

# 질소 플라즈마 처리된 활성탄소를 이용한 테트라사이클린의 물리 및 화학 흡착 특성

이인우\* · 명성재\* · 민충기\* · 하성민\* · 천서영\* · 이영석\*,\*\*,†

\*충남대학교 응용화학공학과, \*\*충남대학교 탄소융복합기술연구소  
(2023년 10월 6일 접수, 2023년 11월 20일 수정, 2023년 11월 22일 채택)

## Physical and Chemical Adsorption Properties for Tetracycline Using Activated Carbon with Nitrogen Plasma Treatment

In Woo Lee\*, Seongjae Myeong\*, Chung Gi Min\*, Seongmin Ha\*, Seoyeong Cheon\* and Young-Seak Lee\*,\*\*,†

\*Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

\*\*Institute of Carbon Fusion Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received October 6, 2023; Revised November 20, 2023; Accepted November 22, 2023)

### 초 록

본 연구에서는 활성탄소의 테트라사이클린 흡착성능을 향상시키기 위해 5, 10, 및 15분의 시간에 따른 질소 플라즈마 처리를 실시하였다. 모든 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 미처리 활성탄소와 비교하여 테트라사이클린 흡착성능이 개선되었다. 이는 활성탄소에 도입된 질소 작용기가 테트라사이클린과  $\pi$ - $\pi$  상호작용 및 수소 결합을 통하여 화학 흡착을 야기하기 때문이다. 특히, 80 W 및 50 kHz의 질소 플라즈마 처리에서, 10분 동안 처리된 활성탄소가 가장 우수한 흡착성능을 가졌다. 이 때, 활성탄소 표면의 질소 함량은 2.03%이며 비표면적은 1,483 m<sup>2</sup>/g까지 증가하였다. 이렇게 질소플라즈마 처리에 의해 개선된 활성탄소는 물리 및 화학 흡착성능이 향상되었다. 또한, 흡착 실험 결과가 Langmuir 흡착등온식과 유사 2차 반응속도식에 잘 부합하므로, 질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 테트라사이클린 흡착은 단분자층으로 이루어지는 화학 흡착이 주도적으로 일어나는 것으로 판단하였다. 결과적으로, 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 주도적인 화학 흡착과 더불어 물리 흡착의 시너지 효과로 수중에서 테트라사이클린을 효율적으로 제거하는 흡착제로 사용될 수 있다.

### Abstract

In this study, nitrogen plasma treatment was performed in 5, 10, and 15 minutes to improve the tetracycline adsorption performance of activated carbon. All nitrogen plasma-treated activated carbons showed improved tetracycline adsorption compared to untreated activated carbons. The nitrogen functional groups in activated carbon lead to chemisorption with tetracycline via  $\pi$ - $\pi$  interactions and hydrogen bonding. In particular, in the nitrogen plasma treatment at 80 W and 50 kHz, the activated carbon treated for 10 minutes had the best adsorption performance. At this time, the nitrogen content on the surface of the activated carbon was 2.03% and the specific surface area increased to 1,483 m<sup>2</sup>/g. As a result, nitrogen plasma treatment of activated carbon improved its physical and chemical adsorption capabilities. In addition, since the adsorption experimental results were in good agreement with the Langmuir isotherm and pseudo-second order model, it was determined that the adsorption of tetracycline on the nitrogen plasma-treated activated carbon was dominated by chemical adsorption through a monolayer. As a result, nitrogen plasma-treated activated carbon can be used as an adsorbent to efficiently remove tetracycline from water due to the synergistic effect of physical adsorption and proactive chemical adsorption.

**Keywords:** Activated carbon, Plasma, N-functional group, Tetracycline, Adsorption

## 1. 서 론

항생제는 질병의 치료 및 예방을 목적으로 인간뿐만 아니라 동물에

광범위하게 사용되는 물질이다. 항생제의 수요는 지난 수십 년 동안 인구 성장과 의학의 발달로 인하여 매년 꾸준히 증가하고 있다 [1]. 다양한 항생제 종류 중에서 테트라사이클린은 저렴한 비용, 높은 품질로 인하여 주로 가축 및 가금류 산업에서 생산량 증대와 성장 촉진 목적으로 사용되고 있다. 그러나 이러한 테트라사이클린은 체내에서 완전히 대사되지 못하고 모분자와 유사한 형태로 배출된다. 현재 테트라사이클린은 하수처리공정에서 효과적으로 제거되지 못하며, 권장량에 비해 남용되어 환경으로의 유입이 가속화되고 있다. 이렇게 수계로 배출된 테트라사이클린은 병원균내 항생제 내성 유전자를 증

† Corresponding Author: Chungnam National University  
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea  
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

가시켜 질병 치료에 어려움을 초래한다. 또한, 높은 친수성과 낮은 휘발성으로 인하여 환경에 오랜 기간 잔존하며 생태계를 교란시키는 것으로 보고되고 있다[2-4].

따라서, 최근 폐수에서 테트라사이클린을 제거하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다[5-11]. 일반적으로 테트라사이클린을 제거하기 위한 기술로는 응집 및 응고, 생물학적 처리, 전기화학적 처리, 막 분리, 화학적 산화, 흡착 등이 있다. 그러나 일부 방법들은 경제적, 기술적으로 많은 제약이 있으며 유해한 부산물이 생성된다는 단점이 있다. 흡착법은 다른 공정들에 비해 간단하고 효과적이며, 이차오염물을 생성하지 않는다는 장점을 가진다. 흡착재로는 일반적으로 활성탄소, 제올라이트, 점토, 금속-유기 골격체 등과 같은 다공성 물질이 사용된다. 다양한 흡착재 중 활성탄소는 높은 비표면적과 발달된 세공 구조, 우수한 화학적 및 열적 안정성을 가지고 있어 수중에 존재하는 난분해성 유기화합물을 제거하기 위한 재료로 주목받고 있다. 그러나 비표면적만 발달한 활성탄소에서는 물리 흡착이 주로 작용하므로 흡착질이 쉽게 탈착될 수 있으며 제거 효율에 한계가 존재한다[12-15]. 따라서, 이러한 제거 효율의 한계를 극복하고, 활성탄소의 활용범위 및 흡착성능을 향상시키기 위하여 표면에 산소, 질소, 불소 및 황과 같은 이종원소가 포함된 작용기를 도입하는 연구가 활발히 진행되고 있다[16-19].

