

소나무 수피의 화학적 처리에 의한 Cu(II) 흡착 효과

박세근 · 김하나 · 김영관[†]

강원대학교 공과대학 환경공학과

(2006년 12월 21일 접수, 2007년 7월 30일 채택)

Efficacy of Cu(II) Adsorption by Chemical Modification of Pine Bark

Se-Keun Park · Ha-Na Kim · Yeong-Kwan Kim[†]

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

ABSTRACT : Korean pine(*Pinus densiflora*) bark was evaluated for its adsorption capacity of Cu(II) ions from aqueous solution by running a series of batch experiments. Prior to the tests, the milled barks were treated with 1 N NaOH or 1 N HCl to examine the effect of surface modification. For comparison, untreated bark was tested under same condition. Within the tested pH range between 3 and 6, NaOH treatment increased Cu(II) adsorption capacity by 139~184%, while HCl treatment decreased it by 37~42%. Maximum copper ion uptake by bark was observed at pH 5~6, but pH of solution was not a potent influence. A pseudo second-order kinetic model fitted well for the sorption of copper ion onto bark. For NaOH-treated bark, the calculated sorption capacity(q_e) increased from 6.58 to 12.77 mg/g, while the equilibrium rate constant(k_2) decreased from 0.284 to 0.014 g/mg/min as initial Cu(II) concentration doubled from 100 mg/L. A batch isotherm test using NaOH-treated bark showed that equilibrium sorption data were represented by both the Langmuir model and the Freundlich model. It was confirmed that carboxylic acid of bark was involved in the Cu(II) adsorption. For NaOH-treated bark, in particular, carboxylate ion produced by hydrolysis or saponification appeared to be a major functional group responsible for the enhanced Cu(II) sorption.

Key Words : Pine Bark, Adsorption, Cu(II), NaOH, Carboxylate Ion

요약 : 본 연구에서는 소나무 종류인 *Pinus densiflora*로부터 채취한 수피를 이용하여 수용액으로부터 구리 제거를 위한 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 구리 흡착에 수피의 화학적 처리가 미치는 효과를 알아보기 위해 1 N 수산화나트륨(NaOH)과 1 N 염산(HCl)을 이용하여 전처리하였다. 구리 농도가 100 mg/L이고 pH가 3~6인 수용액에서 수산화나트륨(NaOH)을 이용한 수피의 화학적 전처리는 구리의 흡착량을 139~184% 정도 증가시키는 효과를 나타냈으나, 염산(HCl)을 이용한 수피의 전처리는 구리의 흡착량을 37~42% 정도 감소시키는 효과를 나타냈다. 대체적으로 수피에 의한 구리 흡착은 pH 5~6에서 최대 흡착량을 나타내기는 하였으나, 주어진 pH 범위내에서 수용액의 pH가 구리 흡착에 미치는 효과는 크지 않았다. 수피의 구리 흡착은 유사 2차 동역학 모델로 설명이 가능하였으며, 수산화나트륨(NaOH)으로 전처리한 수피의 경우 초기 농도가 100 mg/L에서 2배로 증가함에 따라 유사 2차 동역학 모델식으로부터 계산된 흡착량(q_e)은 6.58 mg/g에서 12.77 mg/g로 증가한 반면에 속도 상수(k_2)는 0.284 g/mg/min에서 0.014 g/mg/min으로 감소하였다. 수피의 구리 흡착특성은 Langmuir와 Freundlich 등온식에 의해 모두 잘 표현되는 것으로 나타났다. 수피에 존재하는 카르복실산(carboxylic acid, RCOOH)이 구리 이온의 흡착에 관여하는 것이 확인되었으며, 특히 수산화나트륨을 이용하여 전처리한 수피에서 나타나는 구리의 높은 흡착효율은 수피에 존재한 에스테르(ester) 화합물과 카르복실산(carboxylic acid) 화합물이 가수분해되어 생성된 카르복실산 염(sodium carboxylate) 때문인 것으로 판단되었다.

주제어 : 소나무 수피, 흡착, 구리, 수산화나트륨(NaOH), 카르복실산(carboxylic acid)

1. 서론

현재 알려진 유독성 중금속들(As, Cd, Cu, Cr, Co, Hg, Pb, Se, Zn 등)은 다양한 이동 매체를 통해서 생태계에 축적되어 동식물과 인간의 건강에 악영향을 미치고 있다. 생태계를 보호하고 중금속 물질에 의한 오염을 방지하기 위하여 중금속의 제거 및 처리를 위한 다각적인 노력이 이루어지고 있다. 수중에 존재하는 중금속 제거를 위한 방법으로는 응집침전법, 중화법, 증발법, 역삼투법, 전기투석법, 용매추출법, 시멘트화,

이온교환법, 흡착법, 미생물을 이용한 생물학적 방법 등이 있다. 이러한 방법들 중에서 이온교환법과 흡착법은 중금속 이온을 낮은 농도 수준으로 제거할 수 있어 상당히 효과적인 공정으로 고려되고 있으나, 고가의 수지(resin)나 활성탄(activated carbon)은 물질의 회수나 재사용이 병행되지 않을 경우 경제적인 측면에서 제한을 받을 수 있다. 최근 들어 중금속 이온과 친화력이 있는 농업 및 임산물 형태의 천연자원을 중금속 제거에 활용하고자 하는 노력이 이루어지고 있으며, 천연자원들 중에서 나무 수피(bark)가 중금속 제거를 위한 흡착제로 고려되고 있다.^{1~3)}

