 258, 1–7.

Karmee SK (2018) A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Manag* 72:240–254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.042>

Kondamudi, N., Mohapatra, S.K., Misra, M., 2008. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *J. Agric. Food Chem.* 56, 11757–11760.

Kovalcik, A., Obruca, S., Marova, I., 2018. Valorization of spent coffee grounds: a review. *Food Bioprod. Process.* 110, 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.002>

Kraus, T. E. C., Dahlgren, R. A., Zasoski, R. J. (2003). Tannins in nutrient dynamics of forest ecosystems-a review. *Plant & Soil*, 256(1), 41-66.

Kwon, E.E., Yi, H., Jeon, Y.J., 2013. Sequential co-production of biodiesel and bioethanol with spent coffee grounds. *Bioresour. Technol.* 136, 475–480.

Leifa F., Pandey A. and Soccol C.R., *J. Basic Microbiol.*, 40, 187 (2000).

Leifa F., Pandey A. and Soccol C. R., *Braz. Arch. Biol. Technol.*, 44, 205 (2001).

Li A.-N., S. Li, Y.-J. Zhang, X.-R. Xu, Y.-M. Chen and H.-B. Li, *Nutrients*, 6, 6020 (2014).

Liu, Y.; Tu, Q.; Knothe, G; Lu, M.; Fuel 2017, 199, 157.

Loow Y-L, Wu TY, Yang GH, Jahim JM, Teoh WH, Mohammad AW (2016b) Role of energy irradiation in aiding pretreatment of lignocellulosic biomass for improving reducing sugar recovery.

Lopez-Barrera DM, Vazquez-Sanchez K, Loarca-Pina MGF, Campos-Vega R (2016) Spent coffee grounds, an innovative source of colonic fermentable compounds, inhibit inflammatory mediators in vitro. Food Chem 212:282–290.<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.175>

Malviya, S.; Jha, A. Antioxidant and Antibacterial Potential of Pomegranate Peel Extracts. J. Food Sci. Technol. 2014, 51,4132–4137.

Martínez-Carrera D, Aguilar A, Martínez W, Bonilla M, Morales P, Sobal M (2000) Commercial production and marketing of edible mushrooms cultivated on coffee pulp in Mexico. In: Sera T, Soccol CR, Pandey A, Roussos S (eds) Coffee biotechnology and quality. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp 471–488.

Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S., 2018. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. Bioresour. Technol. 247, 1077–1084.

Agropecuária Puxa o PIB de 2017; available at <http://www.agricultura.gov.br/noticias/agropecuaria-puxa-o-pib-de-2017> accessed in May 2018.

Missio, A.L., Mattos, B.D., Ferreira, D.F., Magalhães, W.L.E., Tondi, G., 2018. Nanocellulose- tannin films: from trees to sustainable active packaging. J. Clean. Prod. 184, 143e151.

Molino A., Nanna F., Ding Y., Bikson B., Braccio G., Fuel 2013, 103, 1003-1009.

Morone, P., Papendiek, Fr, Tartiu, V. E., 2017. Food Waste Reduction and Valorisation, Springer, Cham. ISBN 978-3-319-50088-1.

Moustafa, H.; Guizani, C.; Dupont, C.; Martin, V.; Jeguirim, M.; Dufresne, A.; ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 1906.

Murthy PS, Naidu MM (2010) Protease production by *Aspergillus oryzae* in solid-state fermentation utilizing coffee by-products. World Appl Sci J 8(2):199–205.

Murthy, P.S., Madhava Naidu, M., 2012. Sustainable management of coffee industry by-products and value addition-A review. Resour. Conserv. Recycl. 66, 45–58.<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>

Mussatto S. I. , Machado E.M. S., Carneiro L. M. and Teixeira J.A., Appl. Energy, 92, 763 (2012).

Mussatto SI, Machado EMS, Martins S, Teixeira JA (2011) Production, composition, and application of coffee and its industrial residues.

Food Bioprocess Technol 4:661–672.<https://doi.org/10.1007/s11947-011-0565-z>

Mussatto, S.I., Ballesteros, L.F., Martins, S., Teixeira, J.A., 2011. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. Separ. Purif. Technol. 83, 173e179.

Nobre, C. B.; Sousa, E. O.; Camilo, C. J.; Machado, J. F.; Silva, J.; Filho, J. R.; Coutinho, H. D. M.; Costa, J. G. M. Antioxidative Effect and Phytochemical Profile of Natural Products from the Fruits of Babac,u (*Orbignia speciose*) and Buriti (*Mauritia flexuosa*). Food Chem. Toxicol. 2018, 121, 423–429.

Oliveira L. S. , Franca A. S. , Camargos R.R.S. and Ferraz V.P., Bioresour Technol., 99, 3244 (2008).

