

# Zeleni biokompoziti na bazi otpada taloga kave

E. Čemerika, D. Milički, M. Miloloža, D. Kučić Grgić,  
K. Žižek i V. Ocelić Bulatović\*

Ovo djelo je dano na korištenje pod  
Creative Commons Attribution 4.0  
International License



Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19,  
10 000 Zagreb

## Sažetak

Stalni rast tržišta kave uzrokuju velike količine nastanka otpada taloga kave (OTK) koji čini i do 95 % otpada nakon konzumacije kave. OTK skriva bogatstvo različitih resursa, koje treba samo prevesti u neki drugi oblik, pogodan za uporabu. S druge strane, današnja prekomjerna proizvodnja plastičnog otpada uvelike uzrokuje ekološki poremećaj na globalnoj razini u gotovo svim aspektima industrije, što uzrokuje ubranu uporabu biorazgradivih polimera i biokompozita. Upravo zbog enormnih količina nastanka OTK i spore biorazgradnje polilaktida (PLA), u ovome istraživanju ispitana su svojstva i biorazgradivost zelenih biokompozita PLA\_OTK pripremljenih umješavanjem matrice polilaktida s različitim udjelima otpada taloga kave. Toplinska svojstva biokompozita ispitana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Ispitana je raspodjela veličina čestica otpada taloga kave metodom laserske difrakcije te apsorpcija vode (AV). Biorazgradnja biokompozita provedena je procesom kompostiranja tijekom 19 dana. Rezultati ispitivanja toplinskih svojstava pokazali su da OTK kao punilo ne utječe na fazne prijelaze PLA matrice, ali utječe na smanjenje toplinske stabilnosti biokompozita PLA\_OTK. Rezultati ispitivanja apsorpcije vode pokazali su da povećanjem udjela OTK dolazi do povećanja apsorpcije vode u biokompozitima zbog hidrofilnog karaktera punila. Iz fotografija svjetlosnog mikroskopa vidljiv je površinski napad mikroorganizama kod biokompozita s manjim udjelom OTK, dok je dublji prodor vidljiv kod biokompozita s većim udjelom OTK kao punila.

## Ključne riječi

Biokompoziti, otpad taloga kave, PLA, biorazgradnja

## 1. Uvod

Količina proizvedenog ambalažnog materijala iz godine u godinu raste, a time raste i količina nastalog plastičnog otpada koji nažalost ne dopijeva uvijek na predviđena odlagališta, već završava u našem okolišu, našim parkovima, plažama, rijekama i morima, te izravno prijeti biljnom i životinjskom svijetu, a nezaobilazan je i čovjek. Lagan, čvrst i jeftin materijal koji danas zamjenjuje ulogu srca u čovjekovom tijelu i održava avione na nebu postao je i čovjekova najveća noćna mora s ekološkog stajališta, jer onečišćenjem okoliša neizravno utječe i na ljudsku egzistenciju na planetu Zemlji. Da bi se onečišćenje podzemnih i površinskih voda, mora, zraka i tla svelo na prihvatljivu razinu, važno je pravilno odlagati otpad, opterećen teško razgradivim, sintetičkim polimerima.<sup>1</sup> Istraživači i velike tvrtke usmjeravaju svoje interese prema razvoju novih materijala, biorazgradivih, koji će zadovoljiti današnje zahtjeve za uporabu, odnosno zamijeniti postojeće sintetske materijale uz zadržavanje dobrih mehaničkih, kemijskih i toplinskih svojstava.<sup>2</sup> Naglasak se stavlja na koncept zero waste i intenzivnu zamjenu linearne ekonomije s kružnom ekonomijom, da bi se riješio problem odlaganja otpada i usmjerilo na njegovu ponovnu uporabu. Posljednjih su desetljeća pozornost privukli biorazgradivi polimeri i biokompoziti proizvedeni iz obnovljivih izvora.<sup>3,4</sup> Upravo se polilaktidna kiselina (PLA) pokazala idealnim kandidatom čija je primjena danas raširena u gotovo svim gospodarskim i industrijskim aspektima.<sup>2</sup> Osim što se odlikuje visokom mehaničkom čvrstoćom, niskom toksičnošću, jednostavnom obradivost

i prozirnosti, smatra se obećavajućim rješenjem većine energetskih i ekoloških problema.<sup>4</sup> Dobiva se iz obnovljive sirovine biomase, poput kukuruza, bambusa i šećerne trske procesom mikrobnog fermentacije. PLA je obećavajući biorazgradiv materijal. Zahvaljujući fleksibilnosti svojstava, PLA može zamijeniti konvencionalnu sintetsku plastiku poput polipropilena, polietilen tereftalata i polistirena.<sup>3</sup> Međutim, visoka cijena i dugo vrijeme biorazgradnje PLA ograničava njegovu utrivost. Da bi se ubrzala biorazgradivost PLA i smanjila njegova cijena, nerijetko se miješa s lako razgradivim materijalima.<sup>4,5</sup> Biorazgradivi materijali alternativa su tradicionalnoj plastici i zamjenjuju ju najviše u proizvodnji pakiranja proizvoda i namirnica. Također, izvrsna su zamjena za nerazgradive materijale u području proizvodnje senzora, medicine i građevinske industrije.<sup>5,6</sup>

S obzirom na to da je globalna potrošnja kave prema statistikama Međunarodne organizacije za kavu u razdoblju od 2019. do 2020. godine dostigla vrijednost čak 10 milijardi kilograma, upravo je otpad taloga kave postao predmet od interesa kao jedno od potencijalnih punila.<sup>7,8</sup> Naime, kava koja se upotrebljava za kuhanje i konzumiranje kao pića, iskoristiva je tek u nekoliko posto, što znači da industrije snose veliku odgovornost prema nekontroliranom odlaganju nastalog otpada kave. S druge strane, otpad taloga kave izvor je različitih resursa, poput lipida, proteina i ugljikohidrata te se može prevesti u neki drugi oblik pogodan za uporabu.<sup>9</sup> Iskorištenje otpada taloga kave nalazi primjenu u mnogobrojnim industrijama poput primjene kao punila u kompozitima, za proizvodnju goriva za industrijske kotlove i biodizela, kao supstrat za uzgoj mikroorganizama, za proizvodnju papira, bioetanola i bioetera, u sintezi drugih polimernih spojeva (primjerice polihidroksialkanoata)

\* Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović  
e-pošta: [vocelicbulatovic@fkit.hr](mailto:vocelicbulatovic@fkit.hr)

i slično.<sup>9</sup> Osim toga, odlikuje se svojstvom hidrofilnosti, čime posjeduje visok kapacitet zadržavanja vode.<sup>10,11</sup>

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka otpada taloga kave kao punila u PLA matricu. Toplinska svojstva biokompozita PLA\_OTK taloga kave ispitana su termogravimetrijskom analizom (TGA) i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Osim toplinskih svojstava, ispitana je i veličina čestica punila, odnosno raspodjela veličina čestica metodom laserske difrakcije te apsorpcija vode (AV) kao jedno od važnih barijernih svojstava biokompozita. Provedena je biorazgradnja biokompozita procesom kompostiranja u šest adijabatskih reaktora u razdoblju od 19 dana. Biorazgradnja biokompozita pratila se gubitkom mase, a promjene tijekom biorazgradnje praćene su svjetlosnim mikroskopom.

## 2. Eksperimentalni dio

### 2.1. Materijali

Za pripremu biokompozita uporabljen je polimer polilaktid (PLA) komercijalnog naziva Ingeo™ Biopolymer 4043D, proizvođača Nature Works LLC, USA. Prema podacima proizvođača gustoća polimera je  $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ , staklište  $50 - 70 \text{ °C}$  i talište  $145 - 160 \text{ °C}$ . Kao punilo upotrijebljen je istrošeni otpad taloga kave (OTK) iz kućnog automatskog aparata, DeLongi. Istrošeni otpad taloga kave pet puta je ispran deioniziranim vodom pomoću štrcaljke i potom 24 h sušen u sušioniku pri temperaturi od  $105 \text{ °C}$ , a nakon sušenja stavljen je u eksikator.

### 2.2. Priprema biokompozita PLA\_OTK

Polimerni biokompoziti pripremljeni su u Brabender gnjetelici zamješavanjem polilaktida s različitim udjelom istrošenog otpada taloga kave na temperaturi od  $180 \text{ °C}$  pri  $60 \text{ o min}^{-1}$  u vremenu od 7 min da bi se osigurala dobra dispergiranoš otpada taloga kave u PLA matrici. Ispitna tijela za daljnju karakterizaciju dobivena su prešanjem granulata u kalupu pri temperaturi od  $180 \text{ °C}$ , na hidrauličkoj preši Fontune, Nizozemska. Postupak prešanja proveden je pri temperaturi od  $180 \text{ °C}$  uz predgrijavanje od 2 min i daljnjim zagrijavanjem od 5 min pri tlaku od 25 bar nakon čega je provedeno naglo hlađenje vodom do sobne temperature. Pripremljeni su uzorci biokompozita s masenim udjelom otpada taloga kave od 5, 10, 15 i 20 %. Dimenzije dobivenih ispitnih tijela (epruveta) iznosile su  $100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$ . Osim epruveta za ispitivanje, pri istim uvjetima prešane su i tanke folije biokompozita za provedbu procesa kompostiranja koje su rezane na dimenzije  $20 \times 10 \text{ mm}$ , debljine oko  $400 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 2.3. Karakterizacija

#### 2.3.1. Laserska difrakcija

Za određivanje raspodjele veličina čestica (raspon veličina od 0,02 do  $3000 \text{ }\mu\text{m}$ ) upotrijebljen je uređaj SALD-3101, Shimadzu, Kyoto, Japan, u kojem se kao izvor zračenja

upotrebljava He-Ne laser. Rezultati određivanja raspodjele veličina čestica prikazani su kao kumulativna funkcija raspodjele  $dQ_3(x)$ , koja prikazuje udio čestica punila pojedine veličine  $x$ .

#### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Toplinska svojstva biokompozita pri neizotermnim uvjetima istraživana su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) na instrumentu DSC 823e Mettler Toledo. Toplinska svojstva pripremljenih biokompozita istražena su eksperimentom kako slijedi. Pripremljeni su uzorci mase  $10,0 \pm 0,2 \text{ mg}$  stavljeni u aluminijske posudice koje su zatvorene poklopcem pomoću preše. Uzorak je najprije ohlađen od sobne temperature do  $0 \text{ °C}$ , a zatim je zagrijavan od 0 do  $200 \text{ °C}$  brzinom  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , da bi se izbrisala njegova toplinska povijest. Nakon izotermne stabilizacije pri  $200 \text{ °C}$  u trajanju od 3 min, provedeno je hlađenje od  $200$  do  $0 \text{ °C}$  brzinom  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , pri čemu je praćena kristalizacija uzorka. Nakon izotermne stabilizacije pri  $0 \text{ °C}$  u trajanju od 3 min uzorak je ponovno zagrijavan od 0 do  $200 \text{ °C}$  brzinom  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , pri čemu je praćen proces hladne kristalizacije i taljenja nastale kristalne faze. Mjerenja su provedena u struji dušika uz protok  $50 \text{ ml min}^{-1}$ . Na temelju dobivenih vrijednosti entalpije taljenja izračunata je vrijednost sadržaja kristalne faze PLA matrice, odnosno stupanj kristalnosti  $\chi_c$ , prema jedn. (1)<sup>12</sup>:

$$\chi_c / \% = \frac{H_m - (H_{cc} + \Delta H_{exo})}{H_m (1 - w)} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je  $w$  maseni udio otpada taloga kave,  $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$  eksperimentalna vrijednost entalpije taljenja,  $\Delta H_{cc} / \text{J g}^{-1}$  entalpija hladne kristalizacije,  $\Delta H_{exo} / \text{J g}^{-1}$  entalpija kristalizacije prije taljenja u ciklusu zagrijavanja, a  $\Delta H_m^\circ / \text{J g}^{-1}$  entalpija taljenja koja odgovara 100 % kristalnom PLA koja prema literaturi iznosi  $93,1 \text{ J g}^{-1}$ .<sup>13</sup>

Iz DSC krivulja PLA matrice kao i biokompozita PLA\_OTK određeni su karakteristični fazni prijelazi: temperatura staklastog prijelaza,  $T_g / \text{°C}$ , temperatura hladne kristalizacije,  $T_{cc} / \text{°C}$ , entalpije hladne kristalizacije  $\Delta H_{cc} / \text{J g}^{-1}$ ,  $\Delta H_{exo} / \text{J g}^{-1}$  entalpija kristalizacije prije taljenja u ciklusu zagrijavanja, temperatura taljenja,  $T_m / \text{°C}$  i entalpije taljenja,  $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ . Iz DSC termograma dobivenih u ciklusu hlađenja određene su temperature kristalizacije,  $T_c / \text{°C}$  i entalpije kristalizacije  $\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$ .

#### 2.3.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska stabilnosti PLA matrice i biokompozita PLA\_OTK istražena je termogravimetrijskom analizom na instrumentu TGA Q500, TA Instruments. Masa uzorka iznosila je između  $10,0 \pm 0,6 \text{ mg}$ . Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 25 do  $600 \text{ °C}$  pri brzini zagrijavanja od  $10 \text{ °C min}^{-1}$  u inertnoj atmosferi dušika protoka  $60 \text{ ml min}^{-1}$ . Temperatura pri kojoj uzorak gubi 5 % svoje početne mase uzeta je kao početak toplinske razgradnje ispitivanih biokompozita ( $T_{poc} / \text{°C}$ ). Iz TG krivulja očitane su i

temperature na kojima je zabilježen gubitak mase od 50 % ( $T_{50}/^{\circ}\text{C}$ ), promjena mase uzorka ( $\Delta m/\%$ ), temperatura kraja razgradnje ( $T_{\text{kraj}}/^{\circ}\text{C}$ ) te ostatak pri 600 °C ( $m_{600^{\circ}\text{C}}/\%$ ). Iz DTG krivulja očitane su temperature maksimalne brzine razgradnje ( $T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$ ).

#### 2.3.4. Apsorpcija vode

Apsorpcija vode (AV), određena je na uzorcima pravokutnog oblika dimenzija  $20 \times 10$  mm. Ispitivani uzorci su izvagani i dobivena je njihova početna masa,  $m_0/\text{g}$ . Zatim su uronjeni u Petrijeve zdjelice s destiliranom vodom od 50 ml ( $25^{\circ}\text{C}$ ) da bi se pratila apsorpcija vode tijekom sedam dana. Svakih 24 h uzorci su izvađeni iz vode, lagano osušeni ubrusom da bi se uklonila zaostala voda na površini uzorka te vagani ( $m_1/\text{g}$ ), potom su vraćeni u vodu radi daljnjeg praćenja apsorpcije vode. AV izračunat je prema jedn. (2):

$$AV(\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

#### 2.3.5. Biorazgradnja biokompozita procesom kompostiranja

U svrhu provođenja procesa kompostiranja, pripremljen je supstrat za kompostiranje, tlo pomiješano s biootpadom,  $w(\text{tlo}) : w(\text{biootpad}) = 1 : 1$ , ukupne mase 1,8 kg. Biootpad je skupljen na trešnjavačkoj tržnici, a sastojao se od nasjeckane kore naranče, limuna, banane, jabuke, mrkve, limuna, zelene salate, luka, krastavca, brokule, poriluka, tikvice, granja, ljuske jajeta, ljuske luka, rajčice, kupusa i kruha. Tlo je dodano da bi se smanjila vlažnost i osigurao dodatni izvor mikroorganizama. U tablici 1 dani su početni uvjeti provedbe procesa kompostiranja. Priređena smjesa raspodijeljena je na pet jednakih dijelova. U svaki dio kompostne smjese dodana su tri jednaka uzorka prethodno pripremljenih i izvaganih ( $m_0/\text{g}$ ) biokompozitnih filmova i potom zajedno sa smjesom prebačena u adijabatske reaktore radnog volumena 1 l (slika 1). Navedeni biokompozitni uzorci bili su označeni da bi ih se lakše na kraju procesa kompostiranja identificiralo. U svim reaktorima bili su isti početni uvjeti. Zrak se u reaktore upuhivao odozgo prema dolje pomoću akvarijskih aeracijskih pumpi, dok je protok zraka kontroliran rotametrima s regulacijskim ventilima (Cole-Parmer, SAD) protoka  $0,08 \text{ l min}^{-1}$ . Na izlazu iz reaktora u Erlenmeyerovoj tikvici sakupljao se kondenzat, odnosno plin  $\text{CO}_2$  apsorbiran u 1 mol  $\text{dm}^{-3}$  otopini NaOH u staklenoj boci, volumena 300 ml. Proces kompostiranja trajao je 19 dana tijekom kojih se mjerila temperatura unutar svakog reaktora ubodnim termometrom (tip 12070, Ludwig Schneider). Nakon 19 dana kompostiranja supstrat je zajedno s biokompozitnim uzorcima izvađen iz reaktora. Uzorci su isprani u 70 % etanolu i deioniziranoj vodi nakon čega su se sušili na sobnoj temperaturi 24 h i potom izvagani ( $m_f/\text{g}$ ).



Slika 1 – Ispitivanje biorazgradivosti biokompozita  
Fig. 1 – Testing the biodegradability of biocomposites

Tablica 1 – Početna fizikalno-kemijska svojstva supstrata za proces kompostiranja

Table 1 – Initial physicochemical properties of the substrate for the composting process

	$V_r = 1 \text{ l}$				
	R1	R2	R3	R4	R5
$m_{\text{(kompostne mase)}}/\text{g}$	313,4	324,4	362,9	348,0	388,4
$w_{\text{(vlage)}}/\%$	55 – 65				
$w_{\text{(hlapljive tvari)}}/\%$	45 – 35				
$w_{\text{(N)}}/\%$	60 – 85				
omjer C/N/–	20 – 30				
$q/\text{l min}^{-1}$	0,08				
$w_{\text{(biotpada)}}/w_{\text{(tlo)}}/–$	1 : 1				
$w_{\text{(otpada taloga kave)}}/\%$	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0

#### 2.3.6. Svjetlosni mikroskop

Ispitivani uzorci biokompozita PLA\_OTK taloga kave kao i čisti polimer, PLA, promatrani su prije i poslije procesa kompostiranja reflektirajućom svjetlošću na svjetlosnom mikroskopu, Olympus BX50, Olympus Optical Co. Ltd., Japan, opremljenom kamerom za snimanje uzoraka, Olympus DP 10 kamera.

