

Kavos tirščių panaudojimo organinėms trąšoms gaminti galimybės

Dovilė Ragauskaitė,

Rasa Šlinkšienė

*Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19,
50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas dovile.ragauskaite@ktu.lt*

Pagrindinis šio tyrimo tikslas yra nustatyti kavos tirščių (KT) fizikines ir chemines savybes, įvertinti jų tinkamumą organinėms trąšoms gaminti. Eksperimento metu nustatyta: kavos tirščių dalelių dydis, vandeninių tirpalų pH vertės, įvairių cheminių elementų ir organinės anglies koncentracija. Išsamesnei kavos tirščių analizei buvo naudoti instrumentinės analizės metodai: viena laikė terminė analizė (VTA), Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR), rentgeno difrakcinė analizė (XRD) ir skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM). Kavos tirščiai nepasižymi dideliu rūgštingumu, 10 % tirpalo pH vertės svyruoja nuo 5,2 iki 5,8. Nustatyta organinės anglies koncentracija kavos tirščiuose siekė 4,75–5,74 %. Termogravimetrinės analizės kreivės tirtų kavos tirščių yra panašios, tirščiai visiškai suskyla, kai pasiekiami aukštesnė negu 400 °C temperatūra. Iš difrakcinių kreivių matyti, kad tirščiai yra amorfinė medžiaga, juose esančių organinių junginių funkcinės grupės (hidroksilo, karbonilo) ir dvigubi ryšiai nustatyti remiantis FTIR spektru. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos nuotraukos leidžia teigti, kad kavos tirščiai turi erdvinę, porėtą struktūrą. Naudojant laboratorinių granuliatorių buvo atliktas kavos tirščių granuliavimas, tačiau be papildomų rišiklių granulės nesusiformavo.

Raktažodžiai: kavos tirščiai, organinės trąšos, dirvožemis, fizikinės cheminės savybės, granuliavimas

ĮVADAS

Produktyviam augalų augimui yra būtinos pagrindinės augalų maisto medžiagos (AMM) – azotas, fosforas ir kalis, taip pat antrinės – kalcis, magnis, siera. Svarbūs yra ir mikroelementai (Zn, Cu, Fe, Mn, Mo, Co, B). Siekiant užauginti kuo didesnę ir kokybiškesnę augalų derlių plačiausiai yra naudojamos mineralinės trąšos, kuriose randama visų AMM. Tačiau šių trąšų naudojimas turi ir neigiamų padarinių aplinkai, mineralinėms trąšoms gaminti naudojamos medžiagos nėra atsinaujinančios. Dėl netinkamo trąšų naudojimo kyla ekologinių problemų: augalų nepasisavintos trąšos patenka į grun-

tinius vandenį, sukelia paviršinių vandens telkinių eutrofikaciją, veikia mikroorganizmus, turinčius įtakos augalų augimui, prastėja drėgmės sulaikymas dirvoje, vyksta dirvožemio degradacija, todėl mažėja dirvos derlingumas. Moksliskai įrodyta, kad vienų maisto medžiagų perteklius blogina kitų pasisavinimą, o neatsakingas ir neapskaičiuotas mineralinių trąšų naudojimas sumažina humuso kiekį dirvožemyje (Khan, Ansari, 2005; Rutkoviėnė, Sabienė, 2008; Savci, 2012). Mokslo, inovacijų ir technologijų agentūros specialistų teigimu, 75 % šalies dirvožemio balansuoja ties degradavimo riba (MITA, 2019). Lietuvoje, kaip ir visame pasaulyje, vis labiau populiarėjanti žiedinė ekonomika

skatina ieškoti alternatyvių būdų kaip visas (ne tik pramonės, bet ir kitų sektorių) susidarančias atliekas paversti antriniu produktu. Kava yra vienas populiariausių gėrimų pasaulyje ir jos vartojimas nuolat didėja, vadinasi, didėja ir susidarančių kavos tirščių kiekis, iš kurių tik maža dalis yra panaudojama tikslingai, o likusi atsiduria sąvartynuose (Kourmentza et al., 2017). Kavos tirščiai yra puikus augalų maisto medžiagų šaltinis ir dirvos gerintojas. Tirščiuose yra gana daug organinės anglies, kurios dirvožemiams labai trūksta dėl stipriai chemizuotos žemdirbystės ir natūraliai vystančių procesų. Dabar ypač populiariau naudoti augalų augimo biostimuliuojančius, kurie gali būti sudaryti iš įvairių medžiagų ar mikroorganizmų. Pagrindinė jų paskirtis – stimuliuoti augalų augimą, pagerinti maisto medžiagų įsisavinimą, įsišaknijimą (Jardin, 2015). Kaip alternatyva biostimuliuojantiems gali būti naudojami kavos tirščiai. Pagrindiniai tirščiuose esantys cheminiai junginiai: celiuliozė, hemiceliuliozė, ligninas, proteinais, lipidais, chlorogeninės rūgštys ir kofeinas (Cervera-Mata et al., 2020). Patręšus dirvą organinėmis kilmės medžiagomis bakterijos ir mikroorganizmai suskaido jose esančius cheminius organinius junginius į tarpinius, kuriuos augalai gali lengvai pasisavinti (Piaulokaitė-Motuzienė, Končius, 2006). Kavos tirščiuose taip pat yra ir pagrindinių bei antrinių augalų maisto medžiagų. Be to, aptinkama ir šiek tiek augalams pavojingų sunkiųjų metalų, tokių kaip švinas ir kadmio, tačiau jų koncentracijos yra mažos (Gogoasa et al., 2013). Tirščiai dirvą gali papildyti ne tik augalams būtinomis maisto medžiagomis, bet ir pagerinti dirvos fizikines savybes. Dirvožemyje esantys šiek tiek sumaišyti kavos tirščius su žemėmis, jie patenka į gilesnius dirvos sluoksnius, taip pagerinama dirvožemio struktūra ir agregacija (Bollen, Lu, 1961). Literatūroje nėra išsamių mokslinių duomenų apie kavos tirščių fizikines chemines savybes, jų granuliavimo galimybes arba kaip priedo naudojimą granuluotoms trąšoms gaminti. Pagrindinis šio tyrimo tikslas – nustatyti kavos tirščių fizikines ir chemines savybes, įvertinti jų tinkamumą gaminant organines trąšas.

