

EXTRACCIÓN DE CELULOSA A PARTIR DE LA BORRA DE CAFÉ

Andrés Felipe García-Muñoz*; Campo Elías Riaño-Luna**

RESUMEN

GARCÍA M. , A.F.; RIAÑO L., C.E. Extracción de celulosa a partir de la borra de café. *Cenicafé* 50(3):205-214. 1999.

Se caracterizó químicamente la borra de café, subproducto de la extracción del colorante contenido en la misma. La digestión de esta materia decolorada produjo pulpas con alto contenido de celulosa que pueden ser utilizadas en la fabricación de papel o en industrias de derivados de celulosa, entre otras. El proceso se optimizó con base en la caracterización inicial de la borra, los rendimientos de extracción, las condiciones de operación del proceso y la calidad de la pulpa, la cual presentó un contenido de 8,72% de lignina, 85,75% de α -celulosa y 0,44% de sustancias que pudieron extraerse mediante alcohol:benceno. Las condiciones de trabajo fueron: 22% de sulfidez, 9 atmósferas de presión y 3 horas de digestión. Se ajustaron las superficies de respuesta de forma cuadrática que rigen los procesos de extracción con alcohol:benceno, separación de lignina, separación de α -celulosa y el rendimiento de la digestión. Se purificaron las pulpas hasta un 95% en contenido de α -celulosa con una secuencia de blanqueo Cloro-Extracción-Hipoclorito y una eficiencia del 86%.

Palabras claves: Subproductos del café, ripios del café, celulosa, caracterización de la celulosa, extracción de celulosa, blanqueo de celulosa.

ABSTRACT

Spent ground coffee, a by-product, was chemically characterized after dye extraction. Digestion of the bleached matter produced pulps with high cellulose content that can be used in paper manufacturing or for other cellulose industrial uses. Process optimization was based on the initial characterization of spent ground coffee, extraction yields, process operation conditions, and pulp quality. Pulp was 8.72% lignin, 85.75% α -cellulose, and 0.44% other substances extracted with alcohol/benzene. Operation conditions were 22% sulfides, pressure of 9 atmospheres and 3 hours of digestion. Response surfaces were adjusted quadratically for extraction processes with alcohol/benzene, lignin separation, α -cellulose separation and digestion yields. Pulps were purified up to 95% α -cellulose content with a chlorine-extraction-hypochlorite bleaching sequence and an 86% efficiency.

Keywords: Coffee by-products, spent ground coffee, cellulose, cellulose characterization, cellulose extraction, cellulose bleaching.

¹ Fragmento de la tesis: "Aprovechamiento de los subproductos provenientes de la industria del café. 1. Alternativas para la borra del Café" presentada a la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, para optar al título de Ingeniero Químico, 1997.

* Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales.

** Investigador Científico II. Programa de Industrialización. Centro Nacional de Investigaciones de Café, Cenicafé. Chinchiná, Caldas, Colombia.

Los vegetales están constituidos básicamente por holocelulosa, lignina, resinas, aceites volátiles, ceras, taninos, proteínas, lípidos, ácidos, minerales y agua (7). La holocelulosa esta constituida por celulosa (40 al 60%) y hemicelulosa (15-35%) la cual es utilizada para fabricar papel. La lignina es rica en carbono y está presente en un 20-25% en los vegetales; las resinas, las ceras y los taninos se hallan en cantidades variables, dependiendo del tipo de material vegetal. El agua generalmente constituye el 20 a 35% de las maderas.

En el grano de café verde la mayor reserva de polisacáridos se encuentra en la pared celular constituida típicamente por microfibrillas de celulosa, envuelta por una fase continua de lignina, pectinas y hemicelulosas. Su fraccionamiento solo es posible mediante la ruptura de los enlaces físicos, que ocurre debido a fuerzas secundarias, a los efectos polares acumulados por largas cadenas de polisacáridos y de algunos enlaces químicos covalentes de los compuestos (4).