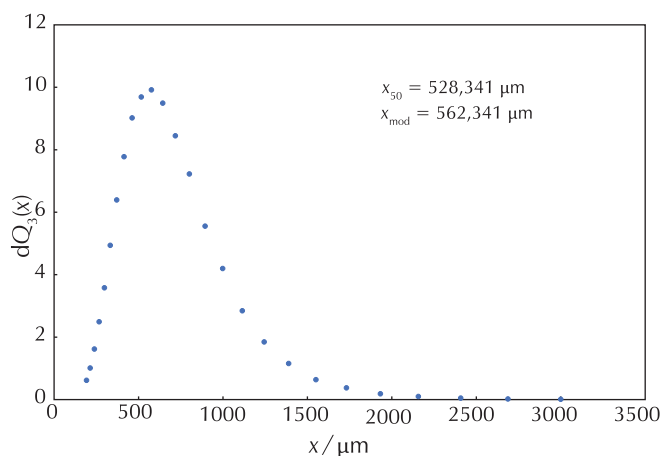
## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Laserska difrakcija

Metodom laserske difrakcije određena je veličina i raspodjela veličina čestica OTK. Rezultati raspodjele veličina čestica prikazani su kumulativnom funkcijom raspodjele  $dQ_3(x)$ , koja pokazuje udio čestica OTK pojedine veličine  $x$  (slika 2). Što je manja veličina čestica, veća je specifična međupovršina polimer/punilo  $a$ , zaključno, veći je i udio polimera. Problem s malom veličinom čestica punila je taj



što je velika mogućnost agregacije čestica OTK zbog većih kohezijskih sila, što može imati negativan utjecaj na svojstva biokompozita.



Slika 2 – Raspodjele veličine čestica otpada taloga kave  
Fig. 2 – Particle size distribution of spent coffee grounds

Medijan,  $x_{50}$ , veličina je koja razdvaja populaciju čestica na dva jednaka dijela. To znači da je 50 % čestica OTK manje, a ostatak veće od 528,341  $\mu\text{m}$ . Najučestalija veličina čestica otpada taloga kave iznosi 562,341  $\mu\text{m}$  i odgovara maksimumu krivulje, mod raspodjele,  $x_{\text{mod}}$ .

### 3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

S ciljem određivanja utjecaja dodatka i udjela otpada taloga kave na fazne prijelaze PLA provedena je DSC analiza u neizotermnim uvjetima. Iz DSC termograma PLA matrice (slika 3) može se zaključiti da je PLA kristalast polimer s obzirom na to da su vidljiva sva tri karakteristična fazna prijelaza. Osim navedenih faznih prijelaza vidljiv je i jasno izražen egzotermni pik koji je povezan s hladnom kristalizacijom polimera koji sporo kristaliziraju. Daljnjim zagrijavanjem uočava se i jedan mali egzotermni pik pri 154,5 °C. Iz slike 3 vidljivo je da PLA matrica u ciklusu zagrijavanja pokazuje izraženiju temperaturu staklastog prijelaza od oko 60 °C. U prvom ciklusu temperatura staklastog

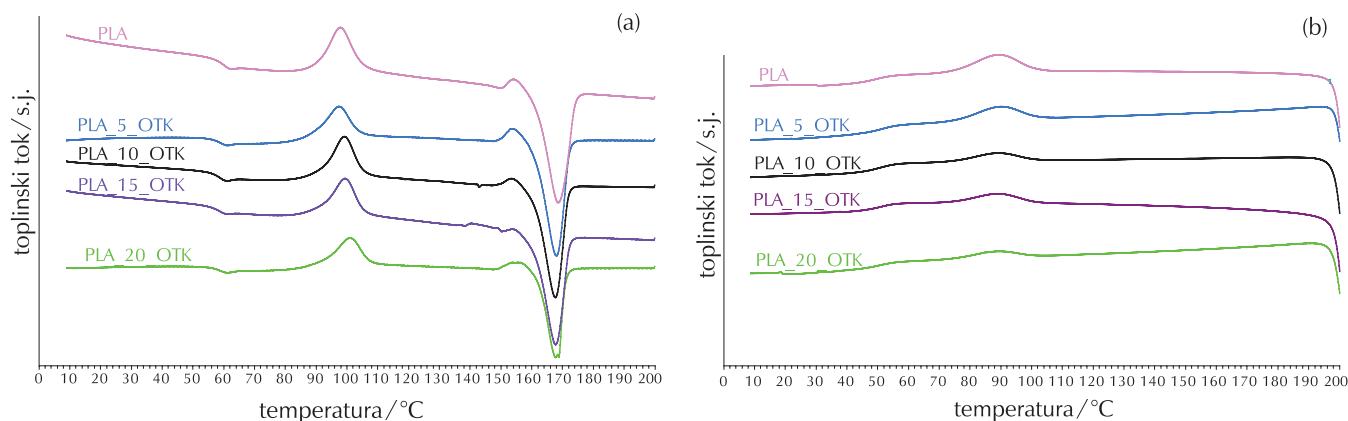
prijelaza jače je izražena, jer uz temperaturu staklastog prijelaza slijedi širok endotermni pik koji je povezan s relaksacijom makromolekula. Entalpija relaksacije povezana je s relaksacijom makromolekula PLA koje su blokirane u staklastom stanju u nestabilnoj konformaciji.<sup>14</sup> Odmah nakon temperature staklastog prijelaza makromolekule imaju dovoljnu pokretljivost da se vrate u stabilnu konformaciju. Iz drugog ciklusa zagrijavanja očitana je vrijednost temperature staklastog prijelaza PLA matrice koja isključuje istodobnu relaksaciju i iznosi 59,3 °C, jer se makromolekule nalaze u stabilnoj konformaciji postignutoj taljenjem uzorka u prvom ciklusu zagrijavanja te je poništena toplinska i/ili mehanička prošlost pripreme uzorka. Stoga su svi fazni prijelazi PLA matrice i biokompozita PLA\_OTK taloga kave prikazani u tablici 2 očitani iz 2. ciklusa zagrijavanja i ciklusa hlađenja.

Na termogramu ciklusa zagrijavanja PLA matrice vidljiva su dva egzotermna signala, hladna kristalizacija,  $T_{\text{cc}}$ , i mali egzotermni pik kristalizacije,  $T_{\text{exo}}$ , koji odgovaraju dvjema kristalnim modifikacijama PLA, ortorombskoj ( $\beta$ ) i pseudo-ortorombskoj strukturi ( $\alpha$ ).<sup>15</sup> Dobivena vrijednost temperature hladne kristalizacije PLA matrice, koja odgovara manje stabilnoj  $\beta$  strukturi, iznosi 98,1 °C. Stabilnija kristalna  $\alpha$  struktura ima višu točku temperature kristalizacije pri 154,5 °C. Daljnjim porastom temperature javlja se endotermni signal taljenja, odnosno fuzije uzorka, s temperaturom  $T_m$  od 168,9 °C, pri kojoj dolazi do taljenja kristalne faze PLA matrice. Na DSC termogramu ciklusa hlađenja PLA matrice (slika 3) vidljiv je manje izražen egzotermni prijelaz, odnosno temperatura kristalizacije  $T_c = 90,1$  °C s entalpijom kristalizacije  $\Delta H_c = 7,0$  J g<sup>-1</sup>. Mali iznos entalpije kristalizacije tijekom hlađenja (pri brzini hlađenja od 10 °C min<sup>-1</sup> koja je provedena u ovom istraživanju) ukazuje na to da kristalizira manji dio PLA matrice nego tijekom zagrijavanja, što upućuje na sporu kristalizaciju PLA matrice. Ispod temperature  $T_g$  u ciklusu hlađenja makromolekule se nalaze u staklastom stanju i kristalizacija je otežana, a tek manji dio, koji nije iskristalizirao tijekom procesa zagrijavanja, kristalizira tijekom ciklusa hlađenja.

Temperatura taljenja povezana je s kristalnim domenama polimernog uzorka, dok je veličina pika taljenja u DSC termogramima proporcionalna stupnju kristalnosti polimernog uzorka.<sup>16</sup> Vrijednosti temperatura taljenja ostaju gotovo nepromijenjene dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave u PLA matricu, što ukazuje na to da ne dolazi do znatnih promjena u veličini kristala i njegovoj

Tablica 2 – Rezultati DSC analize  
Table 2 – Results of DSC analysis

Biokompoziti	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J g}^{-1}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{\text{cc}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{cc}}/\text{J g}^{-1}$	$T_{\text{exo}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{exo}}/\text{J g}^{-1}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J g}^{-1}$	$\chi_c/\%$
PLA	90,1	7,0	59,3	98,1	22,7	154,5	2,4	168,9	42,6	18,8
PLA_5_OTK	90,0	9,4	58,0	97,3	17,9	154,2	3,4	168,2	38,7	19,7
PLA_10_OTK	90,6	4,9	57,7	99,3	19,7	153,7	1,9	168,0	37,2	18,6
PLA_15_OTK	89,6	5,7	58,7	99,6	17,9	154,8	1,3	167,9	35,6	20,7
PLA_20_OTK	89,1	4,7	58,2	101,0	15,4	155,8	2,4	168,0	24,7	9,3



