

커피찌꺼기의 표면개질이 에폭시 복합재료에 미치는 영향

조가인* · 이동현** · 이유허* · 우민지* · 김만태***† · 권동준***†

Effect of Surface Modification of Coffee Grounds on Epoxy Composites

Ga In Cho*, Donghyeon Lee**, Yu Kyung Lee*, Min Ji Woo*,
Mantae Kim***†, Dong-Jun Kwon***†

ABSTRACT: Spent coffee grounds (SCG) are one of the most common waste products contributing to environmental problems, with their volume continuously increasing. The most efficient way to utilize SCG is by leveraging their large amounts of organic matter and oils for energy production. This study investigates the recycling potential of cellulosic structures after the removal of organic matter and oils. Surface changes in the organic matter of SCG were examined as a function of washing time using FE-SEM, FT-IR, and XRD. As washing time increased, significant changes in particle size were observed, and the tensile properties were evaluated at varying concentrations to assess their suitability as a reinforcing material in epoxy composites. The study found that the reinforcement effect of SCG was minimal under conditions of high polymer crystallinity, indicating that a minimal organic layer is necessary to promote interfacial adhesion between SCG and epoxy. Ultimately, it was determined that SCG is best used in epoxy composites at concentrations of 1 wt% or less. This research provides a potential method for recycling various types of coffee grounds.

초 록: 커피찌꺼기는 환경문제를 유발하며 지속적으로 발생량이 증가되는 대표적인 폐기물 중 하나이다. 이러한 커피찌꺼기를 활용하기 위해 가장 효율적인 방법은 다량의 유기물 및 오일류를 활용하여 에너지용 재료로 활용하는 것이 많이 발표되고 있다. 하지만 유기물 및 오일류를 제거한 셀룰로오스 구조물에 대한 재활용을 확인하고자 본 연구를 수행하였다. 커피찌꺼기에 유기물층을 제거하기 위해 세척시간의 변수에 따라 유기물의 표면변화를 FE-SEM과 FT-IR, XRD로 확인하였다. 커피찌꺼기 세척시간이 증가됨에 따라 입자크기의 변화가 크게 발생하였고, 에폭시 강화 복합재료로 사용하기 위해 강화재로 활용하여 농도에 따른 인장특성을 변화를 조사하였다. 궁극적으로 고분자 결정구조가 높은 조건에서는 커피찌꺼기를 활용한 강화효과가 미미하였고, 커피찌꺼기와 에폭시 간의 계면 접착을 유도하기 위해 최소의 유기물 층은 존재해야 함을 확인하였다. 궁극적으로 1 wt% 이하의 함량으로 커피찌꺼기를 활용한 에폭시 복합재료 제조가 적합하였으며, 이러한 연구는 다양한 커피찌꺼기 재활용 방안으로 활용될 것으로 예상된다.

Key Words: 커피찌꺼기 (Spent coffee grounds), 에폭시 (Epoxy), 복합재료 (Particle reinforced composites), 계면 (Interface), 인장특성 (Tensile property)

Received 15 August 2024, received in revised form 30 August 2024, accepted 12 September 2024

*Department of Polymer Science and Engineering, Gyeongsang National University

**Department of Materials Science and Convergence Technology, Research Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

***Aerospace Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

†Corresponding authors (E-mail: djkwon@gnu.ac.kr, ginggiscan@kicet.re.kr)

1. 서 론

우리가 쉽게 접할 수 있는 커피음료는 건식 또는 습식 방식으로 가공되는 커피 로부스타 또는 커피 카네포라(전 세계 생산량의 25%)와 커피 아라비카(전 세계 생산량의 75%)가 대표적인 원두이다. 커피 한잔을 만들고 버려지는 커피 찌꺼기는 어떤 원두를 이용하더라도 휘발성 유기물 함량을 보유하고 있다[1]. 유기물을 커피찌꺼기 표면에 존재하고 있기에 이를 활용한 바이오 연료로 응용하는 연구는 왕성하게 발표되고 있다[2,3]. 하지만 유기물을 제거하고 남은 찌꺼기에 대한 활용으로 비료, 퇴비 등으로 많이 활용된다[4]. 하지만 셀룰로오스와 리그닌으로 이루어진 찌꺼기를 제대로 활용한다면 효과적인 강화재로 활용할 수 있다[5,6]. 입자의 사이즈를 선택적으로 조절할 수 있고, 다공성을 가지고 있는 커피찌꺼기는 기능성 입자로 활용할 수 있고[7], 폴리프로필렌, ABS 등과 같은 열가소성 고분자의 강화재로 활용한 연구가 발표되고 있다[8,9].