En la industria se utilizan métodos mecánicos, semi-químicos, químicos y biológicos para separar la celulosa de los otros componentes de la pared celular, según el uso y las características del material vegetal (1, 3, 6, 11).

En Colombia se generan aproximadamente 22.000 toneladas al año, en base seca, de borra de café o café agotado, producto de la extrac-

ción de solubles en 5 fábricas. A pesar de que estos residuos están constituidos por compuestos que pueden tener interés comercial (2,5,10), este material vegetal no tiene un uso específico definido. Las mismas fábricas lo utilizan como combustible en las calderas (13% de la producción), otra parte es incinerada sin uso definido (27%) y el resto equivalente al 60%, se utiliza en rellenos sanitarios, no obstante, estar constituidos por compuestos que pueden tener interés comercial (2,5).

La borra de café tiene un contenido apreciable de fibra (57-71%), que puede aprovecharse para la producción de pulpas celulósicas ya sea para producir papeles, o como materia prima en la elaboración de productos con base en celulosa utilizando métodos químicos ampliamente conocidos (10,12) (Tabla 1).

El objetivo de esta investigación consistió en determinar las condiciones óptimas del proceso de maceración, decoloración, extracción, digestión y blanqueo, utilizado para aislar, purificar y caracterizar las pulpas celulósicas a partir de borra de café.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las pruebas se realizaron en la Planta Piloto de Química Aplicada del Programa de Industrialización de Cenicafé y los procedimientos fueron los siguientes:

TABLA 1. Normas de las pruebas fisicoquímicas para la caracterización de la borra de café. TAPPI (12).

Prueba	Código	Descripción
Solubles en agua fría	A1	Norma TAPPI t 207 os-75
Solubles en agua caliente	A2	Norma TAPPI t 207 os-75
Extractables con éter	A3	Norma TAPPI t 5 os-59
Solubles en NaOH al 1 %	A4	Norma TAPPI t 4 m-59
Lignina	A5	Norma TAPPI t 13 wd-74; NTC 998
Solubles en alcohol/ benceno	A6	Norma TAPPI t 5 os-73
Alfa celulosa	A7	Norma NTC 697

Preparación de la materia prima. Se obtuvo la borra, café agotado industrialmente, de la Fábrica de Café Liofilizado de la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia en Chinchiná. Se secó en un horno de convección a 105°C durante 4 horas, hasta alcanzar una humedad residual del 3%. La preparación de la muestra para los análisis se hizo de acuerdo al método de la AOAC (5) en un molino Toastmaster y en un tamiz No 30. Y para la extracción del colorante y la celulosa, se redujo la borra seca a un tamaño de partícula retenido en un juego de tamices No 42/60 (3,11). Se hizo la decoloración de la muestra con cloroformo durante cinco horas (5).

Insumos químicos. Se utilizó cloroformo grado reactivo para la decoloración(5), para la digestión Kraft (6), hidróxido de sodio y sulfuro de sodio de grado industrial; lo mismo que para el blanqueo de la pulpa en donde se agregaron cloro gaseoso, hidróxido de sodio al 1% y peróxido de hidrógeno o hipoclorito de sodio (2).

Cuantificación de las variables. Las relaciones de borra seca a solución de reactivos químicos para los tratamientos se efectuaron en una balanza analítica METTLER TOLEDO de 20000 gramos con precisión $\pm 0,01g$. La estimación de la eficiencia de extracción se realizó

en una balanza Sartorius de 3000 gramos, con precisión de $\pm 0,01g$.

La humedad residual de la borra, antes y después de la extracción, se determinó en un medidor de humedad METTLER LJ16 con rango de temperatura de 50°C a 160°C, con ajuste de 0,01°C y una escala de 0 a 100% de humedad, con precisión $\pm 0,05\%$.

Las pruebas de caracterización de la materia prima, la borra procesada, el contenido de celulosa, el rendimiento de blanqueo y la pureza de la pulpa blanqueada se realizaron acorde con las normas TAPPI y las normas NTC, especificadas en las Tabla 2 (12).

