

폐감귤박으로 제조한 활성탄을 이용한 수중의 항생제 Amoxicillin의 흡착 특성

감상규 · 이민규^{*,†}

*제주대학교 환경공학과, 부경대학교 화학공학과
(2018년 2월 18일 접수, 2018년 3월 15일 심사, 2018년 3월 22일 채택)

Adsorption Characteristics of Antibiotics Amoxicillin in Aqueous Solution with Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel

Sang-Kyu Kam and Min-Gyu Lee^{*,†}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102, Jejudaehak-ro, Jeju, Jeju 63243, Korea
*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547, Korea
(Received February 18, 2018; Revised March 15, 2018; Accepted March 22, 2018)

초 록

폐감귤박 활성탄(WCAC, waste citrus peel based activated carbon)에 의한 항생제 아목시실린(AMX)의 흡착에서 온도, 초기농도, 접촉시간 및 흡착제 투여량과 같은 운전변수의 영향을 조사하기 위해 회분식 실험을 수행하였다. 흡착 속도 및 등온 실험결과는 각각 유사 2차 속도식 및 Langmuir 등온 모델에 의해 잘 설명될 수 있었다. Langmuir 등온 모델로부터 계산된 WCAC에 의한 AMX의 최대 흡착량은 345.49 mg/g이었다. WCAC에 의한 AMX의 흡착은 흡착 과정에서 막 확산(외부 물질 전달)과 입자 내부 확산이 동시에 일어난다는 것을 보여 주었다. 흡착 속도는 WCAC의 입자 크기가 증가함에 따라 외부 물질 전달보다 입자 내부 확산에 의해 더 영향을 받았고, 입자 내부 확산이 율속 단계였다. 열역학적 파라미터는 WCAC에 의한 AMX의 흡착 반응은 흡열반응이고 자발적인 과정임을 나타내었다.

Abstract

Batch experiments were conducted to investigate the effects of operating parameters such as the temperature, initial concentration, contact time and adsorbent dosage on the adsorption of antibiotics amoxicillin (AMX) by waste citrus peel based activated carbon (WCAC). The kinetics and isotherm experiment data can be well described with the pseudo-second order model and the Langmuir isotherm model, respectively. The maximum adsorption capacity of AMX by WCAC calculated from the Langmuir isotherm model was 125 mg/g. The adsorption of AMX by WCAC shows that the film diffusion (external mass transfer) and the intraparticle diffusion occur simultaneously during the adsorption process. The adsorption rate is more influenced by the intraparticle diffusion than that of the external mass transfer as the particle size of WCAC increases, and the intraparticle diffusion is the rate controlling step. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption reaction of AMX by WCAC was an endothermic and spontaneous process.

Keywords: activated carbon, waste citrus peel, adsorption, antibiotics, amoxicillin

1. 서 론

항생제와 같은 의약품질은 인체, 동물, 수산물 양식과 농산물 생산 등에 광범위하게 사용되고 있다. 주어진 항생제 투여량의 약 30-90%는 인간 또는 동물의 체내에서 분해되지 않는 상태로 남아 액상 분뇨 및 폐기물과 같은 형태로 지하수 및 하수 등지로 배출되고 있는 것으로 알려지고 있다[1]. 이러한 항생물질들이 지속적으로 환경으로 방출

될 때 인체 건강 및 수생 생태계에 위험을 초래할 수 있다[2]. Pan 등 [3]은 많은 항생제들이 조류 및 다른 하부 유기체에 독성을 가지므로 생태적 지속 가능성에 장기적으로 영향을 미칠 수 있다고 하였다. 일반적으로 수중의 항생제 농도가 ng/L에서 µg/L의 범위로 보고되기는 하지만 저농도의 항생제라도 장기간 노출되면 만성 알레르기 반응과 독성 반응을 유발할 뿐만 아니라 항생제 내성균이 발생될 수도 있다[4]. 항생제 중의 하나인 amoxicillin (AMX)은 박테리아에 의한 감염질환을 치료하는데 사용되는 페니실린계 항생물질[5]로 인간과 동물용 의약품에 광범위하게 사용되고 있다[6]. AMX가 함유된 폐수를 처리하는데 있어서 소각, 산화 환원, 광분해, 화학적 분해 및 생분해와 같은 종래의 처리 방법들은 공정이 복잡하고 비용이 많이 소요될 뿐만 아니라 일부 공정들은 추가적인 화학 물질을 필요로 하거나 독성 부산물이 생산되기도 하므로 적합하지 못하며[7], 이에 반하여 흡착은

† Corresponding Author: Pukyong National University,
Department of Chemical Engineering, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan 48547,
Korea
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

설계 및 운전이 간편하여 효과적인 방법으로 고려된다[8].

