

## An influence on EDC/PPCPs adsorption onto single-walled carbon nanotubes with cationic surfactant

단일벽 탄소나노튜브의 미량유해물질 흡착거동에서 양이온 계면활성제의 영향에 관한 연구

Jiyong Heo<sup>1</sup> · Heebum Lee<sup>1</sup> · Jonghun Han<sup>1</sup> · Mihyang Son<sup>2</sup> · Namguk Her<sup>1\*</sup>

허지용<sup>1</sup> · 이희범<sup>1</sup> · 한중훈<sup>1</sup> · 손미향<sup>2</sup> · 허남국<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>육군3사관학교 · <sup>2</sup>충성대연구소

**Abstract :** Recent studies have been reported the presence of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products (EDC/PPCPs) in surface and wastewater, which could potentially affect to the complicate behavior in coupled presence of nano-colloid particles and surfactants (adsorption, dispersion, and partitioning). In this study, the adsorption of EDC/PPCPs by Single Walled Carbon Nanotubes (SWNTs) as a representative of nano-particles in cationic surfactant solutions were investigated. Hydrophobic interactions ( $\pi$ - $\pi$  Electron Donor-Acceptor) have been reported as a potential adsorption mechanisms for EDC/PPCPs onto SWNTs. Generally, the adsorptive capacity of the relatively hydrophobic EDC/PPCPs onto SWNTs decreased in the presence of cationic surfactant (Cetyltrimethyl Ammonium Bromide, CTAB). This study revealed that the competitive adsorption occurred between CTAB cations and EDC/PPCPs by occupying the available SWNT surface (CTAB adsorption onto SWNTs shows five-regime and maximum adsorption capacity of 370.4 mg/g by applying the BET isotherm). The adsorption capacity of 17  $\alpha$ -ethinyl estradiol (EE2) on SWNT showed the decrease of 48% in the presence of CTAB. However, the adsorbed naproxen (NAP) surely increased by forming hemimicelles and resulted in a favorable media formation for NAP partition to increase SWNTs adsorption capacity. The adsorbed NAP increased from 24 to 82.9 mg/g after the interaction of CTAB with NAP. The competitive adsorption for EDC/PPCPs onto SWNTs is likely to be a key factor in the presence of cationic surfactant, however, NAP adsorption showed a slight competition through  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_3$  interaction by forming hemimicelles on SWNT surface.

**Key words :** Single-walled carbon nanotubes, EDC/PPCPs, adsorption, cationic surfactant, micelle, CMC

**주제어 :** 단일벽 탄소나노튜브, 내분비계 장애물질과 의약 및 개인위생용품, 흡착, 양이온성 계면활성제, 미셀, 임계미셀농도

### 1. 서론

최근 하수 및 생활폐수에서 미량 오염물질이나 계면활성제, 나노/콜로이드계 물질이 발견되고 있다. 이중 내분비계 장애물질과 일상의약 및 개인위생용품들(Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care

Products, EDC/PPCPs)이 체내에 유입되면 미량으로도 염색체의 변이과정에 영향을 미칠 수 있는 위험이 있는 것으로 보고되고 있다(Han et al., 2012). 이러한 물질들이 하수에 유입되는 경우에는 적절한 처리공정 없이 하천으로 흘러들어감으로서 생태계는 물론이고 생활하수에도 존재하게 되기 때문에 최종적으로 체내에 유입되어 이상을 일으킬 가능성이 상존한다. 주변에서 흔히 생활용품에 사용되는 계면활성제는 친수성

\* Received 03 April 2014, revised 31 July 2014, accepted 07 August 2014.

\* Corresponding author: E-mail : namgukher@naver.com

기(Hydrophilic)와 친유성기(Lipophilic)를 동시에 가지고 계면의 자유에너지를 낮추는 역할로 인해 텍스타일, 페인트, 종이, 화장품 및 섬유산업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 최종적으로 수생태계로 유출된다(Wang et al., 2003). 수생태계에서 조류나 미생물이 오랜 시간 동안 내분비계 장애물질과 의약, 개인위생용품들 및 계면활성제에 노출 된다면 생체막에 변화가 생기거나 성장하는데 많은 영향을 미치게 된다(Westerhoff et al., 2005). 또한 인 성분을 포함한 계면활성제는 미생물의 성장을 촉진시켜 상수처리에 방해인자로 작용하는 것이 보고된 바 있다(Ivankovic et al., 2009).

최근 새롭게 부각되는 엔지니어링 나노물질(Engineered Nanomaterials, ENMs)들은 물리적, 화학적 및 광화학적 속성들이 뛰어나 에너지, 의약분야 및 소비재 산업 등에 광범위하게 적용되고 있다. 나노입자의 크기는 지름이 1 ~ 100나노미터인 물질로서 넓은 표면적을 가진 콜로이드상의 불균일 분산 입자로 존재하며, 본질적으로 큰 표면에너지를 가지고 있기 때문에 입자간 van Der Waals's 결합 힘이 정전기적 척력 및 입자중력을 극복하게 된다. 이로 말미암아 입자표면의 기능화에 의해 안정성을 추구하려는 속성으로 인해 나노입자들 사이에서 응집현상이 발현되게 된다. 엔지니어링 나노물질의 일종인 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)는 탄소원자가 공유결합으로 이루어진 단일층 구조의 흑연면이 나노 크기의 직경으로 둥글게 말린 상태이며(김동욱 등, 2006; 이선화 등 2007; Qiang Fu and Jie Liu 2005), 최근 이러한 나노입자의 분산방법에 대한 다양한 연구가 진행되었다. 이중 계면활성제는 탄소나노튜브의 강한 van der Waals 결합이나  $\pi-\pi$  상호작용으로부터 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)를 분산시키기 때문에 나노입자의 침전 및 시간에 따른 분산 안정성 평가에 자주 이용되고 있다(Heo et al., 2012).

