



Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA

TESIS DOCTORAL

---

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS  
ORGÁNICOS COMO NUEVOS  
COMBUSTIBLES SÓLIDOS DE BIOMASA

---

SANDRA ESPUELAS ZUAZU

DIRECTORES:

ANDRÉS SECO MENESES

SARA MARCELINO SÁDABA

PAMPLONA, 10 DE FEBRERO DE 2023

## AGRADECIMIENTOS

---

Tras finalizar este trabajo al que he dedicado tanto tiempo y esfuerzo, me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado a lo largo de estos años.

A mis padres Miguel Ángel y Ana Begoña y mi hermana Leticia, su tiempo, su esfuerzo, sus enseñanzas y su cariño a lo largo de toda mi vida han hecho que haya podido llegar hasta aquí.

A Xabi, por ser siempre mi mayor apoyo.

A mis directores de tesis, Andrés y Sara, que me dieron la oportunidad de trabajar con ellos y poder hacer esta tesis y siempre han estado disponibles para apoyarme y guiarme.

A mis compañeros de laboratorio y coautores de los artículos, en especial a Jesús, Ángel Mari, Miguel M., Eduardo y Miguel G., por su inestimable apoyo y las largas horas de trabajo que hemos compartido.

A Javi, por alumbrarme el camino cuando no veía como seguir.

A mis amigos, por el tiempo y atención que nos le he dado por dedicarlo a esta tesis, y por estar ahí para animarme a terminarla.

A todas las personas que me han ayudado en este camino, muchas gracias.



## LISTADO DE ABREVIATURAS

---

<b>B</b>	Boro
<b>C</b>	Carbono
<b>Ca</b>	Calcio
<b>CF</b>	Fibra de celulosa
<b>CFP</b>	Polvo de aislante de celulosa
<b>CTE</b>	Código técnico de la edificación
<b>DTA</b>	Análisis térmico diferencial
<b>DTG</b>	Curvas termogravimétricas
<b>GEI</b>	Gases con efecto invernadero
<b>H</b>	Hidrógeno
<b>INE</b>	Instituto Nacional de Estadística
<b>IPCC</b>	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
<b>ISC</b>	<i>Institute of Smart Cities</i>
<b>HHV</b>	Poder calorífico superior
<b>JCR</b>	<i>InCites-Journal Citation Reports</i>
<b>LHV</b>	Poder calorífico inferior
<b>LS</b>	Lignosulfonato
<b>N</b>	Nitrógeno
<b>O</b>	Oxígeno
<b>ODS</b>	Objetivos de Desarrollo Sostenible
<b>OE</b>	Objetivos específicos
<b>OECD</b>	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
<b>S</b>	Azufre
<b>SCG</b>	Marro de café
<b>Si</b>	Silicio
<b>TG</b>	Análisis termogravimétrico
<b>UPNA</b>	Universidad Pública de Navarra
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

## ÍNDICE

---

LISTADO DE ABREVIATURAS .....	i
ÍNDICE .....	ii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
RESUMEN.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. ANTECEDENTES .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	2
2.1 BIOMASA Y COMBUSTIBLES SÓLIDOS.....	7
2.1.1 RESIDUO DE MARRO DE CAFÉ .....	14
2.1.2 RESIDUO DE FIBRA DE PAPEL.....	16
3. OBJETIVOS .....	19
4. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS .....	20
4.1 PUBLICACIONES DE LA TESIS DOCTORAL.....	20
4.2 INDICIOS DE CALIDAD .....	21
3.2.1 <i>BIOENERGY RESEARCH</i> .....	22
3.2.2 <i>FUEL</i> .....	24
3.2.3 <i>APPLIED SCIENCES</i> .....	26
4.3 RESUMEN PUBLICACIONES CIENTÍFICAS .....	28
5. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN .....	31
5.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA GENERAL.....	31
5.2 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA A LOS RESIDUOS DE MARRO DE CAFÉ (SCG) .....	34
5.2.1 DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA NECESIDAD DE VALORIZACIÓN DE SCG .....	34
5.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SCG Y ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN .....	35
5.2.3 DEFINICIÓN Y DESARROLLO DEL SISTEMA DE VALORIZACIÓN DE SCG.....	38
5.2.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE SÓLIDO DE SCG .....	42
5.2.6 ANÁLISIS RESULTADOS COMBUSTIBLE SÓLIDO DE SCG.....	44
5.3 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA AL RESIDUO DE POLVO DE CELULOSA (CFP).....	63
5.3.1 DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA NECESIDAD DE VALORIZACIÓN DE CFP .....	63
5.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CFP Y ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN.....	64

5.3.3	DEFINICIÓN Y DESARROLLO DEL SISTEMA DE VALORIZACIÓN DE CFP .....	66
5.2.7	CARACTERIZACION DEL COMBUSTIBLE SÓLIDO DE CFP .....	69
5.2.8	ANÁLISIS RESULTADOS COMBUSTIBLE SÓLIDO DE CFP .....	71
6.	CONCLUSIONES.....	81
6.1	CONCLUSIONES TÉCNICAS VALORIZACIÓN DE MARRO DE CAFÉ.....	83
6.2	CONCLUSIONES TÉCNICAS VALORIZACIÓN DE POLVO DE AISLANTE DE CELULOSA .....	84
7.	FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO.....	85
8.	BIBLIOGRAFÍA .....	87
9.	ANEXOS.....	105

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1. Modelo de economía circular. Fuente: (Benavides Vindas et al., 2021).....	4
Figura 2. Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030. Fuente: (Gobierno de España, 2020). .....	5
Figura 3. Ciclo de neutralidad de emisiones de carbono de los combustibles sólidos de biomasa. Fuente: (IMARTEC - Servicios Energéticos, s. f.). .....	8
Figura 4. Resultados numéricos de la búsqueda de artículos científicos en Scopus. Fuente: Scopus, elaboración propia. ....	9
Figura 5. Resultados numéricos de la búsqueda de artículos científicos en Scopus. Fuente: Scopus, elaboración propia. ....	10
Figura 6. Análisis de la financiación europea sobre producción de biomasa. Fuente: Kaila. ....	11
Figura 7. Proceso de producción de aislante de celulosa de papel. Fuente: Elaboración propia.....	17
Figura 8. Índices de impacto JCR de la revista Bioenergy Research.....	23
Figura 9. Índices de impacto a 5 años de la revista Bioenergy Research.....	23
Figura 10. Posición relativa de la revista para la categoría Energy&Fuels.....	24
Figura 11. Índices de impacto JCR de la revista Fuel. ....	24
Figura 12. Índices de impacto a 5 años de la revista Fuel. ....	25
Figura 13. Posición relativa de la revista para la categoría Energy&Fuels.....	25
Figura 14. Índices de impacto JCR de la revista Applied Sciences.....	26
Figura 15. Índices de impacto a 5 años de la revista Applied Sciences.....	26
Figura 16. Posición relativa de la revista para la categoría Engineering, multidisciplinary. ....	27
Figura 17. Metodología empleada para el estudio de cada residuo industrial. Fuente: Elaboración propia.....	31

Figura 18. Principales productores de café. Fuente: (Atabani et al., 2019).....	34
Figura 19. Granulometría de la muestra de marro de café empleada.....	36
Figura 20. Marro de café. ....	36
Figura 21. Relación entre humedad seca y presión de compactación del SCG con 10% de humedad.....	40
Figura 22. Briquetas de marro de café fabricadas durante la investigación.....	42
Figura 23. Relación entre las densidades y presiones de compactación de las diferentes briquetas de SCG: a) sin ligante; b) 5% goma xantana; c) 10% goma xantana; d) 5% goma guar; e) 10% goma guar.....	45
Figura 24. Resultados del test de durabilidad de las briquetas sin ligante para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa. ....	47
Figura 25. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	49
Figura 26. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 10% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	50
Figura 27. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 5% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	52
Figura 28. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 10% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	53
Figura 29. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas sin ligante para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa. ....	54
Figura 30. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	55
Figura 31. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.....	56
Figura 32. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa. ....	57

Figura 33. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 10% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa. ....	58
Figura 34. Resultados de los ensayos termogravimétricos a) TG; b) DTG; c) DTA. ....	61
Figura 35. Residuo de polvo de fibra de celulosa. ....	64
Figura 36. Esquema de la peletizadora PLT100. Fuente: Elaboración propia. ....	67
Figura 37. Pellets de CFP fabricados con un 10% de humedad (izq.) y un 40% de humedad (dcha.). ....	69
Figura 38. Rendimiento de fabricación de las diferentes combinaciones. ....	71
Figura 39. Densidad aparente seca de las diferentes combinaciones. ....	72
Figura 40. Pérdida de masa tras ensayo de durabilidad mecánica. ....	73
Figura 41. Longitud de los pellets antes (B) y después (A) del ensayo de durabilidad. a) combinaciones con azúcar; b) combinaciones con lignosulfonato. ....	74
Figura 42. Ensayo de absorción de agua. ....	76
Figura 43. Análisis termogravimétrico de las muestras a) TG; b) DTG; c) DTA . ....	79
Figura 44. Representación gráfica de las conclusiones. ....	82
Figura 45. Residuos de polvo de avena (izquierda) y cascarilla de avena (derecha). ....	86
Figura 46. Residuos de lavanda (izquierda) y lúpulo (derecha). ....	86

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Tabla 1. Poder calorífico inferior de diferentes combustibles. Fuente: (IDAE, 2020)....	13
Tabla 2. Poder calorífico superior e inferior de diferentes combustibles sólidos y valor de referencia de las normas EN 14961-2 y EN ISO 17225-6. ....	13
Tabla 3. Definición de los diferentes indicios de calidad. ....	22
Tabla 4. Descripción de las fases desarrolladas en la tesis para cada residuo.....	32
Tabla 5. Parámetros de fabricación de las briquetas de SCG.....	41
Tabla 6. Caracterización química y poder calorífico de las combinaciones de briquetas. ....	59
Tabla 7. Parámetros de fabricación de pellets de residuo de CPF. ....	68
Tabla 8. Caracterización química y poderes caloríficos de las combinaciones de pellets. Caracterización química de las cenizas de cada combinación. ....	77

## RESUMEN

---

Esta tesis se ha centrado en la valorización de dos residuos industriales, que en la actualidad no tienen vías de valorización efectivas, como combustibles sólidos de biomasa para la generación de energía limpia.

Con el objetivo de valorizar estos residuos, se ha desarrollado una metodología estructurada en seis fases que permite estudiar el residuo y sus diferentes vías de valorización, además de detectar los posibles residuos que se generen tras el propio proceso de valorización.

En primer lugar, se ha valorizado el residuo de marro de café (SCG), mediante la fabricación de briquetas mediante condiciones de baja energía y baja temperatura, formadas con SCG y como ligantes, goma xantana y goma guar. Las briquetas se fabricaron a temperatura ambiente, a 10%, 15%, 20%, 25% y 30% de humedad, con 8, 10 y 12 MPa de presión de compactación y con 5 y 10% de dosis de cada ligante.

Se realizaron diversos ensayos para caracterizar las briquetas, en primer lugar, para determinar la capacidad de fabricar briquetas funcionales, se realizaron ensayos de densidad seca, durabilidad y absorción de agua. Por último, se realizaron ensayos químicos para determinar su potencial como combustibles sólidos: análisis elemental, análisis inmediato y ensayo de combustión.

La combinación de 10% de xantana, 15% de humedad y a 12 MPa, alcanzó la mayor densidad seca, 0,819 g/cm<sup>3</sup>. La combinación de 5% de xantana, 30% de humedad, compactada a 12 MPa fue la más duradera con una pérdida de masa del 3,9%. No se establecieron relaciones entre la absorción de agua y el tipo de ligante, la dosis de ligante, la humedad de fabricación o la presión de compactación. El valor más bajo de absorción de agua, 0,25%, correspondió a la combinación con 5% de xantana, 30% de humedad y compactada a 10 MPa.

El poder calorífico inferior alcanzado por el SCG fue de 25,399 MJ/kg. El uso de ligantes disminuyó el poder calorífico, redujo los volátiles, aumentó el contenido de carbono fijado y disminuyó el contenido de nitrógeno. La goma guar disminuyó el contenido de nitrógeno del SCG en un 15,92% para la dosis del 5% y en un 16,92% para las combinaciones con 10%, respectivamente. La reducción de nitrógeno con la goma xantana alcanzó el 13,43% para el 5% y un 14,43% para el 10% de dosificación. La producción de cenizas de SCG fue del 0,66%. Este valor aumentó a 0,81% y 0,97% con el 5% y el 10% de goma xantana, mientras que la goma guar lo redujo al 0,57% y al 0,52%, con el 5% y el 10% de dosificación.



El segundo residuo estudiado es el polvo de aislante de celulosa (CFP). Este residuo carece de método de valorización efectivo debido a su contenido en sales de boro. En este caso, se valorizó mediante la fabricación de pellets con lignosulfonato y residuo de la producción de azúcar.

Se realizaron diversos ensayos para caracterizar los pellets, en primer lugar, para determinar la capacidad de fabricar pellets funcionales, se realizaron ensayos de densidad seca, durabilidad y absorción de agua. Estos ensayos permiten estimar su comportamiento ante el manejo, transporte y alimentación de las calderas. Además, se realizaron ensayos químicos para determinar su potencial como combustibles sólidos: análisis elemental, análisis inmediato y ensayo de combustión. Por último, se caracterizaron las cenizas obtenidas tras la combustión de los diferentes pellets fabricados.

El CFP mostró una buena capacidad de peletización y durabilidad en el rango de 15-30% de contenido de agua. La densidad del pellet disminuyó al aumentar el contenido de agua.

Los ligantes aumentaron la longitud del pellet antes y después de la prueba de durabilidad y aumentaron la absorción de agua del pellet, lo que demuestra una posible disminución de la durabilidad frente a los factores ambientales.

Los ligantes también disminuyeron el valor calorífico inferior. El análisis elemental mostró un ligero aumento de nitrógeno en las combinaciones con ligantes que podría aumentar las emisiones contaminantes de NOx en la combustión. Todas las combinaciones mostraron unas características de combustión adecuadas, pero los ligantes aumentaron la producción de cenizas. Los ligantes disminuyeron el contenido de volátiles y aumentaron el carbono fijado, lo que podría facilitar una combustión más estable.

Las curvas DTA mostraron una disminución de la tasa de pérdida de masa en la fase volátil en el caso de las combinaciones con ligantes, lo que también podría considerarse como un indicador de una combustión más estable. Las composiciones químicas de las cenizas al ser analizadas por XPS mostraron contenidos de boro que oscilaban entre el 10,03% y el 16,42%, demostrando la posibilidad de recuperarlos de las cenizas de combustión.

## ABSTRACT

---

This thesis focuses on the valorization of two industrial wastes, which currently have no effective valorization ways, as solid biomass fuels for the generation of clean energy.

In order to valorize these wastes, a methodology structured in six phases has been developed to study the waste and its different valorization routes, as well as to detect the possible wastes generated after the valorization process.

Firstly, the spent coffee grounds (SCG) has been valorized by manufacturing briquettes under low-pressure and low-temperature conditions, formed with SCG and xanthan gum and guar gum as binders. The briquettes were manufactured at room temperature, at 10%, 15%, 20%, 25% and 30% humidity, with 8, 10 and 12 MPa of compaction pressure and with 5 and 10% doses of each binder.

Several tests were carried out to characterize the briquettes, firstly, to determine the capacity to manufacture functional briquettes, dry density, durability and water absorption tests were carried out. Finally, chemical tests were carried out to determine their potential as solid fuels: ultimate and proximate analysis and combustion test.

Combination of 10% of xanthan, 15% of moisture, at 12 MPa, reached the highest dry density, 0.819 g/cm<sup>3</sup>. The combination of 5% of xanthan, 30% of moisture, compacted at 12 MPa was the most durable with a loss of mass of 3.9%. No relationships were established among water absorption and binder type, binder dosage, manufacturing moisture or compaction pressure.

The lowest water absorption value, 0.25%, corresponded to the combination with 5% of xanthan, 30% of moisture, compacted at 10 MPa. The lowest heating value achieved by SCG was 25,399 J/g. Guar 5% and 10% combinations achieved 24,398 J/g and 24,321 J/g respectively. Xanthan gum 5% and 10% dosages attained 24,450 and 23,503 J/g. Binder decreased volatiles, increased fixed carbon content and decreased nitrogen content. Guar gum decreased SCG nitrogen content by 15.92% for the 5% and by 16.92% for the 10% dosage combinations, respectively. Xanthan nitrogen reduction attained 13.43% for the 5% and 14.43% for the 10% of dosage. The raw SCG ash production was 0.66%. This value increased to 0.81% and 0.97% with 5% and 10% of xanthan gum, meanwhile guar decreased it to 0.57% and 0.52%, at 5% and 10% of dosage.

The second waste studied is cellulose insulation powder (CFP). This waste lacks any method of valorization because of its boron salt content. In this case, it was recovered by manufacturing pellets with lignosulfonate and sugar production waste.

Several tests were carried out to characterize the pellets. Firstly, to determine the ability to manufacture functional pellets, dry density, durability and water absorption tests were carried out. In addition, chemical tests were carried out to determine their potential as solid fuels: proximate and ultimate analysis and combustion test. Finally, the ashes obtained after the combustion of the different pellets manufactured were characterized.

Raw CFP showed good ability in its pelletization and durability in the range of 15–30% of moisture content. The pellet's density decreased as water content increased. Binders increased the pellet's length before and after the durability test.

Binders also increased the CFP pellet's water absorption, demonstrating a potential decrease in durability against environmental factors. Binders also decreased the lower heating value. Ultimate analysis showed a slight Nitrogen increase in both binder combinations that could potentially raise the pollutant NO<sub>x</sub> combustion emissions.

All the combinations showed adequate combustion characteristics, but binders increased ash production. Additives decreased the CFP volatile matter content and increased the fixed carbon, which could facilitate a more stable combustion.

DTA curves showed a mass loss rate decrease in the volatile stage for the binder combinations, which also could be considered as an indicator of a more stable combustion. The ashes' chemical compositions when analyzed by XPS showed boron contents oscillating between 10.03% and 16.42%, demonstrating the possibility of recovering them from the combustion ashes.

## 1. ANTECEDENTES

---

En el presente capítulo se incluye una breve descripción del marco investigador en el que se ha desarrollado la presente tesis doctoral sobre la valorización de residuos industriales orgánicos como combustibles sólidos de biomasa.

El grupo de investigación “Proyectos, Ingeniería Rural y Energías Renovables” de la Universidad Pública de Navarra (UPNA) al que pertenezco desde que empecé a trabajar en la UPNA en marzo de 2017, está enfocado en la valorización de residuos y subproductos industriales inorgánicos, residuos de la agroindustria, residuos de construcción y demolición y residuos mineros.

Las principales líneas de investigación de este equipo investigador son las siguientes:

- Valorización de residuos inorgánicos y orgánicos como constituyentes de materiales de construcción sostenibles.
- Desarrollo de criterios de sostenibilidad en proyectos y generación de nuevas metodologías de gestión de proyectos para Pymes.
- Análisis y cálculos resistentes de nuevos productos,
- Determinación de propiedades físicas, químicas y durabilidad, análisis de la huella de carbono y análisis del ciclo de vida de productos.

Desde el inicio de la actividad de este equipo la principal línea de investigación ha sido la reutilización de residuos y subproductos industriales de naturaleza inerte, para su empleo en el sector de construcción, como componentes parciales o totales de diferentes materiales y en distintas aplicaciones tales como la estabilización de suelos, la fabricación de materiales de cerramiento de edificaciones, la producción de materiales de construcción prefabricados no estructurales o la fabricación de ligantes hidráulicos.

La cada vez mayor disponibilidad, interés y necesidad de valorización de materiales orgánicos llevó a la búsqueda de nuevas aplicaciones que posibilitaran la valorización de los mismos. Entre ellos destacan determinados residuos orgánicos con capacidades energéticas elevadas y materiales con baja conductividad térmica, cuya valorización como combustibles sólidos de biomasa o como materiales aislantes respectivamente, era potencialmente factible. El desarrollo de la presente tesis doctoral ha supuesto la apertura de una nueva línea de investigación para este equipo, centrada en la valorización de residuos orgánicos.

## 2. INTRODUCCIÓN

---

En el contexto actual de crisis ambiental, la protección del medio ambiente y de los recursos naturales ha tomado mucha importancia en nuestra sociedad, afectando a todos los sectores de la actividad económica.

Desde la revolución industrial, las emisiones globales de gases con efecto invernadero (GEI) derivados de actividades humanas como la producción de energía, la industria y el transporte han aumentado significativamente. El avance de las tecnologías de la información y de la comunicación ha planteado la oportunidad de desarrollarnos, acelera el proceso de convergencia de las diferentes economías y al mismo tiempo, incrementa la externalización y deslocalización de los procesos productivos. Todo esto representa el avance de nuestra civilización, pero también tiene como consecuencia el incremento de la demanda de todo tipo de recursos, productos y servicios en general, y de la demanda energética, en particular (Vezzoli et al., 2018; Y. S. Wang & Gu, 2021).

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), en su último informe sobre cambio climático (IPCC, 2021) advierte de que las emisiones de GEI de las actividades humanas son responsables del aumento de aproximadamente 1,1°C de temperatura entre 1850 y 1900, y que se espera que, durante los próximos 20 años, la temperatura global aumente un mínimo de 1,5°C. Este informe asegura que los cambios climáticos se darán en todas las regiones, con 1,5°C de calentamiento global, habrá más olas de calor, estaciones cálidas más largas y estaciones frías más cortas. Si se alcanzan los 2 °C de calentamiento global, los extremos de calor alcanzarían con mayor frecuencia umbrales de tolerancia críticos para la agricultura y la salud.

En este escenario de crisis climática, la conciencia sobre la problemática de las emisiones de GEI, la necesidad de conservar los recursos naturales y de disminuir los consumos de energía, está en continuo crecimiento en toda la sociedad. Este interés se plasma en el aumento de las inversiones realizadas para frenar el cambio climático, el incremento en su investigación y la cada vez más extensa y restrictiva legislación al respecto.

Un indicador de la importancia creciente de la sostenibilidad y el cambio climático es el aumento de publicaciones científicas realizadas en estos ámbitos en los últimos años. Santos y Bakhshoodeh (2021) realizaron un análisis bibliométrico del empleo de las palabras clave “clima” y “cambio climático/calentamiento global/emergencia climática” en publicaciones científicas de todo el mundo entre 1910 y 2020. Su objetivo fue visualizar como el empleo de estas palabras clave ha evolucionado con el tiempo, utilizando las tasas de publicación como indicador. Estos autores concluyeron que la producción de investigación relacionada con el cambio climático superó a las

investigaciones generales sobre clima en 2010 y que, este ratio, ha continuado creciendo en la última década. Las publicaciones relacionadas con el cambio climático, el calentamiento global y la emergencia climática han mostrado el aumento masivo en estas últimas décadas, pasando de menos de 100 artículos por año en la primera mitad del siglo, a más de 10.000 artículos por año en los últimos años, dejando claro que cuanto más evidentes son los efectos del cambio climático, más investigaciones se llevan a cabo para tratar de pronosticar los futuros impactos del mismo.

La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) en su informe anual contra el cambio climático (OECD, 2021b), informa que la cantidad de patentes, marcas comerciales y nuevas empresas relacionadas con el cambio climático ha aumentado del 4% a principios de la década de 1990 a más del 9% en los últimos años. Por otro lado, la cantidad de marcas registradas para servicios relacionados con el cambio climático se ha cuadruplicado en Europa. El informe alerta que, a pesar de que la inversión global de capital de riesgo en empresas relacionadas con el cambio climático ha aumentado de 5 mil millones de dólares en 2010, a 30 mil millones en 2020, es insuficiente para frenar la crisis climática.

La financiación internacional frente al cambio climático por parte de los países desarrollados, se ha incrementado en los últimos años hasta alcanzar los 79.6 mil millones de dólares en 2019, último año con datos disponibles. Esto supone un 2% de incremento frente a la inversión de 2018, pero sin embargo, se debe aumentar en más de 20 mil millones el presupuesto para cumplir la meta de movilizar 100 mil millones anuales a partir de 2020 que se propuso en la COP15 de Copenhague, en 2009 y que fue reiterada y extendida hasta 2025 en la COP21 de París (OECD, 2021a).

La conciencia sobre la importancia de la calidad ambiental se inició durante la década de 1960 entre los responsables políticos, economistas y activistas medioambientales de diferentes economías a nivel mundial, y como consecuencia, en la década de 1980, el concepto de cambio climático global atrajo cada vez más la atención de la sociedad en todo el mundo (Heimann & Reichstein, 2008; Hoffmann & Sgró, 2011; Y. S. Wang & Gu, 2021). La Comisión Mundial del Medio Ambiente de la ONU definió por primera vez en 1987 el desarrollo sostenible como “un desarrollo que satisface las necesidades del presente sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras para atender sus propias necesidades”.

El desarrollo sostenible es uno de los principales retos globales, supone continuar desarrollándose sin agotar los recursos naturales. El modelo de economía lineal está basado en el proceso de: extraer materias primas – producir – consumir – desechar, lo que genera un elevado consumo de recursos naturales y una gran generación de

residuos. Este modelo de consumo, ha demostrado ser insostenible en el tiempo (Sariatli, 2017).

La necesidad de transicionar hacia un modelo de desarrollo más sostenible, ha desembocado en el modelo de economía circular. Este modelo de desarrollo económico busca producir de un modo más sostenible limitando el consumo, evitando la extracción innecesaria de recursos naturales y disminuyendo la generación de residuos. Los residuos se transforman en recursos y se reintroducen en la cadena de producción, evitando a su vez la necesidad de extraer nuevos recursos naturales como materia prima. La figura 1 muestra esquemáticamente los modelos de economía lineal y economía circular.



Figura 1. Modelo de economía circular. Fuente: (Benavides Vindas et al., 2021).

La economía circular podría ser la clave para romper el nexo entre crecimiento económico y consumo de recursos naturales (Abad-Segura et al., 2020; Geisendorf & Pietrulla, 2018). Este reto de transición de una economía lineal a un modelo de economía circular no es solo de concepto, sino que requiere el desarrollo de nuevas tecnologías y conocimientos, además de un esfuerzo económico.

En los últimos años, el concepto de desarrollo sostenible se ha vinculado también, al acceso a energía sostenible ya que la energía es un recurso esencial no solo para todos los bienes y servicios de la economía actual, sino también para el desarrollo de las sociedades y su calidad de vida (Vezzoli et al., 2018). En la actualidad, la generación de energía está muy basada en el consumo de recursos naturales no renovables como los combustibles fósiles, lo que requiere tecnología e inversión económica que no se encuentran al alcance de un elevado porcentaje de la población terrestre. La biomasa supone entre el 20 y el 33% del consumo total de energía en los países en vías de desarrollo (Lubwama & Yiga, 2017) y es especialmente importante en las zonas rurales, donde es la fuente de energía más barata y accesible (Vargas-Moreno et al., 2012).

La Unión Europea se enfrenta en el ámbito de la energía a grandes retos, como la creciente demanda mundial de energía, los precios volátiles y elevados de la misma, los riesgos de seguridad que afectan a los países productores y de tránsito y la dependencia cada vez mayor de las importaciones energéticas, especialmente de gas natural y petróleo. En 2018 la energía bruta disponible en la UE proveniente de energías importadas supuso el 58,2% del total (European Commission, 2022). A estos grandes retos, se une el desafío de aumentar la cuota de las energías renovables hasta el 40% para el año 2030, ratificado el 14 de julio de 2021 por parte de la Unión Europea como parte del Pacto Verde Europeo.

La producción de energía es el factor que más contribuye al cambio climático, representando alrededor del 60% de las emisiones de GEI mundiales (Gobierno de España, 2020). Por ello, el desarrollo de las fuentes de energía verdes tiene un gran potencial en el desarrollo de la Humanidad, tanto en cuanto a su contribución al bienestar de las personas, como por su capacidad de reducir las emisiones de GEI.

Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) supusieron el 71,5% de la energía bruta disponible de la Unión Europea en 2019. En el caso de España, también en 2019, el 74,1% de la energía bruta disponible procedió de combustibles fósiles y solo el 18,4% de energías renovables (Instituto Nacional de Estadística, 2021).

Este potencial de las energías limpias no ha pasado desapercibido para los organismos internacionales. Así en septiembre de 2015, la Asamblea General de la ONU adoptó la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible, que se define como un plan de acción a favor de las personas, el planeta y la prosperidad.



Figura 2. Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030. Fuente: (Gobierno de España, 2020).



La Agenda 2030 plantea 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) con 169 metas de carácter integrado e indivisible que abarcan los ámbitos económico, social y ambiental. Las metas se dividen en dos tipos: las que marcan un hito a alcanzar, que se enuncian con números, y las enumeradas con letras, que son relativas a los medios de implementación. Los Estados miembros se comprometieron a movilizar los medios necesarios para su implementación mediante alianzas centradas fundamentalmente en la erradicación de la pobreza (Moran, 2020).

De entre los ODS, esta tesis está especialmente alineada con el:

### **OBJETIVO 12, “PRODUCCIÓN Y CONSUMO RESPONSABLES”**

Este ODS busca promover la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales, reducir la generación de residuos y estimular la implementación de prácticas sostenibles en las empresas. Es uno de los ODS más transversales de la Agenda 2030, y trata de fomentar la transición de los modelos económicos, productivos y de consumo de los países más desarrollados hacia la sostenibilidad. Este ODS tiene varias metas, entre las que se encuentran las siguientes:

- Meta 12.5. Prevención, reducción, reciclado y reutilización de desechos: De aquí a 2030, reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización.
- Meta 12.C. Regulación de subsidios a combustibles fósiles: Racionalizar los subsidios ineficientes a los combustibles fósiles que fomentan el consumo antieconómico eliminando las distorsiones del mercado, de acuerdo con las circunstancias nacionales.

Esta tesis, además, se alinea con el:

### **OBJETIVO 7: “ENERGÍA ASEQUIBLE Y NO CONTAMINANTE”**

Para lograr la implementación de la sostenibilidad en las sociedades, además de gestionar los residuos y los recursos naturales de una forma eficiente, es necesario garantizar el acceso a una energía asequible, renovable y no contaminante. El ODS 7 “energía asequible y no contaminante”, se centra en garantizar el acceso a electricidad y combustibles limpios, así como aumentar el uso de las energías renovables a través de la cooperación internacional y del empleo de una amplia red de infraestructura y tecnología para la energía limpia. Este ODS tiene varias metas, entre las que se encuentran las siguientes:

- Meta 7.1. Acceso universal a la energía: Garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos.
- Meta 7.2. Energías renovables: Aumentar considerablemente la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas.
- Meta 7.A. Investigación e inversión en energías limpias: Aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativas a la energía limpia, y promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias.
- Meta 7.B. Infraestructura y tecnología en países en desarrollo: Ampliar la infraestructura y mejorar la tecnología para prestar servicios energéticos modernos y sostenibles para todas las personas en los países en desarrollo.

La presente tesis doctoral se enmarca en el ámbito de ambos ODS debido a que plantea la reutilización de dos residuos industriales, valorizándolos como combustibles sólidos, para la generación de energía limpia, con una visión de economía circular.

## 2.1 BIOMASA Y COMBUSTIBLES SÓLIDOS

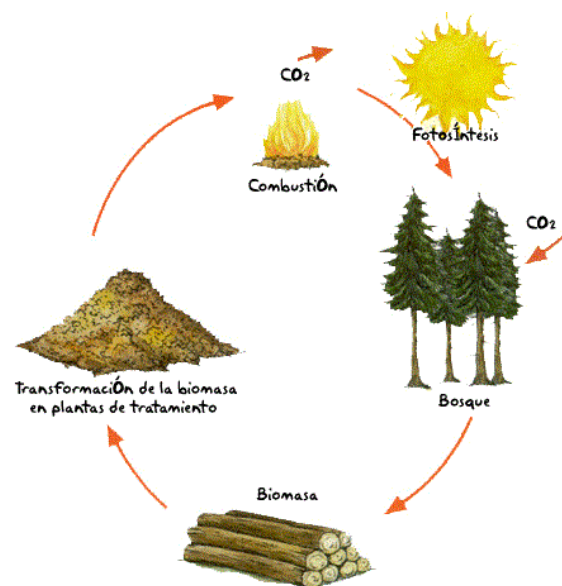
La biomasa es toda materia orgánica derivada de organismos vivos, tanto vegetales como animales. La Directiva (UE) 2018/2001 del Parlamento Europeo y del Consejo de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables define biomasa como: “la fracción biodegradable de los productos, residuos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, incluidas las sustancias de origen vegetal y de origen animal, de la silvicultura y de las industrias conexas, incluidas la pesca y la acuicultura, así como la fracción biodegradable de los residuos, incluidos los residuos industriales y municipales de origen biológico”.

En términos energéticos, se considera biomasa todo material orgánico susceptible de ser utilizado como fuente de energía. Los combustibles sólidos, englobados en el concepto de biomasa, son aquellos combustibles generados a partir de restos vegetales o animales que, mediante su combustión directa, gasificación o pirólisis, generan calor y permiten generar electricidad y alimentar procesos industriales. Es más común la aplicación de estos materiales para generar calor que su aplicación eléctrica, pero esta aplicación contribuye a la estabilidad de la red de distribución, ya que favorece la garantía de suministro independientemente de las condiciones meteorológicas, ya que es una energía renovable con carácter gestionable.

El uso de biomasa sin procesar tiene una serie de inconvenientes durante su almacenamiento, transporte, venta y utilización, como la complejidad de su manejo o la producción elevada de finos. Esto es debido, principalmente, a su elevado contenido en

humedad, las diferentes granulometrías del material y su baja densidad aparente. Para solucionar estos inconvenientes se han desarrollado diferentes mecanismos de compactación como el empacado, la peletización y el briquetizado (Karunanithy et al., 2012).

Los principales combustibles sólidos son leñas, astillas, pellets, briquetas y cáscaras de frutos. Actualmente, la tendencia del mercado va hacia un aumento del consumo de combustibles sólidos de biomasa, especialmente aquellos conformados de manera que se facilite su manejo, transporte, alimentación y combustión. Los combustibles sólidos generados a partir de residuos vegetales, se consideran energía limpia debido a que se asume su neutralidad de emisiones de carbono al evaluar su impacto ambiental (FAO, 2008). Esto es debido a dos motivos: (i) Las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de la combustión de estos combustibles sólidos se compensan con el CO<sub>2</sub> captado por la planta durante su crecimiento (Liu et al., 2020; Ragauskas et al., 2006) y (ii) se considera que la emisión de GEI durante la combustión no es mayor a la que se generaría durante el proceso natural de descomposición del residuo en el medio (Liu et al., 2020; Pingoud et al., 2012).



**Figura 3. Ciclo de neutralidad de emisiones de carbono de los combustibles sólidos de biomasa.**  
Fuente: (IMARTEC - Servicios Energéticos, s. f.).

En el contexto actual de grandes retos para la política energética europea, los combustibles sólidos de biomasa se presentan como una oportunidad de generación de energía limpia, renovable y de proximidad facilitada por la amplia distribución geográfica de las materias primas de estos combustibles a nivel mundial.

Además de por su interés social ya explicado anteriormente, la biomasa está recibiendo un creciente interés como fuente de energía renovable y limpia y como potencial alternativa a los combustibles fósiles a nivel de investigación. Así en los últimos años ha habido un gran incremento de publicaciones científicas al respecto, en la figura 4 se muestran las publicaciones con la palabra clave “*biomass*” en la plataforma científica Scopus, desde el año 2000 hasta la actualidad, en períodos de 5 años.

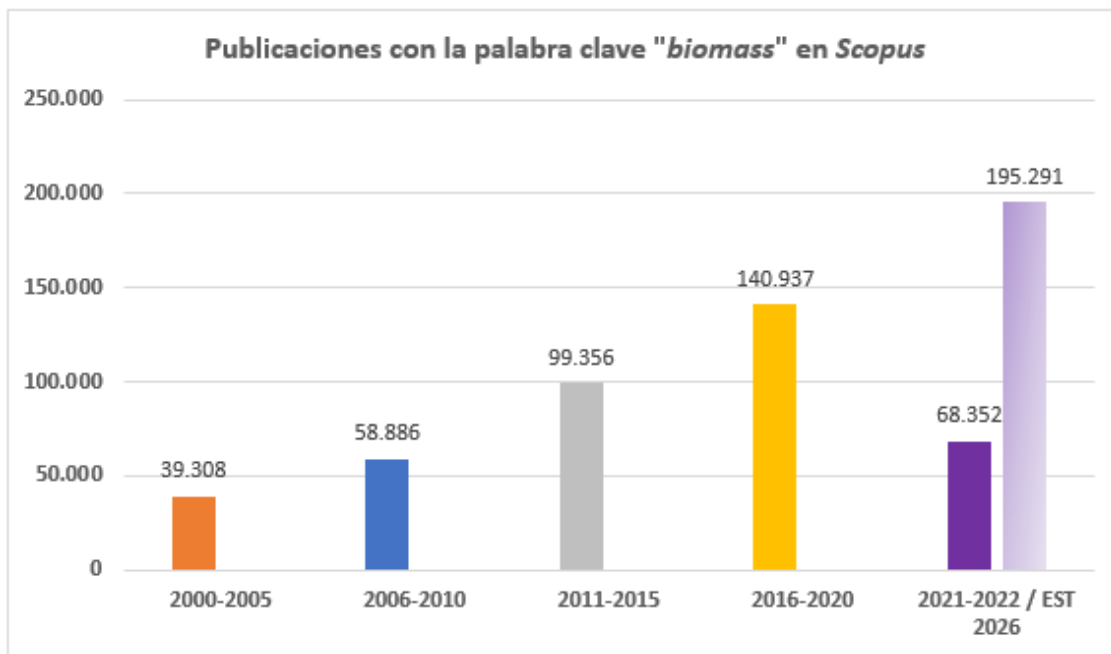
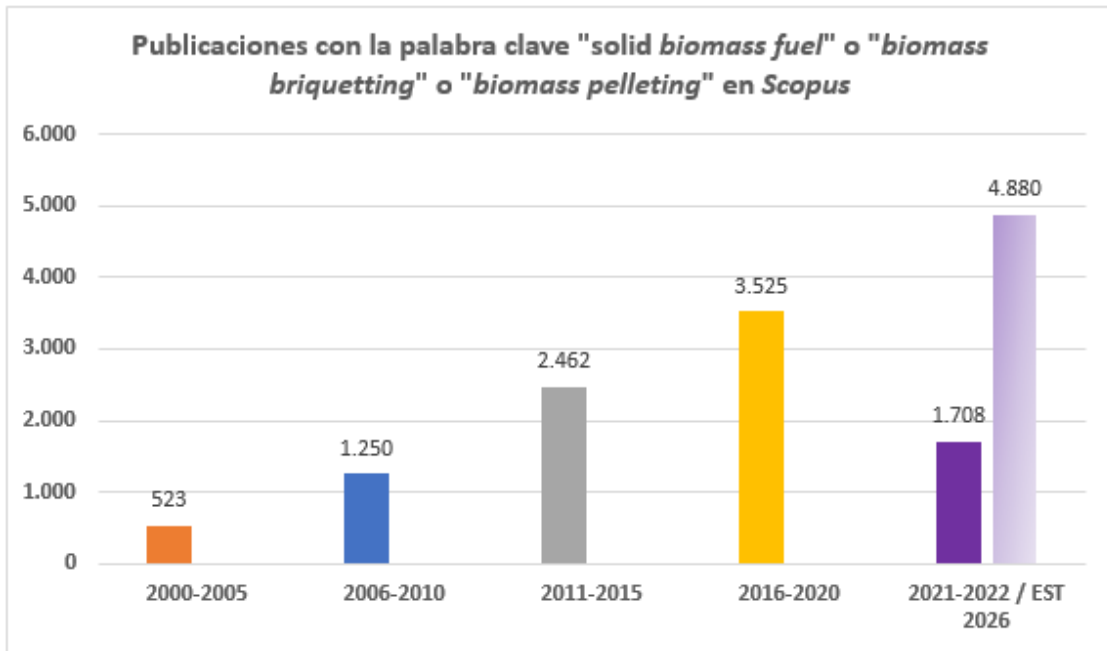


Figura 4. Resultados numéricos de la búsqueda de artículos científicos en *Scopus*. Fuente: *Scopus*, elaboración propia.

La tendencia que muestra la gráfica es clara, el número de publicaciones al respecto aumenta considerablemente en cada período de 5 años. Es importante resaltar que el último período, que corresponde únicamente a un año y ocho meses, alcanza casi la mitad del período anterior, lo cual hace ver que la tendencia en el aumento de publicaciones científicas sobre biomasa continúa en la actualidad. En el caso de este último período, se presenta a la izquierda los datos reales de 2021 hasta septiembre de 2022 y en la parte derecha y en color más claro, la estimación de artículos científicos sobre biomasa hasta 2026 si la tendencia sigue como hasta ahora.

En la figura 5 se muestran los resultados de la misma búsqueda para las palabras clave: “solid biomass fuel” o “biomass briquetting” o “biomass pelleting”.



**Figura 5. Resultados numéricos de la búsqueda de artículos científicos en Scopus. Fuente: Scopus, elaboración propia.**

En este caso la tendencia es similar a la anterior búsqueda, el número de publicaciones al respecto aumenta considerablemente en cada período de 5 años. Al igual que en la figura 4, en el último período se presenta a la izquierda los datos reales de 2021 hasta septiembre de 2022 y en la parte derecha y en color más claro, la estimación de artículos científicos sobre biomasa hasta 2026 si la tendencia sigue como hasta ahora.

Esta misma tendencia se puede observar si analizamos la financiación europea a proyectos de investigación relacionados con el ámbito de la producción de biomasa.

En los últimos años (desde 2016), la financiación europea a proyectos relacionados con la producción de biomasa supera los 86 millones de euros, fundamentalmente a través de sus programas H2020, LIFE y ERASMUS+ y referentes a los pilares Societal challenges, Climate Action, Erasmus Mundus Joint Masters, Innovative Europe y Excellent Science.

Se puede ver la distribución de fondos según programas, países en la figura 6.

## VALORIZACIÓN DE RESIDUOS ORGÁNICOS COMO NUEVOS COMBUSTIBLES DE BIOMASA

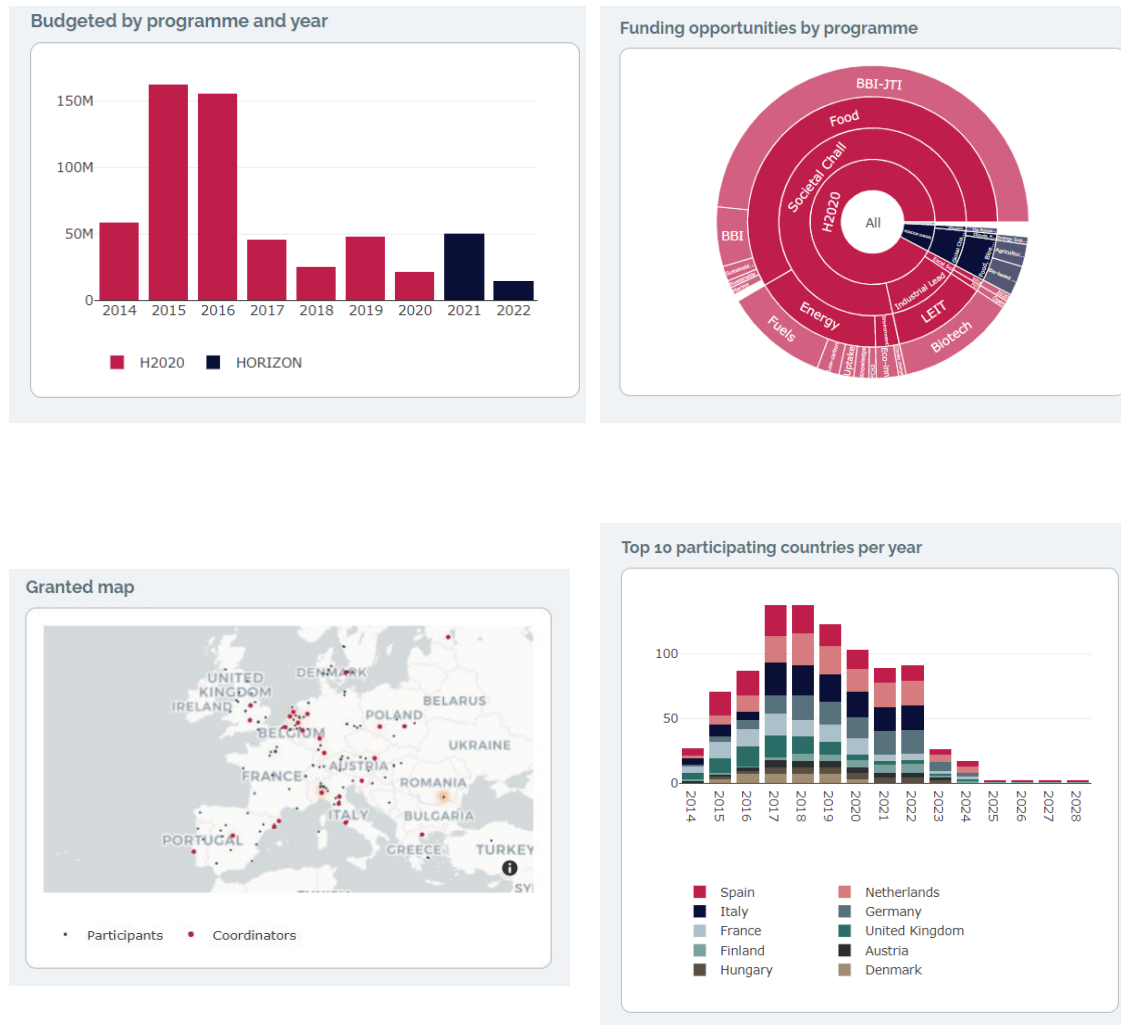


Figura 6. Análisis de la financiación europea sobre producción de biomasa. Fuente: <https://kaila.eu>

El uso de la biomasa para generar energía ha demostrado la capacidad de disminuir emisiones de GEI, la reducción de costes de producción de energía y el ahorro de recursos no renovables como son el petróleo o el carbón (Chou et al., 2009; Kaliyan & Vance Morey, 2009; Rajaseenivasan et al., 2016; Soleimani et al., 2017). Pero la biomasa tiene dos grandes desventajas como fuente de energía: (i) Hoy en día la mayor parte de los combustibles sólidos de biomasa se producen principalmente a partir de residuos forestales de madera cuya disponibilidad no es ilimitada y (ii) para satisfacer la creciente demanda de energía con esta energía limpia es necesario producir más cultivos energéticos que podrían competir por las tierras cultivables con los cultivos alimentarios.

La fabricación de combustibles sólidos además de contribuir al ODS-7 de energía sostenible y asequible, puede también favorecer el ODS-12 de producción y consumo responsables, mediante el empleo de residuos en su fabricación. Varios autores han demostrado la capacidad de obtener combustibles sólidos de residuos de cultivos

agrícolas (García-Maraver et al., 2015; Haile, 2014; Niedziółka et al., 2015; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011), residuos agroindustriales (Emadi et al., 2017; Jang et al., 2015; Kang et al., 2017; Lubwama & Yiga, 2017; Muazu & Stegemann, 2015; Y. Wang et al., 2018) residuos de biomasa forestal (Lerma-Arce et al., 2017), residuos de la industria de procesamiento de la madera (Rajaseenivasan et al., 2016) y otros residuos como los lodos de aguas residuales (Jiang et al., 2016; Nosek et al., 2021; Zaharioiu et al., 2020) o residuos del papel (Kong et al., 2012, 2016).

Muchos de estos tipos de residuos han demostrado su capacidad para la producción de combustibles de biomasa, pero no todos tienen la capacidad de convertirse en combustibles sólidos adecuados para su comercialización y uso industrial. Esto es debido a que la densidad aparente normalmente baja, y el tamaño de las partículas generalmente pequeñas y/o irregulares presentan dificultad en su almacenamiento, transporte, manejo y alimentación de los sistemas de combustión tanto a escala doméstica como industrial.

Para solucionar estos inconvenientes y generar un producto adecuado en tamaño, densidad y homogeneidad, es necesario densificar la biomasa mediante procesos de compactación, habitualmente realizados con métodos a alta presión y alta temperatura. Los principales beneficios de la densificación de biomasa son la disminución de los costes de transporte y la estandarización de los tamaños y composición del material que permiten la alimentación automática de hornos domésticos o industriales (Muazu & Stegemann, 2017; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011). El proceso de densificación afecta además a su poder calorífico y a la generación de menores emisiones de partículas y gases (Kaliyan & Vance Morey, 2009; Muazu & Stegemann, 2015; Okot et al., 2018; Soleimani et al., 2017; Sova et al., 2018). Una propiedad fundamental de cualquier combustible es su poder calorífico, entendiendo como tal la cantidad de energía desprendida por unidad de masa o volumen en la reacción de combustión. El poder calorífico se puede expresar como:

- Poder calorífico superior (HHV): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de masa o volumen de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza el calor desprendido en este cambio de fase de vapor de agua a agua líquida.
- Poder calorífico inferior (LHV): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de masa o volumen de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua de la combustión, ya que no se produce cambio de fase, sino que se expulsa como vapor.