수피는 나무의 표피로서 나무줄기나 가지 가장 바깥쪽의 죽어 있는 조직이다. 겉씨식물이나 속씨식물의 나무는 부름

[†] Corresponding author

E-mail: yeong@kangwon.ac.kr

Tel: 033-241-6350

Fax: 033-254-6357

켜의 작용으로 해마다 줄기와 가지가 성장하고 피층 내에 코르크층이 생긴다. 즉, 코르크층이 생기면 수액의 이동이 끊겨 바깥쪽 조직이 말라 죽는데, 이를 수피라 한다. 나무의 종류에 따라 차이가 있지만 수피의 성분은 주로 유기 화합물에 해당하는 polysaccharides와 polyphenolic compounds로 이루어져 있으며,²⁾ 구성물의 화학적 구조는 증금속과 결합할 수 있는 carboxyl과 hydroxyl 등의 작용기로 되어 있어 이온교환수지나 활성탄과 같은 화학적 특성을 나타낸다.⁴⁾ Gaballah와 Kilbertus²⁾의 연구에서 나무(*Quercus robur*, *Fagus sylvatica*, *Picea abies*, *Pinus sylvestris*) 수피에 의한 증금속(As^{5+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) 제거율은 20~99% 범위였으며, 수피 1 g에 대한 증금속 흡착량은 0.25 mmol에서 4.36 mmol인 것으로 보고되었다. 또한 여러 증금속(Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn 등)이 상이한 농도로 존재하는 도금 폐수의 처리에 수피를 사용하여 증금속 이온의 농도를 $\mu g/L$ 수준까지 낮출 수 있다는 가능성을 제시하였는데, 이러한 점은 수피의 활용성에 대한 기대감을 증가시키고 있다. 또한 수피는 대략 \$2.0-\$4.0/kg의 비용이 드는 활성탄이나 이온교환수지에 비교하여 상당히 저렴할 뿐만 아니라 재생이 가능하다는 장점도 지니고 있어 활용 가치가 높은 증금속 흡착제로 고려되고 있다.^{4,5)}

수피를 다룬 기존의 연구들에서, 수피에 의한 증금속 제거 효과는 수피의 종류를 비롯하여 수피 크기, 증금속 종류 및 농도, 수용액의 pH 등에 따라 차이를 나타내었다.^{2~5)} 특히 수피로부터 tannins와 terpenes 등과 같은 유기 화합물의 용출을 방지하고, 무엇보다 수피와 증금속과의 결합능력을 향상시키기 위하여 산(acid), 알칼리(alkali), formaldehyde(HCHO), ethylamine($CH_3-CH_2-NH_2$) 등을 이용한 화학적인 전처리가 사용되어 왔다.^{1,3,6,7)} 최근에는 수산화나트륨과 같은 염기를 이용한 전처리 방법이 사용된 경우가 있었는데,³⁾ 실험에서 juniper (*Juniperous monosperma*) fiber의 Cd 흡착력이 수산화나트륨에 의한 전처리로 인해 약 3.2배 향상되는 것으로 나타났다. 이러한 흡착능력의 향상은 처리 과정에서 생성되는 carboxylate($RCOO^-$) 이온의 증가에 의한 것으로 분석되었다. 또한 국내에서도 수피가 아닌 목질을 이용한 경우 Cu(II) 흡착력이 수산화나트륨에 의한 전처리로 약 3배 정도 향상된다는 연구 결과가 발표된 바 있다.⁸⁾

본 연구에서는 소나무 종류인 *Pinus densiflora*의 수피를 이용하여 증금속 이온의 흡착특성을 조사하였다. 이를 통해서 우리나라에서 쉽게 구할 수 있는 소나무의 경제적 가치를 향상시킬 뿐만 아니라 증금속 흡착제로서 수피의 활용성 평가에 기초자료로 활용하고자 한다. 구체적으로는 Cu(II)을 대상으로 산과 염기를 이용한 수피의 전처리 효과와 pH, 반응 시간, Cu(II) 농도 등의 조건변화에 따른 흡착특성을 조사하였다. 그리고 유사 2차(pseudo second-order) 동역학 모델, Langmuir 모델, Freundlich 모델을 이용하여 수피에 의한 Cu(II)의 흡착속도와 흡착평형을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 수피와 Cu(II) 용액

실험에는 소나무 일종인 *Pinus densiflora* 수피를 사용하였으며, 강원대학교 학슬림에서 채취하였다. 수피는 50℃에서 24시간 건조 후 Wiley Mill로 분쇄하였으며, 표준체(Sieve No. 20, 60)를 이용하여 0.25~0.84 mm 범위의 크기인 수피만을 선별하였다. 실험에 사용된 *Pinus densiflora* 수피의 조성은 건조 중량으로 수분 8.1%, 단백질 9.2%, 지질 12.4%, 탄수화물 68%, 그리고 재 2.1%이었다. 소나무 수피 분말의 BET 표면적은 질소가스를 이용한 ASAP 2405 시스템을 이용하여 측정하였으며 비표면적은 1.42 m^2/g 이었다.⁹⁾ 그리고 수피 표면에는 기공이 잘 발달되어 있는데 전자현미경(SEM Model S-4300, Hitachi)으로 관찰한 표면에서의 기공의 모습은 Fig. 1과 같다. 실험에서 사용한 Cu(II) 수용액은 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich)를 사용하여 증류수에 용해시켜 준비하였다.

2.2. 수피의 화학적 처리

산 또는 염기를 이용하여 수피의 전처리를 수행하였다. 산을 이용한 수피의 전처리에서는 1 L의 1 N 염산 용액에 수피 50 g을 넣고 70℃에서 1시간 동안 반응시킨 후 수피를 회수하여 증류수로 세척하였다.⁴⁾ 그리고 염기를 이용한 전처리에서는 1 L의 1 N 수산화나트륨 용액에 수피 50 g을 넣고 상온에서 1시간 동안 반응시킨 후 수피를 회수하여 증류수로 세척하였다.³⁾ 마지막으로 대조군(control)으로서 수피 50 g을 증류수만을 이용하여 세척하였다. 수피의 전처리 과정에서 세척은 세척수의 pH가 일정한 수준(약 5~6)에 도달할 때까지 수행하였다. 세척 과정을 끝낸 수피는 50℃에서 24시간 건조 후 desiccator에서 보관하여 사용하였다.

수피의 화학적 처리 효과를 규명하기 위해 준비한 염산 혹은 수산화나트륨을 이용하여 처리한 수피 외에 별도로 본 연구에서는 수피와 Cu(II)의 결합에 수피의 성분인 카르복실산(carboxylic acid, COOH) 작용기가 미치는 영향을 조사하기 위하여 에스테르화(esterification) 반응을 이용하였다. 에스테르화는 산촉매반응(acid catalyzed reaction)에 의하여 카르복실산과 알코올로부터 에스테르를 생성시키는 반응으로서, 화학반응식은 다음과 같다.