단일벽 탄소나노튜브는 최근 오염물질 등의

흡착분야 적용성에서 큰 비표면적과 기공으로 인해 소수성 유기물질, 유기화합물, 불소원자, 자연유기물질, 나프탈렌 등의 여러 흡착실험 결과 강한 상대적 흡착성이 보고되고 있다(박경아, 2004; 이상국, 2010; 정권, 2013, Yang et al., 2010). 이와 더불어 최근 나노물질의 광범위한 사용증대에 따라 이러한 나노입자들의 수생태계 노출이 증대되고 있지만 수계에 존재하는 계면활성제와의 상호 거동에 관한 연구는 미비한 실정이다. 그러므로 이와 같은 미량 오염물질, 계면활성제 및 나노/콜로이드계 물질들이 환경수계에서 출현하였을 때 효율적인 상·하수 처리와 수질관리를 위해 단일벽 탄소나노튜브의 미량유해물질 흡착거동에서 양이온 계면활성제의 영향에 관한 연구가 필요하다. 그럼으로, 본 연구에서는 대표적인 나노흡착 물질로서 단일벽 탄소나노튜브(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNTs)를 선정하고 내분비계 교란 물질(EDC) 및 의약품 개인관리용품(PPCP)과 같은 미량 오염 물질들과 양이온 계면활성제인 CTAB이 임계미셀농도(Critical Micelle Concentrations, CMC)의 범위로 존재하였을 때 이들의 상호작용 및 탄소나노튜브의 흡착영향특성을 연구하고자 하였다.

## 2. 연구방법 및 재료

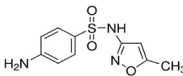
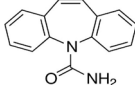
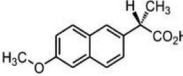
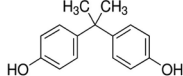
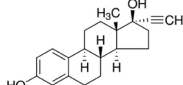
### 2.1 재료 및 특성

본 연구에서 사용된 양이온 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide), 다섯 종류의 EDC/PPCPs와 실험에 필요한 표준시약인 염화나트륨, 수산화나트륨, 이염기 인산칼륨, 염산 등은 Sigma Aldrich사의 순도 99% 이상의 제품을 구매하여 사용하였다. CTAB과 EDC/PPCPs의 대표적인 물리·화학적 특성(분자량, 임계농도, 용해도 및 화학구조)은 Table 1 및 2에 나타내었다. EDC/PPCPs는 친소수성에 따른 SWNTs의 흡착특성을 살펴보기 위해 분자량(Molecular Weight, MW), 용해도(Water

Table 1. Characteristics of surfactant

| Surfactant                                  | Type     | MW    | CMC/mM | Salt | Formula           | Structure  |
|---|----------|-------|--------|------|-------------------|--|
| CTAB<br>(Cetyltrimethylammonium<br>bromide) | Cationic | 364.5 | 0.9    | NaBr | $C_{19}H_{42}BrN$ | $  \begin{array}{c}  CH_3 \quad Br^- \\    \\  H_3C(H_2C)_{15} - N^+ - CH_3 \\    \\  CH_3  \end{array}  $ |

Table 2. Physicochemical properties of the EDC/PPCPs used in this study

| Compound                                | Formula               | Chemical Structure  | MW    | pK <sub>a</sub> | Log K <sub>ow</sub> | Water Solubility |
|---|-----------------------|---|-------|-----------------|---------------------|------------------|
| SMT<br>(Sulfamethoxazole)               | $C_{10}H_{11}N_3O_3S$ |    | 253.3 | 5.81            | 0.79                | 0.459            |
| CBM<br>(Carbamazepine)                  | $C_{15}H_{12}N_2O$    |    | 236.3 | 13.96           | 2.77                | 0.15             |
| NAP<br>(Naproxen)                       | $C_{14}H_{14}O_3$     |    | 230.2 | 4.15            | 3.18                | 0.159            |
| BPA<br>(Bisphenol A)                    | $C_{15}H_{16}O_2$     |   | 228.3 | 10.2            | 3.3                 | 0.12             |
| EE2<br>(17 $\alpha$ - ethynylestradiol) | $C_{20}H_{24}O_2$     |  | 296.4 | 10.4            | 3.7                 | 0.011            |

Solubility) 및 log Kow 등의 특성을 고려하여 선정하였다. SWNTs는 Cheaptubes(Vermont, USA)에서 길이 5 ~ 30 m, 1 ~ 2 nm의 외측 직경의 평균길이와 96.3%의 탄소함량을 갖고 있는 단일벽 탄소나노튜브를 구매하여 별도의 처리 없이 사용하였다. 시험에 사용된 시약 중 메탄올은 Burdick & Jackson(MI, USA)사의 HPLC 등급을 사용하였으며, 초순수는 수도물(Tap water)을 1차 Branstead (A56220-857)와 3차 Branstead(D-11901)를 이용하여 정수 처리 후 사용하였다.

## 2.2 흡착실험

1 mM의 농도를 갖도록 EDC/PPCP를 메탄올에 용해시킨 뒤 초순수에 희석시키고 실온에서 SWNTs 흡착제와 혼합시킨다. 100 ml의 유리병에 EDC/PPCPs 1000 nM를 첨가한 뒤 잔

여흡착을 방지하기 위하여 테플론테이프로 밀봉하고 Stir를 이용하여 100 rpm으로 120 시간 동안 교반시켰다. EDC/PPCPs의 흡착 실험에서 수리 화학적 조건을 위해서 pH는 0.1 mM 인산염버퍼와 HCl, NaOH를 사용하여 수용액은 pH=6.5, 이온강도는 NaCl을 이용하여 2 mM로 각각 조절하였다. 채취한 시료는 0.45 m (NORM-JECT, 독일)멤브레인 필터링을 거쳐 2 mL vial 2개에 각각 2 mL 씩 나누어 담아 보관하였고 준비된 시료는 HPLC(High Performance Liquid Chromatography, Agilent 1200 series) 시스템을 이용하여 시료에 남아있는 EDC/PPCPs의 양을 분석하였다.