TYRIMŲ METODAI IR SĄLYGOS

Tyrimai buvo atlikti 2019–2020 m. Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Trąšų technologijos laboratorijoje, nau-

doti dviejų skirtingų prekių ženklų kavos tirščiai: KT1 – *CAIF CAFE (100 % Arabica Signature Blend)* kavos tirščiai, surinkti KTU Cheminės technologijos fakultete esančioje „CAIF CAFE“ kavinėje ir KT2 – *Lavazza (Club)* kavos tirščiai, surinkti ruošiant kavą buitiniu aparatu namuose. Tyrimams naudoti tirščiai buvo džiovinami 60 °C temperatūroje iki nekintančios masės. Tirščių drėgmė prieš ir po džiovinimo nustatyta elektroniniu drėgmės analizatoriumi KERN MLS 50-3HA160N. Pradinė KT1 tirščių drėgmė siekė $52 \pm 1,08$ %, KT2 – $67 \pm 1,28$ %, o išdžiovintų atitinkamai $6 \pm 1,25$ % ir $8 \pm 1,53$ %. Siekiant nustatyti kavos tirščių cheminę sudėtį jie buvo apdoroti dviem būdais: koncentruota sieros rūgštimi, naudojant Gerhardt TTA TURBOTHERM mineralizatorių, ir karštu distiliuotu vandeniu (tirpalą maišant 30 minučių). KT esantis visuminio azoto kiekis – naudojant automatinį Gerhardt VAPODEST 45s distiliatorių (prietaiso matavimo paklaida $\pm 0,5$ %), fosforas – PG Instruments Limited T70/T80 UV-VIS spektrofotometru, esant $\lambda = 450$ nm bangos ilgiui (fotometriniu tikslumas $\pm 0,002$ Abs), o kalio kiekis – JENWAY Model PFP7 liepsnos fotometru (nustatymo tikslumas 0,5–3,0 %) (Paleckienė, Šlinkšienė, 2018). Atominės absorbcijos metodu, naudojant Perkin Elmer AANALYST 400 spektrometrą, nustatytos ir kitų elementų (Fe, Mn, Cu, Cr, Ni, Zn ir Pb) koncentracijos. Anglies kiekis, esantis KT, buvo nustatytas dviem būdais: cheminiu bichromatiniu metodu (Šlepetienė et al., 2006), o antruoju būdu nustatyta bendroji organinė anglis (BOA). Analizei naudotas Shimadzu firmos anglies analizatorius TOC-L. Kadangi granuliuojant sausas medžiagas labai svarbus parametras yra žaliavų dalelių dydis, naudojant sietų purtyklę Retsch AS 200 (pintų sietų skersmuo atitinkamai 2 mm, 1 mm, 500 μ m ir 200 μ m), buvo nustatytas kavos tirščių dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį. Kavos tirščių vandeninių tirpalų pH vertės buvo gautos naudojant šaltą ir karštą distiliuotą vandenį, tirpalus išlaikant 30 minučių. Vandenilio jonų koncentracija išmatuota su HANNA instruments pH 211 microprocessor pH metru.

Išsamesnei kavos tirščių analizei buvo naudojami instrumentinės analizės metodai: vienalaikė terminė analizė (VTA), rentgeno difrakcinė analizė (XDR), Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija (FTIR) ir skenuojamoji elektroninė

mikroskopija (SEM). Visoms instrumentinėms analizėms atlikti buvo naudojama <200 µm kavos tirščių frakcija. Vienalaikė terminė analizė atlikta naudojant Linseis STA PT1600 prietaisą. Tyrimo metu užrašytos termogravimetrinės (arba masės pokyčio) (TG) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivės. Rentgeno difrakcinės analizės kreivės buvo užrašytos naudojantis Bruker ADVANCE D8 difraktometru. Atliekant tyrimą tiesiogiai buvo matuojama tarpplokštuminių atstumų vertės ir difrakcinių maksimumų intensyvumas. FTIR spektras užrašytas 400–4 000 cm⁻¹ intervale Perkin Elmer SPECTRUM GX 2000 įrenginiu. Skenuojamoji elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta FEI QUANTA200FEG skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Šiuo metodu buvo gautos kavos tirščių dalelių paviršiaus nuotraukos (didinant 500, 1 000, 5 000 ir 10 000 kartų) ir sudarytas elementų pasiskirstymo žemėlapis.