En la tabla 1 se muestra el poder calorífico inferior de los principales combustibles tradicionales.

Tabla 1. Poder calorífico inferior de diferentes combustibles. Fuente: (IDAE, 2020).

Tipo de combustible	Poder calorífico inferior (MJ/kg)
Petróleo bruto	42,30
Gasolina	44,30
Diesel	43,00
Gas natural	48,00
Carbón (Hulla industrial)	23,96
Carbón (Antracita industrial)	24,74
Carbón vegetal	32,06
Biodiesel	38,03

En la tabla 2 se muestran valores de poder calorífico de diferentes combustibles sólidos tradicionales y basados en residuos, así como los valores de referencia de la normativa europea de pellets de madera y pellets de origen no leñoso.

Tabla 2. Poder calorífico superior e inferior de diferentes combustibles sólidos y valor de referencia de las normas EN 14961-2 y EN ISO 17225-6.

	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Fuente	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Fuente
Serrines y virutas	15,86	(Kong et al., 2016)	15,82	(IDAE, 2020)
Astilla de pino			15,11	(IDAE, 2020)
Pellets de madera			18,08	(IDAE, 2020)
Residuos de cultivos agrícolas	14,64-18,38	(Jiang et al., 2016)	12,56-13,86	(IDAE, 2020)
Biomasa forestal	13,06-20,82	(Poddar et al., 2014; Zeng et al., 2016)	16,06-18,01	(García-Maraver et al., 2015; IDAE, 2020; Lerma-Arce et al., 2017)
Otros residuos	15,59-19,67	(Jiang et al., 2014; Kong et al., 2016)		
<b>EN 14961-2 (Pellets de madera)</b>			16,50-19,00	
<b>EN ISO 17225-6 (Pellets de origen no leñoso)</b>			>14,50	



La aparente contradicción entre los rangos de poder calorífico superior e inferior en la biomasa forestal, es debida a la distinta naturaleza de las biomásas analizadas en las distintas investigaciones que se muestran en la tabla.

Los procesos de densificación de restos de biomasa, aumentan la densidad energética del combustible, además de que favorecen los procesos de combustión.

Sin embargo, no todos los residuos agroindustriales tienen la capacidad de convertirse en combustible sólido adecuado mediante la densificación, ya que muchos no tienen los aglutinantes necesarios para su conformación y obtener la suficiente resistencia mecánica. La materia orgánica que se utiliza habitualmente para este fin tiene unas características físico-químicas que hacen que al ser tratado con temperatura y presión se compacten. Algunos de los compuestos químicos presentes naturalmente que actúan como ligantes son sustancias macromoleculares como la celulosa, la hemi-celulosa y la lignina además de el almidón, las proteínas, polisacáridos que no son almidones, azúcar, grasas, compuestos fibrosos, materia inorgánica y agua (Ciolkosz et al., 2017).

Para densificar residuos que no tienen las características físico-químicas adecuadas, se requiere el uso de ligantes para mejorar la calidad del producto final (Emadi et al., 2017; Jamradloedluk & Lertsatitthanakorn, 2017).

Tal y como se citó en la introducción, en esta tesis se ha investigado el potencial para la fabricación de combustibles sólidos de biomasa de dos residuos industriales, el marro de café y el residuo de fibra de papel. Se trata de dos residuos cotidianos, que se producen en grandes cantidades y que, por sus características, no tienen la capacidad de convertirse en combustibles sólidos aptos para su comercialización mediante las técnicas habituales de densificación. Sus características se detallan a continuación:

### **2.1.1 RESIDUO DE MARRO DE CAFÉ**

El primer residuo estudiado en la presente tesis doctoral es el marro de café. Este residuo se genera desde el ámbito doméstico, pasando por la hostelería hasta el industrial, siendo el principal residuo y produciéndose en grandes volúmenes y de manera muy localizada, en empresas tostadoras que fabrican café soluble.

El café es la bebida más consumida en el mundo y el segundo producto más comercializado, después del petróleo (Peshev et al., 2018). La Organización Internacional del Café estimó que la producción mundial de café entre octubre de 2020 y septiembre de 2021 fue de 10,52 millones de toneladas, un 1% más que en el mismo período entre 2017 y 2018 (ICO, 2021). Se prevé que la producción y consumo de café

va a seguir en aumento, por lo que es necesario buscar estrategias para valorizar los residuos y subproductos propios de esta industria de un modo rentable y sostenible.

Para la preparación de esta bebida, los granos de café tostados y molidos se ponen en contacto con agua caliente o vapor de agua, para extraer los compuestos solubles y aromas. Después de la extracción, el marro de café (SCG, por sus siglas en inglés) permanece como desecho sólido de aspecto pulverulento. Por cada tonelada de granos de café, se producen alrededor de 550 a 650 kg de marro de café, con un contenido de humedad entre 55 y 88%, dependiendo del proceso de extracción utilizado (Gómez-De La Cruz et al., 2015; C. Santos et al., 2017).

El marro de café tiene un alto potencial contaminante debido a la naturaleza tóxica de las sustancias que contiene, como la cafeína, los taninos o los polifenoles, y requiere altas cantidades de oxígeno para degradarlo (Limousy et al., 2013; Mata et al., 2018). Las grandes cantidades de SCG generadas a diario en todo el mundo, su bajo valor de mercado y la falta de soluciones de valorización eficaces a gran escala, convierten a este residuo en un problema medioambiental a escala mundial (J. Chen et al., 2017; Kourmentza et al., 2018).

Su gestión debe resolverse con un pensamiento de economía circular, considerando el SCG no como un desecho, sino como un recurso valioso. Por tanto se requieren nuevas formas de valorización para aprovechar este recurso, evitando su eliminación en vertederos, que es su principal vía de gestión hoy en día (Allesina et al., 2017; Goglio et al., 2017; Karmee, 2017; Zuorro & Lavecchia, 2012).

Más de la mitad del SCG se genera en industria o cafeterías, lo que puede favorecer la implementación de soluciones de valorización a gran escala, ya que permite soluciones logísticas sencillas (Mata et al., 2018).

El café tiene un poder calorífico inferior de entre 18,8 y 26,9 MJ/kg, que es comparable con otras biomásas como el serrín de madera o la paja de trigo (Kang et al., 2017; Karmee, 2017; Limousy et al., 2013; Mata et al., 2018; Mussatto et al., 2011), por tanto, la producción de combustible sólido basado en este residuo podría convertirse en un recurso de energía limpia a gran escala, de bajo coste y bajo impacto ambiental (Chou et al., 2009; Rajaseenivasan et al., 2016).

El marro de café es un material complejo, compuesto por una gran cantidad de compuestos orgánicos como polisacáridos, oligosacáridos, lípidos, aminoácidos, celulosa, proteínas, alcaloides, compuestos volátiles etc. (Campos-Vega et al., 2015). Sus características físico-químicas no permiten su empleo en bruto, por lo que es necesario

densificarlo, para producir un combustible de biomasa de mayor poder calorífico y que cumpla los requisitos de transporte, manipulación, y de alimentación de equipos de combustión (Kaliyan & Vance Morey, 2009; Muazu & Stegemann, 2017; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011). El marro de café no se puede densificar con los procedimientos habituales para cumplir con los parámetros necesarios como combustible sólido, por lo que, en la presente tesis doctoral, se ha desarrollado un método de densificación del mismo.

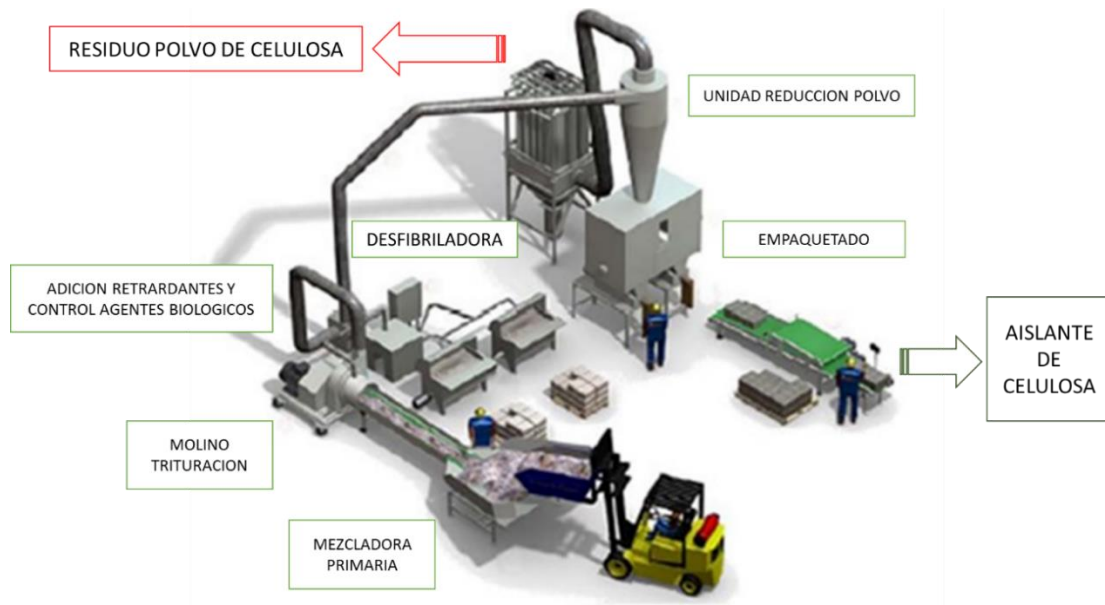
### 2.1.2 RESIDUO DE FIBRA DE PAPEL

La fibra de celulosa (CF, de sus siglas en inglés) es un material empleado para el aislamiento de la envolvente exterior de los edificios. Es un material con propiedades térmicas y acústicas, bajo coste de fabricación y fácil instalación al insuflarlo o proyectarlo en cavidades de paredes cerradas o áticos. Sus métodos de aplicación facilitan que se emplee en rehabilitación de edificios, un sector en auge debido a la importancia de ahorrar energía en la refrigeración y calefacción de los edificios.

La celulosa es un material natural, renovable y reciclable con baja energía embebida y baja huella de dióxido de carbono, además, es un recurso no tóxico y, gracias a su alta capacidad de intercambio de vapor de agua con el ambiente, puede ayudar a controlar la humedad del aire interior del edificio (Adamczyk & Dylewski, 2017; Aditya et al., 2017; Cetiner & Shea, 2018; Dylewski & Adamczyk, 2016; Lopez Hurtado et al., 2016; Nguyen et al., 2018).

La CF generalmente se fabrica a partir de periódicos reciclados que se desgarran en una máquina desfibriladora para separar las fibras de celulosa. Debido a la naturaleza combustible y orgánica de este material, para su aplicación como aislante, se requiere la adición de sustancias, generalmente sales de boro conocidas como bórax, para aumentar su resistencia al fuego, evitar la proliferación de insectos, bacterias y otros microorganismos y su podredumbre.

En la figura 7 se muestra el proceso de fabricación de fibra de celulosa a partir de periódicos reciclados.



**Figura 7. Proceso de producción de aislante de celulosa de papel. Fuente: Elaboración propia.**

En primer lugar, se dosifican las sales bóricas, a continuación, se produce la desfibrilación, que se da en dos fases y permite que las sales bóricas adicionadas se impregnen en todo el producto. De esta máquina se extraen mediante un separador, las fibras más cortas que no son adecuadas para su uso como aislantes y, por último, mediante las tuberías de desplazamiento del material se accede a la unidad de preparación y embalaje del producto final.

El residuo que se genera durante el proceso, son las fibras más cortas que no son adecuadas para aplicar como aislante, se trata de un fino polvo de fibra de celulosa (CFP, de sus siglas en inglés), que queda como un desecho actualmente sin posibilidad de valorización efectiva, por su contenido en sales de boro. Según el pensamiento actual de la economía circular, el CFP no se debería considerar un desecho sino un recurso valioso para aprovechar, ahorrar recursos y evitar su eliminación en vertederos.

El CFP podría convertirse en una fuente de energía verde basada en su composición mayoritaria de celulosa de papel. Esta, tiene un poder calorífico inferior (LHV) de 14,570 MJ/kg, lo que sugiere el potencial de valorización de este residuo como combustible sólido de biomasa para la producción de energía verde (W. Chen et al., 2017). Antes de su uso, el CFP requiere un procesado, debido a su baja densidad y naturaleza pulverulenta. Una vez procesado, el CFP podría convertirse en un producto capaz de ser gestionado por los sistemas comunes de manipulación, transporte, almacenamiento, alimentación y combustión de combustible sólido de biomasa de hoy en día.

La presente tesis doctoral estudia la valorización de dos residuos industriales mediante la fabricación de combustibles sólidos de biomasa. El enfoque principal es promover el uso eficiente de recursos mediante la reutilización de dos residuos que, por su naturaleza, no tienen una vía de valorización eficiente. La reutilización de estos residuos tiene un triple beneficio ambiental, ya que supone la eliminación de residuos que se generan en grandes cantidades, la generación de energía limpia y, además, evita el eventual empleo de recursos forestales naturales para la generación de combustibles sólidos.

### 3. OBJETIVOS

---

El objetivo general de esta tesis doctoral es:

*desarrollar **sistemas de valorización efectivos** de los residuos orgánicos marro de café y de polvo de aislante de celulosa como combustibles sólidos de biomasa.*

Ambos residuos carecen en la actualidad de formas de valorización eficientes, lo que supone una ineficiencia económica y ambiental que debe ser eliminada, siguiendo los principios de la economía circular.

Para alcanzar el objetivo general de esta tesis se ha desarrollado los siguientes objetivos específicos:

- Caracterizar mediante ensayos químicos y físicos los residuos o subproductos a utilizar.
- Analizar la influencia de las características de los materiales de partida y de los parámetros de los procesos de conformación de los combustibles sólidos de biomasa para la optimización de los procesos productivos.
- Realizar una búsqueda, caracterización y selección de materiales que puedan servir como ligantes o aglutinantes para densificar los materiales objeto de estudio.
- Caracterizar los combustibles sólidos de biomasa desarrollados y su adecuación a la normativa actual desde el punto de vista de su capacidad energética, características físicas, durabilidad y cenizas.
- Analizar el proceso de combustión de los combustibles desarrollados en términos de estabilidad de la combustión y temperaturas de la misma.
- Determinar y caracterizar los residuos generados en el nuevo sistema de valorización desarrollado.

## 4. PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

---

### 4.1 PUBLICACIONES DE LA TESIS DOCTORAL

La presente memoria de tesis doctoral se realiza de acuerdo con la normativa de doctorado de la Universidad Pública de Navarra que permite la presentación de la tesis doctoral como compendio de publicaciones (Acuerdo A3/2015 del Comité de Dirección de la Escuela de Doctorado de Navarra adoptado en sesión celebrada el 11 de febrero de 2015 por el que se modifica la normativa para la elaboración de tesis como compendio de publicaciones).

Parte de la investigación realizada ha sido publicada en tres artículos científicos, hasta el momento, en las siguientes revistas internacionales:

- *BioEnergy Research*.
- *Fuel*.
- *Applied Science*.

El primer artículo, publicado en la revista *BioEnergy Research* y cuyos autores son Andrés Seco Seco, **Sandra Espuelas**, Sara Marcelino, Ángel María Echeverría y Eduardo Prieto, tiene por título:

*“Characterization of biomass briquettes from spent coffee grounds and xanthan gum using low pressure and temperature”.*

Mi contribución personal tanto en la investigación como en la elaboración de la publicación científica fue la siguiente:

- Revisión bibliográfica.
- Desarrollo de la metodología a emplear durante la fase experimental.
  - Fabricación de briquetas con los parámetros seleccionados.
  - Realización de ensayos.
- Análisis formal:
  - Análisis e interpretación de resultados obtenidos.
  - Elaboración de conclusiones.
- Redacción del artículo y elaboración de figuras, tablas y gráficos.
- Revisión y edición final del artículo.

El segundo, fue publicado en la revista *Fuel* por los autores **Sandra Espuelas**, Sara Marcelino, Ángel María Echeverría, Jesús María del Castillo y Andrés Seco. y su título es:

*“Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing”.*

Mi contribución personal tanto en la investigación como en la elaboración de la publicación científica fue la siguiente:

- Revisión bibliográfica.
- Desarrollo de la metodología a emplear durante la fase experimental.
  - Fabricación de briquetas con los parámetros seleccionados.
  - Realización de ensayos.
- Análisis formal:
  - Análisis e interpretación de resultados obtenidos.
  - Elaboración de conclusiones.
- Redacción del artículo y elaboración de figuras, tablas y gráficos.
- Revisión y edición final del artículo.

El tercer artículo que forma parte de mi tesis doctoral, fue publicado en la revista *Applied Sciences* por los autores **Sandra Espuelas**, Sara Marcelino, Jesús María del Castillo, Beñat García y Andrés Seco. y su título es:

*“Valorization of Insulation Cellulose Waste as Solid Biomass Fuel”.*

Mi contribución personal tanto en la investigación como en la elaboración de la publicación científica fue la siguiente:

- Conceptualización.
- Desarrollo de la metodología a emplear durante la fase experimental.
  - Fabricación de pelets con los parámetros seleccionados.
  - Realización de ensayos.
  - Validación de resultados.
- Análisis formal:
  - Análisis e interpretación de resultados obtenidos.
  - Elaboración de conclusiones.
- Redacción del artículo y elaboración de figuras, tablas y gráficos del artículo.
- Administración del proyecto.
- Revisión y edición final del artículo.

## 4.2 INDICIOS DE CALIDAD

Tal y como se ha comentado anteriormente, las revistas en las que han sido publicados los artículos científicos que forman la presente tesis están incluidas en la relación de revistas del *JCR*, como exige el Acuerdo A3/2015 del Comité de Dirección de la Escuela de Doctorado de Navarra adoptado en sesión celebrada el 11 de febrero de 2015 por el que se modifica la normativa para la elaboración de tesis como compendio de publicaciones de la UPNA.



Los indicios de calidad se han presentado según los datos más recientes disponibles en la fecha de redacción de la presente memoria, y corresponden a la edición de 2021 del *InCites-Journal Citation Reports (JCR)* de *Clarivate Analytics*.

A continuación, se presentan los indicios de calidad más frecuentemente considerados para analizar la calidad de las revistas en las que se ha publicado. En la tabla 3 se definen los indicios de calidad empleados.

**Tabla 3. Definición de los diferentes indicios de calidad.**

INDICIO DE CALIDAD	DEFINICIÓN
<b>Factor de impacto a 2 años</b>	Cociente entre el número de veces que han sido citados los artículos de esa revista en los últimos 2 años y el número de artículos publicados en el mismo período.
<b>Factor de impacto a 5 años</b>	Cociente entre el número de veces que han sido citados los artículos de esa revista en los últimos 5 años y el número de artículos publicados en el mismo período.
<b>Posición revista</b>	Orden que ocupa la revista con respecto al total de revistas de la misma categoría.

### 3.2.1 BIOENERGY RESEARCH

La revista *Bioenergy Research*, con ISSN 1939-1234, es una revista de la editorial *Springer*. En la figura 8, se presenta la evolución del factor de impacto de la revista para los últimos 5 años, siendo 2,195 el factor de 2019. El factor de impacto a 2 años de la revista está subiendo, llegando hasta 3,852 en 2021.

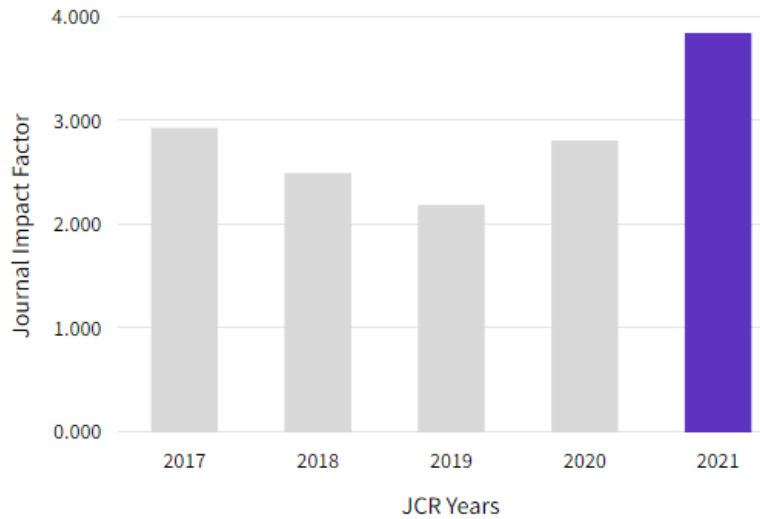


Figura 8. Índices de impacto JCR de la revista *Bioenergy Research*.

El factor de impacto de la revista a 5 años para 2019 fue de 2,741.

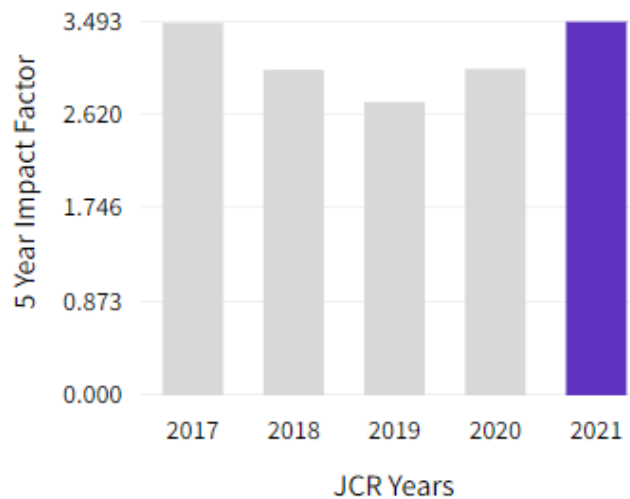


Figura 9. Índices de impacto a 5 años de la revista *Bioenergy Research*.

La revista *Bioenergy Research* en 2019, año de publicación del artículo, se encuentra en la posición 72 de las 112 revistas indexadas para la categoría *Energy&Fuels*, por tanto, es Q3. En la siguiente figura se muestra la posición relativa de la revista para la categoría *Energy&Fuels* en los últimos 5 años.

## ENERGY & FUELS

### 76/119






JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE	
2021	76/119	Q3	36.55	
2020	73/114	Q3	36.40	
2019	72/112	Q3	36.16	
2018	60/103	Q3	42.23	
2017	43/97	Q2	56.19	

Figura 10. Posición relativa de la revista para la categoría Energy&Fuels.

El número de citas obtenidas por el artículo “*Characterization of Biomass Briquettes from Spent Coffee Grounds and Xanthan Gum Using Low Pressure and Temperature*”, hasta el momento de la redacción de la presente memoria es de 14 según *Scopus* y 15 según *Web of Science* (13 de sus propias bases de datos y 2 más de la base de datos BIOSIS).

### 3.2.2 FUEL

La revista *Fuel*, con ISSN 0016-2361 es una revista de la editorial *Elsevier*. En la siguiente figura 11, se presenta la evolución del factor de impacto de la revista para los últimos 5 años, siendo 6,609 el factor de 2020, año de publicación del artículo. El factor de impacto a 2 años de la revista está subiendo, llegando hasta 8,035 en 2021.

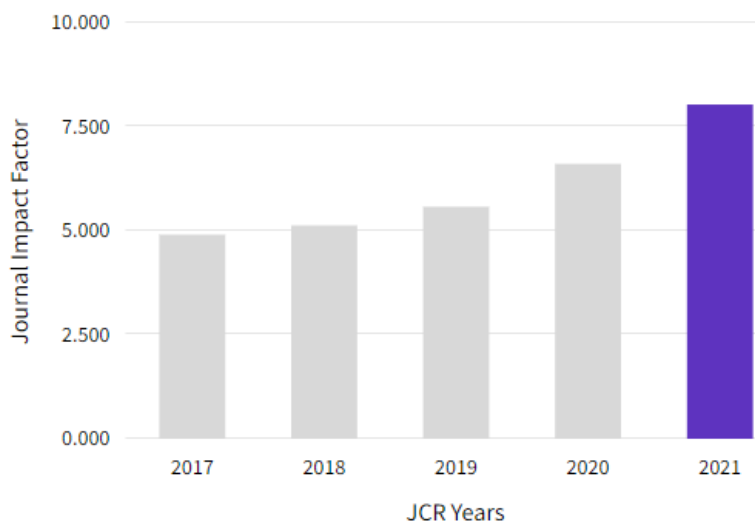


Figura 11. Índices de impacto JCR de la revista *Fuel*.

El factor de impacto de la revista a 5 años para 2020 fue de 6,630.

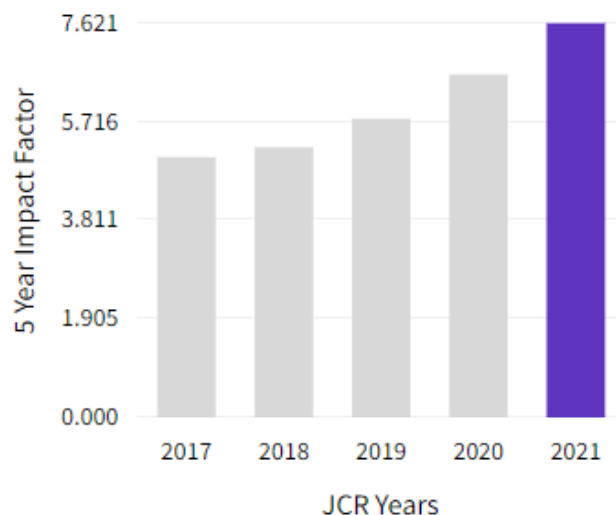


Figura 12. Índices de impacto a 5 años de la revista *Fuel*.

La revista *Fuel* en 2020, año de publicación del artículo, se encontraba en la posición 24 de las 114 revistas indexadas para la categoría *Energy&Fuels*, por tanto, está en el primer cuartil, es una revista Q1. En la siguiente figura se muestra la posición relativa de la revista para la categoría *Energy&Fuels* en los últimos 5 años.

## ENERGY & FUELS 29/119

JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE	
2021	29/119	Q1	76.05	<div style="width: 76.05%;"></div>
2020	27/114	Q1	76.75	<div style="width: 76.75%;"></div>
2019	24/112	Q1	79.02	<div style="width: 79.02%;"></div>
2018	20/103	Q1	81.07	<div style="width: 81.07%;"></div>
2017	19/97	Q1	80.93	<div style="width: 80.93%;"></div>

Figura 13. Posición relativa de la revista para la categoría *Energy&Fuels*.

El número de citas obtenidas por el artículo “*Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing*”, hasta el momento de redacción de la presente memoria es de 22 según *Scopus* y 21 según *Web of Science* (18 de sus propias bases de datos y 3 más de la base de datos BIOSIS).

### 3.2.3 APPLIED SCIENCES

La revista *Applied Sciences*, con EISSN 2076-3417, es una revista de acceso abierto de la editorial MDPI. En la figura 14, se presenta la evolución del factor de impacto de la revista para los últimos 5 años, siendo 2,838 el factor de 2021.

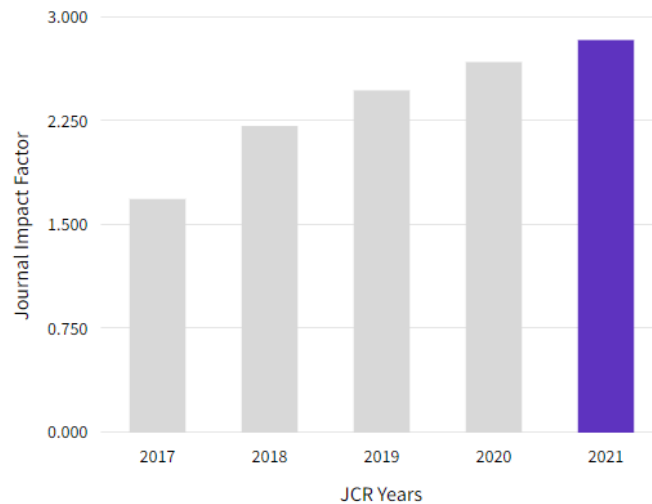


Figura 14. Índices de impacto JCR de la revista *Applied Sciences*.

El factor de impacto de la revista a 5 años para 2021 fue de 2,921.

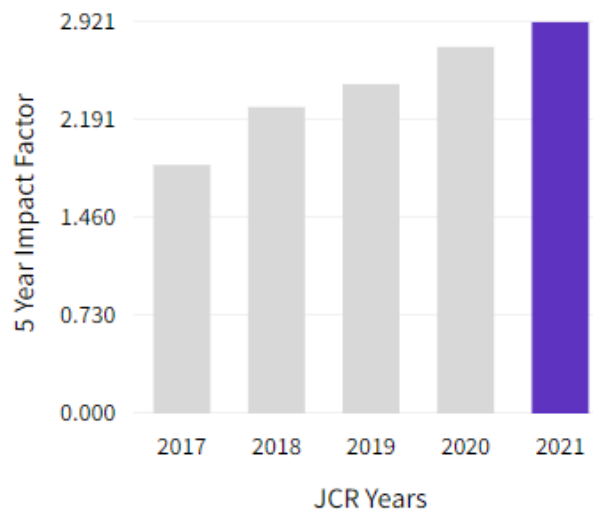


Figura 15. Índices de impacto a 5 años de la revista *Applied Sciences*.

La revista *Applied Sciences* en 2021, año de publicación del artículo, se encontraba en la posición 39 de las 92 revistas indexadas para la categoría *Engineering, multidisciplinary*, por tanto, está en el segundo cuartil, es una revista Q2. En la siguiente figura se muestra

la posición relativa de la revista para la categoría *Engineering, Multidisciplinary*, en los últimos 5 años.

## ENGINEERING, MULTIDISCIPLINARY

### 39/92






JCR YEAR	JIF RANK	JIF QUARTILE	JIF PERCENTILE	
2021	39/92	Q2	58.15	
2020	38/90	Q2	58.33	
2019	32/91	Q2	65.38	
2018	N/A	N/A	N/A	
2017	N/A	N/A	N/A	

Figura 16. Posición relativa de la revista para la categoría *Engineering, multidisciplinary*.

El artículo “*Valorization of Insulation Cellulose Waste as Solid Biomass Fuel*”, hasta el momento de redacción de la presente memoria ha recibido 1 cita según *Scopus* y *Web of Science*.

### 4.3 RESUMEN PUBLICACIONES CIENTÍFICAS

#### **CHARACTERIZATION OF BIOMASS BRIQUETTES FROM SPENT COFFEE GROUNDS AND XANTHAN GUM USING LOW PRESSURE AND TEMPERATURE**

#### **Caracterización de briquetas de biomasa a partir de residuo de marro de café con goma xantana con baja presión y temperatura**

A. Seco, S. Espuelas, S. Marcelino, A. M. Echeverría, E. Prieto.

*BioEnergy Research* 13 (2020) 369-377. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10069-8>

Histórico: Recibido el 30 de abril de 2019; Recibido revisado el 24 de octubre de 2019; Aceptado el 4 de noviembre de 2019; Disponible online el 22 de noviembre de 2019.

#### **Titulares**

1. No es posible producir briquetas funcionales únicamente con marro de café.
2. El marro de café muestra una energía de compactación limitada.
3. Con la adición de goma xantana se obtienen briquetas con buenas propiedades mecánicas.
4. La goma xantana requiere humedad alta para funcionar adecuadamente.
5. La goma xantana modifica las características de combustión del marro de café.

#### **Resumen del artículo**

Este artículo analiza la capacidad del SCG para la producción de briquetas basada en el uso de goma xantana como ligante en condiciones de fabricación de biomasa a baja presión y temperatura. Las briquetas se fabricaron a temperatura ambiente, a 10, 15, 20, 25 y 30% de contenido de humedad y con 8, 10 y 12 MPa de presión de compactación. Las muestras de SCG sin procesar alcanzaron densidades secas entre 0,669 y 0,735 g/cm<sup>3</sup> para las muestras con un contenido de humedad de 15% y 8 MPa y 10% y 12 MPa, respectivamente. Las muestras tratadas con 10% de goma xantana obtuvieron densidades entre 0,672 y 0,819 g/cm<sup>3</sup> dependiendo del contenido de humedad y la presión de compactación. Ninguna de las combinaciones de SCG en bruto soportó la prueba de durabilidad, mientras que las de xantana con 30% de contenido de humedad obtuvieron los mejores resultados con una pérdida de masa de 9,1% para la combinación compactada a 10 MPa. Las muestras de SCG sin procesar mostraron valores de absorción de agua entre 0,498% y 0,846%, mientras que la absorción de agua de las muestras de xantana osciló entre 0,427% y 1,065%. La goma xantana aumentó el contenido de cenizas de SCG de 0,66% a 0,97% y disminuyó el poder calorífico inferior (LHV) de 25.399 J/g obtenidos por el SCG, a 23.503 J/g. Las pruebas termogravimétricas mostraron que la mezcla de goma xantana en comparación con el SCG crudo aumentó tanto el pico volátil de 61,54 mW a 81,94 mW como la tasa de pérdida de masa en la etapa volátil de -0,0178 mg/s a -0,0184 mg/s.

#### **Palabras clave**

Residuo de poso de café; Combustible; Biomasa; Briqueta; Goma Xantana.

## **LOW ENERGY SPENT COFFEE GROUNDS BRIQUETTING WITH ORGANIC BINDERS FOR BIOMASS FUEL MANUFACTURING**

### **Briquetizado con baja energía de residuo de marro de café con ligantes orgánicos para fabricación de combustible de biomasa**

S. Espuelas, S. Marcelino, A.M. Echeverría, J.M. del Castillo, A. Seco.

Fuel 278 (2020) 118310. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118310>

Histórico: Recibido el 18 de febrero de 2020; Recibido revisado el 3 de mayo de 2020; Aceptado el 3 de junio de 2020; Disponible online el 15 de junio de 2020.

#### **Titulares**

1. El marro de café no permite producir briquetas funcionales.
2. Las gomas xantana y guar produjeron briquetas con buenas propiedades mecánicas.
3. Las gomas guar y xantana requerían altos contenidos de humedad para ser efectivas.
4. El 5% de goma xantana y el 30% de humedad produjeron las mejores briquetas.
5. Las gomas xantana y guar modificaron las características de combustión del marro de café.

#### **Resumen del artículo**

Este artículo analiza la capacidad del residuo de posos de café (SCG) para la producción de briquetas con gomas xantana y guar como ligantes. Las briquetas se fabricaron a temperatura ambiente, al 15%, 20%, 25% y 30% de humedad, a 8 MPa, 10 MPa y 12 MPa de presión de compactación y con la adición de 5 y 10% de cada ligante. La combinación de 10% de xantana, 15% de humedad, a 12 MPa, alcanzó la densidad seca más alta, 0,819 g/cm<sup>3</sup>. La combinación de 5% de xantana, 30% de humedad, compactada a 12 MPa fue la más resistente al ensayo de durabilidad con una pérdida de masa del 3,9%. No se establecieron relaciones directas entre la absorción de agua y el tipo de ligante, la dosis de ligante, la humedad de fabricación o la presión de compactación. El valor más bajo de absorción de agua, 0,25%, correspondió a la combinación con 5% de xantana, 30% de humedad y compactada a 10 MPa. El valor calorífico más bajo alcanzado por el SCG fue de 25.399 J/g. Las combinaciones de guar al 5% y 10% alcanzaron 24.398 J/g y 24.321 J/g respectivamente. Las combinaciones de goma xantana al 5% y al 10% de dosificación alcanzaron 24.450 y 23.503 J/g. Los ligantes disminuyen los volátiles, aumentan el contenido de carbono fijado y disminuyen el de nitrógeno. La goma guar redujo el contenido de nitrógeno presente en SCG en un 15,92% para el 5% y en 16,92% para las combinaciones con 10% del ligante, respectivamente. La reducción del nitrógeno en el caso de la goma xantana alcanzó el 13,43% para el 5% y 14,43% para el 10% de dosis. La producción de cenizas brutas de SCG fue del 0,66%. Este valor aumentó a 0,81% y 0,97% con 5% y 10% de goma xantana, mientras que en el caso de la goma guar lo disminuyó a 0,57% y 0,52%, al 5% y 10% de dosis.

#### **Palabras clave**

Residuo de poso de café; Combustible de biomasa; Briquetas; Goma Xantana; Goma Guar.



## **VALORIZATION OF INSULATION CELLULOSE WASTE AS SOLID BIOMASS FUEL**

### **Valorización de residuos de celulosa aislante como combustible sólido de biomasa**

**Sandra Espuelas**, Sara Marcelino-Sádaba, Jesús María del Castillo, Beñat García y Andrés Seco.

*Applied Science* (2021), 11, 8223. <https://doi.org/10.3390/app11178223>

Histórico: Recibido el 28 de julio de 2021

; Recibido revisado el 24 de agosto de 2021; Aceptado el 30 de agosto de 2021; Publicado el 4 de septiembre de 2020.

#### **Titulares**

1. El uso de ligantes mejoraron la resistencia de los pellets frente al manejo.
2. Los ligantes redujeron la resistencia de los pellets contra el ambiente.
3. Los ligantes redujeron el poder energético de los pellets y aumentaron sus cenizas y emisiones.
4. Los ligantes podrían mejorar las propiedades de combustión de CFP.
5. El boro permaneció en las cenizas después de la combustión de CFP.

#### **Resumen del artículo**

Este artículo investiga la capacidad del polvo de fibra de celulosa aislante (CFP) para peletizarse y permitir su valorización como combustible de biomasa. La CFP es un residuo procedente de la fabricación de celulosa aislante que carece de cualquier método de valorización por su contenido en sales de boro. Como ligantes para el proceso de fabricación de pellets se utilizaron un subproducto del azúcar y el lignosulfonato (LS). Se llevaron a cabo pruebas físicas para caracterizar el rendimiento de los pellets. Se realizaron ensayos químicos y de combustión para establecer el potencial de los pellets como fuente de energía verde. EL CFP mostró buena capacidad de peletización y durabilidad en el rango de 15 a 30% de contenido de humedad. La densidad del pelet disminuyó a medida que aumentaba el contenido de agua. Los ligantes aumentaron la longitud del pellet antes y después de la prueba de durabilidad. Los ligantes también aumentaron la absorción de agua de los pellets de CFP, lo que demuestra una posible disminución de durabilidad frente a factores ambientales. Los ligantes también disminuyeron el valor calorífico inferior. El análisis final mostró un ligero aumento de nitrógeno en ambas combinaciones de ligantes que potencialmente podrían aumentar las emisiones contaminantes de la combustión de NOx. Todas las combinaciones mostraron características de combustión adecuadas, pero los ligantes aumentaron la producción de cenizas. Los ligantes disminuyeron el contenido de materia volátil de CFP y aumentaron el carbono fijo, lo que podría facilitar una combustión más estable. Las curvas DTA mostraron una disminución de la tasa de pérdida de masa en la etapa volátil para las combinaciones con ligantes, lo que también podría considerarse como un indicador de una combustión más estable. Las composiciones químicas de las cenizas al ser analizadas por XPS mostraron contenidos de boro que oscilaban entre 10.03% y 16.42%, demostrando la posibilidad de recuperar el boro de las cenizas de combustión.

#### **Palabras clave**

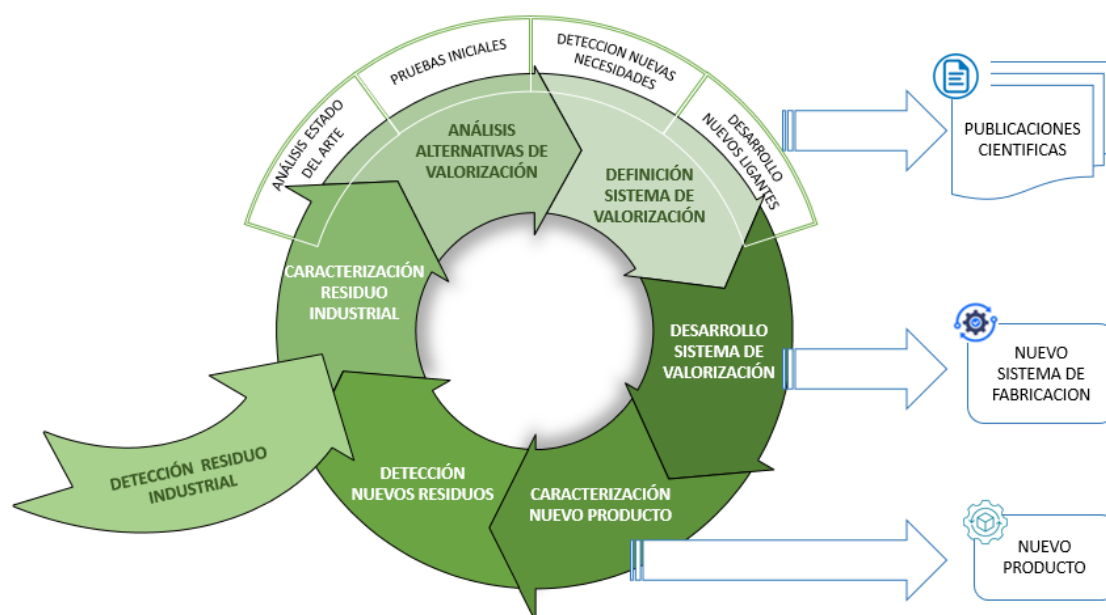
Polvo de fibra de celulosa; combustible de biomasa; peletización; lignosulfonato.

## 5. METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN

### 5.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA GENERAL

El objetivo general de la tesis doctoral es desarrollar sistemas de valorización efectivos de los residuos marro de café y polvo de fibra de celulosa. El estudio de las posibles vías de valorización de un residuo o subproducto requiere la aplicación de una metodología que estructure y ordene las aplicaciones, herramientas y opciones disponibles.

La metodología empleada en la presente tesis se estructura en seis fases, como se representa en la figura 17 y se detalla a continuación.



**Figura 17. Metodología empleada para el estudio de cada residuo industrial. Fuente: Elaboración propia.**

La estructura se presenta en forma circular en representación de la naturaleza iterativa del proceso de valorización de los residuos y la relación entre las fases de dicho residuo. Como único input de la metodología propuesta, aparece la detección del residuo industrial. En azul, se representan los posibles retornos a la sociedad referidos al proceso de valorización del residuo. En este caso concreto, dado el carácter científico y experimental del mismo, los retornos esperados son publicaciones científicas, sistemas de fabricación desarrollados y nuevos productos desarrollados.

En la parte superior, se muestran las principales tareas transversales de las fases iniciales del proceso de valorización de residuos.

Además de los retornos del proceso de valorización de residuos mostrados en la figura, el propio desarrollo y definición de la metodología se han considerado un retorno valioso obtenido del desarrollo de esta tesis. Así, en la siguiente tabla se describen de forma más completa las principales tareas desarrolladas según la metodología propuesta.

**Tabla 4. Descripción de las fases desarrolladas en la tesis para cada residuo.**

<b>FASE 1. Caracterización residuo industrial</b>	En esta fase se caracteriza el residuo desde el punto de vista químico, físico y de características de su producción, se define su volumen y disponibilidad espacial etc. Se realizan los primeros ensayos del material para caracterizarlo de la forma más completa posible.
<b>FASE 2. Análisis de alternativas de valorización</b>	En la segunda fase se estudian las posibles alternativas de valorización del mismo en base a sus características. También se hace un análisis del estado del arte de este residuo u otros con características similares y de sus posibles vías de valorización. Se realizan las primeras pruebas previas.
<b>FASE 3. Definición sistema de valorización</b>	Una vez estudiadas las posibles opciones de valorización y realizadas las pruebas previas, se selecciona el sistema de valorización más efectivo y se identifican las variables de control del proceso de valorización.
<b>FASE 4. Desarrollo sistema de valorización</b>	En la cuarta fase se desarrolla el sistema de valorización escogido, para ello se realizan diferentes pruebas variando parámetros de producción, se investigan diferentes sistemas de fabricación (tecnologías), se analiza la eventual necesidad de incluir otros materiales a la composición o de realizar pretratamientos a los residuos etc. Se fabrican los especímenes de las diferentes combinaciones seleccionadas para testar sus propiedades.
<b>FASE 5. Caracterización nuevo producto</b>	Una vez realizadas las combinaciones definitivas, se realizan ensayos de caracterización de las muestras fabricadas, para determinar si cumplen los parámetros necesarios para su uso y su adecuación a la normativa vigente para el tipo de producto fabricado.

**FASE 6. Detección nuevos residuos**

Por último, una vez finalizado el estudio de valorización del residuo, se estudia los eventuales residuos generados en el mismo, que vuelven a entrar al proceso como input y generan su propio proceso.

## 5.2 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA A LOS RESIDUOS DE MARRO DE CAFÉ (SCG)

El primer residuo estudiado en la presente tesis doctoral fue el marro de café. Para el desarrollo de la investigación que dio lugar a los dos primeros artículos de la tesis doctoral, la empresa navarra BIOPAR S.L. aportó una tonelada de residuo de marro de café procedente de una fábrica de producción de café instantáneo. La empresa BIOPAR S.L. está especializada en la fabricación de pellets de biomasa.

El residuo antes de llegar a las instalaciones de la UPNA fue almacenado en la empresa, mientras se secaba al aire, ya que sale del proceso productivo con una humedad muy elevada. La muestra recibida en la UPNA tenía una humedad del 19,8%, que fue determinada secando varias muestras a 105°C durante 24 horas.

### 5.2.1 DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA NECESIDAD DE VALORIZACIÓN DE SCG

El café, como se ha explicado en la introducción, es una de las bebidas más populares y consumidas en el mundo. Su cultivo, procesamiento, transporte y comercialización generan millones de empleos en todo el mundo. Por la distribución geográfica de su cultivo, se trata de un producto de gran relevancia en países en desarrollo, con gran importancia en su economía y política, llegando a representar más del 80% de los ingresos de algunos de estos países (International Coffee Organization, 2020).

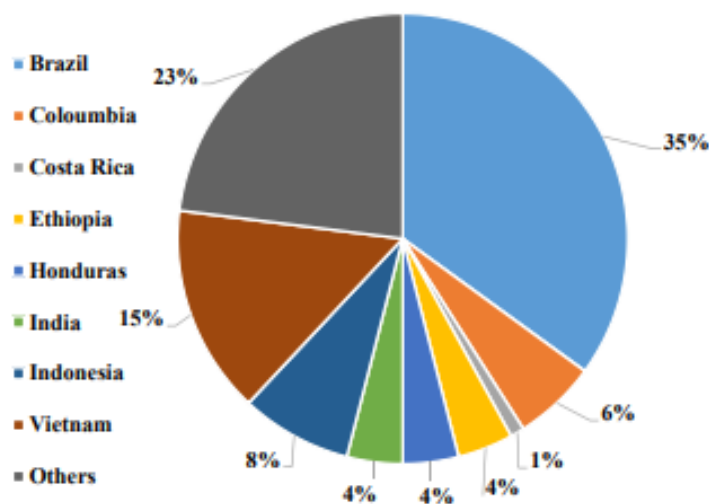


Figura 18. Principales productores de café. Fuente: (Atabani et al., 2019).

Aunque en la Unión Europea no se cultiva prácticamente café, se consume un tercio del café producido en todo el mundo (Battista et al., 2020).

El marro de café es un residuo orgánico que, como se ha explicado en la introducción, es uno de los principales residuos de la producción de café y representa el 40-45% del peso fresco de los frutos del café (Atabani et al., 2019), lo que supone unos 550-650 kg de marro por tonelada de granos de café secos (Gómez-De La Cruz et al., 2015; C. Santos et al., 2017).

En la actualidad, el SCG no tiene una vía de valorización efectiva, por lo que la gran mayoría de estos residuos se desechan en vertederos, con los inconvenientes ambientales, económicos y de ocupación de grandes superficies de terreno que esto conlleva (Atabani et al., 2019; Mahmoud et al., 2022).

La disposición de este residuo en vertederos supone un impacto ambiental principalmente por la emisión de gases de efecto invernadero y por la posible degradación de la calidad ambiental debido a su potencial toxicidad. El SCG es rico en componentes orgánicos, por lo que se necesita un alto nivel de oxígeno durante su degradación y en este proceso se liberan al medio sustancias potencialmente tóxicas como cafeína, taninos y polifenoles (Limousy et al., 2013; Mahmoud et al., 2022; Mata et al., 2018).