## 2.3 분석방법

HPLC 시스템은 Binary Pump SL을 탑재한 Agilent 1200 Series을 이용하여 분석하였

다. Fig. 1은 EDC/PPCPs의 각 화합물을 3D-형광분석(3D-Fluorescence)을 이용하여 스캔한 그림이다. 형광분석은 분자가 빛을 흡수하면 분자는 보다 높은 에너지의 들뜬 상태로 올라가게 된다. 빛을 흡수한 분자가 들뜬상태로 올라가면 불안정 하게 되어 흡수한 에너지를 열의 형태로 방출하거나 다른 파장의 빛을 방출하면서 원래 상태로 떨어지게 되는데, 이를 측정하여 물질의 특성을 확인하는 방법이다(이상국 등, 2012). 다양한 EDC/PPCPs와 CTAB이 동시에 출현하는 조건에서 3D-형광분석을 통해 최대의 Isoabsorbance값을 갖는 파장을 선정하였다. 이러한 분석방법을 통하여 UV-280nm와 FLD를 각각 Isoabsorbance과 3D plot를 나타내었다. Isoabsorbance의 그림을 보게 되면 중간부분에서 짙으며 갈수록 연하게 퍼져가는 것이 보인다. 이는 DAD와 FLD에서 분석된 peak의 최대의 정점이라고 할 수 있으며 분

석을 통하여 최적의 Excitation과 Emission파장을 도출하였으며, 최종적으로 EDC/PPCPs와 CTAB 물질들은 High Performance Liquid Chromatography(Agilent 1200 series) DAD/FLD 시스템을 이용하여 분석하였다.

Fig. 2는 HPLC를 이용하여 각 화합물을 분석한 결과이다. EDC/PPCP 화합물 각각 10 M과 CTAB의 0.5 CMC 표준용액을 DAD와 FLD로 검출한 후 EDC/PPCPs 정량적 분석은 피크 면적을 적분하여 실시하였다(Heo et al., 2012). EDC/PPCPs 및 계면활성제의 식별은 표준 용액의 크로마토그램의 지연시간에 대응하는 DAD 및 FLD 방출 신호의 피크를 비교함으로써 확인하였다. DAD는 LC에서 가장 많이 사용되고 있는 검출기로서 화합물이 빛을 흡수하는 성질을 이용하는 방법으로 빛에 대한 흡광도를 측정하여 각 성분의 농도를 측정하는 장치이다. FLD는 에너지 평형 상태 중에 형광이 발생하는 화

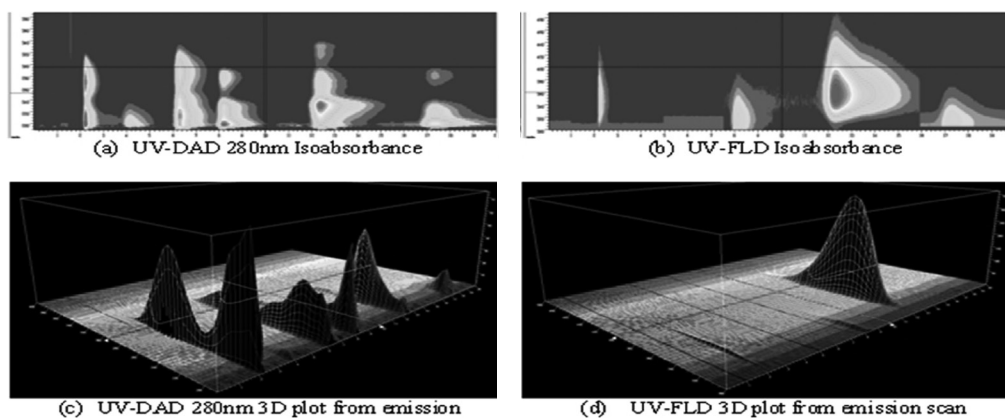


Fig. 1. Isoabsorbance and 3D plot from emission scan containing mixed 10  $\mu$ M of EDC/PPCPs.

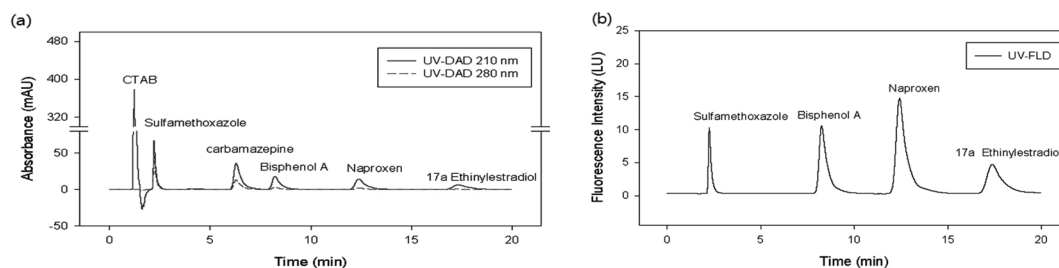


Fig. 2. DAD and FLD chromatograms of standard solution containing 10 M of mixed EDC/PPCPs in the presence of 0.5 CMC of CTAB.