효과적인 커피찌꺼기의 재활용을 위해 입자 표면에 존재하는 유기물 및 오일류를 제거하는 방법이 필요하며[10, 11], 이에 대해서 전기 영동법이나 화학적 세척을 기반으로 유기물을 추출하는 방법이 이용되고 있다[12,13]. 간단한 세척으로 유기물을 추출하여 바이오 연료로, 셀룰로오스 구조는 강화재로 적용하는 방법이 효과적으로 제시된다면 커피찌꺼기 폐기에 대한 문제를 경제적으로 해결할 수 있게 되기 때문에 연구가 필요하다[14].

본 연구에서는 커피찌꺼기를 강화재로 활용하기 위한 세척조건이 에폭시 복합재료의 인장강도와 열적 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 커피찌꺼기의 세척을 위해 초음파 분쇄기를 이용한 세척시간을 변수로 설정하여 1, 3, 5 세척시간에 따른 커피찌꺼기의 표면변화를 푸리에 변환 적외선 분광계(FT-IR)와 전계방사형-주사전자현미경(FE-SEM)으로 확인하였으며, 구조적인 변화를 X선 회절 분광기(XRD)로 조사하였다. 커피찌꺼기 세척 시간과 무게비에 따른 에폭시 복합재료의 인장특성 변화를 정리하여 최적의 커피찌꺼기 강화재 활용 조건을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 연구를 수행하기 위해 스타벅스 다크로스트 원두에서 생성된 커피찌꺼기를 수급하여 활용하였다. 원두 세척은 아세톤(대정화학, 한국)을 이용하여 처리하였다. 커피찌꺼기 강화 에폭시 복합재료를 위해 국도화학의 풍력 블레이드용 에폭시(주제: KFR-120V, 경화제: KFH-163, 배합비: 10:3)를 활용하였다.

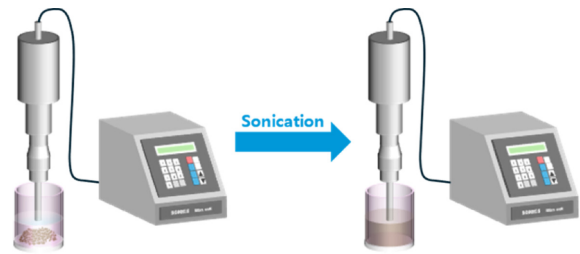


Fig. 1. Cleaning the spent coffee ground using an ultrasonic processor

2.2 커피찌꺼기 세척 및 표면변화 관찰

커피찌꺼기 세척을 통해 찌꺼기에 잔존하는 유기물을 제거하는 과정을 가졌다. 초음파 분쇄기(VCX 750, Sonics, 미국)를 사용하여 세척시간에 따라 변화되는 커피찌꺼기의 표면을 FE-SEM(JSM-7610F, Jeol, 일본)을 통해 관찰하였다. 커피찌꺼기를 10 g 비커에 넣고 100 ml의 아세톤과 함께 초음파 세척을 진행하였고(Fig. 1), 처리시간은 1, 3, 5시간 변수를 두었다. 세척과정을 끝내고 120도 조건에서 12시간 건조과정을 거쳤고, 건조오븐(ON-22GW, 제이오텍, 한국)에서 커피찌꺼기를 꺼낸 뒤 하루 동안 상온 보관 후 실험에 사용하였다. 초음파 분쇄기의 처리 조건은 20 Hz에 750 W를 가지는 초음파 분쇄기의 40% 앰플리튜드에 0.5초 cycle로 분산을 시켰다. 화학적 표면의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR(Nicolet-iS5, Thermoscientific, 미국)을 활용하였고, 구조적 변화를 검증하기 위해 XRD(D2 PHASER, Bruker, 미국)를 이용하였다. 커피찌꺼기의 다공성 구조를 확인하기 위해 BET(BELSORP-mini II, MicrotracBEL, 일본)를 활용하였다. 이를 통해 total pore volume과 mean pore diameter를 확인하였다.