흡착에 사용되는 흡착제로는 활성탄소[8-11], 점토 광물[12], 폴리머수지[13], 키토산[14] 등이 사용되고 있다. 이들 중에서 활성탄은 다공성이면서 넓은 비표면적과 높은 흡착 용량을 가진 효과적인 흡착제이지만 재생 비용이 높기 때문에 대규모 작업에서는 실용적이지 못하다. 따라서 최근에는 재생 가능한 자원을 이용하여 비용이 저렴한 활성탄을 개발하고자 하는 연구가 많이 수행되고 있다. Putra 등[8]은 상용 활성탄을 이용하여 AMX를 흡착 제거하는 연구를 하였고, Moussavi 등[10]은 상용 활성탄과 석류나무로 제조한 활성탄을 이용하여 AMX를 흡착 제거하는 연구를 하였으며, Baccar 등[15]은 올리브 폐기물(olive-waste cake)로 합성한 활성탄으로 naproxen, ketoprofen, diclofenac, ibuprofen을 흡착하는 연구를 하였다. Ding 등[16]은 하수 슬러지 및 오일 슬러지(oil sludge)로 합성한 활성탄으로 oxytetracycline 및 chlortetracycline과 같은 의약품질을 흡착 제거하는 연구를 하였고, Ahmed 등[17]은 시리스 씨앗 껍질(siris seed pods)로 제조한 활성탄으로 metronidazole을 흡착 제거하는 연구를 하였으며, Pourtedal과 Sadegh[18]은 포도나무(vine wood)로 합성한 활성탄을 이용하여 amoxicillin, cephalixin, tetracycline, penicillin G을 흡착 제거하는 연구를 하였다.

제주도에서 감귤산업은 지역 내 총생산의 15% 이상의 큰 비중을 차지하고 있다. 그러나 감귤 가공과정에서 부산물로 폐감귤박이 다량 발생하고 있다. 따라서 본 연구자들은 이러한 농산폐기물인 폐감귤박을 효율적으로 재활용하는 방안으로 활성탄을 제조하는 연구[19]와 제조한 활성탄을 사용하여 수증의 2,4-DCP 및 염료 Eosin Y를 제거하는 연구[20,21]를 수행한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 제주도에 다량 발생하고 있는 농산폐기물인 폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 사용하여 주요 항생제 중 하나인 AMX의 흡착 실험을 수행하였다. WCAC의 AMX에 대한 흡착 특성을 살펴보기 위하여 농도 변화, 활성탄 투입량, 활성탄 입자 크기, pH 변화, 온도 변화에 따른 영향 및 흡착속도해석 및 흡착등온해석을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서는 선행연구[19]에서와 같이 폐감귤박을 이용해 제조한 활성탄(WCAC)을 사용하였으며, WCAC의 비표면적은 1,527 m²/g, 기공 부피는 1.004 cm³/g, 평균 기공크기는 20.7 Å이었다. 흡착질로는 항생제 AMX (amoxicillin trihydrate, C₁₆H₁₉N₃O₅S · 3H₂O, TCI Co., Japan)를 증류수에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조하여 사용하였다.

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정 농도의 AMX 용액 200 mL와 WCAC 0.1 g을 넣은 후, 각각의 삼각플라스크를 수평진탕기(Johnsam, Korea, JS-FS-2500)로 180 rpm으로 교반하면서 일정시간 간격마다 시료를 채취한 다음에 원심분리기(Eppendorf, Centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심 분리한 후 상등액만 채취하여 분광광도계(Shimadzu, UV-1240)로 AMX의 농도를 분석하였다.

WCAC에 의한 AMX의 흡착량(q_e) 및 제거율(removal)은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

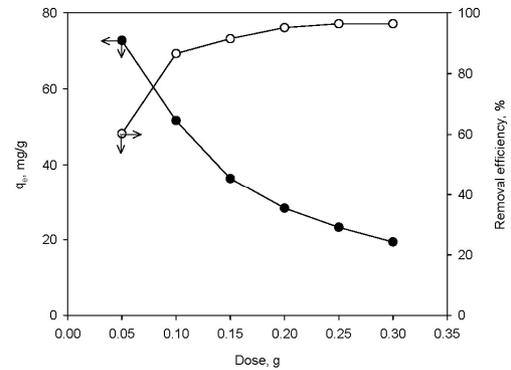


Figure 1. Effect of amount of WCAC on the adsorption of AMX (concentration : 30 mg/L, particle size = 80/100 mesh, pH = 6, temperature : 293 K).

$$Removal = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times 100 \quad (2)$$

여기서 q_e 는 평형 흡착량(mg/g), C_0 는 초기 농도(mg/L), C_e 는 평형 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), m 는 흡착제의 양(g)이다.