합물의 특성을 검출함으로써 UV 흡광도에 비하여 10-100배 이상의 우수한 감도를 가진다. Fig. 1에서 DAD로 분석 했을 때에 흡광도 UV-210 nm와 UV-280 nm의 파장에 따른 각 화합물의 UV 흡수강도를 나타내었고 이와 동일하게 FLD를 이용하여 EDC/PPCPs의 현광세기를 측정하여 나타내었다. 적용결과 EDC/PPCPs의 경우에는 FLD의 감도가 우수하여 EDC/PPCPs는 FLD를 적용하여 분석하였고, 계면활성제인 CTAB은 FLD상에 피크가 나타나지 않아 DAD를 이용하여 분석하였다. 본 연구에서 적용한 HPLC-DAD-FLD 방법의 검출한계(Limit of Detection; LOD)는 EDC/PPCPs의 경우에는 25 nM, CTAB의 경우에는 100 nM을 각각 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 SWNTs에 CTAB의 흡착평형 관계

CATB의 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs) 흡착에 대해 용질의 흡착농도( $C_e$ )와 평형흡착량( $q_e$ )의 관계를 통해 전체 5단계의 흡착단계로 나타내었다. Fig. 3에서는 SWNTs에 CTAB이 흡착되면서 평형단계를 이루는 과정을 나타내었으며, Fig. 4에서는 흡착과정에서 SWNTs에 CTAB의 흡착단계별 가능한 모식도(Fig. 4)를 나타내었다. SWNTs는 탄소원자가 공유결합으로 이루어진 육각의 흑연튜브 형태를 갖추고 있어 탄소의 구조에 의해 전기적 특성이 달라지면서 금속성이나 반도체성을 띠게 된다. 이러한 SWNTs의 금속성 및 전도성의 전기적 특성에 의해 SWNTs와 유기물 흡착거동에서는 비공유 결합 기능이 쉽게 발생한다. SWNTs의 비공유 결합 기능화는 계면활성제나 방향족 탄화수소 등의 물질들에 van der Waals 결합, 수소결합 및  $\pi - \pi$  상호작용 등에 의해 이뤄진다. 비공유 결합 기능화에 의해 양이온성 계면활성제인 CTAB은 SWNTs를 분산시키면서 여러 층을 이루며 SWNTs의 표면에 흡착된다. 이와 유사한 연구

로서, 계면활성제의 강한 비공유 결합 기능화에 의해 계면활성제가 여러 단계의 흡착 평형 거동을 나타낸다는 연구는 보고된 바 있다(Yakout and Nayl, 2009).

Fig. 3과 Fig. 4는 SWNTs에 CTAB이 여러 단계의 흡착-평형을 이루는 과정을 보여주고 있는데, CTAB-SWNTs 흡착실험결과 이는 크게 2가지 거동을 나타내게 되며 총 5단계로 구성되었다. 첫째, Fig. 3, 4의 I, III, V 단계로 CTAB이 계속되는 SWNTs의 분산과 CMC이후 새로운 층을 형성하며 단위 표면적당 흡착밀도가 증가하여 CTAB 흡착이 증가하는 구간이다. 두 번째는 Fig. 3, 4의 II, IV 단계로 미셀(Micelle)형성에 의한 SWNTs 비공유결합 기능화가 부분 포화 상태에 도달하여 CTAB의 흡착속도가 완만해지면서 안정화되는 구간이다. 세부적으로 I 단계는 SWNTs 표면에 미셀이 흡착하게 된다. II 단계는 I 단계에서 SWNTs 표면에 미셀이 포화상태에 도달했기 때문에 흡착할 수 있는 면적

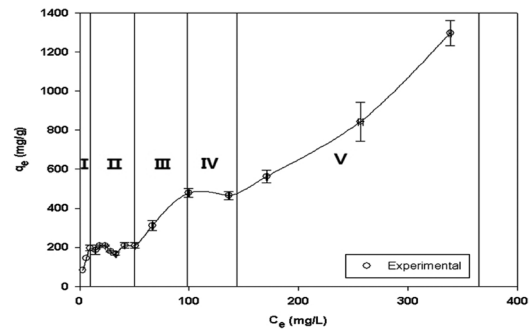


Fig. 3. Schematic presentation of five-regime CTAB adsorption isotherm onto SWNTs.

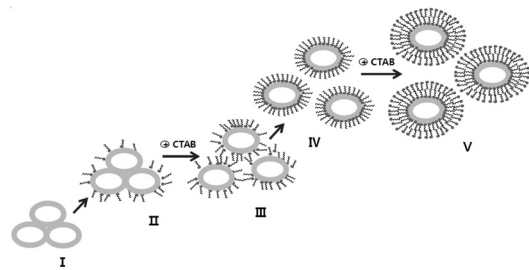


Fig. 4. Model of five-regime CTAB adsorption isotherm onto SWNTs.

이 좁아지면서 등온선이 완만해진다. 이것은 초기 응집(Aggregation) 결합된 SWNTs의 단일층이 포화점에 도달한 것으로 판단된다. III단계에서 더 높은 비율의 CTAB 흡착증가로 인하여 표면에 흡착된 미셀 머리 부분의 상호 반발력이 공유결합 기능화에 의해 SWNTs에서 균일한 표면 기능기 역할을 수행한다. 이는 SWNTs의 분산(Dispersion)을 유도하고 최종적으로 미셀이 흡착될 수 있는 SWNTs의 유효 흡착표면적을 증가시킨다. 분산으로 확장된 SWNTs의 유효 흡착표면적에 CTAB이 미셀과 미셀사이로 흡착되거나 미셀의 머리 부분에 흡착되면서 평형흡착량은 계속 증가되는 것이다. 이 단계에서 미셀의 흡착과정을 모형으로 나타낸다면 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 탄소나노튜브 표면에 겹겹이 미셀이 층을 이루며 SWNTs의 분산을 유도하고 미셀에 둘러싸인 모형이 될 것이다. IV단계도 마찬가지로 분산된 SWNTs의 표면에 미셀의 머리 부분까지 흡착이 완료된 상태이며 포화 상태를 이루며 등온선이 완만해지게 된다. 마지막 V단계에서는 SWCNTs의 분산 포화상태에서 CTAB의 용질농도가 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration, CMC)를 초과함에 따라 또 다시 새로운 미셀 형성층을 만들어내면서 평형 흡착량은 계속해서 증가하게 된다. 이러한 V단계에서 계면활성제 CTAB의 SWNTs에 흡착량은 최대값을 나타내게 된다.