Kavos tirščių granuliuojimas buvo vykdomas laboratoriniu būgniniu granuliatoriumi (Paleckienė et al., 2011). Kaip rišanti medžiaga pasirinktas distiliuotas vanduo ir 1 % H₃PO₄ rūgšties vandeninis tirpalas. Granuliuojant buvo palaikoma 60–70 °C temperatūra. Vandens ir fosforo rūgšties tūris, naudotas KT sudrėkinti prieš granuliuojimą, atitinkamai buvo 90, 100, 120, 125 ir 130 ml.

Rezultatų statistinis įvertinimas buvo atliktas apskaičiuojant standartinį nuokrypį, parodantį, kiek gautos matavimų rezultatų vertės skiriasi nuo vidurkio. Skaičiavimai atlikti naudojant „Microsoft Office“ programų paketo „Excel“ programos STDEV funkciją.

TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Kadangi augalams yra būtinos pagrindinės ir antrinės maisto medžiagos, mikroelementai, ankstesniuose mūsų (Ragauskaitė, Šlinkšienė, 2020) tyrimuose buvo nustatytos jų koncentracijos. Kavos tirščius apdorojus karštu van-

deniu, juose nustatytas visuminis azoto kiekis svyruoja 0,98 ± 0,63–1,99 ± 0,48 %, fosforo 0,45 ± 0,007 – 0,54 ± 0,006 % (perskaičius į P₂O₅), kalio koncentracija kinta nuo 0,51 ± 0,01 % iki 0,59 ± 0,03 % (perskaičius į K₂O). Tokios pagrindinių augalų maisto medžiagų koncentracijos yra per mažos. Suskaidžius kavos tirščius koncentruota sieros rūgštimi visų elementų koncentracijos yra didesnės. Azoto koncentracija siekia 2,11 ± 0,18 %, P₂O₅ – 1,76 ± 0,04 %, o K₂O – 2,17 ± 0,07 %. Tai reiškia, kad didesnė dalis fosforo ir kalio yra vandenyje netirpaus pavidalo ir sunkiai augalų pasisavinami. Vandenių apdorotuose kavos tirščių tirpaluose mikroelementų nustatyta nebuvo, o tirščiuose, skaidytuose rūgštimi, koncentracija siekė 10⁻⁴ eilės dydį. Iš sunkiųjų metalų buvo rasta tik švino, jo koncentracija – 0,00063 %.

Anglies kiekis tirščiuose priklauso nuo kavos pupelių skrudinimo temperatūros ir proceso trukmės (Wang, Lim, 2014). Anglies koncentracija KT1 kavos tirščiuose nustačius cheminiu bichromatiniumi metodu siekė 4,65 ± 0,85 %, o KT2 – 3,40 ± 0,09 %. Anglies koncentracija, įvertinta su bendrosios organinės anglies analizatoriumi, buvo: KT1 – 4,75 ± 0,16 %, o KT2 – 5,74 ± 0,06 %. Koncentracijų skirtumas tarp šių metodų gali būti aiškinamas tuo, kad atliekant eksperimentą pirmuoju metodu oksidavimo procesas įvyko tik iš dalies.

Kavos tirščių dalelių dydis buvo tiriamas įvertinant jų pasiskirstymą pagal skersmenį. Gauti rezultatai (trijų matavimų aritmetinis vidurkis) pateikti 1 lentelėje.

Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad tirštų kavos tirščių dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį yra labai panašus. Ir vienu, ir kitu atveju vyraujanti frakcija yra 200–500 µm, kuri KT1 tirščiuose sudaro 69 % bendros masės, o KT2 – šiek tiek daugiau – 79 %. Antra pagal dydį yra 500–1 000 µm frakcija, ji sudaro 17 % KT1 atveju, 14 % – KT2. Taip pat KT1 pasižymi didesniu <200 µm, >2 mm ir 1–2 mm frakcijų kiekiu. Dirvožemio

1 lentelė. Kavos tirščių dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį

Table 1. Particle size distribution of spent coffee grounds

Kavos tirščiai Spent coffee grounds	Dalelių pasiskirstymas pagal skersmenį % / Particle size distribution, %				
	<200 µm	200–500 µm	500–1 000 µm	1–2 mm	>2 mm
KT1	5,41	69,00	17,26	5,84	2,49
KT2	1,44	79,04	14,40	3,81	1,31

granulimetrinė sudėtis priklauso nuo sudėties, tiriamo gylio, tačiau vyraujanti frakcija yra 0,01–0,25 mm dydžio (Eremin, 2018; Smagin et al., 2019). Kadangi kavos tirščius sudaro panašaus dydžio, tačiau truputį didesnės (0,2–0,5 mm) dalelės, galima teigti, kad kavos tirščiai gali būti naudojami kaip dirvožemio granulimetrinės sudėties gerintojai.