용액의 pH는 1 M HCl (Samchun)와 1 M NaOH (Samchun)을 사용하여 pH 2~10으로 조절하여 실험에 사용하였으며, pH는 pH meter (Istek, AJ-7724)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 투입량 변화에 따른 영향

Figure 1은 30 mg/L의 AMX 용액 200 mL에 흡착제인 WCAC의 투입량을 0.05~0.30 g으로 달리한 경우에 흡착량과 제거율의 변화를 나타낸 것이다. Figure 1에서 보듯이 WCAC의 양이 0.05 g에서 0.30 g으로 증가함에 따라 AMX의 제거율은 60.24%에서 96.38%로 증가하였는데, 이는 흡착제 투입량이 증가함에 따라 흡착제의 총표면적 증가에 따른 흡착 활성점의 수가 증가하기 때문인 것으로 사료된다[22]. 그러나 흡착제인 WCAC의 투입량이 증가할수록 AMX의 흡착량은 72.72 mg/g에서 19.39 mg/g으로 감소하는 반대의 경향을 보였는데, 이는 흡착량은 흡착제의 단위 질량당 흡착된 AMX의 양이므로 같은 농도의 용액에 흡착제의 투입량을 증가시키면 단위부피 내의 흡착제의 양이 상대적으로 많아지기 때문에 흡착량은 감소하기 때문으로 판단된다.

3.2. pH의 영향

Figure 2는 농도 50 mg/L인 AMX 용액 200 mL에 WCAC 0.1 g을 넣은 다음에 용액의 초기 pH를 2~10으로 달리한 경우에 최종 pH와 제거율의 변화를 나타낸 것이다.

Figure 2에서 보듯이 pH가 2~6에서는 AMX 제거율이 75%에서 76.3%로 증가하였으나 pH가 6 이상에서는 68%로 제거율이 감소하였다. 이러한 결과는 Liu 등[23]이 Mn을 침지시킨 활성탄으로 AMX의 흡착 연구와 Moussavi 등[10]이 석류나무로 제조한 활성탄을 이용한 AMX 흡착 실험에서 pH가 2에서 6으로 증가함에 따라 흡착량이 증가하다가 pH 6 이상에서는 감소하였다는 결과와 유사하였다. 그러나 Pourtedal과 Sadegh[18]이 포도나무로 만든 활성탄에 의한 AMX 흡착 실험에서 pH가 2에서 10으로 증가할수록 제거율이 감소하였다고 하였다.

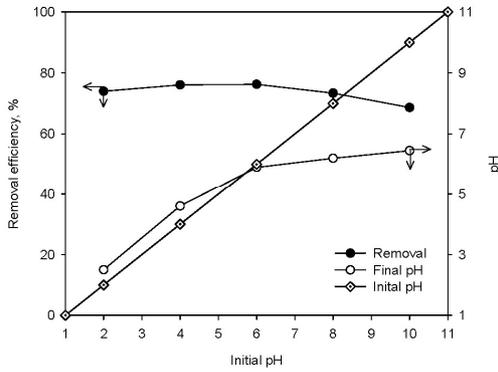


Figure 2. Effect of initial pH on the removal efficiency of AMX by WCAC (WCAC = 0.5 g/L, concentration= 50 mg/L, particle size = 80/100 mesh, pH = 6, temperature = 293 K).

Figure 2에서 초기 pH에 따른 평형 pH의 변화를 살펴보면 초기 pH가 2~6에서는 평형 pH가 초기 pH 보다 더 높았지만 초기 pH가 6 이상인 경우에는 초기 pH 보다 평형 pH가 더 낮게 나타났으며, pH_{PZC} 의 값은 6으로 나타났다. Homem 등[24]은 AMX 흡착은 흡착제의 표면 전하와 해리 상수와 관계가 있으며 산성용액(pH 2~6)에서 카르복실기(-COOH)가 AMX 분자에서 카르복실산(-COO⁻)으로 해리된다고 하였다. 따라서 AMX 음이온 분자와 활성탄 표면 사이의 정전기적 인력이 가장 지배적인 메커니즘이며, pH가 6 이상으로 증가함에 따라서는 용액에서의 증가된 OH⁻가 AMX 음이온과 흡착제 표면의 활성 흡착에 경쟁적으로 작용해 흡착량이 감소되는 것이라고 하였다

3.3. 시간에 따른 흡착량 변화

Figure 3은 AMX 용액의 초기 농도를 30, 50, 70 mg/L로 달리한 경우에 WCAC를 이용하여 흡착 실험을 수행한 경우에 시간에 따른 AMX의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 운전 초기 15 min까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 빠르지만, 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하고, 60 min 이후에서는 평형에 도달하였다. 이러한 현상은 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착이 진행됨에 따라 비어있는 활성점의 수가 감소함에 따라 흡착 속도가 감소하게 되기 때문으로 사료된다[25]. 또한, AMX 용액의 초기농도가 증가함에 따라 AMX의 흡착량이 증가하였는데 이는 물질 전달 구동력인 농도차 증가에 의해 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

Figure 4는 WCAC 입자의 크기를 35/60, 80/100 및 100/170 mesh로 변화시킨 경우에 WCAC를 이용하여 흡착 실험을 수행한 경우에 시간에 따른 AMX의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 WCAC 입자의 크기가 감소할수록 흡착량이 증가하였는데 이는 입자의 크기가 작을수록 입자의 표면적이 넓어져 흡착량이 커지는 것으로 사료된다.