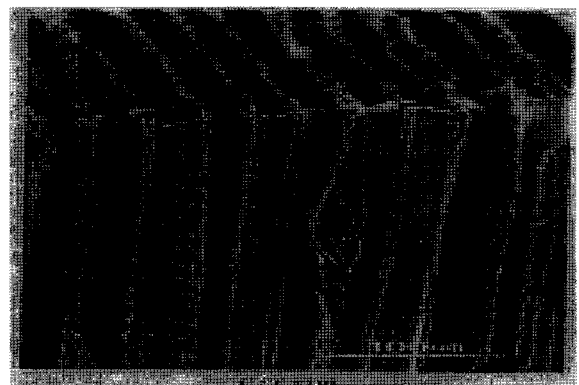


Fig. 1. SEM photo of the bark sample surface.



식 (1)에 따른 수피의 에스테르화 반응을 위해서 1 L 반응 용기에 99.9% CH₃OH 633 mL과 염산(conc.) 5.4 mL을 혼합하여 제조한 산성의 메탄올 용액과 수피 9 g을 각각 넣고, 60°C에서 48시간 동안 교반시켰다.¹⁰⁾ 반응 과정에서 메탄올의 증발을 방지하기 위해 반응 용기의 상부에 reflux condenser를 설치하였다. 반응이 종료된 후에는 메탄올(methanol) 용액으로부터 수피를 회수하여 세척수의 pH가 5가 될 때까지 증류수로 수피를 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

그리고 에스테르화시킨 수피의 Cu(II) 흡착력에 산 또는 염기에 의한 가수분해(hydrolysis) 반응을 통하여 카르복실산 또는 카르복실 이온의 흡착 효과를 평가하기 위하여 에스테르화시킨 수피를 다음과 같은 방법으로 가수분해 시켰다. 먼저, 염기를 이용한 가수분해에서는 에스테르화시킨 수피 10 g을 200 mL의 1 N 수산화나트륨 용액에 넣고 상온에서 1 시간 동안 반응시켰다. 반응 이후에는 수피를 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 산을 이용한 가수분해에서는 에스테르화시킨 수피 10 g을 200 mL의 1 N 염산 용액에 넣고 70°C에서 1시간 동안 반응시킨 후 수피를 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 본 논문에서는 편의상 1 N 염산을 이용하여 처리한 수피는 ATB(acid-treated bark), 1 N NaOH로 처리한 수피는 BTB(base-treated bark), 그리고 전혀 처리 없이 증류수만으로 세척한 수피는 UTB(untreated bark)로 각각 표기하였으며, 에스테르화시킨 수피는 EB(esterification bark), 에스테르화시킨 수피(EB)를 1 N 염산을 이용하여 재처리한 수피는 ATEB(acid-treated esterification bark), 그리고 에스테르화한 수피(EB)를 1 N 수산화나트륨 용액으로 재처리한 수피는 BTEB(base-treated esterification bark)로 하였다.

2.3. 등온흡착실험

수피와 Cu(II)와의 모든 등온흡착실험은 회분식(batch)으로 수행되었다. 먼저, Cu(II) 흡착에 있어 수용액의 초기 pH에 따른 수피의 전처리 효과를 알아보기 위한 실험에서는 Cu(II) 농도가 50 mg/L와 100 mg/L인 수용액 100 mL을 250 mL Erlenmeyer flask에 각각 넣고 5 N 황산 또는 6 N 수산화나트륨 용액을 이용하여 수용액의 초기 pH를 3, 4, 5, 6으로 각각 조정하였다. 그런 다음 준비한 수피 시료 1.5 g씩을 각각 첨가한 후 20°C에서 150 rpm으로 180분 동안 반응시켰다.

수용액의 Cu(II) 농도와 반응시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 20 mg/L에서 200 mg/L 범위의 Cu(II) 수용액을 제조하여 pH를 5.0으로 조절한 다음, 각 농도에 해당하는 수용액 100 mL를 250 mL Erlenmeyer flask에 넣은 후 수피 시료 1.5 g씩을 각각 첨가하였다. 그리고 반응시간에 따른 실험은 반응시간별로 5, 10, 20, 30, 60, 120, 180분에 대하여 각각 20°C에서 150 rpm으로 회전시키면서 수행하였다.

모든 등온 흡착실험에는 실험 자료의 QA(quality assurance)/QC(quality control)를 위해 수피 시료를 첨가하지 않은 대조군 실험을 포함시켰다. 그리고 반응 후 수용액은 0.45 μm membrane filter(Millipore)를 이용하여 여과하였으며, Cu(II)의 농도는 원자흡광분광기(model novAA 300, Analytik Jena, Germany)를 사용하여 분석하였으며, 수용액의 pH는 pH meter(model 710A, Orion)를 이용하여 측정하였다. 반응시간 t에서 흡착된 Cu(II)의 양은 다음 식에 근거하여 계산하였다.

$$q_t = (C_o - C_t) V/m \quad (2)$$

여기서, q_t는 시간 t에서 흡착된 Cu(II)의 양(mg/g), C_o는 수용액에서의 초기 Cu(II) 농도(mg/L), C_t는 시간 t에서 수용액에 존재하는 Cu(II) 농도(mg/L), V는 수용액의 용량(L), 그리고 m은 첨가한 수피의 양(g)이다.

2.4. 흡착동역학과 흡착평형 모델

본 연구에서는 유사 2차 동역학 모델식¹¹⁾을 적용하여 Cu(II)의 흡착량과 속도상수를 결정하고자 하였다. 유사 2차(pseudo second-order) 모델식은 시간에 따른 흡착량과 평형상태에서의 흡착량을 사용하여 다음과 같이 표시된다:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서, k₂는 유사 2차 반응속도 상수(g/mg/min)이다

경계조건을 t=0에서 t=t, q_t=0에서 q_t=q_t로 하여 식 (3)을 적분하면 다음과 같다:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

식 (4)에서 t/q_t와 t는 선형 관계를 나타내며, 이로부터 q_e와 k₂를 구할 수 있다.