Augalų maisto medžiagų pasisavinimui ir mikroorganizmų veiklai labai svarbu yra dirvožemio pH (Penn, Camberato, 2019), tai priklauso nuo naudojamų trąšų ir kitų papildomų medžiagų pH. Tyrime buvo nustatyta skirtingų koncentracijų kavos tirščių tirpalų pH vertės. Rezultatai (trijų lygiagrečių matavimų aritmetinis vidurkis) pateikti 2 lentelėje.

Iš 2 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad ir vieno, ir kito prekinių ženklų atitinkamų koncentracijų vandeninių tirpalų pH vertės yra panašios ir svyruoja nuo 5,2 iki 5,8. Visais atvejais šiek tiek didesniu rūgštingumu pasižymi KT2. Lyginant su kitų tirtų prekinių ženklų (*Jacobs* ir *Paulig*) kavos tirščiais, tirpalų pH skiriasi labai nežymiai. Anksčiau tyrimuose buvo nustatyta, kad 10 % kavos tirščių tirpalų pH vertės taip pat svyruoja nuo 5,3 iki 5,8 (Ragauskaitė, Šlinkšienė, 2019). Apdorojimui naudojamo vandens temperatūra neturi

įtakos pH vertei. Didėjant tirpalo koncentracijai terpės pH vertės mažėja.

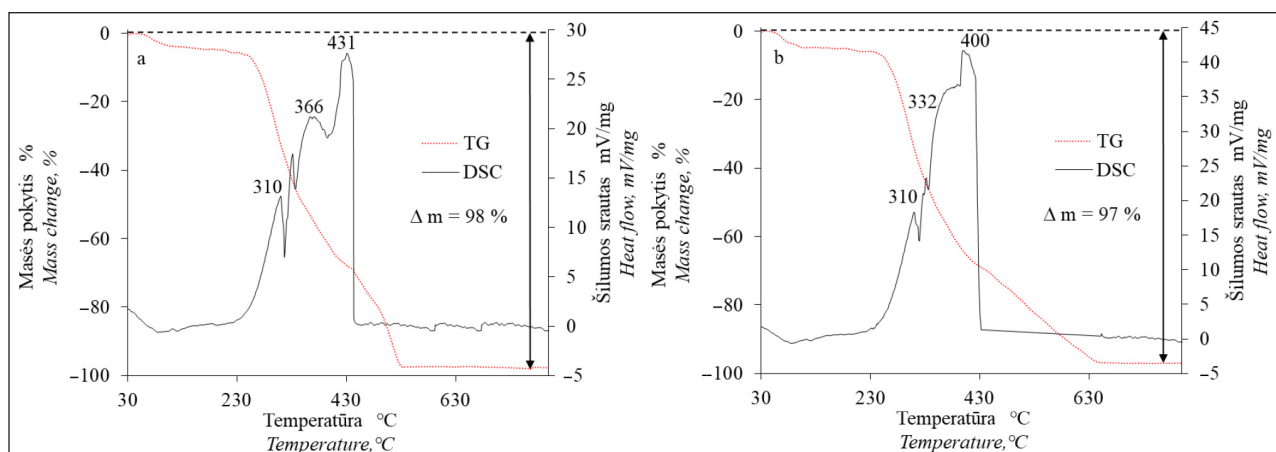
Termogravimetrinė analizė ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrija leidžia nustatyti analizuojamos medžiagos stabilumą kintant temperatūrai (kas yra labai svarbu trąšų gamybos technologijoje), skilimo temperatūras ir šiluminius efektus keliant temperatūrą. Į šiuos veiksnius būtina atsižvelgti džiovinant panaudotus kavos tirščius, taip pat granulavimo proceso metu, siekiant išvengti medžiagos skilimo ir nepageidaujamų junginių išsiskyrimo. Analizė atlikta esant 30–800 °C temperatūrai (1 pav.).

Kaip matyti iš 1 pav., kaitinant vyksta trys egzoterminiai virsmai, išsiskiria lakūs organiniai junginiai, kol tirščiai beveik visiškai sudega. Nežymus masės nuostolis (~7 %), esant 70–100 °C temperatūrai, siejamas su vandens išgarinimu. Esant 300 °C temperatūrai prasideda antrasis terminis virsmas, kuris gali būti siejamas su depolimerizacija ir polisacharidų skilimu, kai netenkama apie 45 % masės (Ballesteros et al., 2014). Esant 300–430 °C temperatūrai dėl galutinio organinių junginių skilimo netenkama dar beveik 40 % bandinio masės. Tiek KT2, tiek KT1 atveju bendri masės nuostoliai siekia

2 lentelė. Kavos tirščių vandeninių tirpalų pH vertės

Table 2. pH values of spent coffee grounds solutions of different concentration

Kavos tirščiai Spent coffee grounds	Šaltas vanduo / Cold water			Karštas vanduo / Hot water		
	Tirpalo koncentracija % / Concentration of a solution, %					
	2	10	20	2	10	20
KT1	5,8	5,6	5,3	5,8	5,5	5,4
KT2	5,8	5,4	5,2	5,8	5,3	5,2



1 pav. Kavos tirščių TG ir DSC kreivės: a – KT1; b – KT2

Fig. 1. TG and DSC curves of spent coffee grounds: (a) KT1, (b) KT2

97–98 %. Kavos tirščiai visiškai suskyla pasiekus šiek tiek didesnę negu 400 °C temperatūrą.