활성탄소에 이종원소를 도입하는 기술로는 산 처리, 전자선 조사, 오존 처리, 플라즈마 처리 등이 있다. 그중 일부 방법들은 활성탄소의 미세기공구조를 적절히 구현하지 못하거나 붕괴시켜 수계에서 테트라사이클린 흡착 용량의 감소를 야기할 수도 있다[20]. 따라서 이종원소의 도입과 함께 적절한 기공 구조를 가지는 것이 테트라사이클린 흡착에 이상적이다. 플라즈마 처리의 경우 활성탄소에 다양한 이종원소를 도입함과 동시에 기공 구조를 조절하여 비표면적을 증가시킬 수 있다. 또한, 재료의 고유한 물성에 영향을 미치지 않고 적은 에너지 및 처리 시간으로 표면 처리가 가능하다는 장점이 있다. 플라즈마 처리는 주입 가스에 따라 다양한 이종원소를 도입할 수 있는데, 그 중 질소가 널리 사용된다. 질소 원소는 탄소 재료 표면에 도입되어 풍부한 π 전자 흐름과 다양한 질소 작용기를 제공하므로 정전기적 상호작용 및 π-π 상호작용을 향상시킬 수 있다[21].

본 연구에서는 생태계 교란과 내성유전자 생성의 주원인으로 작용하는 테트라사이클린의 흡착을 향상시키기 위하여 활성탄소를 이용하여 질소 작용기를 도입시키고 기공구조를 조절할 수 있는 질소 플라즈마 표면 처리를 수행하였다. 이를 통하여 제조된 활성탄소의 표면 화학적 특성 및 기공 특성을 분석하고, 이러한 변화가 테트라사이클린의 흡착 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에서는 테트라사이클린 흡착특성 평가를 위하여 ㈜동양환경으로부터 제공받은 야자각계 활성탄소를 흡착재로 사용하였으며, 질소 플라즈마 처리를 통하여 활성탄소를 표면 개질하였다. 이때 질소 플라즈마 처리는 고순도 질소 가스(extra dry, 99.95%)를 이용하였고, 흡착질인 테트라사이클린은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

### 2.2. 활성탄소의 질소 플라즈마 처리

활성탄소 표면에 질소 작용기를 도입하기 위하여 진공 플라즈마 장비(COGRADE, Femto Science Inc., Korea)를 사용하였다. 질소 플라

즈마 처리를 위하여 건조된 활성탄소 0.5 g을 반응기(600 × 615 × 680 mm) 내부의 전극으로부터 20 mm 떨어진 곳에 위치시켰다. 이후 반응기 내부를 진공으로 감압한 뒤에 질소 가스를 80 sccm의 유속으로 주입하였다. 이때, 플라즈마는 전력 80 W, 주파수 50 kHz으로 고정하고, 반응 시간은 각각 5, 10, 그리고 15분으로 달리 하여 처리하였다. 본 실험에서 반응 시간에 따라 표면 개질된 활성탄소는 각각 AC-N5, AC-N10, 및 AC-N15로, 미처리 활성탄소는 AC로 명명하였다.

### 2.3. 특성 분석

질소 플라즈마 처리에 따른 활성탄소의 표면 화학적 조성 변화를 분석하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, K-alpha+, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다. 또한 표면 개질된 활성탄소의 기공 특성 변화는 비표면적분석기(3-Flex, Micromeritics Ins. Corp., USA)를 이용하여 77 K에서 질소 기체의 흡착 및 탈착을 통하여 분석하였다. 이때 비표면적, 미세기공 부피 및 기공분포도는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET), t-plot, Density-functional theory (DFT) 식을 이용하여 계산하였다.

### 2.4. 테트라사이클린 흡착 실험

테트라사이클린 흡착 실험은 10 mL의 테트라사이클린 수용액에 0.01 g의 활성탄소를 첨가하여 수행하였다. 흡착이 끝난 여과액의 농도는 자외선-가시광선 분광광도계(UV-VIS Spectrophotometer, Optizen 2120UV, Mecasys Co., Korea)를 이용하여 최대흡수파장 357 nm에서 측정하였다. 298 K에서의 등온흡착실험은 초기 테트라사이클린 수용액의 농도를 10~160 mg/L의 범위로 하였으며, 24시간 동안 흡착시킨 후 그 농도를 측정하였다. 시간에 따른 흡착 능력은 초기 농도 100 mg/L의 테트라사이클린 수용액을 이용하여 같은 방식으로 흡착시킨 후 매시간별로 농도를 측정하여 평가하였다. 또한, 온도에 따른 흡착 능력은 테트라사이클린 수용액 초기 농도를 100 mg/L로 고정된 후 온도를 298 K, 313 K, 323 K로 변화시켜가며 매시간별로 농도를 측정하여 평가하였다.

이때 활성탄소의 테트라사이클린 흡착량은 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_{(t,e)} = \frac{V(C_0 - C_{t,e})}{m} \quad (1)$$

여기서,  $q_{(t,e)}$  (mg/g)는 활성탄소의 시간에 따른 흡착 용량 또는 평형 흡착 용량이다. 또한,  $C_{t,e}$  (mg/L)는 흡착이 이루어진 특정 시각에서의 농도 또는 평형상태에서의 농도이다.  $C_0$  (mg/L)는 초기 농도,  $V$  (L)는 수용액의 부피,  $m$  (g)은 흡착제인 활성탄소의 질량을 의미한다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 표면 화학적 특성 변화

질소 플라즈마 처리 시간에 따른 활성탄소의 표면 화학적 조성 변화를 XPS 분석을 통하여 확인하고 그 결과를 Table 1에 나타냈다. 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 플라즈마 처리 시간에 따라 질소 원소가 활성탄소에 성공적으로 도입되었음이 확인되었다. 질소 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 활성탄소 표면에 도입되는 질소 함량이 증가하였다. 이는 높은 플라즈마 에너지가 질소 가스를 분해하여 질소 라디칼을 만들고, 이 질소 라디칼이 활성탄소 표면과 반응하여 질

