

# 생체흡착소재의 흡착성능 개선 방안2

2014년도 연구 IP (개인)

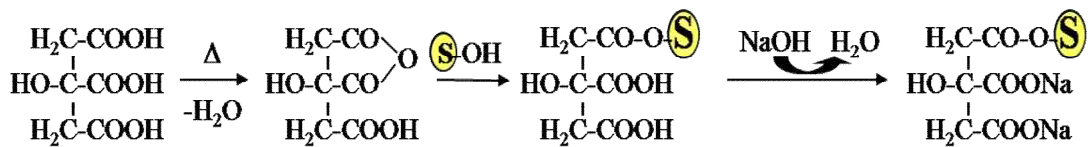
원성욱(경상대학교)

## 1. 양이온성 용질을 위한 작용기 증대를 위한 화학적 표면개질방법

양이온성 용질에 대한 결합기를 바이오매스 표면에 도입함으로써 양이온 흡착에 유리한 생체흡착소재를 개발할 수 있다. 양이온성 용질에 대한 결합기로는 카복실기와 인산기가 있으며, 이런 음이온성 작용기들을 생체흡착소재의 표면에 새롭게 도입하기 위한 대표적인 화학적 표면개질방법은 다음과 같다.

### ① 구연산 처리를 통한 카복실기 부여 방법

구연산 용액에 바이오매스 일정량을 넣고 고온(60~140°C)에서 반응을 시키면 구연산에 존재하는 카복실기 일부는 바이오매스의 수산기와 에스테르 결합을 형성하게 된다([그림 1]). 따라서 구연산이 바이오매스 표면에 결합됨으로써 구연산의 일부 카복실기(에스테르결합에 참여하지 않은 카복실기)는 양이온성 용질에 대한 결합기로 작용할 수 있다. 예로, Marshall et al. [1]은 0.1~1.2M의 구연산 용액으로 처리한 콩깍질이  $\text{Cu}^{2+}$  흡착에 있어 아무런 처리를 하지 않은 콩깍질보다 흡착량이 0.67mmol/g에서 2.44mmol/g으로 향상되었다고 보고하였다.



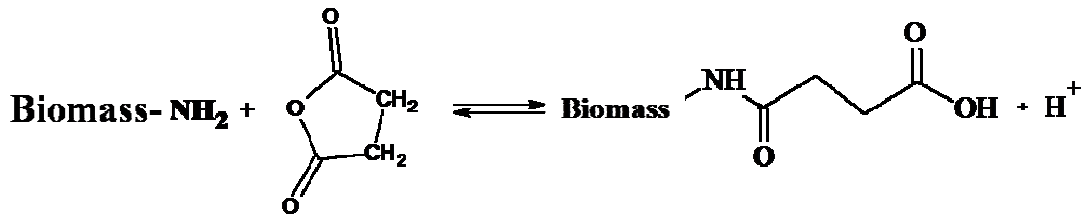
S는 생체흡착소재를 의미함.

[그림 1] 에스테르 반응에 의한 구연산과 바이오매스의 결합.

### ② 석신산 처리를 통한 카복실기 부여 방법

석신산무수물은 산무수물로서 고리 모양 구조를 지닌 유기화합물이다. 탄산나트륨이 포함된 바이오매스 현탁액에 석신산무수물을 첨가하게 되면 바이오매스의 아민기는 석신산의 고리구조와 결합한다([그림 2]). 결국, 석신산의 고리구조가 열려 구조 말단에 카복실기가 생성된다. Vijayaraghavan et

al. [2]은 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스의 표면을 개질하기 위하여 석신산무수물을 사용하였다. 석신산 처리된 바이오매스는 pH 9에서 양이온성 염료인 methylene blue을 337.5 mg/g 흡착하였으며, 이는 원료 바이오매스가 methylene blue을 207.3mg/g을 흡착한 결과에 비해 대단히 높은 수치이다. 이런 흡착량의 증가는 succination에 의해 바이오매스의 표면에 카복실기가 증가하였기 때문이다.