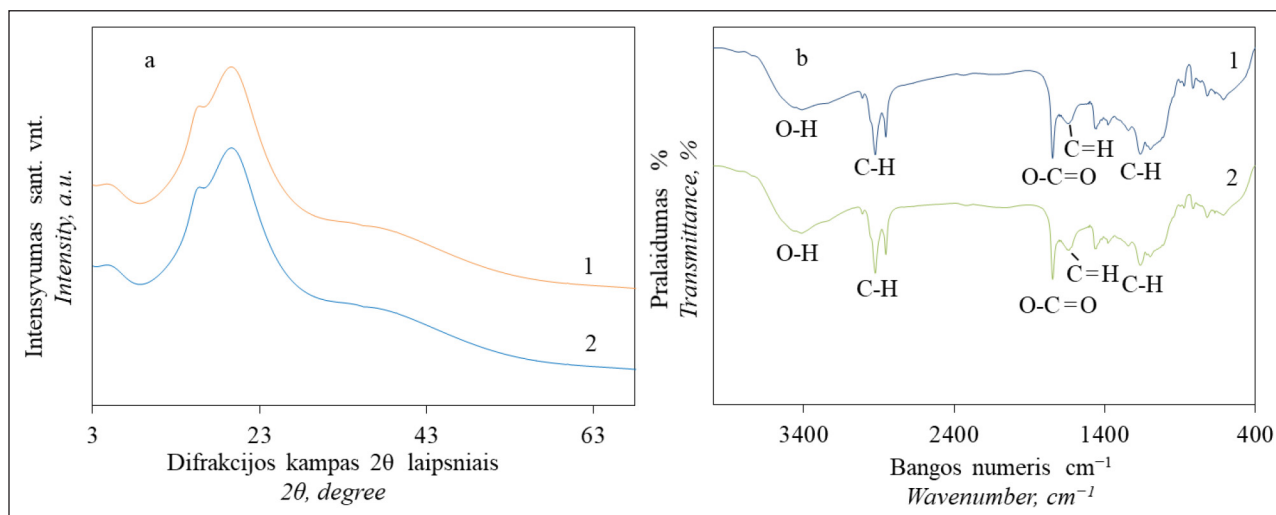
Siekiant nustatyti KT struktūrą buvo panaudotas XRD metodas. Užrašytos kreivės (2a pav.) leidžia teigti, kad kavos tirščiai pasižymi amorfinė struktūra, nes nėra intensyvių, kristalinėms medžiagoms būdingų, smailių. Mokslinėje literatūroje kavos tirščių difrakcinės kreivės yra lyginamos su celiuliozės, kadangi pastaroji pasižymi tiek amorfinė, tiek kristaline struktūra. Autorių teigimu, kavos tirščiai yra ne vien tik amorfinė medžiaga, tačiau pasižymi ir kristaline struktūra, kadangi celiuliozės ir tirščių spektruose randama sutampančių smailių (Ragauskas, Huang, 2013; Ballesteros et al., 2014). 2b pav. pateikiamos kavos tirščių FTIR spektroskopijos kreivės, kurios buvo užrašytos 400–4 000 cm^{-1} intervale. Kaip matyti iš paveikslėlio, analizuotų kavos prekių ženklų IR spektrai yra identiški.

Intensyvi smailė 3 677–3 000 cm^{-1} srityje priskirtina O–H (hidroksilo) grupei. Analizuojamuose bandiniuose taip pat yra intensyvi smailė 2 924–2 854 cm^{-1} dažnių ribose, o tokiu bangos ilgiu pasižymi simetriniai ir asimetriniai C–H grupės virpesiai. Smailės, esančios 1 804–1 683 cm^{-1} intervale, gali būti priskiriamos karbonilo grupei (C=O), esančiai trigliceriduose (Chou et al., 2012). Šiek tiek mažesnio intensyvumo smailės, esančios 1 505–1 381 cm^{-1} intervale, patvirtina dvigubo C=C ryšį. Smailės, esančios intervale nuo 1 465 cm^{-1} iki 1 244 cm^{-1} , yra priskiriamos C–H ryšiams (Ballesteros et al., 2014).