La gran cantidad de SCG que se produce anualmente hace necesaria la búsqueda de nuevas vías de valorización eficientes. Es necesario gestionar este residuo desde un punto de vista de la economía circular, considerando el SCG no como un residuo, sino como un recurso valioso. Además de las grandes cantidades de residuo que se producen, otro factor que favorece la valorización de este residuo es su generación, la mayoría se produce en cafeterías y en industria, lo que favorece la implementación de sistemas de valorización a gran escala (Mata et al., 2018).

### **5.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SCG Y ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN**

Una vez analizada la necesidad de valorizar este residuo, se realizó una caracterización del mismo. Para ello se realizó una extensa revisión bibliográfica además de ensayos químicos y físicos.

La composición química del marro de café depende fundamentalmente de la variedad de café y sus métodos de cultivo y el procesado del mismo, pero contiene principalmente polisacáridos, especialmente celulosa (glucosa principalmente) y hemicelulosa (manosa, galactosa y arabinosa principalmente), que suponen la mitad de la masa seca. También tiene un 25% de lignina, 20% de proteína y un 15% de aceites (Hanc et al., 2021).

La muestra empleada en el presente estudio tiene una densidad aparente de  $0,498 \text{ T/m}^3$  y su granulometría se muestra en la figura 19.

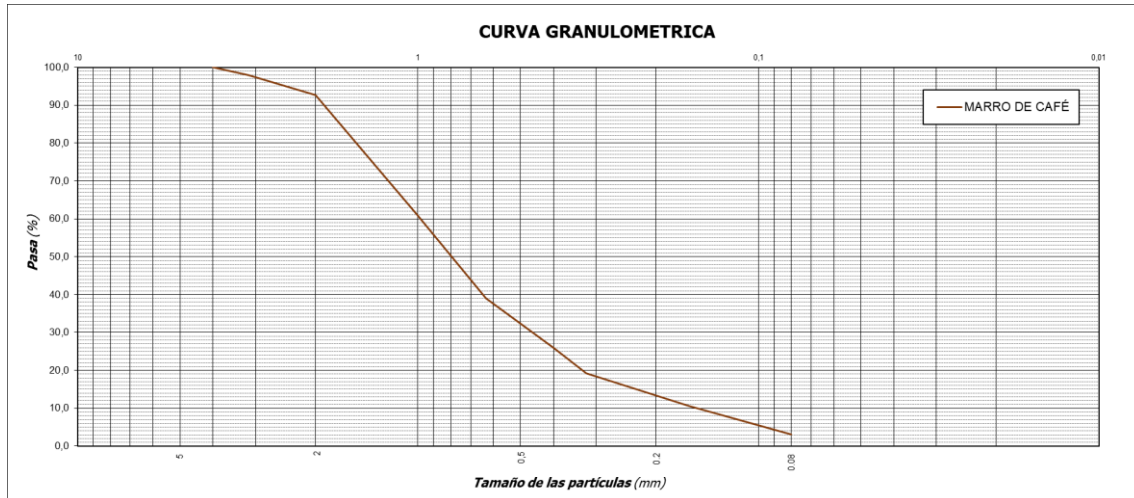


Figura 19. Granulometría de la muestra de marro de café empleada.

La humedad inicial de la muestra de SCG fue de 19.8%, se determinó mediante el secado de varias muestras durante 24 horas en estufa a  $105^{\circ}\text{C}$ . Como se ha citado en la introducción, el marro de café en el momento en el que se genera, tiene una humedad mayor, de entre 55 y 88%, dependiendo del proceso de extracción utilizado (Gómez-De La Cruz et al., 2015; C. Santos et al., 2017).

El marro de café obtuvo un poder calorífico inferior de  $25,39 \text{ MJ/kg}$ .



Figura 20. Marro de café.



La revisión bibliográfica realizada mostró que se han estudiado diferentes vías de valorización de este residuo, como por ejemplo el compostaje (C. Santos et al., 2017; Zhang & Sun, 2017), la extracción de productos de alto valor añadido como la cafeína y compuestos fenólicos o la síntesis de azúcares, biodiesel y etanol (Haile, 2014; Karmee, 2017; Mussatto et al., 2011; Peshev et al., 2018).

Otro de los sistemas de valorización presentes en la bibliografía es la fabricación de combustibles sólidos de biomasa. Se trata de una vía interesante debido al alto valor del poder calorífico inferior (LHV) de este residuo, generalmente de entre 18,8-26,9 MJ/kg, que es comparable con otras biomásas habitualmente empleadas como combustibles sólidos, como el serrín de madera o la paja de trigo (Kang et al., 2017; Karmee, 2017; Limousy et al., 2013; Mata et al., 2018; Mussatto et al., 2011).

Algunos autores han demostrado la capacidad del SCG para la producción de pellets (Allesina et al., 2017; Haile, 2014; Kang et al., 2017; Limousy et al., 2013) y otros autores han intentado fabricar briquetas con SCG, por ejemplo, Limousy et al. (2015) declararon la capacidad de la fabricación de briquetas de astillas de madera con un 20% de SCG. Pero la producción de briquetas 100% de SCG sigue siendo un reto.

La densificación para producir pellets o briquetas, se suele llevar a cabo mediante diferentes procesos de alta presión y alta temperatura, eventualmente acompañados de la torrefacción de la biomasa o del uso de aditivos o ligantes que crean puentes sólidos y fuerzas de cohesión entre las partículas de biomasa (D. Chen et al., 2018; Chou et al., 2009; da Silva et al., 2018; Jackson et al., 2016; Kaliyan & Vance Morey, 2009; Kaur et al., 2017; Limousy et al., 2013; Mikulandrić et al., 2016; Muazu & Stegemann, 2015; Okot et al., 2018; Rahaman & Salam, 2017; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011; Zabava et al., 2018).

En la presente tesis doctoral se consideró la fabricación de briquetas con un 100% de marro de café, para favorecer la consecución del ODS 12 de producción y consumo responsables y el ODS 7 de energía asequible y no contaminante. En línea con este último, se consideró la necesidad de investigar la fabricación de estas briquetas mediante un sistema de densificación con baja presión y baja temperatura.

Se han llevado a cabo pocas investigaciones sobre sistemas de fabricación de estos combustibles con baja energía. Esto podría suponer un aumento de la sostenibilidad de los combustibles sólidos de biomasa fabricados como fuente de energía renovable.

A modo de ejemplo, Thabuot et al. (2015) demostraron la conveniencia de las briquetas de residuos de biomasa tratadas con un 20% de fibra de palma y un 20% de melaza a



baja presión y a temperatura ambiente. Rajaseenivasan et al. (2016) afirmaron que las briquetas de serrín fabricadas a una presión de compactación de 33 MPa aumentaron considerablemente su resistencia cuando fueron tratadas con polvo de neem, con sólo una pequeña reducción de la velocidad de combustión. Yank et al. (2016) investigaron el uso de diferentes ligantes orgánicos para la fabricación de briquetas de cáscara de arroz a baja presión, obteniendo buenos resultados con dosis de ligante entre el 10 y el 15%. En todos los casos se ha necesitado emplear grandes cantidades de ligantes para poder densificar adecuadamente la biomasa con bajas presiones y temperaturas.

### 5.2.3 DEFINICIÓN Y DESARROLLO DEL SISTEMA DE VALORIZACIÓN DE SCG

Después de estudiar los posibles sistemas de valorización del marro de café, se determinó que la vía más adecuada era la fabricación de briquetas con baja presión y baja temperatura. La densificación del SCG es necesaria para producir un combustible de biomasa de mayor poder calorífico y que cumpla los parámetros necesarios para su transporte, manipulación, alimentación y combustión (Huang et al., 2017; Kaliyan & Vance Morey, 2009; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011). Este proceso requeriría la reducción del contenido de humedad del SCG en origen para aumentar la eficiencia de la compactación y obtener un producto de buena calidad y duradero (Huang et al., 2017).

La fabricación de briquetas a baja presión y baja temperatura podría ayudar a disminuir el consumo energético de la producción del combustible de biomasa, así como a simplificar las instalaciones de fabricación. Esto último es especialmente interesante para los países en vías de desarrollo en los que se cultiva café, donde la biomasa supone entre el 20 y el 33% del consumo total de energía, especialmente en áreas rurales (Lubwama & Yiga, 2017).

Según la bibliografía consultada, no es posible fabricar briquetas de 100% SCG mediante los métodos tradicionales, por lo que se vio la necesidad de incluir ligantes en el proceso.

Los ligantes empleados para la fabricación de las briquetas de marro de café fueron dos hidrocoloides habitualmente utilizados para uso alimentario: la goma xantana y la goma guar. Las gomas empleadas a lo largo de toda la investigación fueron proporcionadas por la empresa Leyla's Dely (Reino Unido).

Los hidrocoloides o gomas, son ampliamente utilizados como aditivos para diferentes aplicaciones, principalmente en el sector alimentario: como espesantes, estabilizantes, gelificantes, gelatinizantes etc., pero también para otras industrias como la farmacéutica. Las gomas son polímeros de cadena larga obtenidas a partir de diferentes

fuentes, principalmente extractos de algas marinas, plantas, microorganismos y otros productos naturales (Milani & Maleki, 2016).

Uno de los hidrocoloides más ampliamente estudiado y utilizado es la goma xantana. Esta goma es un polisacárido hidrofílico de alto peso molecular que se produce a partir de distintas especies de microorganismos *Xanthomonas*, en su producción para uso comercial se utiliza principalmente la *Xanthomonas Campestris* (NRRL B-1459) (Allene Jeanes et al., 1961).

La goma guar se trata de un polisacárido con amplias aplicaciones industriales gracias a su capacidad de formar puentes de hidrógeno con el agua, lo que genera la formación de hidrogeles (Mudgil et al., 2014). Se obtiene del endospermo molido de la semilla de la planta guar (*Cyamopsis Tetragonoloba*), de la familia de las leguminosas.

Las gomas utilizadas se escogieron por las siguientes razones:

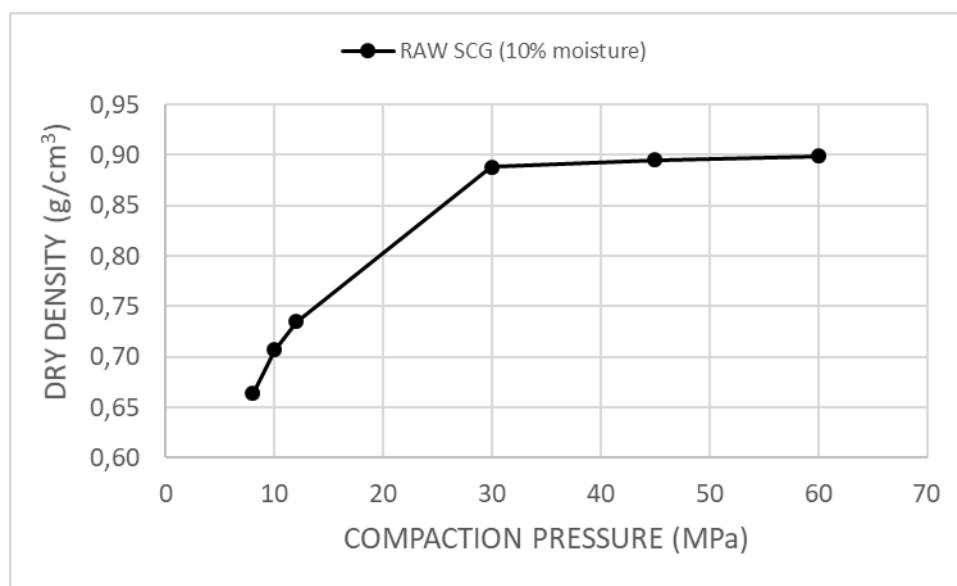
- Son fácilmente solubles en agua.
- Son un recurso renovable, ya que se producen por fermentación de monómeros de azúcar (xantana) y por molienda de semillas (guar).
- Carece de nitrógeno, azufre o cloro, que podrían generar emisiones
- Como su hidratación consume agua, podría permitir el procesamiento de SCG con un alto contenido de humedad, disminuyendo las necesidades del secado previo a su manufactura.

El marro empleado fue secado en estufa de laboratorio y homogeneizado hasta obtener una humedad de partida de 8%. Es importante tener en cuenta que para poder fabricar briquetas con marro de café, será necesario reducir el contenido de humedad del mismo para aumentar la eficiencia de compactación y obtener un producto duradero y de buena calidad (Huang et al., 2017). Las briquetas con un alto contenido de humedad no se densifican adecuadamente, ya que, debido a la incompresibilidad del agua que contiene, se produce el esponjamiento de la briqueta y no se conforman adecuadamente.

Los principales parámetros de fabricación: contenido de agua y cantidad de ligante, se escogieron basados en artículos científicos anteriormente publicados (D. Chen et al., 2018; Chou et al., 2009; da Silva et al., 2018; Haile, 2014; Kang et al., 2017; Kaur et al., 2017; Limousy et al., 2015; Muazu & Stegemann, 2017; Okot et al., 2018; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011; Thabuot et al., 2015; Yank et al., 2016; Zabava et al., 2018).

Para determinar la presión de compactación, que es otro parámetro de fabricación de gran importancia, se realizaron briquetas con solamente marro y un 10% de humedad y con diferentes presiones de compactación para tratar de determinar las presiones de compactación mínimas necesarias. Se escogió la combinación con 10% de humedad debido a que fue la mínima que permitió desmoldar y manejar las briquetas producidas, las fabricadas con menor humedad se rompieron. Esta combinación de marro en bruto con un 10% de humedad se considera la referencia.

En primer lugar, se hicieron pruebas de densificación con diferentes presiones: 8, 10, 12, 30, 40 y 60 MPa. Con estas pruebas previas, se determinó la energía de compactación requerida para obtener el límite de la máxima densidad seca del marro de café.



**Figura 21. Relación entre humedad seca y presión de compactación del SCG con 10% de humedad.**

En la figura 21 se observa una relación directa entre la densidad seca y la energía de compactación ejercida por la prensa, hasta los 30 MPa. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Rajaseenivasan et al. (2016), Muazu y Stegeman (2015) o Rahaman y Salam (2017) que obtuvieron una relación directa entre la densidad seca de las briquetas y la presión de compactación.

Para presiones más altas, la densidad seca se mantuvo prácticamente estable, señalando el límite de densificación de las partículas del SCG, con una densidad seca máxima de  $0,899 \text{ g/cm}^3$ . Por encima de esta presión de compactación, el SCG muestra un comportamiento elástico, y la mejora de la densidad de las briquetas se satura, probablemente debido a la existencia solamente de enlaces superficiales débiles entre las partículas (Ndiema et al., 2002; Rahaman & Salam, 2017).

Debido a esto, para la fabricación de las combinaciones finales a ensayar, se consideraron las siguientes presiones: 8, 10 y 12 MPa.

Las briquetas se fabricaron en condiciones de laboratorio (23±1°C y 60±5% de humedad relativa). En primer lugar, si la combinación comprendía el uso de ligante, se mezcló en seco el marro de café con la goma en un mezclador de laboratorio durante 5 minutos. A continuación, se agregó lentamente el agua necesaria hasta alcanzar la humedad definida de la combinación y se mezcló nuevamente durante 5 minutos para garantizar la homogeneización de la mezcla. Se fabricaron briquetas con contenido de agua de 10, 15, 25 y 30% en masa.

Tras el mezclado, las briquetas se densificaron por compactación mediante una prensa de laboratorio en molde cilíndrico de 65 mm de diámetro y 120 mm de alto. Para la fabricación de cada briqueta se prepararon 100 g de mezcla que se introdujeron a través de la parte superior del molde. El proceso de compactación se llevó a cabo a través del pistón de la prensa a una velocidad constante de 50 mm/min hasta alcanzar la presión seleccionada (8, 10 o 12 MPa). Una vez alcanzada la presión de compactación, las muestras se desmoldaron inmediatamente. Una de las briquetas de cada combinación fue utilizada para determinar el contenido de agua, secándola durante 24 horas a 105°C en la estufa y determinando el cambio de peso. El resto de briquetas fabricadas se mantuvieron en condiciones de laboratorio durante una semana hasta realizar los ensayos.

Los parámetros de fabricación de las briquetas de marro de café se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5. Parámetros de fabricación de las briquetas de SCG.**

Biomasa	Contenido de humedad (%)	Dosificación de ligante (%)	Tipo de ligante	Presión (MPa)
<b>Marro en bruto (R)</b>	10 (W)	5 10	Sin ligante Xantana (X) Guar (G)	8 10 12
	15 (W)			
	20 (W)			
	25 (W)			
	30 (W)			

Los valores de contenido de humedad estudiados son algo superiores a los habituales publicados en la literatura, esto es debido a que las gomas empleadas necesitan agua para solubilizarse y ejercer como ligantes (Shankar T., Christopher T. Wright, 2011).

La codificación empleada para identificar las diferentes combinaciones de briquetas de marro fue la siguiente:

**(GK)-(MC)W-(DO)-(BI)-(PR)** donde:

**GK** (*Ground Kind*): Tipo de residuo de marro de café

**MC** (*Moisture Content*): Contenido de humedad (%)

**DO** (*Dosage*): Dosificación de ligante (%)

**BI** (*Binder*): Tipo de ligante

**PR** (*Pressure*): Presión de compactación (MPa)

Así, por ejemplo, la combinación R20W10X8 está compuesta por: Marro en bruto con un 20% de agua añadida, 10% de goma xantana y comprimida a 8 MPa.

En total, en los dos primeros artículos de la presente tesis se presentan 90 combinaciones de briquetas, pero en la investigación original de la que parten estos artículos científicos, se realizaron más combinaciones, por ejemplo, se realizaron las mismas combinaciones con marro previamente picado.



Figura 22. Briquetas de marro de café fabricadas durante la investigación.

### 5.2.5 CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE SÓLIDO DE SCG

Para la caracterización de las diferentes combinaciones de briquetas fabricadas, se realizaron diferentes ensayos.

En primer lugar, para determinar la capacidad de fabricar briquetas funcionales, se realizaron ensayos de densidad seca, durabilidad y absorción de agua. Estas pruebas se realizaron para determinar la capacidad de las briquetas de soportar su manejo, transporte y almacenamiento.

La densidad seca, se determinó dividiendo la masa seca de la briqueta por su volumen aparente obtenido con un calibre digital, se determinó la media de 10 briquetas.

La durabilidad se caracterizó mediante un ensayo de abrasión y golpeo adaptado de la norma europea UNE EN ISO 17831-2. El ensayo consistió en determinar la pérdida de masa que sufren las briquetas, a diferentes tiempos de ensayo, durante un total de 5 minutos en rotación en un tambor de 600 mm de diámetro inclinado a 45 grados. Para favorecer el golpeteo entre las briquetas y evitar que rueden, se colocaron dos platos de 200 mm de altura en el tambor rotatorio. Se realizó el ensayo a 10 briquetas de cada combinación y el resultado se expresó en porcentaje de masa perdida con respecto a la masa inicial de la briqueta.

El ensayo de absorción de agua se llevó a cabo en una cámara húmeda a 20°C y 100% de humedad relativa durante 6 horas. Las briquetas se pesaron en diferentes momentos del ensayo para determinar el aumento de peso. Se realizó el ensayo a 10 briquetas de cada combinación y el resultado se expresó en porcentaje de agua absorbida por masa inicial de la briqueta.

Por último, se realizaron ensayos químicos para determinar su potencial como combustibles sólidos. Se realizaron los ensayos de análisis elemental, análisis inmediato y ensayo de combustión.

El análisis elemental para determinar las composiciones de los elementos se realizó mediante un analizador ThermoFinnigan FlashEA 1112. Las pruebas se realizaron en atmósfera de helio a 900 °C con inyección de oxígeno y separación de gases en columna cromatográfica. Los poderes caloríficos superiores se determinaron con un calorímetro IKA C5003.

El análisis inmediato, se realizó en un METTLER-TOLEDO con sistema TG-DSC2, con muestras de 10 mg bajo un flujo de aire de 100 ml/min y un rango de calentamiento de 10°C/min. Desde la temperatura ambiente hasta los 600°C, se utilizó una atmósfera de N<sub>2</sub> y desde los 600 a los 900°C en atmósfera de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>.

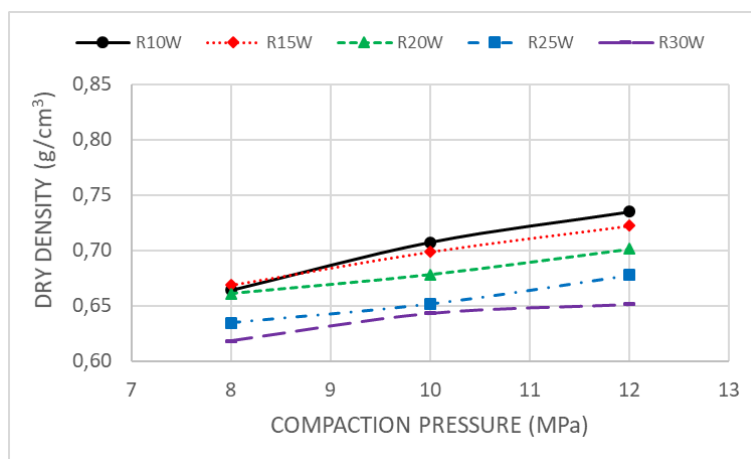
El ensayo de combustión se realizó mediante el mismo equipo y en las mismas condiciones, pero con atmósfera oxidante de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) durante todo el ensayo hasta los 900°C.

## 5.2.6 ANÁLISIS RESULTADOS COMBUSTIBLE SÓLIDO DE SCG

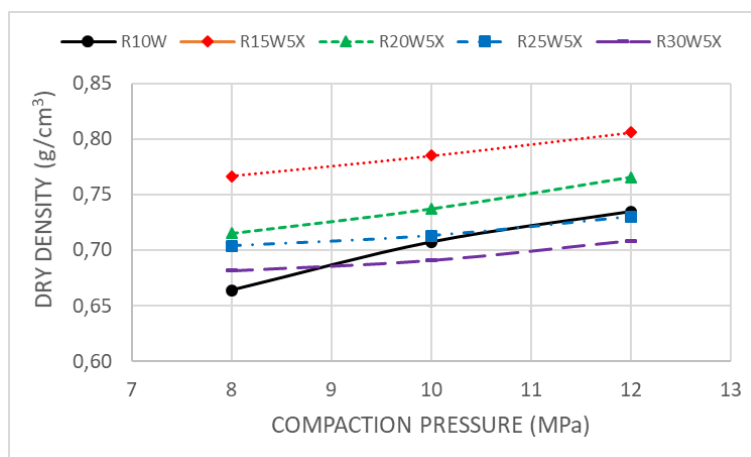
### 5.2.6.1 Densidad seca

La figura 23 muestra las densidades secas de las briquetas obtenidas solo con SCG y de las combinaciones con goma xantana y goma guar, con diferentes contenidos de humedad y energías de compactación. La combinación de SCG sin ligante con un contenido de humedad del 10% (R10W) se añadió en todas las gráficas como referencia.

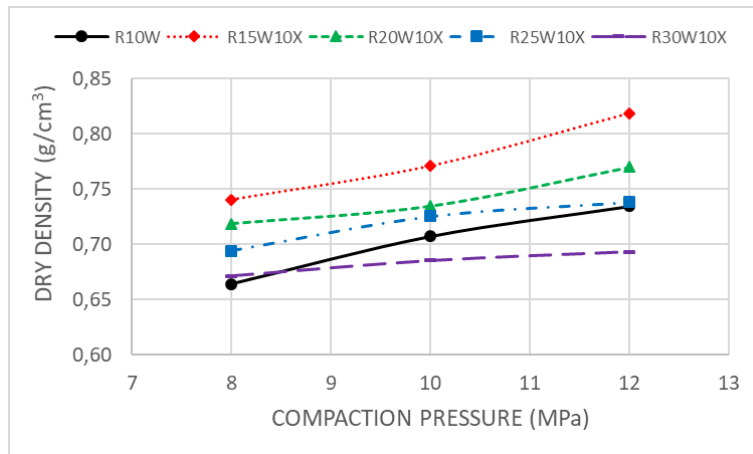
En todas las combinaciones fabricadas, la densidad seca aumentó a medida que aumentaba la presión de compactación. También se observó una relación indirecta entre el contenido en humedad y la densidad seca de las muestras. Esto puede ser debido a que el agua rellena parcialmente los poros de la mezcla, evitando la ocupación de estos poros por las partículas de marro durante la compactación.



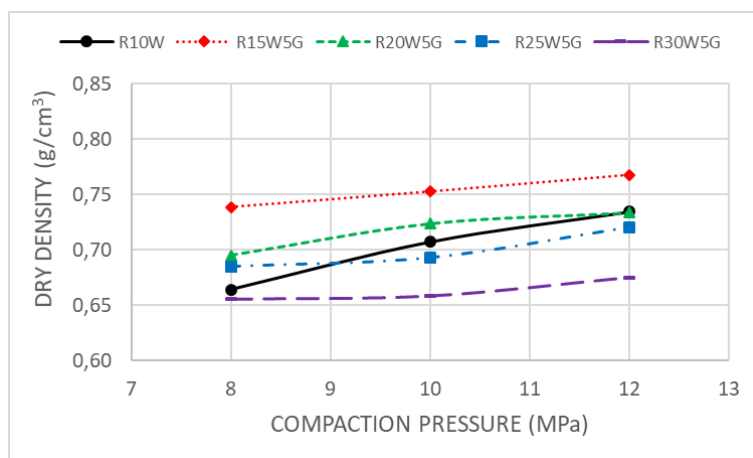
a)



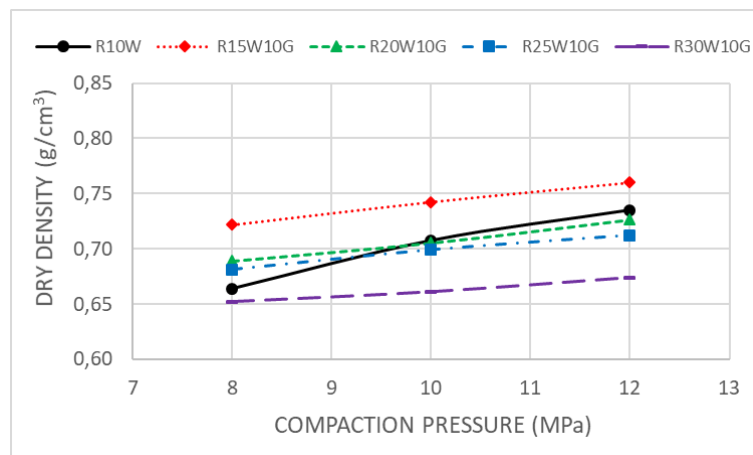
b)



c)



d)



e)

Figura 23. Relación entre las densidades y presiones de compactación de las diferentes briquetas de SCG: a) sin ligante; b) 5% goma xantana; c) 10% goma xantana; d) 5% goma guar; e) 10% goma guar.



Así, en el caso de las combinaciones con solo SCG, la densidad seca máxima de 0,735 g/cm<sup>3</sup> fue obtenida por la combinación con 10% de humedad con una energía de compactación de 12 MPa.

En las combinaciones con xantana y guar, se observaron densidades más altas en comparación con las combinaciones solo con SCG debido a la presencia del ligante en las mezclas. A excepción de las combinaciones con ligante y con un 10% de humedad, que obtuvieron menores densidades. Estas combinaciones no fueron funcionales ya que se rompieron durante la toma de medidas para determinar la densidad, por lo que no se les hicieron el resto de ensayos.

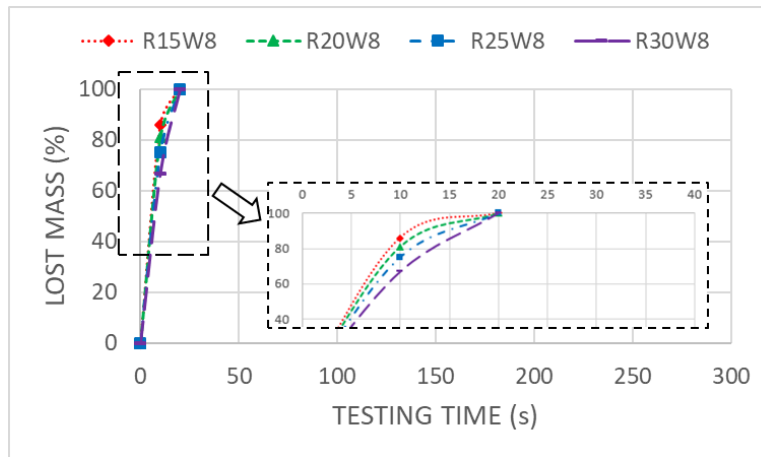
La mayor densidad seca de las combinaciones con goma xantana la obtuvieron las muestras con un 15% de contenido de humedad y un 10% de ligante (R15W10X12), con 0,819 g/cm<sup>3</sup>. Las combinaciones de 10% de xantana comparadas con las de 5%, mostraron un aumento de la densidad seca para los contenidos de agua de 15%, 20% y 25%. En las combinaciones con el 30% de humedad se observó una disminución de las densidades de la muestra para el 10% de este ligante. El valor más bajo, 0,672 g/cm<sup>3</sup>, lo alcanzó la combinación R30W10X8.

Las combinaciones de goma guar alcanzaron valores de densidad más bajos que las que contenían goma xantana para la misma dosis de ligante, contenido de humedad y presión de compactación, mostrando en general, una menor capacidad de compactación. Este ligante alcanzó su mayor valor de densidad seca para la combinación R15W5G12 con 0,768 g/cm<sup>3</sup> y su valor más bajo para la combinación R30W10G8 con 0,652 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

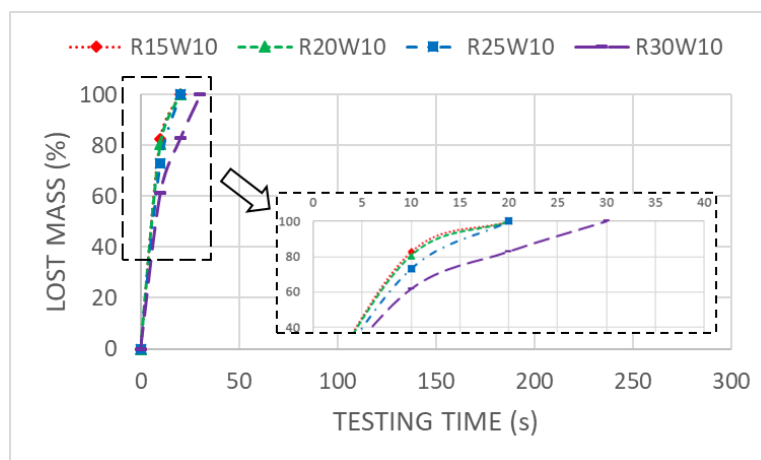
#### 5.2.6.2 Durabilidad

Los resultados del ensayo de durabilidad se muestran en las figuras 24 a 28, y están expresados como porcentajes de masa perdida desde el valor inicial del ensayo.

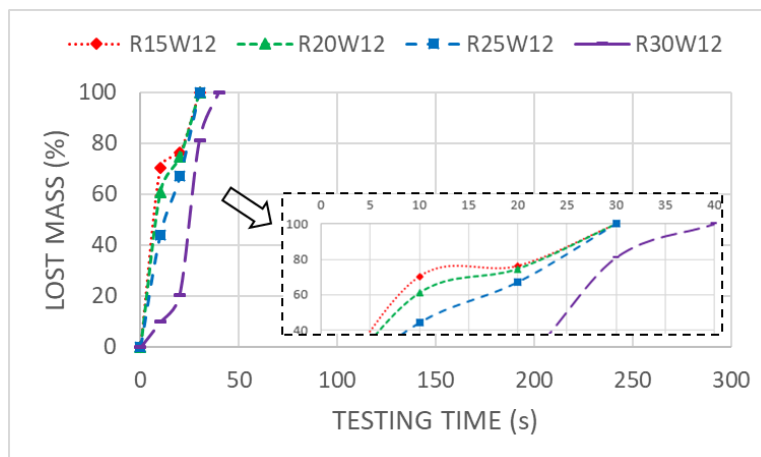
Las combinaciones con 10% de humedad no se consideraron, ya que se destruyeron completamente antes de los primeros 5 segundos del ensayo para todas las combinaciones.



a)



b)



c)

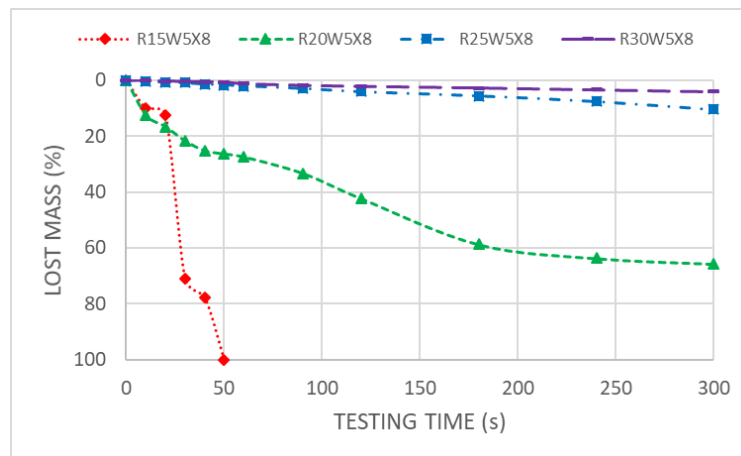
**Figura 24. Resultados del test de durabilidad de las briquetas sin ligante para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.**

Las combinaciones sin ligante, que se muestran en la figura 24, mostraron una baja durabilidad que aumentó ligeramente a medida que lo hacían el contenido de humedad

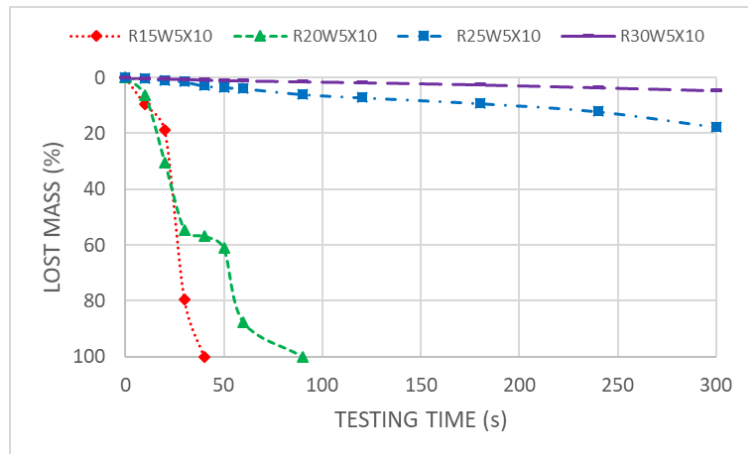
y la energía de compactación. Todas las combinaciones fabricadas con 8 y 10 MPa se destruyeron completamente antes de los 20 segundos, a excepción de la R30W10 que superó los 20 segundos de ensayo manteniendo un 17% de la masa de origen. Las briquetas fabricadas con 12 MPa y sin ligante, superaron los 20 segundos de ensayo, siendo R30W12 la mejor combinación de SCG puro, alcanzando los 30 s con una masa remanente del 19%.

Las otras combinaciones de SCG mostraron una baja durabilidad que aumentó ligeramente a medida que lo hacían el contenido de humedad y la energía de compactación, lo que demuestra un efecto beneficioso de la humedad y la presión de compactación sobre la durabilidad de las briquetas. El agua actúa como agente ligante y lubricante y ayuda a desarrollar las fuerzas de Van der Waals aumentando el área de contacto entre las partículas (Kaliyan & Morey, 2010; Rajaseenivasan et al., 2016).

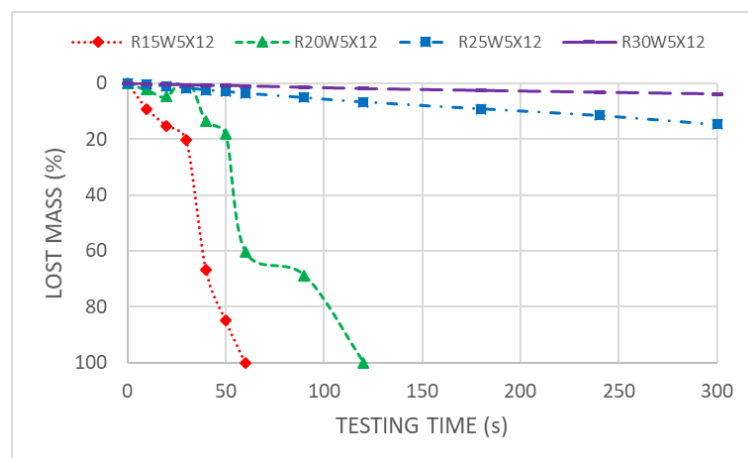
En el caso de las combinaciones de briquetas con 5% y 10% de goma xantana, representadas en las figuras 25 y 26, se obtuvieron resultados más prometedores. En todos los casos, la masa perdida disminuyó al aumentar el contenido de humedad. Esta mejora de la durabilidad de las muestras fue más clara para el 25 y el 30% del contenido de agua.



a)



b)

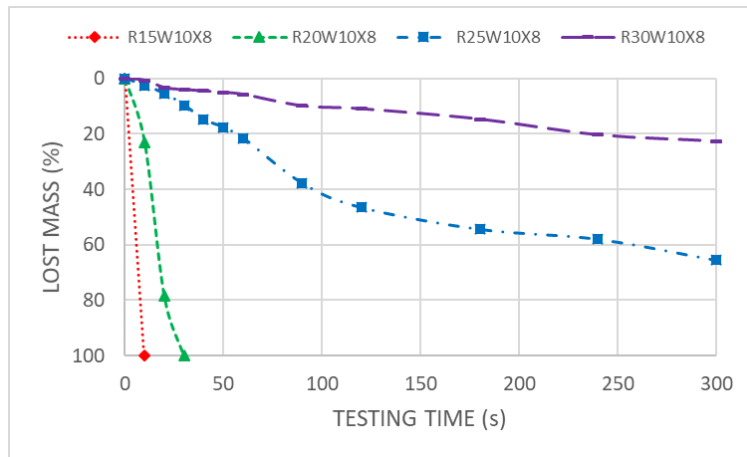


c)

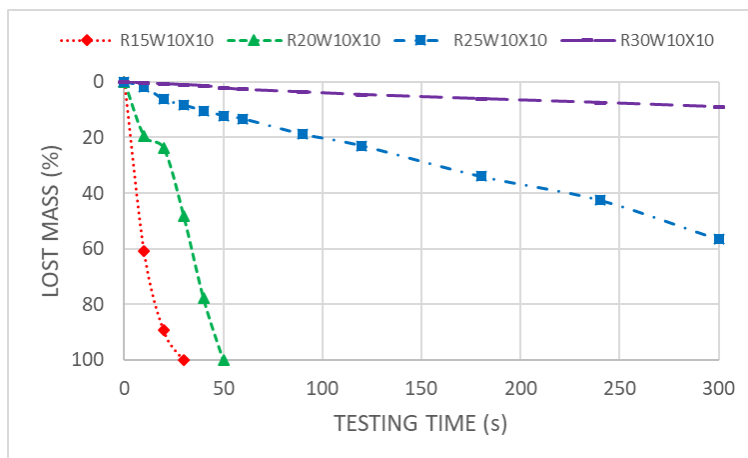
**Figura 25. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.**

Las briquetas con 5% de goma xantana, mostraron las menores pérdidas de masa de todas las combinaciones fabricadas. Los mejores resultados se dieron para el 30% de contenido de humedad, siendo el mejor resultado el obtenido por las fabricadas a 12 MPa de presión de compactación, con una pérdida de masa del 3,9% tras 300 segundos de prueba. A 8 MPa y 10 MPa, se alcanzó un 4,0% y un 4,7% de pérdida de masa, respectivamente.

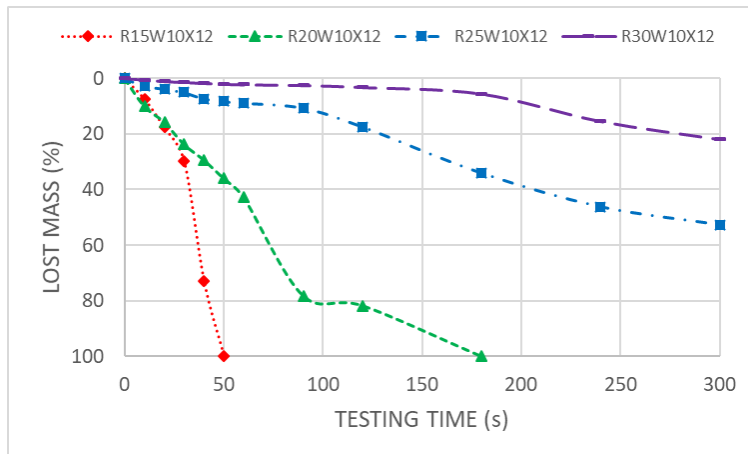
Cuando la dosis de goma xantana se incrementó hasta el 10%, manteniendo constantes los otros parámetros de fabricación, las pérdidas de masa aumentaron. Para un 10% de dosificación, la menor pérdida de masa la alcanzó la combinación R30W10X10, con un 9,1%, seguida de R30W10X12, con un 21,9% y R30W10X8 con un 22,5% de pérdida de masa respectivamente.



a)



b)

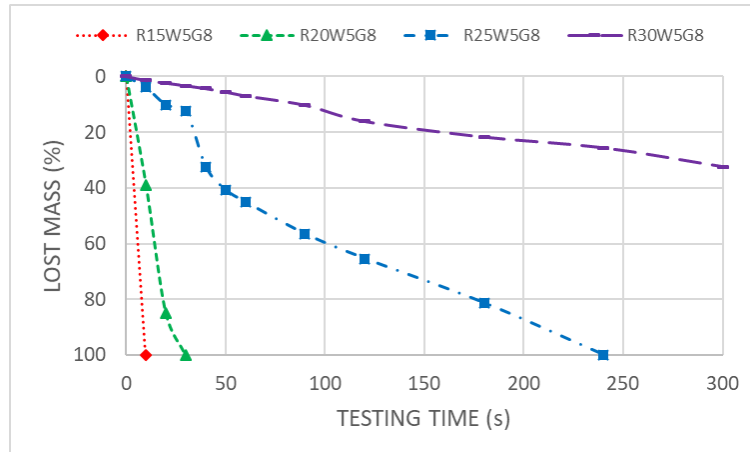


c)

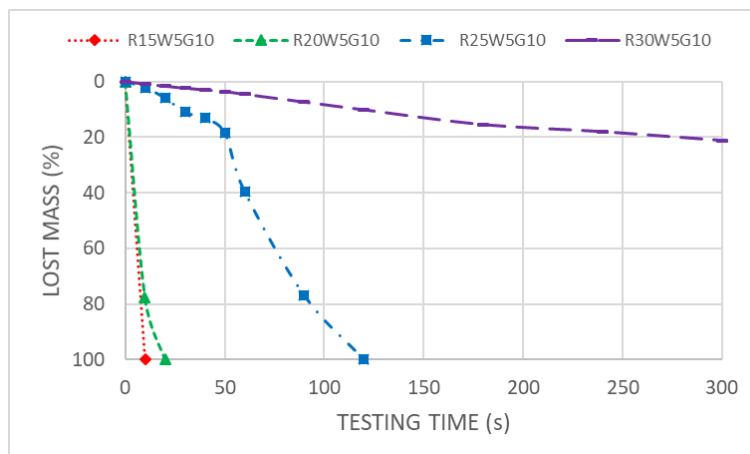
**Figura 26. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 10% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.**

En el caso de las combinaciones de goma guar (figuras 27 y 28), se observó un comportamiento similar al de las briquetas con xantana: la durabilidad aumentó a

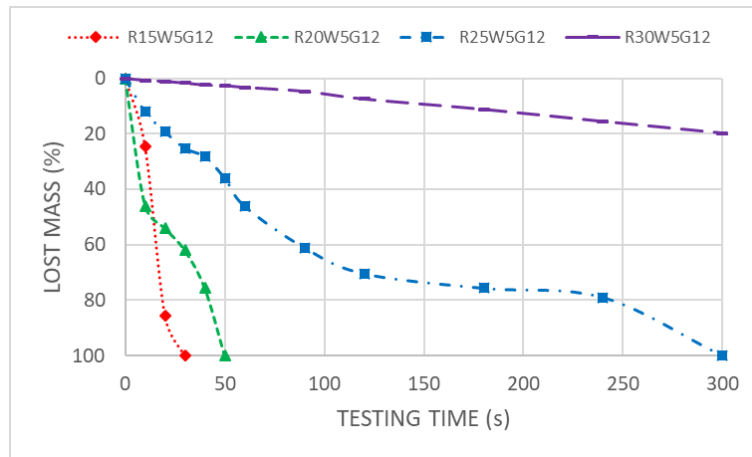
medida que lo hizo la humedad, no se observó ninguna relación entre la energía de compactación y la durabilidad y el 5% de la dosificación alcanzó mejores valores de durabilidad que el 10%. El mejor resultado de durabilidad lo obtuvo R30W5G12, con una pérdida de masa del 19,8%. Cabe señalar que, al comparar las combinaciones con los mismos parámetros, pero con un ligante diferente, las combinaciones de goma guar obtuvieron peores resultados que las de goma xantana.



a)

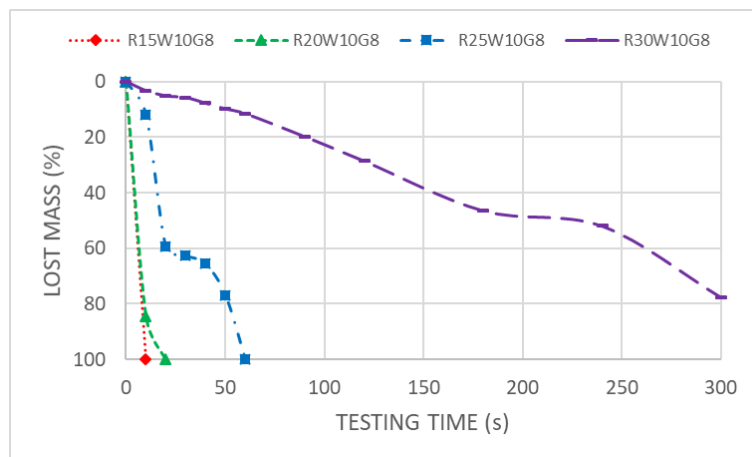


b)

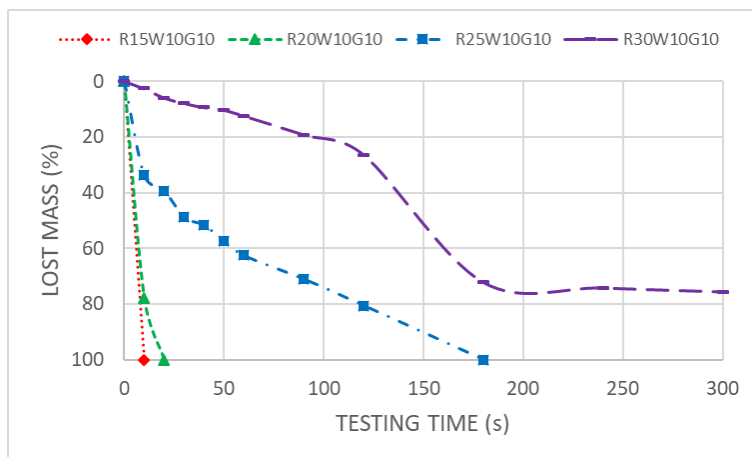


c)

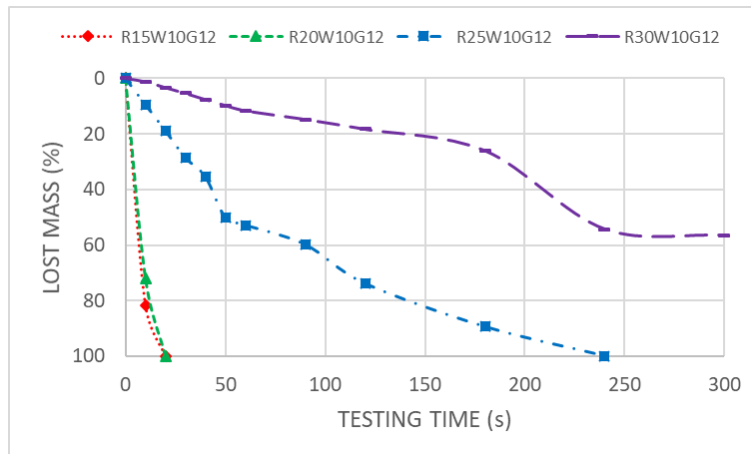
Figura 27. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 5% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.



a)



b)



c)

**Figura 28. Resultados del test de durabilidad de las briquetas con 10% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.**

En general, para todas las combinaciones con ligantes, la durabilidad no mostró ninguna relación directa con la presión de compactación. En cambio, sí que hubo relación directa entre la durabilidad y el contenido en humedad. En las combinaciones con gomas como ligante, el agua no solo actúa como aglutinante y lubricante de las partículas generando fuerzas de Van der Waals al aumentar el área de contacto entre las partículas, sino que también solubiliza la goma desarrollando su capacidad ligante (Kaliyan & Morey, 2010; Muazu & Stegemann, 2015; Rajaseenivasan et al., 2016).