[그림 2] 바이오매스와 석신산 간의 Succination.

### ③ 화학적 표면개질에 의한 인산기 부여 방법

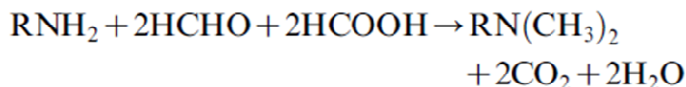
몇몇 연구들은 인산화반응에 의해 바이오매스 표면에 존재하는 수산기를 인산기로 치환하는 시도를 하였다. Klimmek et al. [3]은 인산화된 조류 바이오매스를 개발하였으며, 특히 인산화된 *Lyngbya taylorii*가 천연조류에 비해 Cd, Pd, Ni, Zn와 같은 중금속 흡착에 유리함을 발견하였다. Vaughan et al. [4]도 인산화한 옥수수대도 보다 많은 중금속을 흡착한다는 유사한 결과를 보고하였다. 이처럼, 인산화반응에 의해 바이오매스의 표면을 개질함으로써 바이오매스 표면에 인산기를 증가시킬 수 있다. 따라서 중금속과 같은 양이온성 용질의 흡착에 있어 카복실기와 마찬가지로 인산기의 증가는 흡착량의 증가를 가져왔다.

## 2. 방해기 제거 방법

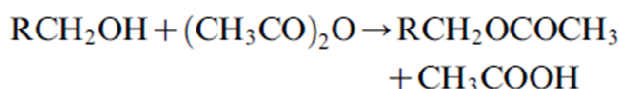
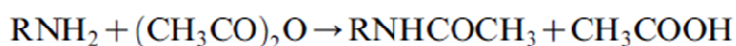
가공되지 않은 바이오매스는 여러 가지 작용기들을 가지고 있으며, 특정 작용기들은 타겟으로 하는 희귀금속과의 결합에 관여한다. 예로, 아민기는 정전기적 인력에 의해 음이온성 금속과 결합하는데 중요한 역할을 한다. 반면에 음이온성을 갖는 카복실기는 정전기적 척력에 의해 음이온성 금속을 밀어내는 역할을 한다. 따라서 금속 결합에 방해를 하는 작용기들을 제거함으로써 더 우수한 흡착성능을 갖는 생체흡착소재를 개발할 수 있다. 이전에 보고된 문헌을 살펴보면, 방해기를 제거하는 방법으로는 아민기의 메틸화, 아민기와 수산기의 아세틸화, 카복실기의 에스테르화, 인산기의 에스테르화

가 있다([그림 3]).

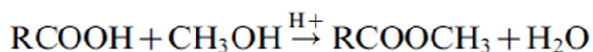
● **Methylation of amine group**



● **Acetylation of amine and hydroxyl groups**



● **Esterification of carboxyl group**



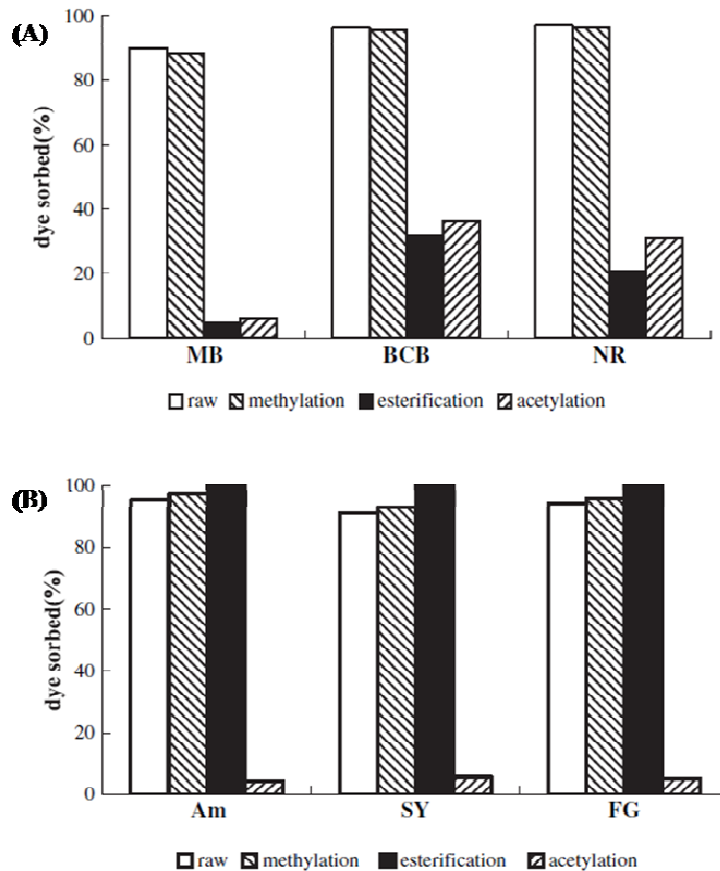
● **Esterification of phosphonate group**