**Table 1. XPS Analysis of ACs with Nitrogen Plasma Untreated and Treated**

Samples	Elemental content (atomic %)			N/C ratio
	C1s	O1s	N1s	
AC	87.05	12.95	-	-
AC-N5	88.30	10.24	1.46	1.65
AC-N10	88.86	9.11	2.03	2.28
AC-N15	87.16	9.72	3.12	3.58

소 작용기 형태로 결합된 것에 기인한다[22]. 질소 플라즈마 처리에 따른 활성탄소 표면의 화학 결합 구조를 확인하기 위하여 Table 2와 Figure 1에 N1s 스펙트럼 피크를 세부 피크로 분할해 나타내었다. 이를 통하여 질소 플라즈마 처리한 활성탄소에 피리디닉(pyridinic), 아민(amine), 피롤릭(pyrolic), 그리고 그래피틱(graphitic)의 질소 작용기가 존재함을 확인하였다[23].

질소 플라즈마 처리 시간이 5분인 AC-N5 샘플은 아민 작용기의 비율이 27.16%로 가장 높게 나타났다. 이는 질소 플라즈마 처리 시에 질소 라디칼이 활성탄소 표면의 엷지나 내부 기공 부분과 쉽게 반응하기 때문에, 아민이 빠른 시간 내에 우선적으로 생성된 것으로 판단된다. 아민에 존재하는 수소 원자는 테트라사이클린에 존재하는 -OH 기의 산소 원자와 수소 결합을 형성할 수 있으므로 아민은 테트라사이클린 흡착에 유리한 작용기로 작용한다고 알려져 있다[24].

AC-N10은 아민의 비율이 감소함에 따라 아민을 제외한 질소 작용기 비율이 증가하는 것이 확인되었다. 따라서 탄소재료의 탄소가 질소로 치환되어 형성되는 피리디닉, 피롤릭 및 그래피틱 작용기는 더 오랜 시간의 플라즈마 처리를 필요로 하는 것으로 판단된다. 피롤릭과 피리디닉은 아민과 같이 테트라사이클린과 수소결합을 형성하여 테트라사이클린 흡착능을 향상시킨다. 그래피틱 작용기는 보다 고에너지의 질소 플라즈마 처리에 의하여 생성된다고 알려져 있다[16].

그래피틱 작용기에 존재하는 질소 원자의 비공유 전자쌍은 탄소 육각망에 공급되어 더 높은  $\pi$  전자 밀도를 형성시킨다[25]. 이는 활성탄소 표면의 전자 흐름을 증가시켜 테트라사이클린 방향족 고리와 활성탄소 간의  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 향상시킬 수 있다. 또한, 중심에 그래피틱이 존재하는 탄소 평면은 질소 원자 주위에서는 양의 전하를, 질소 원자와 먼 탄소 육각 고리에서는 음의 전하를 띠는 것으로 알려져 있다[26]. 이러한 전하 분포는 분자에 다양한 정전기적 특성을 가지는 테트라사이클린과의 상호작용을 향상시킬 것으로 판단된다.

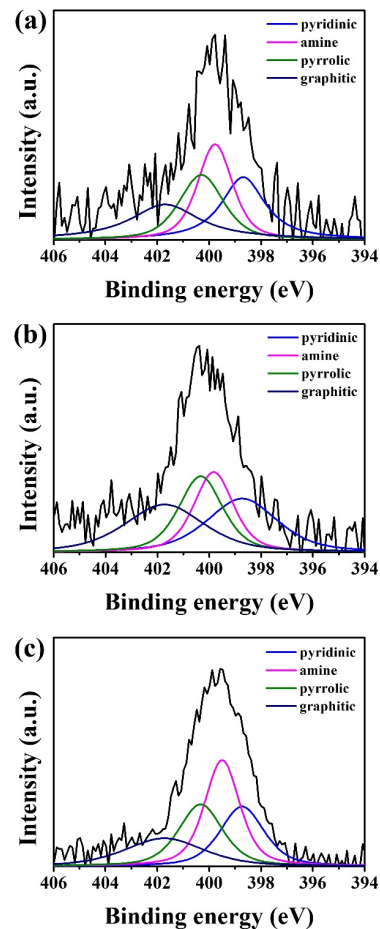
반면에, 플라즈마 처리시간이 15분인 AC-N15는 피리디닉과 그래피틱의 비율이 감소하고 아민과 피롤릭의 비율이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 과도한 플라즈마 에너지로 발생하는 플라즈마의 식각 작용에 의하여 방향족 탄소 고리 구조가 파괴되고 그래피틱과 피리디닉이 다른 작용기로 치환되는 것에 기인한다[27]. 따라서 본 실험 조건에 따라 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 다양한 질소 작용기의 도입으로 테트라사이클린 흡착능을 향상시킬 것으로 예상된다.

### 3.2. 기공 특성 변화

질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 기공 특성을 77 K에서의 질소 등온 흡탈착법을 이용하여 분석하였다. 이를 통하여 얻어진 흡착등온선과 기공분포도는 각각 Figure 2의 (a)와 (b)에 나타났다. Figure 2(a)에서 볼 수 있듯이, 흡착재들은 모두 0.4-0.8 P/P<sub>0</sub>에서 흡착등온선과 탈착등온선이 다른 곡선 형태를 가지는 이력 현상이 보였으며, 이와 같

**Table 2. N1s Peak Components of Nitrogen Plasma Treated ACs**

Samples	Concentration (%)			
	Pyridinic	Amine	Pyrolic	Graphitic
AC-N5	25.74	27.16	23.11	23.99
AC-N10	26.84	22.55	23.73	26.88
AC-N15	23.23	33.02	24.09	19.66

**Figure 1. N1s XPS spectra of (a) AC-N5, (b) AC-N10 and (c) AC-N15.**

은 현상은 중기공이 발달한 다공성 물질의 경우에 나타난다[28]. 이는 질소 플라즈마 처리 이후에도 전반적인 활성탄소의 등온 흡착 거동이 크게 변화하지 않는다는 것을 의미한다. 플라즈마 처리는 탄소 재료의 고유한 물성을 유지하면서 표면과의 반응을 일으키는 방법으로 알려져 있다[29]. 이에 따라 본 실험 조건에서 플라즈마 처리로 인한 활성탄소의 질소 흡착 거동에는 큰 차이가 없는 것으로 사료된다.