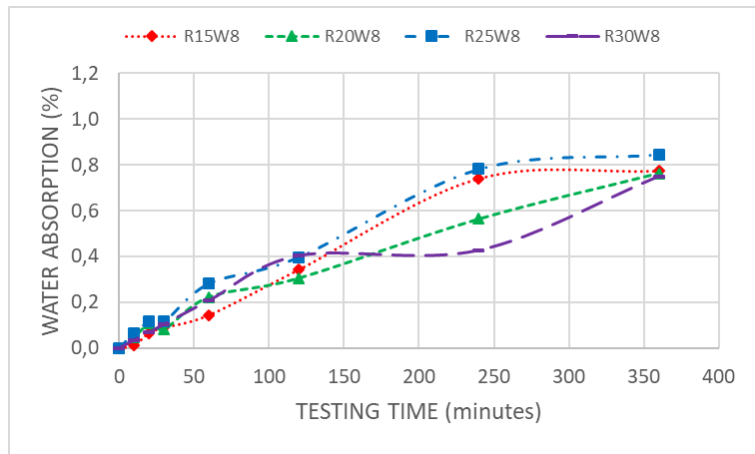
Estos resultados demuestran el efecto beneficioso sobre la durabilidad de las briquetas, del uso de ligantes, el contenido de humedad de las muestras y la presión de compactación.

### 5.2.6.3 Absorción de agua

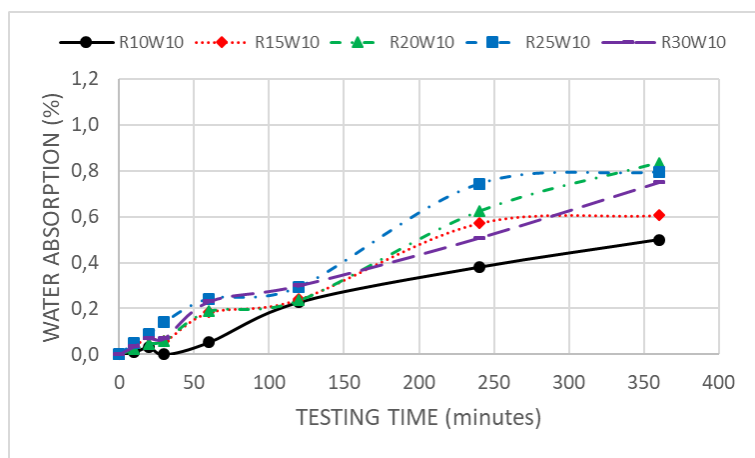
Las figuras 29 a 33 muestran los resultados del ensayo de absorción de agua, en todos los casos se observa un aumento del agua absorbida a lo largo del tiempo de ensayo. No se observó ninguna relación entre la absorción de agua y el tipo de ligante, la dosis del mismo, la humedad de fabricación o la presión de compactación.

En el caso de las briquetas de marro de café sin ligantes, que se muestran en la figura 29, se observa una menor dispersión de resultados entre las combinaciones con respecto a aquellas fabricadas con ligantes.

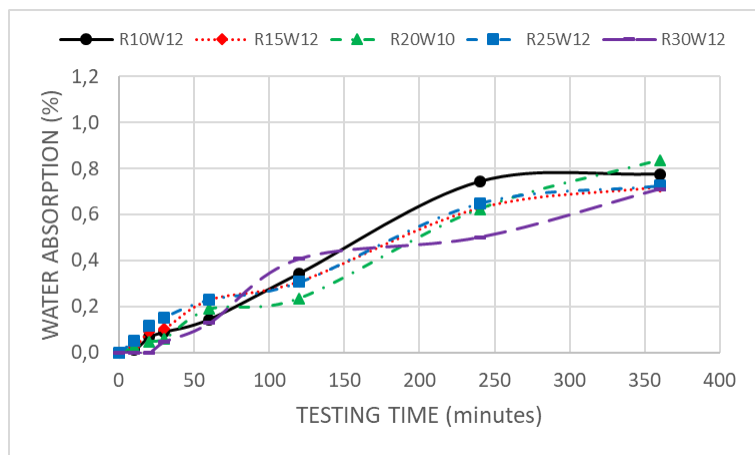




a)



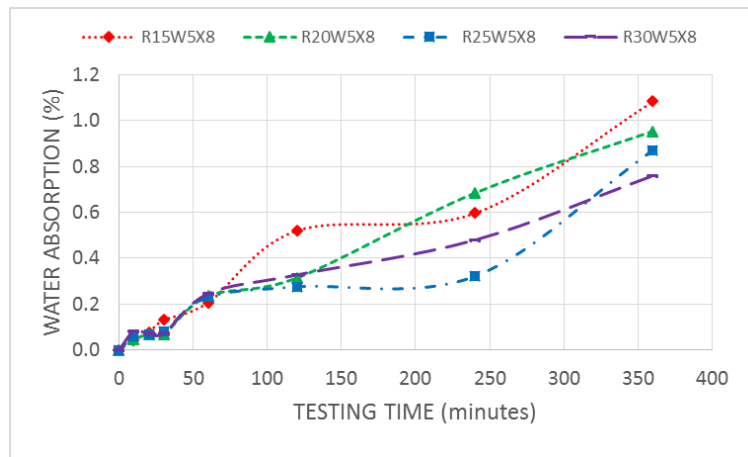
b)



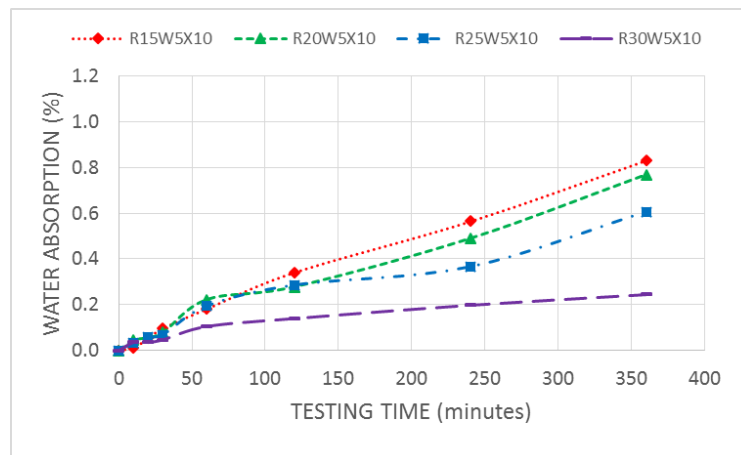
c)

Figura 29. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas sin ligante para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.

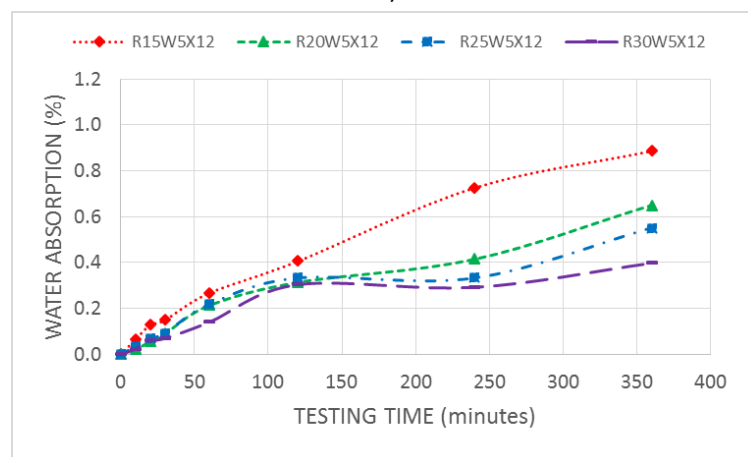
En las combinaciones con un 5% de goma xantana, representadas en la figura 30, el mayor valor de absorción de agua lo alcanzó la combinación R15W5X8 con un 1,08%. La absorción de agua más baja la alcanzó la combinación R30W5X10, con un 0,25%.



a)



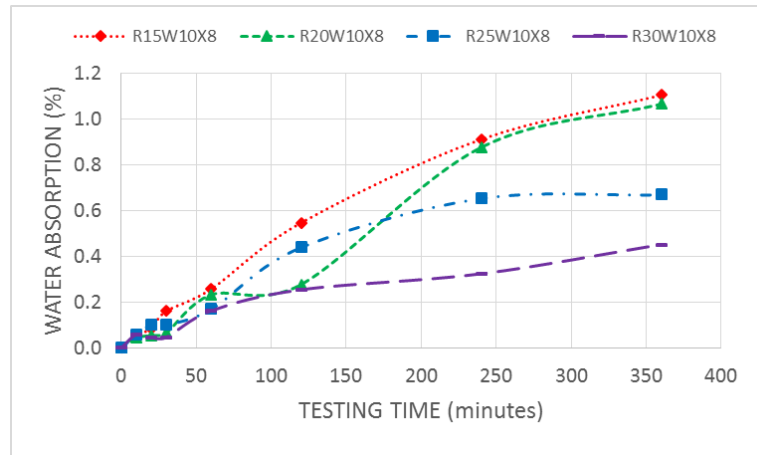
b)



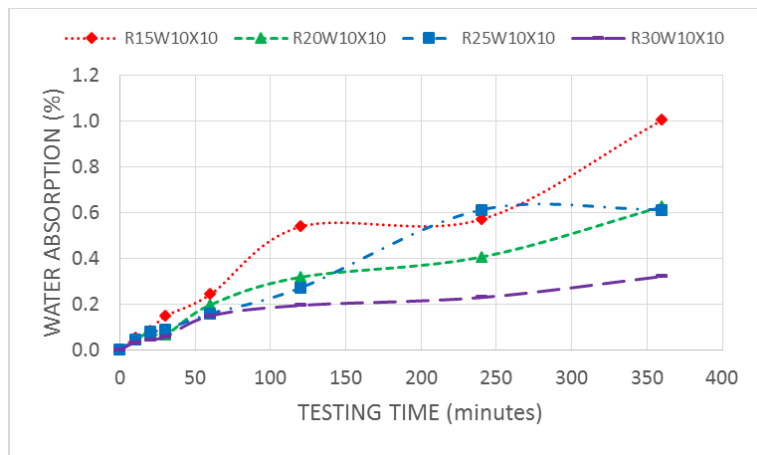
c)

Figura 30. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.

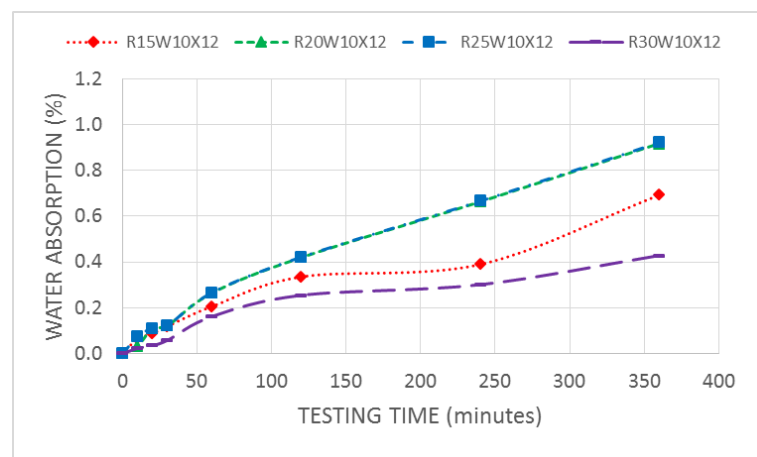
Para el 10% de goma xantana (figura 31), la absorción de agua osciló entre el 1,10% y el 0,32% para las combinaciones R30W10X8 y R30W10X10, respectivamente.



a)



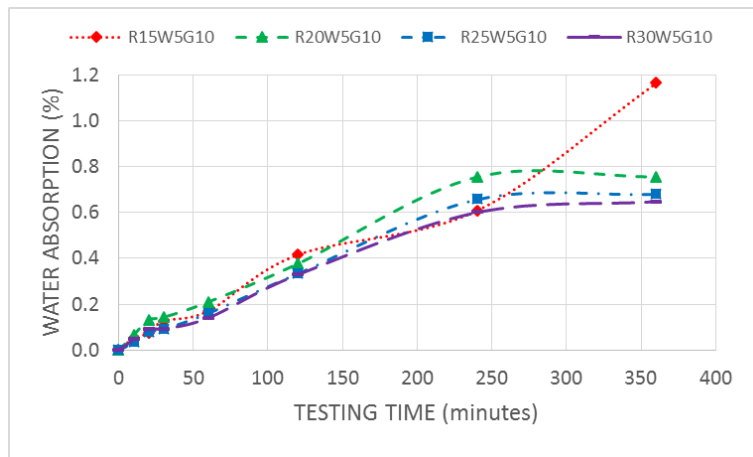
b)



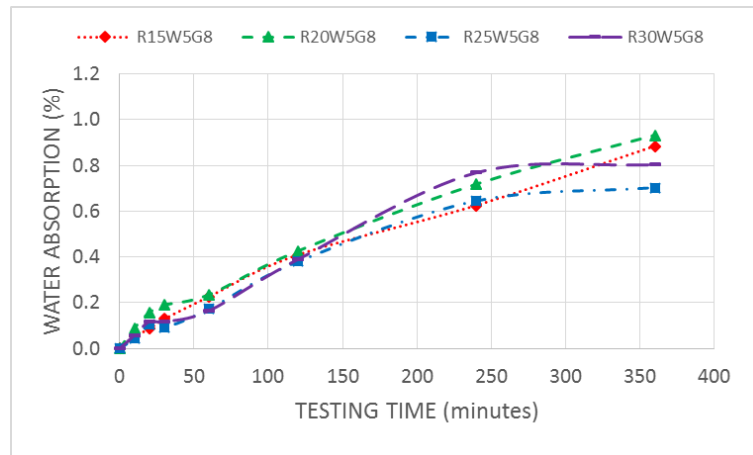
c)

Figura 31. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma xantana para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.

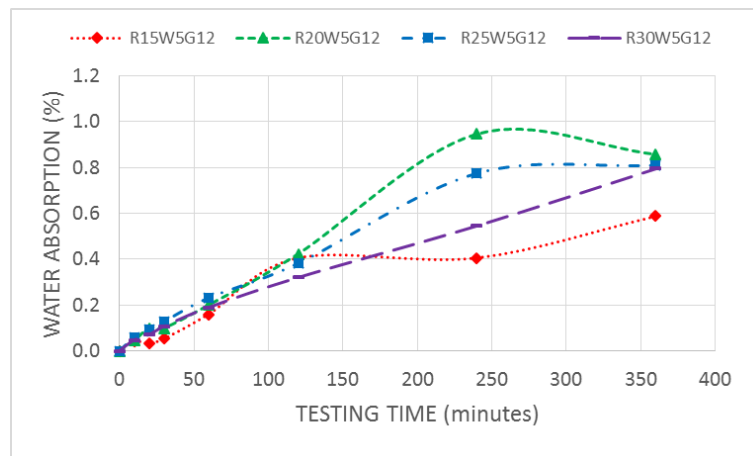
Entre las muestras con un 5% de goma guar (figura 32), la mayor absorción de agua se consiguió con la combinación R15W5G10, con un 1,17%, y la más baja con R15W5G12, con un 0.59%.



a)



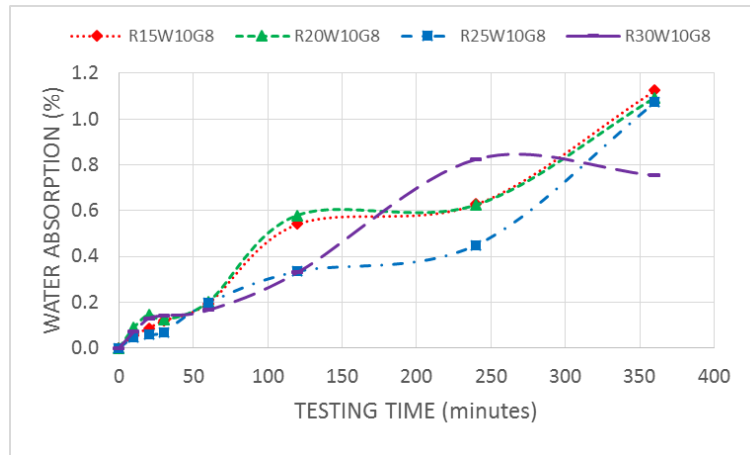
b)



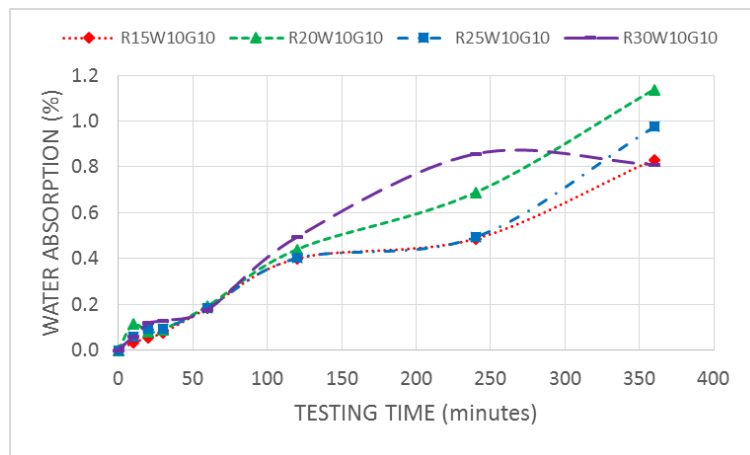
c)

Figura 32. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 5% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.

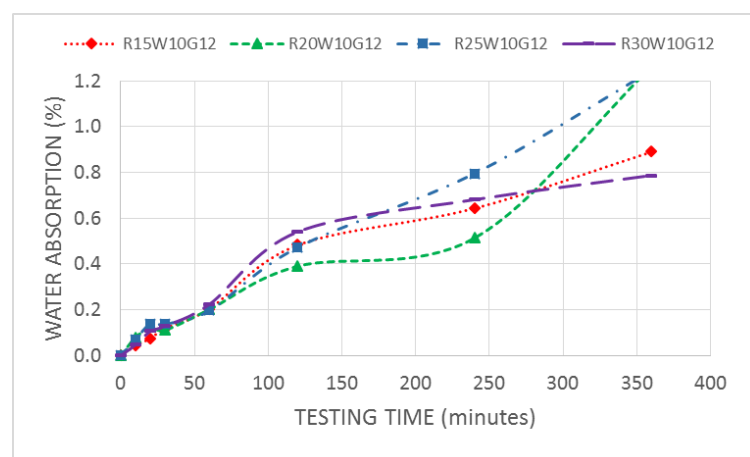
Por último, para las combinaciones del 10% de goma guar (figura 33), la absorción de agua osciló entre el 1,26% y el 0,75% para R20W10G12 y R30W10G8 respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 33. Resultados del ensayo de absorción de agua de las briquetas con 10% de goma guar para las presiones: a) 8MPa; b) 10MPa; c) 12 MPa.

Teniendo en cuenta que los valores de absorción de agua no son superiores al 1,2%, no se observa una tendencia significativa en las diferentes combinaciones, ni se puede afirmar la existencia de diferencias significativas entre los ligantes.

#### 5.2.6.4 Características de combustión

Con respecto a los ensayos químicos realizados a las diferentes combinaciones de briquetas, en la tabla 6 se muestran los resultados de análisis inmediato, elemental y del poder calorífico inferior.

Tabla 6. Caracterización química y poder calorífico de las combinaciones de briquetas.

	SCG	SCG+5% xantana	SCG+10% xantana	SCG+5% guar	SCG+10% guar
<b>Análisis inmediato (% masa)</b>					
<b>Humedad</b>	2,46	3,84	4,14	3,93	3,96
<b>Volátiles</b>	78,88	76,35	75,85	76,43	76,33
<b>Carbono fijado</b>	18,00	19,01	19,05	19,07	19,20
<b>Cenizas</b>	0,66	0,81	0,97	0,57	0,52
<b>Análisis elemental (% masa)</b>					
<b>N</b>	2,01	1,74	1,72	1,69	1,67
<b>C</b>	57,29	57,23	57,20	55,79	54,50
<b>H</b>	7,52	7,78	7,84	7,48	7,37
<b>S</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>O</b>	33,18	33,25	33,24	35,04	36,46
<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>	25,40	24,45	23,50	24,40	24,32

El marro de café mostró unas características de combustión adecuadas en comparación con otros tipos de biomasa, especialmente por su bajo contenido en cenizas (Brand et al., 2017; Jenkins et al., 1998; Lubwama & Yiga, 2018; Muazu & Stegemann, 2015; Ndindeng et al., 2015; Rajaseenivasan et al., 2016). El empleo de ambos ligantes disminuyó el contenido en volátiles y aumentó el carbono fijado. Las combinaciones con 5% y 10% de goma xantana mostraron una disminución del contenido de volátiles a

76,35% y 75,85%, mientras que las combinaciones con 5% y 10% de goma guar alcanzaron el 76,43% y el 76,33%, respectivamente.

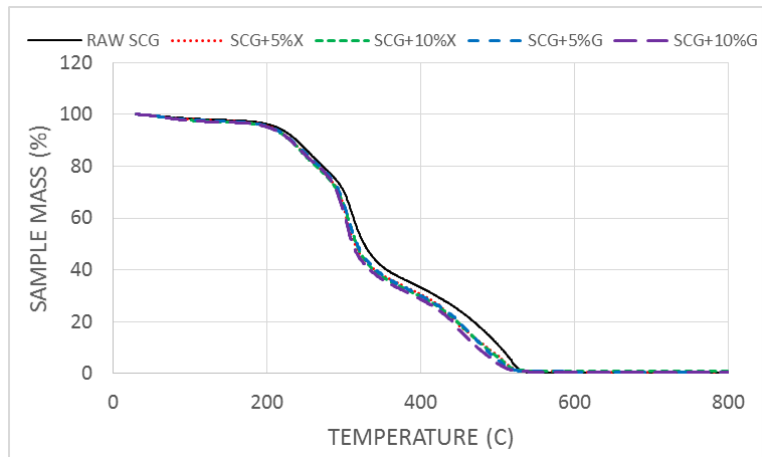
Respecto al carbono fijado, las combinaciones con 5% y 10% de goma xantana aumentaron el valor de SCG de 18,00% a 19,01% y 19,05% respectivamente. Las combinaciones con el 5% y el 10% de goma guar alcanzaron el 19,07% y el 19,20%.

La disminución de los volátiles y el aumento del carbono fijado podrían sugerir unas propiedades de combustión más estables de las combinaciones que contienen ligantes con respecto a la que no, ligeramente mejor en las briquetas con guar que las de goma xantana. El contenido de cenizas del SCG, 0,66%, aumentó a 0,81% y 0,97% con el 5% y el 10% para las muestras de goma xantana, lo que indica una ligera disminución de la calidad como combustible sólido, pero manteniendo el contenido de cenizas inferior al 6% requerido por la norma ISO 17225-7 para las briquetas no leñosas. La goma guar disminuyó el contenido de cenizas hasta el 0,57% y el 0,52% con el 5% y el 10% de dosificación, respectivamente. Esto sugiere otra mejora de la calidad como combustible de las combinaciones de guar, como es su menor generación de residuos de combustión.

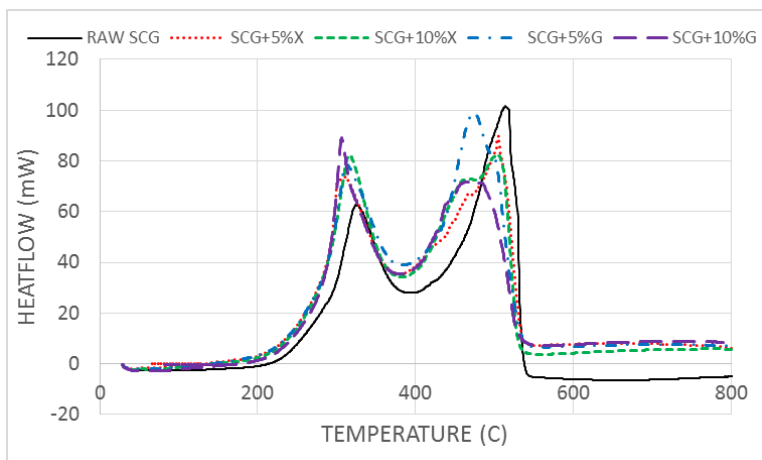
El análisis elemental señaló una disminución del contenido de nitrógeno en las muestras tratadas con ambos ligantes, lo que podría suponer una potencial disminución de las emisiones de compuestos basados en el nitrógeno durante la combustión. Esto es más evidente cuando se utiliza la goma guar como ligante, cuyas combinaciones con un 5% y un 10% de goma guar redujeron el contenido de nitrógeno en un 15,95% y en un 16,92% respectivamente, en comparación con la combinación con solo SCG. Las combinaciones con xantana lograron una reducción del N del 13,43% con el 5% y un 14,43% con el 10% respectivamente. Ninguna de las combinaciones ensayadas mostró contenido de S, por lo que no se esperan emisiones de compuestos de azufre en las combustiones.

Por último, el poder calorífico inferior del SCG, 25,40 MJ/kg, disminuyó con la adición de ambos ligantes, especialmente para las combinaciones de goma xantana. Esto se debe a la sustitución parcial de los compuestos de SCG de mayor energía por estas gomas de menor poder calorífico. Como se esperaba, el poder calorífico inferior mostró una relación indirecta con la dosis de ligante. Así, las combinaciones de guar al 5% y al 10% alcanzaron 24,39 MJ/kg y 24,32 MJ/kg, respectivamente. La goma xantana al 5% alcanzó 24,45 MJ/kg y 23,50 MJ/kg para la combinación con 10%.

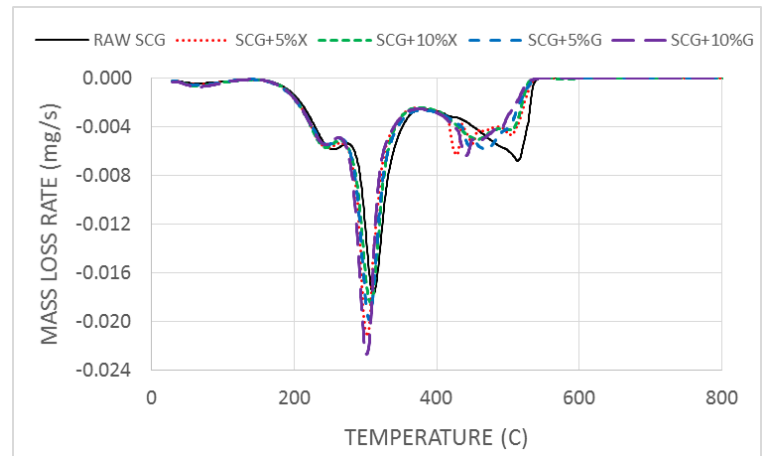
La figura 34 muestra los perfiles TG, DTA y DTG de las combinaciones de briquetas ensayadas.



a)



b)



c)

Figura 34. Resultados de los ensayos termogravimétricos a) TG; b) DTG; c) DTA.



Las curvas termogravimétricas mostraron las etapas típicas de cualquier biomasa durante su proceso de combustión: deshidratación, combustión de volátiles, combustión de carbono fijado y agotamiento. Estas curvas muestran un menor contenido de volátiles y de carbono fijado en el caso de las combinaciones con ligantes frente a la que únicamente tiene SCG, en aparente contradicción con los valores de la tabla 6. Este resultado se atribuyó a los resultados tan similares obtenidos de cada una de las combinaciones, posibles errores instrumentales y/o posibles faltas de homogeneidad provocadas por el pequeño tamaño de muestra empleado en estos ensayos, 10 mg.

Las curvas DTA de las combinaciones con xantana, mostraron una disminución de la intensidad de los picos exotérmicos correspondientes al carbono fijado, en comparación con la muestra de SCG. También se observó una disminución de la temperatura del pico de combustión de carbono fijado de 515°C hasta los 500-505°C. En el caso de las combinaciones con goma guar, la intensidad de estos picos también disminuyó y sus temperaturas cambiaron a aproximadamente 470°C.

La intensidad de los picos exotérmicos debidos a la combustión de volátiles, aumentó para las combinaciones con xantana respecto a la referencia, apareciendo estos picos a temperaturas más bajas, decreciendo de 330°C a 310-318°C. En las combinaciones de goma guar aumentó la intensidad de los picos exotérmicos de volátiles y su temperatura cambió a aproximadamente 310 °C.

Para ambas gomas, las variaciones de intensidad de los picos exotérmicos estaban directamente relacionadas con sus dosis, a más cantidad de ligante, más intensidad de los picos.

Las curvas DTG mostraron un aumento de la tasa de combustión para las combinaciones con ligantes en el rango de 260-380°C, correspondiente a la combustión de los compuestos volátiles. Estos resultados sugieren una menor calidad en la combustión de las combinaciones que contienen gomas y no coinciden con los contenidos volátiles mostrados en la tabla 6, por las mismas razones que las curvas DTA.

El mayor aumento de la tasa de pérdida de masa lo alcanzó la muestra de goma guar al 10%, seguida por la de xantana al 5%, la de guar al 5% y por último, la de xantana al 10%. También se observó la disminución de la temperatura de los picos secundarios en comparación con la combinación de SCG. También se observó una disminución de las temperaturas de los picos de velocidad de pérdida de masa en la combustión, en comparación con la SCG.

### 5.3 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA AL RESIDUO DE POLVO DE CELULOSA (CFP)

El segundo material que se ha estudiado en la presente tesis doctoral, y que se presenta en la tercera publicación científica, es el polvo de celulosa de papel que se genera al producir este material aislante. Para el desarrollo de la investigación se empleó el residuo generado por Aislanat S.A., empresa navarra que fabrica aislamientos de celulosa para su aplicación en edificios mediante proyectado y/o insuflado.

#### 5.3.1 DETECCIÓN Y ANÁLISIS DE LA NECESIDAD DE VALORIZACIÓN DE CFP

Como se ha introducido previamente, el aislamiento de edificios por insuflado o proyección de celulosa, es un sector que está en auge, debido a la cada vez más evidente necesidad de aislar correctamente la flota residencial existente, para ahorrar en el consumo de energía necesario para enfriar o calentar los mismos, además de para conseguir un mejor confort térmico y un menor coste económico para los inquilinos.

Según datos del Instituto Nacional de Estadística (INE), en 2021 España contaba con 25,97 millones de viviendas, de las cuales 13,64 millones son anteriores a la obligatoriedad de cumplimiento de la NBE-CT-79 que es la primera norma que estableció requisitos en cuanto a condiciones térmicas, en el año 1979. Además, otros 10,18 millones, aunque cumplan dicha norma, son anteriores al Código Técnico de la Edificación (CTE) de 2006 y modificado en 2019 incrementando las exigencias. Dicho CTE incluye unas exigencias de aislamiento superiores y adecuadas para las tecnologías actuales, por lo que casi 24 millones de las viviendas de España deberían mejorar su aislamiento.

El sector de la edificación en Europa es el responsable de emitir más de un tercio de los gases de efecto invernadero. Este hecho unido a que en la actualidad el 75% de los edificios de la UE son energéticamente ineficientes y que se estima que entre el 85 y 95% de los edificios existentes actualmente se seguirán empleando en 2050 (Comisión Europea, 2020), ponen de manifiesto la necesidad de actuar en este sector para ayudar en la consecución del ODS 7 de energía asequible y no contaminante. Un edificio mal aislando o sin aislamiento genera rendimientos energéticos muy deficientes, provocando el consumo de gran cantidad de energía para obtener confort térmico en su interior. La larga vida útil de los edificios, hace que la rehabilitación energética de los mismos mediante aislamiento térmico sea la mejor inversión económica y de confort.

La proyección o insuflado de celulosa como material aislante, se presenta como una oportunidad para rehabilitación de edificios con baja eficiencia energética. Esta técnica

de rehabilitación, además de favorecer el confort térmico de los edificios, con el consecuente ahorro energético que supone, se diferencia del resto de técnicas de aislamiento de edificios por su carácter sostenible. Esto es debido a que la celulosa que se emplea como material aislante proviene del residuo de papel de periódico.

La creciente necesidad de aislar térmicamente edificios ya edificados puede generar un gran incremento en la producción del residuo de aislante de celulosa empleado en la presente tesis doctoral.

### 5.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL CFP Y ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS DE VALORIZACIÓN

Tras analizar la necesidad de valorizar este residuo, se realizó una caracterización del mismo mediante una extensa revisión bibliográfica, ensayos químicos y físicos.

La muestra estudiada en esta tesis es el residuo de una empresa que reutiliza papel de periódico para su empleo como material aislante en edificios. Este material se caracteriza por ser una celulosa de fibra corta, debido a su forma de obtención mecánica. El residuo de polvo de celulosa, se genera en los pasos posteriores a la adición de las sales bórnicas al producto aislante, por lo que previsiblemente además de celulosa, contiene una pequeña cantidad de bórax.

La muestra de residuo de celulosa de papel fue homogeneizada en el laboratorio antes de proceder a la caracterización del material.



Figura 35. Residuo de polvo de fibra de celulosa.

El polvo de fibra de celulosa empleado tiene una densidad de  $0,091 \text{ g/cm}^3$  y un 1% de humedad, que se determinó mediante el secado de varias muestras durante 24 horas en estufa a  $105^\circ\text{C}$ . El residuo de CFP obtuvo un poder calorífico inferior de  $14,98 \text{ MJ/kg}$ .

El material aislante de celulosa se hace con papel de fibra corta, se trata de un tipo de papel considerado de baja calidad debido que no permite un ciclo de reciclado tan alto como el papel de fibra larga, por lo que es interesante buscar otros métodos de valorización del mismo. Además, el residuo estudiado concretamente en esta tesis, el CFP, es el generado en el proceso de fabricación del material aislante, por lo que se trata de las fibras más cortas que se generan en el proceso y que no sirven para su empleo como aislante. El método utilizado para extraer la celulosa de fibra corta para producir el material aislante, hace que no se pierda la lignina, esto no interesa a la industria papelera porque con el paso del tiempo se oxida y produce el amarilleamiento del papel, en cambio para la producción de combustibles sólidos de biomasa es un factor positivo ya que la lignina favorece el ligado de las partículas durante los procesos de densificación (Ciolkosz et al., 2017; Shankar T., Christopher T. Wright, 2011).

La celulosa, que es el principal componente del CFP, tiene un poder calorífico inferior de  $14,57 \text{ MJ/kg}$  según la bibliografía, lo que, unido a la potencial presencia de lignina, sugiere el interés de valorizar dicho residuo como combustible sólido de biomasa (W. Chen et al., 2017).

En este caso, se ha considerado utilizar la tecnología de peletización, se trata de la tecnología de densificación de biomasa más habitual (Jackson et al., 2016; Mostafa et al., 2019; Nishiguchi & Tabata, 2016; Pradhan et al., 2018). Durante este proceso, las partículas sólidas, con o sin ligantes, se unen entre sí mediante fuerzas de atracción, difusión de moléculas o cristalización de sus componentes. De esta forma, se genera un producto con mayor densidad, mayor durabilidad y mejores propiedades de combustión (Cheng et al., 2018; Frodeson et al., 2019; Garcia-Maraver et al., 2015; Huang et al., 2017; Jiang et al., 2016; Karkania et al., 2012; Kong et al., 2016; Marrugo et al., 2019; Poddar et al., 2014; Xia et al., 2019).

Aunque existen trabajos que demuestran la idoneidad de diferentes materiales lignocelulósicos para la fabricación de combustibles sólidos de biomasa (Ciolkosz et al., 2017; Iftikhar et al., 2019; Kong et al., 2012; Niedziółka et al., 2015; Puig-Arnavat et al., 2016; Whittaker & Shield, 2017), se desconoce el potencial del polvo de aislante de celulosa con sales de boro tanto para ser peletizado, como su potencial como fuente de energía. Esta posible vía de valorización es especialmente interesante ya que permite, además de favorecer a los ODS 7 y 12, tratar de recuperar las sales bóricas del residuo de partida y valorizar un residuo que en la actualidad no es valorizado.

### 5.3.3 DEFINICIÓN Y DESARROLLO DEL SISTEMA DE VALORIZACIÓN DE CFP

Tras caracterizar el residuo, se determinó que la vía de valorización más adecuada para el CFP es la fabricación de pellets para generar energía verde y la posterior recuperación del boro del mismo.

Para poder valorizar energéticamente dicho residuo, se requiere densificarlo, debido a su baja densidad y su naturaleza pulverulenta. Al peletizarlo, se podría obtener un producto fácilmente gestionable mediante los sistemas de manipulación, transporte, almacenamiento, alimentación y combustión normalmente utilizados, ya que se genera un producto homogéneo y con poca humedad.

En este caso, se ha considerado más interesante la fabricación de pellets debido a su posible uso en industria. Como este residuo se genera únicamente a nivel industrial, hace más fácil su empleo en dicho sector y más concretamente en las fábricas donde se genera, para evitar el transporte, ayudando a generar energía verde y favoreciendo que el proceso de fabricación de aislante de celulosa sea aún más sostenible. Para el uso en calderas industriales, los pellets tienen un beneficio frente a las briquetas, leña o astillas, que es la capacidad de manejarlos como si fueran un fluido, que permite automatizar el llenado de depósitos y alimentación de las calderas.

Los ligantes empleados en la fabricación de pellets de CFP son el lignosulfonato y el residuo de polvo de azúcar. El lignosulfonato es un aditivo comercial que se extrae de la algarroba y contiene sulfato de calcio, se emplea habitualmente en la peletización de materiales con bajo o nulo contenido en lignina, como por ejemplo en la fabricación de piensos para alimentación animal. Se escogió este ligante debido a que es de uso habitual en la fabricación de pellets, es fácilmente soluble en agua y se considera un recurso renovable debido a que se produce por extracción del algarrobo.

El polvo de azúcar es un residuo obtenido en la industria azucarera. Es el residuo que se genera por acumulación de partículas de sacarosa en las superficies de las máquinas y en la fábrica en general. Se trata de azúcar con una granulometría muy fina que por su origen es considerado un residuo. El interés de estudiar este ligante es el hecho de reutilizar otro residuo industrial, además de que también es soluble en agua.

La muestra de residuo de celulosa empleada en la investigación fue homogeneizada en el laboratorio antes de proceder a la caracterización del material y de fabricar los pellets.

Para la fabricación de cada combinación de pellets se prepararon 2 kg de celulosa. En las combinaciones con ligante, en primer lugar, se introdujo junto con el CFP durante veinte minutos en un mezclador de laboratorio para asegurar el mezclado correcto de

los constituyentes. A continuación, se agregó el agua lentamente mediante spray hasta conseguir la humedad óptima de la combinación, y a continuación fue mezclado en el mezclador de laboratorio durante cinco minutos adicionales. Para garantizar la homogeneización de la humedad por todo el material, las muestras se mantuvieron durante 24 horas en un recipiente cerrado antes de fabricar los pellets.

El peletizado consiste en la extrusión del residuo a través de una matriz con orificios sobre la que ejercen presión una serie de rodillos. La densificación de la biomasa se produce gracias a la presión y temperatura que se genera por la fricción entre el residuo y las paredes de los orificios de la matriz. La unión entre las partículas de la biomasa, se genera debido a las fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas y magnéticas, puentes de hidrógeno o enlaces covalentes entre moléculas del mismo.

En el caso concreto de esta investigación, se utilizó una peletizadora comercial, PLT100 de ECOFRICALIA, DE 4 kW de potencia con dos rodillos de 78 mm de diámetro, sobre un anillo matriz de acero de 22 mm de espesor y 119 mm de diámetro perforado con agujeros de 4 mm de diámetro.

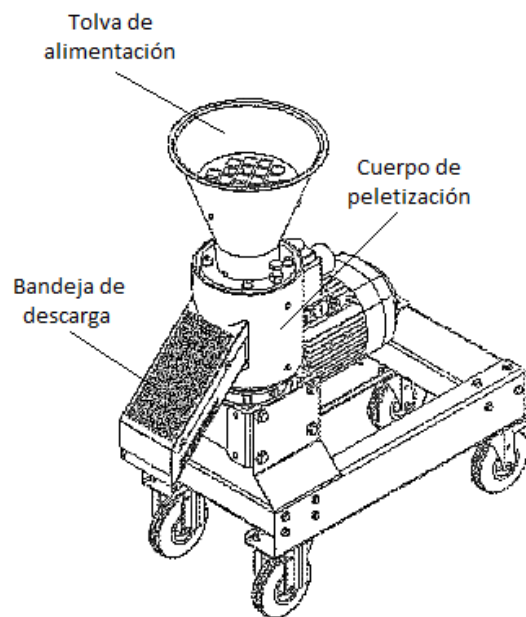


Figura 36. Esquema de la peletizadora PLT100. Fuente: Elaboración propia.

Antes de introducir el material, se mantuvo la peletizadora funcionando durante al menos 10 minutos para garantizar que el anillo de la matriz alcanzara la temperatura óptima de trabajo. Cada mezcla fue introducida por la tolva de la parte superior de la máquina, los rodillos rotatorios empujan el material hacia abajo y lo comprimen contra el anillo de la matriz, de esta forma el material pasa por los orificios se densifica y se calienta, lo que libera las sustancias ligantes que ayudan a la conformación del pellet.

El material sale por la parte baja del anillo en forma de pellets, que se fragmentan por sí mismos al caer. Los pellets producidos se recogen en la cámara inferior y salen de la máquina a través de la bandeja de descarga.

Los primeros 500 g de pellets fabricados de cada combinación se rechazaron, para evitar la posible contaminación por restos de combinaciones anteriores o del material empleado para precalentar la máquina. Una vez fabricados, los pellets se mantuvieron en condiciones de laboratorio (23+/-1°C y 60+/-5% de humedad relativa) durante 12 horas, para enfriarse y secarse antes de realizar los ensayos.

La codificación empleada para identificar las diferentes combinaciones de pellets de celulosa fabricadas es la siguiente:

**C-(DO)(BI)-(MC)W**; donde:

**C** (Cellulose): Residuo de polvo de aislante de celulosa

**DO** (Dosage): Dosis de ligante (%)

**BI** (Binder): Tipo y cantidad de ligante

**MC** (Moisture Content): Contenido de humedad (%)

Los parámetros de fabricación de los pellets de polvo de aislante de celulosa se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7. Parámetros de fabricación de pellets de residuo de CPF.**

Biomasa	Contenido de humedad (%)	Tipo de ligante	Dosificación del ligante (%)
Residuo de celulosa	5 (W)	Sin ligante Lignosulfonato Azúcar	1 2
	10 (W)		
	15 (W)		
	20 (W)		
	30 (W)		
	40 (W)		

Así, por ejemplo, la combinación C-1S-30W está compuesta por: Celulosa con 1% de residuo de azúcar y con un 30% de humedad.





Figura 37. Pellets de CFP fabricados con un 10% de humedad (izq.) y un 40% de humedad (dcha.).

### 5.2.7 CARACTERIZACIÓN DEL COMBUSTIBLE SÓLIDO DE CFP

Para la caracterización de las diferentes combinaciones de pellets fabricadas, se realizaron los siguientes ensayos:

En primer lugar, para determinar la capacidad de fabricar pellets funcionales, se realizaron ensayos de rendimiento, densidad seca, durabilidad y absorción de agua. Estas pruebas se realizaron para determinar la capacidad de los pellets de soportar su manejo, transporte y almacenamiento.

En primer lugar, se determinó el rendimiento de fabricación, que se definió como la capacidad del material para producir pellets con un bajo contenido de partículas pequeñas. Se determinó como el porcentaje de masa de la muestra procesada que fue retenida por el tamiz de 4 mm.

La densidad aparente de un pellet se consideró representativa de la energía por unidad de volumen, de acuerdo con la norma europea EN ISO 17828 y se calculó midiendo mediante un calibre digital una muestra representativa de cada combinación.

La durabilidad mecánica se caracterizó mediante un ensayo de abrasión y golpeo adaptado de la Norma Europea EN ISO 17831-1. Esta prueba consistió en mantener 500 gramos de muestra en rotación en un tambor de 600 mm de diámetro, con una inclinación de 30 grados, durante 20 minutos.

A continuación, se definió la durabilidad mecánica mediante dos parámetros: el primero fue la pérdida de masa de los gránulos al tamizar la muestra con el tamiz de 4 mm, el segundo parámetro de durabilidad mecánica fue la reducción de la longitud de los pellets tras el ensayo. Para analizar este parámetro, se eligieron al azar 100 pellets de



cada combinación, midiendo su longitud antes y después de la prueba con un calibre electrónico de 0,01 mm de precisión.

La absorción de agua se consideró un estimador de la durabilidad frente a las condiciones ambientales. Esta prueba se llevó a cabo en una cámara húmeda a 20°C y 100% de humedad relativa durante 4 horas. Una muestra de 500 g de cada combinación se pesó en diferentes momentos de la prueba en una balanza de laboratorio de 0,01 g de precisión para medir los incrementos de peso, expresados como porcentaje de la masa inicial de la muestra.

Además, se caracterizaron los pellets y sus cenizas desde el punto de vista químico, para evaluar sus propiedades de combustión.

Las composiciones elementales de las materias primas se analizaron mediante un analizador Thermo Finnigan FlashEA 1112. Las pruebas se realizaron en una atmósfera de helio a 900°C con inyección de oxígeno y separación de gases en columnas cromatográficas.

Los análisis inmediatos se realizaron en un sistema TG-DSC2 de METTLER-TOLEDO. Los ensayos se realizaron con 10 mg de muestra bajo un flujo de aire de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizó una atmósfera de N<sub>2</sub>, desde la temperatura ambiente hasta los 600 °C y una atmósfera de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) de 600°C a 900°C. Las pruebas de combustión se realizaron con el mismo equipo y las mismas condiciones, pero con la temperatura ambiente a 900 °C con una atmósfera oxidante de N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1).

El poder calorífico inferior (LHV) se determinó utilizando un calorímetro IKA C5003.

Por último, las muestras de las diferentes combinaciones consideradas se calcinaron en un horno de laboratorio a 550°C, según la norma EN ISO 18122, y las cenizas se analizaron mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) en un instrumento K-alpha Thermo Scientific para identificar y cuantificar su composición química.

Las cenizas se caracterizaron químicamente para determinar su contenido en boro, de este modo, la valorización energética del CFP permitiría no sólo la producción de energía verde sino también la recuperación del mismo.

## 5.2.8 ANÁLISIS RESULTADOS COMBUSTIBLE SÓLIDO DE CFP

### 5.2.8.1 Rendimiento de la peletización

La figura 38 muestra los resultados de rendimiento en la fabricación de pellets. Se observa que tanto los pellets sin ligantes, como los que tienen ligantes, obtienen rendimientos altos a partir del 15% de humedad.

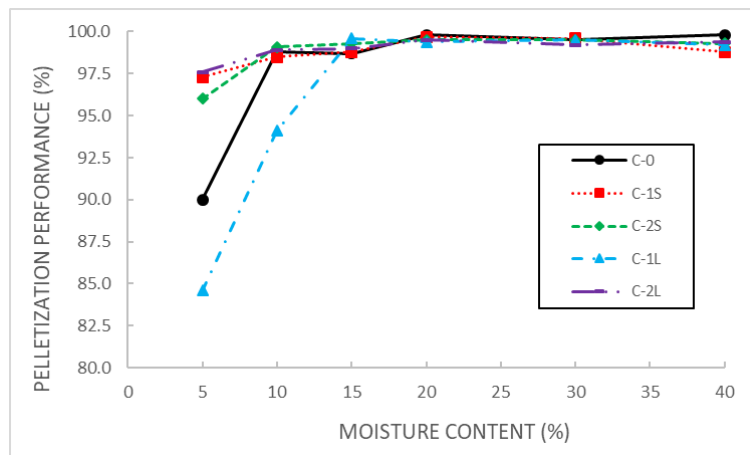


Figura 38. Rendimiento de fabricación de las diferentes combinaciones.

Todas las combinaciones tuvieron el resultado más bajo para el contenido de 5% de humedad. Así, las combinaciones C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W y C-2L-5W obtuvieron un rendimiento del 90,0%, 97,3%, 96,0%, 84,6% y 97,6% respectivamente. Las combinaciones con 5% de contenido en agua y 1 y 2% de azúcar mejoraron los resultados del CFP. Por otro lado, el lignosulfonato al 1%, disminuyó el valor alcanzado por el CFP hasta el 84,6%, mientras que al 2% de la dosis, el rendimiento aumentó hasta el 97,6%.