Digestión. La digestión Kraft se realizó en un reactor piloto de 30 litros de capacidad, “enchaquetado” y con calentamiento indirecto con vapor. Un kilogramo de borra seca homogeneizada y clasificada se cargaba con la solución que contenía hidróxido de sodio y sulfuro de sodio en una relación líquido:sólido de 6:1. A esta solución se le hizo determinación previa de la sulfidez, mediante el procedimiento indicado por Libby (6).

El reactor se puso en funcionamiento bajo las condiciones programadas para cada expe-

TABLA 2. Caracterización de la borra de café proveniente de la Fábrica de Café Liofilizado de la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia en Chinchiná, Caldas

Propiedades fisicoquímicas	Promedio (%)*	Error estándar	CV
Solubles NaOH al 1%	37,40	0,57395	4,340
Extractables con éter	24,00	0,86164	11,35
Solubles en agua fría	4,48	0,68117	43,02
Solubles en agua caliente	8,56	1,48095	48,96
Extractables con alcohol Benceno	30,59	0,48747	6,17
Lignina	27,42	0,83096	9,09
α -celulosa	38,83	0,38765	2,83

* Valor promedio del porcentaje de borra inicial en base seca.

riencia. La digestión se realizó a la máxima temperatura durante el tiempo establecido para cada tratamiento (Tabla 3); el contenido del reactor se descargó a través de un filtro separando la pulpa del líquido; a este se le determinaron los sólidos solubles sujetos a extracción con alcohol-benceno y el contenido de álcali residual (Tabla 4), para así calcular los rendimientos de esta etapa del proceso (Figuras 3 y 4).

Blanqueo. El blanqueo de la pulpa se realizó en un reactor “enchaquetado” en vidrio marca Sovirel, provisto de un agitador mecánico de 1,5 litros de capacidad, el cual permaneció a una temperatura de 38°C constante utilizando aceite térmico como fluido calefactor.

La pulpa lavada y tamizada se blanqueo utilizando la secuencia: cloración, disolución

de cloro-ligninas con álcali diluido y blanqueo con hipoclorito de sodio o con peróxido de hidrógeno establecidas así: cloración durante 1 hora a temperatura ambiente, extracción alcalina durante 2 horas a 60°C y blanqueo por tres horas a 40°C (2, 5, 6).

El tamizado y el lavado se hicieron utilizando un filtro prensa; los equipos anteriores fueron facilitados por el Laboratorio de Procesos Productivos de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales.

Diseño experimental. En la digestión KRAFT se empleó un diseño de tratamientos Compuesto Central Rotable, de precisión uniforme $2^k+2k+cte$, completamente aleatorio con $K=3$. y tres repeticiones por tratamiento (Tabla 3). Para evaluar la precisión uniforme se utilizaron seis puntos centrales $y = 1,682$ (9).

TABLA 3. Diseño de tratamientos Compuesto Central Rotable para la digestión Kraft aplicado a la obtención de celulosa a partir de borra de café. Cenicafé 1997.

Contribución Factorial	Sulfidez (%)	Presión (atmósferas)	Tiempo (horas)
2 ³	19,41	5,81	2,4
	23,60	5,81	2,4
	19,41	8,19	2,4
	23,60	8,19	2,4
	19,41	5,81	3,6
	23,60	5,81	3,6
	19,41	8,19	3,6
	23,60	8,19	3,6
	18,00	7,00	3,0
	25,00	7,00	3,0
2*3	21,50	5,00	3,0
	21,50	9,00	3,0
	21,50	7,00	2,0
Puntos centrales	21,50	7,00	4,0
	21,50	7,00	3,0
	21,50	7,00	3,0
	21,50	7,00	3,0
	21,50	7,00	3,0
	21,50	7,00	3,0
	21,50	7,00	3,0

Como variables se consideraron las propuestas por Libby:

- Presión de operación: Entre 5 y 9 atmósferas.
- Relación masa de reactivos/masa de materia prima en el proceso de digestión tipo kraft .
- Sulfidez (% S) y álcali activo (% AA), expresando la masa de los reactivos en términos de una base equivalente de Na_2O (6). Los valores considerados para la realización del diseño se consignan en la Tablas 4 y 5.
- Tiempo de digestión a máxima temperatura: Entre dos y cuatro horas de reacción en el calderín, luego de alcanzar la máxima temperatura de digestión.