### 3.2 SWCNTs에 CTAB 흡착관계 모사를 위한 등온흡착식의 적용

Fig. 5와 Table. 3은 SWNTs에 CTAB의 흡착실험을 토대로 Langmuir, Freundlich, BET 등온흡착선과 등온식을 적용하여 흡착등온식 매개변수 및 상관계수( $R^2$ )의 값을 도출해본 결과이다. 등온흡착식은 일정 온도에서 흡착제와 피흡착물질을 접촉시켜 평형 상태에 도달했을 때 용질의 흡착농도( $C_e$ )와 평형흡착량( $q_e$ ) 또는 흡착제에 흡착된 물질의 양과의 관계를 표현한 식이다.

첫째, Langmuir 등온 흡착식을 적용하여 SWNTs에 CTAB 흡착실험 결과를 분석하였고 적용한 관계식을 살펴보면 다음과 같다.

$$a_e = \frac{a_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$a_e$  : equilibrium amount on the adsorbent

$a_L$  : ultimate adsorption capacity

$K_L$  : relative energy of adsorption

$C_e$  : equilibrium concentration in the solution

Langmuir 등온흡착식은 토양에서 EDC나 중금속 같은 전해질을 흡착할 때 흔히 사용된다. 또한 모든 흡착점의 위치에서 에너지 상태는 동일하며, 흡착된 분자 사이에는 상호작용 없어서 흡착열이 흡착점 주위의 상태와 무관하게 일정하다. Fig. 5의 내부 위쪽에 표시된 확대그래프에서 용질의 흡착농도 50 mg/L의 영역에서 Langmuir 등온 흡착식을 적용하였는데  $R^2 = 0.97$ 의 높은 상관성이 확인되었다(단,  $0 < C_e < 340$  mg/L의 전체 실험 영역에서는  $R^2 = 0.56$ 을 나타냄). Fig. 5의 내부 위쪽에 표시된 용질의 흡착농도 50 mg/L의 영역에서 높은 상관성을 보이는데, 이는 응집된 SWNTs의 표면에 단일층 흡착이 대부분을 차지하기 때문인 것으로 여겨진다. 앞 절에서 설명한 바와 같이 Langmuir 등온선이 I 단계의 영역을 지나 II 단계의 포화영역에서는 일정하게 유지되는 것을 보여준다. SWNTs와 CTAB의 흡착농도 50 mg/L 이내의 영역에서는 단일 흡착층이 일정하게 유지되기 때문에 Langmuir의 등온 흡착식을 잘 만족하게 되는 것이다.

둘째, SWNTs의 분산 및 비공유 기능화에 의한 미셀의 흡착량 증가를 설명하기 위해서 Freundlich의 등온 흡착식을 적용하여 SWNTs에 CTAB 흡착실험 결과를 2가지 영역(Freundlich 1 : 전 실험영역  $0 < C_e < 340$  mg/L, Freundlich 2 :  $50 < C_e < 340$  mg/L 영역)으로 분리하여 적용하였고 Freundlich 관계식을 살펴보면 다음과 같다.

$$a_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$a_e$  : equilibrium amount on the adsorbent

$K_F$  : adsorption capacity at unit concentration

$\frac{1}{n}$  : strength of adsorption

$C_e$  : equilibrium concentration in the solution

Langmuir의 등온흡착식은 모든 흡착 위치에서의 흡착에너지가 동일하다는 가정 하에 만들어진 것이지만, Freundlich식은 흡착제 표면이 균일하지 않기 때문에 흡착 에너지가 위치에 따라 다르고 여러 층을 형성하며 계속해서 흡착이 진행될 수 있다. Freundlich 등온흡착식의 특징으로 흡착 상수 값이 클수록 흡착제의 흡착농도 크게 나타난다. Fig. 5와 Table. 3을 보면 Freundlich 등온선 1과 2로 구분되는데 이는 구간에 따라 나눈 것이다. Freundlich 등온선 1은 용질의 흡착실험농도 전 영역에 걸쳐서 적용하였고, Freundlich 등온선 2는 용질의 흡착실험농도 50 mg/L 이후부터 실험이 수행된 용질의 흡착농도 끝부분까지 두 구간으로 분리하여 적용하였다. Freundlich 등온선 1은 미셀이 표면에 단일 층으로만 둘러싸인 구간이고 Freundlich 등온선 2는 미셀이 겹겹 층을 이루기 시작하는 구간을 의미한다. 적용결과 등온선 1( $R^2 = 0.87$ )보다는 등온선 2( $R^2 = 0.97$ )가 높은 상관관계수  $R^2$ 의 값을 나타내었다. 이는 기본적으로 Freundlich의 등온식이 단일층이 아닌 다층 흡착을 가정으로 유도되었기 때문이다.

마지막으로, BET 등온선은 흡착된 층에 새로운 기질로 작용 할 때에 높은 압력에서 어떤 포화점에 도달하지 않고 무한대로 증가가 가능하다는 가정을 근거로 BET 등온선이 유도되었으며, 이러한 BET 식도 Langmuir의 등온식과 마찬가지로 흡착제 표면과 모든 흡착 위치에서의 흡착에너지가 동일하다고 가정하였다. 세부적으로 BET 등온 흡착식을 살펴보면 다음과 같다.

$$\frac{b}{b_m} = \frac{Kx}{(1-x)-(1-K)x} \quad (2)$$

$x = \frac{p}{p^*}$ ,  $x$  =ratio of the equilibrium and the saturation pressure of adsorbates

$K$  : BET constant

$b$  : adsorbed quantity

$b_m$  : mono-layer adsorbed quantity

BET 흡착식을 적용했을 경우 Fig. 5에서 나타나듯이 어떤 포화점에도 도달하지 않고 무한대로 증가 하는 선이 존재하는데, 이는 CTAB이 여러층을 형성하며 SWNTs의 공유결합 기능화에 의한 분산을 유도하고 CMC 농도 이상에서 다층의 미셀형성을 나타내기 위해 새롭게 적용한 BET 등온 흡착식이 CTAB-SWNTs의 흡착관계를 나타낼 수 있음을 보여준다.