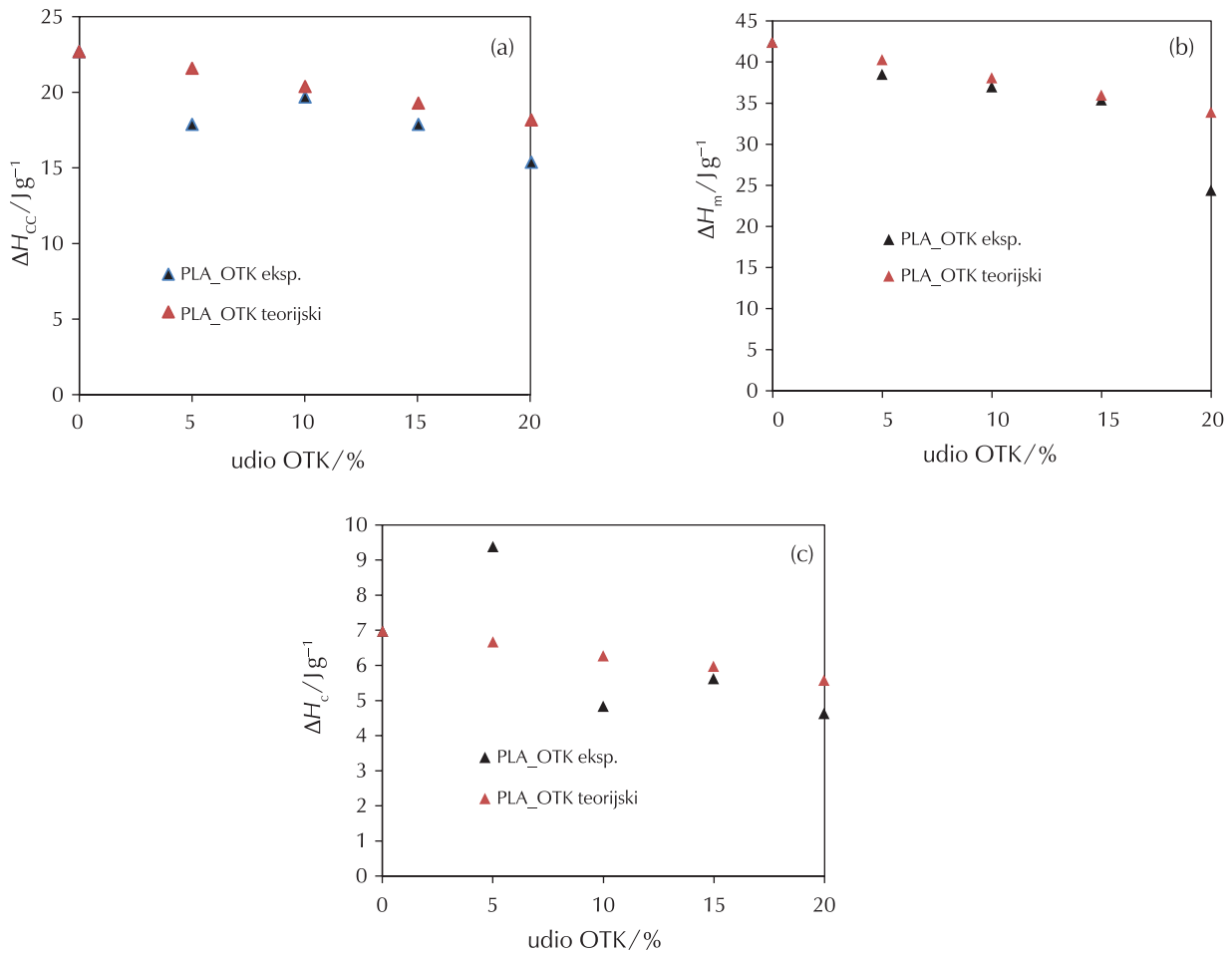
Slika 3 – DSC termogrami PLA matrice i biokompozita PLA\_OTK; (a) ciklus zagrijavanja i (b) ciklus hlađenja  
 Fig. 3 – DSC thermograms of PLA matrix and PLA\_OTK biocomposites; (a) heating cycle, and (b) cooling cycle

uređenosti u kristalnoj strukturi PLA matrice. Nadalje, temperatura hladne kristalizacije,  $T_{cc}$ , ne mijenjaju se značajno s dodatkom kao i povećanjem udjela otpada taloga kave u biokompozitima PLA\_OTK. Temperatura kristalizacije za PLA matricu iznosi 90,1 °C. Dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave u PLA matricu  $T_c$  ostaje nepromijenjena, što ukazuje na to da otpad taloga kave kao punilo nema značajnog efekta na redoslijed orijentacije PLA kristala unutar kristalne strukture PLA matrice. Promjene se uočavaju kod entalpija hladne kristalizacije, entalpije taljenja i entalpije kristalizacije koja se smanjuje dodatkom i porastom udjela otpada taloga kave u biokompozitima PLA\_OTK (tablica 2). Radi boljeg uvida u promjene entalpija dodatkom otpada taloga kave, kao i povećanjem udjela u PLA matricu, proračunate su teorijske vrijednosti koje isključuju udio otpada taloga kave kao punila koji ne kristalizira (slika 4). Promjena entalpija hladne kristalizacije PLA matrice dobivene eksperimentalno i proračunate teorijski u ovisnosti o udjelu otpada taloga kave prikazana je na slici 4a. Vidljivo je da se eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpije hladne kristalizacije nalaze nešto malo ispod teorijski očekivanih vrijednosti u čitavom području sastava, što ukazuje na mogućnost da otpad taloga kave smanjuje količinu PLA koja kristalizira tijekom hladne kristalizacije, odnosno ometa kristalizaciju PLA matrice, što je najviše izraženo kod biokompozita PLA\_5\_OTK. Entalpija taljenja smanjuje se dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave, što upućuje na to da otpad taloga kave ometa kristalizaciju PLA, a kao rezultat smanjuje se udio kristalne faze u biokompozitima PLA\_OTK. Sa slike 4b vidljivo je da se eksperimentalno dobivene vrijednosti entalpije taljenja za biokompozite PLA\_OTK približavaju teorijski očekivanim vrijednostima PLA matrice. Iznimka je biokompozit PLA\_20\_OTK, gdje se eksperimentalne vrijednosti nalaze znatno ispod teorijski očekivanih vrijednosti, što upućuje na to da pri većem udjelu dodanog punila dolazi do mogućeg ometanja kristalizacije PLA matrice.<sup>13,16</sup>

Tijekom hlađenja temperature kristalizacije,  $T_c$ , ne mijenjaju se ovisno o dodatku kao i povećanju udjela otpada taloga kave, dok je vidljivo znatno sniženje entalpije kristalizacije,  $\Delta H_c$ , s porastom udjela otpada taloga kave u biokompozitima PLA\_OTK. Iznimka je biokompozit PLA\_5\_OTK s iznosom entalpije kristalizacije  $\Delta H_c = 9,4 \text{ J g}^{-1}$ , koja se povećala u odnosu na entalpiju kristalizacije PLA matrice  $\Delta H_c = 7,0 \text{ J g}^{-1}$ . Promjena entalpija kristalizacije PLA matrice dobivene eksperimentalno i proračunate teorijski u ovisnosti o udjelu otpada taloga kave kao punila prikazana je na slici 4c. Vidljivo je da pri 5 mas. % OTK punila dolazi do znatnog porasta entalpije kristalizacije, što upućuje na mogućnost da pri malom udjelu otpada taloga kave punilo potiče kristalizaciju PLA u ciklusu hlađenja. Prema podacima u tablici 2 vidljivo je da je stupanj kristalnosti PLA matrice 18,8 %. Dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave kao punila dolazi do neznatnog povećanja stupnja kristalnosti na oko 20 %. Kod biokompozita PLA\_20\_OTK uočava se izrazito sniženje stupnja kristalnosti na oko 9 %, što se može pripisati većem udjelu otpada taloga kave koji uzrokuje ometanje smještanja polilaktidnih lanaca u uređene strukture i stvaranje kristala tijekom ciklusa hlađenja. Morfološka struktura PLA matrice je kristalna, a kristalna faza PLA okružena je česticama amorfne faze. Otpad taloga kave kao punilo ima tendenciju smještanja u amorfnom dijelu PLA matrice. Dodatak veće količine otpada taloga kave dovodi do smanjenja fleksibilnosti PLA lanca i na taj način uzrokuje smanjenje stupnja kristalnosti (PLA\_20\_OTK).

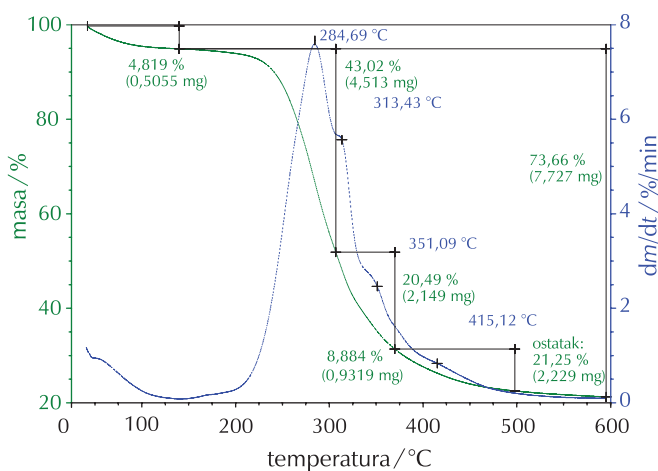
### 3.3. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijskom analizom istražena je toplinska stabilnost PLA matrice kao i biokompozita PLA\_OTK. Na slici 5 prikazane su TG/DTG krivulje otpada taloga kave dobivene u inertnoj atmosferi dušika pri brzini zagrijavanja od 10 °C min<sup>-1</sup> od sobne temperature do 600 °C.