수피에 의한 흡착평형을 평가하기 위해 Langmuir 모델¹²⁾과 Freundlich 모델¹³⁾을 사용하였다. Langmuir 모델은 균일한 표면에서 단층(monolayer) 흡착을 한다는 가정에서 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

여기서 q_e는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), q_{max}는 평형상태에서의 최대 흡착량(mg/g), C_e는 평형상태에서의 수용액내 흡착질의 농도(mg/L), 그리고 b는 흡착에너지를 나타내는 Langmuir 상수(L/mg)이다.

Freundlich 모델은 불균일한 흡착점과 다층(multilayer) 흡착을 가정하고 있으며, 다음 식과 같이 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

여기서 K_F 는 흡착력(sorption capacity) $[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$ 이고, $1/n$ 은 흡착강도(sorption intensity)를 나타내는 Freundlich 상수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수피의 전처리 효과와 pH 영향

수피의 전처리 방법에 따른 Cu(II)의 흡착 효율을 비교하기 위하여 pH가 3~6이고 Cu(II) 농도가 각각 50 mg/L와 100 mg/L인 수용액을 대상으로 회분식 등온흡착 실험을 수행하였으며, Fig. 2는 흡착실험으로부터 얻은 결과이다. Cu(II)는 pH 6 이하에서 Cu^{2+} 로 안정하게 존재하지만 pH 7 이상에서는 거의 모든 Cu(II)가 tenorite 형의 침전물로 존재하기 때문에,¹⁴⁾ 이러한 영향을 배제하기 위하여 pH 3~6 범위에서 실험을 수행하였다. Cu(II) 농도가 50 mg/L인 수용액에서 ATB와 BTB, 그리고 UTB에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 25~41%, 98~99%, 57~64% 범위이었으며, 각 수피에 대한 Cu(II) 흡착량은 각각 0.82~1.38 mg/g(ATB), 3.26~3.30 mg/g(BTB),

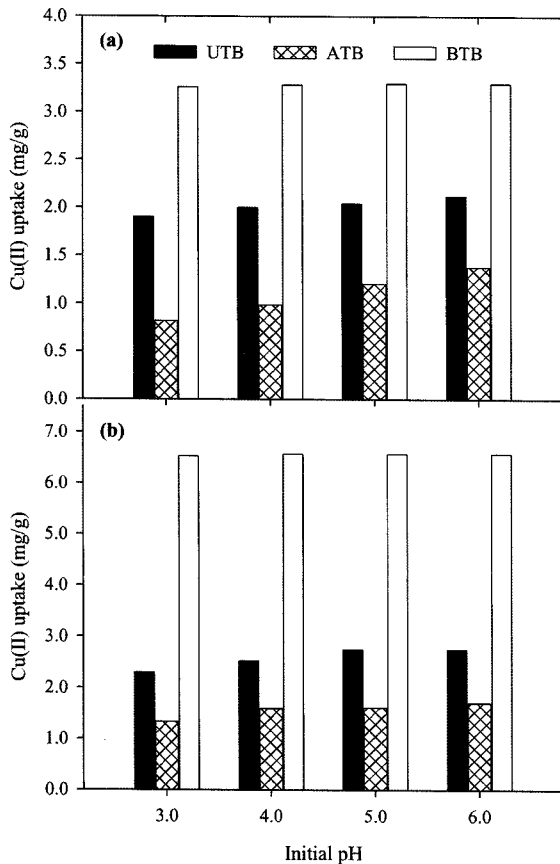


Fig. 2. Effect of the pretreatment of bark on copper removal in the pH range of 3~6 for initial Cu(II) ion concentration of (a) 50 mg/L and (b) 100 mg/L. Bark dosage: 1.5 g/100 mL; temperature: 20°C; time: 3 hr. Data shown are average values from duplicate measurements. UTB: untreated bark; ATB: acid-treated bark; BTB: base-treated bark.

1.90~2.12 mg/g(UTB) 범위이었다[Fig. 2(a)]. 그리고 Cu(II) 농도가 100 mg/L인 수용액에서 ATB와 BTB, 그리고 UTB에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 20~26%, 98~99%, 34~41% 범위이었으며, Fig. 2(b)에 나타낸 바와 같이 ATB와 BTB, 그리고 UTB의 Cu(II) 흡착량은 각각 1.34~1.71 mg/g, 6.53~6.57 mg/g, 2.30~2.75 mg/g 범위이었다. Cu(II) 농도가 100 mg/L인 수용액에서 나타난 UTB의 Cu(II) 흡착량을 기준으로 했을 때, 주어진 pH 범위에서 수산화나트륨을 이용한 수피의 화학적 전처리는 Cu(II)의 흡착량을 139~184% 정도 증가시키는 효과를 나타냈다. 이러한 흡착능력의 향상은 처리 과정에서 생성되는 carboxylate(RCOO^-) 이온의 증가에 의한 것으로 분석되었다. 그러나 염산을 이용한 수피의 전처리는 Cu(II)의 흡착량을 37~42% 정도 감소시키는 효과를 나타냈다.

일반적으로 수용액의 pH는 중금속 흡착에 영향을 미칠 수 있는데, Reddy 등¹⁵⁾은 수용액의 pH가 높을수록 수피에 의한 Cu(II) 이온의 제거가 증가하는 것으로 보고하였다. 본 실험의 경우 주어진 pH 범위에서 수용액의 pH가 Cu(II) 흡착에 미치는 효과는 크지 않았다. pH에 따른 Cu(II) 흡착량의 차이는 UTB의 경우 최대 0.45 mg/g 이하였으며, ATB와 BTB의 경우는 각각 0.35 mg/g과 0.04 mg/g 이하였다. 대체적으로 pH 5~6에서 최대 Cu(II) 흡착량을 나타냈다.