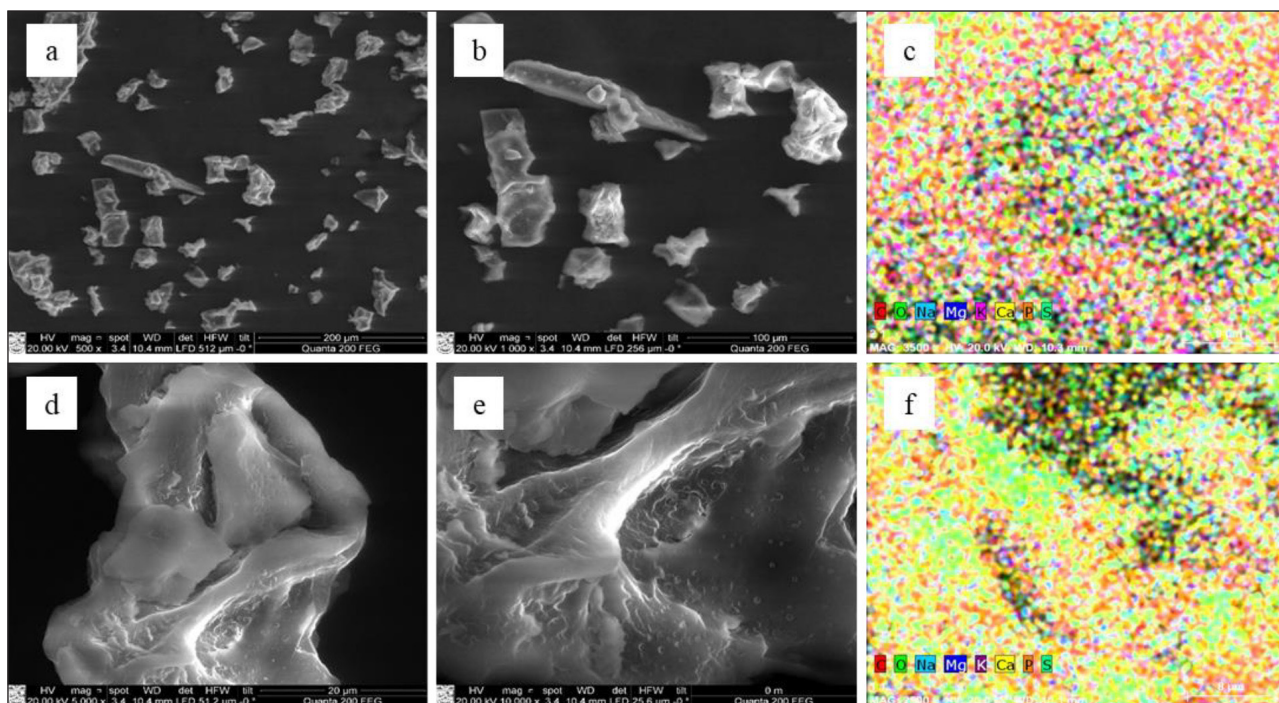
Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu gautos SEM kavos tirščių nuotraukos (3 pav.) leidžia teigti, kad KT dalelės yra ne tik skirtingo dydžio, bet ir formų, o jų paviršius nėra lygus. Dalelės labai porėtos, erdvinės struktūros, todėl turi didelį paviršiaus plotą. Didelis porėtumas taip pat lemia ir didelę absorbcinę gebą. Būtent dėl šios priežasties mokslininkai atliko tyrimus, siekdami kavos tirščiais absorbuoti augalams reikalingus mikroelementus (Zn, Cu ir Fe) ir į dirvą juos įterpti su organiniais priedais (Cervera-Mata et al., 2020).

Cheminių elementų pasiskirstymo žemėlapyje (3c ir f pav.) nustatyta gana tolygus identifikuotų elementų (C, O, K, Ca, Mg, P ir S) pasiskirstymas, tačiau koncentracijos yra labai mažos.

Įvertinus ištirtus tiek fizikinius, tiek cheminius parametrus galima teigti, kad kavos tirščiai dėl juos sudarančių dalelių dydžio gali būti naudojami kaip dirvos gerintojai. Jie nepasižymi stipriai rūgštinėmis savybėmis, juose yra organinės anglies. Kadangi kavos tirščiai pasižymi ir gana dideliu terminiu stabilumu, jie gali būti granuliuojami norint suteikti prekinę išvaizdą. Laboratorinėmis sąlygomis buvo vykdomas KT granuliuojimo procesas. Pirmiausia kavos tirščiai buvo granuliuojami naudojant distiliuotą vandenį. Proceso trukmė – 5 min. Granulės nesudarė, ir KT buvo išpučiami kartu su oro srautu. Naudojant 1 % H_3PO_4 rūgšties vandeninį tirpalą (toks tirpalas dažniausiai naudojamas pramonėje gaminant sudėtines NPK trąšas) gauti granuliuojami taip pat nepavyko. Kadangi nei vienu atveju



2 pav. Kavos tirščių rentgeno difrakcinės analizės kreivės (a) ir FTIR spektrai (b): 1 – KT1; 2 – KT2
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of spent coffee grounds (a) and FTIR spectrum (b): 1 is KT1, 2 is KT2