Para todas las mezclas, el rendimiento de fabricación aumentó a medida que lo hizo el contenido de agua, alcanzando sus valores máximos en el rango del 15-20% del contenido de humedad. Por encima de estos contenidos de agua no se observaron diferencias en función del tipo de ligante o de la dosificación. Así, las combinaciones C-0-20W, C-1S-20W, C-2S-20W, C-1L-15W y C-2L-20W obtuvieron rendimientos del 99,8%, 99,7%, 99,5%, 99,6% y 99,5% respectivamente.

En el caso de mayores contenidos de agua, los rendimientos se mantuvieron estables o disminuyeron ligeramente. Esto demostró que el rendimiento de la peletización del CFP mejora con el uso de ligantes en contenidos de humedad bajos. Para contenidos de humedad más altos, el uso de ligantes no aumenta significativamente el rendimiento.

### 5.2.8.2 Densidad aparente seca

La figura 39 muestra las densidades aparentes secas alcanzadas por los pellets ensayados en función de su contenido en humedad.

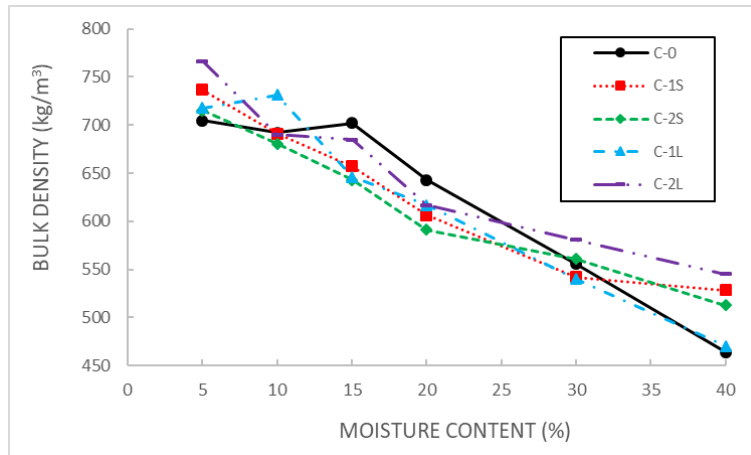


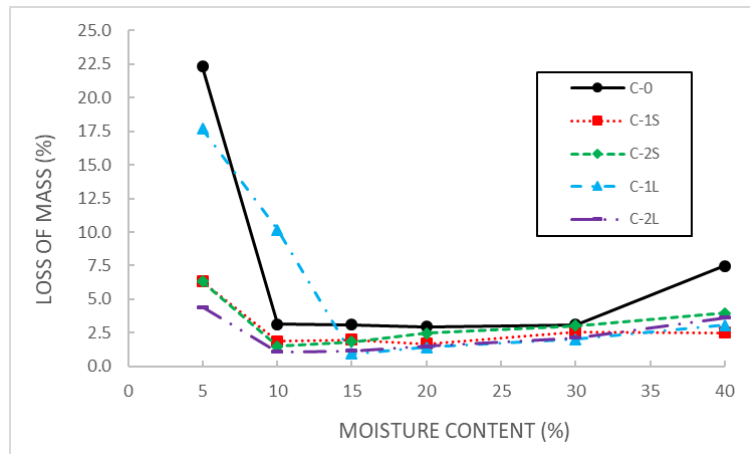
Figura 39. Densidad aparente seca de las diferentes combinaciones.

El contenido de humedad mostró una relación indirecta con las densidades aparentes secas de los pellets debido a la falta de compresibilidad del agua absorbida por las fibras de celulosa, que no permite la compresión adecuada del CFP durante el proceso de peletización o la evaporación después de la fabricación.

Las densidades de las muestras oscilaron entre  $766,20 \text{ kg/m}^3$  y  $464,20 \text{ kg/m}^3$  para las combinaciones C-2L-5W y C-0-40W, respectivamente. No se observó ninguna relación entre la densidad aparente de un pellet y el uso o la ausencia de ligantes, su dosificación o el tipo de ligante. La norma ISO 17225-6 establece una densidad aparente mínima para los pellets no leñosos de  $600 \text{ kg/m}^3$  que sólo se alcanza con las combinaciones fabricadas con un contenido de humedad inferior al 20%.

### 5.2.8.3 Durabilidad mecánica

La durabilidad mecánica de los pellets se caracterizó por la pérdida de masa y la disminución de longitud tras la prueba de abrasión y golpeo. La figura 40 muestra la pérdida de masa de los pellets después de la prueba, expresado como porcentaje de pérdida respecto a las masas iniciales de las muestras.



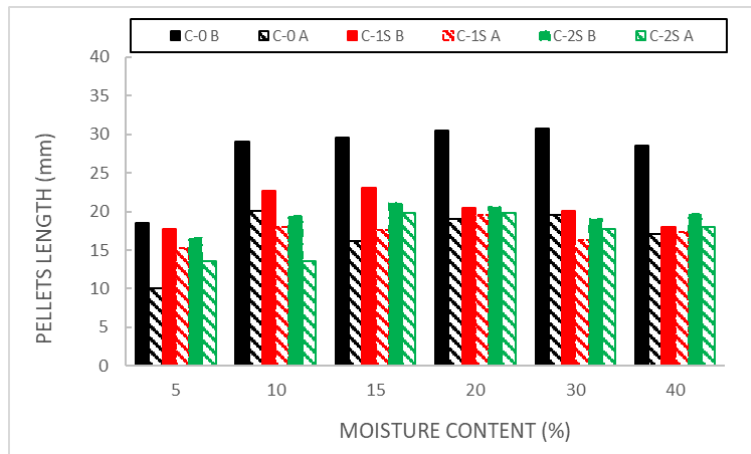
**Figura 40. Pérdida de masa tras ensayo de durabilidad mecánica.**

Las combinaciones con un 5% de contenido de humedad mostraron las mayores pérdidas de masa en esta prueba. Así, las combinaciones C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W y C-2L-5W perdieron un 22,32%, 6,31%, 6,30%, 17,66% y 4,40% de la masa inicial, respectivamente.

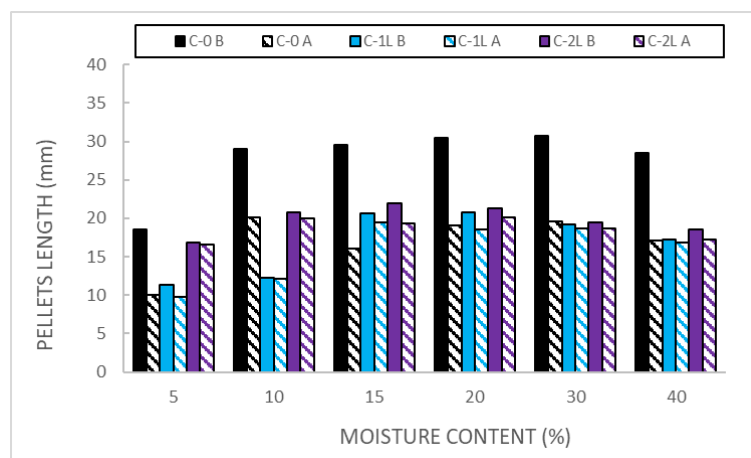
Para contenidos de humedad más altos, la pérdida de masa disminuyó, alcanzando las pérdidas más bajas de las mezclas en el rango del 10-20% del contenido de humedad, lo que sugiere la existencia de un contenido de humedad óptimo para la adhesión de las partículas. Así, las combinaciones C-0-20W, C-1S-20W, C-2S-15W, C-1L-15W y C-2L-10W perdieron un 2,95%, 1,67%, 1,84%, 0,94% y 1,10% de la masa inicial, respectivamente.

Para valores de humedad superiores al óptimo de cada mezcla, todas las combinaciones mostraron un ligero aumento de la pérdida de masa, probablemente debido a un exceso de agua que dificultaba los mecanismos de contacto y unión de las partículas. Las combinaciones entre el 10% y el 30% del contenido de humedad mostraron una pérdida de masa por debajo de los límites establecidos en la norma ISO 17225-6.

La figura 41 muestra las longitudes de los pellets antes y después de la prueba de abrasión y golpeo. La combinación con únicamente CFP produjo los pellets más largos para todos los contenidos de humedad. Así, para la combinación de C-0-5W la longitud media de los pellets alcanzó los 18,5 mm. Para contenidos de agua más altos, las longitudes de los pellets aumentaron hasta valores medios cercanos a los 30 mm para el rango de contenido de humedad del 10-40%.



a)



b)

**Figura 41. Longitud de los pellets antes (B) y después (A) del ensayo de durabilidad. a) combinaciones con azúcar; b) combinaciones con lignosulfonato.**

Tras la prueba de abrasión y golpeo, las longitudes de los pellets de CPF disminuyeron hasta aproximadamente el 54-69% del valor inicial de cada combinación.

En el caso de las combinaciones que contienen azúcar, los pellets alcanzaron valores de longitud media entre 17,8 para la combinación C-1S-5W y 23,1 mm para la C-1S-15W. Tras la prueba de abrasión y golpeo, la longitud de los pellets disminuyó, oscilando las longitudes finales entre el 70% y el 96% de los valores iniciales para las combinaciones C-2S-10W y C-1S-40W, respectivamente.

No se observó ninguna relación entre las longitudes de los pellets y la dosis de azúcar o el contenido de humedad. Cabe destacar que, tras la prueba de abrasión y golpeo, sólo las longitudes de los pellets de azúcar superaron claramente los resultados de la combinación con únicamente CPF con un 5% de contenido de humedad.

Por otra parte, las combinaciones al 1% de lignosulfonato requerían un contenido mínimo de humedad del 15% para alcanzar las longitudes potenciales de estas mezclas, de unos 20 mm. La longitud del pellet obtuvo su valor más alto de 20,7 mm para un contenido de humedad del 20% y disminuyó ligeramente para contenidos de humedad más altos, mostrando la existencia de un posible efecto adverso del exceso de agua, de acuerdo con los resultados de pérdida de masa.

Las mezclas de lignosulfonato al 2% mostraron un resultado mucho mejor que la dosis del 1% para los contenidos de humedad del 5 y el 10%. La mejor longitud de pellets la alcanzó la combinación C-2L-15W, con 22,0 mm de media. Para contenidos de humedad más altos, los resultados disminuyeron ligeramente, lo que demuestra la existencia de un contenido de humedad óptimo del 15% para las combinaciones que contienen una dosis del 2% de este ligante.

Las longitudes de los pellets de estas combinaciones, tras el ensayo de abrasión y golpeo, se mantuvieron en el rango del 88-98% de los valores iniciales.

Cabe destacar que todas las combinaciones alcanzaron las longitudes de pellets indicadas por la norma ISO 17225-6 antes y después del ensayo de abrasión y golpeo. Los resultados obtenidos tras este ensayo ponen de manifiesto la complejidad de la relación entre los tipos de ligantes, sus dosis o el contenido de humedad y la durabilidad de los pellets.

#### **5.2.8.4 Absorción de agua**

La figura 42 muestra los resultados del ensayo de absorción de agua. Los valores más bajos de absorción de agua los obtuvieron las mezclas con un 5% de contenido de humedad de fabricación. Esto se debe probablemente a la mayor densidad de estas combinaciones, que da lugar a una estructura más densa y a una superficie de pellets cerrada. Así, las combinaciones C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W y C-2L-5W absorbieron 1,51%, 1,46%, 1,34%, 1,84% y 1,46% de la masa inicial, respectivamente.

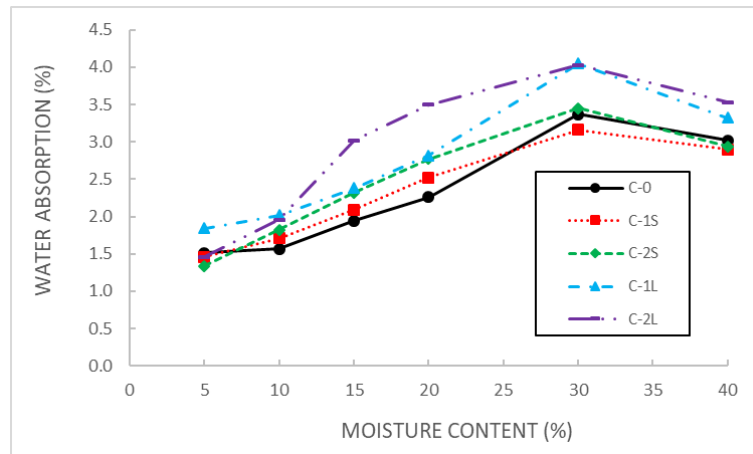


Figura 42. Ensayo de absorción de agua.

Para todas las mezclas, la capacidad de absorción de agua aumentó a medida que lo hacía el contenido de humedad de fabricación, hasta el 30%, cuando todas las combinaciones alcanzaron el máximo de absorción de agua. La absorción de agua volvió a disminuir para las mezclas del 40%.

Las combinaciones con lignosulfonato, mostraron una mayor capacidad de absorción de agua que las otras combinaciones para los mismos contenidos de humedad de fabricación. Esto podría poner de manifiesto una mayor higroscopicidad de este ligante que el azúcar y, por tanto, una menor durabilidad frente a las condiciones ambientales.

Son destacables los resultados positivos obtenidos por las muestras con solo polvo de celulosa, probablemente debido a la naturaleza insoluble de sus constituyentes que se movilizan a la superficie del pellet en el proceso de peletización.

#### 5.2.8.5 Características de combustión

El CFP mostró un valor LHV adecuado para su uso como combustible de biomasa (Niedziółka et al., 2015) que, como era de esperar, disminuyó cuando se utilizaron ligantes (Rajaseenivasan et al., 2016). Esta sustitución parcial de la CFP por productos menos energéticos redujo el poder calorífico inferior en un 5,3% y un 15,1% para el azúcar al 1% y al 2% de la dosis, respectivamente. El lignosulfonato, a las mismas dosis, redujo el LHV en un 4,6% y un 9,3%, respectivamente, demostrando un mayor poder energético frente al azúcar.

**Tabla 8. Caracterización química y poderes caloríficos de las combinaciones de pellets. Caracterización química de las cenizas de cada combinación.**

	CFP	CFP+1% S	CFP+2% S	CFP+1% LS	CFP+2% LS
<b>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</b>	14,984	14,185	12,718	14,294	13,741
<b>Análisis elemental (% en masa)</b>					
<b>N</b>	0,00	0,11	0,17	0,13	0,88
<b>C</b>	39,15	38,67	34,68	38,39	33,39
<b>H</b>	5,48	5,33	5,14	5,45	5,05
<b>S</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>O</b>	55,38	55,89	60,01	56,04	60,69
<b>Análisis inmediato (% en masa)</b>					
<b>Humedad</b>	7,83	8,65	6,05	6,50	6,64
<b>Volátiles</b>	54,49	51,17	46,59	51,59	45,81
<b>Carbono fijado</b>	26,97	28,42	27,61	27,60	28,71
<b>Cenizas</b>	10,71	11,76	19,75	14,31	18,84
<b>Composición química de las cenizas (% en masa)</b>					
<b>C</b>	16,78	16,25	30,25	13,45	23,65
<b>O</b>	57,93	56,73	49,05	59,19	52,21
<b>Si</b>	5,04	7,15	5,02	7,93	4,29
<b>B</b>	16,42	13,09	10,03	14,40	15,67
<b>Ca</b>	3,83	6,78	5,65	5,03	4,18

El análisis elemental mostró un ligero aumento del nitrógeno que podría aumentar las emisiones contaminantes de NO<sub>x</sub> en la combustión de las combinaciones que contienen ligantes, en particular para la combinación CFP + 2% LS. A pesar de que la combinación CFP + 2% LS presenta un 0,88% de N, todas las combinaciones cumplen los parámetros de la norma UNE EN-ISO 17225-6 de pellets no leñosos. Inesperadamente, las combinaciones de lignosulfonato no mostraron la presencia de azufre, probablemente a las bajas dosis empleadas en la fabricación de pellets.

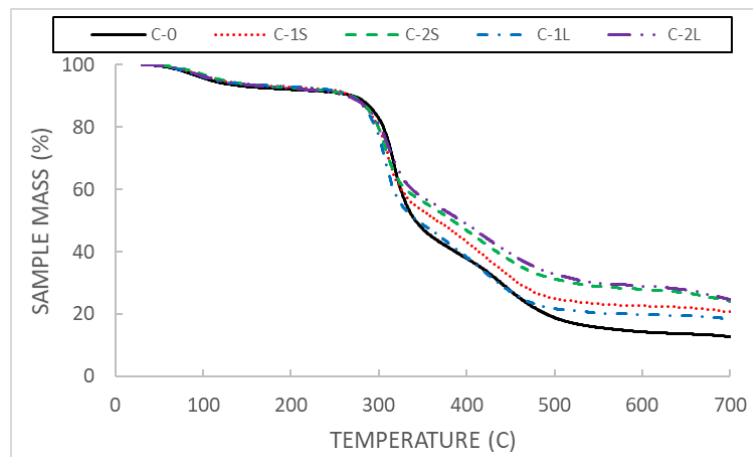


Todas las combinaciones de pellets mostraron características de combustión similares, destacando su potencial como fuente de energía verde en comparación con otros combustibles de biomasa no convencionales (Brand et al., 2017; Jenkins et al., 1998; Lubwama & Yiga, 2018; Muazu & Stegemann, 2015; Ndindeng et al., 2015; Rajaseenivasan et al., 2016).

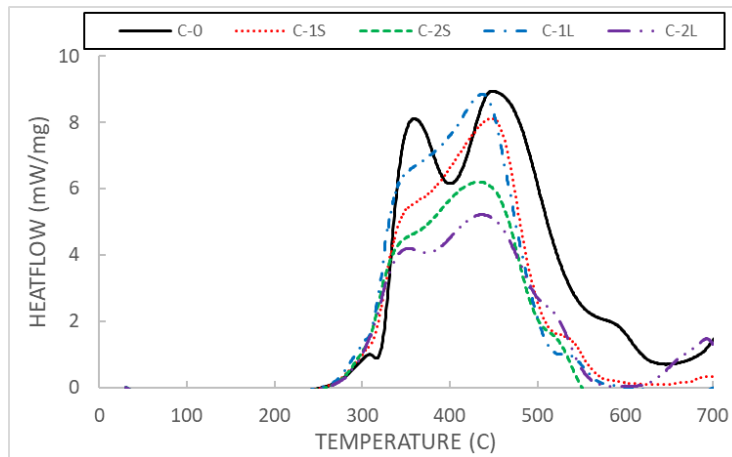
Todas las combinaciones ensayadas mostraron características de combustión adecuadas, excepto por su alto contenido en cenizas, que osciló en el rango de 10,71-18,84, muy por encima del 10% exigido por la Norma ISO 17225-6 para pellets no leñosos tipo B. Este alto contenido en cenizas es debido a la presencia de sales de boro en su composición. El alto contenido en cenizas en este caso es positivo, ya que el hecho de que permanezca como ceniza, permite recuperar el bórax del residuo de partida.

El uso de ligantes disminuyó el contenido de volátiles del CFP y aumentó el carbono fijado, lo que podría facilitar una combustión más estable. La figura 43 muestra el análisis termogravimétrico del CFP y de los pellets con ligantes.

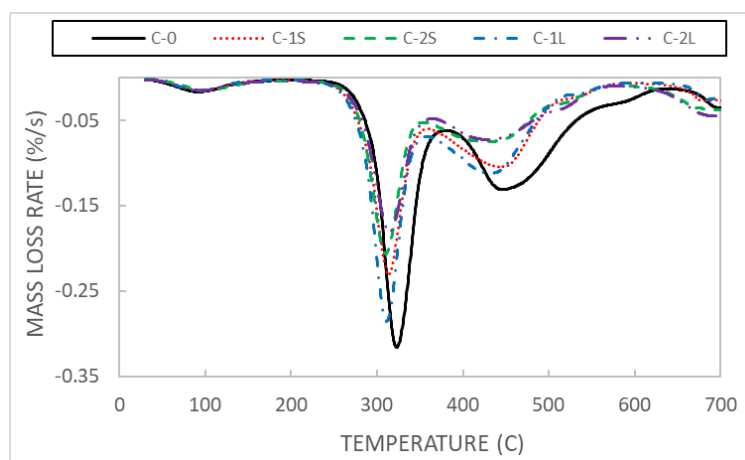
La tabla 8 muestra los resultados de la composición química de las cenizas mediante XPS. El espectro de la muestra mostró dos contribuciones a 192,5 eV y 193,7 eV que demostraron que los restos de boro son un constituyente importante en las cenizas generadas por todas las combinaciones. Teniendo en cuenta la temperatura de calcinación, el principal constituyente del boro sería el  $B_2O_3$ . Esto demuestra la posibilidad de reciclar las cenizas de CFP como fuente de boro.



a)



b)



c)

Figura 43. Análisis termogravimétrico de las muestras a) TG; b) DTG; c) DTA.

Las curvas termogravimétricas (DTG) muestran las cuatro etapas típicas a lo largo de los procesos de combustión: deshidratación, volatilización y combustión, combustión del carbón y quemado.

La combustión del residuo de polvo de aislante de celulosa genera dos picos exotérmicos debidos a la combustión del carbono volátil y del fijo, siendo el pico del carbono fijo mayor que el de la combustión del volátil. Las curvas DTG correspondientes a las combinaciones con ligantes muestran una disminución de los picos de volátiles que sugiere una mayor proporción de carbono fijo en estas combinaciones, de acuerdo con los resultados del ensayo de análisis inmediato. Esta reducción de los volátiles podría estar relacionada con una combustión más estable que podría proporcionar otras consecuencias beneficiosas al utilizar azúcar o lignosulfonato para la fabricación de pellets.

Las curvas DTA mostraron una disminución de la tasa de pérdida de masa en la etapa de volátiles para las combinaciones que contienen ligante en comparación con la de CFP únicamente, lo que también podría considerarse un indicador de una combustión más estable.

## 6. CONCLUSIONES

---

Tras la realización de la presente tesis doctoral se puede concluir que se ha cumplido el objetivo general de la misma de desarrollar nuevos combustibles sólidos de biomasa a partir de dos residuos de biomasa que en la actualidad carecen de vías efectivas para su valorización como son el marro de café y el residuo de polvo de fibra de celulosa obtenido en la fabricación de un aislante de construcción. Tras el desarrollo de la investigación llevada a cabo, se han obtenido dos nuevos productos utilizables como combustibles sólidos de biomasa, en los dos formatos más comunes actualmente: briquetas en el caso del marro de café y pellets en el caso del residuo de celulosa.

Alcanzar el objetivo general de esta tesis ha supuesto satisfacer los objetivos específicos (OE) propuestos:

- OE1: Se han caracterizado mediante ensayos químicos y físicos ambos residuos en relación a las propiedades más importantes de los mismos relativas a su valorización como combustible.
- OE2: Se ha analizado la influencia de las características de los materiales de partida y de los parámetros de los procesos de conformación de los combustibles sólidos de biomasa para la selección y optimización en los procesos productivos.
- OE3: Se han seleccionado diversos materiales que podían servir como ligantes para densificar los materiales objeto de estudio. Para ello, se realizaron numerosas combinaciones de materiales que permitieron desechar algunas de las soluciones diseñadas inicialmente y validar las formulaciones más adecuadas para la utilización de los residuos como combustibles.
- OE4: Se ha realizado la caracterización de los combustibles sólidos de biomasa desarrollados con ambos residuos respecto a la normativa actual desde el punto de vista de su capacidad energética, características físicas, durabilidad y cenizas.
- OE5: Se han analizado los procesos de combustión de los combustibles desarrollados en términos de estabilidad de la combustión y temperaturas de la misma en función de su composición.
- OE6: Se han caracterizado las cenizas como residuos secundarios generados en el uso de los combustibles desarrollados, como punto de partida para la valorización de dichos residuos dentro del proceso continuo de la economía circular.

Los resultados que han permitido alcanzar estos objetivos específicos se pueden observar de forma gráfica en la figura 44 en la que se incluyen los resultados finales junto con la metodología empleada:



Figura 44. Representación gráfica de las conclusiones.

En los siguientes apartados se muestran las principales conclusiones específicas obtenidas para los residuos estudiados.

## **6.1 CONCLUSIONES TÉCNICAS VALORIZACIÓN DE MARRO DE CAFÉ**

Esta investigación experimental demostró la escasa capacidad del marro de café en bruto para la fabricación de briquetas funcionales mediante baja presión y baja temperatura. Las briquetas de SCG sin aditivar mostraron una baja resistencia mecánica que las convertía en materiales no aptos frente a la manipulación, el almacenamiento, transporte o la alimentación de los sistemas de combustión.

Las gomas xantana y guar han demostrado su capacidad como ligantes para la fabricación de briquetas funcionales de SCG mediante un proceso de baja presión y baja temperatura.

El tipo de goma, la dosificación y el contenido de humedad demostraron ser los parámetros de fabricación más importantes para fabricar briquetas con la calidad física requerida. Así, los mejores resultados se obtuvieron con un 5% de goma xantana y un 30% de contenido de humedad. Los resultados de las pruebas de absorción de agua y durabilidad mejoraron a medida que aumentaba el contenido de agua de las briquetas, debido a las necesidades de hidratación de las gomas. Esto facilitaría el uso de marro de café con un alto contenido de humedad, cercano al de su generación, reduciendo eventualmente la energía o el tiempo necesarios para su secado.

Cuando se analizaron las características de la combustión de las briquetas desarrolladas los resultados fueron dispares en función de los parámetros analizados: el uso de gomas disminuyó el poder calorífico inferior del SCG y redujo las emisiones de compuestos de nitrógeno. La goma xantana aumentó la generación de cenizas, mientras que la goma guar la disminuyó. Los estimadores del contenido de volátiles y de carbono fijado, así como de la calidad de la combustión, obtuvieron resultados contradictorios que impidieron establecer claras diferencias en la calidad de la combustión entre el SCG solo y las mezclas a las que se añadieron ligantes de goma.

Las claras mejoras en cuanto a la resistencia mecánica de las briquetas fabricadas con gomas frente a las de SCG solo, el considerable poder calorífico de las mismas y las pequeñas diferencias obtenidas en cuanto a los parámetros de la combustión permitieron establecer la conveniencia de las briquetas desarrolladas como combustible sólido de biomasa sostenible para la valorización del SCG.

## 6.2 CONCLUSIONES TÉCNICAS VALORIZACIÓN DE POLVO DE AISLANTE DE CELULOSA

La investigación experimental realizada ha demostrado la idoneidad de la CFP para la fabricación de pellets de combustible sólido de biomasa en base a las siguientes conclusiones:

El CFP produjo pellets con un rendimiento de fabricación superior al 97,5%. El uso de azúcar o lignosulfonato no aumentó este rendimiento, excepto para contenidos de humedad de la CFP inferiores al 10%.

La densidad de los pellets y el contenido de humedad mostraron una relación indirecta, sin diferencias evidentes entre las combinaciones, en función del uso de ligantes o de las dosis empleadas.

Los resultados de las pruebas de durabilidad mecánica fueron contradictorios. Los contenidos de agua entre el 10% y el 30% fueron óptimos para obtener pellets con la menor generación de partículas finas. En este rango de contenidos de agua, no se observaron diferencias entre las combinaciones con o sin ligantes y las dosificaciones empleadas. Por otra parte, el uso de ligantes demostró su eficacia en la obtención de pellets más resistentes al fraccionamiento por manipulación.

El uso de ligantes redujo la durabilidad de los pellets frente a las condiciones ambientales. Este efecto fue más claro cuando se utilizó lignosulfonato, cuyas combinaciones demostraron mayor higroscopicidad que el resto de combinaciones.

Con respecto a las propiedades de combustión, el uso de ligantes redujo el poder energético de los pellets, aumentó su potencial contaminante y la generación de cenizas. Por otro lado, los ligantes mejoraron las propiedades de combustión de este combustible de biomasa.

El boro permaneció en las cenizas tras la combustión. Esto permitiría un método eficaz de valorización de la CFP, así como la recuperación de este producto de las cenizas generadas.

## 7. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

---

Como se ha presentado en los antecedentes de la presente memoria, la presente tesis doctoral ha permitido desarrollar una nueva línea de investigación de valorización de residuos orgánicos agroindustriales para su empleo como combustibles sólidos, entre otros. Además, se ha conseguido optimizar una metodología de trabajo específica para el desarrollo de proyectos de valorización de residuos orgánicos como nuevos combustibles sólidos de biomasa en el grupo de investigación.

Con respecto a los dos residuos orgánicos estudiados en la presente tesis, se van a estudiar los impactos ambientales y económicos producidos por los tratamientos propuestos, para estudiar su viabilidad y detectar posibles parámetros de mejora en los mismos. Se podrán estudiar pretratamientos, u otros procedimientos de mejora a lo largo del procesado de los combustibles sólidos de biomasa generados, que disminuyan los impactos ambientales o económicos derivados del proceso. Para ello, se realizará el Análisis del Ciclo de Vida de las diferentes combinaciones de briquetas y pellets generados.

Además, en el caso del marro de café, se continuará investigando la optimización de la fabricación de briquetas de marro de café, estudiando la posibilidad de disminuir la presión necesaria o tratando de optimizar el uso de ligantes. En el caso de los pellets de polvo de aislante de celulosa, se va a continuar con el estudio de la recuperación del boro de las cenizas generadas.

Como consecuencia de la nueva línea de investigación, se está iniciando el estudio de varios residuos agroindustriales: polvo y cascarilla de avena y residuos de cultivo de lúpulo y lavanda. Se continuará desarrollando los sistemas de valorización de estos y otros residuos orgánicos.

En el caso de la avena, se está estudiando la valorización de dos de los principales residuos provenientes de su procesado, el polvo y la cascarilla de avena. Se trata de dos residuos que se generan en grandes cantidades y que suponen un problema para las empresas, puesto que su baja densidad encarece su almacenamiento y transporte y, además, por sus características, generan riesgo de incendio en su almacenaje.





**Figura 45. Residuos de polvo de avena (izquierda) y cascarilla de avena (derecha).**

Por otra parte, el principal residuo que se produce en el cultivo de lavanda, son los tallos, junto con algunas flores que caen durante la recolección. Por las características leñosas de los tallos y su contenido en lignina, se presupone su buen funcionamiento como material a densificar. Este residuo todavía está en las primeras fases de estudio.

Por último, el residuo del procesado del lúpulo, se trata de los tallos de esta planta que, por la forma habitual de cultivarlo, están mezclados con la cuerda de yute que se emplea para su tutorizado. Se está estudiando la posibilidad de tratarlo en conjunto, sin necesidad de separarlo, para generar combustibles sólidos.



**Figura 46. Residuos de lavanda (izquierda) y lúpulo (derecha).**

La nueva línea de investigación continúa desarrollando sistemas de valorización de estos y otros residuos, además de seguir optimizando los resultados de los residuos tratados en esta tesis.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

---

- Abad-Segura, E., Fuente, A. B. de la, González-Zamar, M.-D., & Belmonte-Ureña, L. J. (2020). Effects of Circular Economy Policies on the Environment and Sustainable Growth: Worldwide Research. *Sustainability*, 12(14), 5792. <https://doi.org/10.3390/su12145792>
- Adamczyk, J., & Dylewski, R. (2017). Analysis of the sensitivity of the ecological effects for the investment based on the thermal insulation of the building: A Polish case study. *Journal of Cleaner Production*, 162, 856-864. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.123>
- Aditya, L., Mahlia, T. M. I., Rismanchi, B., Ng, H. M., Hasan, M. H., Metselaar, H. S. C., Muraza, O., & Aditiya, H. B. (2017). A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(March), 1352-1365. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.034>
- Allene Jeanes, J., Pittsley, E., & Senti, F. R. (1961). Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer*, 5(17), 519-526. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051704>
- Allesina, G., Pedrazzi, S., Allegretti, F., & Tartarini, P. (2017). Spent coffee grounds as heat source for coffee roasting plants: Experimental validation and case study. *Applied Thermal Engineering*, 126, 730-736. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.202>
- Atabani, A. E., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, G., Saratale, G. D., Aslam, M., Khan, H. A., Said, Z., & Mahmoud, E. (2019). Valorization of spent coffee grounds into

biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery.

*Fuel*, 254, 115640. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115640>

Battista, F., Barampouti, E. M., Mai, S., Bolzonella, D., Malamis, D., Moustakas, K., & Loizidou, M. (2020). Added-value molecules recovery and biofuels production from spent coffee grounds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 131, 110007. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110007>

Benavides Vindas, S., Quirós Segura, F., & Arias Ramírez, R. (2021). *Transformación productiva con crecimiento inclusivo: Aproximaciones conceptuales contemporáneas y experiencias clásicas*. FLACSO.

Brand, M. A., Jacinto, R. C., Antunes, R., & da Cunha, A. B. (2017). Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. *Renewable Energy*, 111, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>

Campos-Vega, R., Loarca-Piña, G., Vergara-Castañeda, H. A., & Oomah, B. D. (2015). Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology*, 45(1), 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.04.012>

Cetiner, I., & Shea, A. D. (2018). Wood waste as an alternative thermal insulation for buildings. *Energy and Buildings*, 168, 374-384. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.03.019>

Chen, D., Gao, A., Cen, K., Zhang, J., Cao, X., & Ma, Z. (2018). Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and

lignin. *Energy Conversion and Management*, 169(May), 228-237.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>

Chen, J., Liu, J., He, Y., Huang, L., Sun, S., Sun, J., Chang, K. L., Kuo, J., Huang, S., & Ning, X. (2017). Investigation of co-combustion characteristics of sewage sludge and coffee grounds mixtures using thermogravimetric analysis coupled to artificial neural networks modeling. *Bioresource Technology*, 225, 234-245.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.069>

Chen, W., Shi, S., Chen, M., & Zhou, X. (2017). Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons. *Waste Management*, 67, 155-162.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.032>

Cheng, J., Zhou, F., Si, T., Zhou, J., & Cen, K. (2018). Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder. *Fuel Processing Technology*, 179(July), 229-237.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.011>

Chou, C. S., Lin, S. H., Peng, C. C., & Lu, W. C. (2009). The optimum conditions for preparing solid fuel briquette of rice straw by a piston-mold process using the Taguchi method. *Fuel Processing Technology*, 90(7-8), 1041-1046.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.007>

Ciolkosz, D., Jacobson, M., Heil, N., & Brandau, W. (2017). An assessment of farm scale biomass pelleting in the Northeast. *Renewable Energy*, 108, 85-91.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.025>

Comisión Europea. (2020). *Comunicado de la Comisión Europea: Oleada de renovación para Europa: Ecologizar nuestros edificios, crear empleo y mejorar vidas*. (pp. 1-32).

da Silva, C. M. S., Carneiro, A. de C. O., Vital, B. R., Figueiró, C. G., Fialho, L. de F., de Magalhães, M. A., Carvalho, A. G., & Cândido, W. L. (2018). Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(September 2017), 2426-2432. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>

Dylewski, R., & Adamczyk, J. (2016). Study on ecological cost-effectiveness for the thermal insulation of building external vertical walls in Poland. *Journal of Cleaner Production*, 133(January 2011), 467-478. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.155>

Emadi, B., Iroba, K. L., & Tabil, L. G. (2017). Effect of polymer plastic binder on mechanical, storage and combustion characteristics of torrefied and pelletized herbaceous biomass. *Applied Energy*, 198, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.027>

European Commission. (2022). *Eurostat regional yearbook 2022 edition*. Eurostat. <https://doi.org/10.2785/915176>

FAO. (2008). *The State of Food and Agriculture 2008: Biofuels: Prospects, risks and opportunities* (Food & Agriculture Organization, Ed.; Vol. 38).

Frodeson, S., Henriksson, G., & Berghel, J. (2019). Effects of moisture content during densification of biomass pellets, focusing on polysaccharide substances.

*Biomass and Bioenergy*, 122(January), 322-330.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.048>

García-Maraver, A., Rodríguez, M. L., Serrano-Bernardo, F., Díaz, L. F., & Zamorano, M.

(2015). Factors affecting the quality of pellets made from residual biomass of olive trees. *Fuel Processing Technology*, 129, 1-7.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.018>

Geisendorf, S., & Pietrulla, F. (2018). The circular economy and circular economic concepts-a literature analysis and redefinition. *Thunderbird International*

*Business Review*, 60(5), 771-782. <https://doi.org/10.1002/tie.21924>

Gobierno de España. (2020). *Agenda 2030 Gobierno de España*. Agenda 2030 Gobierno de España. <https://www.agenda2030.gob.es/objetivos/objetivo7.htm>

Goglio, P., Smith, W. N., Worth, D. E., Grant, B. B., Desjardins, R. L., Chen, W., Tenuta, M., Mcconkey, B. G., Williams, A., & Burgess, P. (2017). Development of

Crop.LCA, an adaptable screening life cycle assessment tool for agricultural systems A Canadian scenario assessment. *Journal of Cleaner Production*, 1-11.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.175>

Gómez-De La Cruz, F. J., Cruz-Peragón, F., Casanova-Peláez, P. J., & Palomar-Carnicero, J. M. (2015). A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent

coffee grounds: The drying kinetics. *Fuel Processing Technology*, 130(C), 188-196. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.012>

Haile, M. (2014). Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel*

*Research Journal*, 1(2), 65-69. <https://doi.org/10.18331/BRJ2015.1.2.6>

Hanc, A., Hrebeckova, T., Grasserova, A., & Cajthaml, T. (2021). Conversion of spent coffee grounds into vermicompost. *Bioresource Technology*, 341, 125925.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125925>

Heimann, M., & Reichstein, M. (2008). Terrestrial ecosystem carbon dynamics and climate feedbacks. *Nature*, 451(7176), 289-292.

<https://doi.org/10.1038/nature06591>

Hoffmann, A. A., & Sgró, C. M. (2011). Climate change and evolutionary adaptation.

*Nature*, 470(7335), 479-485. <https://doi.org/10.1038/nature09670>

Huang, Y., Finell, M., Larsson, S., Wang, X., Zhang, J., Wei, R., & Liu, L. (2017). Biofuel pellets made at low moisture content – Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass and Bioenergy*, 98, 8-14.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.002>

ICO. (2021). World Coffee Consumption Report. *International Coffee Organization*, August, 1.

IDAE. (2020). *Poderes caloríficos inferiores de las principales fuentes energéticas*.

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.

Iftikhar, M., Asghar, A., Ramzan, N., Sajjadi, B., & Chen, W. yin. (2019). Biomass densification: Effect of cow dung on the physicochemical properties of wheat straw and rice husk based biomass pellets. *Biomass and Bioenergy*,

122(January), 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.005>

IMARTEC - *Servicios Energéticos*. (s. f.). IMARTEC. Recuperado 14 de noviembre de 2021, de <https://www.imartec.es/>

Instituto Nacional de Estadística. (2021). *España en cifras 2021*. INE.

- International Coffee Organization. (2020). *International Coffee Organization—Historia del café*. [https://www.ico.org/ES/coffee\\_storyc.asp](https://www.ico.org/ES/coffee_storyc.asp)
- IPCC. (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group 1 to Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Jackson, J., Turner, A., Mark, T., & Montross, M. (2016). Densification of biomass using a pilot scale flat ring roller pellet mill. *Fuel Processing Technology*, 148, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.024>
- Jamradloedluk, J., & Lertsatitthanakorn, C. (2017). Influences of Mixing Ratios and Binder Types on Properties of Biomass Pellets. *Energy Procedia*, 138, 1147-1152. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.223>
- Jang, H., Ocon, J. D., Lee, S., Lee, J. K., & Lee, J. (2015). Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *Journal of Power Sources*, 296, 433-439. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.059>
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles, T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), 17-46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Jiang, L., Liang, J., Yuan, X., Li, H., Li, C., Xiao, Z., Huang, H., Wang, H., & Zeng, G. (2014). Co-pelletization of sewage sludge and biomass: The density and hardness of pellet. *Bioresource Technology*, 166(2014), 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.077>
- Jiang, L., Yuan, X., Xiao, Z., Liang, J., Li, H., Cao, L., Wang, H., Chen, X., & Zeng, G. (2016). A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet:



Energy input and pellet properties. *Energy Conversion and Management*, 126, 509-515. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.035>

Kaliyan, N., & Morey, R. V. (2010). Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresource Technology*, 101(3), 1082-1090. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.064>

Kaliyan, N., & Vance Morey, R. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33(3), 337-359. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>

Kang, S. B., Oh, H. Y., Kim, J. J., & Choi, K. S. (2017). Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). *Renewable Energy*, 113, 1208-1214. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.092>

Karkania, V., Fanara, E., & Zabaniotou, A. (2012). Review of sustainable biomass pellets production—A study for agricultural residues pellets' market in Greece. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1426-1436. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.028>

Karmee, S. K. (2017). A spent coffee grounds based biorefinery for the production of biofuels, biopolymers, antioxidants and biocomposites. *Waste Management*, 72, 240-254. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.042>

Karunanithy, C., Wang, Y., Muthukumarappan, K., & Pugalendhi, S. (2012). Physiochemical Characterization of Briquettes Made from Different Feedstocks. *Biotechnology Research International*, 2012, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2012/165202>

Kaur, A., Roy, M., & Kundu, K. (2017). *Densification of biomass by briquetting: A review*. 8(Oct), 20561-20568. <https://doi.org/10.24327/IJRSR>

Kong, L., Tian, S. H., He, C., Du, C., Tu, Y. T., & Xiong, Y. (2012). Effect of waste wrapping paper fiber as a «solid bridge» on physical characteristics of biomass pellets made from wood sawdust. *Applied Energy*, 98, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.068>

Kong, L., Xiong, Y., Liu, T., Tu, Y., Tian, S., Sun, L., & Chen, T. (2016). Effect of fiber natures on the formation of «solid bridge» for preparing wood sawdust derived biomass pellet fuel. *Fuel Processing Technology*, 144, 79-84. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.001>

Kourmentza, C., Economou, C. N., Tsafrakidou, P., & Kornaros, M. (2018). Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. *Journal of Cleaner Production*, 172, 980-992. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.088>

Lerma-Arce, V., Oliver-Villanueva, J. V., & Segura-Orenga, G. (2017). Influence of raw material composition of Mediterranean pinewood on pellet quality. *Biomass and Bioenergy*, 99, 90-96. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.02.018>

Limousy, L., Jeguirim, M., Dutournié, P., Kraiem, N., Lajili, M., & Said, R. (2013). Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel*, 107, 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.019>

Limousy, L., Jeguirim, M., Labbe, S., Balay, F., & Fossard, E. (2015). Performance and emissions characteristics of compressed spent coffee ground/wood chip logs in a residential stove. *Energy for Sustainable Development*, 28, 52-59.

<https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.07.002>

Liu, W., Hou, Y., Liu, W., Yang, M., Yan, Y., Peng, C., & Yu, Z. (2020). Global estimation of the climate change impact of logging residue utilization for biofuels. *Forest Ecology and Management*, 462(December 2019), 118000.

<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118000>

Lopez Hurtado, P., Rouilly, A., Raynaud, C., & Vandenbossche, V. (2016). The properties of cellulose insulation applied via the wet spray process. *Building and Environment*, 107, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.07.017>

Lubwama, M., & Yiga, V. A. (2017). Development of groundnut shells and bagasse briquettes as sustainable fuel sources for domestic cooking applications in Uganda. *Renewable Energy*, 111, 532-542.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.041>

Lubwama, M., & Yiga, V. A. (2018). Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. *Renewable Energy*, 118, 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.003>

Mahmoud, E., Atabani, A. E., & Badruddin, I. A. (2022). Valorization of spent coffee grounds for biogas production: A circular bioeconomy approach for a biorefinery. *Fuel*, 328, 125296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125296>

- Marrugo, G., Valdés, C. F., Gómez, C., & Chejne, F. (2019). Pelletizing of Colombian agro-industrial biomasses with crude glycerol. *Renewable Energy*, *134*, 558-568. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.11.004>
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2018). Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresource Technology*, *247*(July 2017), 1077-1084. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>
- Mikulandrić, R., Vermeulen, B., Nicolai, B., & Saeys, W. (2016). Modelling of thermal processes during extrusion based densification of agricultural biomass residues. *Applied Energy*, *184*, 1316-1331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.067>
- Milani, J., & Maleki, G. (2016). *Hydrocolloids in food industry: Food industrial processes—methods and equipment*, Ed.: Valdez, B., Intech, pp: 17-38. Miremadi, F., Sherkat, F., Stojanovska, L, 497-510. (Valdez B.). Intech.
- Moran, M. (2020). La Agenda para el Desarrollo Sostenible. *Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/development-agenda/>
- Mostafa, M. E., Hu, S., Wang, Y., Su, S., Hu, X., Elsayed, S. A., & Xiang, J. (2019). The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *105*(January), 332-348. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.053>
- Muazu, R. I., & Stegemann, J. A. (2015). Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. *Fuel Processing Technology*, *133*, 137-145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>

- Muazu, R. I., & Stegemann, J. A. (2017). Biosolids and microalgae as alternative binders for biomass fuel briquetting. *Fuel*, *194*, 339-347.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.019>
- Mudgil, D., Barak, S., & Khatkar, B. S. (2014). Guar gum: Processing, properties and food applications—A Review. *Journal of Food Science and Technology*, *51*(3), 409-418. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0522-x>
- Mussatto, S. I., Carneiro, L. M., Silva, J. P. A., Roberto, I. C., & Teixeira, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate Polymers*, *83*(2), 368-374.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.063>
- Ndiema, C. K. W., Manga, P. N., & Ruttoh, C. R. (2002). Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. *Energy Conversion and Management*, *43*(16), 2157-2161. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00165-0)
- Ndindeng, S. A., Mbassi, J. E. G., Mbacham, W. F., Manful, J., Graham-Acquaah, S., Moreira, J., Dossou, J., & Futakuchi, K. (2015). Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. *Energy for Sustainable Development*, *29*, 24-31. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.09.003>
- Nguyen, D. M., Grillet, A. C., Bui, Q. B., Diep, T. M. H., & Woloszyn, M. (2018). Building bio-insulation materials based on bamboo powder and bio-binders. *Construction and Building Materials*, *186*, 686-698.  
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.153>

- Niedziółka, I., Szpryngiel, M., Kachel-Jakubowska, M., Kraszkievicz, A., Zawiślak, K., Sobczak, P., & Nadulski, R. (2015). Assessment of the energetic and mechanical properties of pellets produced from agricultural biomass. *Renewable Energy*, 76, 312-317. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.040>
- Nishiguchi, S., & Tabata, T. (2016). Assessment of social, economic, and environmental aspects of woody biomass energy utilization: Direct burning and wood pellets. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1279-1286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.213>
- Nosek, R., Backa, A., Ďurčanský, P., Holubčík, M., & Jandačka, J. (2021). Effect of paper sludge and dendromass on properties of phytomass pellets. *Applied Sciences*, 11(1), 1-8. <https://doi.org/10.3390/app11010065>
- OECD. (2021a). *Climate Finance Provided and Mobilised by Developed Countries Aggregate trends updated with 2019 data*. OECD Publishing.
- OECD. (2021b). *The Annual Climate Action Monitor. Helping Countries Advance Towards Net Zero*. OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/5bcb405c-en>
- Okot, D. K., Bilsborrow, P. E., & Phan, A. N. (2018). Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. *Biomass and Bioenergy*, 112(October 2017), 61-72. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.015>
- Peshev, D., Mitev, D., Peeva, L., & Peev, G. (2018). Valorization of spent coffee grounds – A new approach. *Separation and Purification Technology*, 192(October 2017), 271-277. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.021>
- Pingoud, K., Ekholm, T., & Savolainen, I. (2012). Global warming potential factors and warming payback time as climate indicators of forest biomass use. *Mitigation*

*and Adaptation Strategies for Global Change*, 17(4), 369-386.

<https://doi.org/10.1007/s11027-011-9331-9>

Poddar, S., Kamruzzaman, M., Sujan, S. M. A., Hossain, M., Jamal, M. S., Gafur, M. A., &

Khanam, M. (2014). Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value. *Fuel*, 131, 43-48.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.061>

Pradhan, P., Mahajani, S. M., & Arora, A. (2018). Production and utilization of fuel

pellets from biomass: A review. *Fuel Processing Technology*, 181(August), 215-

232. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.021>

Puig-Arnavat, M., Shang, L., Sárossy, Z., Ahrenfeldt, J., & Henriksen, U. B. (2016). From

a single pellet press to a bench scale pellet mill—Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel Processing Technology*, 142, 27-33.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.09.022>

Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A.,

Frederick, W. J., Hallett, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., Mielenz, J. R., Murphy, R., Templer, R., & Tschaplinski, T. (2006). The path forward for biofuels and

biomaterials. *Science*, 311(5760), 484-489.