2.3 커피찌꺼기 강화 에폭시 복합재료 제조: 인장특성 및 유리전이온도 평가

커피찌꺼기 강화 에폭시 복합재료를 제조하기 위해 세척시간에 따른 커피찌꺼기를 에폭시 대비 0.1, 0.5, 1, 3, 5 wt% 사용하여 인장시편을 제조하였다. 에폭시 경화 시 진공 상태에서 10분동안 탈포 작업을 거친 후 고온 오븐에서 100도에서 1시간동안 경화시켰다. ASTM D638 type 5를 기준으로 시편을 제조하였고, 10개의 시편을 활용하여 실험을 하고 최대값 최소값을 제거하여 평균값과 표준편차를 에러바로 정리하여 데이터를 표현하였다. 커피찌꺼기가 에폭시에 사용됨에 따라 변화되는 열적 특성과 고분자 구조적 분석을 위해 DSC(DSC Q20, TA Instruments, 미국)를 사용하였다. 25~250°C까지 2회 사이클을 통해 커피찌꺼기 강화 에폭시의 유리전이온도를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파 세척시간에 따른 커피찌꺼기의 표면 및 구조 변화

Fig. 2는 일반 커피찌꺼기와 초음파 세척에 따라 파쇄된 커피찌꺼기의 직경변화를 정리한 결과이다. 그림과 같이 처리 시간에 따라 커피찌꺼기는 유기물이 제거되는 표면 변화가 관찰되었다. 하지만 초음파 세척이라는 방법을 통해 커피찌꺼기가 물리적 충돌에 의해 파쇄되어 입자크기가 저하되는 경향을 확인할 수 있었다. 200 μm 의 직경을 가지는 아무런 처리를 하지 않은 커피찌꺼기가 초음파 시간이 증가됨에 따라 20 μm 까지 변화되었다.

Fig. 3은 이렇게 세척한 커피찌꺼기의 표면변화를 정리한 BET 결과이다. FE-SEM 데이터에서도 확인할 수 있듯이 표면에 유기물로 보이는 유연한 곡선을 가지는 표면이 점점 거친 표면으로 변화되었다. 특히 초음파 세척시간이 3시간 이후부터는 크게 변화되는 다공성 구조의 변화가 확인되었다. 추세선은 2차곡선을 나타내고 있지만, 실제 결과의 추세는 전체 기공 부피는 세척을 유무의 차이에 따라