Slika 4 – Promjena: (a) entalpije hladne kristalizacije, (b) entalpije taljenja i (c) entalpije kristalizacije u biokompozitima PLA\_OTK

Fig. 4 – Change in (a) enthalpy of cold crystallisation, (b) melting enthalpy, and (c) crystallisation enthalpy of PLA\_OTK biocomposites



Slika 5 – TG/DTG krivulja otpada taloga kave

Fig. 5 – TG/DTG curves of spent coffee grounds

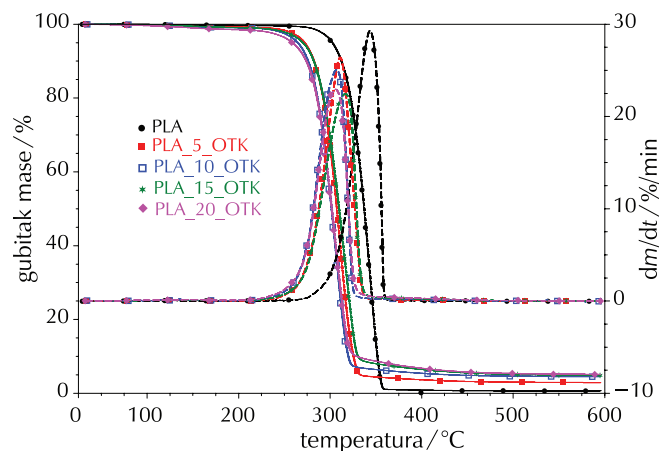
Iz TG/DTG krivulja otpada taloga kave vidljivo je da se toplinska razgradnja otpada taloga kave odvija u četiri

stupnja. Prva temperaturna promjena otpada taloga kave vidljiva je u području temperature 65 – 150 °C, gdje dolazi do oslobađanja, odnosno isparavanja vezane vode (dehidracija) i predstavlja gubitak mase od oko 5 %. Sljedeći stupnjevi predstavljaju glavni proces toplinske razgradnje otpada taloga kave (pirolize) u području 200 – 500 °C, vidljivo kao jasno izražen nagib na TG krivulji. Izražen nagib na TG krivulji odgovara i znatnom gubitku mase zbog oslobađanja hlapljivih ugljikovodika zbog brze toplinske razgradnje hemiceluloze, celuloze i dijela lignina kao glavnih sastavnih komponenti otpada taloga kave (slika 5).<sup>17–19</sup> Početak toplinske razgradnje otpada taloga kave nakon isparavanja apsorbirane vode je pri 227,5 °C ( $T_{poč} / °C$ ). Prvi i drugi stupanj razgradnje povezani su s razgradnjom polisaharida, hemicelulozom i celulozom kao najmanje termički otpornim komponentama (slika 5).<sup>17–19</sup> Temperatura maksimalne brzine razgradnje hemiceluloze je pri 284,7 °C, te se toplinska razgradnja hemiceluloze, odnosno toplinska depolimerizacija hemiceluloze odvija u području 230 – 300 °C s gubitkom mase od 43 % (slika 5).<sup>17–19</sup> Toplinska razgradnja celuloze odvija se u području 300 – 350 °C, s udjelom od 20,5 %. Konačno, posljednja faza počinje iznad 350 °C i pripisuje se razgradnji lignina<sup>17–19</sup>, te se zbog složene strukture lignina ta faza odvija

iznimno sporo (slika 5). Prema nekim autorima, toplinska razgradnja otpada taloga kave iznad 400 °C pripisuje se karbonizaciji ostatka.<sup>17</sup> Tijekom procesa karbonizacije hemiceluloza i celuloza toplinski se razgrađuju uglavnom na hlapljive spojeve, dok se sadržaj lignina sporo i teže toplinski razgrađuje stvarajući velik udio karboniziranog ostatka. Znatnu količinu ostatka pri 600 °C ( $m_{600^\circ\text{C}} / \%$ ) možemo pripisati ostatku mase lignina, kao karboniziranog ostatka.<sup>17–19</sup> Na slici 6 prikazane su dobivene TG/DTG krivulje PLA polimerne matrice i biokompozita PLA\_OTK. PLA matrica toplinski se razgrađuje kroz jedan stupanj razgradnje u relativno uskom području, s početkom razgradnje na 302,0 °C. DTG krivulja (plava) predstavlja deriviranu TG krivulju, a maksimum derivacijskog pika odgovara temperaturi najveće brzine razgradnje, koja za čisti PLA iznosi 343,0 °C. Kraj toplinske razgradnje PLA matrice je pri temperaturi od 354,2 °C koji se pripisuje cijepanju krajnjih lanaca makromolekula PLA. Također, vidljivo je da se PLA matrica razgrađuje gotovo u potpunosti s ostatkom od 0,685 %. Prema podatcima iz tablice 3 i TG/DTG krivuljama može se promatrati utjecaj otpad taloga kave kao punila, tj. kako punilo i njegov udio utječu na toplinsku stabilnost PLA matrice.

Tablica 3 – TGA analiza PLA matrice i biokompozita PLA\_OTK  
Table 3 – TGA analysis of PLA matrix and PLA\_OTK biocomposites

Biokompoziti	TG				DTG	
	$T_{\text{poč}}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	$T_{\text{kraj}}/^\circ\text{C}$	$m_{600^\circ\text{C}}/\%$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$
PLA	302,0	336,9	98,7	354,2	0,685	343,0
PLA_5_OTK	271,7	306,9	96,5	327,3	2,908	310,5
PLA_10_OTK	269,9	309,4	94,7	327,8	4,881	317,9
PLA_15_OTK	264,2	301,0	94,6	318,3	4,519	306,2
PLA_20_OTK	269,6	301,5	94,6	321,7	5,122	305,5



Slika 6 – TG/DTG krivulje PLA matrice i biokompozita PLA\_OTK  
Fig. 6 – TG/DTG curves of PLA matrix and PLA\_OTK biocomposites

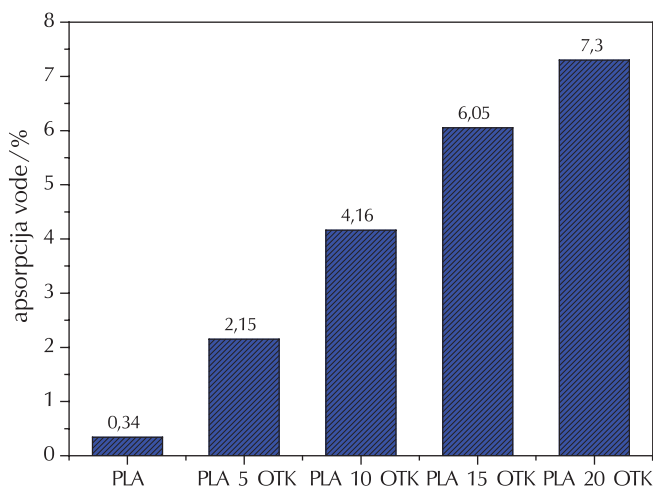
Sa slike 6 vidljiv je gubitak mase za sve udjele otpada taloga kave kao punila, a do početka promjene u masi dolazi nakon 250 °C kod svih udjela otpada taloga kave. Na TG krivulji za čistu PLA matricu dolazi do gubitka mase pri višim temperaturama. Isto je vidljivo iz DTG krivulja za biokompozite, odnosno temperatura maksimalne brzine razgradnje najviša je za PLA matricu, a dodatkom punila dolazi do sniženja temperature maksimalne brzine razgradnje. Dakle, dodatkom otpada taloga kave i povećanjem udjela u polimernoj PLA matrici dolazi do sniženja temperature početka razgradnje (tablica 6). Najznačajniji pad vrijednosti već je pri dodatku od 5 mas. % otpada taloga kave ( $T_{\text{poč}} = 271,7^\circ\text{C}$ ) u iznosu od 30 °C u usporedbi s PLA matricom ( $T_{\text{poč}} = 302,0^\circ\text{C}$ ). Znatno sniženje toplinske stabilnosti PLA matrice dodatkom otpada taloga kave može se povezati s razgradnjom komponenti niske molekulske mase prisutne u lignoceluloznom ostatku kao što je hemiceluloza u otpadu taloga kave.<sup>20</sup> Najniža vrijednost temperature početka razgradnje zabilježena je kod uzorka PLA\_15\_OTK,  $T_{\text{poč}} = 264,2^\circ\text{C}$ . Temperatura pri kojoj je došlo do gubitka 50 % početne mase uzorka također je najveća pri toplinskoj razgradnji čiste PLA matrice, dok se kod biokompozita PLA\_OTK kontinuirano smanjuje s povećanjem udjela punila. Iz navedenog se vidi da dodatak OTK kao punila (svi udjeli) utječe na smanjenje toplinske stabilnosti PLA matrice. Toplinska stabilnost se smanjuje povećanjem udjela OTK, jer se otpad taloga kave počinje prije toplinski razgrađivati zbog manje toplinske stabilnosti u usporedbi s PLA matricom, odnosno kod biokompozita PLA\_OTK prije će doći do toplinske razgradnje u odnosu na PLA matricu (slika 6 i tablica 3). S ekološkog stajališta, s obzirom na vrlo sporo biorazgradnju PLA matrice, otpad taloga kave doprinosi bržoj toplinskoj razgradnji PLA\_OTK biokompozita. Toplinska razgradnja biokompozita PLA\_OTK nije potpuna, što je vidljivo iz ostatka pri 600 °C, koji je vezan za punilo, odnosno velik udio nerazgradivog karboniziranog ostatka prisutnog u otpadu taloga kave, koji se pripisuje ostatku lignina koji se nije uspio razgraditi do 600 °C (tablica 3). Povećanjem udjela OTK u biokompozitima PLA\_OTK, ostatak na 600 °C bilježi porast zbog većeg udjela OTK, koji je najveći kod biokompozita PLA\_20\_OTK.