3.4. 흡착 속도식

WCAC에 의한 AMX의 흡착속도를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다[26].

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

또한 유사 2차 속도식은 다음과 같다[24].

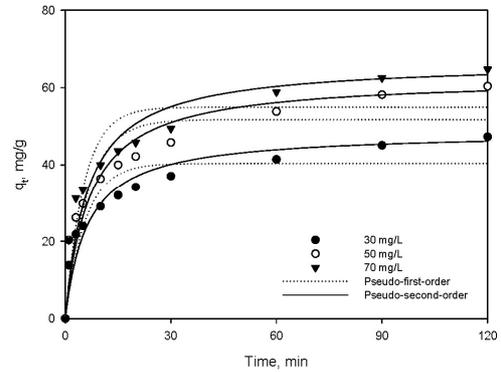


Figure 3. Effect of concentration on the adsorption capacity of AMX by WCAC (WCAC = 0.5 g/L, particle size = 80/100 mesh, pH = 6, temperature = 293 K).

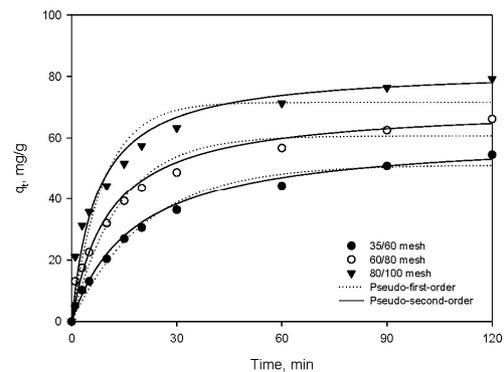


Figure 4. Effect of particle size on the adsorption capacity of AMX by WCAC (WCAC= 0.5 g/L, pH = 7, concentration= 50 mg/L, temperature = 293 K).

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

여기서, k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg · min), q_e 와 q_t 가 각각 평형에서와 시간 t에서의 흡착량(mg/g)이다.

AMX의 초기 농도를 달리한 경우에 식 (3)과 식 (4)에 의해 구한 계산 결과를 Figure 3에 각각 점선과 실선으로 나타내었으며, Figure 4에서 점선과 실선은 WCAC의 입자크기를 달리한 경우에 식 (3)과 식 (4)에 의해 구한 계산 결과를 Figure 4에 각각 점선과 실선으로 나타내었다. Table 1에서 보듯이 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 결정 계수(r^2) 값은 0.9050~0.9857이었으며, 유사 2차 속도식에 적용한 경우는 r^2 값이 0.9930~0.9970로 WCAC에 의한 AMX의 흡착 속도는 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 보다 더 잘 만족하였다. 이러한 결과는 Figure 3과 4에서 실험 자료들이 식 (4)의 유사 2차 속도식과 잘 부합하는 것에서도 알 수 있다. Putra 등[8]의 상업용 활성탄을 이용한 AMX의 흡착 연구 및 Moussavi 등[10]의 석류 나무로 제조한 활성탄을 이용한 AMX 흡착 연구에서도 유사 1차 속도식 보다는 유사 2차 속도식에 의해 더 잘 표현될 수 있었다고 하였다.

그러나 위와 같은 2가지 속도 모델식은 명확한 흡착 메커니즘을 제공해 주지는 못한다. 일반적으로 흡착제 입자내부로 흡착질의 확산과정을 고찰해 보면, 흡착과정은 외부물질전달, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응은 매우 빠르게

Table 1. Kinetic Parameters for the Adsorption of AMX by WCAC

C ₀ (mg/L)	Particle size (mesh)	q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
			q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ (1/min)	r ²	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg · min)	r ²
30		41.45	29.03	0.0294	0.9387	48.54	0.0033	0.9959
50	80/100	53.82	39.15	0.0321	0.9652	62.50	0.0024	0.9952
70		58.91	41.04	0.0332	0.9647	66.67	0.0024	0.9958
	35/60	54.55	47.33	0.0283	0.9857	60.98	0.0009	0.9930
50	60/80	66.18	49.99	0.0297	0.9050	70.42	0.0013	0.9949
	80/100	79.27	53.20	0.0333	0.9648	82.64	0.0017	0.9970

