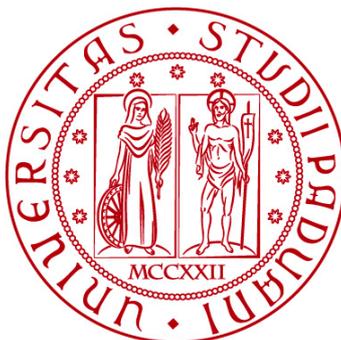


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, EDILE E AMBIENTALE  
*Department Of Civil, Environmental and Architectural Engineering*  
Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



**TESI DI LAUREA**

**VALORIZZAZIONE DEL SILVERSKIN, UN RESIDUO DELLA  
LAVORAZIONE DEL CAFFÈ:  
CARATTERIZZAZIONE E POSSIBILI APPLICAZIONI**

**Relatore: Chiar.mo PROF. PAOLO SGARBOSSA**  
**Correlatori: Chiar.mo PROF.SSA ROBERTA BERTANI**

**Laureanda: ANNA BASSAN**

**ANNO ACCADEMICO 2022-2023**



## INDICE

1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI.....	5
1.1 IL CAFFÈ.....	5
1.2 LAVORAZIONE DEL CAFFÈ.....	6
1.3 SOTTOPRODOTTI DEL CAFFÈ.....	8
1.4 IL SILVERSKIN.....	8
1.5 POSSIBILI VALORIZZAZIONI.....	9
2. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....	10
3. SVILUPPO SPERIMENTALE.....	13
3.1. CARATTERIZZAZIONE DEL SILVERSKIN.....	13
3.2 PROCESSO DI ESTRAZIONE CON ACQUA A TEMPERATURA AM- BIENTE.....	17
3.3 PROCESSO DI ESTRAZIONE CON ACQUA IN MICROONDE.....	18
3.4 PREPARAZIONE E TEST DI ASSORBIMENTO DI UN CARBONE AT- TIVO DA PIROLISI DI SILVERSKIN.....	24
4. CONCLUSIONE.....	26

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

SITOGRAFIA



## **1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI**

Nel contesto dell'economia circolare, l'agricoltura e in particolare la filiera agroalimentare rappresentano il settore in cui si registra la maggior produzione di biomasse di scarto che presentano però un forte potenziale. Questo, unito al crescente interesse per l'industria nutraceutica, spinge la ricerca a trovare nuove tecniche per estrarre composti bioattivi a partire da questi scarti.

Tra le biomasse residue il caffè silverskin rappresenta un'interessante fonte di composti bioattivi. Nonostante le sue promettenti applicazioni, esso risulta sottoutilizzato e nella maggior parte dei casi trattato come rifiuto pericoloso dai torrefattori. Lo scopo di questa tesi è quindi l'analisi del residuo (per ottenere il carbone) e della soluzione (caratterizzazione dei composti), che si ottengono a seguito di due estrazioni in acqua: la prima a temperatura ambiente e la seconda con microonde.

### **1.1 Il caffè**

Il caffè è una delle bevande più popolari in tutto il mondo, ottenuto da una pianta del genere *Coffea*, appartenente alla famiglia delle Rubiacee: tra le 40 diverse specie le due più importanti nel commercio internazionale (ricoprono circa il 65%-70% della produzione mondiale) sono la *Coffea arabica* e la *Coffea Robusta*. Attualmente le piante di caffè sono principalmente coltivate nel Sud America, in Africa, in India e nel sud-est asiatico: regioni caratterizzate da moderate temperature e piogge abbondanti alternate da periodi di siccità.

Nel corso degli anni il mercato del caffè ha raggiunto una grande importanza: sono stati fatti investimenti scientifici e tecnologici al fine di ottenere coltivazioni più produttive e più resistenti a parassiti e malattie. Attraverso la selezione, l'uso di ibridi e incroci, si è cercato di realizzare piante che comprendessero il maggior numero di caratteristiche desiderabili, in questo modo si è arrivati a produrre numerose varietà naturali, come *Caturra* e *Catimor*, che, sebbene presentino un comportamento in coltura e un prodotto finale con caratteristiche simili a quelle degli *Arabica* naturali, contengono livelli di caf-

feina più elevati e presentano una maggiore resistenza alle malattie, oltre ad essere più economiche.



Figura 1: una piantagione e il frutto della pianta di caffè

Il Brasile è il primo produttore di caffè al mondo, conta all'incirca una produzione annua di oltre 50 milioni di sacchi, andando a costituire oltre il 30% della produzione mondiale<sup>1</sup>. Lungo le diverse fasi della produzione del caffè (dai piccoli produttori alle grandi aziende di lavorazione e torrefazione del caffè) si generano una quantità enorme di residui. In Brasile, ad esempio, la produzione di 3.3 milioni di tonnellate nel 2022<sup>2</sup> ha generato circa 1.4 milioni di tonnellate di rifiuti. Considerando tutti i paesi produttori, gli sprechi di caffè e i sottoprodotti costituiscono un grave problema ambientale. È quindi molto importante che le industrie del caffè s'impegnino a valorizzare i sottoprodotti che derivano dalla sua lavorazione al fine di aumentare la sostenibilità del processo, vantaggio che può essere visto anche come un'opportunità per aumentare i redditi economici e creare nuovi posti di lavoro. [2] [3]

## 1.2 Lavorazione del caffè

La lavorazione post-raccolta mira a separare il seme dalle restanti parti del frutto del caffè e a garantire una buona conservazione del prodotto finale. Il frutto del caffè ha

---

<sup>1</sup> Organizzazione Internazionale del caffè, 2022

<sup>2</sup> IBGE, Istituto Brasiliano di Geografica e Statistica

cinque strati di materiale protettivo che devono essere rimossi per estrarre il fagiolo all'interno. Dall'esterno all'interno il frutto è composto da:

- la pelle, epicarpo, uno strato monocellulare ricoperto di una sostanza cerosa;
- la polpa, mesocarpo;
- la pergamina, endocarpo, una copertura di polisaccaride sottile;
- la buccia argentea, silverskin (SK), un tegumento sottile che riveste il seme;
- due semi.

In base alle condizioni locali del paese produttore la lavorazione del caffè può essere eseguita con metodi diversi. Nella lavorazione a secco le ciliegie vengono essiccate e poi decorticate meccanicamente: questo processo viene utilizzato per la maggior parte dei caffè Arabica e Robusta. Il processo di essiccazione può essere eseguito sotto il sole in cantieri (essiccazione naturale) o in essiccatori meccanici (più utilizzati in regioni in cui piove frequentemente). Durante questo processo i chicchi di caffè si staccano dalla pergamina e dopo circa 3-4 settimane i frutti sono pronti per essere depilati.

Il metodo a umido consiste invece in una prima fase di rimozione della polpa, a cui segue un processo di fermentazione. Anche se questo procedimento richiede acqua in abbondanza e attrezzature tecniche specifiche, in genere permette l'ottenimento di caffè di qualità superiore con un maggiore valore economico. Per essere lavorati a umido i frutti devono essere in perfetto stato di maturazione, è quindi necessaria un'attenta selezione delle ciliegie che viene fatta manualmente. In questo caso, le vasche di selezione e lavaggio in cui il caffè sarà lavorato sono disposte in modo non uniforme in modo che i materiali possano essere separati per gravità: i fagioli ben maturi hanno densità maggiore dell'acqua e tendono a depositarsi, i frutti verdi ed eccessivamente maturi galleggiano. In questo modo solo i frutti maturi procedono alla fase successiva in cui vengono rimossi la pelle e la polpa del frutto. Lo strato gelatinoso (mucillagine) che ricopre l'endocarpo viene eliminata tramite fermentazione, processo che richiede tra le 24 e le 72 ore.

Un terzo processo, detto semi-umido, prevede la combinazione dei due metodi asciutto e bagnato: consiste nel lavaggio e nella selezione dei frutti in vasche di flottazione seguita da una fase di rimozione della polpa, successivamente avviene una fase di essicca-

zione. Negli ultimi anni si è diffusa la tecnica di eliminazione della mucillagine per attrito (azione meccanica) invece di utilizzare l'acqua, andando così a ridurre i costi.

Come accennato in precedenza, lungo questi tipi di lavorazione vengono generati diversi sottoprodotti: ad esempio, per il caffè lavato della Colombia, ogni 100 kg di frutta matura vengono prodotti 39 kg di polpa, 22 kg di mucillagine e 39 kg di caffè pergamato.