Table 3에 미처리 및 질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 기공 특성을 비표면적 분석을 통하여 정리하였다. 비표면적의 경우 질소 플라즈마 처리가 10분 진행되었을 때까지 증가하고 질소 플라즈마 처리 시간이 15분인 AC-N15에서는 감소하였다. 질소 플라즈마 처리는 활성탄소 표면의 질감을 수정하여 탄소 재료의 기공 특성을 향상시키는 방법으로 알려져 있다[30]. 이와 같이 질소 플라즈마 처리 후 활성탄소의 비표면적이 향상된 것을 확인하였다. AC-N15에서는 비표면적의

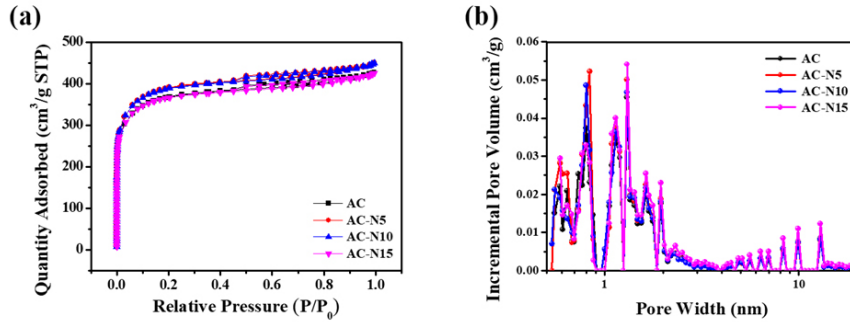


Figure 2. (a) Nitrogen isotherms at 77 K, (b) pore size distribution of untreated and nitrogen plasma treated ACs.

Table 3. Pore Structure of ACs according to Nitrogen Plasma Treatment

Samples	Specific surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume <sup>b</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Micropore volume <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Mesopore volume <sup>d</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Average pore size <sup>e</sup> (nm)
AC	1,402.50	0.65	0.52	0.12	4.21
AC-N5	1,459.31	0.71	0.56	0.13	4.15
AC-N10	1,483.07	0.75	0.59	0.14	4.23
AC-N15	1,381.51	0.67	0.50	0.15	4.31

<sup>a</sup> Calculated by Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation <sup>b</sup> Single point adsorption total pore volume at relative pressure  $P/P_0 = 0.99$

<sup>c</sup> Calculated by t-plot method <sup>d</sup> Calculated by Barrett-Joyner-Halenda (BJH) equation <sup>e</sup> BJH desorption average pore width (4V/A)

감소를 관찰할 수 있는데, 이는 높은 플라즈마 에너지의 과도한 반응으로 인한 기공 구조 붕괴에 기인한다[31]. 이러한 현상은 Figure 2(b)의 기공 크기 분포에서 질소 플라즈마 처리 시간의 증가에 따라 기공 크기가 증가하는 것으로 확인할 수 있다. 1.5 nm 미만의 기공 크기는 테트라사이클린 흡착에 적합하지 않은 것으로 알려져 있다[32]. 따라서, 중기공이 발달한 AC-N10과 AC-N15가 테트라사이클린 흡착에 유리할 것이라고 예상할 수 있다.

또한, 질소 플라즈마 처리 시간에 따른 기공 부피 변화를 Table 3에 나타냈다. 본 실험 조건에서는 질소 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 총 기공 부피 및 미세기공 부피가 증가하였으며, AC-N15에서 다시 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 앞서 언급한 것과 같이 플라즈마 처리 시간의 증가에 따라 탄소 표면의 식각 작용이 과하게 일어났기 때문이라 사료된다. 이는 또한 Table 3의 중기공 부피가 증가하는 것에 기인한다. 따라서, 비표면적 증가의 영향은 미세기공 부피의 영향이 지배적인 것을 알 수 있다. 또한, 평균 기공 크기의 변화는 AC, AC-N5, AC-N10 및 AC-N15에서 각각 4.21, 4.15, 4.23 그리고 4.31 nm로 확인되었다. AC와 비교하였을 때 AC-N5의 평균 기공 크기 감소는 미세기공의 증가로 인한 기공 크기 감소로 사료된다. 이후 AC-N10과 AC-N15는 평균 기공 크기가 다시 증가하였는데, 이는 활성탄소 표면의 식각 반응으로 인하여 기공 크기가 증가하였기 때문으로 판단된다.

### 3.3. 테트라사이클린 흡착 특성 평가

미처리 및 질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 테트라사이클린 흡착 결과를 Figure 3에 나타냈다. Figure 3(a)에서 다양한 초기 농도 조건에 따라 24시간 동안 테트라사이클린 흡착 실험 결과를 확인하였다. 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 미처리 활성탄소와 비교하여 모든 초기농도에서 테트라사이클린 흡착량이 향상되었다. 특히, 질소 플라즈마 처리 시간이 15분인 AC-N15는 활성탄소 표면에 일어난 과도한 식각 반응으로 미처리된 활성탄소보다 더 낮은 비표면적을 가졌음에

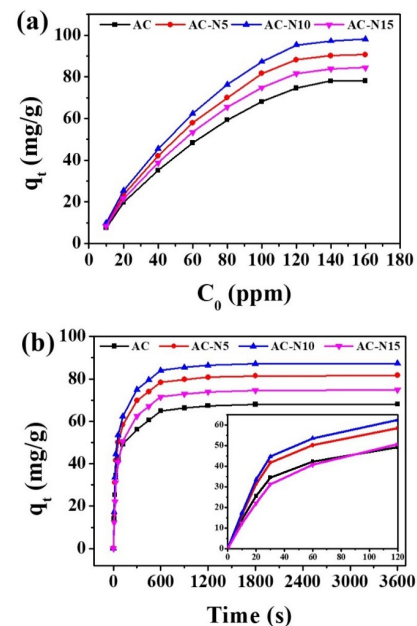


Figure 3. Tetracycline adsorbs properties (a) at different concentrations and (b) at different times.