Los parámetros de la digestión Kraft se seleccionaron con base en la revisión bibliográfica y permanecieron constantes durante la experimentación.

- Relación líquido: borra de café (volumen en litros: peso en kg) = 6:1
- Tiempo de acondicionamiento de temperatura de trabajo (horas) = 1

Se utilizaron como variables de respuesta las siguientes:

- Porcentaje de α -celulosa, que indica la pureza de la materia prima sometida a tratamiento. Se expresa como porcentaje de α -celulosa en base seca. NORMA NTC 697.
- Rendimiento de extracción de la pulpa celulósica cruda obtenida luego de la digestión Kraft, y equivale al porcentaje en peso de pulpa cruda obtenida. Se calcula como la relación entre la masa de pulpa celulósica obtenida y la masa inicial de borra cargada en la extracción.

$$\text{REND} = m_f / m_0 * 100 \quad <<1>>$$

TABLA 4. Valores de sulfidez (S) y álcali activo (A.A.) expresados como gramos de NaOH y de Na_2S necesarios para deslignificar 1kg de borra de café seca.

VALOR	%S	% A.A	NaOH (g)	$\text{Na}_2\text{S(g)}$
-1,682 (-):				
mínimo	18,00	15,00	158,67	33,96
-1	19,41	16,21	168,51	39,60
0 ($n_0 = 6$)	21,50	18,00	182,30	48,65
1	23,60	19,80	195,71	58,79
1,682 (+):				
máximo	25,00	21,00	203,20	66,10

n_0 = número de puntos centrales para precisión uniforme

TABLA 5. Variables de respuesta del blanqueo de la pulpa celulósica obtenida de borra de café. Cenicafé1997.

Secuencia de blanqueo	Variable	Valor medio (%)	Error estándar
CEH	Rendimiento	86,48	0,54265675
	Alfa celulosa	95,09	0,54287206
CEP	Rendimiento	89,71	0,83576077
	Alfa celulosa	89,53	0,78055497

CEH= Cloro-extracción alcalina-hipoclorito. CEP= Cloro-extracción alcalina-peróxido.

Para el blanqueo de las pulpas se realizaron dos secuencias de blanqueo con 10 repeticiones cada una y se seleccionaron las secuencias propuestas por Libby y Cáceres (1, 6) para pulpas celulósicas tipo Kraft. El rendimiento de blanqueo y la pureza de las pulpas obtenidas en las dos secuencias de blanqueo se compararon con una prueba de pareada.

En las dos secuencias, la deslignificación se hizo con cloro gaseoso o en solución al 5% y la remoción de cloro-ligninas con solución ácida al 2%. En la tercera etapa se realizó el blanqueo. Utilizando hipoclorito de sodio (2%) y peróxido (15 %), respectivamente para cada secuencia. La presencia de estos compuestos tiene como finalidad conseguir que actúen sobre la materia colorada sin afectar apreciablemente la celulosa o la lignina.