Table 2. Kinetic Parameters Calculated for Film Diffusion Model and Particle Diffusion Model

C ₀ (mg/L)	Particle size (mesh)	Film diffusion			Particle diffusion		
		K _f (mg/g · min)	D _f × 10 ⁷ (m ² /s)	r ²	K _p (mg/g · min)	D _p × 10 ¹⁴ (m ² /s)	r ²
30		0.0294	0.4749	0.9387	0.0246	5.1927	0.9819
50	80/100	0.0321	1.0820	0.9652	0.0272	5.7415	0.9900
70		0.0332	1.6624	0.9647	0.0284	5.9948	0.9928
	35/60	0.0283	5.5592	0.9857	0.0219	4.6227	0.9858
50	60/80	0.0297	8.3091	0.9705	0.0240	5.0661	0.9931
	80/100	0.0333	8.5822	0.9648	0.0280	5.9104	0.9932

일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공에서 입자 확산 저항이 총괄 속도를 지배한다고 할 수 있다. 막확산이 유효인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있으며[27],

$$-\ln(1-X) = \frac{3D_f C_s}{r_0 \delta C_s} t = K_f t \tag{5}$$

세공에서 입자확산이 유효인 경우의 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[27].

$$-\ln(1-X^2) = \frac{2D_p \pi^2}{r_0^2} t = K_p t \tag{6}$$

여기서 X는 평형 도달분율, C_s는 용액에서 AMX의 평형농도(mg/L), C_s는 고체상에서 AMX의 평형농도(mg/L), D_f는 액막에서 확산계수(m²/s), δ는 액막의 두께(m), r₀는 흡착제의 직경(m), K_f는 막확산 속도상수(mg/g · min), D_p는 입자확산계수(m²/s), K_p는 세공에서 확산 속도상수(mmol/g · min)이다.

Figure 3과 Figure 4의 실험 결과를 식 (5)와 식 (6)에 대입하여 구한 파라미터들을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보듯이 WCAC에 의한 AMX의 흡착 실험결과를 막확산 속도식에 적용한 경우에 r²는 각각 0.9387~0.9647이고, 입자확산 속도식의 경우 r²는 0.9819~0.9928로 막확산보다는 입자확산이 유효단계임을 알 수 있었다. 입자확산 속도식에서 계산한 AMX의 확산 속도상수(K_p)는 0.0246~0.0287 mg/g · hr이었으며, 이로부터 구한 AMX의 입자확산계수(D_p)는 5.1927 × 10⁻¹⁴~5.9948 × 10⁻¹⁴ m²/s이다. 한편, 막확산계수(D_f)는 0.4749 × 10⁻⁶~1.6624 × 10⁻⁶ m²/s로 구해졌으며, WCAC의 입자 크기가 커질수

록 D_p는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 입자크기가 커짐에 따라 외부물질전달 보다 입자 내 세공확산이 속도에 더 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

3.5. 흡착 등온식

WCAC에 의한 AMX의 흡착 실험 결과를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식 그리고 Dubinin-Radushkevich (D-R) 등온식에 적용하여 검토하였다.

일반적으로 Langmuir 등온식은 단분자층 흡착을 가정하여 나타낸 것으로 다음과 같이 표현된다[28].

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{7}$$

이 식을 선형식으로 변형하면 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{8}$$

여기서, q_m은 최대 흡착량(mg/g), k_L은 Langmuir 상수(L/mg) 그리고 C_e는 평형 농도(mg/L)이다.

Freundlich 등온식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명해주며 아래와 같이 표현된다[29].

$$q_e = k_f C_e^m \tag{9}$$

식 (9)의 양변에 대수를 취하면 다음과 같다.

Table 3. Comparison of Adsorption Isotherm Constants for the Adsorption of AMX by WCAC

Model	Parameter	Temperature		
		293 K	313 K	333 K
Langmuir	q_m (mg/g)	125.00	133.33	135.14
	k_L (L/mg)	0.1075	0.1116	0.1341
	r^2	0.9997	0.9987	0.9988
Freundlich	k_F ((mg/g)(L/mg) ^{1/n})	21.04	23.07	27.16
	1/n	0.3939	0.3884	0.3603
	r^2	0.9014	0.8568	0.8832
Dubinin-Radushkevich	B_D (mol ² /kJ ²)	2.1948	0.9735	0.5231
	q_D (mg/g)	95.554	99.703	101.05
	E (kJ/mol)	0.4773	0.7167	0.9777
	r^2	0.9241	0.9163	0.8829

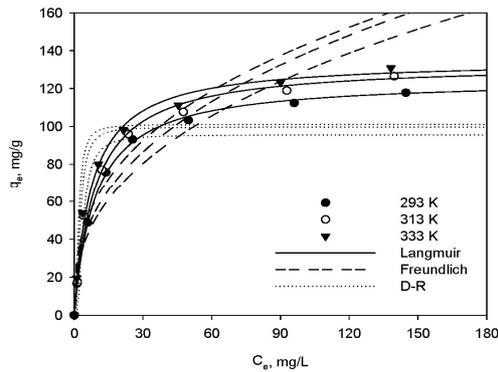


Figure 5. Adsorption isotherm for the adsorption of AMX on WCAC and fits of Langmuir model, Freundlich model and D-R model (WCAC = 0.5 g/L, particle size = 80/100 mesh, pH = 6).