Seguono poi il processo di tostatura dei fagioli crudi che viene solitamente effettuata nei paesi consumatori a causa delle caratteristiche di friabilità dei fagioli tostati che non resisterebbero agli spostamenti. Attraverso un sistema di setacci vengono rimossi i fagioli difettosi o immaturi. Durante la tostatura si verificano diverse reazioni fisiche e chimiche cosicché la pelle argentata che riveste il chicco si stacca e viene separata dal prodotto finale, andando così a rappresentare il principale sottoprodotto dell'industria della torrefazione del caffè: la torrefazione di circa 4 tonnellate di caffè produce circa 30 kg di silverskin. I fagioli tostati possono poi subire ulteriori passaggi di pulizia, ed infine essere confezionati o macinati. [1]

### **1.3 Sottoprodotti del caffè**

I sottoprodotti della lavorazione del caffè includono quelli derivati dalla lavorazione post-raccolta, dalla torrefazione del caffè e dal consumo di quest'ultimo: avremo quindi i chicchi immaturi/difettosi, le bucce, la pelle e la polpa, la pergamena, la pelle argentata e il caffè esausto. Nel corso degli anni si è osservato un aumento di questi sottoprodotti, direttamente legati all'aumento del consumo del caffè nel mondo. Essendo questi sottoprodotti una grande fonte di composti bioattivi, la loro valorizzazione e il loro uso possono essere fonte d'interesse per diversi settori, come quelli alimentare, farmaceutico e cosmetico. La dispersione dei residui, la loro elevata deperibilità, insieme all'elevato costo per la loro separazione, raccolta e trasporto verso impianti industriali dove potrebbero essere trattati e trasformati, rende il loro recupero però molto difficile e questo fa sì che il più delle volte essi vengano trattati come rifiuti. [4]

#### **1.4 Il silverskin**

Il silverskin, come già accennato, è lo strato sottile che si trova direttamente a contatto con il chicco di caffè e che si stacca solo durante il processo di tostatura, dal momento che, durante la lavorazione termica, non si espande come il fagiolo. Attualmente viene utilizzato principalmente come combustibile diretto, per il compostaggio e la concimazione del suolo, nonostante abbia un grande potenziale di utilizzo e valorizzazione. Il silverskin è ricco di proteine e fibre alimentari, contiene un 18% di cellulosa e un 13% di emicellulosa (4,7% xilosio, 2% arabinosio, 3,8% galattosio e 2,6% mannosio). Il contenuto di grassi varia dall'1,6% al 3,3% e il livello di caffeina è compreso tra lo 0,8% e l'1,4%, variabilità dovuta alla diversa origine geografica dei campioni. I trigliceridi risultano essere i principali componenti dei lipidi (48%), seguiti da acidi grassi liberi (21%), steroli esterificati (15%), steroli liberi (13%), diacilgliceroli (4%). Il silverskin, inoltre, è un'interessante fonte di minerali, contenenti principalmente potassio (21.000 mg/kg di SK secco), calcio (9.400 mg/kg), magnesio (3.100 mg/kg), zolfo (2.800 mg/kg), fosforo (1.200 mg/kg) e ferro (843 mg/kg)<sup>3</sup>. L'attività antiossidante del SK, dovuta alle melanoidine e ai composti fenolici, evidenzia la potenzialità di questo sottoprodotto come ingrediente funzionale alternativo per l'industria alimentare.

#### **1.5 Possibili valorizzazioni**

La caffeina è il principale alcaloide presente nel caffè e nel SK, ed è una molecola di grande interesse per i settori farmaceutico, cosmetico e alimentare. La caffeina è nota per le sue proprietà stimolanti sulla circolazione sistemica, sulla capacità respiratoria e sul sistema nervoso centrale, contribuendo a mantenere le funzioni cognitive. Il consumo di caffè può ridurre il rischio di diabete e ipertensione, inoltre l'industria cosmetica utilizza ampiamente la caffeina come ingrediente attivo nelle creme, per i suoi effetti antiossidanti, termogenici, lipolitici e di protezione dai raggi UV. [5]

Grazie all'interessante composizione chimica del SK, negli ultimi tempi è aumentata la richiesta della sua rivalorizzazione: esso rappresenta una fonte naturale di un'ampia gamma di composti (come polifenoli, fibre alimentari, xantina) con effetti positivi sulla

---

<sup>3</sup> Charis M. Galanakis, Handbook of Coffee Processing By-Products, Sustainable Applications

salute umana. Grazie ai numerosi composti bioattivi presenti, il SK risulta essere un sottoprodotto di grande interesse nel campo dei cosmetici: i composti bioattivi possono infatti essere aggiunti a formulazioni cosmetiche, come creme solari o formulazioni anti-invecchiamento per ottimizzare, rispettivamente, gli effetti fotoprotettivi e antirughe delle formulazioni.

Recentemente è stata preparata una bevanda antiossidante con un estratto di SK per prevenire l'accumulo di grasso e l'eccesso di peso, confermando così il suo potenziale per le applicazioni di promozione della salute. [6] Inoltre, la lignocellulosa, contenuta nel SK, può essere utilizzata nell'industria della carta come sostituta di altre materie prime per produrre pasta di carta. [7] [8]

Data la composizione ricca di polisaccaridi e di altre biomolecole attive, i sottoprodotti del caffè possono essere anche utilizzati nella produzione di materie plastiche, dal momento che possono conferire capacità antiossidanti e antimicrobiche ai materiali plastici, oltre ad una maggiore resistenza chimica, tutte caratteristiche adatte allo sviluppo di imballaggi alimentari. L'utilizzo di questi sottoprodotti, inoltre, conferisce biodegradabilità alle materie plastiche a base di petrolio e aumenta il tasso di biodegradazione delle materie plastiche sintetiche. [9]

Gli esempi sopra riportati sono alcune tra le possibili strategie sostenibili ed eco-compatibili per la valorizzazione dei sottoprodotti del caffè, dimostrando quindi che il concetto generale dell'economia circolare è applicabile alla catena produttiva del caffè.

## **2. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA**

- Microscopia ESEM: il microscopio elettronico a scansione ambientale ESEM permette di scansionare un campione senza che esso debba trovarsi in un ambiente sottovuoto. Questo è possibile grazie all'utilizzo di una camera di campionamento in cui vengono impostate temperatura e pressione, al fine di controllare l'umidità relativa che si viene a creare nella camera e di conseguenza mantenere il campione relativamente umido.

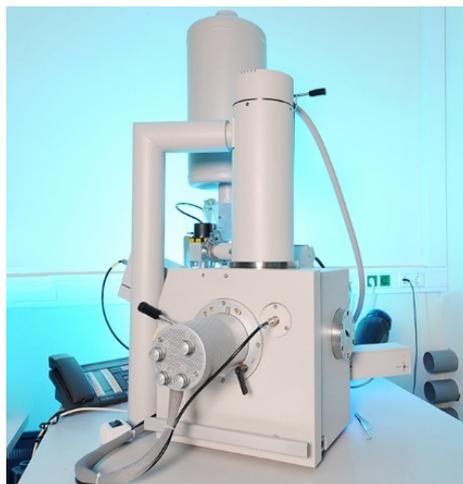


Figura 2: Strumento ESEM modello FEI Quanta 200

- ▶ Spettroscopia FTIR: la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier è una tecnica utilizzata per ottenere uno spettro infrarosso di assorbimento o emissione di un solido, liquido o gas. Si tratta quindi di una tecnica utilizzata nel campo della caratterizzazione dei materiali per lo studio dei legami chimici. A differenza di uno spettrometro dispersivo che misura l'intensità su un intervallo ristretto di lunghezze d'onda alla volta, uno spettrometro FTIR raccoglie simultaneamente dati spettrali ad alta risoluzione su un'ampia gamma spettrale. L'obiettivo delle tecniche di spettroscopia di assorbimento è quello di misurare la quantità di luce che un campione assorbe a ciascuna lunghezza d'onda. Il modo più semplice per farlo è attraverso la tecnica della "spettroscopia dispersiva": si espone il campione a un raggio di luce monocromatica e si misura la quantità di luce che esso assorbe, si ripete il processo per ogni diversa lunghezza d'onda. Nel caso della spettroscopia FTIR, invece che esporre il campione ad un raggio di luce monocromatica, si utilizza un raggio contenente molte frequenze di luce contemporaneamente. Successivamente, viene modificata la combinazione di frequenze del raggio e si ripete il processo molte volte in un breve lasso di tempo. Un computer poi, prenderà tutti i dati e determinerà l'assorbimento di ciascuna lunghezza d'onda. Il termine spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier deriva dal fatto che è necessaria un processo matematico (trasformata di Fourier) per convertire i dati grezzi nello spettro effettivo.