<https://doi.org/10.1126/science.1114736>

Rahaman, S. A., & Salam, P. A. (2017). Characterization of cold densified rice straw

briquettes and the potential use of sawdust as binder. *Fuel Processing*

*Technology*, 158, 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.008>

Rajaseenivasan, T., Srinivasan, V., Syed Mohamed Qadir, G., & Srithar, K. (2016). An

investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem

powder. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2833-2838.

<https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.07.009>

Santos, C., Fonseca, J., Aires, A., Coutinho, J., & Trindade, H. (2017). Effect of different rates of spent coffee grounds (SCG) on composting process, gaseous emissions and quality of end-product. *Waste Management*, 59, 37-47.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.020>

Santos, R. M., & Bakhshoodeh, R. (2021). Climate change/global warming/climate emergency versus general climate research: Comparative bibliometric trends of publications. *Heliyon*, 7(11), e08219.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08219>

Sariatli, F. (2017). Linear Economy Versus Circular Economy: A Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability. *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*, 6(1), 31-34.

<https://doi.org/10.1515/vjbsd-2017-0005>

Shankar T., Christopher T. Wright, J. R. H. and K. L. K. (2011). A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5, 683-707.

<https://doi.org/10.1002/bbb>

Soleimani, M., Tabil, X. L., Grewal, R., & Tabil, L. G. (2017). Carbohydrates as binders in biomass densification for biochemical and thermochemical processes. *Fuel*, 193, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.053>

Sova, D., Porojan, M., Bedeleian, B., & Humenic, G. (2018). Effective thermal conductivity models applied to wood briquettes. *International Journal of*



*Thermal Sciences*, 124(September 2017), 1-12.

<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.09.020>

Thabuot, M., Pagketanang, T., Panyacharoen, K., Mongkut, P., & Wongwicha, P. (2015).

Effect of Applied Pressure and Binder Proportion on the Fuel Properties of Holey Bio-Briquettes. En *Energy Procedia* (Vol. 79).

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.583>

Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B.

(2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3065-

3083. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.054>

Vezzoli, C., Ceschin, F., Osanjo, L., M'Rithaa, M. K., Moalosi, R., Nakazibwe, V., & Diehl,

J. C. (2018). *Energy and Sustainable Development. In: Designing Sustainable Energy for All. Green Energy and Technology.* (pp. 3-22). Springer.

<https://doi.org/10.4324/9781315256511-4>

Wang, Y. S., & Gu, J. D. (2021). Ecological responses, adaptation and mechanisms of

mangrove wetland ecosystem to global climate change and anthropogenic activities. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 162(February),

105248. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105248>

Wang, Y., Wu, K., & Sun, Y. (2018). Effects of raw material particle size on the

briquetting process of rice straw. *Journal of the Energy Institute*, 91(1), 153-

162. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.09.002>

- Whittaker, C., & Shield, I. (2017). Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(January 2016), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.119>
- Xia, X., Zhang, K., Xiao, H., Xiao, S., Song, Z., & Yang, Z. (2019). Effects of additives and hydrothermal pretreatment on the pelleting process of rice straw: Energy consumption and pellets quality. *Industrial Crops and Products*, 133(March), 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.007>
- Yank, A., Ngadi, M., & Kok, R. (2016). Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressure densification for rural applications. *Biomass and Bioenergy*, 84, 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.015>
- Zabava, B., Voicu, G., Dinca, M., Ungureanu, N., & Ferdes, M. (2018). Durability of pellets obtained from energy plants: Review. *Engineering for rural development*, 1838-1843. <https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N419>
- Zaharioiu, A., Bucura, F., Ionete, E. I., Ionete, R. E., Ebrasu, D., Sandru, C., Marin, F., Oancea, S., Niculescu, V., Miricioiu, M. G., & Constantinescu, M. (2020). Thermochemical decomposition of sewage sludge—An eco-friendly solution for a sustainable energy future by using wastes. *Revista de Chimie*, 71(10), 171-181. <https://doi.org/10.37358/RC.20.10.8361>
- Zeng, T., Weller, N., Pollex, A., & Lenz, V. (2016). Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Influence on gaseous and total particulate matter emissions and applicability of fuel indices. *Fuel*, 184, 689-700. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.047>

Zhang, L., & Sun, X. (2017). Using cow dung and spent coffee grounds to enhance the two-stage co-composting of green waste. *Bioresource Technology*, 245(August), 152-161. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.147>

Zuorro, A., & Lavecchia, R. (2012). Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, 34, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.003>



Universidad Pública de Navarra  
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA

TESIS DOCTORAL

---

VALORIZACIÓN DE RESIDUOS  
ORGÁNICOS COMO NUEVOS  
COMBUSTIBLES SÓLIDOS DE BIOMASA

---

ANEXOS

SANDRA ESPUELAS ZUAZU

DIRECTORES:

ANDRÉS SECO MENESES

SARA MARCELINO SÁDABA

PAMPLONA, 10 DE FEBRERO DE 2023



# Characterization of Biomass Briquettes from Spent Coffee Grounds and Xanthan Gum Using Low Pressure and Temperature

A. Seco<sup>1</sup> · S. Espuelas<sup>2</sup> · S. Marcelino<sup>3</sup> · A. M. Echeverría<sup>4</sup> · E. Prieto<sup>5</sup>

Published online: 22 November 2019

© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

## Abstract

This paper analyzes the ability of the SCG for briquettes production based on the use of xanthan gum as binder under low-pressure and low-temperature biomass manufacturing conditions. Briquettes were manufactured at room temperature, at 10, 15, 20, 25, and 30% of moisture content and 8, 10, and 12 MPa of compaction pressure. Raw SCG samples reached dry densities between 0.669 and 0.735 g/cm<sup>3</sup> for the samples with a moisture content of 15% and 8 MPa and 10% and 12 MPa, respectively. Samples treated with 10% of xanthan gum got densities between 0.672 and 0.819 g/cm<sup>3</sup> depending on the moisture content and the compaction pressure. No one of the raw SCG combinations passed the durability test meanwhile xanthan ones with 30% of moisture content obtained the best results with a loss of mass of 9.1% for the combination compacted at 10 MPa. Raw SCG samples showed water absorption values between 0.498% and 0.846%, meanwhile xanthan samples water absorption oscillated between 0.427% and 1.065%. Xanthan gum increased the SCG ashes content from 0.66% to 0.97% and decreased the lower heating value (LHV) from 25,399 J/g of the pure raw SCG to 23,503 J/g. Thermogravimetric tests showed that xanthan gum mix compared to the raw SCG increased as well the volatile peak from 61.54 mW to 81.94 mW as the mass loss rate in the volatile stage from −0.0178 mg/s to −0.0184 mg/s.

**Keywords** Spent coffee grounds · Fuel · Biomass · Briquette · Xanthan gum

## Introduction

Coffee is the most popular beverage in the world and the second traded commodity after petroleum [1]. International Coffee Organization estimated in November 2017 a yearly world coffee bean consumption of 9.44 millions of tonnes, with an increase since 2014 of 1.9% [2]. For the preparation of this beverage, grinded toasted coffee beans are contacted with hot water or steam to extract the soluble compounds and aromas. After the extraction, solid spent coffee grounds (SCG) remains as a wet solid waste. From 1 tonne of raw coffee beans are produced about 550–650 kg of SCG, with a

moisture content between 55 and 88% in dry basis, depending on the extraction process used [3, 4]. SCG has a high pollutant potential because of the toxic nature of substances contained like caffeine, tannins, or polyphenols and requires high quantities of oxygen to degrade it [5, 6]. The large SCG amounts generated everyday around the world, its low market value and the lack of any effective big scale solutions, turns this waste into a global environmental issue [7, 8]. Its management must be solved in a circular economy thinking way, considering SCG not as a waste but as a valuable resource. New valorization ways are required to take advantage of this resource, avoiding the disposal in landfills, the nowadays main

✉ A. Seco  
andres.seco@unavarra.es

S. Espuelas  
sandra.espuelas@unavarra.es

S. Marcelino  
sara.marcelino@unavarra.es

A. M. Echeverría  
amecheverria@zabala.es

E. Prieto  
epc@unavarra.es

<sup>1</sup> Institute of Smart Cities, Public University of Navarre,  
31006 Pamplona, Spain

<sup>2</sup> Institute of Smart Cities, Public University of Navarre,  
31006 Pamplona, Spain

<sup>3</sup> Department of Engineering, Public University of Navarre,  
31006 Pamplona, Spain

<sup>4</sup> Zabala Innovation Consulting, S.A. 31192 Mutilva, Pamplona, Spain

<sup>5</sup> Department of Engineering, Public University of Navarre,  
31006 Pamplona, Spain

management solution [9–12]. More than half of the SCG are generated in industry or coffee shops, which could favor the implementation of large-scale valorization solutions in advantageous conditions [6]. Santos et al. [4] and Zhang and Sun [13] stated the convenience of this waste for composting in plants. Other authors demonstrated the potential of SCG for the extraction of caffeine and phenolic compounds or for the synthesis of sugars, biodiesel, and ethanol, among others high-added value products [1, 12, 14, 15]. The manufacture of solid biomass fuels is other application of the SCG with big environmental and economic benefits. Dried coffee grounds have a lower heating value (LHV) of 18.8–26.9 MJ/kg which is comparable with other biomasses like wood sawdust or wheat straw [5, 6, 12, 14, 16]. SCG could become a large-scale, low-cost, and low-environmental impact renewable energy resource [17, 18]. SCG densification is required to produce a higher calorific biomass fuel, suitable as a commodity product because of the transport, handling, feeding, and combustion equipment requirements [19–21]. This process would require the raw SCG moisture content reduction to increase the compaction efficiency and obtaining a good quality and durable product [22]. Densification is usually carried out by means of different high-pressure and high-temperature processes, eventually accompanied by biomass torrefaction or the use of binding additives that create solid bridges and cohesion forces between biomass particles [5, 17, 19, 21, 23–31]. Some authors have demonstrated the ability of the SCG for the pellets production [5, 10, 15, 16]. Limousy et al. [32] stated the ability of the wood chip briquettes manufacturing containing 20% of SCG. Nowadays, the 100% SCG briquettes production remains as a challenge. Few investigations about low-energy fuel manufacturing systems have been carried out. This could suppose a potential increase of the sustainability of solid biomass fuels as renewable energy source. Thabuot et al. [33] demonstrated the convenience of briquettes of biomass wastes treated with 20% of palm fiber and 20% of molasses under low pressure at room temperature. Rajaseenivasan et al. [18] stated that sawdust briquettes manufactured at 33 MPa compacting pressure increased considerably their strength when they were treated with neem powder, with only a little reduction in burning rate. Yank et al. [34] investigated the use of different organic binders for the rice husk low-pressure briquettes manufacturing reaching good results for binder dosages between 10 and 15%. Soleimani et al. [35] stated the effectiveness of the carbohydrates as binders in the biomass pellets densification at high-pressure manufacturing conditions and suggested the convenience of reducing the densification pressure.

This paper analyzes the ability of the SCG raw and treated with xanthan gum for the low-pressure and low-temperature briquettes manufacturing. Xanthan gum, widely used as food thickener, has a polysaccharide structure and is easily soluble in water. It was chosen for laboratory investigation because of

the following reasons: (i) It is a renewable resource because is produced by fermentation of sugar monomers, (ii) it lacks Nitrogen, Sulfur, or Chlorine which could generate emissions, and (iii) as its hydration consumes water, it could allow the processing of SCG with a high moisture content, decreasing the drying needs. Low-pressure and low-temperature briquettes manufacturing could help to decrease the biomass fuel production energy consumption as well to simplify the manufacturing facilities. Briquettes physical as well as combustion essential characteristics were considered. Density determines the fuel heating power by volume unit and transport expenses. Abrasion was considered as indicator of briquettes durability during the storage and handling as well as of the dust production. Water absorption was used to estimate the stability of briquettes against environmental moisture. Proximate analysis, ultimate analysis, lower heating value (LHV), and thermogravimetric analysis were considered for briquettes combustion quality characterization.

## Materials and Methods

### Materials

For this research development, a sample of one tonne of SCG from an instant coffee production factory was provided by BIOPAR S.L. This company is specialized in biomass pellets manufacturing. The sample was collected in the company outdoor storage where the incoming material is stored and air-dried. The sample was homogenized and physically and chemically characterized in laboratory.

A commercial xanthan gum powder was used as binder for the briquettes manufacturing. This sample was provided by the company Leylas Dely (UK).

### Preparation of Biomass Briquettes

The SCG moisture content was obtained by drying of a sample in an oven at 105 °C during 24 h, showing a moisture content of 19.8%. Raw SCG was oven dried to homogenize the initial moisture content of all the mixes at 8%. Briquettes manufacturing moisture content, binder dosage, and compaction pressure for the experimental investigation were selected based on previous published works [15–17, 20, 21, 23, 25, 30–34, 36]. Manufacturing was carried out in laboratory at room conditions. When a combination comprised the use of binder, this was added to the dry SCG and carefully mixed in a laboratory mixer for 5 min. After that it was added slowly, the water required to reach the defined mix moisture content and mixed for 5 min again to guarantee the correct homogenization. After these processes, the mixes were densified by compaction. For the briquettes densification, a laboratory press and a 65-mm-diameter cylindrical mold was used. Each

sample was prepared with 100 g of mix and introduced through the upper part of the mold. The compaction process was carried out by means of the press piston at a constant speed of 50 mm/min. The compaction pressures considered for the briquettes manufacturing were 8, 10, and 12 MPa. 30, 45, and 60 MPa pressures were also tested to state the compaction energy required to get the SCG maximum dry density limit. Once the compaction pressure was reached, the samples were immediately unmolded. A sample of each combination was used to determine the water content after manufacturing by drying for 24 h. and weighting. The rest of the briquettes were maintained at room conditions 1 week before testing. A total of 30 briquette combinations were manufactured. The codification used for their managing was as follows with (GK)-(MC)W-(PR) being:

- GK the SCG kind, in this investigation raw SCG, (R)
- MC the percentage of moisture content
- PR the compaction pressure

### Briquettes Quality Testing

The characterization of the ability of SCG for the functional briquettes manufacturing was carried out by means of dry density, durability, and water absorption tests. Dry density was obtained by dividing the briquette dry mass by its apparent volume obtained by measuring 10 briquettes with an electronic caliper. Durability was characterized by means of an abrasion and knocking test adapted from the European Standard UNE EN ISO 17831-2. It consisted on the determination of briquettes mass loss, at different test times, along 5 min under rotation in a 600 mm of diameter rotatory drum 45 degrees tilted. To favor the knocking and avoid the briquettes rolling, two 200 mm high plates were placed into the rotatory drum. Briquettes water absorption test was carried out in a wet chamber at 20 °C and 100% of relative humidity along 6 h. Briquettes were weighted at different testing times to measure the weight increase which was expressed as percentage of the initial briquette mass. Durability and water absorption tests were carried out with a set of ten briquettes at the same time to avoid the results dispersion. Proximate analyses were carried out in a METTLER-TOLEDO TG-DSC2 system. Tests were conducted with 10 mg of sample under an air flux of 100 ml/min and a heating rate of 10 C/min. A N<sub>2</sub> atmosphere was used from room temperature to 600 °C and a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) atmosphere from 600 °C to 900 °C. Combustion test were carried out in the same equipment and the same conditions from room temperature to 900 °C, with a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) oxidizing atmosphere. The element compositions of the raw materials were analyzed by means of a ThermoFinnigan FlashEA 1112 analyzer. Tests were conducted in helium atmosphere at 900 °C with oxygen injection and chromatographic column gas separation. The LHV were determined using an IKA C5003 calorimeter.

## Results and Discussion

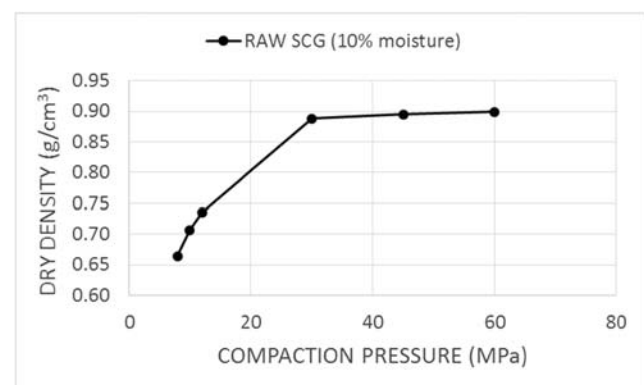
### Dry Density

Figure 1 shows the relationship between compaction energy and the briquettes dry density reached when SCG, with a moisture content of 10%, was compressed up to 60 MPa. Because this moisture content was the lowest that allowed the briquettes unmolding and handling during this test, 10% was chosen as reference.

SCG dry density showed a direct relationship with the compaction energy up to 30 MPa. These results agree with those obtained by Rajaseenivasan et al.[18], Muazu and Stegeman [26] or Rahaman and Salam [27] who obtained a direct relationship between the briquettes dry density and the compaction pressure. For higher pressures, dry density maintained steady, pointing up the limit of the SCG particles for its densification, with a maximum dry density of 0.899 g/cm<sup>3</sup>. Above this compaction pressure, SCG shows an elastic behavior, and briquettes density improvement is saturated probably due to the existence of only weak particle surface bonds [27, 37].

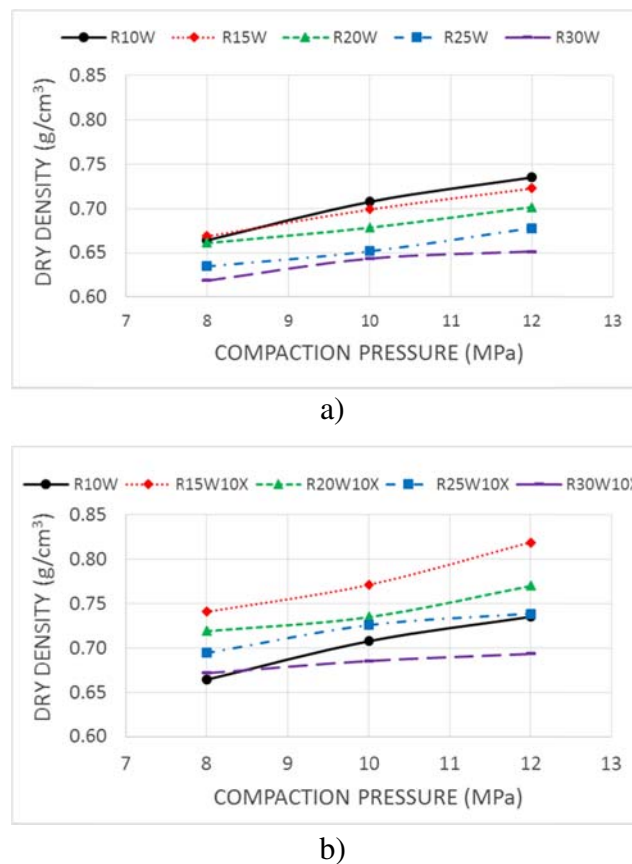
Figure 2 shows the briquettes' dry densities obtained by pure SCG and containing xanthan gum combinations, with different moisture contents and compaction energies. Raw SCG combination with a moisture content of 10% (R10W) was added in Fig. 2-b as reference.

Pure SCG briquette dry densities as expected showed a direct relationship with the compaction energies of 8, 10, and 12 MPa. An indirect relationship between the moisture content and the sample dry densities was observed. Water partially fills the pores of the mix, avoiding the occupation of these pores by the SCG particles during the compaction. Thus, the maximum dry density of 0.735 g/cm<sup>3</sup> was obtained by the combination with 10% of moisture at a 12 MPa compaction energy. On xanthan combinations, higher densities were observed compared to SCG combinations because of the presence of the binder in the mixes. The lower moisture content that allowed the briquettes testing was 15%. Samples



**Fig. 1** Relationship between dry density and compaction pressure of raw SCG





**Fig. 2** Relationship between dry density and compaction pressure of **a** pure SCG and **b** SCG mixed with xanthan gum

with 10% of moisture were not functional as they collapsed during handling for testing process. Xanthan combinations also showed a direct relationship with the compaction energy and an indirect relationship with the moisture content. The highest dry density was obtained by the samples with 15% of moisture content, with  $0.819 \text{ g/cm}^3$ .

## Durability

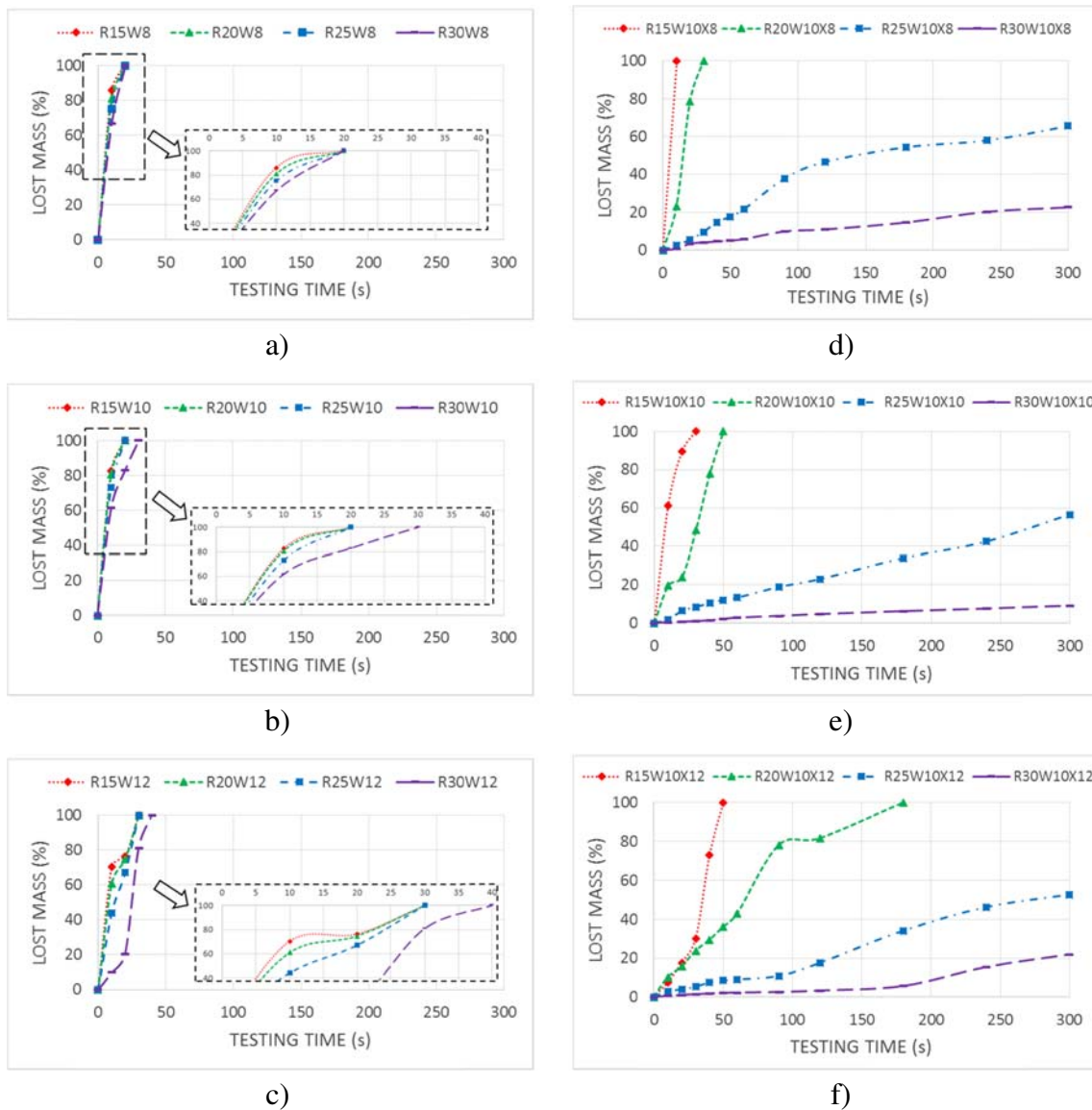
Figure 3 shows the results obtained by the SCG and the xanthan combinations in the durability test, expressed as percentage of lost mass of the initial value.

SCG combinations with 10% of moisture were not considered as they were completely destroyed before 5 s of testing time. The other combinations of SCG showed low durability that slightly increased as moisture content and compaction energy did demonstrating a beneficial effect of moisture and the compaction pressure on the briquettes durability. Water acts as both a binding agent and a lubricant and helps develop van der Waals' forces by increasing the area of contact between particles [18, 38]. All the combinations manufactured at 8 MPa were completely destroyed at 20 s of testing time, showing a loss of mass at 10 s inversely related to the briquettes moisture content. At 10 MPa, a similar behavior was

observed, although the combination with 30% of moisture overcame the 20 s of testing time maintaining 17% of the origin mass. In the case of 12 MPa manufacturing pressures, combinations with 15, 20, and 25% of moisture overcame 20 s of testing time, being R30W12 the best pure SCG combination, reaching the 30 s with a remaining mass of 19%.

For the xanthan combinations at all the compaction pressures, lost mass during this test decreased as moisture content increased. In these combinations, water not only acts as binder and particles lubricant but it also solubilizes the xanthan gum developing its binding ability [38]. This improvement of the samples' durability was clearer for 25 and 30% of water content. These high moisture contents compared to the usual values published in the literature are required for the xanthan gum solubilization [21]. The combinations with 25% of moisture showed a direct relationship between durability and compaction pressure. Thus, the final losses of mass were 65.6, 56.6, and 52.7% for 8, 10, and 12 MPa, respectively. Combinations containing 30% of moisture reached 22.5 and 21.9% of mass lost for 8 and 12 MPa compaction pressures, showing the best durability result of 9.10% of mass loss at an optimum compaction of 10 MPa.





**Fig. 3** Durability test: **a** SCG at 8 MPa, **b** SCG at 10 MPa, **c** SCG at 12 MPa, **d** xanthan at 8 MPa, **e** xanthan at 10 MPa, and **f** xanthan at 12 MPa

**Water Absorption**

Figure 4 shows the results obtained in the water absorption test by the raw SCG and the xanthan briquettes.

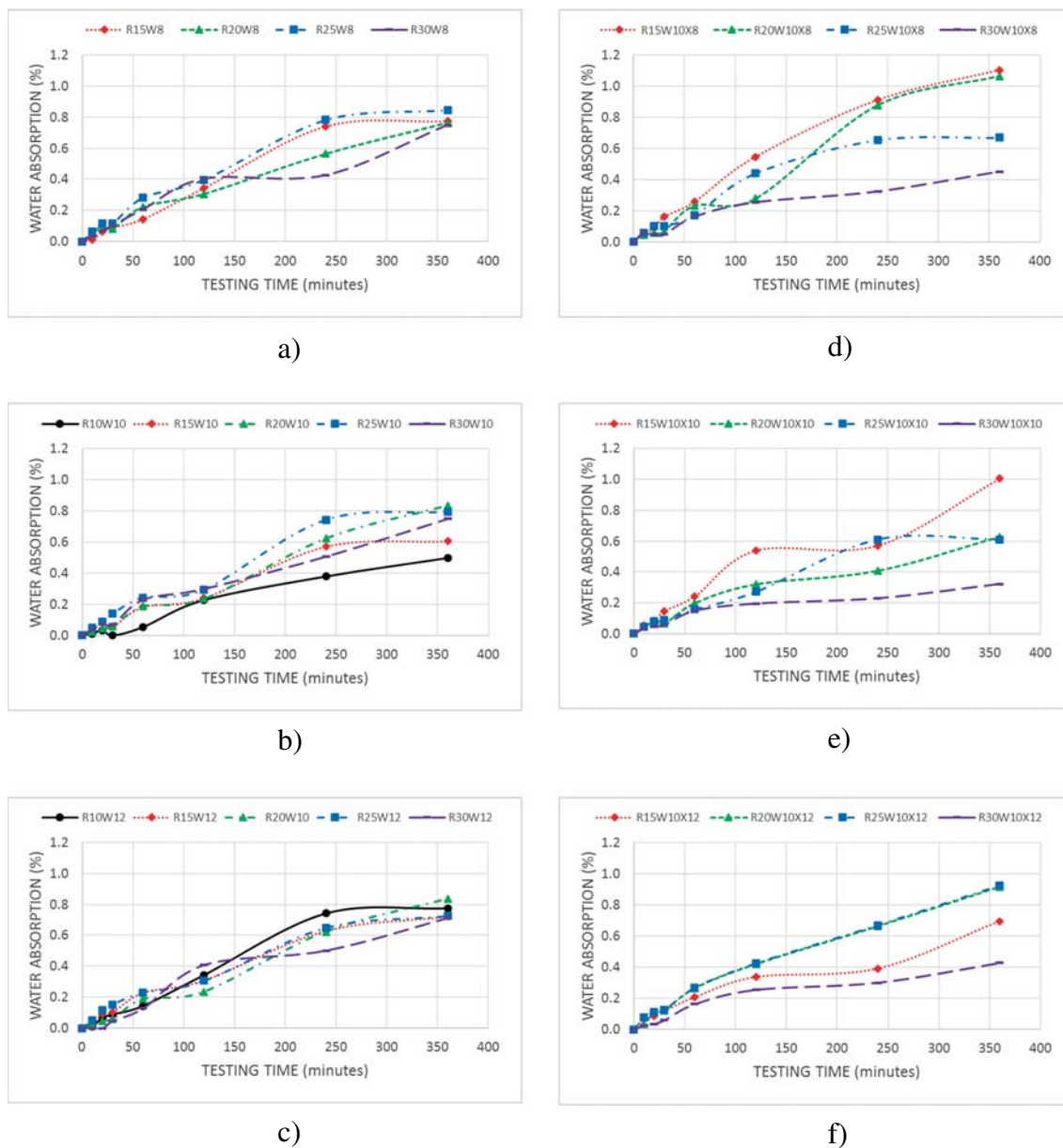
Water absorption showed a direct relationship with the testing time for all the combinations. Nevertheless significant differences were observed between pure SCG and xanthan samples, among water absorption patterns as well as final values. Pure SCG samples in general showed lower water absorption pattern variability between combinations than the xanthan ones. No relationships were observed between the water absorption patterns and the sample moisture contents or the manufacturing pressures. Pure SCG samples final water absorption values showed lower variability than the xanthan ones. Thus, for 8 MPa of compaction pressure, pure SCG, and xanthan samples final

water absorption values oscillated between 0.75 and 0.85% and from 0.45 to 1.10%, respectively. For 10 MPa, the same samples reached from 0.50 to 0.84% and from 0.32 to 1.01% and for 12 MPa from 0.71 to 0.44% and from 0.43 to 0.92%, respectively. As well as in the case of the water absorption patterns, final values did not show any relationship with the sample moisture contents or the manufacturing pressures.

**Combustion Characteristics**

Proximate analysis, ultimate analysis, and LHV of pure SCG and the SCG with 10% of xanthan gum are shown in Table 1.

SCG shows adequate combustion characteristics compared to other biomasses, especially its low ashes content [18, 26, 39–42]. Compared to pure SCG briquettes, xanthan gum-containing



**Fig. 4** Water absorption test: **a** SCG at 8 MPa, **b** SCG at 10 MPa, **c** SCG at 12 MPa, **d** xanthan at 8 MPa, **e** xanthan at 10 MPa, and **f** xanthan at 12 MPa

combinations showed a lower volatile matter content and a higher fixed carbon that could facilitate a more stable combustion. On the other hand, xanthan gum increased the ash content from 0.66% to 0.97%, pointing up a slight decrease of the quality as solid fuel, but maintaining the ash content lower than 6% required by the ISO 17225-7 Standard for the nonwoody briquettes. Ultimate analysis showed a decrease of the nitrogen content from 2.01% in the pure SCG combination to 1.72% when xanthan gum was added. This would potentially decrease the pollutant  $\text{NO}_x$  combustion emissions of these combinations. LHV decreased from 25,399 J/g of the pure raw SCG to 23,503 J/g, revealing a loss of heating power of 7.5% because of the partial substitution in the briquettes of SCG by xanthan gum.

Figure 5 shows the thermogravimetric analysis of the pure SCG and xanthan-containing mixes.

Thermogravimetric curves (TG) show the typical four stages in the combustion processes: (1) dewatering, (2) volatilization and burning, and (3) char burning and (4) burnout. These curves suggest a lower content of volatiles and fixed carbon of the binder combinations compared to the raw SCG in apparent contradiction with the values showed in Table 1. This was attributed to the close results obtained for each combination, the instrumental errors, and the inhomogeneities of the small samples size (about 40 mg). As DTG shows, the combustion of raw SCG and the xanthan mixes generate two exothermic peaks due to the burning of volatile and fixed

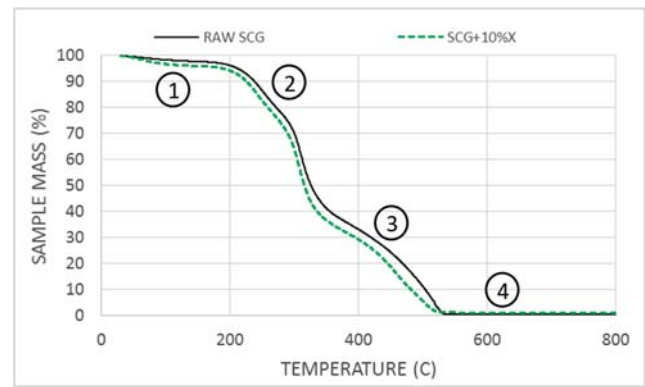
**Table 1** Chemical characterization of the briquettes combinations and lower heating value

Analysis	Raw SCG	SCG + 10% of xanthan
Proximate analysis (% wt.)		
Moisture	2.46	4.14
Volatiles	78.88	75.85
Fixed carbon	18.00	19.05
Ash	0.66	0.97
Ultimate analysis (% wt.)		
N	2.01	1.72
C	57.29	57.20
H	7.52	7.84
S	0.00	0.00
O	33.18	33.24
Lower heating value (J/g)	25399	23503

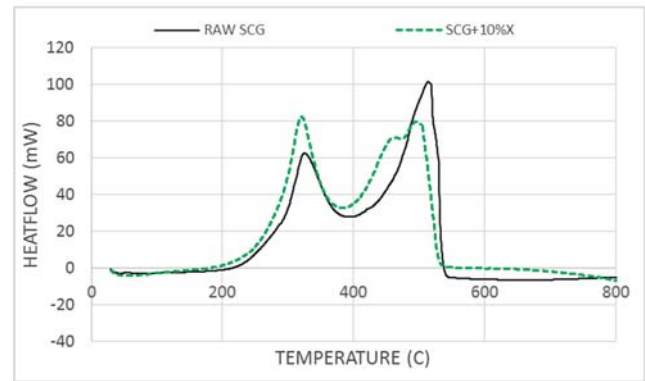
carbon. In the case of the raw SCG, the fixed carbon peak is higher than the one due to the volatiles burning and could be related to a more stable combustion. Opposite of what was expected based on the proximate analysis, xanthan gum mix increased the volatile peak and decreased the fixed carbon one. These results, which could suggest a lower quality of the combustion of the gum containing combinations, do not match with the volatile contents shown in Table 1 by the same reasons that of the TG curve. Finally, DTA curves showed a slight increase in the mass loss rate in the volatile stage for the xanthan combination compared to the raw SCG one.

### Conclusions

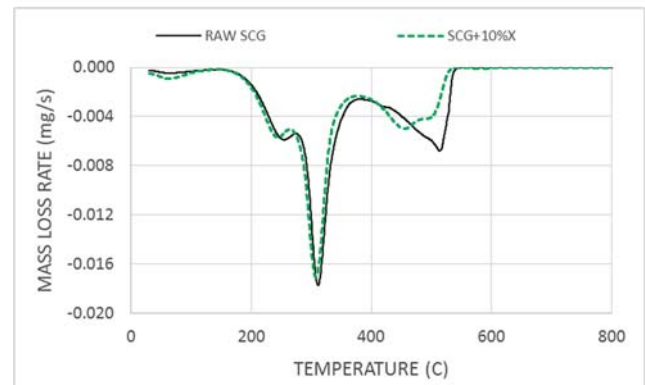
This experimental investigation demonstrated the low ability of the pure raw SCG for the low-energy functional briquette manufacturing. It is mainly due to the high water content of this material, its low densification possibilities, and its low hardening properties under pressure. Raw SCG briquettes showed low durability against handling, storage, or feeding. On the other hand, combinations containing 10% of xanthan gum demonstrated their ability to produce briquettes that reached required commercial dry densities and showed low water absorption capacity and high durability. Results of the water absorption and durability tests improved as briquette water content increased, because of the xanthan gum hydration needs. This would facilitate the use of SCG with a high moisture content, close to the generation one, eventually reducing the energy required or the time in open air drying. The combustion test results demonstrated that xanthan gum slightly decreased the mixes LHV, increased the ashes content, and potentially reduced the NO<sub>x</sub> pollutant emissions. Volatile and fixed carbon contents showed contradictory results depending on the tests



a)



b)



c)

**Fig. 5** Thermogravimetric analysis. **a** TG, **b** DTG, and **c** DTA

carried out, demonstrating slight differences between combinations. These combustion results in addition to the clear improvement of the mechanical properties show the high potential of the xanthan-based, low-temperature, and low-pressure SCG fuel briquettes manufacturing.

**Acknowledgments** This work was funded by Gobierno de Navarra and Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) by the *biomasa de marro de café para calderas ecológicas* (Reference: 0011-1365-2016-000070), research project.

## References

- Peshev D, Mitev D, Peeva L, Peev G (2018) Valorization of spent coffee grounds – a new approach. *Sep Purif Technol* 192:271–277. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.021>
- International Coffee Organization (2018) Coffee market recovers slightly from December slump. In: <http://www.ico.org/>. <http://www.ico.org/>
- Gómez-De La Cruz FJ, Cruz-Peragón F, Casanova-Peláez PJ, Palomar-Carnicero JM (2015) A vital stage in the large-scale production of biofuels from spent coffee grounds: the drying kinetics. *Fuel Process Technol* 130:188–196. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.012>
- Santos C, Fonseca J, Aires A, Coutinho J, Trindade H (2017) Effect of different rates of spent coffee grounds (SCG) on composting process, gaseous emissions and quality of end-product. *Waste Manag* 59:37–47. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.020>
- Limousy L, Jeguirim M, Dutournié P et al (2013) Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel* 107:323–329. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.019>
- Mata TM, Martins AA, Caetano NS (2018) Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresour Technol* 247:1077–1084. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>
- Chen J, Liu J, He Y, Huang L, Sun S, Sun J, Chang K, Kuo J, Huang S, Ning X (2017) Investigation of co-combustion characteristics of sewage sludge and coffee grounds mixtures using thermogravimetric analysis coupled to artificial neural networks modeling. *Bioresour Technol* 225:234–245. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.069>
- Kourmentza C, Economou CN, Tsafraikidou P, Kornaros M (2018) Spent coffee grounds make much more than waste: exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. *J Clean Prod* 172:980–992. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.088>
- Zuorro A, Lavecchia R (2012) Spent coffee grounds as a valuable source of phenolic compounds and bioenergy. *J Clean Prod* 34:49–56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.003>
- Allesina G, Pedrazzi S, Allegretti F, Tartarini P (2017) Spent coffee grounds as heat source for coffee roasting plants: experimental validation and case study. *Appl Therm Eng* 126:730–736. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.07.202>
- Goglio P, Smith WN, Worth DE, et al (2017) Development of Crop.LCA, an adaptable screening life cycle assessment tool for agricultural systems a Canadian scenario assessment.pdf. *J Clean Prod* 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.175>
- Karmee SK (2017) 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>
- Zhang L, Sun X (2017) Using cow dung and spent coffee grounds to enhance the two-stage co-composting of green waste. *Bioresour Technol* 245:152–161. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.147>
- Mussatto SI, Carneiro LM, Silva JPA et al (2011) A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydr Polym* 83:368–374. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.063>
- Haile M (2014) Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel Res J* 1:65–69. <https://doi.org/10.18331/BRJ2015.1.2.6>
- Kang SB, Oh HY, Kim JJ, Choi KS (2017) Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). *Renew Energy* 113:1208–1214. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.092>
- Chou CS, Lin SH, Peng CC, Lu WC (2009) The optimum conditions for preparing solid fuel briquette of rice straw by a piston-mold process using the Taguchi method. *Fuel Process Technol* 90:1041–1046. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.007>
- Rajaseenivasan T, Srinivasan V, Syed Mohamed Qadir G, Srithar K (2016) An investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem powder. *Alexandria Eng J* 55:2833–2838. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.07.009>
- Kaliyan N, Vance Morey R (2009) Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass Bioenergy* 33:337–359. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>
- Muazu RI, Stegemann JA (2017) Biosolids and microalgae as alternative binders for biomass fuel briquetting. *Fuel* 194:339–347. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.019>
- Shankar T, Christopher T, Wright JRH, Kenney KL (2011) A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels Bioprod Biorefin* 5:683–707. <https://doi.org/10.1002/bbb>
- Huang Y, Finell M, Larsson S et al (2017) Biofuel pellets made at low moisture content – influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass Bioenergy* 98:8–14. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.01.002>
- da Silva CMS, de CO CA, Vital BR et al (2018) Biomass torrefaction for energy purposes – definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renew Sust Eng Rev* 82:2426–2432. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.095>
- Chen D, Gao A, Cen K et al (2018) Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Convers Manag* 169:228–237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
- Kaur A, Roy M, Kundu K (2017) Densification of biomass by briquetting: a review. *8:20561–20568*. <https://doi.org/10.24327/IJRSR>
- Muazu RI, Stegemann JA (2015) Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. *Fuel Process Technol* 133:137–145. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>
- Rahaman SA, Salam PA (2017) Characterization of cold densified rice straw briquettes and the potential use of sawdust as binder. *Fuel Process Technol* 158:9–19. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.008>
- Jackson J, Turner A, Mark T, Montross M (2016) Densification of biomass using a pilot scale flat ring roller pellet mill. *Fuel Process Technol* 148:43–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.024>
- Mikulandrić R, Vermeulen B, Nicolai B, Saeyns W (2016) Modelling of thermal processes during extrusion based densification of agricultural biomass residues. *Appl Energy* 184:1316–1331. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.03.067>
- Okot DK, Bilsborrow PE, Phan AN (2018) Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. *Biomass Bioenergy* 112:61–72. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.015>
- Zabava B, Voicu G, Dinca M, et al (2018) Durability of pellets obtained from energy plants: review. 1838–1843. <https://doi.org/10.22616/ERDev2018.17.N419>
- Limousy L, Jeguirim M, Labbe S et al (2015) Performance and emissions characteristics of compressed spent coffee ground/wood chip logs in a residential stove. *Energy Sustain Dev* 28:52–59. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.07.002>
- Thabuot M, Pagketanang T, Panyacharoen K, et al (2015) Effect of applied pressure and binder proportion on the fuel properties of holey bio-briquettes. Elsevier B.V
- Yank A, Ngadi M, Kok R (2016) Physical properties of rice husk and bran briquettes under low pressure densification for rural applications. *Biomass Bioenergy* 84:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.015>
- Soleimani M, Tabil XL, Grewal R, Tabil LG (2017) Carbohydrates as binders in biomass densification for biochemical and



- thermochemical processes. *Fuel* 193:134–141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.053>
36. Chen WH, Lin BJ, Colin B et al (2018) Hygroscopic transformation of woody biomass torrefaction for carbon storage. *Appl Energy* 231:768–776. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.135>
  37. Ndiema CKW, Manga PN, Rutttoh CR (2002) Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. *Energy Convers Manag* 43:2157–2161. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00165-0)
  38. Kaliyan N, Morey RV (2010) Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresour Technol* 101:1082–1090. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.064>
  39. Lubwama M, Yiga VA (2018) Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. *Renew Energy* 118:43–55. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.003>
  40. Ndindeng SA, Mbassi JEG, Mbacham WF et al (2015) Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. *Energy Sustain Dev* 29:24–31. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.09.003>
  41. Jenkins BM, Baxter LL, Miles TR, Miles TR (1998) Combustion properties of biomass. *Fuel Process Technol* 54:17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
  42. Brand MA, Jacinto RC, Antunes R, da Cunha AB (2017) Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. *Renew Energy* 111:116–123. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## Full Length Article

# Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing



S. Espuelas<sup>a</sup>, S. Marcelino<sup>b</sup>, A.M. Echeverría<sup>c</sup>, J.M. del Castillo<sup>a</sup>, A. Seco<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Smart Cities, Public University of Navarre, 31006 Pamplona, Spain

<sup>b</sup> Dept. of Engineering, Public University of Navarre, 31006 Pamplona, Spain

<sup>c</sup> Zabala Innovation Consulting S.A, 31192 Mutilva, Spain

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Spent coffee grounds  
Biomass fuel  
Briquette  
Xanthan gum  
Guar gum

## ABSTRACT

This paper analyzes the ability of the spent coffee grounds (SCG) for briquettes production with xanthan and guar gums as binders. Briquettes were manufactured at room temperature, at 15%, 20%, 25% and 30% of moisture, at 8 MPa, 10 MPa and 12 MPa of compaction pressure and at 5 and 10% of binder dosage. Combination of 10% of xanthan, 15% of moisture, at 12 MPa, reached the highest dry density, 0.819 g/cm<sup>3</sup>. The combination of 5% of xanthan, 30% of moisture, compacted at 12 MPa was the most durable with a loss of mass of 3.9%. No relationships were established among water absorption and binder type, binder dosage, manufacturing moisture or compaction pressure. The lowest water absorption value, 0.25%, corresponded to the combination with 5% of xanthan, 30% of moisture, compacted at 10 MPa. The lowest heating value achieved by SCG was 25,399 J/g. Guar 5% and 10% combinations achieved 24,398 J/g and 24,321 J/g respectively. Xanthan gum 5% and 10% dosages attained 24,450 and 23,503 J/g. Binder decreased volatiles, increased fixed carbon content and decreased nitrogen content. Guar gum decreased SCG nitrogen content by 15.92% for the 5% and by 16.92% for the 10% dosage combinations, respectively. Xanthan nitrogen reduction attained 13.43% for the 5% and 14.43% for the 10% of dosage. The raw SCG ash production was 0.66%. This value increased to 0.81% and 0.97% with 5% and 10% of xanthan gum, meanwhile guar decreased it to 0.57% and 0.52%, at 5% and 10% of dosage.

## 1. Introduction

Biomass is receiving an increasing interest as an effective and renewable source of energy alternative to fossil fuels. Its use has demonstrated its ability to decrease the greenhouse and acid gases emissions, the reduction of the energy production costs and saving valuable and non-renewable resources such as petroleum or coal [1–4]. Despite its potential, biomass shows two major disadvantages as sustainable source of green energy: Nowadays most of biomass solid fuels are mainly produced from wood forest wastes whose availability is limited. The worldwide increase of the energy needs could result in the setting up of more and more energy crops which could compete with food crops for arable lands. This could be supposed to be a big issue, mainly in developing countries where biomass provides 20–33% of the total energy consumption. Agro-industry wastes have demonstrated their ability for biomass fuel production [5–10]. Unprocessed biomass bulk density and its usually small and irregular particle shape and size

presents difficulty in its storage, transportation, handling and feeding. This concern is usually overcome by densification by high pressure and high temperature compaction processes. This way a suitable commodity is produced with homogenous size and shape, improved density, higher caloric density and lower emissions of particles and green-house gases, among other improved properties [3,4,7,11,12]. However not all the agro-industry wastes have the ability to become suitable solid fuel. One of the most usual limitations is the lack of binding substances that produces densified biomass with insufficient mechanical strength. In these cases it is required the use of organic or mineral binders to improve the final product quality [8,13].

Spent Coffee Grounds (SCG) is a worldwide distributed agro-industry waste. The large amounts of SCG generated every day, its pollutant potential, the lack of any effective valorization way and its good lower heating power, make the SCG a high potential green energy source. Coffee is the most popular beverage in the world and the second traded commodity [14], annual consumption of coffee bean is

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [sandra.espuelas@unavarra.es](mailto:sandra.espuelas@unavarra.es) (S. Espuelas), [sara.marcelino@unavarra.es](mailto:sara.marcelino@unavarra.es) (S. Marcelino), [amecheverria@zabala.es](mailto:amecheverria@zabala.es) (A.M. Echeverría), [jesusmaria.delcastillo@unavarra.es](mailto:jesusmaria.delcastillo@unavarra.es) (J.M. del Castillo), [andres.seco@unavarra.es](mailto:andres.seco@unavarra.es) (A. Seco).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118310>

Received 18 February 2020; Received in revised form 3 May 2020; Accepted 3 June 2020

Available online 15 June 2020

0016-2361/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

considered to be of 9.44 millions of tonnes [15]. SCG has a high pollutant potential due to the toxic nature of substances contained like caffeine, tannins, or polyphenols and requires high quantities of oxygen to be degraded [9,16–18]. Seco et al. [19] demonstrated the low ability of this waste for its densification and the potential of xanthan gum as binder for the SCG briquettes manufacturing under low pressure and low temperature manufacturing conditions. This paper continues the works carried out in the Public University of Navarre for the valorization of the SCG as solid biomass fuel [19]. The aim of the investigation carried out was to increase the nowadays available knowledge about the production of SCG briquettes with organic binders. The effect of the use of xanthan and guar gums at two dosages was investigated. Thus, the optimization of the manufacturing parameters could allow a more effective valorization of large amounts of this waste, increasing the sustainability of biomass solid fuels in accordance with the circular economy principles.