3 pav. Kavos tirščių SEM nuotraukos: a – padidinus 500 kartų; b – 1 000 kartų; d – 5 000 kartų; e – 10 000 kartų ir elementų pasiskirstymo žemėlapis: c – KT1; f – KT2

Fig. 3. SEM of spent coffee grounds at different zoom levels: (a) 500, (b) 1 000, (c) 5 000, (d) 10 000; elemental mapping: (c) KT1, (f) KT2

granulės nesusiformavo, pagrindinės granulioto produkto fizikinės savybės (stipris, piltinis tankis, pH, granulimetrinė sudėtis) taip pat nebuvo nustatytos. Rezultatai leidžia daryti išvadą, kad kavos tirščiai nėra pakankamai plastiška medžiaga, kad būtų paprastai granuliuojama. Siekiant gauti granuliotą produktą, papildomai į mišinį reikia įdėti kitų (skystų ar birių) medžiagų, pavyzdžiui, melasos, celiuliozės, molio, pelenų ir kt. Jos ne tik pagerintų aglomeracijos procesą, bet ir papildytų granulioto produkto sudėtį augalams reikalingomis maisto medžiagomis.

IŠVADOS

1. Tyrimui naudotuose kavos tirščiuose vyrauja 200–500 μm dydžio dalelės, vandeninių tirpalų pH vertės svyruoja nuo 5,4 iki 5,6.

2. Organinės anglies koncentracija kavos tirščiuose: KT1 – 4,65–4,75 % ir KT2 – 3,40–5,74 %, priklausomai nuo naudoto metodo.

3. Vienalaikės terminės analizės metodu nustatyta, kad kavos tirščiai iki 350 $^{\circ}\text{C}$ temperatūros netenka vandens ir lakių organinių junginių, o esant 400 $^{\circ}\text{C}$ temperatūrai visiškai suskyla, masės nuostoliai sudaro 97–98 % bendros masės.

4. Kavos tirščiai yra amorfinė medžiaga, kurioje naudojant Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodą identifikuotos šios organinių junginių grupės: hidroksilo, karbonylo, taip pat nustatyti dvigubi ryšiai.

5. Skenuojamosios elektroninės mikroskopijos duomenimis nustatyta, kad kavos tirščiai yra nelygaus paviršiaus, porėtos struktūros medžiaga.

6. Laboratorinėmis sąlygomis kavos tirščius sugranuliuoti naudojant vandenį ir fosforo rūgšties tirpalą nepavyko, tačiau kavos tirščiai gali būti naudojami siekiant pagerinti dirvožemio sudėtį.

Gauta 2020 03 31
Priimta 2020 10 02

LITERATŪRA

- Ballesteros L. F., Teixeira A. J., Mussatto I. S. 2014. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology*. Vol. 7. Issue 12. P. 3493–3503 [žiūrėta 2019-11-19]. Prieiga per internetą: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11947-014-1349-z.pdf>
- Bollen W. B., Lu K. C. 1961. Microbial decomposition and nitrogen availability of reacted sawdust,