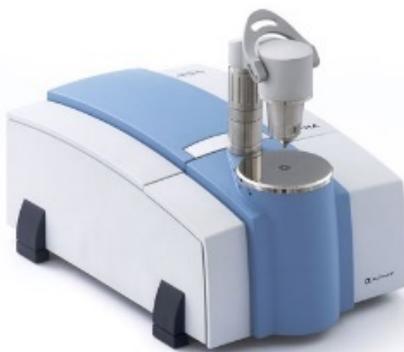


Figura 3: Strumento FT-IT/ATR Bruker Optics mod. Alfa T

- ▶ Analisi termogravimetrica: la termogravimetria è una tecnica che permette un'analisi termica quantitativa di un campione andando a misurare quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura. Se si opera in atmosfera inerte, è possibile rilevare la diminuzione di peso del campione in corrispondenza delle temperature alle quali avvengono determinate reazioni chimiche che spesso prevedono la formazione di composti gassosi. In base alla perdita di peso e nota la temperatura a cui avvengono tali reazioni, è quindi possibile risalire al contenuto percentuale del composto che si è trasformato. Da questa analisi si ottengono dei grafici, massa in funzione della temperatura, detti curve termogravimetriche, che risultano utili a fornire informazioni per la caratterizzazione di un campione.



Figura 4: Strumento TG 209 Libra

- ▶ Reattore a Microonde: il riscaldamento con microonde è causato da un aumento dell'energia di rotazione delle molecole di alcune sostanze (in particolare dell'acqua). È

quindi possibile portare un campione alla temperatura desiderata, in tempi brevi e in maniera uniforme.



Figura 5: Strumento Monowave 200, Anton Paar

- ▶ **NMR**: la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare è una tecnica analitica strumentale che fornisce informazioni sulla struttura delle molecole, osservando il comportamento dei nuclei atomici in un campo magnetico. Il campione viene immerso in campo magnetico e si misura l'assorbimento di una radiazione di frequenza radio che produce transizioni di spin nucleare in particolari atomi, come H o C. Negli strumenti moderni il segnale viene generato con il metodo ad impulso e la trasformata di Fourier: con questa tecnica tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso di radiofrequenza che contiene l'intervallo di tutte le frequenze necessarie, successivamente i dati vengono elaborati al computer con la tecnica della trasformata di Fourier.

### 3. SVILUPPO SPERIMENTALE

#### 3.1 Caratterizzazione del Silverskin



Figura 6: Silverskin tal quale

Immagini ESEM:

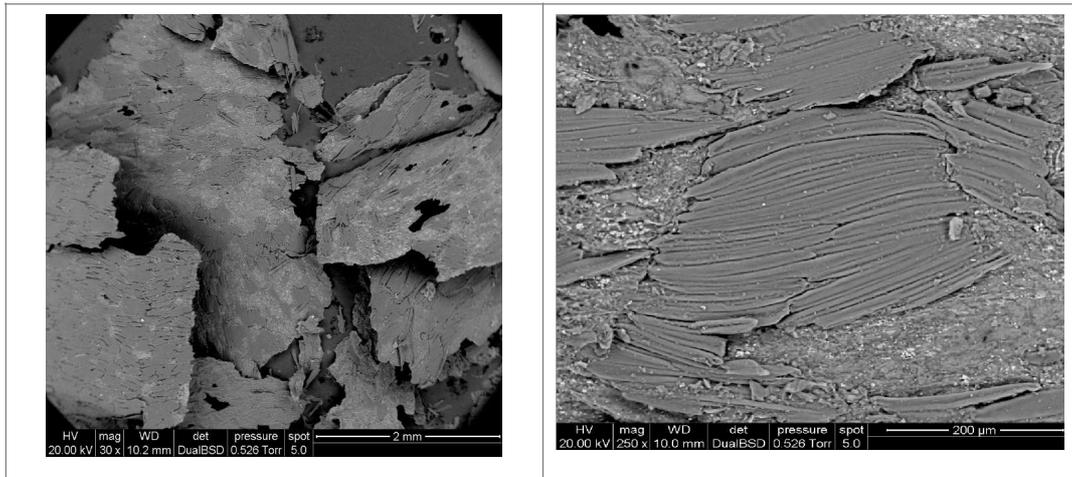


Figura 7: Immagini ESEM di silverskin a 30X e 250X

Il silverskin (SK) appare sotto forma di scaglie composte da due tipi di materiali: una matrice, più chiara e relativamente omogenea, di aspetto corrugato e che è in parte coperta da strutture che assomigliano a foglioline che si presentano più scure e compatte.

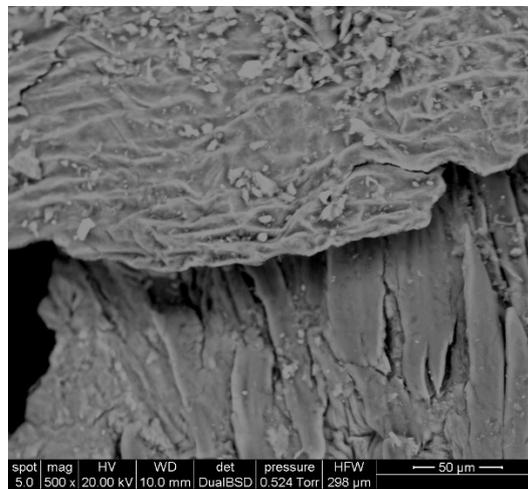


Figura 8: Immagine ESEM di silverskin a 500X

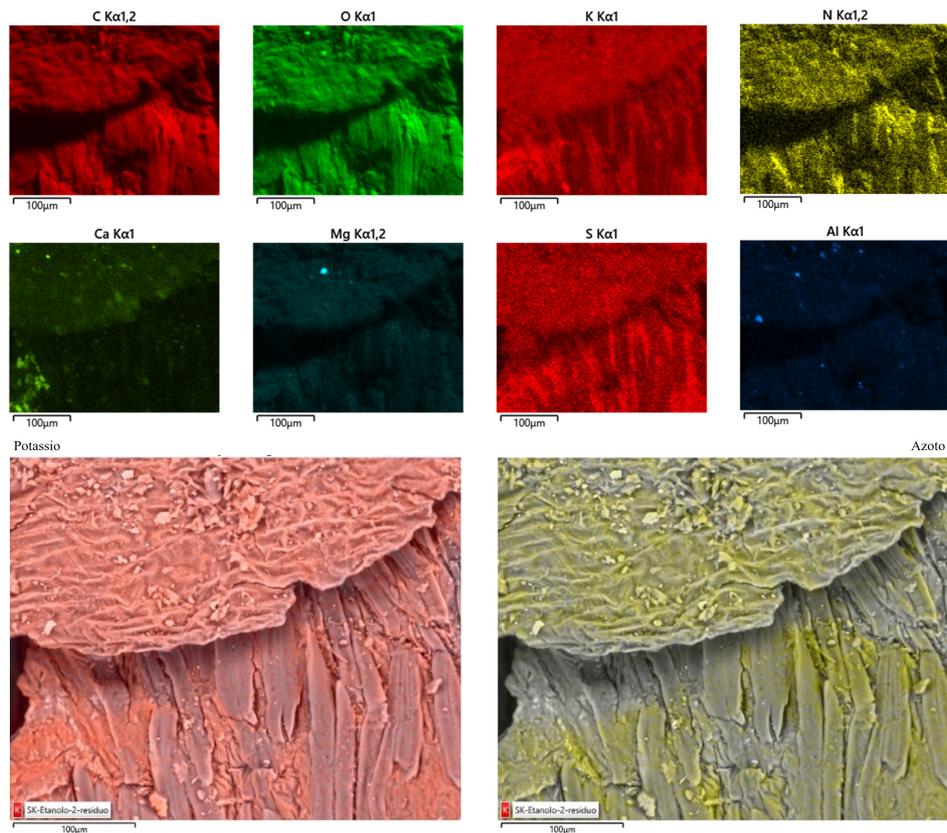


Figura 9: Mappe composizionali

La matrice sottostante le foglioline è molto ricca di potassio, azoto, calcio e sodio, mentre le foglioline hanno un più elevato contenuto di carbonio, invece gli altri elementi sono presenti in minore quantità.