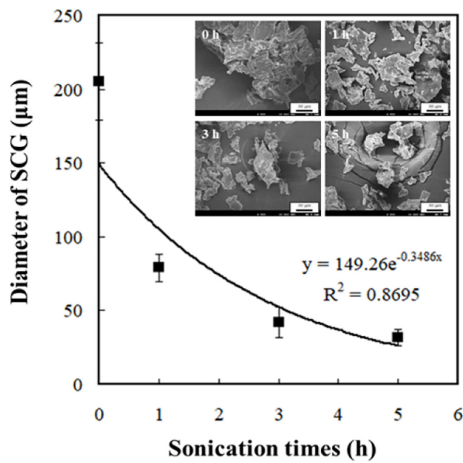


Fig. 2. Particle size variation over coffee grounds cleaning time

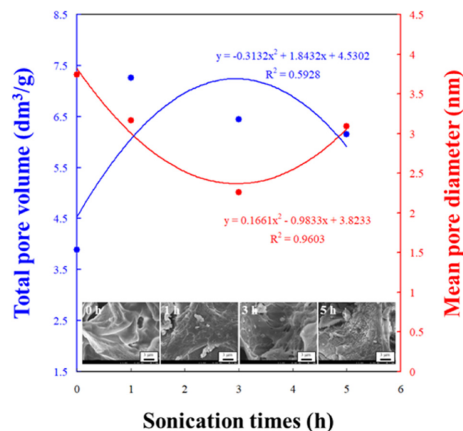


Fig. 3. Surface change of coffee grounds over cleaning time

크게 차이가 나고 세척시간이 길어진다 하여도 그 경향을 비교적 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 기공의 부피 변화는 적었다. 실제 FE-SEM 결과에서처럼 5시간 세척과정을 가진다고 하여도 기공이 크게 형성되기 보다 표면의 마찰/충돌 과정으로 인해 발생된 표면의 거칠기 증가가 확인되었다. 반면 평균 기공의 직경은 추세선과 거의 유사한 경향을 보였다. 이는 세척을 함으로써 포어의 직경은 작아졌다. 이는 포어를 형성하고 있던 유기물층의 변화로 발생된 결과로 예상된다. 하지만 3시간 이상 초음파 처리를 할 경우 표면의 유기물층 이외에 지지층의 깎임이 발생되어 포어의 직경이 증가되는 경향을 보인다고 설명할 수 있었다.

Fig. 4는 FT-IR의 결과를 나타낸다. 결과와 같이 크게 확인되는 경향은 OH 작용기를 나타내는 3300 cm^{-1} 대 구간의 피크 크기변화와 1750 cm^{-1} 대 구간에 존재하는 C=O 영역의 피크 변화, 또한 1400 cm^{-1} 대 발생된 C-N stretching 피크의 강도저하가 도드라졌다. 이는 세척을 함으로써 존재 하던 유기물의 변화가 크게 이루어졌기 때문이라고 예상된다.

Fig. 5는 세척시간에 따른 커피찌꺼기의 XRD 분석결과이다. 초기 아무런 처리를 하지 않은 S0 조건의 경우 결정

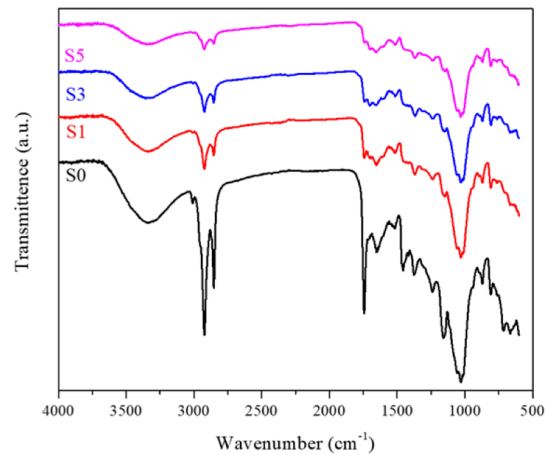


Fig. 4. FT-IR results of coffee grounds over cleaning time

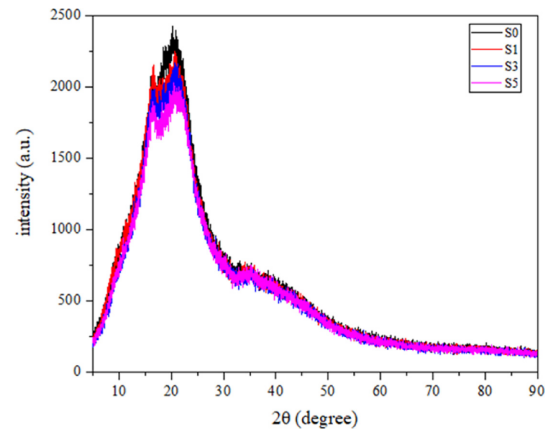


Fig. 5. XRD results of coffee grounds over cleaning time

질을 의미하는 셀룰로오스 결정 구간 20~22 영역의 피크가 높게 확인되었다[15]. 하지만 세척시간이 증가됨에 따라 그 영역이 저하되는 경향을 나타내었다. 15~17 영역에서 확인되는 리그닌 피크도 그 정도가 전반적으로 약해졌다. 이는 세척 시간이 증가됨에 따라 발생하는 입자크기의 저하도 영향이지만, 초음파 세척에 따라 셀룰로오스의 구조가 손상을 받았기 때문에 결정을 의미하는 구간의 피크강도가 변화되었다고 설명할 수 있다.