본 연구에서는 에스테르화 반응과 가수분해 반응을 이용하여 수피의 Cu(II) 흡착에 카르복실산(carboxylic acid, RCOOH)와 carboxylate 이온(RCOO^-)이 미치는 영향을 확인하고자 하였으며, Table 1에는 대조군 수피(UTB)와 에스테르화시킨 수피(EB), 그리고 산과 염기를 이용하여 가수분해 시킨 각각의 수피(ATEB, BTEB)에 흡착된 Cu(II)의 양을 나타냈다. 흡착실험에서 에스테르화시킨 수피(EB)의 Cu(II) 흡착량이 대조군 수피의 Cu(II) 흡착량(2.75 mg/g)에 비교하여 약 46%(1.26 mg/g)가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 Cu(II) 흡착량의 감소는 식 (1)에 따라 수피에 존재하는 카르복실산(carboxylic acid) 화합물이 산성의 메탄올에 의해 에스테르 화합물로 전환되었기 때문인 것으로 판단되며, 카르복실산(carboxylic acid) 작용기가 미치는 효과를 간접적으로 나타내고 있다. 이 결과에 따르면 Cu(II) 이온은 카르복실산(carboxylic acid) 작용기의 proton과 치환되어 anionic site에 결합하는 것으로 판단된다.¹⁶⁾

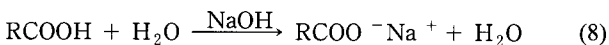
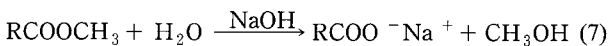
Table 1. Effects of esterification and hydrolysis reaction on Cu(II) uptake of bark^a

Cu(II) uptake(mg/g)	Control bark ^b	After esterification of control bark	After hydrolysis of esterified bark	
			1 N NaOH	1 N HCl
	2.75	1.49	6.60	1.44

^a 1.5 g of bark was added to 100 mL of 100 mg/L Cu(II) solution. The solution was shaken at pH 5.0 for 180 min at 20°C. Data shown are average values from duplicate measurements.

^b untreated bark(UTB)

Table 1에 제시한 결과와 같이 대조군 수피(UTB)를 에스테르화 반응으로 처리한 다음 수산화나트륨을 이용하여 가수분해 시킨 수피(BTEB)의 Cu(II) 흡착량(6.60 mg/g)은 에스테르화시킨 수피(EB)의 Cu(II) 흡착량(1.49 mg/g)에 비교하여 5.11 mg/g이 증가하였는데, 이는 에스테르화 반응으로 형성된 에스테르 화합물이 식 (7)에 따라 수산화나트륨에 의해 sodium carboxylate가 생성됨으로써^{3,10,16} 수용액에서 이온화된 RCOO⁻ 작용기와 Cu(II)가 결합한 것으로 판단할 수 있다. 특히 수산화나트륨을 이용하여 가수분해시킨 수피(BTEB)의 Cu(II) 흡착량(6.60 mg/g)은 Fig. 2(b)에 나타난 BTB의 Cu(II) 흡착량(6.57 mg/g)과 매우 유사하였다. 일반적으로 sodium carboxylate는 카르복실산(carboxylic acid)보다 물에 대한 용해도가 더 큰 특성을 지니고 있는데, sodium carboxylate는 에스테르 화합물의 가수분해반응[식 (7)] 이외에도 카르복실산(carboxylic acid) 화합물의 가수분해반응[식 (8)]에 의해서도 생성된다. Fig. 3은 Bio-Rad(Cambridge, USA)의 FTS 3000 FT-IR(Fourier transform infrared) spectrophotometer를 이용하여 수산화나트륨을 이용하여 전처리하였을 경우에 나타나는 IR band의 특성을 보여주고 있다. Fig. 3에서 1,600 cm⁻¹ 근처는 aromatic ring의 C=C stretching과 carboxylate(COO⁻)의 asymmetric stretching에 해당되며, 1,750 cm⁻¹ 부근은 ester group의 C=O stretching으로 해석된다.³ 이상의 결과로 볼 때 수산화나트륨을 이용하여 전처리한 수피(BTB)의 증가된 Cu(II) 흡착효율은 목질의 경우와 유사하게 수피에 함유된 에스테르와 카르복실산(carboxylic acid) 화합물의 가수분해로부터 새롭게 생성된 carboxylate 이온에서 비롯된 것으로 판단된다.⁸



수산화나트륨을 이용한 가수분해반응은 에스테르화시킨 수피(EB)의 Cu(II) 흡착량을 증가시키는 효과를 나타냈지만, 염산을 이용한 가수분해반응은 아무런 효과를 나타내지 않은 것으로 분석되었다. Table 1과 같이 에스테르화시킨 수피(EB)

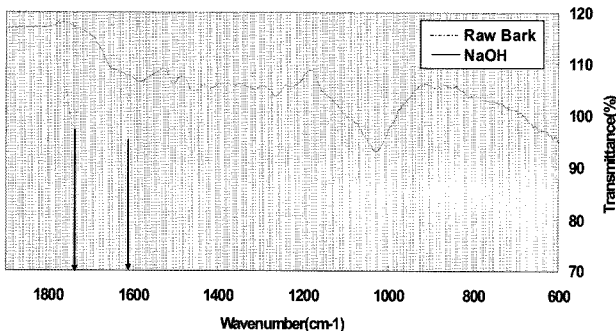
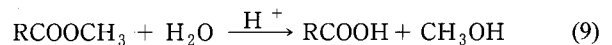


Fig. 3. FT-IR spectra of the raw bark and NaOH-treated bark.