Langmuir, Freundlich-2(다층기반) 및 BET 흡착 등온식을 적용한 결과를 살펴보면 각각 상관관계수( $R^2$ )의 값이  $0.97(0 < C_e < 50 \text{ mg/L})$ ,  $0.97(50 < C_e < 340 \text{ mg/L})$ ,  $0.98(0 < C_e < 340 \text{ mg/L})$  값을 나타낸다(Table. 3). Langmuir, Freundlich-2(다층기반) 및 BET 흡착 등온식(무한대 증가)들이 적용되어진 용질의 흡착농도 범위에서 밀접한 상관관계수를 나타내었고, 용질의 흡착농도 범위가 50 mg/L 이내의 범위에서는 Langmuir의 모델도 높은 상관관계수를 나타내어 흡착모델의 타당성을 판단하기는 어려웠다. 그러나 CTAB-SWNTs의 흡착 실험에서 용질의 흡착농도 범위가 실험한 전 영역( $0 < C_e < 340 \text{ mg/L}$ )일 경우  $R^2$ 의 값에 의해 Freundlich-1( $R^2=0.87$ ) 및 BET( $R^2=0.98$ ) 등온흡착식이 SWCNTs의 흡착제와 CTAB 흡착의 상관관계에서 Langmuir( $R^2=0.56$ ) 등온흡착식보다 더 높은 상관관계를 나타내었다. 이는 용질의 흡착평형농도가 높아질수록 CTAB의 흡착은 단일층에서 다층기반으로 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

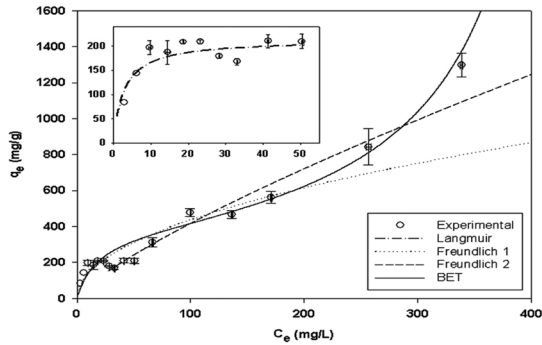


Fig. 5. Fitting of the experimental results of CTAB adsorption onto SWCNTs by a Lagumuir, Freundlich and BET model.

Table 3. Isotherm fitted parameters and values of R<sup>2</sup> for CTAB dsorption onto SWCNTs by a Lagumuir, Freundlich and BET model

| Parameter   | SWCNTs         | R <sup>2</sup> | Remarks (application range)    |
|---|----------------|----------------|--------------------------------|
| Langmuir isotherm<br>K <sub>L</sub> (L/g)<br>a <sub>L</sub> (L/mg)  | 75.49<br>0.353 | 0.97           | 0 < C <sub>e</sub> < 50 mg/L   |
| Freundlich isotherm 1<br>K <sub>F</sub> (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g <sup>1-n</sup> )<br>n(g/L) | 45.26<br>2.03  | 0.87           | 0 < C <sub>e</sub> < 340 mg/L  |
| Freundlich isotherm 2<br>K <sub>F</sub> (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> /g <sup>1-n</sup> )<br>n(g/L) | 11.80<br>1.27  | 0.97           | 50 < C <sub>e</sub> < 340 mg/L |
| BET isotherm<br>K<br>b(mg/g)  | 27<br>370.37   | 0.98           | 0 < C <sub>e</sub> < 340 mg/L  |

### 3.3 SWCNTs의 EDC/PPCPs의 흡착거동에 대한 CTAB 영향관계

Fig. 6과 Table 4에서 CTAB을 첨가하였을 경우와 첨가하지 않았을 경우에 SWCNTs에 의한 EDC/PPCPs의 흡착거동 및 흡착량의 변화를 관찰하였다. CTAB을 함유하지 않았을 경우 Langmuir 등온흡착식이 EDC/PPCPs의 흡착 거동에서 실험데이터와 커브피팅(Curve Fitting)에서 높은 상관관계를 나타내어 Langmuir의 등온흡착식을 적용하였다(Fig. 6(a)). CTAB을 함유하였을 경우에는 Freundlich 등온흡착식이 커브피팅(Curve Fitting) 적용 결

과 높은 상관관계를 나타내어 Freundlich 등온 흡착식을 적용하였다(Fig. 6(b)). 소수성 상호작용(Hydrophobic interaction)과 π-π 비공유 결합(Non-covalent)에 의해 전하를 공유하며 대전시키는(Electron Donor-Acceptor, EDA) 결합력의 영향 때문에 EDC/PPCPs는 SWCNTs 위에서 강한 흡착성을 나타내게 된다(Pan et al, 2008). CTAB(0.5 CMC 적용)을 첨가하였을 경우 SWCNTs의 EDC/PPCPs의 흡착거동은 다른 양상을 보이게 되는데, 양이온 계면활성제가 수계에 존재할 경우 소수성 물질인 EDC/PPCPs의 용해도를 증가시키면서 소수성물질들의 유동성을 증가시키는 역할을 한다. 이는 계면활성제가 한 분자 내에 소수성과 친수성을 띄고 있는 양수성 구조로서 서로 다른 Phase간에 경계면을 활성화시키는 역할 때문이다. 이러한 양수성의 구조 때문에 CTAB을 첨가하였을 경우 SMT, CBM, BPA의 경우 SWCNTs 흡착에서 작은 흡착량의 변화를 나타내었다. CTAB을 첨가하였을 때 EDC/PPCPs의 물질 중에서 흡착량의 차이가 뚜렷하게 보이는 물질은 NAP(흡착량 매우 증가)와 EE2(흡착량 매우 감소)였다. 정량적인 흡착량의 차이를 알아보기 위해 최종 흡착평형 상태에서의 흡착량 값을 Table. 4에 나타내었다. NAP의 물질은 Fig. 6과 Table. 4에서 볼 수 있듯이 (a) CTAB을 첨가 하지 않았을 때가 (b)의 첨가를 했을 경우보다 흡착량이 매우 증가하였다. NAP의 SWCNTs 흡착량은 24. 5 mg/g에서 82.9 mg/g으로 증가하였는데 이는 CTAB이 보유하고 있는 CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>의 상호 작용에 의해 CTAB의 양이온 계면활성제가 출현하였을때 발생하는 경쟁흡착을 완화시킨 것으로 판단된다. NAP이 CTAB 출현하였을 경우 흡착량이 증가하는 것과는 반대로 EE2 물질은 112.4 mg/g에서 53.6 mg/g으로 흡착량이 줄어든 것으로 관찰되었다. 이는 소수성 상호작용(Hydrophobic interaction)과 π-π 비공유 결합(Non-covalent)의 EDA 결합력보다는 경쟁흡착에 의해 유