### 3.4. Apsorpcija vode (AV)

Ispitivanje apsorpcije vode primjenjuje se za određivanje količine vode koju materijal apsorbira u određenim uvjetima. Čimbenici koji utječu na upijanje vode uključuju: vrstu polimera i punila koji se upotrebljavaju, volumen punila, šupljine, viskoznost matrice, vlažnost, temperaturu i duljinu izlaganja. Jedan od nedostataka uporabe prirodnih materijala kao što je otpad taloga kave kao punila u biokompozitima je veća apsorpcija vlage od konvencionalnih sintetičkih punila, što dovodi do dimenzijskih promjena i stoga dovodi do mikropukotina i slabe toplinske stabilnosti. Apsorpcija vode može rezultirati bubrenjem punila, stvaranjem mikropukotina i šupljina na području međudjelovanja punila i matrice, što može utjecati na mehanička svojstva i stabilnost biokompozita. Neka istraživanja pokazuju da nakon apsorpcije vlage, molekule vode mogu



djelovati kao plastifikator u kompozitnim materijalima i smanjiti mehanička svojstva materijala.<sup>20</sup> Otpad taloga kave ima veliku moć upijanja, odnosno apsorpcije vode, što dovodi i do mogućeg raspada materijala. S druge strane, polilaktid je hidrofobnog karaktera te ima visoku otpornost na apsorpciju vode.<sup>21</sup> Stoga je u ovom istraživanju ispitivana apsorpcija vode, da bi se vidjela moć upijanja vode biokompozita PLA\_OTK. Apsorpcija vode pratila se promjenom mase tijekom 7 dana pri temperaturi od 25 °C te je udio apsorpcije vode izračunat prema jedn. (2). Rezultati apsorpcije vode biokompozita PLA\_OTK nakon 7 dana (mjereno svakih 24 h) prikazani su na slici 7.

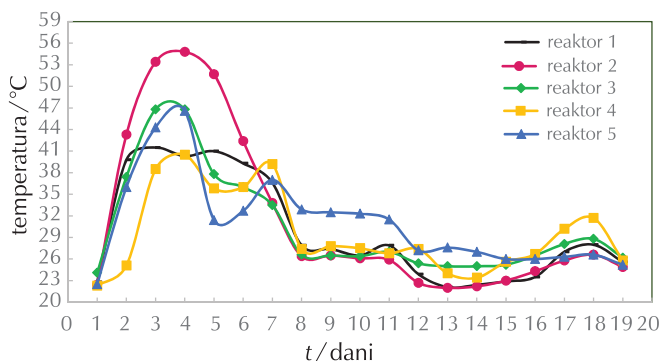


Slika 7 – Apsorpcija vode nakon 7 dana  
Fig. 7 – Water absorption after 7 days

Sa slike 7 vidljivo je da je unatoč hidrofobnom karakteru PLA matrice nakon 7 dana izloženosti upijanju vode došlo do promjene mase te apsorpcija vode za PLA matricu iznosi 0,34 %. Biokompoziti PLA\_OTK pokazuju veću apsorpciju vode od PLA matrice, što je i očekivano zbog hidrofilnog karaktera otpada taloga kave. Dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave dolazi do kontinuiranog porasta apsorpcije vode, upravo zbog prisutnosti hidrofilnih struktura u otpadu taloga kave kao što su masne kiseline, a posebno zaostali kofein. Struktura kofeina sastoji se od polarnih molekula s dva atoma kisika koje u kontaktu s vodom stvaraju jake vodikove veze. Prema literaturi, nastale vodikove veze između molekula kofeina i molekula vode tvore hidratiziranu molekulu s većom molekulskom masom.<sup>22</sup> Najveća vrijednost apsorpcije vode vidljiva je pri najvećem udjelu otpada taloga kave (PLA\_20\_OTK) u iznosu od 7,3 %. Većina prirodnih materijala koja se upotrebljavaju kao punila su lignocelulozni materijali koje odlikuju hidrofilnim karakterom. Polimeri i polimerne matrice koje se upotrebljavaju u kompozitima su hidrofobnog karaktera. Zbog nedovoljne kompatibilnosti polimerna matrica i punilo povezani su slabim interakcijama, čime je difuzija vode u biokompozite još više olakšana.<sup>17</sup>

### 3.5. Temperaturne promjena kompostne mase

Temperaturna promjena tijekom procesa kompostiranja ukazuje na tijek samog procesa, odnosno što je biorazgradnja intenzivnija to je temperatura unutar sustava veća.<sup>23</sup> Na slici 8 prikazana je ovisnost izmjerene temperature o vremenu kompostiranja za svaki adijabatski reaktor.



Slika 8 – Promjena temperature tijekom procesa kompostiranja  
Fig. 8 – Temperature change during the composting process

Na početku procesa kompostiranja u reaktoru 1 (sadržaj kompostne smjese + 3 uzorka čiste PLA matrice) temperatura je iznosila 22,8 °C. Nakon samo 24 h temperatura je porasla na 39,8 °C nakon čega nije vidljiv nagli porast temperature. Temperatura u 3. danu dostiže maksimum te iznosi 41,5 °C. U 7. danu temperatura ponovno pada i ubrzo poprima vrijednost početne temperature. Reaktor 2 (sadržaj kompostne smjese + 3 uzorka biokompozita PLA\_20\_OTK) odlikuje se najintenzivnijom promjenom temperature i dostignutim najvišim temperaturnim maksimumom. Početna temperatura iznosi samo 22,4 °C. Kao u reaktoru 1, nakon 24 h temperatura dostiže vrijednosti 39,8 °C. Nakon drugog dana procesa kompostiranja slijedi termofilna faza, koja traje 4 dana, a temperaturni maksimum doseže 54,8 °C. S obzirom na to da je ista faza energetski najintenzivnija, zaključujemo da je u istome reaktoru oslobođena najveća količina topline u odnosu na ostale, što kao posljedicu ima najveći udio istog biorazgrađenog kompozitnog filma. Temperaturni tijek u reaktoru 3 (sadržaj kompostne smjese + 3 uzorka biokompozita PLA\_15\_OTK) sličan je reaktoru 2. Razlika je ponajprije u postignutom temperaturnom maksimumu, koji u 3. danu iznosi 46,8 °C. Početna temperatura iznosi 24,1 °C. Termofilna faza uočena je samo u 4. i 5. danu nakon čega slijede faza hlađenja i zrenja. Reaktor 4 (sadržaj kompostne smjese + 3 uzorka biokompozita PLA\_10\_OTK) dostiže najniže vrijednosti temperature. Na slici 8 vidljiva su dva temperaturna maksimuma u razmaku od 3 dana. U 4. danu postignut je prvi maksimum pri temperaturi od 40,5 °C, a u 7. danu drugi maksimum pri temperaturi od 39,2 °C. Takav trend temperature je očekivan s obzirom na to da je u istome reaktoru bio otežan dotok zraka (kisika) zbog same izvedbe reaktora, koji nije bilo moguće konstantno pratiti punih 19 dana procesa kompostiranja, što kao posljedicu ima nepotpun proces biorazgradnje uzrokovan ograničenim važnim čimbenikom kompostiranja.



U 5. reaktoru (sadržaj kompostne smjese + 3 uzorka biokompozita PLA\_5\_OTK) također je bio otežan dotok kisika kao u 4. reaktoru. Početna je temperatura iznosila 22,5 °C, a temperaturni maksimum dosegnut je u 4. danu i iznosi 46,6 °C. Može se primijetiti da je termofilna faza trajala svega 24 h.<sup>23</sup>

### 3.6. Analiza prosječnog gubitka mase

Smanjenje molekulske mase navodi se kao ključni parametar pri biorazgradnji polimernih materijala, zbog formiranja manjih produkata tijekom procesa biorazgradnje. Biorazgradnju biokompozita pratili smo promjenom mase, odnosno gubitkom mase prije i nakon procesa kompostiranja. U tablici 4 prikazan je gubitak mase čiste PLA polimerne matrice, kao i polimernih biokompozita PLA\_OTK tijekom procesa kompostiranja. PLA polimerna matrica nije pokazala promjenu mase, što potvrđuje sporu razgradnju PLA (do dvije godine).<sup>6</sup> Najveća promjena mase vidljiva je za biokompozit PLA\_20\_OTK. Povećanjem udjela otpada taloga kave (od 5 mas. % otpada taloga kave) uočava se povećanje promjene mase biokompozita. Biokompozit PLA\_5\_OTK gotovo da ne ukazuje na promjenu mase, tek 0,286 %. Time je moguće zaključiti da dodatak otpada taloga kave kao punila ispod 5 mas. % ne doprinosi znatno ubrzanju procesa biorazgradnje PLA matrice. Daljnjim povećanjem udjela otpada taloga kave u biokompozitima jasnije je vidljiva promjena mase uzorka. S obzirom na to da je uzorak s najvećim udjelom punila (PLA\_20\_OTK) najviše izgubio na masi, evidentno je da OTK ubrzava biorazgradnju biokompozita. Otpad taloga kave odlikuje se hidrofilnim katekterom zbog čega upija i zadržava vlagu iz kompostne smjese, što dodatno doprinosi razgradnji biokompozita, odnosno omogućava povoljne uvjete za život mikroorganizama koji su odgovorni za biorazgradnju u procesu kompostiranja.<sup>9</sup> Osim toga, on se prvotno razgrađuje unutar biokompozita ostavljajući porozna mjesta (šupljine) unutar strukture. Time je dodatno olakšan pristup mikroorganizmima prema polilaktidu u biokompozitu potičući njegovu sporiju biorazgradnju.