- Rendimiento de blanqueo: Es el porcentaje de pulpa blanqueada obtenida con relación a la pulpa cruda producto de la digestión, en base seca.

$$\text{REND} = m_b / m_f * 100 \quad <<2>>$$

- Pureza de la pulpa blanqueada: Indica el contenido de α -celulosa en la pulpa obtenida por las secuencias de blanqueo empleadas y se mide como porcentaje de α -celulosa (NORMA NTC 697).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la caracterización química de seis muestras de borra provenientes de diferentes extracciones de la Fábrica de Café Liofilizado. En la Figura 1 se pueden observar la composición de la borra del café. La borra tiene una composición del material homogénea, en relación con el contenido de lignina, de α -celulosa, de los solubles en NaOH al 1% en peso, de compuestos que

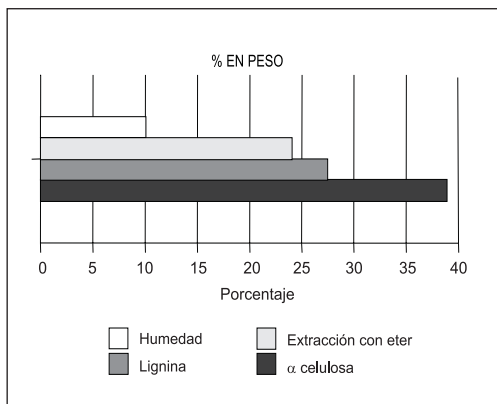


Figura 1. Composición de la borra del café proveniente de la Fábrica de Café Liofilizado. Cenicafé 1997.

pueden extraerse con alcohol:benceno y los que pueden extraerse con éter. Los altos valores del coeficiente de variación para los solubles en agua caliente de 48,96 y en agua fría, de 43,02 indican que la cantidad de compuestos solubles en agua presentes en la borra no es homogénea.

En la digestión Kraft la sulfidez es la variable que más afecta el contenido de compuestos que pueden extraerse con alcohol:benceno presentes en la pulpa cruda después del blanqueo; el tiempo es la variable de menor influencia (Figuras 2 y 3). La cantidad mínima de compuestos que se extraen con alcohol:benceno fue

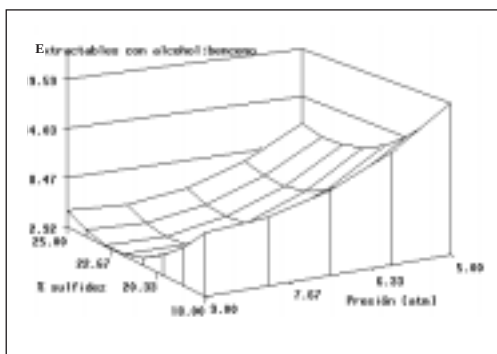


Figura 2. Compuestos de la borra de café que pueden extraerse con alcohol:benceno, en función de sulfidez para un tiempo de reacción de 2 horas.

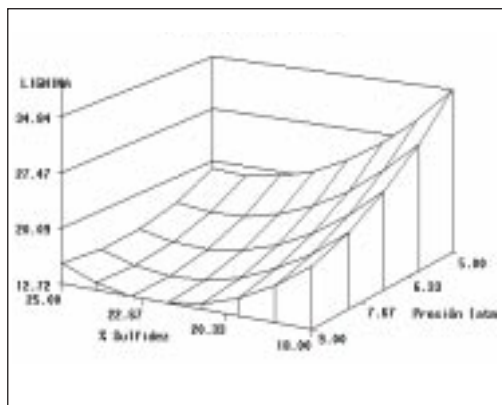


Figura 3. Contenido de lignina de la borra de café, medida en función de sulfidez y presión para un tiempo de reacción de 2 horas.

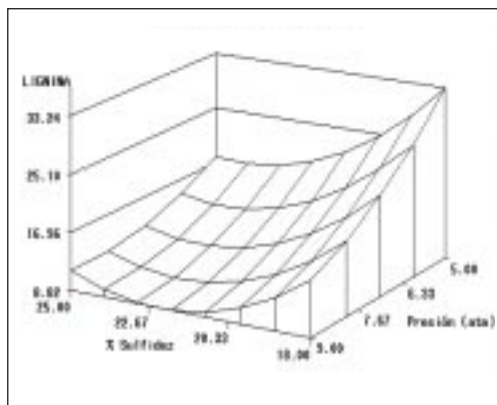


Figura 4. Lignina obtenida de la borra de café en función de sulfidez y la presión para tiempo de reacción de 4 horas.