Foglioline		Matrice	
Elemento	% in peso	Elemento	% in peso
C	57.0	C	54.5
O	42.1	O	40.3
K	0.6	K	3.7
Mg	0.1	Mg	0.5
S	0.1	S	0.2

Tabella 1: Analisi semiquantitativa via fluorescenza a raggi X di matrice e foglioline (% w/w)

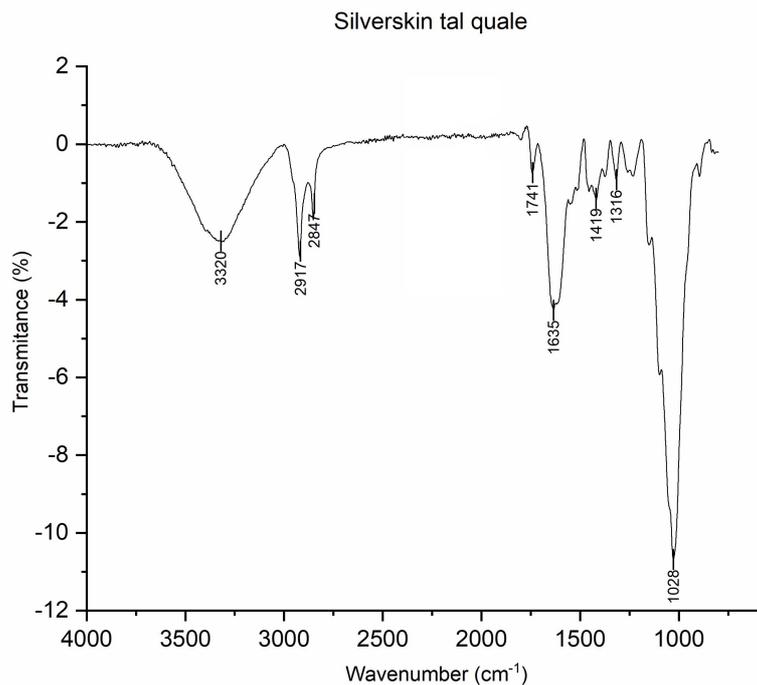


Figura 10: Spettro FT IR di Silverskin

Lo spettro FTIR riportato in *Figura 10* mostra un segnale allargato a circa 3300  $\text{cm}^{-1}$  dei gruppi OH dei vari composti organici presenti e dei derivati cellulosici, a 2917 e 2847  $\text{cm}^{-1}$  degli stretching dei legami C-H, a 1741  $\text{cm}^{-1}$  il segnale di stretching dei C=O degli acidi organici, a 1419  $\text{cm}^{-1}$  di bending dei legami C-H delle catene alchiliche, mentre l'intenso segnale a circa 1028  $\text{cm}^{-1}$  è relativo allo stretching dei legami C-O dei derivati cellulosici.

Si riporta in *Figura 11*, per confronto, uno spettro della cellulosa commerciale, tratto dalla rete.

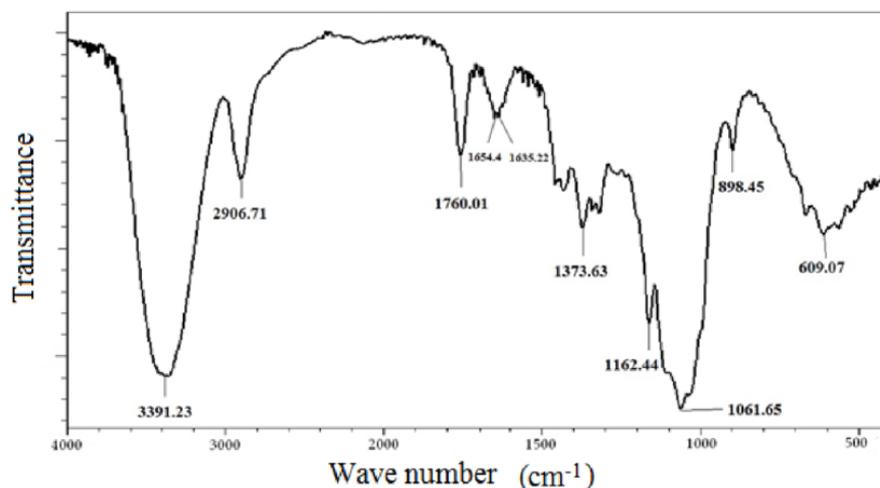


Figura 11: Spettro FT IR della cellulosa commerciale

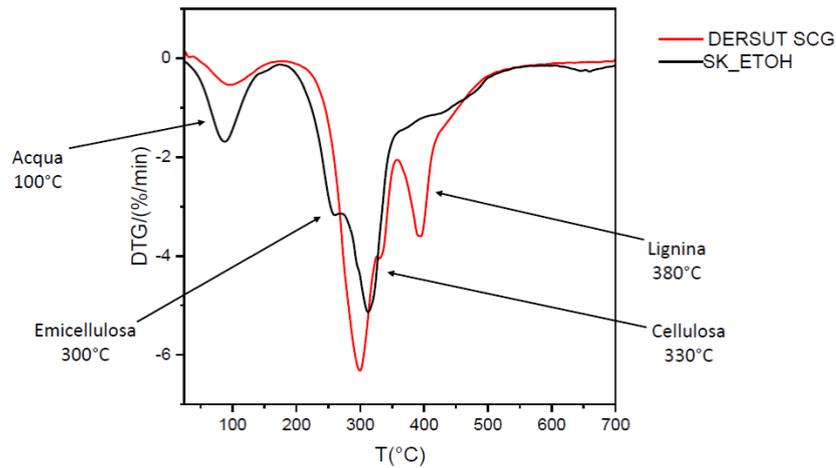


Figura 12: DTG di Silverskin

Nell'immagine 12 si riportano i risultati dell'analisi termogravimetrica in atmosfera inerte di silverskin (in rosso) confrontati con quelli dei fondi di caffè. Nell'analisi DTG sono evidenti i segnali caratteristici della emicellulosa, della cellulosa che appare il componente principale e della lignina.

### 3.2 Processo di estrazione con acqua a temperatura ambiente

Per il processo di estrazione con acqua sono stati pesati circa 8 g di silverskin macinata e sono stati inseriti all'interno di una beuta, da 250 ml, con 100 ml di acqua (rapporto solido/liquido 1:12.5). È stata poi inserita un'ancoretta all'interno della beuta e si è posto il tutto sotto agitazione costante per 7 giorni. Al termine del tempo prefissato si è condotta una filtrazione con imbuto ricoperto da carta da filtro. Il residuo su filtro è stato successivamente lavato con acqua (3 volte con 30 mL).

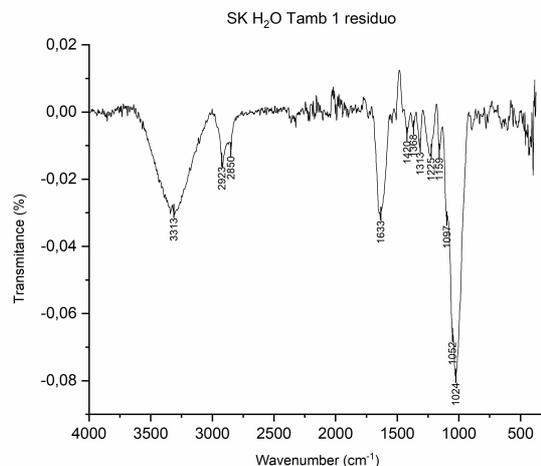


Figura 14: Spettro FT IR del residuo da estrazione con acqua a temperatura ambiente

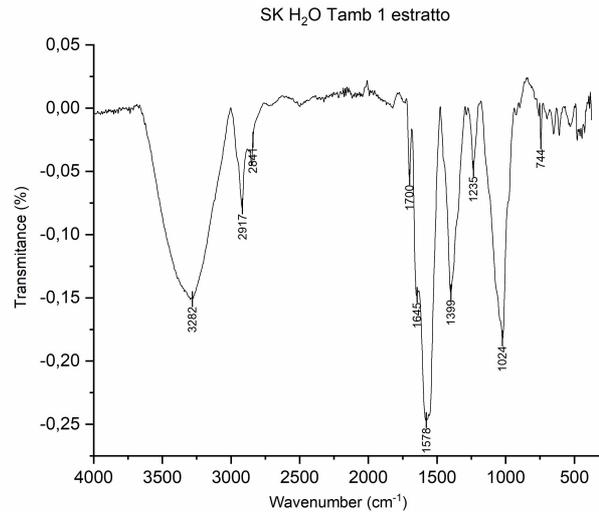


Figura 13: Spettro FT IR dell'estratto con acqua a temperatura ambiente

L'estratto si presenta come un materiale semisolido abbastanza omogeneo del quale viene eseguita una analisi semiquantitativa.