3.2 커피찌꺼기 강화 에폭시 복합재의 인장강도 및 입자의 표면 변화가 강도에 미치는 영향

세척한 커피찌꺼기를 활용하여 에폭시 복합재료를 제조하여 인장특성을 비교한 결과가 Fig. 6과 같다. 에폭시 고분자 구조에 커피찌꺼기를 강화재로 활용할 경우 인장강성의 증가 결과는 쉽게 관찰되었다(Fig. 6a). 2 GPa 수준의 일반 에폭시 수지에 비해 커피찌꺼기를 삽입할 경우 1 wt% 세척을 하지 않은 커피찌꺼기의 강화효과가 가장 우수한 조건이었다. 커피찌꺼기의 세척으로 표면변화 및 유기물의 변화를 일으킬 경우 커피찌꺼기가 일부 손상을 받는 문제와 셀룰로오스 구조의 손상이 문제가 되었다고 판단된다. 커피찌꺼기를 3 wt% 이상 사용하는 것은 에폭시 고분자 구

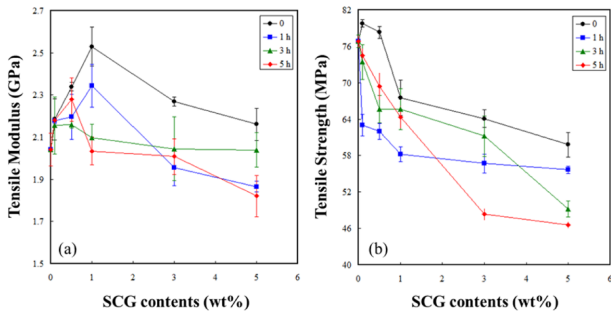


Fig. 6. Tensile strength and modulus of coffee grounds reinforced composites with the cleaning time and weight ratio: (a) tensile modulus; (b) tensile strength

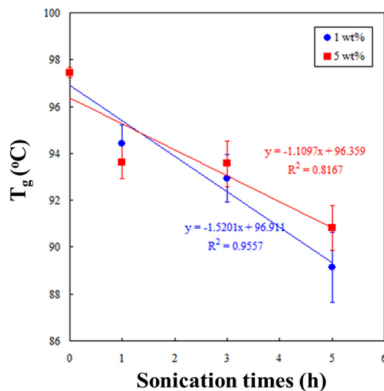


Fig. 7. Glass transition temperature of coffee grounds reinforced composites with the cleaning time and weight ratio

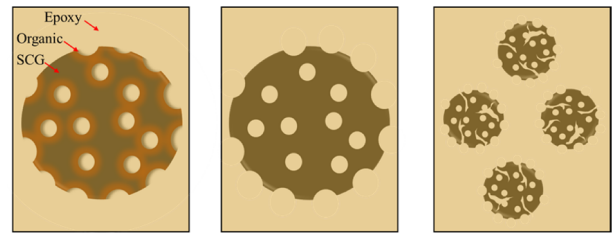


Fig. 8. Schematic diagram of the formation of epoxy and coffee grounds in coffee grounds reinforced composites

조에 강화재로 적합하지 않다는 결과를 확인할 수 있었다. Fig. 6b와 같이 인장강도의 경우 1 wt% 조건보다는 0.1, 0.3 wt% 함량이 좋은 조건이었으며, 커피찌꺼기를 세척하는 것이 오히려 강화효과보다는 물성 저하의 결과를 일으켰다.