- bagasse, and coffee grounds. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. Vol. 9. No. 1. P. 9–15 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per internetą: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf60113a003>
3. Cervera-Mata A., Navarro-Alarcon M., Rufian-Henare J. A., Pastoriza S., Montilla-Gomez J., Delgado G. 2020. Phytotoxicity and chelating capacity of spent coffee grounds: Two contrasting faces in its use as soil organic amendment. *Science of the Total Environment*. Vol. 717. P. 1–10 [žiūrėta 2020 03 18]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720307579>
 4. Chou W., Wang C., Huang K., Chang Y., Shu C. 2012. Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International Journal of Physical Sciences*. Vol. 7(16). P. 2445–2454 [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/234022561_Investigation_of_indium_ions_removal_from_aqueous_solutions_using_spent_coffee_grounds
 5. *Dirvožemio gelbėjimo planas – mokslininkų rankose*. 2019. Mokslo, inovacijų ir technologijų agentūra [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per internetą: <https://mita.lrv.lt/lt/naujienos/dirvozemio-gelbejimo-planas-mokslininku-rankose>
 6. Eremin D. 2018. Soils swelling as a regional feature of Western Siberia. *MATEC Web of Conferences*. Vol. 170 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per internetą: https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/abs/2018/29/matecconf_spbwosce2018_02017/matecconf_spbwosce2018_02017.html
 7. Gogoasa I., Pirvu A., Alda L. M., Velciov A., Rada M., Bordean Despina M., Moigradean D., Simion A., Gergen I. 2013. The mineral content of different coffee brands. *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*. Vol. 17(4). P. 68–71.
 8. Jardin P. 2015. Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation. *Scientia Horticulturae*. Vol. 196. P. 3–14 [žiūrėta 2020-03-25]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/283975796_Plant_biostimulants_Definition_concept_main_categories_and_regulation
 9. Khan F. A., Ansari A. A. 2005. Eutrophication: an ecological vision. *The Botanical Review*. Vol. 71(4). P. 449–482.
 10. Kourmentza C., Economou Ch. N., Tsafraکیدou P., Kornaros M. 2017. 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*. Vol. 172. P. 980–992 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617323788>
 11. Paleckienė R., Sviklas A. M., Šlinkšienė R., Štreimikis V. 2011. Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste. *Polish Journal of Environmental Studies*. Vol. 21(4). P. 993–999 [žiūrėta 2020-03-26]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/288242162_Processing_of_Rape_Straw_Ash_into_Compound_Fertilizers_Using_Sugar_Factory_Waste
 12. Paleckienė R., Šlinkšienė R. 2018. *Trąšos. Gavimas ir analizė*. Kaunas: Technologija. P. 21–75.
 13. Penn C. J., Camberato J. J. 2019. A critical review on soil chemical processes that control how soil pH affects phosphorus availability to plants. *Agriculture*. Vol. 9. Issue 6 [žiūrėta 2020-03-19]. Prieiga per internetą: <https://www.mdpi.com/2077-0472/9/6/120/htm>
 14. Piaulokaitė-Motuzienė L., Končius D. 2006. Azoto junginius transformuojančių mikroorganizmų sukcesijos įvertinimas. *Žemės ūkio mokslai*. Nr. 4. P. 38–45.
 15. Ragauskaitė D., Šlinkšienė R. 2020. Determination of the chemical composition of used coffee grounds. *Open Readings 2020* [žiūrėta 2020-03-24]. Prieiga per internetą: <https://www.openreadings.eu/>
 16. Ragauskaitė D., Šlinkšienė R. 2019. Kavos tirščių cheminės sudėties bei savybių analizė ir vertinimas. *Chemija ir cheminė technologija 2019*. P. 240–244 [žiūrėta 2020-02-24]. Prieiga per internetą: https://www.cct-students.chgf.vu.lt/wp-content/uploads/2019/05/Studentu-CCT-teziu-knygute-2019-05-25_2.pdf
 17. Ragauskas A. J., Huang F. 2013. Chemical pretreatment techniques for biofuels and biorefineries from softwood. *Green Energy and Technology*. Vol. 115. P. 151–179 [žiūrėta 2019-11-19]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/284410353_Chapter_8Chemical_pretreatment_techniques_for_biofuels_and_biorefineries_from_softwood
 18. Rutkoviienė V. M., Sabienė N. 2008. *Aplinkos tarša*. Kaunas: Lietuvos žemės ūkio universitetas. P. 9–26.
 19. Savci S. 2012. Investigation of effect of chemical fertilizers on environment. *APCBEE Procedia*. Vol. 1. P. 287–292 [žiūrėta 2020-03-04]. Prieiga per internetą: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2212670812000486?token=24DDC419D4E4FC84A1937B626A5B9979420BE10EB4102C7D850C3498EB414967E4E583BAB7B21D37F0F7ABB58BF15F97>
 20. Smagin A. V., Sadovnikova N. B., Shnyrev N. A., Kokoreva A. A., Sidorova M. A. 2019. Saturated and unsaturated hydraulic conductivity of synthetic gel structures in coarse textured soil substrates. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. Vol. 368 [žiūrėta 2020-03-23]. Prieiga per internetą: https://www.researchgate.net/publication/337616673_Saturated_and_unsaturated_hydraulic_conductivity_of_synthetic_gel_structures_in_coarse_textured_soil_substrates
 21. Šlepėtienė A., Liaudanskienė I., Šlepėtys J. 2006. Dirvožemio organinės medžiagos ir humuso nustatymo metodai. *Žemdirbystė. Mokslo darbai*. T. 93(2). P. 25–39.

22. Wang X., Lim L. T. 2014. Effect of roasting conditions on carbon dioxide degassing behavior in coffee. *Food Research International*. Vol. 69. P. 144–151 [žiūrėta 2020-03-21]. Prieiga per internetą: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996914000337>

Dovilė Ragauskaitė, Rasa Šlinkšienė

EVALUATION OF SPENT COFFEE GROUNDS APPLICATION IN ORGANIC FERTILIZERS INDUSTRY

S u m m a r y

The main purpose of this thesis was to determine chemical and physical properties of spent coffee grounds (SCG) and evaluate their application in organic fertilizers industry. During the experiment, some physical properties, like particle size distribution and pH level of spent coffee grounds solutions of different concentration, were determined. Two different methods have been chosen to determine carbon content in coffee grounds. Also, several instrumental analysis methods have been used to analyse coffee grounds. The results show that spent grounds are not very acidic, values of 10% solution vary between 5.2–5.8. The concentration of organic carbon is quite high and varies between 4.75–5.74%. The TGA and DSC curves show three-stage decomposition. Above 400°C spent coffee grounds fully decompose. The total mass loss of SCG varies between 97–98%. Functional groups (such as O–H, C=O) were determined by using FTIR spectroscopy. It is clear from XRD that spent coffee grounds are amorphous material. The SEM results show that particles of coffee grounds have high porosity. A drum granulator was used to make granular fertilizers by using water and phosphoric acid solution, but no pellet was obtained without an additional binder.

Keywords: coffee, spent coffee grounds, organic fertilizers, soil, physical chemical properties, granulation