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>S</b>	<b>Ca</b>
<b>Estratto</b>	52.4	36.3	8.9	1.0	0.6	-
<b>Residuo</b>	54.5	41.2	0.9	0.4	-	2.0

Tabella 2: Analisi semiquantitativa via fluorescenza raggi X di residuo ed estratto (% w/w)

### 3.3 Processo di estrazione con acqua in microonde

Per l'estrazione con questo metodo sono stati pesati circa 2 g di silverskin macinata che sono stati inseriti all'interno della provetta da microonde da 30 ml con 12,5 ml di solvente e una piccola ancoretta (rapporto solido/liquido 1:6.25). Il processo di estrazione è stato condotto utilizzando i seguenti parametri:

- tempo: 30 minuti;
- temperatura: 100°C;
- temperatura di raffreddamento: 40°C;
- velocità di rotazione: 600 rpm.

Dopo la fase di estrazione è stato svuotato tutto il contenuto della provetta da microonde (sia solido che liquido) all'interno di una falcon in plastica per centrifuga, ricordando di rimuovere l'ancoretta con un magnete. I parametri della centrifuga sono stati impostati a 10000 rpm per 10 minuti; concluso questo tempo è stato estratto il liquido ed è stato trasferito in un pallone precedentemente pesato con all'interno un'ancoretta. Il residuo solido è stato lavato con due aliquote da 12,5 ml di solvente nel caso di acqua: ad ogni lavaggio il liquido è stato prelevato e le varie aliquote sono state raccolte in un pallone. Il residuo solido è stato lasciato sotto cappa aspirante ad asciugare. Per quanto riguarda l'estratto liquido, è stato fatto evaporare il solvente tramite evaporatore rotante.

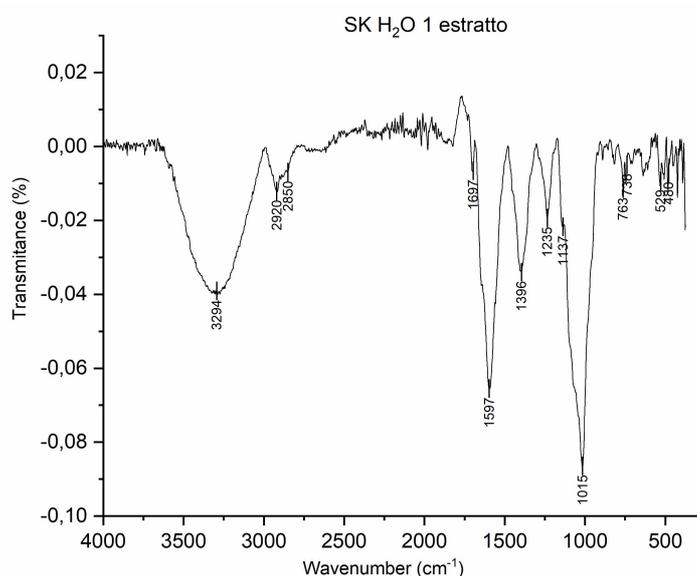


Figura 15: Spettro FT IR dell'estratto con acqua in microonde

Lo spettro FTIR dell'estratto presenta una banda molto larga e intensa a 3294 cm<sup>-1</sup> corrispondente allo stretching del legame O-H, attribuibile alla presenza di gruppi idrossilici nei composti estratti. L'assenza di una banda allargata attorno a 1600 cm<sup>-1</sup> indica l'assenza quasi totale di acqua. A 2920 cm<sup>-1</sup> e a 2850 cm<sup>-1</sup> sono presenti i picchi di stretching del legame C-H di catene alifatiche. La banda a 1597 cm<sup>-1</sup> è attribuita al bending del legame N-H delle ammine; di tale legame si dovrebbe vedere anche lo stretching tra 3300 e 3400 cm<sup>-1</sup>, però coperto dalla presenza della banda intensa dello stretching O-H.

Il picco a  $1396\text{ cm}^{-1}$  è attribuito al bending di legami O-H e la banda a  $1015\text{ cm}^{-1}$  è ricondotta allo stretching del legame singolo C-O.

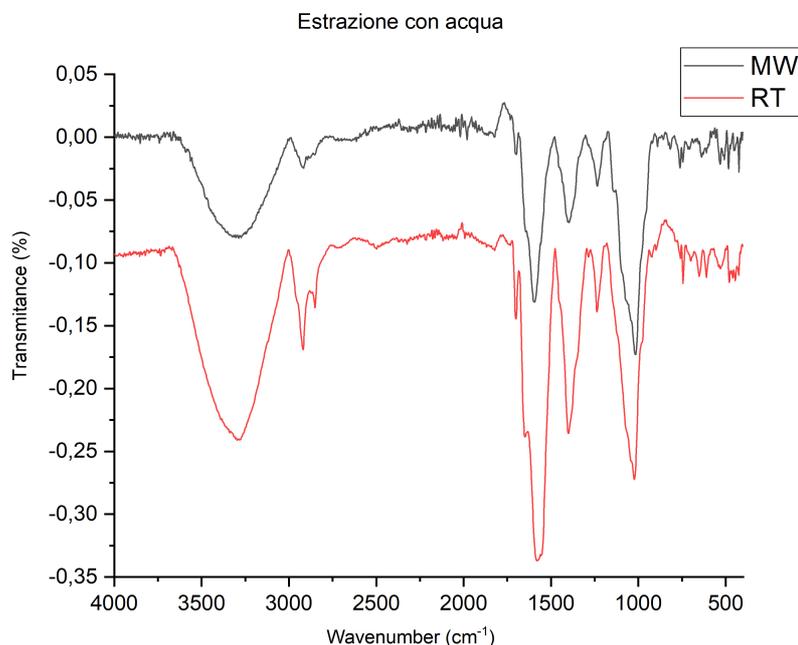


Figura 16: Confronto degli spettri FT IR dell'estratto con acqua in microonde e a temperatura ambiente

Come si può osservare in *Figura 16* i due estratti in acqua, a temperatura ambiente e in microonde, sono molto simili, contengono cioè i medesimi composti chimici. Risulta quindi più conveniente l'estrazione in microonde poiché molto più rapida (30 minuti) rispetto a quella a temperatura ambiente (7 giorni).

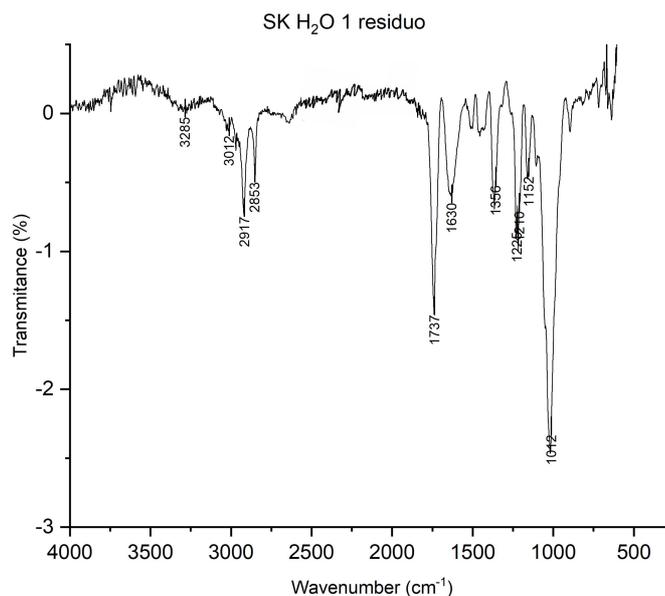


Figura 17: Spettro FT IR del residuo da estrazione con acqua in microonde

Lo spettro FTIR del residuo, *Figura 17*, presenta un segnale allargato a  $3285\text{ cm}^{-1}$  dei gruppi ossidrilici della cellulosa e degli altri derivati ossidrilati; a  $2917\text{ cm}^{-1}$  e a  $2853\text{ cm}^{-1}$  i segnali dovuti allo stretching C-H di catene alifatiche; il picco a  $1737\text{ cm}^{-1}$  è da attribuire allo stretching del gruppo C=O, ad esempio dei legami esterei presenti in lignina e emicellulosa presenti nel residuo, quello a  $1630\text{ cm}^{-1}$  è da assegnare allo stretching dei legami C=C degli anelli aromatici della lignina e la banda a  $1012\text{ cm}^{-1}$  si può assegnare allo stretching C-O del legame singolo.