de 2,92% en condiciones cercanas al 22% de sulfidez, 9 atmósferas de presión y un tiempo de 2 horas, y un valor máximo de 19,59% con 5 atmósferas, 18% de sulfidez y 2 horas.

$$\text{Celulosa} = 91,04 + 0,91S - 6,75p - 6,77t - 0,07s^2 - 0,09pxs$$

$$+ 0,58p^2 + 1,01txs - 1,12txp - 3,98t^2 \quad << 3 >>$$

El mínimo de compuestos que se extraen con alcohol:benzeno es de 0,44% cuando la presión es de 8,5 atmósferas, han transcurrido 3,06 horas de proceso y la sulfidez es de 22,25%.

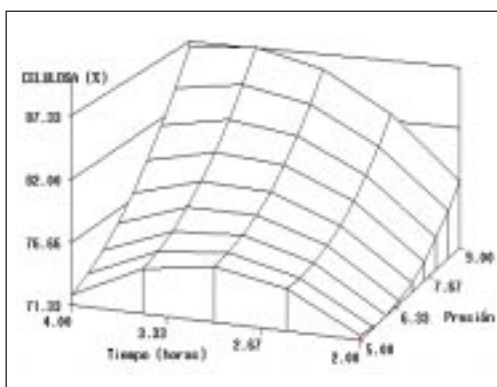


Figura 5. Contenido de celulosa obtenida de la borra de café en función del tiempo y presión para una sulfidez del 25%.

El contenido de lignina presente en la pulpa blanqueada es afectado por la sulfidez, ya que se remueve el 74%. El tiempo de proceso no tiene mayor influencia (Figura 4). El incremento de la presión afecta negativamente la remoción de la lignina presente en la pulpa cruda; la lignina está en un 12,72% cuando la sulfidez es del 21,5%, y la presión en el reactor es de 9 atmósferas para dos horas de proceso (Figuras 5 y 6). Para tiempos de 3 y 4 horas se observa un comportamiento similar en el contenido de lignina (5). El mínimo de lignina se obtiene cuando la sulfidez es de 21,95%, la presión de 9,8 atmósferas, han transcurrido 4,63 horas y se espera un valor de lignina en la pulpa cruda de 8,07%.

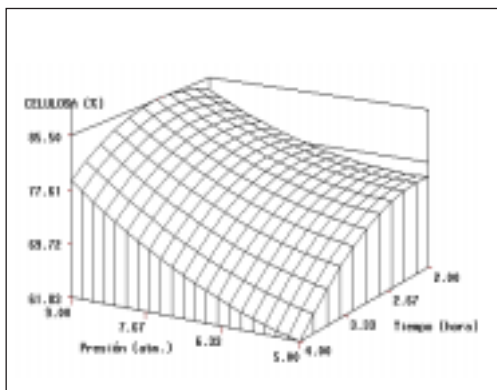


Figura 6. Contenido de celulosa obtenida de la borra de café en función del tiempo y presión para una sulfidez del 18%.

El tiempo es la variable que más afecta la pureza de la pulpa celulósica cruda, lavada y tamizada; la sulfidez y la presión influyen de manera menos significativa, resultando ser la sulfidez la variable de menor influencia. En las Figuras 6 y 7, se tiene un valor máximo de pureza de 85,5% a 9 atmósferas, durante 2,39 horas y un 18% de sulfidez. Si se aumenta el tiempo de digestión la pureza desciende rápidamente hasta un valor de 77%, a 4 horas y 9 atmósferas. Para 21% y 25 % de sulfidez, se observa un comportamiento similar.