2. Materials and methods

One tonne of SCG was used for the laboratory investigation. The sample was homogenized and physically-chemically characterized before testing. Details about this sample and the xanthan gum used can be found in [19]. In this research, in addition to xanthan, guar gum was used as binder. It is a water soluble polysaccharide polymer, widely used as food thickener which is obtained from the *Cyamopsis tetragonoloba* seeds.

Every briquette was manufactured by filling a 65 mm diameter and 12 cm height cylindrical mold, with 100 g of material from every combination, being afterwards compressed at 8 MPa, 10 MPa and 12 MPa. Once the compaction pressure was reached, the samples were immediately unmolded. Manufacturing moisture contents were fixed at 15%, 20%, 25% and 30%. More details about the manufacturing methodology are explained in [19]. Briquettes manufacturing parameters are shown in Table 1.

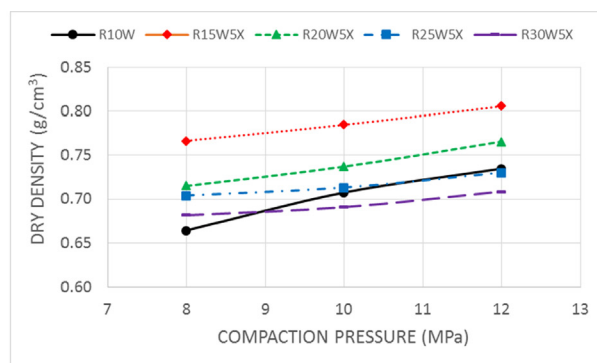
Following the procedure of the previous paper, each combination was designated by the code GT-MC-BI-DO-PR being:

- GT the SCG type: raw (R)
- MC the moisture content, followed by W
- DO the dosage of the binder
- BI the binder type: xanthan (X) or guar (G)
- PR the compaction pressure

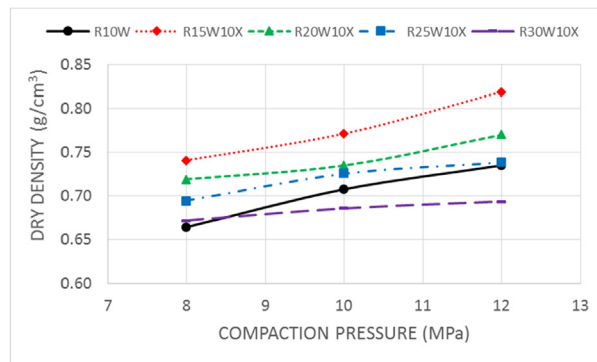
For example the code R15W5X8 identifies the combination containing raw SCG with 15% of wet content, dosage of 5% of xanthan gum and compaction pressure of 8 MPa. Samples were maintained at room conditions (20 °C and 50% RH) for a week before testing. Dry density, durability and water absorption were stated for the characterization of the quality of the briquettes. Dry density was considered representative of the ability of biomass to be densified, durability test shows the resistance of the briquettes to transport and handling and water absorption is an estimator of durability against environmental conditions. Durability was characterized by means of an abrasion and knocking test adapted from the European Standard UNE EN ISO 17831-2. Details about the durability test carried out are shown in [19]. From a chemical

Table 1  
Briquettes manufacturing parameters and sample codes.

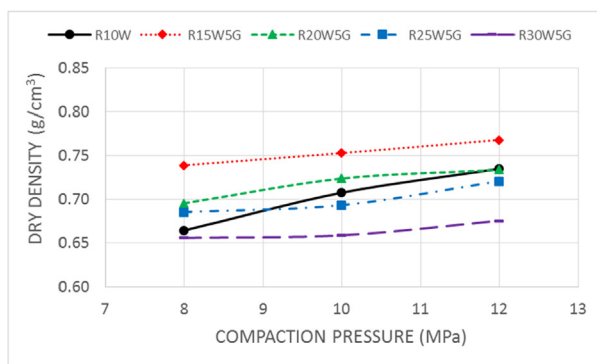
SCG TYPE	MOISTURE CONTENT (%)	BINDER DOSAGE (%)	BINDER TYPE	PRESSURE (MPa)
RAW (R)	15	5	XANTHAN (X)	8
	20		GUAR (G)	
	25	10		10
	30 (W)			12



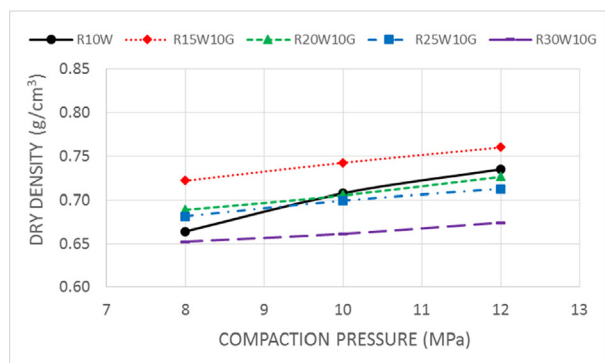
a)



b)

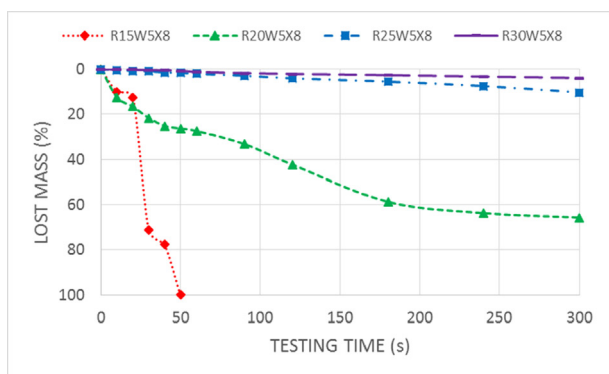


c)

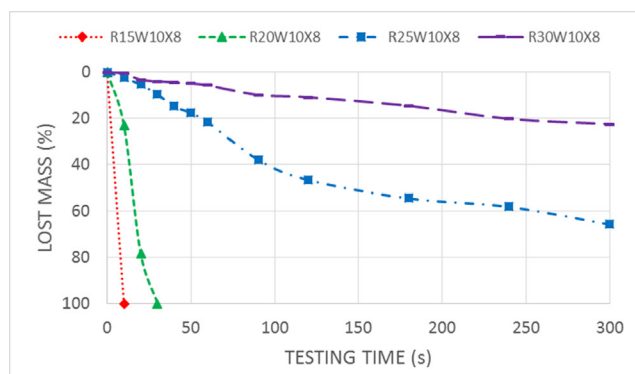


d)

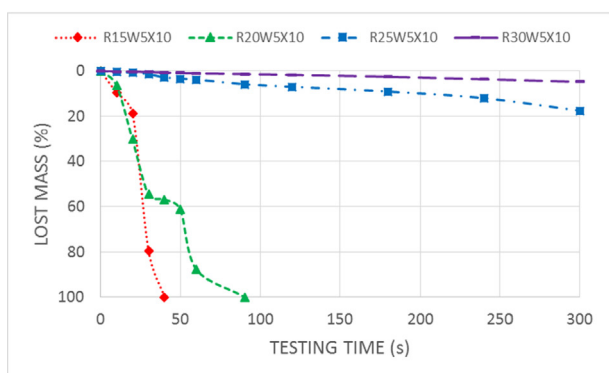
Fig. 1. Dry density VS compaction pressure relationship for different additives, dosages and moisture contents. a) 5% of xanthan gum, b) 10% of xanthan gum, c) 5% of guar gum and d) 10% of guar gum.



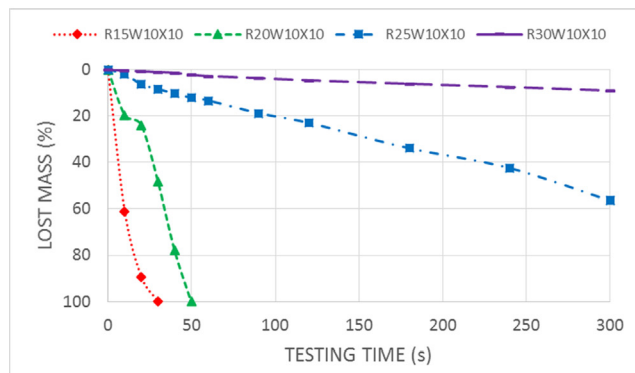
a)



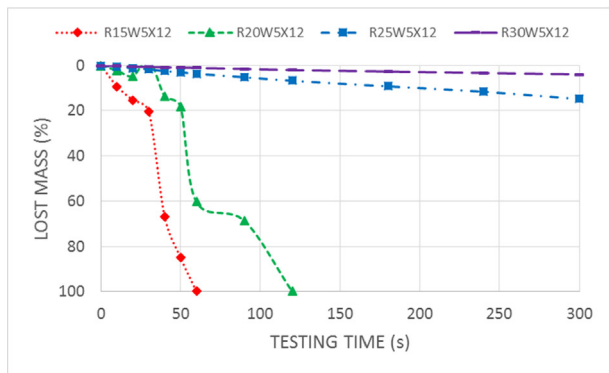
a)



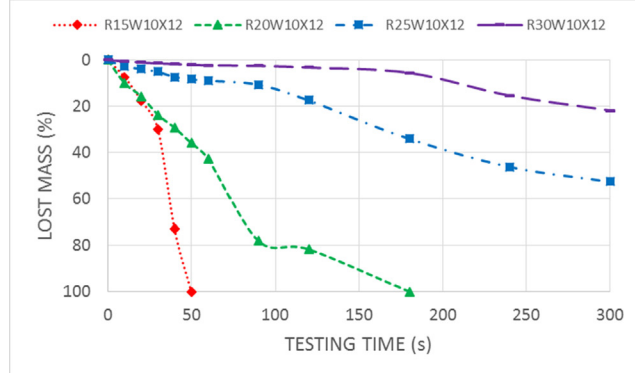
b)



b)



c)



c)

Fig. 2. 5% Xanthan gum briquettes results for the durability test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

point of view, proximate and ultimate analysis as well as combustion tests were considered. Proximate analyses were carried out in a METTLER-TOLEDO TG-DSC2 system. Tests were conducted with 10 mg of sample under an air flux of 100 ml/min and a heating rate of 10C/min. A N<sub>2</sub> atmosphere was used from room temperature to 600 °C and a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) atmosphere from 600 °C to 900 °C. Combustion tests were carried out in the same equipment and the same conditions except the atmosphere, being a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) oxidizing mix from room temperature to 900 °C. Elemental compositions of the raw materials were analyzed by means of a ThermoFinnigan FlashEA 1112 analyzer. Tests were conducted in Helium atmosphere at 900 °C with oxygen injection and chromatographic columns gases separation. Lower Heating Value (LHV) was determined using an IKA C5003 calorimeter.

Fig. 3. 10% Xanthan gum briquettes results for the durability test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

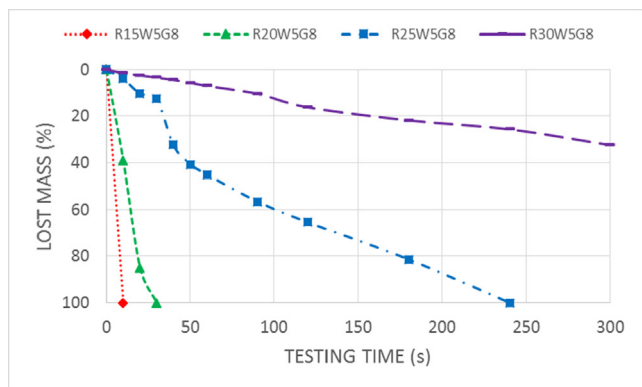
### 3. Results and discussion

#### 3.1. Dry density

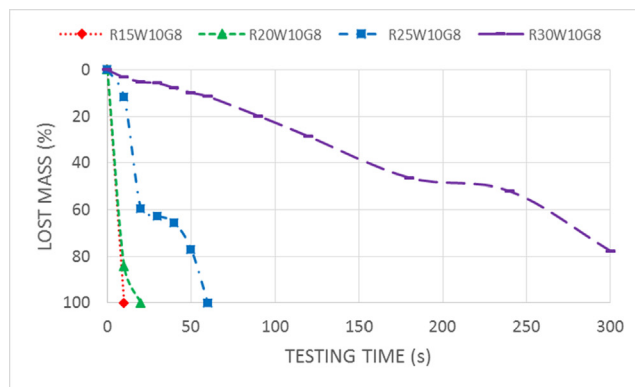
Fig. 1 shows the dry densities reached by all the combinations. The results obtained by the raw SCG with no binder were added as reference.

For both binders and every moisture combination briquette dry density increased as compaction pressure did. It was also observed an indirect relationship between the moisture content and sample dry densities. This is due to the fact that water partially fills the pores of the mixes, avoiding the occupation of these pores by the SCG particles during compaction. Combinations of 10% of xanthan compared to those

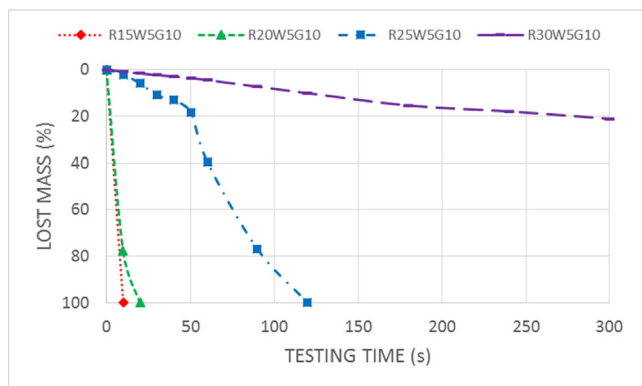




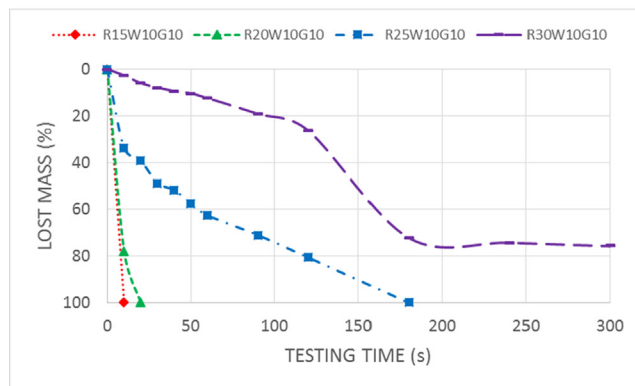
a)



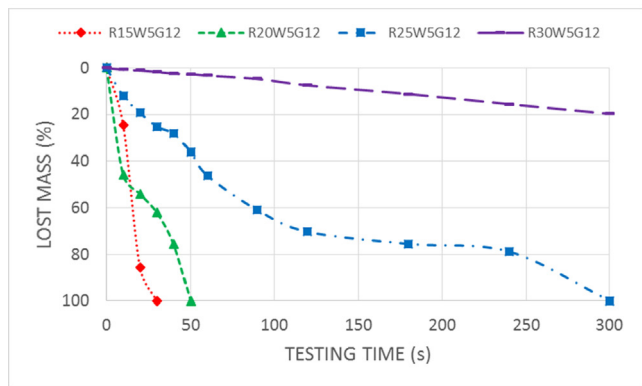
a)



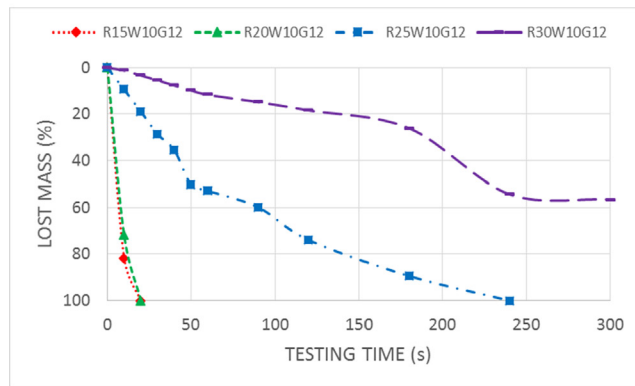
b)



b)



c)



c)

**Fig. 4.** 5% Guar gum briquettes results for the durability test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

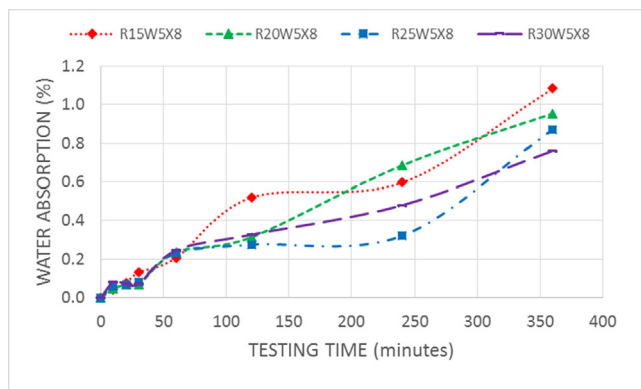
of 5%, showed an increase of dry density for 15%, 20% and 25% of water content. For 30% of water content a decrease of the sample densities was observed for 10% of xanthan gum dosage. The combination R15W10X12 reached the highest dry density, 0.819 g/cm<sup>3</sup>, whereas the lowest value, 0.672 g/cm<sup>3</sup>, was achieved by the combination R30W10X8. Guar gum combinations reached lower density values than those containing xanthan gum for the same binder dosage, moisture content and compaction pressure, showing lower compaction ability. This binder achieved its highest dry density value for the combination R15W5G12 with 0.768 g/cm<sup>3</sup> and its lowest value for the combination R30W10G8 with 0.652 g/cm<sup>3</sup>, respectively.

**Fig. 5.** 10% Guar gum briquettes results for the durability test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

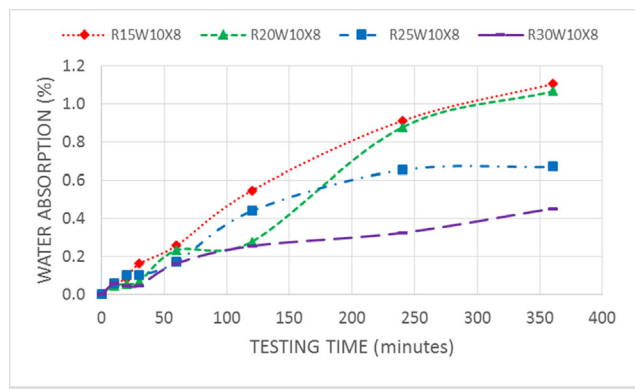
3.2. Durability

Figs. 2–5 show the results obtained from briquettes containing both binders after the durability test. Raw SCG samples were not tested because of the weakness of this combination without binder whose samples broke up when handling.

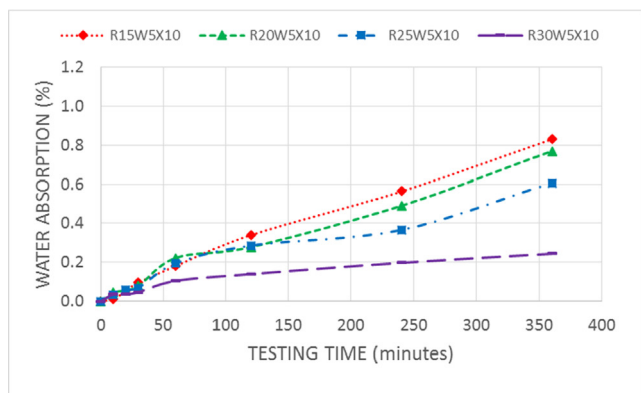
Keeping constant the manufacturing parameters, durability test results improved as moisture content increased for every dosages and compaction pressures. This demonstrates the beneficial effect of using binders, the moisture content of the samples and the compaction pressure, on the briquettes durability. Water acts as particle lubricant, generates van der Waals’ forces by increasing the area of contact between particles and solubilizes the gums developing their binding



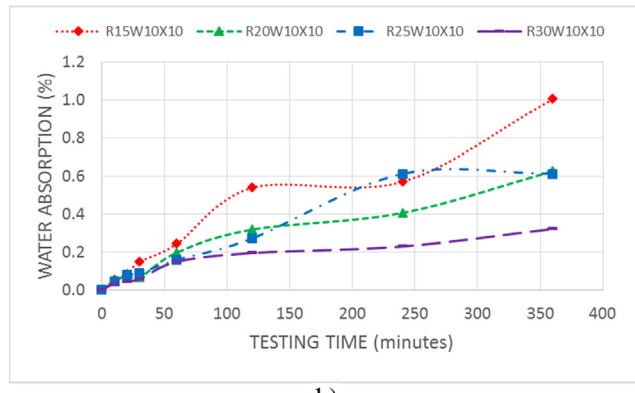
a)



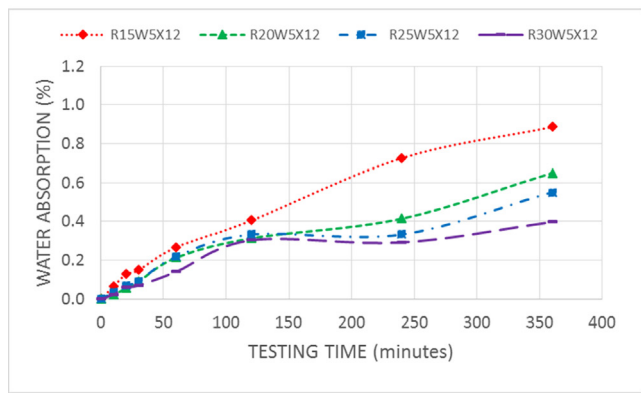
a)



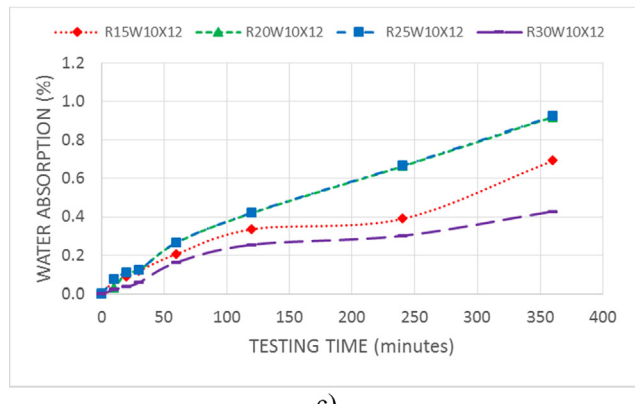
b)



b)



c)



c)

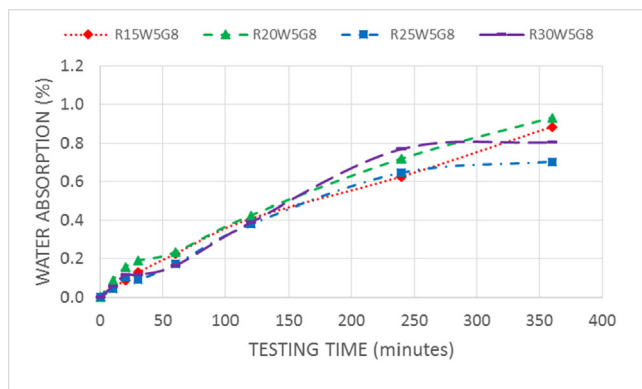
**Fig. 6.** 5% Xanthan gum briquettes results for the water absorption test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

ability [2,7]. 15% and 20% of moisture content were insufficient to produce durable briquettes, getting the combination R20W5X8 the best result, having lost 65.7% of the initial mass, at the end of the test. Among the combinations with 5% of xanthan gum, the best durability results were reached for the 30% of moisture content. Durability did not show any direct relationship with the compaction pressure. The best result was achieved at 12 MPa of compaction pressure, with a lost mass of 3.9% after 300 s test. At 8 MPa and 10 MPa, 4.0% and 4.7% of lost mass were reached respectively. When the dosage of xanthan gum increased up to 10% keeping constant the other manufacturing parameters, the mass losses increased compared to 5%. For 10% of dosage the lowest loss of mass was achieved by the combination R30W10X10,

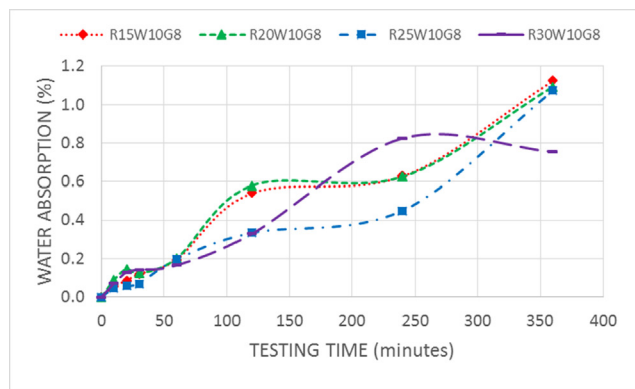
**Fig. 7.** 10% Xanthan gum briquettes results for the water absorption test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

with 9.1%, followed by R30W10X12, with 21.9% and R30W10X12 with 22.5% of loss of mass respectively.

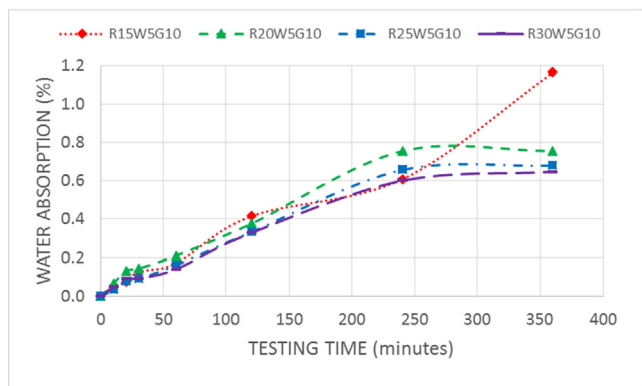
In the case of the guar gum combinations, a similar behavior to xanthan samples was observed: durability increased as moisture content did, no relationship between energy compaction and durability was observed and 5% of dosage reached better durability values than 10%. The best durability result of the guar combinations was obtained by the R30W5G12 samples, with a loss of mass of 19.8%. It is worth to notice that by comparing combinations with the same parameters but with different binder, guar gum combinations achieved worse results than xanthan gum ones did.



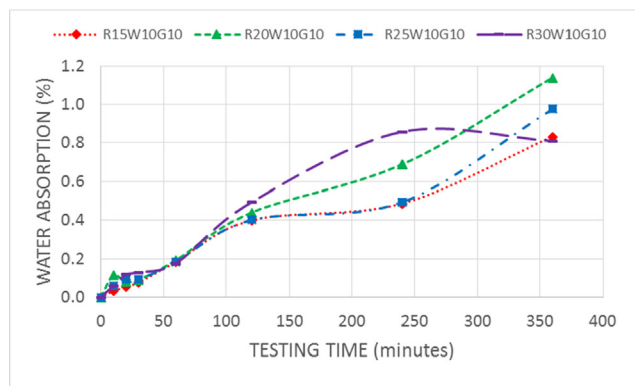
a)



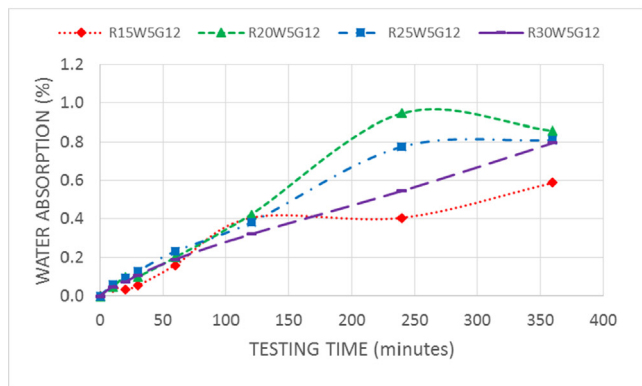
a)



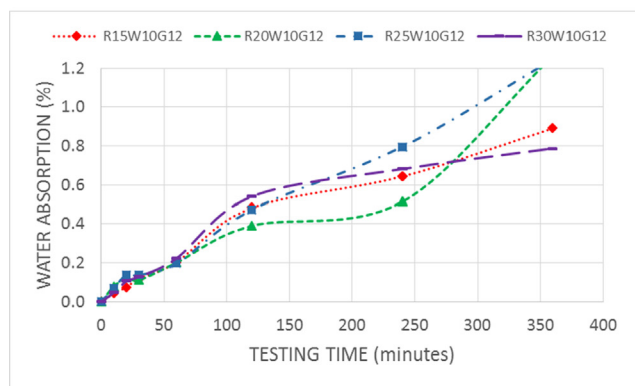
b)



b)



c)



c)

**Fig. 8.** 5% Guar gum briquettes results for the water absorption test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

### 3.3. Water absorption

Figs. 6–9 show the results obtained by the briquette samples in the water absorption test.

All the combinations showed an increase of absorbed water throughout testing time. No relationships were observed among water absorption and binder type, binder dosage, manufacturing moisture or compaction pressure. Among 5% of xanthan gum samples the highest water absorption value was reached by the combination R15W5X8 samples with 1.08%. The lowest water absorption was attained by the combination R30W5X10, with 0.25%. For 10% of xanthan gum, water absorption oscillated between 1.10% and 0.32% for the combinations

**Fig. 9.** 10% Guar gum briquettes results for the water absorption test, manufactured with different compaction energies. a) 8 MPa, b) 10 MPa and c) 12 MPa.

R30W10X8 and R30W10X10, respectively. Among the samples with 5% of guar gum the higher water absorption was achieved by the combination R15W5G10, with 1.17% and the lowest by R15W5G12 with 0.59%. Finally, for 10% of guar gum combinations, water absorption oscillated between 1.26% and 0.75% for R20W10G12 and R30W10G8, respectively. Considering that water absorption values are not higher than 1%, neither a significant trend can be observed in the different combinations, nor significant differences between binders can be stated.

**Table 2**  
Chemical characterization of the briquettes combinations and lower heating power.

Analysis	Raw SCG	SCG + 5% of xanthan	SCG + 10% of xanthan	SCG + 5% of guar	SCG + 10% of guar
Proximate analysis (% wt)					
Moisture	2.46	3.84	4.14	3.93	3.96
Volatiles	78.88	76.35	75.85	76.43	76.33
Fixed carbon	18.00	19.01	19.05	19.07	19.20
Ash	0.66	0.81	0.97	0.57	0.52
Ultimate analysis (% wt)					
N	2.01	1.74	1.72	1.69	1.67
C	57.29	57.23	57.20	55.79	54.50
H	7.52	7.78	7.84	7.48	7.37
S	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	33.18	33.25	33.24	35.04	36.46
Lower heating value (J/g)	25,399	24,450	23,503	24,398	24,321

### 3.4. Combustion characterization

Table 2 shows the proximate and ultimate analyses of the different combinations as well as their LHV.

SCG showed adequate combustion characteristics compared to other biomass types, specially its low ashes content [2,7,20–23]. It was found that the use of both binders decreased the samples volatile content and increased the fixed carbon. Thus, combinations with 5% and 10% of xanthan gum showed a decrease of volatiles content to 76.35% and 75.85% meanwhile the combinations with 5% and 10% of guar gum reached 76.43% and 76.33%, respectively. Considering the fixed carbon, combinations with 5% and 10% of xanthan gum increased the SCG value from 18.00% to 19.01% and 19.05% respectively. Combinations with 5% and 10% of guar gum reached 19.07% and 19.20%, respectively. The decrease of volatiles and the increase of fixed carbon could suggest a more stable combustion properties of the combinations containing binder combinations compared to the raw SCG, slightly better for the guar than for the xanthan gum. The ash content of the SCG, 0.66%, increased to 0.81% and 0.97% with 5% and 10% for the xanthan gum samples respectively, pointing up a slight decrease of the quality as solid fuel, but maintaining the ash content lower than 6% required by Standard ISO 17225-7 Standard for non-woody briquettes. Guar gum decreased the ash content to 0.57% and 0.52% with 5% and 10% of dosage, respectively. This suggest another improved quality as fuel of the guar combinations as is their lower combustion wastes generation. Ultimate analysis pointed up a decrease of the nitrogen content in the samples treated with both binders which could suppose a potential decrease of the nitrogen based compound emissions during combustion. This is more evident when guar gum is used as binder, whose combinations with 5% and 10% of guar gum lowered the nitrogen content by 15.95% and by 16.92% respectively, compared to the raw SCG.

Xanthan combinations N reduction achieved 13.43% with the 5% and 14.43% with 10% of gum dosage respectively. None of the combinations tested showed S content, so S compound emissions are not expected in the combustion of any combinations. Finally, lower heating value of the raw SCG, 25,399 J/g, decreased with both binders, especially for xanthan gum combinations. This is due to the partial substitution of higher energy SCG compounds by these lower energetic value gums. As expected, LHV showed an indirect relationship with binder dosage. Thus, guar 5% and 10% combinations achieved 24,398 J/g and 24,321 J/g, respectively. Xanthan gum 5% attained 24,450 J/g, reaching the lowest value the combination containing 10% of xanthan gum, of 23,503 J/g.

Fig. 10 shows the TG, DTA and DTG profiles of the mixes tested.

TG curves from all the combinations showed dewatering, volatiles combustion, fixed carbon combustion and burnout stages. These curves suggest a lower content of volatiles and fixed carbon of binder combinations compared to raw SCG in apparent contradiction with the values showed in Table 2. This was attributed to the close results obtained

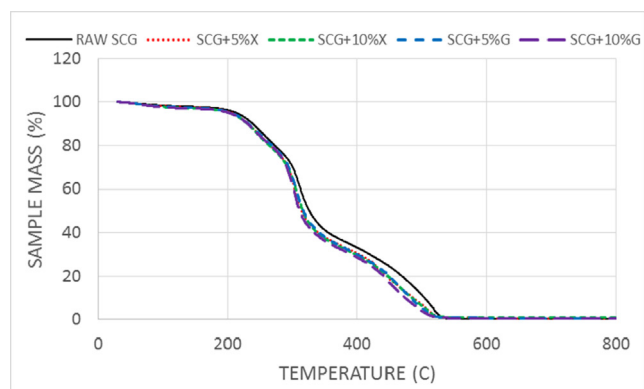
from each combinations, the instrumental errors and inhomogeneities of the small samples size (about 10 mg). Xanthan gum DTA curves showed a decrease of the intensity of the heatflow peaks corresponding to the fixed carbon compared to the SCG sample. It was also observed a decrease of their temperatures from 515 °C to the range of 500–505 °C. Compared to SCG, the intensity of the xanthan combinations volatile peaks increased, appearing these peaks at lower temperatures, decreasing from 330 °C to the range of 310–318 °C. In the guar gum combinations the intensity of the fixed carbon peaks also decreased and their temperatures changed to roughly 470 °C. Guar combinations volatile peaks intensity increased, and their temperature changed to roughly 310 °C. For both gums, peak intensity variations were directly related to their dosages. DTG curves showed an increasing combustion rate for gum combinations in the range of the 260–380 °C, corresponding to the combustion of volatile compounds. These results suggest a lower quality on combustion of the combinations containing gums and do not match with the volatile contents shown in Table 2, by the same reasons than DTA curves. The highest mass loss rate increase was reached by the 10% guar gum sample, followed by the 5% xanthan, 5% guar and 10% xanthan. It was also noticeable the decrease of the temperature of the secondary peaks compared to the raw SCG combination. It was also observed a decrease of the rate peak temperatures, compared to SCG.

### 4. Conclusions

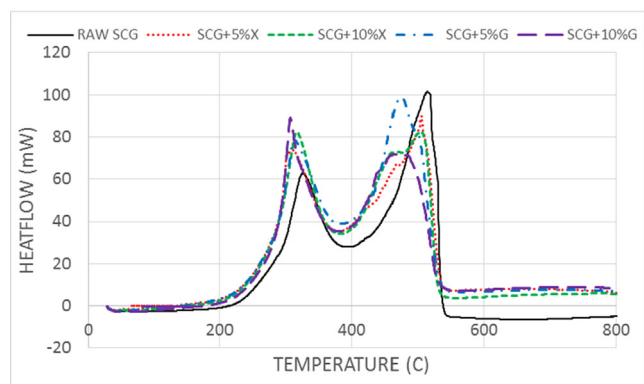
Xanthan and guar gums have demonstrated their ability for SCG briquettes manufacturing by a low pressure and low temperature process. Meanwhile raw SCG briquettes were not functional because of their lack of consistence, some of the samples containing gums showed improved properties against handling, feeding and environmental conditions. The gum type, dosage and moisture content demonstrated to be the most important manufacturing parameters to manufacture briquettes with the required physical quality. Thus, the best results were obtained with a 5% of xanthan gum and 30% of moisture content. When combustion characteristics were analyzed, results were not conclusive: the use of gums decreased the LHV of the SCG and nitrogen compound emissions. Xanthan increased ashes generation meanwhile guar decreased it. Volatile or fixed carbon content as well as combustion quality estimators got contradictory results which avoided state clear combustion quality differences between the raw SCG and mixes where gum additives were added.

### Credit authorship contribution statement

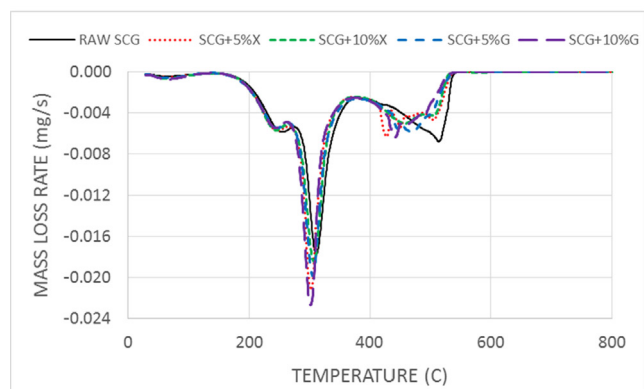
**S. Espuelas:** Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **S. Marcelino:** Resources, Investigation, Visualization, Project administration. **A.M. Echeverría:** Data curation, Investigation, Funding acquisition. **J.M. del Castillo:** Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing - review & editing. **A. Seco:** Conceptualization,



a)



b)



c)

**Fig. 10.** Raw SCG and xanthan and guar gum mixes results for the thermogravimetric analysis. a) TG, b) DTA and c) DTG.

Methodology, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing, Supervision.

#### Acknowledgements

This work was funded by Gobierno de Navarra and Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) by *biomasa de marro de café para calderas ecológicas* (Reference: 0011-1365-2016-000070), research project.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118310>.

#### References

- [1] Chou CS, Lin SH, Peng CC, Lu WC. The optimum conditions for preparing solid fuel briquette of rice straw by a piston-mold process using the Taguchi method. *Fuel Process Technol* 2009;90:1041–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.04.007>.
- [2] Rajaseenivasan T, Srinivasan V, Syed Mohamed Qadir G, Srithar K. An investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem powder. *Alexandria Eng J* 2016;55:2833–8. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.07.009>.
- [3] Kaliyan N, Vance Morey R. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass Bioenergy* 2009;33:337–59. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.08.005>.
- [4] Soleimani M, Tabil XL, Grewal R, Tabil LG. Carbohydrates as binders in biomass densification for biochemical and thermochemical processes. *Fuel* 2017;193:134–41. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.053>.
- [5] Jang H, Ocon JD, Lee S, Lee JK, Lee J. Direct power generation from waste coffee grounds in a biomass fuel cell. *J Power Sources* 2015;296:433–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.059>.
- [6] Lubwama M, Yiga VA. Development of groundnut shells and bagasse briquettes as sustainable fuel sources for domestic cooking applications in Uganda. *Renew Energy* 2017;111:532–42. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.041>.
- [7] Muazu RI, Stegemann JA. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. *Fuel Process Technol* 2015;133:137–45. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.022>.
- [8] Emadi B, Iroba KL, Tabil LG. Effect of polymer plastic binder on mechanical, storage and combustion characteristics of torrefied and pelletized herbaceous biomass. *Appl Energy* 2017;198:312–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.12.027>.
- [9] Mata TM, Martins AA, Caetano NS. Bio-refinery approach for spent coffee grounds valorization. *Bioresour Technol* 2018;247:1077–84. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.106>.
- [10] Wang Y, Wu K, Sun Y. Effects of raw material particle size on the briquetting process of rice straw. *J Energy Inst* 2018;91:153–62. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.09.002>.
- [11] Sova D, Porojan M, Bedeleian B, Humnic G. Effective thermal conductivity models applied to wood briquettes. *Int J Therm Sci* 2018;124:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.09.020>.
- [12] Okot DK, Bilsborrow PE, Phan AN. Effects of operating parameters on maize COB briquette quality. *Biomass Bioenergy* 2018;112:61–72. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.02.015>.
- [13] Jamradoedluk J, Lertsatitthanakorn C. Influences of mixing ratios and binder types on properties of biomass pellets. *Energy Procedia* 2017;138:1147–52. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.223>.
- [14] Peshev D, Mitev D, Peeva L, Peev G. Valorization of spent coffee grounds – A new approach. *Sep Purif Technol* 2018;192:271–7. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.021>.
- [15] International Coffee Organization. Coffee market recovers slightly from December slump. <http://www.ICO.org/>. 2018.
- [16] Limousy L, Jeguirim M, Dutournié P, Kraiem N, Lajili M, Said R. Gaseous products and particulate matter emissions of biomass residential boiler fired with spent coffee grounds pellets. *Fuel* 2013;107:323–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.019>.
- [17] Cruz R, Cardoso MM, Fernandes L, Oliveira M, Baptista P, Morais S, et al. Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *J Agric Food Chem* 2012;60:7777–84. <https://doi.org/10.1021/jf3018854>.
- [18] Murthy PS, Naidu MM. Resources Conservation and Recycling Sustainable management of coffee industry by-products and value addition — A review. *Resources, Conserv Recycl* 2012;66:45–58. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005>.
- [19] Seco A, Espuelas S, Marcelino S, Echeverría AM, Prieto E. Characterization of biomass briquettes from spent coffee grounds and Xanthan Gum using low pressure and temperature. *Bioenergy Res* 2019. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10069-8>.
- [20] Lubwama M, Yiga VA. Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. *Renew Energy* 2018;118:43–55. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.003>.
- [21] Ndingeng SA, Mbassi JEG, Mbacham WF, Manful J, Graham-Acquaah S, Moreira J, et al. Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. *Energy Sustain Dev* 2015;29:24–31. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2015.09.003>.
- [22] Jenkins BM, Baxter LL, Miles TR, Miles TR. Combustion properties of biomass. *Fuel Process Technol* 1998;54:17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3).
- [23] Brand MA, Jacinto RC, Antunes R, da Cunha AB. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. *Renew Energy* 2017;111:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.03.084>.



## Article

# Valorization of Insulation Cellulose Waste as Solid Biomass Fuel

Sandra Espuelas <sup>1</sup>, Sara Marcelino-Sádaba <sup>1</sup>, Jesus Maria del Castillo <sup>1</sup>, Benat Garcia <sup>2</sup> and Andres Seco <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Smart Cities (ISC), Department of Engineering, Public University of Navarre (UPNA), Arrosadia Campus, 31006 Pamplona, Spain; sandra.espuelas@unavarra.es (S.E.); sara.marcelino@unavarra.es (S.M.-S.); jesusmaria.delcastillo@unavarra.es (J.M.d.C.)

<sup>2</sup> Department of Mining and Metallurgical Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering Vitoria-Gasteiz, University of Basque Country UPV/EHU, 01006 Vitoria-Gasteiz, Spain; benat.garcia@ehu.eus

\* Correspondence: andres.seco@unavarra.es; Tel.: +34-948-169-682; Fax: +34-948-169-148

**Abstract:** This paper investigates the ability of insulation cellulose fiber powder (CFP) to be pelletized for its valorization as biomass fuel. CFP is a waste originating from insulation cellulose manufacturing that lacks any method of valorization because of its boron salts content. A sugar byproduct and lignosulfonate (LS) were considered as binders for the pellet manufacturing process. Physical tests were carried out to characterize the pellets' performance. Chemical and combustion tests were considered to state the pellets' potential as a green energy source. Raw CFP showed good ability in its pelletization and durability in the range of 15–30% of moisture content. The pellet's density decreased as water content increased. Binders increased the pellet's length before and after the durability test. Binders also increased the CFP pellet's water absorption, demonstrating a potential decrease in durability against environmental factors. Binders also decreased the lower heating value. Ultimate analysis showed a slight Nitrogen increase in both binder combinations that could potentially raise the pollutant NO<sub>x</sub> combustion emissions. All the combinations showed adequate combustion characteristics, but binders increased ash production. Additives decreased the CFP volatile matter content and increased the fixed carbon, which could facilitate a more stable combustion. DTA curves showed a mass loss rate decrease in the volatile stage for the binder combinations, which also could be considered as an indicator of a more stable combustion. The ashes' chemical compositions when analyzed by XPS showed boron contents oscillating between 10.03% and 16.42%, demonstrating the possibility of recovering them from the combustion ashes.

**Keywords:** cellulose fiber powder; biomass fuel; pelletization; sugar; lignosulfonate



**Citation:** Espuelas, S.; Marcelino-Sádaba, S.; del Castillo, J.M.; Garcia, B.; Seco, A. Valorization of Insulation Cellulose Waste as Solid Biomass Fuel. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 8223. <https://doi.org/10.3390/app11178223>

Academic Editors: Joan Formosa Mitjans and Jessica Giró Paloma

Received: 28 July 2021

Accepted: 30 August 2021

Published: 4 September 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Cellulose fiber (CF) is a popular material for the insulation of the external envelope of buildings. This is due to its favorable thermal and acoustic properties, low manufacturing cost and easy installation by blowing it in closed wall cavities or attics. CF is a natural, renewable and recyclable material with low embodied energy and carbon dioxide footprint. Moreover, it is a non-toxic resource and, thanks to its high hygrothermal conductivity, it can help control the building's indoor air humidity [1–6]. CF is usually manufactured from recycled newspaper which is clawn in a fiberizer machine to separate the fibers. Because of the combustible and organic nature of this material, the addition of substances, usually boron salts known as borax, is required to increase its fire resistance and to avoid cellulose vermin and rotting. During manufacturing, once CF and borax are mixed, a separator removes the shorter fibers which are not adequate for applying as an insulator. As a result, a fine cellulose fiber powder (CFP) is generated, remaining as a useless waste because of its boron salts content. Based on actual circular economy thinking, CFP would not be considered a waste but a valuable resource to take advantage of, saving resources and avoiding its disposal in landfills.

The manufacture of non-conventional fuel alternatives to fossil fuels is an application with sizeable economic and environmental benefits that would contribute to the valorization of this waste [7,8]. Many published studies have demonstrated the ability of the manufacturing of non-conventional fuels for the valorization of different kinds of waste. Among these, different kinds of biomass stand out, like agricultural crop residues [9–12], agroindustrial residues [13–15], forest biomass [16] and wood processing industry residues [17,18]. Other wastes benefit from this advantageous method of valorization, such as sewage sludge [19–21] or waste paper [22]. CFP could become a green energy source based on its close composition to wastepaper. Table 1 shows the heating value ranges of different wastes used for the manufacturing of solid fuels, as well as the EN 14961-2 and EN ISO 17225-6 Standard heating requirements for woody and non-woody solid biofuels, respectively.

**Table 1.** Heating values of different wastes' constituents of non-conventional fuels and EN 14961-2 and EN ISO 17225-6 Standard heating requirements.

Waste Kind	Higher Heating Value (MJ/kg)	Source	Lower Heating Value (MJ/kg)	Source
Agricultural crop residues	14.64–18.38	[19]		
Forest biomass	13.06–20.82	[23,24]	16.06–18.01	[11,16]
Wood processing industry residues	15.86	[22]		
Other wastes	15.59–19.67	[22,25]		
EN 14961-2			16.50–19.00	
EN ISO 17225-6			>14.50	

Cellulose, the main constituent of CFP, has a lower heating value (LHV) of 14.570 MJ/kg, which suggests this waste's potential for valorization as a solid, non-woody biomass fuel for green energy production [26]. Before use, CFP requires a densification process because of its low density and powdery nature. Once densified, CFP could become a commodity able to be managed by the nowadays common solid biomass fuel handling, transportation, storage, feeding and combustion systems. Pelletization is the most usual biomass densification technology, Ref [27–30]. During this process, solid particles, with or without binders, are bonded to each other by attracting forces, diffusion of molecules or ingredient crystallization. In this way, a hardened commodity with higher density, improved durability and improved combustion properties is produced [11,19,22,23,31–36]. Although there are many works that demonstrate the suitability of different lignocellulosic materials for solid biomass fuels manufacturing [12,37–41], there is a lack of knowledge about the potential of CFP with boron salts as an energy source. Therefore, the aim of the present study is to investigate the suitability of CFP for the manufacturing of a solid biomass fuel by means of the characterization of the key points of solid fuels: (1) physical properties and durability, (2) heating value and combustion characteristics and (3) ashes' production and potential emissions. The following parameters were analyzed: the ability of the CFP to be pelletized, the effect of binders on the pellet's physical characteristics and durability, the energy recovered from its combustion, its combustion properties and the ash production. The ash was chemically characterized to determine its boron content. This way, the energetic valorization of the CFP would allow not only for the production of green energy but also for the recovery of boron.