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

여기서, k_F 는 Freundlich 상수((mg/g)(L/mg)^{1/n})이며, 1/n은 흡착강도를 나타내는 상수이다.

D-R 등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착 에너지를 이해하는 데 가장 널리 사용되고 있으며 다음과 같다[30].

$$\ln q_e = \ln q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (11)$$

이때 q_D 는 흡착제 표면에 의한 흡착질의 흡착 정도와 관련된 D-R 등온 상수(mg/g)이며, B_D 는 흡착 자유에너지와 관련된 상수(mol²/kJ²)이다 또한 ε 은 Polanyi potential을 나타내며, 다음과 같다.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

또한 E는 평균 흡착에너지(kJ/mol)로서 다음과 같이 계산된다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (13)$$

Figure 5에서 심볼들은 용액의 온도를 293, 313 K 및 333 K으로 변화시킨 경우에 등온 흡착실험을 수행하여 얻어진 AMX의 평형 농도와 평형 흡착량의 관계를 나타낸 것이며, 그림에서 선들은 실험 결과를 식 (8), (10) 및 (13)에 적용하여 나타낸 것이다. 또한 이로부터 구한 흡착 등온 파라미터 값들을 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 보듯이 본 연구에서 수행한 온도범위 내에서는 WCAC에 의한 AMX의 제거는 Langmuir 등온식($r^2 = 0.9987 \sim 0.9997$)을 잘 만족하였다. Pezoti 등[31]의 구아바 씨앗으로 제조한 활성탄 및 Moussavi 등[10]에 의한 석류나무 폐기물로 제조한 활성탄을 이용한 AMX 흡착 실험에서도 Langmuir 등온식을 잘 만족하였다고 하였다. Langmuire 등온식으로부터 구한 AMX의 최대 흡착량은 온도가 293 K에서 333 K로 상승할수록 125.00 mg/g에서 135.14 mg/g으로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 온도가 증가할수록 AMX이 활발하게 움직여 활성탄과의 충돌횟수가 증가하게 되고 이로 인해서 흡착이 활발히 일어나 흡착능이 증가하는 것으로 사료된다. D-R 등온식 파라미터인 B_D 값이 온도가 293 K에서 333 K로 증가할수록 2.1948 mol²/kJ²에서 0.5231 mol²/kJ²으로 감소하고, 평균 흡착에너지 E는 온도가 293 K에서 333 K로 상승할수록 0.4773 kJ/mol에서 0.9777 kJ/mol로 증가하는 경향을 보였다. B_D 값은 흡착 자유에너지와 관련된 상수로 온도가 상승할수록 감소한다는 점에서 WCAC에 의한 AMX의 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있다.

Table 4는 여러 가지 흡착제들에 의한 AMX의 흡착시에 최대 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 WCAC의 최대 흡착량은 125 mg/g로써 점토류를 흡착제로 사용한 경우에 흡착량 26.18~53.93 mg/g[8,32,33], 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)의 경우 흡착량 23.46 mg/g[7], 키토산 비드의 경우 8.71 mg/g[14]보다는 흡착량이 매우 높았지만 상용 활성탄을 사용한 경우의 221.87~261.8 mg/g [8-10] 보다는 낮았다. 그러나 WCAC는 폐기물을 이용하여 제조한 활성탄이므로 상용 활성탄보다 가격이 저렴하면서도 비교적 높은 AMX 흡착능을 가지기 때문에 AMX를 수용액으로부터 제거하는 데 유용한 흡착제가 될 수 있을 것으로 생각된다.

3.6. 열역학적 해석

흡착반응에서 열역학적 파라미터인 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG°), 엔탈피 변화(ΔH°) 및 엔트로피 변화(ΔS°)는 아래와 같이 van't Hoff 식 및 Gibbs-Helmholtz 식을 이용하여 구할 수 있다[35].