도 불구하고 테트라사이클린 흡착량이 더 높게 나타났다. 이러한 흡착능의 향상은 질소 플라즈마 처리에 따른 중기공의 발달과 질소 기반 작용기의 도입 때문으로 사료된다. 활성탄소 표면에 존재하는 피리딘, 아민, 피롤릭 및 그래피틱과 같은 작용기는 테트라사이클린 분자와  $\pi$ - $\pi$  상호작용 및 수소결합을 증가시킴으로써 흡착능을 향상시킨다. 또한, 모든 초기 농도에서 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 AC-N10, AC-N5, AC-N15 순으로 테트라사이클린 흡착량이 우수하였다. 이는 활성탄소 표면의 식각 반응으로 변화된 비표면적 및 총 기

공 부피 증가와 유사한 경향을 가진다. 질소 플라즈마 처리로 인한 표면 식각 반응은 테트라사이클린을 흡착할 수 있는 자리를 증가시켜 물리 흡착성능을 향상시킨다[25].

질소 플라즈마 처리 시간이 10분인 AC-N10은 모든 테트라사이클린 초기 농도에서 AC와 비교하여 1.2배 이상의 높은 흡착량을 가지는 것을 확인하였다. 특히, 테트라사이클린의 초기 농도가 10 mg/L일 때 AC-N10의 테트라사이클린 흡착량은 11.01 mg/g으로 AC와 비교하여 1.46배, AC-N5와 비교하여 1.25배로 가장 큰 증가폭을 가졌다. 이는 질소 플라즈마 처리에 따른 식각 반응으로 비표면적 및 총 기공 부피가 증가함과 더불어서 도입된 질소 작용기로 인한 화학적 흡착 능력의 상승에 기인한다. 또한, AC-N10은 질소 플라즈마 처리 시간이 5분인 AC-N5와 비표면적이 크게 차이 나지 않음에도 불구하고 흡착량이 크게 증가한 것이 확인되었다. 이는 AC-N10이 높은 질소 함량과 함께 가장 많은 그래피틱 작용기를 가지기 때문으로 사료된다. 그래피틱은 테트라사이클린의 방향족 고리와 탄소 육각망의  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 향상시킨다. 테트라사이클린은 수용액에서 양쪽성 이온으로 존재하며, 수소 결합과 같은 화학적 흡착이 진행될 때 수용액의 pH 변화를 야기하여 흡착성능에 영향을 미친다. 반면  $\pi$ - $\pi$  상호작용의 경우 수용액의 pH로부터 독립적으로 작용하며 테트라사이클린과 같은 양쪽성 물질의 흡착에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다[33,34]. 또한, 100 mg/L 초기 농도에서 시간에 따른 테트라사이클린 흡착량의 변화를 Figure 3(b)에 나타냈다. Figure 3(a)의 결과와 마찬가지로 질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 테트라사이클린 흡착량은 미처리 활성탄소보다 향상된 것이 확인되었다. 미처리 및 질소 플라즈마 처리한 활성탄소는 20 min에서 포화되어 최대 흡착량에 도달하였다. AC-N10은 60 min에서 흡착량이 87.32 mg/g으로 가장 우수한 흡착성능을 지녔으며, AC와 비교하여 흡착량이 1.28배 증가하였다.

미처리 및 질소 플라즈마 처리한 활성탄소의 초기 흡착능력은 Figure 3(b)에 삽입된 그래프로 나타냈다. 초기 흡착량의 경우 AC가 AC-N15보다 높은 흡착량을 가졌다. 수계 흡착에서 초기 흡착능력은 비표면적이 지배적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[35]. 따라서 AC보다 낮은 비표면적을 갖는 AC-N15의 초기 흡착량은 AC보다 낮게 나타났으며, AC-N15의 흡착량은 60 s 이후 AC보다 증가한다. 이는 화학적 흡착의 영향으로, 낮은 비표면적에 의한 흡착량의 한계를 질소 작용기의 도입으로 극복할 수 있음을 확인하였다. 100 mg/L의 테트라사이클린 초기 농도에서 AC-N10의 온도에 따른 흡착량 변화는 Figure 4에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 테트라사이클린에 노출된 후 빠른 시간 내에 흡착이 진행되었으며 313 K에서는 600 s, 323 K에서는 60 s에 최대흡착량에 도달하였다. 또한, 온도가 상승함에 따라 최대흡착량 역시 증가하여 313 K, 323 K에서 모두 100%까지 완전히 흡착하였다. 흡착 시에 온도가 상승하면 화학 흡착능이 향상된다고 알려져 있다[36]. 따라서 온도가 상승하면서 활성탄소 표면에 도입된 다양한 질소 작용기의 화학 흡착능이 증가하여 테트라사이클린 흡착 능력이 향상된 것으로 사료된다.

Figure 5에 테트라사이클린 및 다양한 질소 작용기의 구조를 도시하였으며, 이와 함께 실험 결과를 바탕으로 도출된 질소 플라즈마 처리된 활성탄소의 테트라사이클린 흡착 메커니즘을 나타내었다. 활성탄소에 존재하는 기공은 테트라사이클린을 물리 흡착한다. 이때, 1.5 nm 이상의 기공이 테트라사이클린 흡착에 유리하다고 알려져 있다 [32]. 또한, 활성탄소에 도입된 다양한 질소 작용기는 테트라사이클린을 화학 흡착한다. 도입된 질소 작용기 중에서 그래피틱은 테트라사이클린의 고리 구조와  $\pi$ - $\pi$  상호작용의 영향으로 흡착을 진행한다.

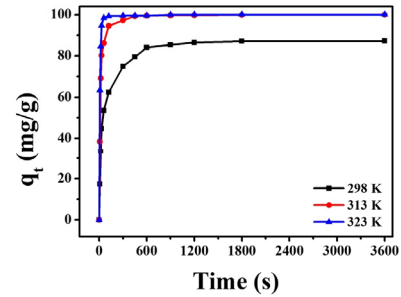


Figure 4. Tetracycline adsorption properties of AC-N10 at different temperature.