	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>
<b>Estratto</b>	54.1	32.0	4.5	6.8	0.4	1.5
<b>Residuo</b>	57.4	37.3	1.8	1.1	1.1	0.4

Tabella 3: Analisi semiquantitativa via fluorescenza raggi X di residuo ed estratto (% w/w)

In *Figura 18* sono riportate due immagini ESEM del residuo da estrazione con acqua in microonde.

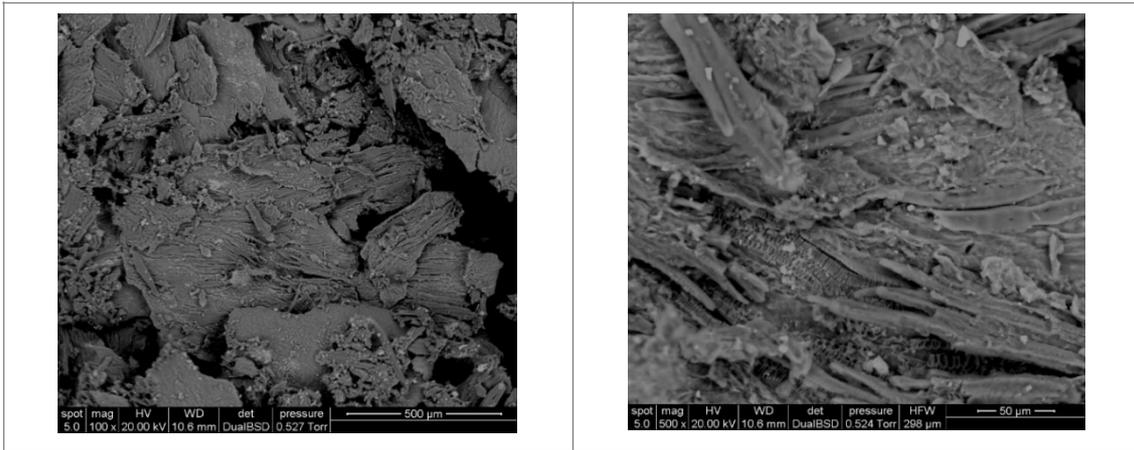


Figura 18: Immagini ESEM del residuo da estrazione con acqua in microonde

Confrontando i due metodi estrattivi si ottengono i seguenti risultati (*Tabella 4*):

	Massa iniziale SK	Massa residuo	Massa estratto	% estrazione
<b>Temperatura ambiente</b>	8.02 g	6.10 g	1.03 g	16.55%
<b>Microonde</b>	2.01 g	1.69 g	0.30 g	14.93%

Gli estratti sono poi stati analizzati mediante sofisticate tecniche di risonanza magnetica nucleare. In *Figura 19* è riportato lo spettro  $^1\text{H}$  NMR dell'estratto in acqua con microonde.

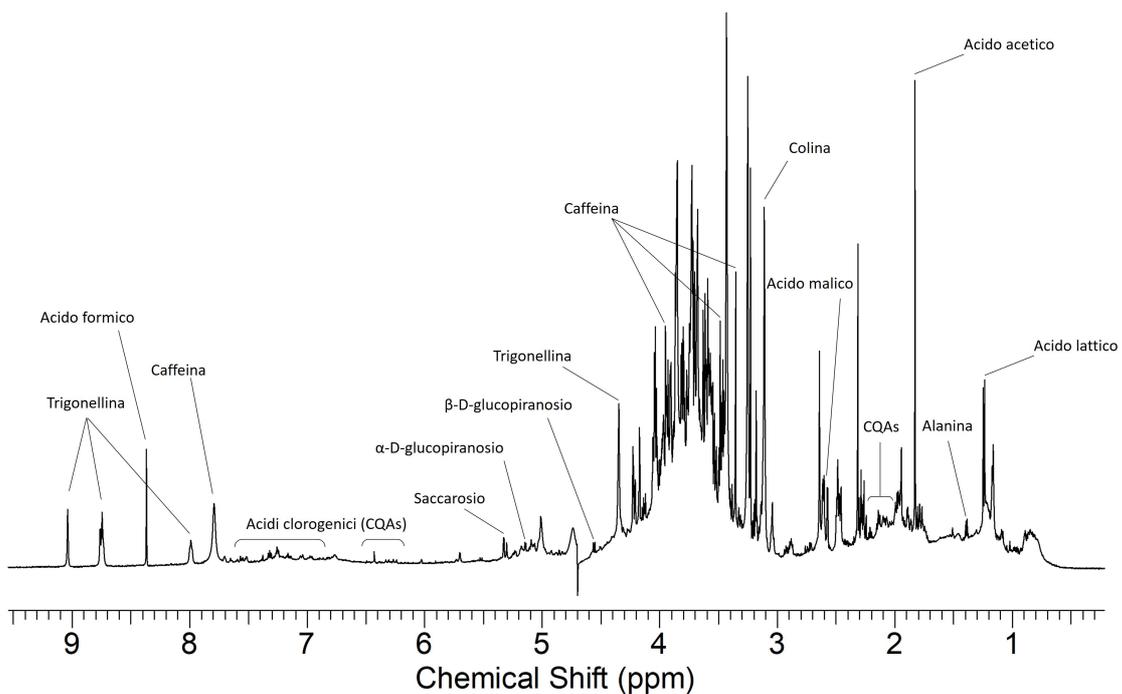


Figura 19: Spettro <sup>1</sup>H NMR dell'estratto con acqua e assegnazione dei principali composti