## 2. Materials and Methods

For the laboratory investigation, a sample of 250 kg of CFP was collected in the AISLANAT cellulose fiber manufacturing factory in Pamplona (Spain). The sample was homogenized in the laboratory before its physical characterization. The CFP sample's bulk density was 0.091 g/cm<sup>3</sup> and its moisture content reached 1%. For the pellet manufacturing, two binders were considered: lignosulphonate and sugar dust. Lignosulphonate is a commercial additive extracted from carob pop which contains calcium sulphate. It is

usually added in the pelletization process of materials with low or no content of natural lignin, for example, in animal feed production. Sugar dust is a byproduct obtained in the sugar manufacturing process by accumulation of saccharose particles on factory surfaces.

Different combinations of moisture and additive contents were considered for the pellets' production. Sample manufacturing was carried out as follows: for each combination, 2 kg of CFP were prepared. When the combination contained any additives, constituents were carefully dry mixed in a laboratory mixer for 20 min. After that, the water required to reach the considered moisture content was slowly sprayed and mixed for 5 additional minutes. To guarantee the homogeneity of the moisture in the samples, they were maintained in closed containers for 24 h after mixing. Pelleting was carried out in a 4 kW electric pellet mill (PLT100, ECOFRICALIA, Las Pedroñeras, Spain) equipped with two rotating rollers and a steel die ring of 22 mm thickness with 4 mm diameter holes. Prior to manufacturing, the pellets the machine was kept working for 10 min to guarantee the die ring had reached the working temperature. Each mixture was carefully introduced in the machine by its upper hopper. When the material gets inside, pelletizer rotating rollers push it down and compress it in the die ring through the orifices. The resulting pellets come out below the die ring; breaking by themselves, they are collected in an inside chamber and removed from a lower orifice. The first 500 g of pellets of each combination were rejected to avoid any possible contamination by the remains of previous combinations. After manufacturing, pellets were kept in laboratory conditions for 12 h for cooling and drying before testing. Table 2 shows the combinations of CFP, additives and moisture contents considered for the laboratory investigation. Figure 1 shows CFP pellets manufactured without binders with 10% and 40% moisture content.

**Table 2.** Laboratory investigation combinations.

Number	Code	Additive	Additive Percentage (%)	Water Added (%)
1	C-0-5W	-	-	5
2	C-0-10W	-	-	10
3	C-0-15W	-	-	15
4	C-0-20W	-	-	20
5	C-0-30W	-	-	30
6	C-0-40W	-	-	40
7	C-1S-5W	Sugar	1	5
8	C-1S-10W	Sugar	1	10
9	C-1S-15W	Sugar	1	15
10	C-1S-20W	Sugar	1	20
11	C-1S-30W	Sugar	1	30
12	C-1S-40W	Sugar	1	40
13	C-2S-5W	Sugar	2	5
14	C-2S-10W	Sugar	2	10
15	C-2S-15W	Sugar	2	15
16	C-2S-20W	Sugar	2	20
17	C-2S-30W	Sugar	2	30
18	C-2S-40W	Sugar	2	40
19	C-1L-5W	Lignosulphonate	1	5
20	C-1L-10W	Lignosulphonate	1	10



Table 2. Cont.

Number	Code	Additive	Additive Percentage (%)	Water Added (%)
21	C-1L-15W	Lignosulphonate	1	15
22	C-1L-20W	Lignosulphonate	1	20
23	C-1L-30W	Lignosulphonate	1	30
24	C-1L-40W	Lignosulphonate	1	40
25	C-2L-5W	Lignosulphonate	2	5
26	C-2L-10W	Lignosulphonate	2	10
27	C-2L-15W	Lignosulphonate	2	15
28	C-2L-20W	Lignosulphonate	2	20
29	C-2L-30W	Lignosulphonate	2	30
30	C-2L-40W	Lignosulphonate	2	40

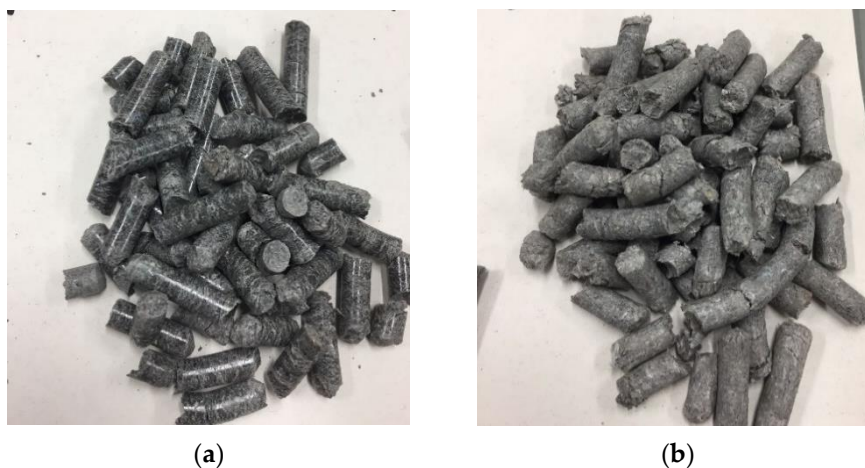


Figure 1. Pellets manufactured, (a) moisture content 10% and (b) moisture content 40%.

The convenience of pellets as solid biomass fuel was defined by two main characteristics: the first was the ability of the CFP to produce a densified material suitable as a commodity product. The second consisted of the pellets' chemical analysis, combustion properties evaluation and ash characterization. Manufacturing performance was defined as the material ability to produce pellets with a low content of small particles. It was defined as the percentage of mass of the processed sample that was retained by the 4 mm sieve. A pellet's bulk density was considered representative of the energy per volume unit, in accordance with the European Standard EN ISO 17828. Mechanical durability was characterized by means of an abrasion and knocking test adapted from the European Standard EN ISO 17831-1. This test consisted of maintaining 500 g of sample under rotation in a 600 mm diameter drum, 30 degrees tilted for 20 min. After that, mechanical durability was defined by means of two parameters: the first one was the pellets' loss of mass by sieving the sample with the 4 mm sieve. The second mechanical durability parameter was the reduction of a pellet's length. To analyze this parameter, 100 pellets of each combination were randomly chosen, measuring their length before and after testing with an 0.01 mm electronic caliper. Water absorption was considered an estimator of the durability against the environmental conditions. This test was carried out in a wet chamber at 20 °C and 100% of relative humidity over 4 h. A sample of 500 g of each combination was weighted at different testing times in a 0.01 g laboratory balance to measure the weight increases, expressed as a percentage of the initial sample mass. From a chemical point of view, ultimate and proximate analyses were considered. The element compositions of the raw materials were analyzed by means of a Thermo Finnigan FlashEA 1112 analyzer. Tests were conducted

in a helium atmosphere at 900 °C with oxygen injection and chromatographic columns gases separation Proximate analyses were carried out in a METTLER-TOLEDO TG-DSC2 system. Tests were conducted with 10 mg of sample under an air flux of 100 mL/min and a heating rate of 10 °C/min. A N<sub>2</sub> atmosphere was used, raising the room temperature to 600 °C and a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) atmosphere from 600 °C to 900 °C. Combustion tests were carried out using the same equipment and the same conditions, but with the room temperature at 900 °C with a N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> (4:1) oxidizing atmosphere. Lower heating values (LHV) were determined using an IKA C5003 calorimeter. Finally, samples of the different combinations considered were calcined in a laboratory oven at 550 °C, according to EN ISO 18122, and ashes were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) in a K-alpha Thermo Scientific instrument to identify and quantify their chemical composition.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Manufacturing Performance

Figure 2 shows the pellet manufacturing performance of the tested combinations.

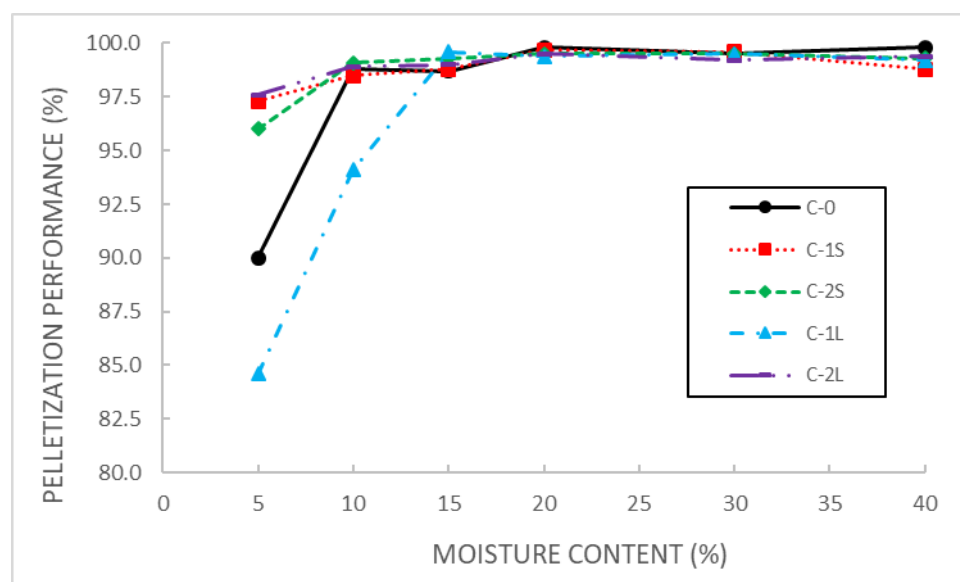


Figure 2. Pelletization performance.

All the combinations reached their lower manufacturing performance results at 5% of moisture content. Thus, C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W and C-2L-5W combinations obtained a performance of 90.0%, 97.3%, 96.0%, 84.6% and 97.6%, respectively. For this water content, sugar improved the raw CFP results for both dosages. On the other hand, LS showed an opposite effect for the same water content, depending on its dosage. At 1%, LS decreased the value achieved by CFP to 84.6%; meanwhile, at 2% of the dosage, performance increased to 97.6%. For all the mixes, the manufacturing performance increased as the water content did, reaching their maximum values in the range of 15–20% of moisture content. Above these water contents, no differences based on the additive kind or dosage were observed. Thus, C-0-20W, C-1S-20W, C-2S-20W, C-1L-15W and C-2L-20W combinations obtained performances of 99.8%, 99.7%, 99.5%, 99.6% and 99.5%, respectively. For higher water contents, performances remained steady or decreased slightly. This demonstrated that CFP pelleting performance could be increased at the lowest moisture content by means of both sugar dosages as well as 2% of lignosulphonate. For higher moisture contents, the use of binders does not significantly increase the CFP pelletizing performance.

### 3.2. Pellet Bulk Density

Figure 3 shows the pellets' bulk dry densities reached by the mixes tested related to their water content.

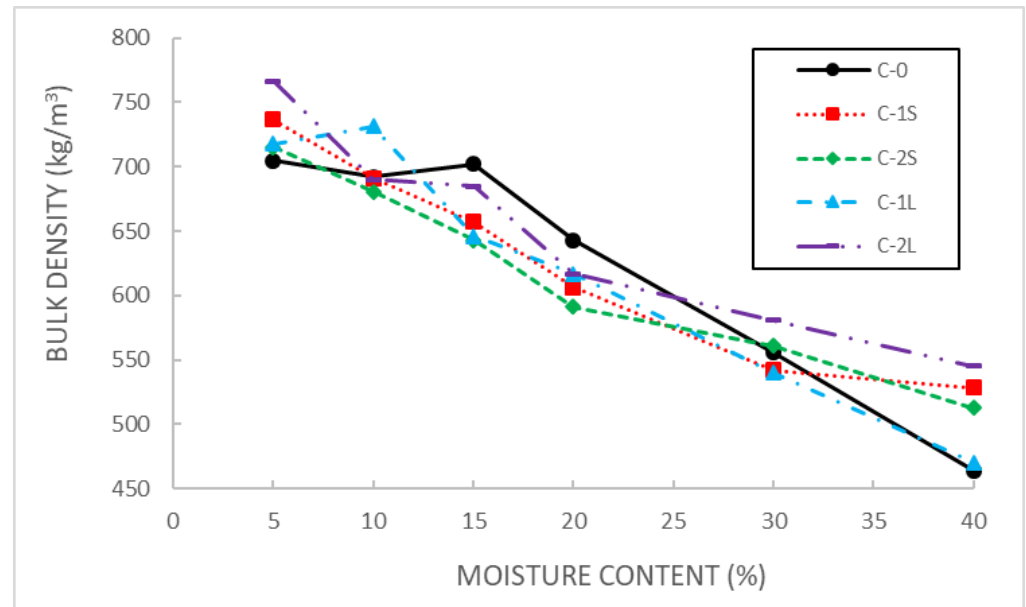


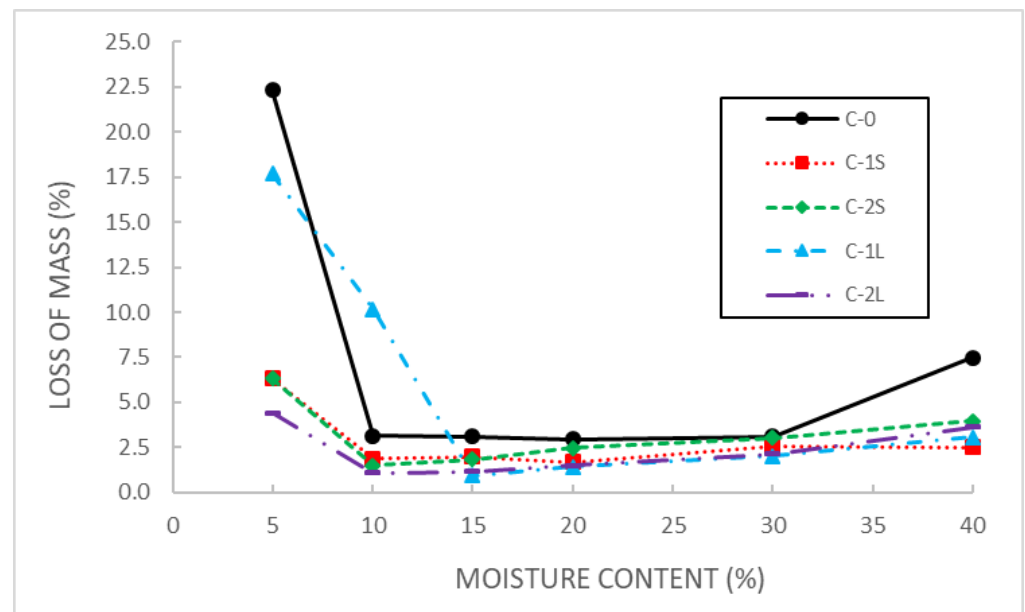
Figure 3. Bulk dry densities.

Moisture content showed an indirect relationship with the pellets' bulk dry densities due to the lack of compressibility of water absorbed by cellulose fibers, which does not allow the CFP proper compression during the pelletizer process or evaporation after manufacturing. The samples' densities oscillated between 766.20 kg/m<sup>3</sup> and 464.20 kg/m<sup>3</sup> for the C-2L-5W and C-0-40W combinations, respectively. No relationship was observed between a pellet's bulk density and the use or absence of additives, their dosage or the additive kind. The ISO 17225-6 Standard states a minimum bulk density for the non-woody pellets of 600 kg/m<sup>3</sup> that is only achieved by samples being manufactured with a moisture content lower than 20%.

### 3.3. Mechanical Durability

As stated previously, pellets' mechanical durabilities were characterized by the loss of mass by sieving after the abrasion and knocking test and the decrease in their length. Figure 4 shows the pellets' loss of mass after testing as a percentage of the initial samples' masses.

Mixes with 5% of moisture content showed the highest losses of mass in this test. Thus, C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W and C-2L-5W combinations lost 22.32%, 6.31%, 6.30%, 17.66% and 4.40% of the initial mass, respectively. For higher moisture contents the loss of mass decreased, reaching the mixes' lowest losses in the range of 10–20% of moisture content, showing the existence of an optimum moisture content for particle bonding. Thus, C-0-20W, C-1S-20W, C-2S-15W, C-1L-15W and C-2L-10W combinations lost 2.95%, 1.67%, 1.84%, 0.94% and 1.10% of the initial mass, respectively. For values of moisture content above the optimum for each mix, all the combinations showed a slight increase in the loss of mass, probably due to an excess of water that hampered the particles' contact and bonding mechanisms. Combinations between 10% and 30% of moisture content showed a loss of mass under the limits stated in the Standard ISO 17225-6.



**Figure 4.** Loss of mass of the mechanical durability test.

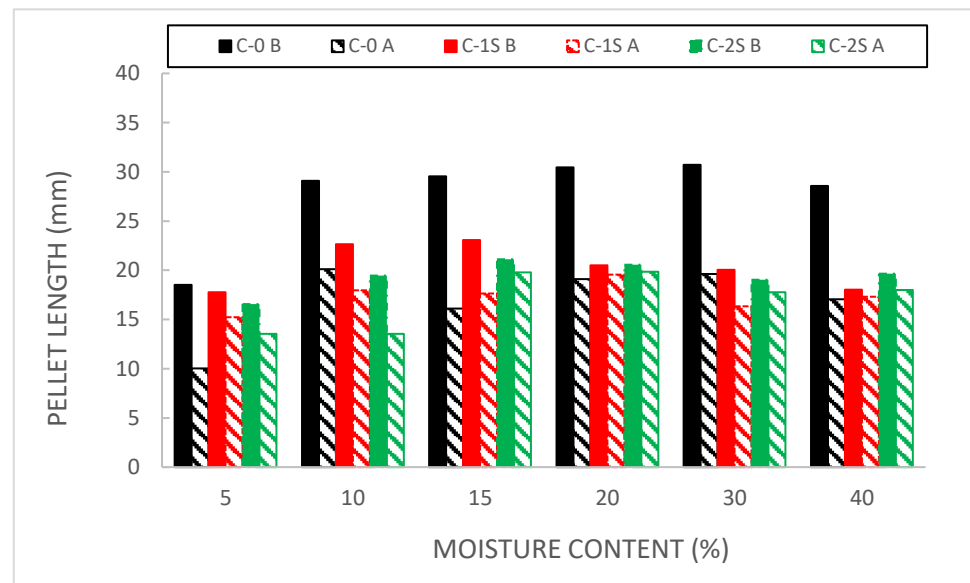
Figure 5 shows the pellets' lengths before and after the abrasion and knocking test.

CFP produced the longest pellets for all the moisture contents. Thus, for the combination of C-0-5W the pellets' mean lengths reached 18.5 mm. For higher water contents, pellet lengths increased up to mean values close to 30 mm for the 10–40% moisture content range. After the abrasion and knocking test, CFP pellet lengths decreased to about 54–69% of the initial value of each combination. For the sugar-containing combinations, pellets reached mean length values between 17.8 for the combination C-1S-5W and 23.1 mm for the C-1S-15W. After the abrasion and knocking test, pellet lengths decreased, oscillating the final lengths between 70% and 96% of the initial values for the C-2S-10W and C-1S-40W combinations, respectively.

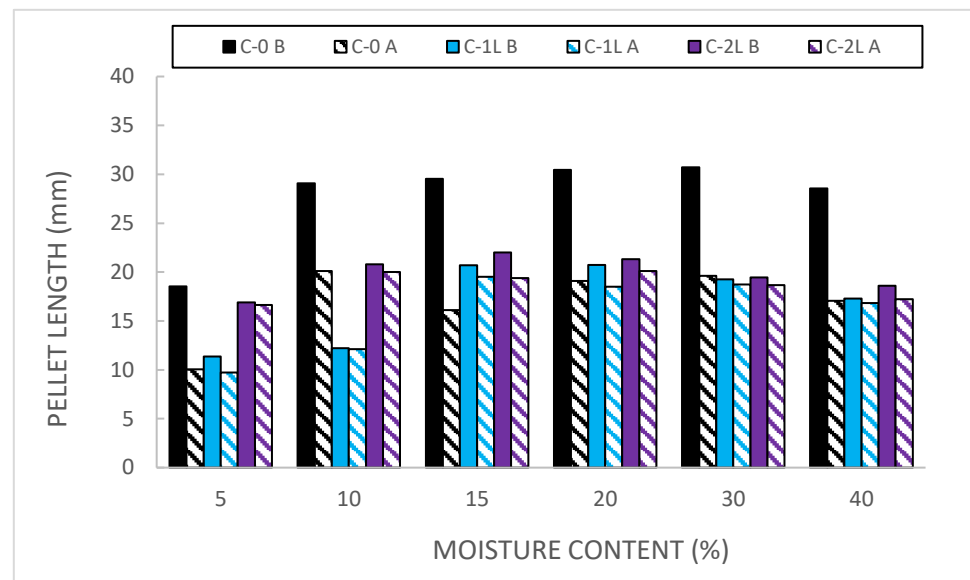
No relationship was observed between the pellet lengths and the sugar dosage or the moisture content. It is remarkable that after the abrasion and knocking test, only sugar pellet lengths clearly overcame the CFP results for 5% of moisture content mixes. On the other hand, 1% of lignosulphonate combinations required a minimum moisture content of 15% to reach these mixes' potential lengths of about 20 mm. The pellet length obtained its higher value of 20.7 mm for a 20% moisture content and slightly decreased for higher moisture contents, showing the existence of a possible adverse effect of the excess water, in accordance with the loss of mass results. The 2% lignosulphonate mixes showed a much better result than the 1% dosage for the 5 and 10% moisture contents. The best pellet length was reached by combination C-2L-15W, at 22.0 mm. For higher moisture contents results slightly decreased, demonstrating the existence of an optimum moisture content of 15% for the combinations containing a dosage of 2% of this binder. These combinations' pellet lengths after the abrasion and knocking test remained in the range of 88–98% of the initial values. It is remarkable that all the combinations reached the pellet lengths stated by the ISO 17225-6 Standard before and after the abrasion and knocking test. The results obtained after this test highlight the complexity of the relationship between the binder kinds, their dosages or the moisture content and the pellets' durability.

### 3.4. Water Absorption

Figure 6 shows the water absorption results when the pellet combinations were maintained in a wet chamber at 100% of relative humidity for 4 h.



(a)



(b)

**Figure 5.** Pellet length before (B) and after (A) the abrasion and knocking test. (a) Sugar and (b) lignosulphonate containing mixes.

The lowest water absorption values were obtained by the mixes with 5% of manufacturing moisture content. This is probably due to the highest density of these combinations, which results in a denser structure and a closed pellet surface. Thus, C-0-5W, C-1S-5W, C-2S-5W, C-1L-5W and C-2L-5W combinations absorbed 1.51%, 1.46%, 1.34%, 1.84% and 1.46% of the initial mass, respectively. For all the mixes, water absorption capacity increased as manufacturing moisture content did, up to 30%, when the maximum of water absorption was reached by all the combinations. Water absorption decreased again for the 40% mixes. LS combinations showed a higher water absorption capacity than the other mixes for the same manufacturing moisture contents. This could be highlighting a higher hygroscopicity of this additive than the sugar and hence a lower durability against environmental conditions. The positive results obtained by the raw CFP samples are remarkable, probably due to the insoluble nature of their constituents that are mobilized to the pellet's surface in the pelleting process.

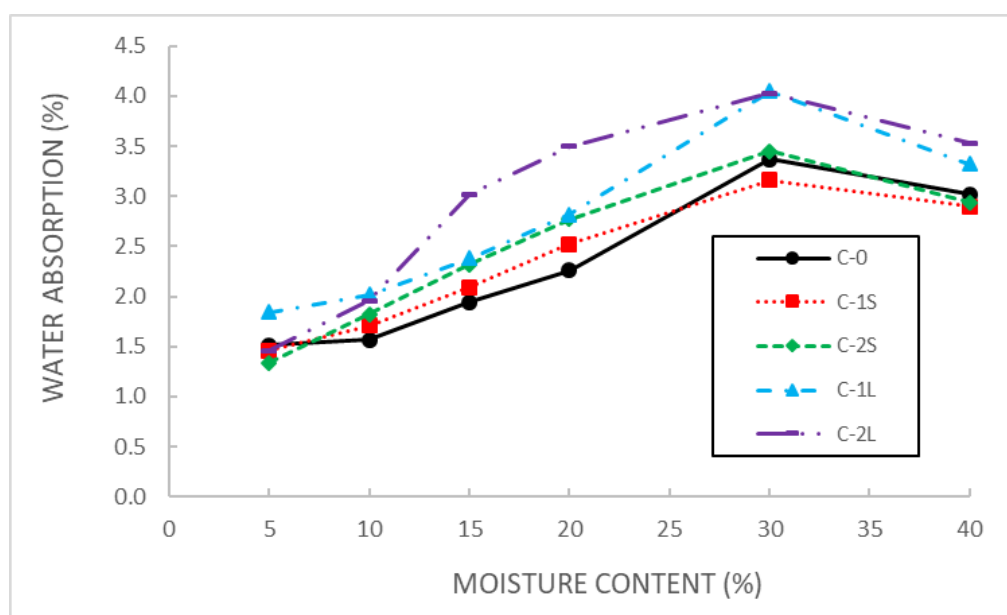


Figure 6. Water absorption.

### 3.5. Chemical Properties and Combustion Characterization

Table 3 shows the LHV of the different combinations' proximate and ultimate analyses, as well as their ashes composition.

Table 3. Combustion characterization of the CF combinations and the ashes' chemical compositions.

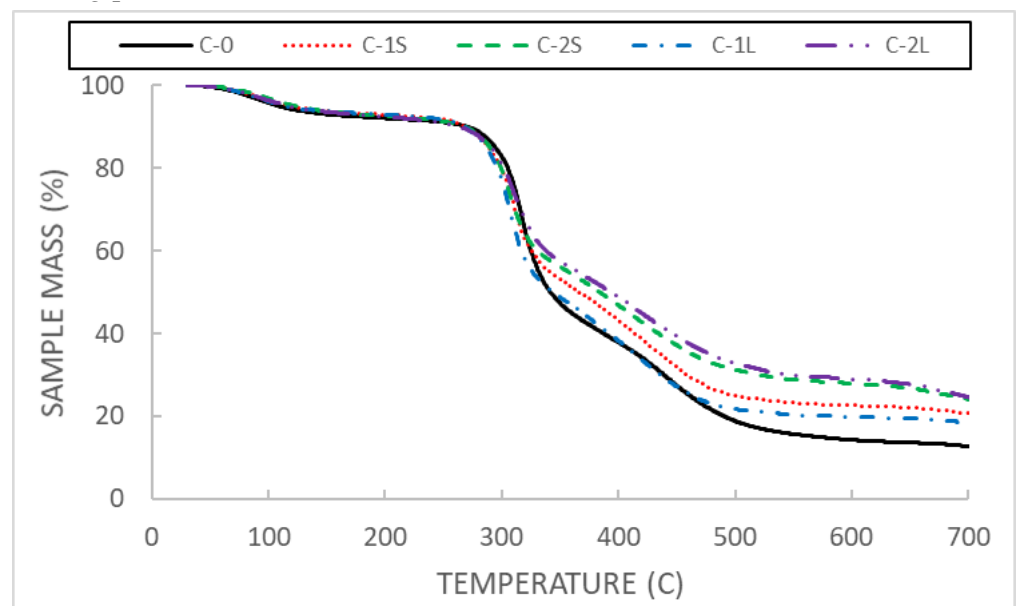
Analysis	CFP	CFP + 1% S	CFP + 2% S	CFP + 1% LS	CFP + 2% LS
<b>Lower heating value (MJ/kg)</b>	14.984	14.185	12.718	14.294	13.741
<b>Ultimate analysis (wt%)</b>					
N	0	0.11	0.17	0.13	0.88
C	39.15	38.67	34.68	38.39	33.39
H	5.48	5.33	5.14	5.45	5.05
S	0	0	0	0	0
O	55.38	55.89	60.01	56.04	60.69
<b>Proximate analysis (wt%)</b>					
Moisture	7.83	8.65	6.05	6.5	6.64
Volatiles	54.49	51.17	46.59	51.59	45.81
Fixed carbon	26.97	28.42	27.61	27.6	28.71
Ash	10.71	11.76	19.75	14.31	18.84
<b>Ashes chemical composition (wt%)</b>					
C	16.78	16.25	30.25	13.45	23.65
O	57.93	56.73	49.05	59.19	52.21
Si	5.04	7.15	5.02	7.93	4.29
B	16.42	13.09	10.03	14.4	15.67
Ca	3.83	6.78	5.65	5.03	4.18

The CFP showed an LHV value adequate for its use as biomass fuel [12]. As expected, the lower heating power of the pellets decreased when additives were used [18]. This partial substitution of CFP by less energetic products reduced LHV by 5.3% and 15.1% for the sugar at 1% and 2% of dosage, respectively. Lignosulfonate at the same dosages reduced CFP LHV by 4.6% and 9.3%, respectively, demonstrating its higher energetic power than sugar. Ultimate analysis showed a slight increase in the nitrogen that could potentially increase the pollutant  $\text{NO}_x$ 's combustion emissions of combinations containing binders, particularly for the combination CFP + 2% LS. Despite the CFP + 2% LS combination

presenting 0.88% of N, all the combinations meet the parameters of the 17225-6 Standard. Unexpectedly, lignosulfonate combinations did not show the presence of sulfur, probably because of its low content in lignosulfonate and the low dosages considered.

All the pellet combinations showed similar combustion characteristics, highlighting their potential as a green energy source compared to other non-conventional biomass fuels [18,42–46]. All the combinations showed adequate combustion characteristics, except those with high ash content due to the presence of Boron salts in their composition. These oscillated in the range of 10.71–18.84, much higher than the 10% required by the ISO 17225-6 Standard for non-woody type B pellets. The use of additives decreased the CFP volatile matter content and increased the fixed carbon that could facilitate a more stable combustion. Figure 7 shows the thermogravimetric analysis of the raw CFP and additives containing pellets.

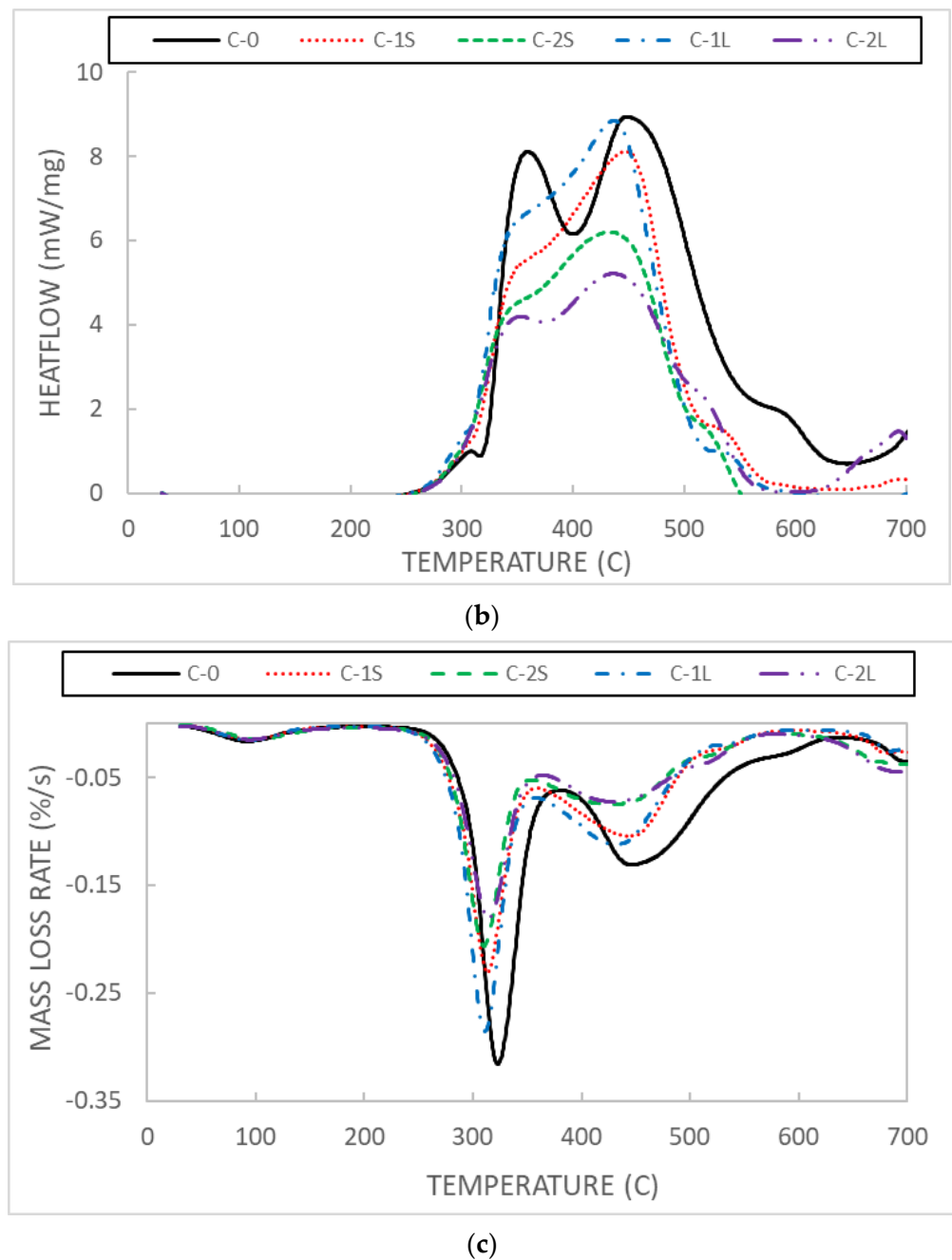
Thermogravimetric curves (TG) show the typical four stages throughout the combustion processes: dewatering, volatilization and burning, char burning and burnout. As the DTG curve depicts, the combustion of CFP generates two exothermic peaks due to the burning of volatile and fixed carbon, the fixed carbon peak being higher than the one due to volatile burning. DTG curves corresponding to the combinations with additives show a decrease in the volatile peaks that suggests a higher proportion of fixed carbon in these combinations, in accordance with the proximate analysis test results. This reduction in the volatiles could be related to a more stable combustion that could provide other beneficial consequences by using sugar or lignosulfonate for pellet manufacturing. DTA curves showed a decrease in the mass loss rate in the volatile stage for the binder-containing combination compared to the raw CFP one, which also could be considered an indicator of a more stable combustion. Finally, the ash's chemical composition was analyzed by XPS. The sample's spectrum showed two contributions at 192.5 eV and 193.7 eV that demonstrated that boron remains are an important constituent in ashes generated by all the combinations, as shown in Table 3. Considering the calcining temperature, the main boron constituent would be  $B_2O_3$ . This demonstrates the possibility of recycling CFP ashes as a boron source.



(a)

Figure 7. Cont.





**Figure 7.** Thermogravimetric analysis of the samples. (a) TG, (b) DTG and (c) DTA.

#### 4. Conclusions

The experimental investigation carried out has demonstrated the suitability of CFP for the manufacturing of pellets of biomass solid fuel based on the following conclusions:

1. CFP produced pellets with a manufacturing performance higher than 97.5%. The use of sugar or lignosulfonate did not increase this performance except for CFP moisture content below 10%, demonstrating that for higher moisture contents the effect of the binders over the manufacturing performance was negligible.
2. Pellet density and moisture content showed an indirect relationship with no evident differences among the combinations, based on the use of additives or the dosages considered.
3. Mechanical durability test results were contradictory. Moisture contents between 10% and 30% were optimum to obtain pellets with the lowest loss of fine particles. In this



range of moisture contents, no differences were observed between combinations with or without any one of the binders and the dosages tested. On the other hand, the use of binders demonstrated effectiveness in obtaining more resistant pellets against handling cracking.

4. The use of binders reduced the resistance of pellets against environmental conditions. This effect was clearer when using lignosulfonate, whose combinations demonstrated a higher hygroscopicity than those of sugar or CFP.
5. The use of binders reduced the pellets' energy power and could increase their pollutant potential and increase the ash content. On the other hand, binders would improve the combustion properties of this biomass fuel.
6. Boron remained in the ashes after combustion. This would allow an effective method of valorization for the CFP as well as the recovery of this product from among the ashes generated.

**Author Contributions:** Conceptualization, S.E. and A.S.; methodology, S.E. and S.M.-S.; validation, S.E., J.M.d.C. and B.G.; formal analysis, S.E. and A.S.; investigation, S.E., S.M.-S.; resources, S.M.-S.; data curation, S.E.; writing—original draft preparation, S.E.; writing—review and editing, S.E., S.M.-S. and A.S.; visualization, S.E.; supervision, A.S.; project administration, S.E. and S.M.-S.; funding acquisition, A.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This work was funded by Gobierno de Navarra and Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) by the *aislamientos ecológicos para la rehabilitación de edificios históricos* (Reference: 0011-1365-2018-000096), research project.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Dylewski, R.; Adamczyk, J. Study on ecological cost-effectiveness for the thermal insulation of building external vertical walls in Poland. *J. Clean. Prod.* **2016**, *133*, 467–478. [[CrossRef](#)]
2. Lopez Hurtado, P.; Rouilly, A.; Raynaud, C.; Vandenbossche, V. The properties of cellulose insulation applied via the wet spray process. *Build. Environ.* **2016**, *107*, 43–51. [[CrossRef](#)]
3. Adamczyk, J.; Dylewski, R. Analysis of the sensitivity of the ecological effects for the investment based on the thermal insulation of the building: A Polish case study. *J. Clean. Prod.* **2017**, *162*, 856–864. [[CrossRef](#)]
4. Aditya, L.; Mahlia, T.M.I.; Rismanchi, B.; Ng, H.M.; Hasan, M.H.; Metselaar, H.S.C.; Muraza, O.; Aditiya, H.B. A review on insulation materials for energy conservation in buildings. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *73*, 1352–1365. [[CrossRef](#)]
5. Cetiner, I.; Shea, A.D. Wood waste as an alternative thermal insulation for buildings. *Energy Build.* **2018**, *168*, 374–384. [[CrossRef](#)]
6. Nguyen, D.M.; Grillet, A.C.; Bui, Q.B.; Diep, T.M.H.; Woloszyn, M. Building bio-insulation materials based on bamboo powder and bio-binders. *Constr. Build. Mater.* **2018**, *186*, 686–698. [[CrossRef](#)]
7. Kylili, A.; Christoforou, E.; Fokaides, P.A. Environmental evaluation of biomass pelleting using life cycle assessment. *Biomass Bioenergy* **2016**, *84*, 107–117. [[CrossRef](#)]
8. Santolini, E.; Bovo, M.; Barbaresi, A.; Torreggiani, D.; Tassinari, P. Turning agricultural wastes into biomaterials: Assessing the sustainability of scenarios of circular valorization of corn cob in a life-cycle perspective. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 6281. [[CrossRef](#)]
9. Haile, M. Integrated valorization of spent coffee grounds to biofuels. *Biofuel Res. J.* **2014**, *1*, 65–69. [[CrossRef](#)]
10. Tumuluru, J.S.; Wright, C.T.; Hess, J.R.; Kenney, K.L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. *Biofuels Bioprod. Biorefining* **2011**, *5*, 683–707. [[CrossRef](#)]
11. Garcia-Maraver, A.; Rodriguez, M.L.; Serrano-Bernardo, F.; Diaz, L.F.; Zamorano, M. Factors affecting the quality of pellets made from residual biomass of olive trees. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *129*, 1–7. [[CrossRef](#)]
12. Niedziółka, I.; Szpryngiel, M.; Kachel-Jakubowska, M.; Kraszkiewicz, A.; Zawisłak, K.; Sobczak, P.; Nadulski, R. Assessment of the energetic and mechanical properties of pellets produced from agricultural biomass. *Renew. Energy* **2015**, *76*, 312–317. [[CrossRef](#)]
13. Espuelas, S.; Marcelino, S.; Echeverría, A.M.; del Castillo, J.M.; Seco, A. Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing. *Fuel* **2020**, *278*, 118310. [[CrossRef](#)]

14. Seco, A.; Espuelas, S.; Marcelino, S.; Echeverría, A.M.; Prieto, E. Characterization of biomass briquettes from spent coffee grounds and xanthan gum using low pressure and temperature. *Bioenergy Res.* **2019**, *13*, 369–377. [[CrossRef](#)]
15. Lubwama, M.; Yiga, V.A. Development of groundnut shells and bagasse briquettes as sustainable fuel sources for domestic cooking applications in Uganda. *Renew. Energy* **2017**, *111*, 532–542. [[CrossRef](#)]
16. Lerma-Arce, V.; Oliver-Villanueva, J.V.; Segura-Orenga, G. Influence of raw material composition of Mediterranean pinewood on pellet quality. *Biomass Bioenergy* **2017**, *99*, 90–96. [[CrossRef](#)]
17. Kang, S.B.; Oh, H.Y.; Kim, J.J.; Choi, K.S. Characteristics of spent coffee ground as a fuel and combustion test in a small boiler (6.5 kW). *Renew. Energy* **2017**, *113*, 1208–1214. [[CrossRef](#)]
18. Rajaseenivasan, T.; Srinivasan, V.; Syed Mohamed Qadir, G.; Srithar, K. An investigation on the performance of sawdust briquette blending with neem powder. *Alex. Eng. J.* **2016**, *55*, 2833–2838. [[CrossRef](#)]
19. Jiang, L.; Yuan, X.; Xiao, Z.; Liang, J.; Li, H.; Cao, L.; Wang, H.; Chen, X.; Zeng, G. A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet: Energy input and pellet properties. *Energy Convers. Manag.* **2016**, *126*, 509–515. [[CrossRef](#)]
20. Nosek, R.; Backa, A.; Ďurčanský, P.; Holubčík, M.; Jandačka, J. Effect of paper sludge and dendromass on properties of phytomass pellets. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 65. [[CrossRef](#)]
21. Zaharioiu, A.; Bucura, F.; Ionete, E.I.; Ionete, R.E.; Ebrasu, D.; Sandru, C.; Marin, F.; Oancea, S.; Niculescu, V.; Miricioiu, M.G.; et al. Thermochemical decomposition of sewage sludge—An eco-friendly solution for a sustainable energy future by using wastes. *Rev. Chim.* **2020**, *71*, 171–181. [[CrossRef](#)]
22. Kong, L.; Xiong, Y.; Liu, T.; Tu, Y.; Tian, S.; Sun, L.; Chen, T. Effect of fiber natures on the formation of “solid bridge” for preparing wood sawdust derived biomass pellet fuel. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *144*, 79–84. [[CrossRef](#)]
23. Poddar, S.; Kamruzzaman, M.; Sujun, S.M.A.; Hossain, M.; Jamal, M.S.; Gafur, M.A.; Khanam, M. Effect of compression pressure on lignocellulosic biomass pellet to improve fuel properties: Higher heating value. *Fuel* **2014**, *131*, 43–48. [[CrossRef](#)]
24. Zeng, T.; Weller, N.; Pollex, A.; Lenz, V. Blended biomass pellets as fuel for small scale combustion appliances: Influence on gaseous and total particulate matter emissions and applicability of fuel indices. *Fuel* **2016**, *184*, 689–700. [[CrossRef](#)]
25. Jiang, L.; Liang, J.; Yuan, X.; Li, H.; Li, C.; Xiao, Z.; Huang, H.; Wang, H.; Zeng, G. Co-pelletization of sewage sludge and biomass: The density and hardness of pellet. *Bioresour. Technol.* **2014**, *166*, 435–443. [[CrossRef](#)]
26. Chen, W.; Shi, S.; Chen, M.; Zhou, X. Fast co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene for high yields of alcohols and hydrocarbons. *Waste Manag.* **2017**, *67*, 155–162. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Jackson, J.; Turner, A.; Mark, T.; Montross, M. Densification of biomass using a pilot scale flat ring roller pellet mill. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *148*, 43–49. [[CrossRef](#)]
28. Nishiguchi, S.; Tabata, T. Assessment of social, economic, and environmental aspects of woody biomass energy utilization: Direct burning and wood pellets. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *57*, 1279–1286. [[CrossRef](#)]
29. Pradhan, P.; Mahajani, S.M.; Arora, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *181*, 215–232. [[CrossRef](#)]
30. Mostafa, M.E.; Hu, S.; Wang, Y.; Su, S.; Hu, X.; Elsayed, S.A.; Xiang, J. The significance of pelletization operating conditions: An analysis of physical and mechanical characteristics as well as energy consumption of biomass pellets. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, *105*, 332–348. [[CrossRef](#)]
31. Karkania, V.; Fanara, E.; Zabaniotou, A. Review of sustainable biomass pellets production—A study for agricultural residues pellets’ market in Greece. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 1426–1436. [[CrossRef](#)]
32. Huang, Y.; Finell, M.; Larsson, S.; Wang, X.; Zhang, J.; Wei, R.; Liu, L. Biofuel pellets made at low moisture content—Influence of water in the binding mechanism of densified biomass. *Biomass Bioenergy* **2017**, *98*, 8–14. [[CrossRef](#)]
33. Cheng, J.; Zhou, F.; Si, T.; Zhou, J.; Cen, K. Mechanical strength and combustion properties of biomass pellets prepared with coal tar residue as a binder. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *179*, 229–237. [[CrossRef](#)]
34. Frodeson, S.; Henriksson, G.; Berghel, J. Effects of moisture content during densification of biomass pellets, focusing on polysaccharide substances. *Biomass Bioenergy* **2019**, *122*, 322–330. [[CrossRef](#)]
35. Marrugo, G.; Valdés, C.F.; Gómez, C.; Chejne, F. Pelletizing of Colombian agro-industrial biomasses with crude glycerol. *Renew. Energy* **2019**, *134*, 558–568. [[CrossRef](#)]
36. Xia, X.; Zhang, K.; Xiao, H.; Xiao, S.; Song, Z.; Yang, Z. Effects of additives and hydrothermal pretreatment on the pelleting process of rice straw: Energy consumption and pellets quality. *Ind. Crops Prod.* **2019**, *133*, 178–184. [[CrossRef](#)]
37. Kong, L.; Tian, S.H.; He, C.; Du, C.; Tu, Y.T.; Xiong, Y. Effect of waste wrapping paper fiber as a “solid bridge” on physical characteristics of biomass pellets made from wood sawdust. *Appl. Energy* **2012**, *98*, 33–39. [[CrossRef](#)]
38. Puig-Arnabat, M.; Shang, L.; Sárossy, Z.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U.B. From a single pellet press to a bench scale pellet mill—Pelletizing six different biomass feedstocks. *Fuel Process. Technol.* **2016**, *142*, 27–33. [[CrossRef](#)]
39. Ciolkosz, D.; Jacobson, M.; Heil, N.; Brandau, W. An assessment of farm scale biomass pelleting in the Northeast. *Renew. Energy* **2017**, *108*, 85–91. [[CrossRef](#)]
40. Whittaker, C.; Shield, I. Factors affecting wood, energy grass and straw pellet durability—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 1–11. [[CrossRef](#)]
41. Iftikhar, M.; Asghar, A.; Ramzan, N.; Sajjadi, B.; Chen, W.-Y. Biomass densification: Effect of cow dung on the physicochemical properties of wheat straw and rice husk based biomass pellets. *Biomass Bioenergy* **2019**, *122*, 1–16. [[CrossRef](#)]

42. Muazu, R.I.; Stegemann, J.A. Effects of operating variables on durability of fuel briquettes from rice husks and corn cobs. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *133*, 137–145. [[CrossRef](#)]
43. Lubwama, M.; Yiga, V.A. Characteristics of briquettes developed from rice and coffee husks for domestic cooking applications in Uganda. *Renew. Energy* **2018**, *118*, 43–55. [[CrossRef](#)]
44. Ndindeng, S.A.; Mbassi, J.E.G.; Mbacham, W.F.; Manful, J.; Graham-Acquaah, S.; Moreira, J.; Dossou, J.; Futakuchi, K. Quality optimization in briquettes made from rice milling by-products. *Energy Sustain. Dev.* **2015**, *29*, 24–31. [[CrossRef](#)]
45. Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles, T.R. Combustion properties of biomass. *Fuel Process. Technol.* **1998**, *54*, 17–46. [[CrossRef](#)]
46. Brand, M.A.; Jacinto, R.C.; Antunes, R.; da Cunha, A.B. Production of briquettes as a tool to optimize the use of waste from rice cultivation and industrial processing. *Renew. Energy* **2017**, *111*, 116–123. [[CrossRef](#)]