에폭시 복합재료의 인장 특성이 커피찌꺼기를 활용함에 따라 저하되는 경향이 발생된 것을 고분자 구조적으로 확인하기 위해 에폭시 복합재료의 유리전이온도를 확인하였다(Fig. 7). 일반 에폭시에 비해 커피찌꺼기를 활용함에 따라 처리 시간에 따른 차이와 함량에 따른 영향을 확인하였는데, 커피찌꺼기를 활용함에 따라 유리전이온도가 저하되는 경향을 관찰하였다. 크게 10%의 저하가 커피찌꺼기 농도에 의존하여 발생되었다. 즉 에폭시의 고분자 구조는 결정구조와 비정질 구간을 가지고 있는 형태의 세미크리스탈 구조인데, 커피찌꺼기가 삽입되면서 결정의 형성이 작아지고, 결정구조의 변화가 발생된다. 또한 세척함에 따라 커피찌꺼기와 에폭시 기지와의 계면결합이 일부분 형성되어야 하는데 그것이 안정적으로 발생될 유기결합층이 부족하여 문제가 되었다. 다른 연구논문에서 고분자에 강화재로 활용되는 커피찌꺼기 강화재 활용 연구는 고분자가 프리볼륨이 높은 고분자 구조를 가지는 기지를 활용하는 편이다[16,17]. 즉 프리볼륨이 높은 고분자 재료에는 커피찌꺼기를 활용하여 결정성을 높이는데 효과를 낼 수 있지만, 에폭시와 같이 결정성이 높은 고분자에는 커피찌꺼기를 활용한 강화재 활용이 제한됨을 규명하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 커피찌꺼기에 존재하는 유기물은 바이오 연료로 활용되기에 순수 셀룰로오스 기반의 커피찌꺼기에 에폭시 복합재료의 강화재로 활용이 가능한지 확인하였다. 커피찌꺼기의 표면에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척을 하였으며, 처리 시간에 따라 달라지는 커피찌꺼기의 변화를 확인하였다. 세척시간이 길어짐에 따라 커피찌꺼기의 직경 변화와 표면 기공의 변화가 발생되었으며, 이러한 변화는 셀룰로오스 구조의 변화를 일으킬을 조사하였다. 하지만 커피찌꺼기 강화 에폭시 복합재료를 제조할 경우 세척을 하지 않고, 건조만 하여 일정한 유기물 층

을 유지하고 있는 커피찌꺼기를 1 wt% 이하로 사용해야 강화효과가 발생됨을 확인하였다. 또한 커피찌꺼기를 활용할 경우 유리전이온도가 저하되는데 이는 커피찌꺼기가 고분자 구조의 변화를 일으키는 인자로 활용됨을 확인했다. 따라서 커피찌꺼기를 강화재로 활용할 경우 고분자의 프리볼륨이 높은 조건의 기지에 적용하여야 인장특성 및 열적 특성을 높일 수 있는 가능성이 발생되는 것을 예상하였다.

후 기

본 연구는 과학기술정보통신부, 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다(RS-2023-00211944, 2020R1A6A1A03038697, 1345356213 (LINC3.0-2022-11)).