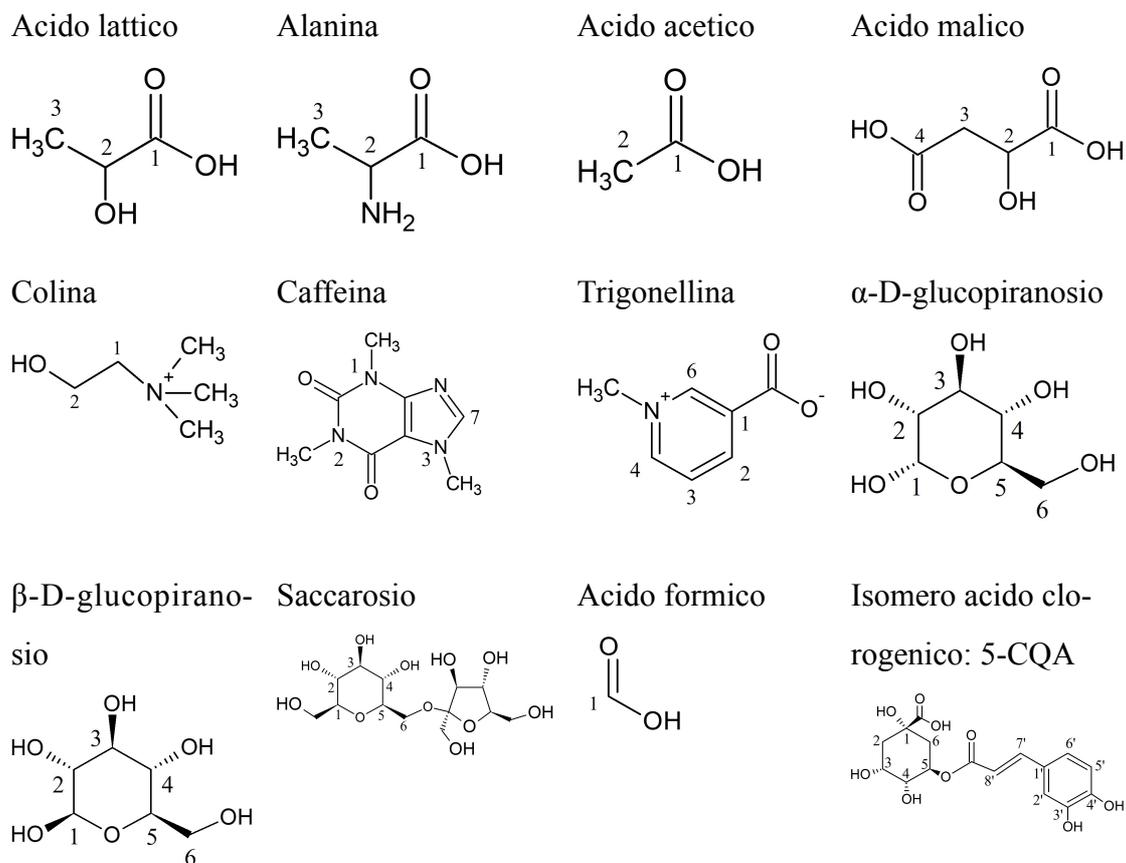


Figura 20: Struttura dei composti organici individuati nell'estratto con acqua

Tabella 5: Quantificazione % dei composti presenti in acqua nei diversi campioni; tra parentesi è riportato il chemical shift del segnale scelto per la quantificazione

	MW	T <sub>amb</sub>
<b>Acido lattico (1.24)</b>	0,42%	0,24%
<b>Alanina (1.39)</b>	0,12%	0,21%
<b>Acido acetico (1.82)</b>	0,38%	3,97%*
<b>Colina (3.11)</b>	0,28%	0,21%
<b>Acido malico (4.21)</b>	1,29%	ND
<b><math>\beta</math>-D-glucopiranosio (4.55)</b>	0,20%	ND
<b><math>\alpha</math>-D-glucopiranosio (5.14)</b>	0,03%	0,17%
<b>Saccarosio (5.32)</b>	0,16%	ND
<b>Caffeina (7.79)</b>	1,13%	1,15%
<b>Acido formico (8.37)</b>	0,24%	2,74%*

<b>Trigonellina (9.03)</b>	0,38%	0,29%
----------------------------	-------	-------

\*si ritiene di attribuire la quantità di acido acetico e formico a processi di decomposizione che avvengono durante la lunga estrazione

Tabella 6: Massa in grammi dei composti estratti in acqua su 100 g di silverskin calcolata sulla % ricavata dall'analisi NMR mediante integrazione

	<b>MW</b>	<b>T<sub>amb</sub></b>
<b>m estratto [g]</b>	1,78	3,19
<b>m silverskin pesata [g]</b>	2,00	8,02
<b>Acido lattico</b>	0,07	0,04
<b>Alanina</b>	0,02	0,03
<b>Acido acetico</b>	0,06	0,66
<b>Colina</b>	0,04	0,03
<b>Acido malico</b>	0,21	ND
<b><math>\beta</math>-D-glucopiranosio</b>	0,03	ND
<b><math>\alpha</math>-D-glucopiranosio</b>	0,01	0,03
<b>Glucosio</b>	0,04	ND
<b>Saccarosio</b>	0,03	0,00
<b>Caffeina</b>	0,18	0,19
<b>Acido formico</b>	0,04	0,45
<b>Trigonellina</b>	0,06	0,05

### 3.4 Preparazione e test di assorbimento di un carbone attivo da pirolisi di silverskin

Il residuo di estrazione è stato utilizzato per ottenere carboni dopo pirolisi. Sono state effettuate varie prove di pirolisi con la muffola a varie temperature. In seguito, sono riportate le analisi ESEM del carbone ottenuto dalla pirolisi a 700°C, in atmosfera di azoto, di silverskin mescolato 1/1 in peso con KOH per sviluppare la porosità.

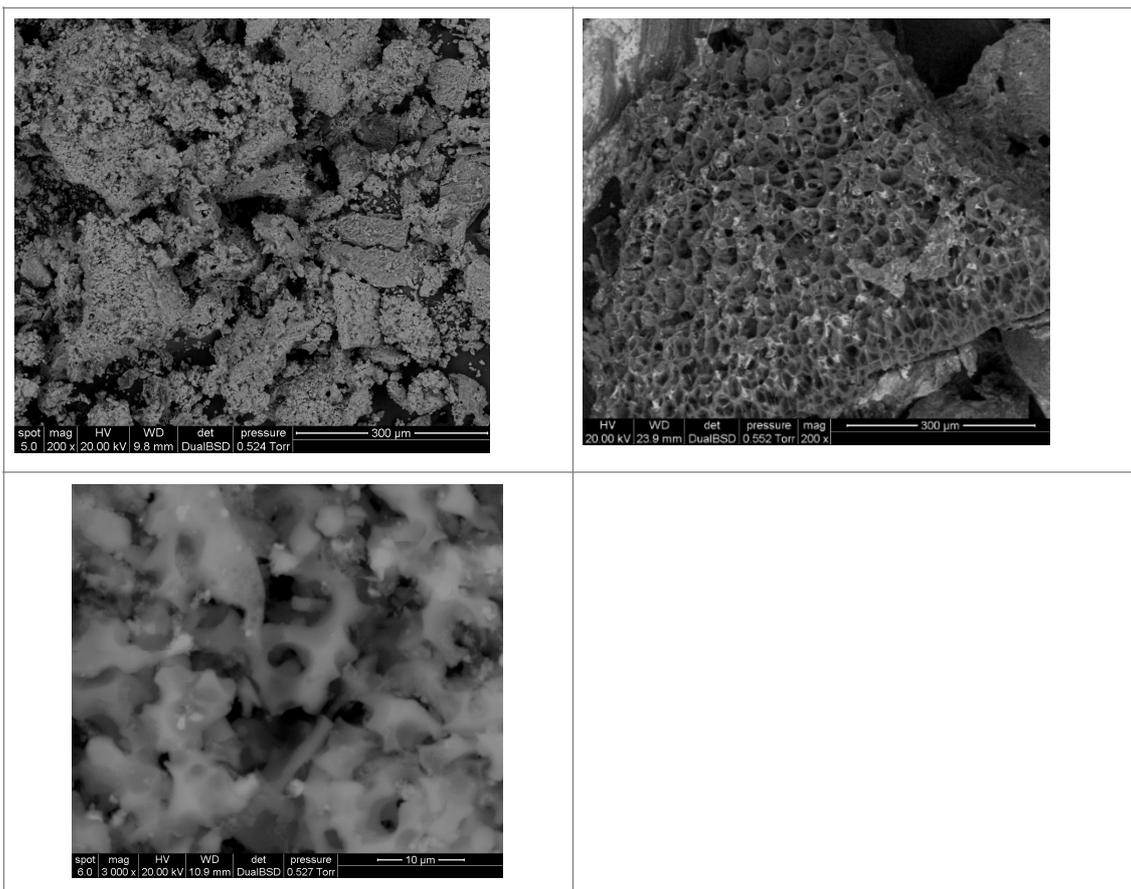


Figura 21: Immagini ESEM a vari ingrandimenti del carbone ottenuto

Come si può osservare si è riusciti ad ottenere una certa porosità, che è confermata da preliminari misure di BET che danno per il carbone ottenuto a 700°C pirolizzando il residuo della silverskin con KOH 1/1, un valore di area superficiale attorno a 1000 m<sup>2</sup>/g (misure qui non riportate), a indicare un notevole potere adsorbente. Sorprendentemente in alcune zone si possono ancora osservare delle foglioline, che non si sono degradate nemmeno in queste condizioni sperimentali. Sono in corso le misure per la caratterizzazione di tali campioni, in particolare misure Raman, oltre a misure BET, per valutare l'area superficiale che determina la capacità assorbente.