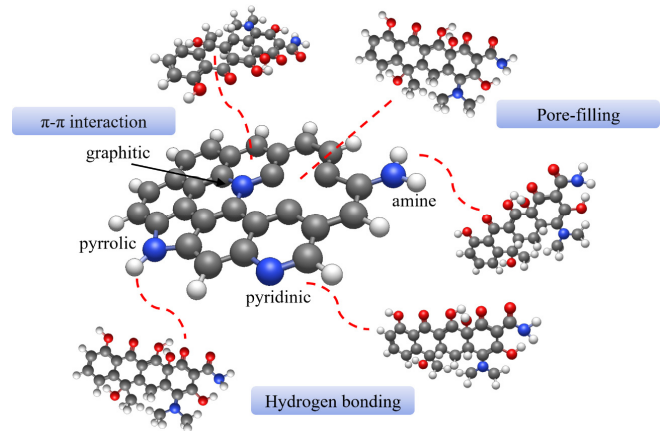


Figure 5. Adsorption mechanism between tetracycline and nitrogen plasma treated activated carbon.

반면 아민, 피리딘 그리고 피롤릭은 테트라사이클린에 존재하는 -OH기와의 수소 결합을 통하여 화학 흡착을 진행한다.

질소 플라즈마 처리한 활성탄소의 테트라사이클린 흡착 거동을 예측하기 위하여 흡착등온식과 흡착동역학 분석으로 실험 결과를 해석하였다. 먼저, 질소 플라즈마 처리된 활성탄소와 테트라사이클린 간의 흡착 거동을 조사하기 위하여 등온흡착실험 결과를 Langmuir 식과 Freundlich 식에 적용하고 각각의 상수들을 도출하였다.

$$q_e = \frac{k_L q_m C_t}{1 + k_L C_t} \quad (2)$$

$$q_e = k_F C_e^n \quad (3)$$

식 (2)와 (3)에서  $q_e$ 는 활성탄소에 흡착된 테트라사이클린의 평형 흡착량(mg/g)이다.  $k_L$ 은 흡착에너지와 관련된 Langmuir 상수(L/mg)로,  $k_L$ 이 클수록 흡착제와 흡착질 사이의 친화성이 높다고 판단된다.  $q_m$ 은 이론적 최대흡착량(mg/g),  $C_e$ 는 평형 흡착 농도(mg/L)이다.  $k_F$ 는 흡착량과 관련 있는 Freundlich 상수(L/mg),  $n$ 은 흡착강도를 나타내는 무차원 상수이다.  $k_F$ 가 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, 분리계수(1/n)는 흡착공정의 적합성을 나타내는 척도이다.  $0 < 1/n < 1$ 의 범위일 때 흡착 공정이 적합하다고 여겨진다. Langmuir 식은 균일한 에

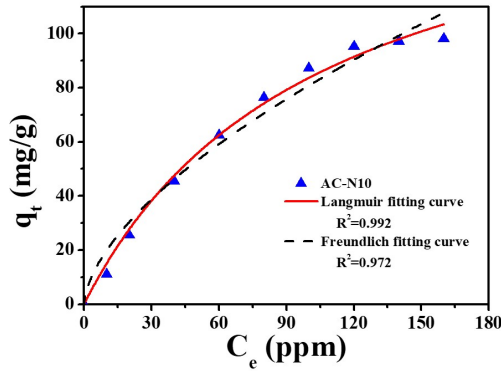


Figure 6. Langmuir and Freundlich isotherm for tetracycline on AC-N10.

Table 4. Isotherm Parameters of Langmuir and Freundlich for AC-N10

Isotherms	Parameters	AC-N10
Langmuir	$k_L$	0.010
	$q_m$	170.371
	$R^2$	0.992
Freundlich	$k_F$	4.847
	$1/n$	0.611
	$R^2$	0.972

너지를 가진 흡착제의 표면에 흡착질이 단분자층을 형성하며 흡착이 일어난다고 가정하는 식으로, 위의 식 (2)로 나타낸다. 한편, Freundlich 식은 흡착제 표면이 불균일한 표면에너지를 가지며 흡착이 다분자층을 형성한다고 가정하는 식으로, 위의 식 (3)으로 나타낸다[37]. Figure 6는 흡착능이 가장 우수한 AC-N10의 등온흡착곡선을 Langmuir 식과 Freundlich 식에 적용하여 나타난 것이다. 또한, 식 (2)과 (3)을 이용하여 구한 흡착평형 파라미터들을 Table 4에 나타냈다. 흡착거동을 평가한 결과, AC-N10은 상관계수( $R^2$ ) 값이 더 크게 나타난 Langmuir 식을 따르는 것을 알 수 있다. 이는 흡착 과정이 단분자층으로 이루어지는 화학 흡착임을 의미한다. 활성탄소에 도입된 질소 작용기 중 피리디닉, 아민, 피롤릭은 테트라사이클린 분자와 수소 결합을 형성하고, 그 래피틱은  $\pi$  전자 흐름을 증가시켜  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 향상시킨다. 따라서, 질소 작용기가 도입된 활성탄소는 기공을 통한 물리 흡착 외에 화학 흡착을 통하여 추가적인 흡착이 진행된다.

AC-N10의 흡착동역학 분석 결과를 유사 1차 반응속도식과 유사 2차 반응속도식으로 확인하였다.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + (k_2 q_e t)} \quad (5)$$

식 (4)와 (5)에서  $q_t$ 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g),  $q_e$ 는 이론적 평형 흡착량(mg/g)를 나타내고,  $k_1$ 은 유사 1차 속도상수(1/s),  $k_2$ 는 유사 2차 반응속도상수(g/mg·s)이다. 유사 1차 반응속도식은 수용액상에서 흡착질의 흡착과정을 파악하기 위해 가장 널리 사용되는 속도식으로 알려져 있으며, 위의 식 (4)으로 나타낸다. 또한, 유사 2차 반응속도식은

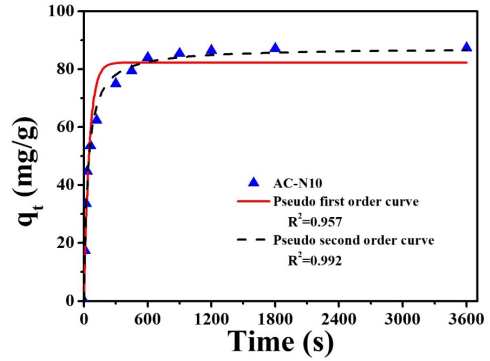


Figure 7. Pseudo first order and pseudo second order model for tetracycline on AC-N10.