Table 4. Comparison of Maximum Adsorption Capacity (q_m) of AMX by Different Adsorbents

Adsorbent	q_{max} (mg/g)	Reference
Bentonite	53.93	Putra et al.[8]
Organobentonite	26.18	Zha et al.[33]
Organoclays	33.51	Jin et al.[32]
Chitosan beads	8.71	Adriano et al.[14]
Almond shell ashes	2.5	Homem et al.[24]
Vine wood-AC	2.69	Pouretedal and Sadegh[18]
Raw giant reed	75.8	Chayid and Ahmed[9]
MWCNT	23.46	Mohammadi et al.[7]
Commercial AC	261.8	Moussavi et al.[10]
Commercial AC	250.7	Chayid and Ahmed[9]
NORIT ROW 0.8 SUPRA-AC	221.87	Putra et al.[8]
Cationic cellulose from flax noil (QCFN)	183.14	Hu and Wang[34]
Giant reed-AC	345.4	Chayid and Ahmed[9]
Pomegranate wood- NH_4Cl -induced AC	438.6	Moussavi et al.[10]
Guava seed-AC	570.4	Pezoti et al.[31]
WCAC	125	This study

Table 5. Thermodynamic Parameters for the Adsorption of AMX by WCAC

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol · K)	ΔG° (kJ/mol)		
		293 K	313 K	333 K
0.4485	4.6187	-0.9047	-0.9971	-1.0895

$$\ln k_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

여기서 T는 절대 온도(K), k_L 은 Langmuir 상수, R은 이상기체 상수 (kJ/mol · K)이다.

식 (14)의 van't Hoff 식에 의거하여 각 온도에서 구한 Langmuir 상수 k_L 값들을 이용하여 $\ln k_L$ vs. $1/T$ 그래프의 기울기와 절편에서 ΔH° 와 ΔS° 를 구하여 식 (15)의 Gibbs-Helmholtz 식에 적용하여 ΔG° 를 계산한 열역학적 파라미터 값들을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보듯이 ΔH° 가 양수이므로 WCAC에 의한 AMX의 흡착 반응이 흡열 반응이라는 것을 말해주며, ΔS° 가 양수이므로 용액과 흡착제 계면에서의 무질서도가 증가한다는 것을 말해준다. 또한 ΔG° 가 음수이므로 흡착 반응이 자발적인 반응이고, 온도가 높아질수록 ΔG° 가 낮아지므로 온도가 높아질수록 흡착이 더 잘 일어난다는 것을 말해준다.

4. 결 론

제주도에 다량 발생하고 있는 농산폐기물인 폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 사용하여 주요 항생제 중 하나인 AMX의 흡착 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

WCAC에 의한 AMX의 흡착은 30 min 이내에서는 매우 빠르게 일어났으며 90 min 이후에는 평형에 도달하였다. AMX 용액의 초기농도가 증가함에 따라 AMX의 흡착량이 증가하였으며, WCAC 입자의

크기가 감소할수록 흡착량이 증가하였다. 흡착제인 WCAC의 주입량이 증가할수록 AMX의 제거율은 증가하였으나, 흡착량은 감소하였다. 또한, pH가 2에서 6으로 증가함에 따라 AMX의 흡착량이 증가하다가 pH 6 이상에서는 감소하였다. 흡착속도 실험자료는 유사 2차 속도 모델식에 잘 부합하였으며, 흡착평형 실험자료는 Langmuir 등온식에 잘 부합하였다. Langmuir 등온식으로부터 구한 AMX의 최대 흡착량은 293 K에서 125 mg/g으로 계산되었다. WCAC에 의한 AMX의 흡착은 막확산보다는 입자확산이 율속단계이며, 입자크기가 커짐에 따라 외부물질전달 보다 입자 내 세공확산이 속도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 또한 WCAC에 의한 AMX의 과정이 흡열반응이고, 자발적으로 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용한 WCAC는 상용 활성탄보다 가격면에서 저렴하고 비교적 높은 흡착능을 보여 수용액으로부터 오염물질을 제거하는 데 유용한 흡착제가 될 수 있을 것으로 생각된다.

References

- Z. Aksu and O. Tunc, Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon, *Process Biochem.*, **40**, 831-847 (2005).
- A. J. Watkinson, E. J. Murby, D. W. Kolpin, and S. D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: from wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ.*, **407**(8), 2711-2723 (2009).
- X. Pan, C. Deng, D. Zhang, J. Wang, G. Mu, and Y. Chen, Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp.

- characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests, *Aquat. Toxicol.*, **89**, 207-213 (2008).
4. F. Baquero, J. L. Martinez, and R. Canton, Antibiotics and antibiotic resistance in water environments, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **19**(3), 260-265 (2008).
 5. S. D. Baere and P. D. Backer, Quantitative determination of amoxicillin in animal feed using liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection, *Anal. Chim. Acta.*, **586**(1-2), 319-325 (2007).
 6. I. Gozlan, A. Rotstein, and D. Avisar, Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment, *Chemosphere*, **91**, 985-992 (2013).
 7. A. Mohammadi, M. Kazempour, H. Ranjbar, R. B. Walker, and M. Ansari, Amoxicillin removal from aqueous media using multi-walled carbon nanotubes, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **23**(2), 165-169 (2014).
 8. E. K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, and S. Ismadi, Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.*, **43**, 2419-2430 (2009).
 9. M. A. Chayid and M. J. Ahmed, Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 592-1601 (2015).
 10. G. Moussavi, A. Alahabadi, K. Yaghmaeian, and M. Eskandari, Preparation, characterization and adsorption potential of the NH_4Cl -induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water, *Chem. Eng. J.*, **217**, 119-128 (2013).
 11. F. Yu, Y. Li, S. Han, and J. Ma, Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials, *Chemosphere*, **153**, 365-385 (2016).
 12. J. Gao and J. A. Pedersen, Adsorption of sulfonamide antimicrobial agents to clay minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9509-9516 (2005).
 13. M. Dutta, N. Dutta, and K. Bhattacharya, Aqueous phase adsorption of certain beta-lactam antibiotics onto polymeric resins and activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, **16**, 213-224 (1999).
 14. W. Adriano, V. Veredas, C. Santana, and L. Gonçalves, Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models, *Biochem. Eng. J.*, **27**, 132-137 (2005).
 15. R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, and P. Blázquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chem. Eng. J.*, **211-212**, 310-317 (2012).
 16. R. Ding, P. Zhang, M. Seredych, and T. J. Bandosz, Removal of antibiotics from water using sewage sludge- and waste oil sludge-derived adsorbents, *Water Res.*, **46**, 4081-4090 (2012).
 17. M. J. Ahmed and S. K. Theydan, Microporous activated carbon from *Siris* seed pods by microwave-induced KOH activation for metronidazole adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **99**, 101-109 (2013).
 18. H. R. Pouretdal and N. Sadegh, Effective removal of Amoxicillin, Cephalixin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood, *J. Water Process Eng.*, **1**, 64-73 (2014).
 19. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peel by KOH activation, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 649-654 (2017).
 20. C. H. Lee, S. K. Kam, and M. G. Lee, Adsorption characteristics analysis of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution with activated carbon prepared from waste citrus peel using response surface modeling approach, *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(5), 723-730 (2017).
 21. S. K. Kam and M. G. Lee, Response surface modeling for the adsorption of dye Eosin Y by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(3), 270-277 (2018).
 22. A. Üçer, A. Uyanik, and Ş. F. Aygün, Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions by tannic acid immobilised activated carbon, *Sep. Purif. Technol.*, **47**(3), 113-118 (2006).
 23. H. Liu, Z. Hu, H. Liu, H. Xie, S. Lu, Q. Wang, and J. Zhang, Adsorption of amoxicillin by Mn-impregnated activated carbons: Performance and mechanisms, *RSC Adv.*, **6**, 11454-11460 (2016).
 24. V. Homem, A. Alves, and L. Santos, Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **90**(14-15), 1063-1084 (2010).
 25. C. H. Lee, J. M. Park, and M. G. Lee, Competitive adsorption in binary solution with different mole ratio of Sr and Cs by zeolite A: Adsorption isotherm and kinetics, *J. Environ. Sci. Int.*, **24**, 151-162 (2015).
 26. M. G. Lee, S. K. Kam, and K. H. Suh, Adsorption of non-degradable Eosin Y by activated carbon, *J. Environ. Sci. Int.*, **21**(5), 623-631 (2012).
 27. M. Benamor, Z. Bouariche, T. Belaid, and M. T. Draa, Kinetic studies on cadmium ions by Amberlite XAD7 impregnated resins containing di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant, *Sep. Purif. Technol.*, **59**(1), 74-84 (2008).
 28. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403 (1918).
 29. H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).
 30. M. M. Dubinin, The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chem. Rev.*, **60**(2), 235-241 (1960).
 31. O. Pezoti, A. L. Cazetta, K. C. Bedin, L. S. Souza, A. C. Martins, T. L. Silva, O. O. S. Júnior, J. V. Visentainer, and V. C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.*, **288**, 778-788 (2016).
 32. X. Jin, S. Zha, S. Li, and Z. Chen, Simultaneous removal of mixed contaminants by organoclays- amoxicillin and Cu(II) from aqueous solution, *Appl. Clay Sci.*, **102**, 196-201 (2014).
 33. S. X. Zha, Y. Zhou, X. Jin, and Z. Chen, The removal of amoxicillin from wastewater using organobentonite, *J. Environ. Manage.*, **129**, 569-576 (2013).
 34. D. Hu and L. Wang, Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **64**, 227-234 (2016).
 35. M. Sekar, V. Sakthi, and S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *J. Colloid. Interface Sci.*, **279**, 307-313 (2004).