Quest'ultima è stata testata in maniera empirica confrontando il comportamento di un carbone commerciale utilizzato per il trattamento delle acque con il carbone ottenuto per trattamento di silverskin con KOH a 700°C. Dopo aver preparato una soluzione di blu di metilene (10<sup>-2</sup>M) sono stati inseriti all'interno della provetta 20 ml di soluzione e 10 mg di carbone commerciale e di carbone da silverskin: nel primo caso il completo

assorbimento della soluzione è avvenuto dopo 5 minuti, mentre nel secondo caso già dopo pochi secondi la soluzione è diventata trasparente. (Figura 22).

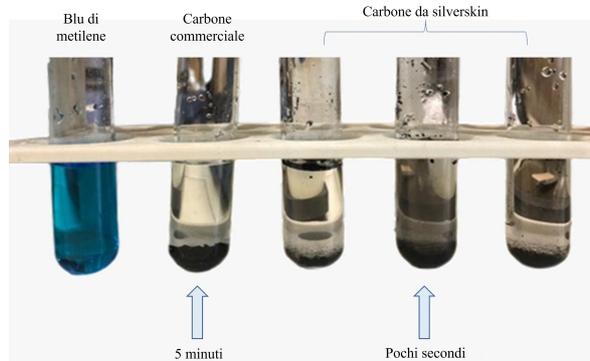


Figura 22: Prove di assorbimento di blu di metilene: confronto tra carbone commerciale e carboni ottenuti dalla silverskin

#### 4. CONCLUSIONI

La sostenibilità è un processo dinamico in cui i requisiti ambientali, sociali ed economici a lungo termine dovrebbero essere soddisfatti in modo integrato, senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni<sup>4</sup>. Come accennato in precedenza i rifiuti prodotti lungo la catena del caffè, sia nei paesi produttori che in quelli importatori, sono indubbiamente una fonte di contaminazione e un grave problema ambientale.

Attualmente, nell'Unione Europea, la Direttiva 2008/98/CE sui rifiuti<sup>5</sup> è l'atto legislativo principale che regola la gestione dei rifiuti e incentiva le azioni che devono essere intraprese per prevenirne la produzione, introducendo un approccio che tiene conto dell'intero ciclo di vita dei prodotti. Uno degli obiettivi principali è, quindi, la riduzione degli impatti ambientali della produzione e della gestione dei rifiuti al fine di preservare le risorse naturali. Pertanto, l'obiettivo primario delle politiche sui rifiuti è quello di ridurre al minimo gli effetti negativi, della produzione e della gestione dei rifiuti, sia sulla salute umana che sull'ambiente. La direttiva quadro sui rifiuti stabilisce i concetti e le definizioni di base relativi alla gestione dei rifiuti, comprese le definizioni di rifiuto, ri-

<sup>4</sup> Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo, 1987

<sup>5</sup> Direttiva quadro sui rifiuti

ciclaggio e recupero: richiede che i rifiuti siano gestiti senza mettere in pericolo la salute umana e danneggiare l'ambiente, senza rischi per l'acqua, l'aria, il suolo, le piante o gli animali, senza arrecare disturbo a causa di rumori o odori e senza influenzare negativamente il paesaggio o i luoghi di particolare interesse. Nella Direttiva viene inoltre spiegato quando i rifiuti cessano di essere tali e diventano una materia prima secondaria: si definisce sottoprodotto una sostanza o un oggetto risultante da un processo di produzione, il cui scopo principale non è la produzione di tale articolo. È importante classificare correttamente i sottoprodotti per evitare danni ambientali o costi inutili per le imprese.

Il concetto generale dell'economia circolare, che si basa sul mantenimento delle risorse naturali nell'economia il più a lungo possibile, preservando contemporaneamente il loro valore economico e le loro proprietà tecniche, è altamente applicabile all'industria del caffè. La transizione verso un'economia circolare è una grande sfida, ma le opportunità che emergono da tutti i sottoprodotti del caffè si adattano bene a questo modello. Come infatti descritto in precedenza, tali prodotti sono ricchi di sostanze nutritive e numerosi composti bioattivi. È quindi essenziale sviluppare strategie per raccogliere i sottoprodotti creare nuove opportunità che possano offrire un uso più efficiente e redditizio delle diverse risorse nell'economia circolare. Ciò avrà certamente implicazioni cruciali non solo per le piccole imprese, ma anche per l'economia globale. Inoltre, i consumatori sono sempre più preoccupati per l'impatto sociale e ambientale dei prodotti che consumano, il che spesso li motiva a diventare anche loro parte della soluzione.

Numerosi studi sono stati condotti da industrie e istituzioni accademiche al fine di valorizzare e utilizzare i diversi sottoprodotti del caffè prodotti lungo la filiera del caffè (sia nei paesi produttori che in quelli consumatori) in prospettive distinte. Tuttavia, la grande maggioranza viene ancora destinata ai campi o bruciata. Sebbene sia stata creata una legislazione nazionale ed europea per la gestione dei rifiuti in generale, mancano ancora raccomandazioni e politiche specifiche sui rifiuti e sottoprodotti del caffè, sia nei paesi produttori che in quelli consumatori. Per realizzare una vera economia circolare è infatti necessario un sistema interconnesso composto da produttori, distributori e anche consumatori. [10]



## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. Charis M. Galanakis, *Handbook of Coffee Processing By-Products, Sustainable Applications*. Academic Press, 2017
2. Borrelli, R.C., Esposito, F., Napolitano, A., Ritieni, A., Fogliano, V., *Characterization of a new potential functional ingredient: coffee silverskin*. J. Agr. Food Chem. 2004 52 (5), 1338–1343
3. Murthy, P.S., Naidu, M.M. . *Sustainable management of coffee industry byproducts and value addition: a review*. Res. Conserv. Recycl. 2012, 66, 45–58
4. Rajkumar Rathinavelu and Giorgio Graziosi. *Potential alternative use of coffee wastes and by-products*. University of Trieste, Italy, 2005, 942/03
5. T. G. Toschi, V. Cardenia, G. Bonaga, M. Mandrioli, and M. T. Rodriguez-Estrada. *Coffee Silverskin: Characterization, Possible Uses, and Safety Aspects*. 2014, 62, 10836:10844
6. D. A. Mota, M. d. S. Barbosa, J. K. Schneider, A. S. Lima, M. M. Pereira, L. C. Krause, C. M. F. Soares, *Potential Use of Crude Coffee Silverskin Oil in Integrated Bioprocess for Fatty Acids Production*. 2021, 98: 519-529
7. Overturf E.;Pezzutto S.; Boschiero M.; Ravasio N.; Monegato A. *The CirCo (Circular Coffee) Project: A Case Study on Valorization of Coffee Silverskin in the Context of Circular Economy in Italy*. Sustainability 2021, 13, 9069.
8. E. Pintoa, W. N. Aggreyb, P. Boakyea, G. Amenuvorc, Yen Adams Sokama-Neuyamb, M. Kwadwo Fokuoa, H. Karimaieb, K. Sarkodieb, C. D. Adenutsib, S. Erzuahb, M. A. D. Rockson. *Cellulose processing from biomass and its derivatization into carboxymethylcellulose: A review*. 15 December 2021
9. Gonçalo Oliveira, Cláudia P. Passos, Paula Ferreira, Manuel A. Coimbra and Idalina Gonçalves, *Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials*. 2021, 10, 683
10. S. Marzorati, A. Jimé nez-Quero, A. Massironi, R. Nasti and L. Verotta, *Circular valorization of coffee silverskin through supercritical CO2 for the production of functional extracts*. RSC Sustainability, 2023, 1, 563

## SITOGRAFIA

- <https://www.unipd.it/cugas/esem.htm>
- <https://www.ism.cnr.it/it/tempism/analisi/spettroscopia/laboratori-di-spettroscopia/spettroscopia-infrarossa-a-trasformata-di-fourier-ftir.html>
- <https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/tga.pdf>
- <https://www.istemi.it/servizi/analisi-termogravimetrica-tg-chimiche>
- <https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/6728>
- [https://www.pianetachimica.it/NMR/problemi/Spettroscopia\\_NMR.pdf](https://www.pianetachimica.it/NMR/problemi/Spettroscopia_NMR.pdf)
- ([https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-the-commercial-cellulose\\_fig3\\_325757468](https://www.researchgate.net/figure/FTIR-spectrum-of-the-commercial-cellulose_fig3_325757468))
- [https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive\\_en](https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en)
- <https://www.humanitas.it/enciclopedia/alimenti/bevande/caffe/>
- <https://www.ico.org>
- <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/a/antiossidanti>