Table 4. The adsorption capacity changes of EDC/PPCPs in the presence of CTAB

| Classification   | SMT (mg/g) |   | CBM (mg/g) |   | NAP (mg/g) |     | BPA (mg/g) |   | EE2 (mg/g) |     |
|------------------|------------|---|------------|---|------------|-----|------------|---|------------|-----|
| Not added CTAB   | 14.9       | - | 22.9       | - | 24.5       | -   | 29.5       | - | 112.4      | -   |
| Addition of CTAB | 15.4       | ↑ | 18.6       | ↓ | 82.9       | ↑↑↑ | 35.8       | ↑ | 53.6       | ↓↓↓ |

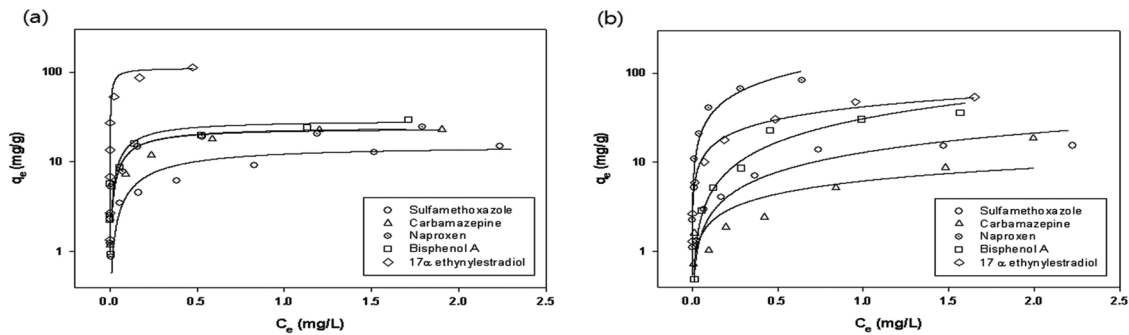


Fig. 6. Model fitted sorption isotherms of EDC/PPCPs (a) in the absence and (b) presence of CTAB (0.5 CMC).

효한 SWNTs의 흡착공간에서 CTAB과 EE2가 경쟁하기 때문이다. 이를 설명하기 위해 Fig 7에 CTAB이 흡착했을 때의 그림을 도식화 해서 나타내었다. NAP의 경우 CTAB이 첨가되면서 SWNTs들이 분산되게 되며 미셀 형성이 발현되고 SWNTs의 표면에 미셀이 흡착되며 정전기적 상호작용에 의해 미셀위에 NAP가 달라붙어 있게 된다. 이와 같이 단일 층이 아닌 다층 상태에서 소수성 미셀(Hemimicelle)이 형성되며, 그에 따라 흡착량도 증가하게 되는 것이다. 이러한 상태변화에서는 NAP의 화학기능기 특성에 의해 CTAB의  $\text{CH}_3-\text{CH}_3$ 이 상호작용을 하는 것이다(Hemimicelles 형성). 또한, CTAB 첨가 시 EE2 상태변화의 도식화를 보게 되면(Fig. 7) EE2는 미셀이 형성됨에 따라 미셀과 상호작용을 하지 못해서 그 위에 달라붙지 못하고 경쟁흡착 관계에 의해 촘촘히 달라붙은 미셀 사이사이에 끼여 있는 상태를 유지하게 된다. CTAB 첨가 전에 달라붙어서 있던 EE2가 미셀과의 경쟁흡착으로 떨어져 나가면서 최종적으로 흡착량이 감소하게 된다. 결과적으로 이러한 흡착거동 분석을 통해 각 물질의 화학적 특성에 따라 계면활성제의 흡착영향이 다르다는 것을 알 수 있다.

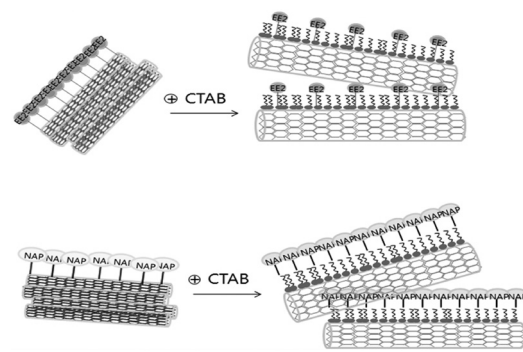


Fig. 7. The Schematic presentation of EE2 and NAP adsorption onto SWNTs in presence of CTAB.

#### 4. 결론

본 연구에서는 양이온 계면활성제인 CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide)이 출현하였을 경우 미량 내분비계 장애물질과 의약 및 개인위생용품(EDC/PPCPs)이 단일벽 탄소 나노튜브(SWNTs)에 흡착되는 과정과 거동특성을 분석하였고, 기존의 다양한 등온흡착모델을 적용하여 상관성을 분석하였다. 또한, CTAB과 SWNTs의 흡착거동도 단계적으로 모사하였다. 본 연구로부터 얻은 결론을 정리하면 다음과 같다.