REFERENCES

- Pujol, D., Liu, C., Gominho, J., Olivella, M.À., Fiol, N., Villaescusa, I., and H. Pereira, "The Chemical Composition of Exhausted Coffee Waste," *Industrial Crops and Products*, Vol. 50, 2013, pp. 423-429.
- Nidia, S.C., Vania, F.M.S., Ana, C.M., Antonio, A.M., Teresa, and M.M., "Spent Coffee Grounds for Biodiesel Production and Other Applications," *Clean Technology Environmental Policy*, Vol. 16, 2014, pp. 1423-1430.
- Juliati, B.T., Mimpin, G., Siti, N.M., Firman, S., Justaman, K., Trung, T. N., Junedi G., and Eko K.S., "Direct Biodiesel Production from Wet Spent Coffee Grounds," *RSC Advances*, Vol. 9, 2019, pp. 35109-35116.
- Ana, C.M., Miguel, N.A., Gabriel, D., Silvia, P., Javier, M.G., Juan, L., Cristina, S.G, and José Á.R.H., "Spent Coffee Grounds Improve the Nutritional Value in Elements of Lettuce (*Lactuca sativa* L.) and are an Ecological Alternative to Inorganic Fertilizers," *Food Chemistry*, Vol. 282, 2019, pp. 1-8.
- Josué, D.H.V., José, J.C.P., Reza, F., and Dora, I.M., "Assessing the Reinforcement Effect by Response Surface Methodology of Holocellulose from Spent Coffee Grounds on Biopolymeric Films as Food Packaging Materials," *Biopolymers*, 2024.
- Marwan, M., Eti, I., Rahul, D.B., Khalil, H.P.S., Abdullah, C.K., and Ahmad, A., "Enhancement Micro Filler Spent Coffee Grounds in Catalyst - Chemically Modified Bast Fibers Reinforced Biodegradable Materials," *Bioresource Technology Reports*, Vol. 25, 2024, pp. 101723.
- Yun, Y.S., Park, M.H., Hong, S.J., Lee, M.E., Park, Y.W., and Jin, H.J., "Hierarchically Porous Carbon Nanosheets from Waste Coffee Grounds for Supercapacitors," *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, 2015, pp. 3684-3690.
- García-García, D., Carbonell, A., Samper, M.D., García-Sanoguera, D., and Balart, R., "Green Composites Based on Polypropylene Matrix and Hydrophobized Spent Coffee Ground (SCG) Powder," *Composite Part B: Engineering*, Vol. 78, 2015, pp. 256-265.
- Chanthavong, V., Prabhakar, M.N., Lee D.W., and Song, J.I., "Effect of Coffee Grounds on Mechanical Behavior of Poly Propylene Composites," *Composite Research*, Vol. 36, No. 4, 2023, pp. 264-269.
- Peerayut, T., Pongdhorn, S.O., Weerawut, N., and Chomsri, S., "Preparation of Purified Spent Coffee Ground and Its Reinforcement in Natural Rubber Composite," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 15, 2022, pp. 103917.
- Wu, H., Hu, W., Zhang, Y., Huang, L., Zhang, J., Tan, S., Cai, X., and Liao, X., "Effect of Oil Extraction on Properties of Spent Coffee Ground-Plastic Composites," *Journal of Material Science*, Vol. 51, 2016, pp. 10205-10214.
- Flávia, S.A., Fernanda, F.G.D., Ana, C.K.S., and Juliana, M.L.N.M.B., "From Solvent Extraction to the Concurrent Extraction of Lipids and Proteins from Green Coffee: An Eco-friendly Approach to Improve Process Feasibility," *Food and Bioproducts Processing*, Vol. 129, 2021, pp. 144-156.
- Abdullah, M., and Bulent, A., "Oil Removal from Waste Coffee Grounds Using Two-phase Solvent Extraction Enhanced with Ultrasonication," *Renewable Energy*, Vol. 50, 2013, pp. 965-970.
- Ganesh, D.S., Rahul, B., Sutha, S., Banu, J. R., Arivalagan, P., Mahmoud, E., Ranjna, S., Shashi, K.B., Atabani, A.E., Mulone, V., Yoon, J.J., Han S.S., and Gopalakrishnan K., "A Review on Valorization of Spent Coffee Grounds (SCG) towards Biopolymers and Biocatalysts Production," *Bioresource Technology*, Vol. 314, 2020, pp. 123800.
- Lina, F.B., José, A.T., and Solange, I.M., "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin," *Food Bioprocess Technology*, Vol. 7, 2014, pp. 3493-3503.
- Xiao, Z.H., Hou, X.Q., Hwang, S.S., and Li, H.M., "The Biocomposites Properties of Compounded Poly(lactic acid) with Untreated and Treated Spent Coffee Grounds," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 139, 2022.
- Mohammed, A.A.M., Rahul, D.B., Rayan, Y.M., Abdul, H.P.S., Moutaz, Y.B., Mohammed, A., Abdullah, C.K., Barakat, A.A., Waleed, Y.R., and Khaled, M.H., "Novel Enhancement of Interfacial Interaction and Properties in Biodegradable Polymer Composites Using Green Chemically Treated Spent Coffee Ground Microfiller," *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 266, 2024, pp. 131333.