Oliveira, I.; Sousa, A.; Ferreira, I.; Bento, A.; Estevinho, L.; Pereira, J. A. Total Phenols, Antioxidant Potential and Antimicrobial Activity of Walnut (*Juglans regia* L.) Green Husks. Food Chem. Toxicol. 2008, 46, 2326–2331.

Oliveira, I.; Sousa, A.; Valentao, P.; Andrade, P.; Ferreira, I.; Ferreres, F.; Bento, A.; Seabra, R.; Estevinho, L.; Pereira, J. A. Hazel (*Corylus avellana* L.) Leaves as Source of Antimicrobial and Antioxidative Compounds. *Food Chem.* 2007, 105,1018–1025.

Park, J., Kim, B., Lee, J.W., 2016. In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 221, 55–60.

Petrik S, Obruca S, Benesova P, Marova I (2014) Bioconversion of spent coffee grounds into carotenoids and other valuable metabolites by selected red yeast strains. *Biochem Eng J* 90:307–315.<https://doi.org/10.1016/j.bej.2014.06.025>

Ramón M.-Gonçalves *et al.* / *Waste Management* 96 (2019) 15–24. Extraction, identification and quantification of polyphenols from spent coffee grounds by chromatographic methods and chemometric analyses.

Redondo, L.M., Chacana, B.A., Dominguez, J.E., Miyakawa, M.E.F., 2014. Perspectives in the use of tannins as alternative to antimicrobial growth promoter factors in poultry. *Front. Microbiol.* 5, 118.

Ricciardi, P., Torchia, F., Belloni, E., Lascaro, E., Buratti, C., 2017. Environmental characterisation of coffee chaff, a new recycled material for building applications. *Constr. Build. Mater.* 147, 185–193.<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.114>

Rui, L., Xie, M., Hu, B., Zhou, L., Saeeduddin, M., Zeng, X., 2017. Enhanced solubility and antioxidant activity of chlorogenic acid-chitosan conjugates due to the conjugation of chitosan with chlorogenic acid. *Carbohydr. Polym.* 170, 206–216.<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.076>

Safarik, I., Horska, K., Svobodova, B., Safarikova, M., 2012. Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal. *Eur. Food Res. Technol.* 234, 345–350.

Salinas-Rios T, Ortega-Cerrilla ME, Sanchez-Torres-Esqueda MT, Hernandez-Bautista J, Diaz-Cruz A, Figueroa-Velasco JL, Guinzberg-Perrusquia R, Cordero-Mora JL (2015) Productive performance and oxidative status of sheep fed diets supplemented with coffee pulp. *Small Ruminant Res* 123:17–21.<https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2014.09.008>

Salmones D, Mata G, Waliszewski KN (2005) Comparative culturing of *Pleurotus* spp. on coffee pulp and wheat straw: biomass production and substrate biodegradation. *Bioresour Technol* 96:537–544.<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.019>

Scarlat, N., Dallemand, J.F., Monforti-Ferrario, F., Nita, V., 2015. The role of biomass and bioenergy in a future bioeconomy: policies and facts. *Environ Dev* 15, 3e340.

Scherhauser, S., Moates, G., Hartikainen, H., Waldron, K., Obersteiner, G., 2018. Environmental impacts of food waste in Europe. *Waste Manag.* 77, 98–113.<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.038>

Schmidt Hans-Peter, *Ithaka Journal* 1, 2012: 286–289 , ISSN 1663-0521, 55 Uses of Biochar

Scialabba N., Jan O., Tostivint C., Turbo , C. O'Connor, P. Lavelle, A. Flammini, J. Hoogeveen, M. Iweins, F. Tubiello, L. Peiser, C. Batello, *Food*

Seo Ho Seong and Park Byung Heung, 2018. Phenolic compound extraction from spent coffee grounds for antioxidant recovery.

Shankar Kumar, Neelkant S. Kulkarni, S. K. Jayalakshmi & Sreeramulu

Kuruba, 2019. Comparative assessment of solvents and lignocellulolytic enzymes affiliated extraction of polyphenols from the various lignocellulosic agro-residues: identification and their antioxidant properties,<https://doi.org/10.1080/10826068.2019.1676782>

Sharoon Griffin, Muhammad Sarfraz, Verda Farida, Muhammad Jawad Nasim, Azubuike P. Ebokaiwe, Cornelia M. Keck, Claus Jacob, 0301-4797, 2018. No time to waste organic waste: Nanosizing converts remains of food processing into refined materials.<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.084>

Shen, D.; Jin, W.; Hu, J.; Xiao, R.; Luo, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015, 51, 761.

Silva M.A, Nebra S.A, Machado Silva M.J.and Sanchez C. G., *Biomass Bioenerg.*, 14, 457 (1998).

Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 152–178. doi:10.1016/s0076-6879(99)99017-1

Tokimoto T., Kawasaki N., Nakamura T., Akutagawa J. and Tanada S., *Colloid Interface Sci.*, 281, 56 (2005).