Tablica 4 – Promjena mase biokompozita PLA\_OTK nakon kompostiranja

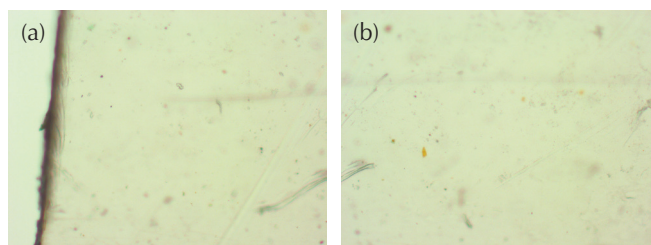
Table 4 – Mass change of PLA\_OTK biocomposite after composting

Biokompoziti	$m_0/g$	$m_t/g$	$\Delta m/g$	$\Delta m/\%$
PLA	0,00834	0,00834	0	0
PLA_5_OTK	0,02097	0,02091	0,00060	0,286
PLA_10_OTK	0,01558	0,01512	0,00046	2,952
PLA_15_OTK	0,00949	0,00893	0,00056	5,901
PLA_20_OTK	0,02274	0,02066	0,00208	9,147

### 3.7. Svjetlosni mikroskop

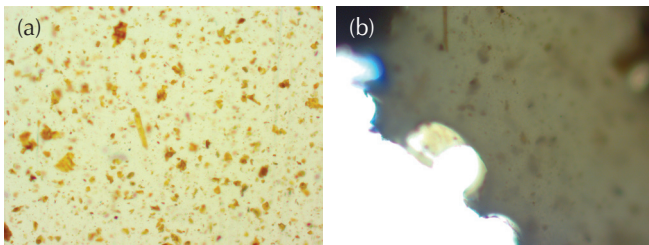
Svjetlosnim mikroskopom praćena je morfologija ispitivanih uzoraka biokompozita PLA i otpada taloga kave te čiste

PLA matrice prije i nakon procesa kompostiranja. Na slikama 9 – 13 prikazana je površinska mikrostruktura biokompozita snimljena svjetlosnim mikroskopom, prije i nakon procesa kompostiranja. Prikazane fotografije biokompozita PLA\_OTK i čiste PLA matrice prije procesa kompostiranja daju uvid u glatku strukturu biokompozita, dobre raspodjele i dobre dispergiranosti otpada taloga kave unutar PLA matrice. Jasno se uočavaju čestice otpada taloga kave kao smeđe raspoređene čestice unutar bijele PLA matrice. Pri većem udjelu dodanog OTK moguće je uočiti tamno smeđa područja koja ukazuju na nakupljanje čestica otpada taloga kave unutar PLA matrice, odnosno lošiju dispergiranost OTK unutar PLA matrice. Otpad taloga kave ima tendenciju aglomeracije zbog hidrofilnog karaktera u usporedbi s polilaktidom koji ima značajan hidrofobni karakter zbog čega je dodatno otežana dobra raspodjela i dispergiranost punila unutar PLA matrice i to povećanjem udjela OTK, što je potvrđeno i DSC analizom, smanjenje flkesibilnosti PLA lanca odnosno smanjenje stupnja kristalnosti.<sup>6,9</sup> Snažne intermolekulske veze unutar samih molekula otpada taloga kave doprinose njezinoj aglomeraciji.<sup>24</sup> Fotografije snimljene svjetlosnim mikroskopom jasno ukazuju na promjenu strukture, osobito rubova, biokompozitnih filmova nakon procesa kompostiranja. Izrazito nepravilan rub uzoraka nakon procesa kompostiranja izražen je na svim biokompozitima. Struktura uzorka čiste PLA matrice (slika 9) ostala je nepromijenjena nakon procesa kompostiranja, nije došlo ni do početka biorazgradnje PLA matrice, isti rezultati su dobiveni u istraživanju *Platneiksa i sur.*<sup>25</sup> Navedeno je u korelaciji i s rezultatima gubitka mase (tablica 4). Osim toga, površina PLA matrice ostaje homogena i glatka bez naznaka biorazgradnje. Nadalje, pri većem udjelu otpada taloga kave u biokompozitu na površini su vidljiva izraženija mjesta početka biorazgradnje odnosno nepravilnija područja. Već dodatak 5 mas. % otpada taloga kave dovodi do promjene morfologije uzoraka (slika 10). S dodatkom 10, 15 i 20 mas. % otpada taloga kave uočavaju se tzv. "crni otoci" koji ukazuju na nakupljanje vode zbog izraženog hidrofilnog karaktera otpada taloga kave (slike 11 – 13). Očekivan je najintenzivniji napad mikroorganizama biokompozita s 20 mas. % OTK s obzirom na to da je otpad taloga kave izvor energije (ugljika) potreban za rast mikroorganizama.<sup>9</sup> Dakle, najveća promjena površine vidljiva je kod biokompozita PLA\_20\_OTK kave zbog izraženijih i širih nepravilnosti na površini filma biokompozita (slika 13).



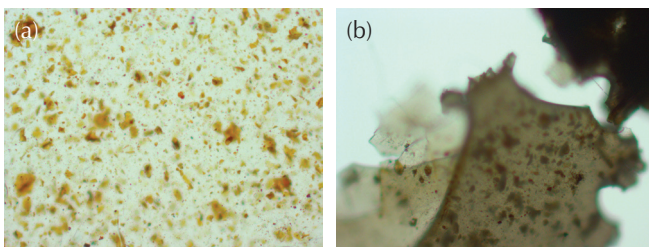
Slika 9 – Mikrostruktura PLA matrice; (a) prije i (b) poslije procesa kompostiranja

Fig. 9 – Microstructure of PLA matrix; (a) before and (b) after composting process



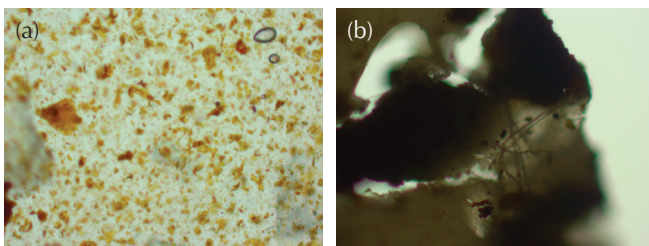
Slika 10 – Mikrostruktura biokompozita PLA\_5\_OTK (a) prije i (b) poslije procesa kompostiranja

Fig. 10 – Microstructure of PLA\_5\_OTK biocomposite; (a) before and (b) after composting process



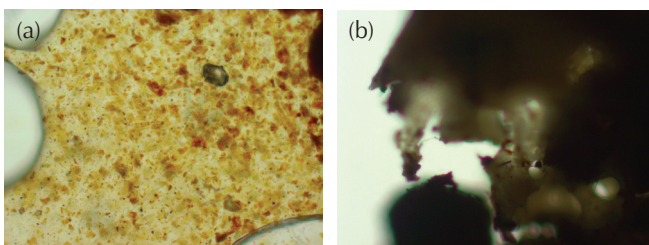
Slika 11 – Mikrostruktura biokompozita PLA\_10\_OTK (a) prije i (b) poslije procesa kompostiranja

Fig. 11 – Microstructure of PLA\_10\_OTK biocomposite; (a) before and (b) after composting process



Slika 12 – Mikrostruktura biokompozita PLA\_15\_OTK (a) prije i (b) poslije procesa kompostiranja

Fig. 12 – Microstructure of PLA\_15\_OTK biocomposite; (a) before and (b) after composting process



Slika 13 – Mikrostruktura biokompozita PLA\_20\_OTK (a) prije i (b) poslije procesa kompostiranja

Fig. 13 – Microstructure of PLA\_20\_OTK biocomposite; (a) before and (b) after composting process

## 4. Zaključak

Ispitivanjem toplinskih svojstava PLA\_OTK biokompozita diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom uočeno je da dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave ne dolazi do promjene temperature staklastog prijelaza,  $T_g$ , što ukazuje na to da dodatak otpada taloga kave kao punila ne utječe na promjenu fleksibilnosti makromolekula. Također je vidljivo da dodatkom i povećanjem udjela otpada taloga kave u biokompozitima do 15 mas. % temperatura taljenja PLA matrice ostaje nepromijenjena te ne utječe na stupanj kristalnosti PLA matrice. Dodatak 20 mas. % OTK dovodi do smanjenja fleksibilnosti PLA lanca i na taj način uzrokuje smanjenje stupnja kristalnosti. Otpad taloga kave kao punilo snižava toplinsku stabilnost PLA matrice. Rezultati apsorpcije vode pokazuju veću apsorpciju vode u biokompozitima s većim udjelom otpada taloga kave zbog izrazito hidrofilnog karaktera punila. Ispitivanjem biorazgradnje procesom kompostiranja čistog PLA i biokompozita PLA\_OTK maksimalna temperatura postignuta je u reaktoru s biokompozitom s najvećim udjelom otpada taloga kave. Biokompozit s najvećim udjelom otpada taloga kave pokazao je najveći gubitak mase nakon procesa kompostiranja. Svjetlosnim mikroskopom identificirana je biorazgradnja biokompozita u odnosu na čisti PLA. Iz snimljenih svjetlosnih mikrofotografija primjećuje se površinski napad mikroorganizama na uzorke biokompozita s manjim udjelom otpada taloga kave, dok je dublji prodor vidljiv kod biokompozita s većim udjelom otpada taloga kave kao punila.