- 1) CATB의 단일벽 탄소나노튜브(SWNTs) 흡착 특성을 용질의 흡착평형농도( $C_e$ )와 평형 흡착량( $q_e$ )을 통해 살펴본 결과 전체 5단계의 흡착단계를 나타내었으며, 이는 CTAB이 계속되는 SWNTs의 분산을 유도하고 CTAB의 CMC 농도 이후 새로운 층을 형성하며 단위 표면적당 흡착밀도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이 경우 CTAB의 흡착이 직선으로 증가하는 구간과 SWNTs 표면에 미셀 형성에 의해 SWNTs 비공유 결합 기능화의 부분 포화 상태에 도달하여 CTAB의 흡착속도가 완만해지면서 안정화되는 구간으로 대별되었다.
- 2) CTAB의 SWNTs 흡착특성에서 용질농도가 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration, CMC)를 초과할 경우에는 또 다른 미셀형성의 새로운 층을 만들어 내면서 평형 흡착량이 계속해서 증가되는 경향을 나타내었으며, 이러한 단계에서 SWNTs에 의한 CTAB의 흡착량은 최대를 나타내었다.
- 3) CTAB의 SWNTs 흡착특성 분석을 위해 Langmuir, Freundlich 및 BET 등온흡착식의 상관계수( $R^2$ )를 비교한 결과 CTAB의 흡착은 다층을 형성하고, SWNTs의 공유 결합 기능화에 의한 분산을 유도하였다. 용질의 흡착평형 농도가 높아질수록 CTAB의 흡착은 단일층에서 다층기반으로 형성되기 때문에 실험을 수행한 흡착평형농도 전체범위에서는 Freundlich( $R^2=0.87$ ) 및 BET( $R^2=0.98$ ) 등온흡착모델을 적용할 경우가 Langmuir( $R^2=0.56$ ) 등온흡착모델을 적용한 것보다 상관관계가 높은 것으로 확인되었다.
- 4) CTAB을 첨가하였을 때 EDC/PPCPs의 물질 중에서 흡착량의 차이가 뚜렷하게 보이는 물질은 NAP(흡착량 매우 증가)와 EE2(흡착량 매우 감소)였다. NAP의 경

우  $CH_3-CH_3$ 의 상호 작용에 의해 CTAB의 양이온 계면활성제가 출현하였을 경우 소수성 미셀(Hemimicelle) 형성의 상호작용을 나타냄으로서 경쟁흡착을 완화시켰으며, 이에 따라 흡착량이 증가하였다. EE2의 경우는 소수성 상호작용(Hydrophobic interaction)과  $\pi-\pi$  비공유 결합(Non-covalent)의 EDA 결합력보다는 경쟁흡착에 의해 유효한 SWNTs의 흡착공간의 감소로 EE2의 SWNTs에서의 흡착량이 감소한 것으로 판단된다.

## 사 사

본 논문은 환경부 환경기술개발사업 'GAIA Project, (2012000550022)' 으로 지원된 연구입니다.

## 참고문헌

- D. Kim, J. Nam (2006) Polymeric Carbon Nanotube Nanocomposites. The Korean Society of Industrial and, Engineering Chemistry 9(2), pp. 3-13.
- K. Park. (2004) Chemisorption of fluorine atoms on singlewalled carbon nanotubes. thesis, SungKyunKwan University.
- S. Lee (2010) Adsorption and desorption characteristics of VOCs on chemically treated single-walled carbon nanotubes. thesis, Chonnam National University.
- S. Lee, B. Im, L. Lee, S. Kim. (2007) Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes. Polymer Science and Technology 18(6), pp.522-527.
- K Jung. (2013) Adsorption Characteristics of NOM by Carbon Based Nanomaterials thesis, Kyung Hee University.
- B. Pan, B.S. Xing. (2008) Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes, Environ. Sci. Technol. 42, pp.9005-9013.
- Fu Q, Liu J. (2005) Effects of Ionic Surfactant Adsorption on Single-Walled Carbon

- Nanotube Thin Film Devices in Aqueous Solutions. American Chemical Society. 21, pp.1162-1165.
- J. Han, S. Lee, Y. Yoon, N. Heo. (2012) A Study of  $H_2O_2$  Production and BPA/17 $\beta$ -estradiol Removal by Ultrasound and Pulsed UV in the Presence of Various Catalyst. *Journal of Korean Society of Water and Wastewater* 26(2), pp.313-319.
- Ivanković T, Hrenović J. (2009) Surfactants in the environment. *Arh Hig Rada Toksikol.* 61, pp.95-110.
- J. Heo, J. R.V. Flora, N. Her, Y.-G. Park, J. Cho, A. Son, Y. Yoon. (2012) Removal of bisphenol A and 17 $\beta$ -estradiol in single walled carbon nanotubes-ultrafiltration (SWNTs-UF) membrane systems. *Sep. Purif. Technol.* 90, pp.39-52.
- Paul W, Yoon YM, Shane S, Eric W. (2005) Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environ, Sci, Technol.* 39, pp.6649-6663.
- Yakout S. M. and Nayl A. A. (2009) Removal of cationic surfactant (CTAB) from aqueous solution on to activated carbon obtained from corncob. *Carbon - Sci. Tech.* 2, pp.107 - 116
- Yang K, Jing Q, Wu W, Zhu L, Xing B. (2010) Adsorption and Conformation of a Cationic Surfactant on Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Influence on Naphthalene Sorption. *Environ, Sci. Technol.* 44(2), pp.681-687.
- Wang HY, Gao HW, Zhao JF. (2003) Interaction of Indigo Carmine with Cetyltrimethylammonium Bromide and Application to Determination of Cationic Surfactant in Wastewater. *Bull korean chem, Soc.* 24(10), pp.1445-1448.