Tongcumpou Chantira, Parnuwat Usapein, Nattapong Tuntiwiwattanapun, 2019, Complete utilization of wet spent coffee grounds waste as a novel feedstock for antioxidant, biodiesel, and bio-char production.<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111484>

Tonini, D., Albizzati, P.F., Astrup, T.F., 2018. Environmental impacts of food waste: learnings and challenges from a case study on UK. *Waste Manag.* 76, 744–766.<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.03.032>

Tuntiwiwattanapun, N., Monono, E.M., Wiesenborn, D., Tongcumpou, C., 2017a. In-situ transesterification process for biodiesel production using spent coffee grounds from the instant coffee industry. *Ind. Crops Prod.* 102, 23–31.

Tuntiwiwattanapun, N., Usapein, P., Tongcumpou, C., 2017b. The energy usage and environmental impact assessment of spent coffee grounds biodiesel production by an in-situ transesterification process. *Energy Sustain. Dev.* 40, 50–58.

Um, M.; Shin, G.; Lee, J. Extraction of Total Phenolic Compounds from Yellow Poplar Hydrolysate and Evaluation of Their Antioxidant Activities. *Ind. Crop. Prod.* 2017, 97, 574–581.

United Nations, press release: Sustainable Development Goals, 2015.

Utomo H.D. and Hunter K. A. , *Environ. Technol.*, 27, 25 (2006).

Vardon, D.R., Moser, B.R., Zheng, W., Witkin, K., Evangelista, R.L., Strathmann, T.J., Rajagopalan, K., Sharma, B.K., 2013. Complete utilization of spent coffee grounds to produce biodiesel, bio-oil, and biochar. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1, 1286–1294.

Vijayalaxmi, S., Jayalakshmi, S.K., Sreeramulu, K., 2015. Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties. *J. Food Sci. Technol.* 52, 2761–2769. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1295-9>.

Woldesenbet AG, Woldeyes B, Chandravanshi BS (2016) Bio-ethanol production from wet coffee processing waste in Ethiopia. *SpringerPlus* 5:1903. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-3600-8>

Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., Liao, X., 2016. Effect of oil extraction on properties of spent coffee ground-plastic composites. *J. Mater. Sci.* 51, 10205–10214.

Yang, S. I.; Hsu, T. C.; Wu, C. Y.; Chen, K. H.; Hsu, Y. L.; Li, Y. H.; *Energy* 2014, 66, 172.

Zabaniotou A. , Kamaterou P. 2018. Food waste valorization advocating Circular Bioeconomy - A critical review of potentialities and perspectives of spent coffee grounds Biorefinery.

Zabaniotou, A., Kamaterou, P., Kachrimanidou, V., Vlysidis, A., Koutinas, A., 2017. Taking a reflexive TRL2-4 approach to sustainable use of sunflower meal for the transition from a mono-process pathway to a cascade bio refinery in the context of Circular Bioeconomy. *J. Clean. Prod.* 172, 4119e4129. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.151>.

Zabaniotou, A., Kamaterou, P., Pavlou, A., Panayiotou, C., 2018. Sustainable bioeconomy transitions: targeting value capture by integrating pyrolysis in winery waste biorefinery. *J. Clean. Prod.* 172, 3387e3397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.077>

Zuorro Antonio and Lavecchia Roberto, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.003>

Διαδικτυακοί τόποι

<https://espressomushroom.co.uk/> Espresso Mushroom Company (2018) Grow your own mushrooms, accessed 11 Feb 2019.

<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/pib-do-agronegocio-brasileiro.aspx> Centro de Estudos Avancados em Economia Aplicada (CEAEA); PIB do Agronegócio Brasileiro accessed in May 2018.

<http://www.fao.org/faostat/en/> Food and Agricultural Organisation of the United Nations, 2016

<http://www.ico.org/> International Coffee Organization, World Coffee Consumption 2016

www.tappi.org TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry)

<http://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>

<https://www.kaffeeform.com/en/story/>

<https://www.wri.org>

<https://www.rainforest-alliance.org/species/coffee>

<https://www.haymancoffee.com/>

<https://essense.coffee/>

<https://www.climate.gov/news-features/climate-and/climate-coffee>

https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-of-p-coumaric-acid-16416-g-mol_fig1_330956567

<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/c/chlorogenic-acid.html>

https://www.researchgate.net/publication/257183151_Magnetically_modified_spent_coffee_g_rounds_for_dyes_removal

<http://www.agricultura.gov.br>Ministerio da Agricultura, Pecuaria e Abastecimento (MAPA)

<http://www.fao.org/3/i3347e/i3347e.pdf> Wastage Footprint: Impacts on Natural Resources.
Summary Report, 2013

<https://www.coffeeisland.gr/catalog/viewProduct/2668-kaffee-form-reusable-cup-10oz>