Table 5. Kinetic Model Parameters of Pseudo First Order and Pseudo Second Order Model for AC-N10

	Parameters Kinetic models	AC-N10
Pseudo first order	$q_e$	82.277
	$k_1$	0.020
	$R^2$	0.957
Pseudo second order	$q_e$	87.415
	$k_2$	$3.210^{-4}$
	$R^2$	0.992

흡착이 화학 반응을 따르고 전체 농도 범위에서의 작용을 예측한다고 가정하는 식으로, 위의 식 (5)와 같다[38]. AC-N10의 데이터를 유사 1차 반응속도식과 유사 2차 반응속도식에 적용하여 Figure 7에서 비교하였다. 또한, 식 (4)과 (5)를 이용하여 계산한 흡착속도 상수를 Table 5에 나타냈다. Figure 7과 Table 5에서 확인할 수 있듯이, AC-N10은 이론적 평형 흡착량과 실험값이 더 유사하고 상관계수 값이 더 크므로 유사 2차 반응속도식과 더 일치함을 알 수 있다. 유사 2차 반응속도식은 화학 흡착의 영향이 큰 것을 의미한다. 이는 앞서 언급한 것과 같이, 활성탄소에 도입된 질소 작용기에 의한 수소 결합 및  $\pi$ - $\pi$  상호작용으로 테트라사이클린의 추가적인 흡착이 진행된 것으로 판단된다. 이를 통하여 활성탄소의 물리 흡착의 한계를 질소 작용기 도입을 통하여 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 즉, 활성탄소 표면에 질소 작용기의 도입은 활성탄소의 추가적인 화학 흡착을 야기한다.

#### 4. 결 론

질소 플라즈마 처리 시간에 따른 활성탄소의 테트라사이클린 흡착량을 확인한 결과, 모든 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 미처리 활성탄소와 비교하여 흡착능이 향상되었음을 확인하였다. 이는 도입된 질소 원소가 활성탄소와 테트라사이클린 간의 화학적 상호작용을 증가시킨 것에 기인한다. 특히 AC-N10의 질소 함량은 2.03%, 비표면적은  $1,483 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 테트라사이클린 초기 농도  $10 \text{ mg/L}$ 에서 AC와 비교했을 때 흡착량이 1.46배로 나타났다. 이러한 흡착능력의 상승은 질소 플라즈마 처리에 의하여 도입된 질소 작용기와 더불어, 비표면적의 증가에 따라 테트라사이클린 흡착 자리가 증가했기 때문으로 판단된다. 또한, AC-N10은 AC-N5와 비교하였을 때, 비표면적은 크게 증가하지 않았으나 흡착량은 큰 증가폭을 보였는데, 이는 질소 함량의

증가가 흡착에 주요한 역할을 한 것으로 사료된다. 이 때, 활성탄소에 도입된 그래피틱은 탄소 육각망의  $\pi$  전자 흐름을 증가시켜  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 유도한다. 또한, 그 흡착 거동을 해석한 결과, Langmuir식과 유사 2차 반응속도식은 활성탄소와 테트라사이클린 사이의 화학 흡착을 포함하는 흡착과정을 나타냈다. 따라서, 질소 플라즈마 처리된 활성탄소는 질소 도입에 따른 화학 흡착의 주도하에 적절한 기공 구조 형성으로 인한 물리 흡착의 시너지 효과로 테트라사이클린 흡착능을 향상시킨다.

## 감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업기술혁신사업(산업폐수처리용 석유잔사유 기반 다공성 흡착재 개발: 20012763)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## References

1. R. Daghri and P. Drogui, Tetracycline antibiotics in the environment: A review, *Environ. Chem. Lett.*, **11**, 209-227 (2013).
2. A. C. Martins, O. Pezoti, A. L. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. Yamazaki, G. F. Bandoch, T. Asefa, J. V. Visentainer, and V. C. Almeida, Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, **260**, 201-299 (2015).
3. G. M. Islam and K. A. Gilbride, The effect of tetracycline on the structure of the bacterial community in a wastewater treatment system and its effects on nitrogen removal, *J. Hazard. Mater.*, **371**, 130-137 (2019).
4. G. Gopal, S. A. Alex N. Chandrasekaran, and A. Mukherjee, A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques, *RSC Adv.*, **10**, 27081-27095 (2020).
5. J. Y. Jung, D. Lee, and Y. S. Lee, CNT-embedded hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers with high adsorption and photocatalytic activity under UV irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, *J. Alloys Compd.*, **622**, 651-656 (2015).
6. K. Yang, H. Lin, J. Jiang, J. Ma, and Z. Yang, Enhanced electrochemical oxidation of tetracycline and atrazine on SnO<sub>2</sub> reactive electrochemical membranes by low-toxic bismuth, cerium doping, *Sep. Purif. Technol.*, **297**, 121453 (2022).
7. Y. Zhang, Y. Li, W. Xu, M. Cui, M. Wang, B. Chen, Y. Sun, K. Chen, L. Li, Q. Du, X. Pi, and Y. Wang, Filtration and adsorption of tetracycline in aqueous solution by copper alginate-carbon nanotubes membrane which has the muscle-skeleton structure, *Filtration and adsorption of tetracycline in aqueous solution by copper alginate-carbon nanotubes membrane which has the muscle-skeleton structure*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **183**, 424-438 (2022).
8. C. Lim, H. R. An, H. Lee, R. Lee, Y. Choi, J. I. Park, J. Yoon, H. U. Lee, and Y. S. Lee, Carbon-titanium dioxide heterogeneous (photo)catalysts (C-TiO<sub>2</sub>) for highly efficient visible light photocatalytic application, *Compos. B Eng.*, **241**, 109997 (2022).
9. C. Lim, H. R. An, S. Ha, S. Myeong, C. G. Min, H. J. Chung, B. Son, C. Y. Kim, J. I. Park, H. Kim, H. U. Lee, and Y. S. Lee, Highly visible-light-responsive nanoporous nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) photocatalysts produced by underwater plasma technology for environmental and biomedical applications, *Appl. Surf.*