Los modelos cuadráticos para las variables de respuesta en función de la sulfidez, el tiempo y la presión de operación con un nivel de significancia de 0,05 permiten establecer las condiciones de proceso de cada una de las variables. Para cada una de ellas se indica el modelo, el coeficiente de relación y el coeficiente de variación (5).

$$EAB = 267,29 - 16S - 13,86p - 19,57t + 0,32s^2 + 0,14pxs$$

$$+ 0,64p^2 + 0,26txs - 0,04txp + 2,31t^2 \quad <<1>>$$

$$r^2 = 0,7409$$

$$C.V.=40,91$$

EAB=Extractables con alcohol-benceno

$$Lignina = 342,04 - 22,06S - 16,89p - 3,79t + 0,42s^2 + 0,38pxs$$

$$+ 0,51p^2 + 0,03txs - 0,32txp + 0,68t^2 \quad <<2>>$$

$$r^2 = 0,8696$$

$$CV = 11,4214$$

$$Celulosa = 91,04 + 0,91S - 6,75p - 6,77t - 0,07s^2 - 0,09pxs$$

$$+ 0,58p^2 + 1,01txs - 1,12txp - 3,98t^2 \quad <<3>>$$

$$r^2 = 0,6570$$

$$CV = 3,4121$$

$$Rend = 207,18 - 13,20S - 6,82p - 4,68t + 0,26s^2 + 0,17pxs$$

$$+ 0,01p^2 + 0,10txs + 0,47txp - 0,39t^2 \quad <<4>>$$

$$r^2 = 0,5060$$

$$CV = 13,7627$$

Para obtener valores de α -celulosa superiores al 83% debería operarse con un 21,7 % de sulfidez, entre 8,5 y 9 atmósferas y durante 3 horas (Figuras 5 y 6).

En la Tabla 5 se muestran los valores promedios de rendimiento y pureza (% de α -celulosa) de las pulpas crudas blanqueadas utilizando los dos métodos de blanqueo.

Los análisis de las pruebas de t indican que en el rendimiento de blanqueo las varianzas de las secuencias son iguales. El rendimiento de blanqueo por la secuencia cloración - extracción alcalina - peróxido de hidrógeno, es mayor que por la secuencia cloración - extracción alcalina - hipoclorito de sodio. La prueba de t para la pureza de la pulpa blanca indica que la pulpa obtenida por la secuencia cloración - extracción alcalina - hipoclorito de sodio es la más pura.

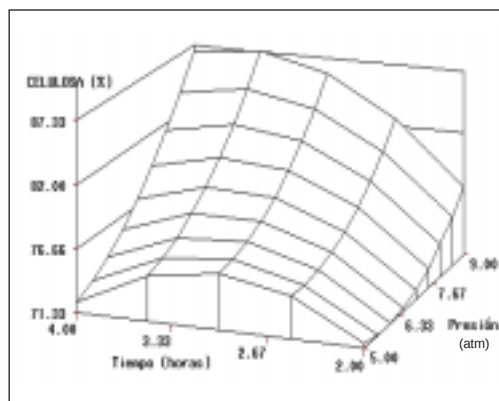


Figura 7. Contenido de celulosa obtenida de la borra de café en función del tiempo y presión para una sulfidez del 25%.

Sobre la caracterización de la borra de café se puede resumir que contiene 37,52% de solubles en NaOH al 1%, 29,83% de compuestos que pueden extraerse con alcohol:benceno, 27,55% de lignina y 38,83% de α -celulosa, con relación al peso inicial de borra en base seca, valores similares a los reseñados por Blaire citado por Clarke (1). Por cada kilogramo de borra en base seca procesada en el laboratorio se obtienen 129 gramos de α -celulosa al 95%. El 64% de la borra inicial cargada es disuelta en la digestión Kraft.

Las pulpas crudas obtenidas luego de la digestión Kaft tienen un contenido de 8,72% de lignina, 85,75% de α -celulosa y 0,44% de compuestos de extracción por alcohol:benceno. Las condiciones óptimas de operación son de 9 atmósferas, 22% de sulfidez y 3 horas de duración del proceso. Esta pulpa se puede purificar hasta un 95% de α -celulosa si se emplea la secuencia de blanqueo cloración - extracción alcalina - hipoclorito de sodio con una eficiencia de 86% con base en la cantidad de pulpa cruda por blanquear. La pulpa se puede utilizar como soporte alimenticio o como materia prima para la fabricación de derivados celulósicos tales como éteres, acetatos y nitratos de celulosa, productos de amplia utilización industrial.