의 Cu(II) 흡착량(1.49 mg/g)과 염산으로 가수분해 시킨 수피(ATEB)의 Cu(II) 흡착량(1.44 mg/g)은 매우 유사하였다. 수피의 전처리를 위해 염산을 이용한 Gaballah 등⁴)의 연구에 의하면 염산을 이용한 처리는 수피 내 polymer 함량, 특히 cellulose와 hemicellulose의 함량을 감소시키는 반면에 리그닌의 함량을 증가시키는 효과를 나타내며, Cu(II) 이온은 리그닌의 hydroxyl 작용기와 결합함으로써 수용액으로부터 제거된다. 본 연구의 실험결과를 Gaballah 등⁴)의 연구결과에 근거하여 해석할 때 염산으로 전처리한 수피에서 Cu(II) 흡착에 관여하는 주요 작용기는 리그닌의 hydroxyl group인 것으로 판단되지만, 리그닌의 hydroxyl group에 의해 제거되는 Cu(II) 흡착량은 carboxylate(RCOO⁻) 이온에 의해 제거되는 흡착량보다 작은 것으로 보인다. 이론적으로는 식 (9)와 같이 에스테르는 산에 의한 가수분해반응으로 카르복실산(carboxylic acid)이 생성될 수 있지만, 염산을 이용한 처리로 인해 수피로부터 에스테르로 구성된 화합물이 용출되어 Table 1의 결과와 같이 에스테르화시킨 수피(EB)의 Cu(II) 흡착에 염산을 이용한 가수분해반응이 아무런 효과를 나타내지 않은 것으로 해석할 수 있다. 특히 Fig. 2(b)에 나타난 pH 5에서 ATB의 Cu(II) 흡착량(1.61 mg/g)은 UTB의 Cu(II) 흡착량(2.75 mg/g)에 비교하여 1.14 mg/g이 감소하였는데, 여기서 감소한 Cu(II) 흡착량은 Table 1에 제시한 대조군 수피(UTB)의 Cu(II) 흡착량과 에스테르화시킨 수피의 Cu(II) 흡착량 사이에서 발생한 차이(1.26 mg/g)와 유사하였다. 앞에서 화학적 전처리를 수행하지 않은 수피의 Cu(II) 흡착에 카르복실산(carboxylic acid) 작용기가 관여하는 것이 확인되었는데, 이러한 사실로 볼 때 ATB의 경우 수피 내 에스테르 이외에 Cu(II) 이온과 결합할 수 있는 카르복실산(carboxylic acid)으로 이루어진 polymer 화합물(예, polysaccharides)²)이 염산에 의해 용출되었기 때문에 ATB의 흡착 효율이 낮아진 것으로 해석된다.



염산을 이용한 수피의 전처리가 Cu(II) 흡착에 미치는 효과는 수피 종류에 따라 차이를 나타내는 것으로 보인다. 실험조건(수용액의 용량, 수피의 양 등)에 따라 차이가 있지만 염산을 이용하여 처리한 viz, sal(*Shorea robusta*), mango (*Mangifera indica*), jackfruit(*Artocarpus integriflora*), scots pine(*Pinus sylvestris*) 수피의 Cu(II) 흡착량은 5~51 mg/g으로서,^{4,15} 본 실험에서 전처리한 *Pinus densiflora* 수피의 Cu(II) 흡착량(1.61 mg/g)보다 상당히 높았다. 이들 수피의 경우 염산을 이용한 전처리를 통해 Cu(II) 흡착효율이 약 30% 정도 증가하는 것으로 나타났다.¹⁵ 그러나 본 실험의 결과는 Cu(II) 흡착에 있어 염산을 이용한 *Pinus densiflora* 수피의 전처리는 수산화나트륨을 이용한 방법보다는 비효과적일 뿐만 아니라 처리를 하지 않은 대조군 수피의 흡착효율보다도 낮았다.

수피를 이용한 중금속 제거에 대해 고찰한 문헌⁴)에 따르면 Cu(II)는 수피에 존재하는 carboxylic 작용기와 반응, cellulose와 수화된 Cu(H₂O)₆²⁺ 이온과의 수소결합, 그리고 리그

닌의 hydroxyl 작용기와의 착물(complex) 형성에 의해 제거 되는 것으로 알려지고 있다. 본 연구결과로 볼 때 Cu(II) 흡착에 상당히 효과적인 것으로 나타난 수산화나트륨으로 처리한 수피에 관련된 Cu(II) 흡착의 주요 기작은 sodium carboxylate로부터 Na^+ 이온이 Cu^{2+} 이온으로 치환되는 이온교환(ion exchange)과 더불어 Cu^{2+} 이온과 표면 작용기(RCOO^-)와의 착물반응(complexation)인 것으로 가정된다.

3.2. 수피의 흡착동역학과 흡착평형

Cu(II)에 대해 상대적으로 높은 흡착효율을 나타낸 BTB를 대상으로 Cu(II) 농도가 상이한 수용액을 이용하여 등온흡착실험을 수행하였으며, 그리고 비교를 위해 UTB를 이용하여 흡착실험을 수행하였다. UTB의 경우 상대적으로 낮은 Cu(II) 흡착능력을 나타냄에 따라 낮은 농도범위에서 등온흡착실험을 수행하였다. 초기 Cu(II) 농도와 반응시간의 변화에 따른 UTB와 BTB의 등온흡착실험결과를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 초기 Cu(II) 농도가 21, 52, 79 mg/L인 수용액에서 반응시간 180분 이후에 UTB에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 87, 60, 43%이었으며, Cu(II) 농도가 21 mg/L에서 79 mg/L로 증가함에 따라 UTB의 Cu(II) 흡착량은 1.18 mg/g에서 2.25 mg/g까지 증가하였다. 그리고 초기 Cu(II) 농도가 100, 150, 201 mg/L인 수용액에서 BTB

에 의한 Cu(II) 제거율은 각각 99, 97, 93%이었으며, Fig. 5와 같이 초기 Cu(II) 농도가 100 mg/L에서 201 mg/L로 증가함에 따라 BTB의 Cu(II) 흡착량은 6.56 mg/g에서 12.52 mg/g까지 증가하였다. 특히 BTB의 Cu(II) 흡착력은 김 등⁸⁾이 보고한 수산화나트륨으로 전처리한 목질의 Cu(II) 흡착력보다 약 2.1배가 높은 수준이다.

UTB와 BTB에 의한 이론적인 Cu(II) 흡착량과 동역학 속도상수를 알아보기 위하여 등온흡착실험결과를 유사 2차 동역학 모델[식 (4)]에 적용하였으며, UTB와 BTB에 의한 Cu(II)의 흡착은 유사 2차 동역학 모델에 잘 부합되는 것으로 나타났다. Table 2에 나타낸 UTB의 경우 유사 2차 동역학 모델로부터 구한 q_e 값은 1.23~2.37 mg/g 범위이었으며, q_e 값이 2.37 mg/g에서 1.23 mg/g으로 감소함에 따라 k_2 값은 0.033 g/mg/min에서 0.124 g/mg/min로 증가하였다. Table 3에 나타낸 BTB의 경우 유사 2차 동역학 모델로부터 계산된 q_e 값은 6.58~12.77 mg/g 범위이었으며, q_e 값이 12.77 mg/g에서 6.58 mg/g로 감소함에 따라 k_2 값은 0.014 g/mg/min에서 0.284 g/mg/min로 증가하였다. 이는 초기 Cu(II) 농도가 평형에 도달하는 반응시간에 영향을 미친다는 것을 의미한다. Cu(II) 농도가 100 mg/L에서 201 mg/L로 증가할 때 q_e 값은 약 2배가 증가하는 반면에 k_2 값은 약 20배가 감소하는 것으로 나타났다.