## ZAHVALA

Ovaj izvorni znanstveni rad izrađen je u sklopu projekta "Primjena naprednih tehnologija obrade voda za uklanjanje mikroplastike" (IP-2019-04-9661) Hrvatske zaklade za znanost na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.



## Popis kratica

### List of abbreviations

OTK	– otpad taloga kave – spent coffee grounds
PLA	– polilaktid – polylactide
DSC	– diferencijalna pretražna kalorimetrija – differential scanning calorimetry
TGA	– termogravimetrijska analiza – thermogravimetric analysis
AV	– apsorpcija vode, % – water absorption, %
$dQ_3(x)$	– kumulativna funkcija raspodjele veličina čestica – cumulative function of distribution



## Literatura References

1. B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, Biodegradable polymers, u R. Chamy, F. Rosenkranz (ur.), Biodegradation: Life of science, Intech., Rijeka, Hrvatska, 2013., str. 141–185.
2. A. P. da Silva, M. de P. Pereira, F. R. Passador, L. S. Montagna, PLA/Coffee Grounds Composites: A Study of Photodegradation and Biodegradation in Soil, *Macromol. Symp.* **394** (2020) 2000091, doi: <https://doi.org/10.1002/masy.202000091>.
3. G.-Q. Chen, M. K. Patel, Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review, *Chem Rev.* **112** (2012) 2082–2099, doi: <https://doi.org/10.1021/cr200162d>.
4. X. Qi, Y. Ren, X. Wang, New Advances in the Biodegradation of Poly(lactic) Acid, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **117** (2017) 215–223, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.01.010>.
5. M. J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydr. Polym.* **71** (2008) 343–364, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>.
6. I. Vroman, L. Tighzert, Biodegradable Polymers, *Materials*, **2** (2019) 307–344, doi: <https://doi.org/10.3390/ma2020307>.
7. A. S. C. de Bomfim, D. M. de Oliveria, H. J. C. Voorwald, K. C. C. de Carvalho Benini, M.-J. Dumont, D. Rodrigue, Valorization of Spent Coffee Grounds as Precursors for Biopolymers and Composite Production, *Polymers* **14** (2022) 437, doi: <https://doi.org/10.3390/polym14030437>.
8. G. Zengin, K. I. Sinan, M. Mahomoodally, S. M. Angeloni, A. Mustafa, S. Vittori, F. Maggi, G. Caprioli, Chemical Composition, Antioxidant and Enzyme Inhibitory Properties of Different Extracts Obtained from Spent Coffee Ground and Coffee Silverskin, *Foods* **9** (2020) 713, doi: <https://doi.org/10.3390/foods9060713>.
9. L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira, S. I. Mussatto, Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin, *Food Bioprocess. Technol.* **7** (2014) 3493–3503, doi: <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>.
10. S. Arya, R. Venkatram, P. More, P. Vijayan, The Wastes of Coffee Bean Processing for Utilization in Food: a Review, *J. Food Sci. Technol.* **59** (2022) 429–444, doi: <https://doi.org/10.1007/s13197-021-05032-5>.
11. A. Kovalcik, S. Obruca, I. Marova, Valorization of Spent Coffee Grounds: A review, *Food Bioprod. Process.*, **110** (2018) 104–119, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.002>.
12. L. Běhálek, M. Borůvka, P. Brdlík, J. Habr, P. Lenfeld, D. Kroisová, F. Veselka, J. Novák, Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres, *J. Therm. Anal. Calorim.* **142** (2020) 629–649, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09894-3>.
13. I. Anguillesi, P. Cinelli, M.-B. Coltelli, A. Lazzeri, Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent, *IJCEA* **7** (2016) 8–88, doi: <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2016.V7.548>.
14. S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer* **46** (2005) 11187–11192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.027>.
15. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, T. Brinke, P. Zugenmaier, Crystal structure, conformation and morphology of solution-spun poly(L-lactide) fibers, *Macromolecules* **23** (1990) 634–642, doi: <https://doi.org/10.1021/ma00204a041>.
16. S. Ilias, P. Krishnamachari, J. Lou, J. Yan, J. Zhang, Thermal properties of poly(lactic acid) fumed with silica nanocomposites: Experiments and molecular dynamics simulations, *Polymer* **49** (2008) 2381–2386, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.02.048>.
17. A. Carbonell, R. Balart, D. Garcia, D. Garcia-Sanoguera, M. Samper, Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spent coffee ground (SCG) powder, *Compos. B: Eng.* **78** (2015) 256–265, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.080>.
18. P. Jutakradsada, K. Kamwilaisak, L. Kuboonya-Aruk, C. Prajaskud, S. Theerakulpisut, Adsorption characteristics of advanced carbon prepared from spent ground coffee, *Clean Technol. Environ. Policy* **18** (2016) 639–645, doi: <https://doi.org/10.1007/s10098-015-1083-x>.
19. N. Tangmankongworakoon, An approach to produce biochar from coffee residue for fuel and soil, amendment purpose, *Int. J. Recycl. Org. Waste Agric.* **8** (2019) 37–44, doi: <https://doi.org/10.1007/s40093-019-0267-5>.
20. N. M. Ainali, D. N. Bikiaris, K. Chrissafis, K. P. Črešnar, E. Tarani, A. Zamboulis, L. F. Zemljič, Thermal Stability and Decomposition Mechanism of PLA Nanocomposites with Kraft Lignin and Tannin, *Polymers*, **13** (2021) 2818, doi: <https://doi.org/10.3390/polym13162818>.
21. C. Abbate, M. Arena, K. Fukushima, P. Rizzarelli, D. Tabuani, Preparation, Characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica, *Eur. Polym. J.* **47** (2011) 139–152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.027>.
22. A. P. da Silva, M. P. Pereira, F. R. Passador, L. S. Montagna, PLA/Coffee Grounds Composites: A Study of Photodegradation and Biodegradation in Soil, *Macromol. Symp.* **394** (2020) 2000091, doi: <https://doi.org/10.1002/masy.202000091>.
23. F. Ruggero, R. Gori, C. Lubello, Methodologies to Assess Biodegradation of Bioplastics, During Aerobic Composting and Anaerobic Digestion: A Review, *Waste Manag. Res.* **37** (2019) 959–975, doi: <https://doi.org/10.1177/0734242X19854127>.
24. Y. Leowab, P. Y. Michelle Yewa, P. Lin Cheea, X. Jun Loh, D. Kai, Recycling of Spent Coffee Grounds for Useful Extracts and Green Composites, *RSC Adv.* **11** (2021) 2682–2692, doi: <https://doi.org/10.1039/D0RA09379C>.
25. O. Platnieks, S. Gaidukovs, A. Barkane, G. Gaidukova, L. Grase, V. K. Thakur, I. Filipova, V. Fridrihsone, M. Skute, M. Laka, Highly Loaded Cellulose/Poly (butylene succinate) Sustainable Composites for Woody-Like Advanced Materials Application, *Molecules* **25** (2020) 121, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25010121>.

## SUMMARY

### Green Biocomposites Based on Spent Coffee Grounds

*Ema Čemerika, Dora Milički, Martina Miloloža, Dajana Kučić Grgić,  
Krunoslav Žižek, and Vesna Ocelić Bulatović*

The continuous growth of the coffee market generates enormous amounts of spent coffee grounds (SCG), which account for up to 95 % of waste after coffee consumption. SCG contain a wealth of different resources that just need to be converted into another usable form. On the other hand, today's excessive production of plastic waste in almost all industries worldwide is causing significant environmental pollution, leading to increased use of biodegradable polymers and biocomposites. Precisely because of the enormous amounts of SCG and the slow biodegradability of polylactide (PLA), this study aimed to investigate the properties and biodegradability of biocomposites made from green PLA and SCG, which were prepared by mixing the PLA matrix with different proportions of SCG. The thermal properties of the biocomposite were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The particle size distribution of the SCG was studied by laser diffraction method, as well as the water absorption. The biodegradation of the biocomposite was carried out by a composting process of 19 days. The results of the thermal properties test showed that the SCG as filler did not affect the phase transitions of the PLA matrix, but it did affect the reduction of the thermal stability of the PLA\_SCG biocomposite. The results of the water absorption test showed that increasing the amount of SCG leads to an increase in water absorption in biocomposites, due to the hydrophilic nature of the filler. On the light microscopic images, the surface attack of microorganisms was visible in biocomposites with lower SCG content, while deeper penetration was observed in biocomposites with higher SCG filler content.

#### Keywords

*Biocomposites, spent coffee grounds, PLA, biodegradation*

*University of Zagreb, Faculty of Chemical  
Engineering and Technology, Trg Marka  
Marulića 19, 10 000 Zagreb, Croatia*

*Original scientific paper  
Received December 7, 2022  
Accepted January 30, 2023*