En la Figura 8 se muestra cómo es la celulosa blanqueada y obtenida a partir del café agotado o borra.



Figura 8. Pulpas celulósicas extraídas de la borra de café y blanqueada. Cenicafé 1997.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Investigador Bernardo Cháves Córdoba, adscrito a la disciplina de Biometría en Cenicafé.

GLOSARIO

- Atm.: Atmósferas de presión
 CEH: Cloro-Extracción alcalina-Hipoclorito.
 CEP: Cloro-Extracción alcalina-Peroxido.
 EAB: Porcentaje en peso de Extractables con Alcohol / Benceno en la pulpa cruda luego de la digestión Kraft.
 m_b : masa de pulpa blanqueada en gramos
 m_r : Masa en gramos del residuo de la extracción del colorante.
 m_0 : Masa en gramos de borra inicial cargada al extractor Soxhlet.
 REND: Rendimiento de extracción de material colorante en % peso en base seca.
 s: Porcentaje de sulfidez
 t: Tiempo de proceso (h)
 p: Presión atmosférica

LITERATURA CITADA

1. CACERES, R.L. DE.; CACERES, R.H.; VARGAS, G.J. Producción y evaluación de diferentes pulpas celulósicas a partir de diferentes especies de Eucalyptus. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. Centro de Investigaciones de Celulosa, Pulpa y Papel, 1985. 91 p.
2. CLARKE, R.J.; MACRAE, R. Coffee: Technology. Vol. 2. New York, Elsevier Applied Science, 1987. 388 p.
3. CHENE, M.; GERMAIN, P. Chimie appliquée à l'analyse de matériaux et produits celluloseux (Végétaux, pâtes celluloseux, papiers.) Paris, Editions J. B. Baillié et Fils, 1963. 304 p.

4. CLIFFORD, R. Coffee; botany, biochemistry and production of beans and beverage. Westport, The Avi Publishing, 1985. 457 p.
5. GARCIA, M., A.F. Aprovechamiento de los subproductos provenientes de la industria del café. Alternativas para la borra del café. Manizales, Universidad Nacional de Colombia, 1997. 105 p. (Tesis: Ingeniero Químico).
6. LIBBY, E.C. Pulp and paper science and technology V. 1 Pulp. New York, Mc Graw Hill Book, 1962. 436 p.
7. LONDOÑO, A. A. Anatomía de maderas. Ibagué, Universidad del Tolima, 1977. 143 p.
8. MALM, C.J.; TANGHE, L.J.; LAIRD, C.B. Preparation of acetate cellulose. Industrial and Engineering Chemistry 38 (1): 77-82. 1946
9. MONTGOMERY, D.C. Diseño y análisis de experimentos. México, Iberoamericana, 1991. 589 p.
10. MOYA P., M.; DURAN, M.; SIBAJA, M. Otención de derivados celulósicos a partir de desechos de café. Agronomía Costarricense 14 (2): 169-174. 1990.
11. PORRES, C.; VALLADARES, C. Producción de pulpa y papel con materias primas autóctonas centroamericanas. I. Producción de pulpa con 17 maderas tropicales de El Petén, Guatemala, empleando el proceso "Kraft" o al sulfato. Guatemala, ICAITI, 1979. 63 p.
12. RAVINDRANATH, R.; KHAN, R.Y.A.; REDDY, T.O.; RAO, S.D.T.; REDDY, B.R. Composition and characteristics of indian coffee beans, spent grounds and oil. Journal of the Science of Food and Agriculture 23(3):307-310. 1972.
13. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Test TAPPI t5 05-73, NTC 697; T 452, NTC 998. New York. TAPPI. 1967-1976 (Five test)