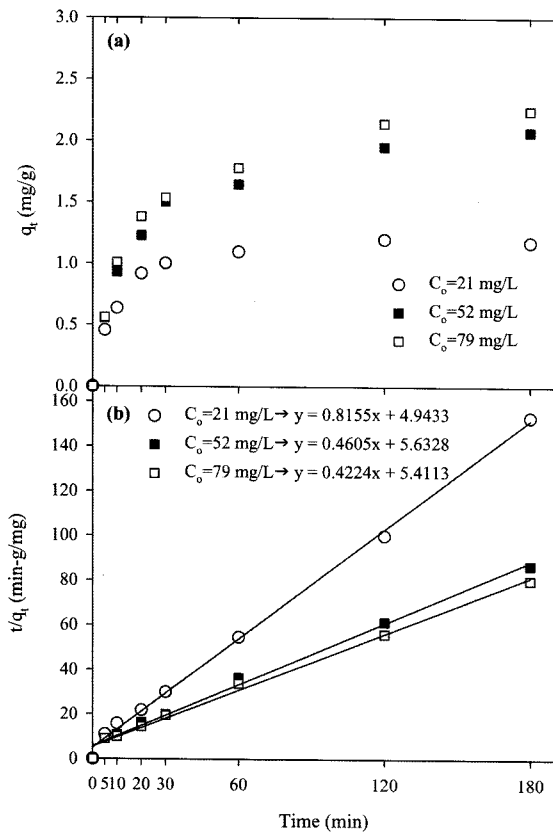


Fig. 4. (a) Copper sorption capacity and (b) pseudo second-order adsorption kinetics for UTB(untreated bark) at different initial Cu(II) concentrations. Initial pH: 5.0; bark dosage: 1.5 g/100 mL; temperature: 20 °C.

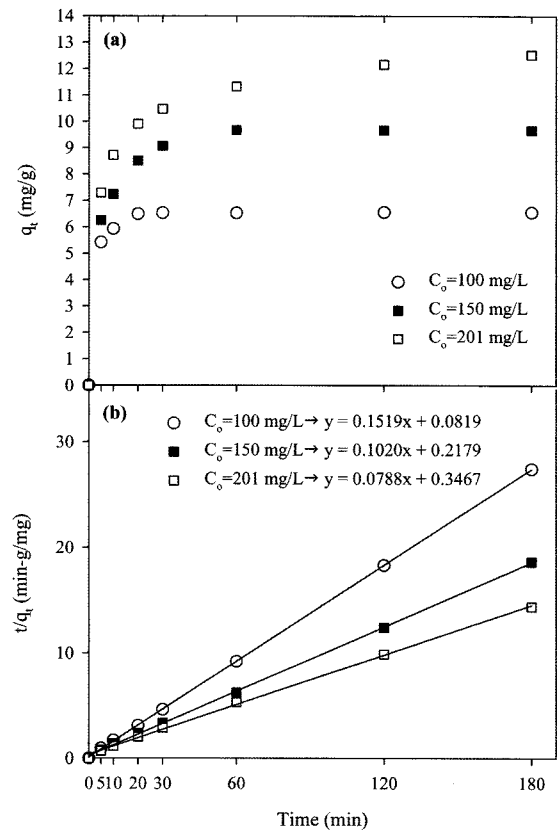


Fig. 5. (a) Copper sorption capacity and (b) pseudo second-order adsorption kinetics for BTB(base-treated bark) at different initial Cu(II) concentrations. Initial pH: 5.0; bark dosage: 1.5 g/100 mL; temperature: 20 °C.

Table 2. Pseudo second-order kinetic constants for UTB(untreated bark) at different initial Cu(II) concentrations

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	R^2
21	1.23	0.135	0.9976
52	2.17	0.038	0.9921
79	2.37	0.033	0.9915

Table 3. Pseudo second-order kinetic constants for BTB(base-treated bark) at different initial Cu(II) concentrations

C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	R^2
100	6.58	0.282	1.0000
150	9.80	0.048	0.9997
201	12.69	0.018	0.9987

흡착평형에 대한 예측은 다른 운전조건하에서 공정의 설계 및 운전 최적화를 위하여 중요한 부분이다. 흡착평형 결과를 이용하여 증금속 농도와 흡착제 양의 관계로부터 흡착량 및 친화도를 알 수 있다. 흡착실험결과를 식 (5)의 Langmuir 모델식과 식 (6)의 Freundlich 모델식에 적용하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4와 같이 UTB와 BTB의 Cu(II) 흡착특성은 두가지 등온식에 의해 모두 잘 표현되는 것으로 나타났다. 특히 UTB의 경우는 Langmuir 모델식에 상대적으로 더 잘 부합되었다.

Freundlich 등온식의 K_F 값으로부터 수피의 Cu(II) 흡착량이 수산화나트륨을 이용한 전처리로 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 0.1에서 1 사이에 있는 $1/n$ 값은 양호한(favorable) 흡착을 의미한다.¹⁷⁾ Langmuir 등온식으로부터 계산한 BTB의 q_{max} 와 b 는 각각 14.20 mg/g와 0.52 L/mg이었으며, 특히 BTB의 q_{max} 는 UTB의 q_{max} 와 비교하여 약 5.9배가 높았다. Langmuir 등온식의 기본적인 특성은 무차원 상수인 separation factor(R_L)로 나타낼 수 있다.¹⁸⁾

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (10)$$

여기서 b 는 Langmuir 상수이고, C_0 는 Cu(II)의 초기농도(mg/L)이며, Table 5에 나타낸 바와 같이 R_L 값은 등온식의 형태를 의미한다. 0에서 1 사이의 R_L 값은 양호한 흡착을 의미하는데,¹⁸⁾ BTB의 R_L 값은 0.01에서 0.02 범위이었으며, UTB의 R_L 값은 0.02에서 0.08 범위이었다.