[그림 3] 대표적인 방해기 제거 방법들.

Gone et al. [5]은 아민기의 메틸화, 카복실기의 에스테르화 그리고 아민기와 수산기의 아세틸화 방법으로 땅콩껍질을 각각 표면개질 하였고, 표면개질되지 않은 땅콩껍질과 함께 양이온성과 음이온성 염료에 대해 흡착성능을 비교하였다. 양이온성 염료는 methylene blue (MB), brilliant cresyl blue (BCB), neutral red (NR), 음이온성 염료는 amaranth (Am), sunset yellow (SY), fast green FCF (FG)가 사용되었다. [그림 4]에서 보는 것처럼, 아민기의 메틸화는 이온성 염료들의 흡착량에 거의 영향을 주지 않았다. 하지만 카복실기의 에스테르화는 염기성 염료들의 흡착을 크게 증가시켰다. 반면, 아민기와 수산기의 아세틸화는 양이온성과 음이온성 염료들 모두의 흡착량을 크게 감소시키는 결과를 가져왔다. 이와 같이, 특정 작용기를 제거하고자 할 때에는 이에 적합한 표면개질 방법을 사용해야 한다. Han and Yun [6]은 에스테르화된 *C. glutamicum* 바이오매스를 제조하여 반응성 염료 Reactive Red 4에 대한 흡착성능을 평가하였다. pH 4에서 에스테르화된 바이오매스는 최대흡착량이 105.8mg/g으로 원료 바이오매스보다 약 2.74배 높은 흡착량을 보였다. 따라서 희귀금속 회수용 생체흡착소재를 개발하고자 할 때, 에스테

르화 반응에 의해 카복실기를 제거하는 방법을 이용할 수 있다. 희유금속은 염소이온과 복합체를 형성하여 용액상에서 음이온 형태로 존재하기 때문에 생체흡착소재에 존재하는 카복실기를 제거하면 보다 많은 희귀금속 흡착량을 기대할 수 있을 것이다.



[그림 4] 염료 흡착에 미치는 화학적 표면개질의 영향  
(A: 양이온성 염료, B: 음이온성 염료).

## 참고문헌

1. W.E. Marshall, L.H. Wartelle, D.E. Boler, M.M. Johns, C.A. Toles, 1999. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresour. Technol.* 69, 263-268.
2. K. Vijayaraghavan, S.W. Won, J. Mao, Y.-S. Yun, 2008. Chemical modification of *Corynebacterium glutamicum* to improve methylene blue biosorption. *Chem. Eng. J.* 145, 1-6.

3. S. Klimmek, H.-J. Stan, 2001. Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4283-4288.
4. T. Vaughan, C.W. Seo, W.E. Marshall, 2001. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresour. Technol.* 78, 133-139.
5. R. Gong, Y. Sun, J. Chen, H. Liu, C. Yang, 2005. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. *Dyes Pigm.* 67, 175-181.
6. M.H. Han, Y.-S. Yun, 2007. Mechanistic understanding and performance enhancement of biosorption of reactive dyestuffs by the waste biomass generated from amino acid fermentation process. *Biochem. Eng. J.* 36, 2-7.