Table 4. Isotherm constants for Cu(II) adsorbed onto UTB(untreated bark) and BTB(base-treated bark)

Bark	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_{max}^a	b^b	R^2	K_F^c	$1/n$	R^2
UTB	2.76	0.17	0.9825	1.12	0.26	0.9782
BTB	13.62	0.70	0.9929	5.36	0.35	0.9855

^a q_{max} (mg/g); ^b b (L/mg); ^c K_F [(mg/g)(L/mg)^{1/n}]

4. 결론

국내에서 생육하고 있는 소나무 종류인 *Pinus densiflora*로부터 얻은 수피를 화학적으로 전처리하여 수용액으로부터 Cu(II)의 제거를 위한 흡착실험을 수행하였다. 화학적 전처리는 염산과 수산화나트륨을 이용하여 수행하였고, 실험을 통하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) pH 3~6 범위에서 수용액의 Cu(II) 농도가 50 mg/L에서 100 mg/L로 증가할수록 수피에 의한 Cu(II) 흡착량은 증가하였으며, 대체적으로 수피에 의한 Cu(II) 흡착은 수용액의 pH 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 1 N 수산화나트륨을 이용하여 전처리한 수피의 효율이 가장 높았다. Cu(II) 농도가 100 mg/L인 수용액을 대상으로 한 회분식 흡착실험에서 Cu(II) 흡착효율은 1 N NaOH 용액을 이용하여 전처리한 수피(98~99%)가 대조군 수피(34~41%)를 비롯하여 1 N HCl 용액으로 전처리한 수피(20~26%)보다 높은 것으로 나타났다. 특히 수산화나트륨을 이용한 수피의 화학적 전처리는 Cu(II)의 흡착량을 139~184% 정도 증가시키는 효과를 나타냈으나, 염산을 이용한 수피의 전처리는 Cu(II)의 흡착량을 37~42% 정도 감소시키는 효과를 나타냈다. 이와 같은 결과는 수피에 존재하는 카르복실산(carboxylic acid, RCOOH)이 Cu(II)이온의 흡착에 관여하기 때문인 것으로 확인되었으며, 특히 수산화나트륨을 이용하여 전처리한 수피에서 나타나는 Cu(II)의 높은 흡착효율은 수피에 존재한 에스테르 화합물과 카르복실산 화합물이 가수분해되어 생성되는 sodium carboxylate 때문인 것으로 판단되었다.

2) 수피의 Cu(II) 흡착은 유사 2차 동역학 모델로 설명이 가능하였으며, 수산화나트륨으로 전처리한 수피에 대해 유사 2차 동역학 모델식으로부터 계산된 최대 q_e 값은 12.77 mg/g이었으며, 이에 해당하는 k_2 값은 0.014 g/mg/min이었다. 수피의 Cu(II) 흡착특성은 Langmuir와 Freundlich 등온식에 의해 모두 잘 표현되는 것으로 나타났다. 수산화나트륨으로 전처리한 수피와 대조군 수피에 대해 Langmuir 등온식으로부터 계산한 q_{max} 값은 14.20 mg/g과 2.41 mg/g이었다.

사 사

본 연구의 수행은 강원지역환경기술개발센터의 지원으로 가능하였으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Gloaguen, V. and Morvan, H., "Removal of heavy metal ions from aqueous solution by modified barks," *J. Environ. Sci. Health*, **A32**(4), 901~912(1997).
- Gaballah, I. and Kilbertus, G., "Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solution and industrial effluents using modified barks," *J. Geo-*

- chem. Exper.*, **62**, 241~286(1998).
3. Min, S. H., Han, J. S., Shin, E. W., and Park, J. K., "Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper bark," *Water Res.*, **38**(5), 1289~1295(2004).
 4. Gaballah, I., Goy, D., Allain, E., Kilbertus, G., and Thauront, J., "Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks," *Metall. Mater. Trans. B*, **28B**(1), 13~23(1997).
 5. Al-Asheh, S. and Duvnjak, Z., "Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark," *J. Hazard. Mater.*, **56**(1), 35~51(1997).
 6. Morita, M., Higuchi, M., and Sakata, I., "Binding of heavy metal ions by chemically modified woods," *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**(3), 1013~1023(1987).
 7. Shin, E. W. and Rowell, R. M., "Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement," *Chemosphere*, **60**(8), 1054~1061(2005).
 8. 박세근, 김하나, 김영관, "Pinus densiflora 목질을 이용한 수용액 중의 Cu(II) 흡착," *상하수도학회지*, **21**(1), 27~36(2007).
 9. 오미영, 김영관, "분말 소나무 수피를 이용한 수용액 중의 납 이온 흡착," *상하수도학회지*, **20**(3), 389~395(2006).
 10. Tiemann, K. J., Gardea-Torresdey, J. L., Gamez, G., Dokken, K., and Sias, S., "Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(III) and Ni(II) Ligands in alfalfa biomass," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(1), 150~154(1999).
 11. Ho, Y. S. and McKay, G., "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat," *Water Res.*, **34**(3), 735~742(2000).
 12. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361~1403(1918).
 13. Freundlich, H., "Ueber die adsorption in loesungen," *Z. Phys. Chem.*, **57**, 385~470(1907).
 14. 양재규, 유목련, 이승목, "중금속 제거용 흡착체로서 철광사 적용," *대한환경공학회지*, **27**(11), 1180~1185(2005).
 15. Reddy, B. R., Mirghaffari, N., and Gaballah, I., "Removal and recycling of copper from aqueous solutions using treated Indian barks," *Resour. Conserv. Recy.*, **21**, 227~245(1997).
 16. Shin, E. W., Karthikeyan, K. G., and Tshabalala, M. A., "Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood," *Bioresour. Technol.*, **98**(3), 588~594(2007).
 17. Kadirvelu, K. and Namasivayam, C., "Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption of lead (II) from aqueous solutions onto coir-pith carbon," *Environ. Technol.*, **21**(10), 1091~1097(2000).
 18. McKay, G., Blair, H. S., and Gardener, J. R., "Adsorption of dyes on chitin. I. equilibrium studies," *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**(8), 3043~3057(1982).