- Sci.*, **638**, 158123 (2023).
10. M. Rahimi, E. Salehi, M. Mandooeie, and N. Khalili, Adsorption/Ozonation integration for intensified ethyl acetate plant wastewater treatment: Process optimization and sensitivity analysis assessment, *J. Ind. Eng. Chem.*, **120**, 271-284 (2023).
11. R. Lee, C. Lim, H. Lee, S. Kim, and Y. S. Lee, Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> with carbon-fluorine heteroatoms simultaneously introduced by CF<sub>4</sub> plasma, *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 3334-3342 (2022).
12. X. Zhang, N. Yuan, S. Xu, Y. Li, and Q. Wang, Efficient adsorptive elimination of organic pollutants from aqueous solutions on ZIF-8/MWCNTs-COOH nanoadsorbents: Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic study, *J. Ind. Eng. Chem.*, **111**, 155-167 (2022).
13. N. Mahendran and K. Praveen, BiPO<sub>4</sub>/Fe-metal organic framework composite: A promising photocatalyst toward the abatement of tetracycline hydrochloride, Indigo Carmine and reduction of 4-nitrophenol, *J. Ind. Eng. Chem.*, **100**, 220-232 (2021).
14. C. H. Kwak, C. Lim, S. Kim, and Y. S. Lee, Surface modification of carbon materials and its application as adsorbents, *J. Ind. Eng. Chem.*, **116**, 21-31 (2022).
15. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effects of the fluorination of activated carbons on the chromium ion adsorption, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92-98 (2015).
16. C. Lim, C. H. Kwak, S. G. Jeong, D. Kim, and Y. S. Lee, Enhanced CO<sub>2</sub> adsorption of activated carbon with simultaneous surface etching and functionalization by nitrogen plasma treatment, *Carbon Lett.*, **33**, 139-145 (2023).
17. J. H. Kim, S. Cho, T. Bae, and Y. S. Lee, Enzyme biosensor based on an N-doped activated carbon fiber electrode prepared by a thermal solid-state reaction, *Sens. Actuators B Chem.*, **197**, 20-27 (2014).
18. S. Kim, C. Lim, C. H. Kwak, D. Kim, S. Ha, and Y. S. Lee, Hydrophobic melamine sponge prepared by direct fluorination for efficient separation of emulsions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **118**, 259-267 (2023).
19. S. Myeong, C. Lim, S. Kim, and Y. S. Lee, High-efficiency oil/water separation of hydrophobic stainless steel Mesh filter through carbon and fluorine surface treatment, *Korean J. Chem. Eng.*, **40**, 1418-1424 (2023).
20. E. Nabavi, K. P. Niavol, G. A. Dezvareh, and A. K. Darban, A combined treatment system of O<sub>3</sub>/UV oxidation and activated carbon adsorption: emerging contaminants in hospital wastewater, *J. Water Health*, **21**, 463-490 (2023).
21. H. Wang, L. Shan, W. Shi, M. Wang, G. Quan, Z. Wang, L. Cui, and J. Yan, Facile synthesis of nitrogen-doped porous graphene for efficient adsorption of tetracycline: Behavior and mechanism, *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**, 110218 (2023).
22. X. Sun, J. Bao, K. Li, M. D. Argyle, G. Tan, H. Adidharma, M. Fan, and P. Ning, Advance in using plasma technology for modification or fabrication of carbon-based materials and their applications in environmental, material, and energy fields, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2006287 (2021).
23. G. Yang, H. Chen, H. Qin, and Y. Feng, Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups, *Appl. Surf. Sci.*, **293**, 299-305 (2014).
24. S. Han, Z. Wang, X. Pi, C. Wu, X. Wang, Y. Wang, X. Liu, and H. Zhao, Promotion of tetracycline degradation by electro-Fenton:

- controlling the reaction zone by N-doped modified activated carbon cathode. *J. Clean. Prod.*, **370**, 133524 (2022).
25. H. Zhou, X. Li, and H. Jin, D. She, Mechanism of a double-channel nitrogen-doped lignin-based carbon on the highly selective removal of tetracycline from water, *Bioresour. Technol.*, **346**, 126652 (2022).
  26. M. Wei, F. Marrakchi, C. Yuan, X. Cheng, D. Jiang, F. F. Zafar, and Y. Fu, S. Wang, Adsorption modeling, thermodynamics, and DFT simulation of tetracycline onto mesoporous and high-surface-area NaOH-activated macroalgae carbon, *J. Hazard. Mater.*, **425**, 127887 (2022).
  27. M. Buddhadasa, B. Verougstraete, Y. Gomez-Rueda, D. Petitjean, J. F. Denayer, and F. Reniers, A study of plasma – porous carbon – CO<sub>2</sub> interactions: Ammonia plasma treatment and CO<sub>2</sub> capture, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, **68**, 102388 (2023).
  28. A. Svidrytski, D. Hlushkou, M. Thommes, P. A. Monson, and U. Tallarek, Modeling the impact of mesoporous silica microstructures on the adsorption hysteresis loop, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 21646-21655 (2020).
  29. C. Lim, S. Ha, N. Ha, S. G. Jeong, Y. S. Lee, Plasma treatment of CF<sub>x</sub>: the effect of surface chemical modification coupled with surface etching, *Carbon Lett.*, Doi:10.1007/s42823-023-00597-x.
  30. C. G. Min, C. Lim, S. Myeong, and Y. S. Lee, Formaldehyde adsorption properties of activated carbon fiber-papers by nitrogen plasma treatment, *Appl. Chem. Eng.*, **33**, 624-629 (2022).
  31. S. H. So, S. Ha, C. G. Min, Y. S. Lee, and C. R. Park, Effects of nitrogen plasma treatments on hydrogen storage capacity of microporous carbon at room temperature and its feasibility as a hydrogen storage material, *Carbon Lett.*, **33**, 1027-1034 (2023).
  32. C. Li, X. Zhu, H. He, Y. Fang, H. Dong, J. Lü, J. Li, and Y. Li, Adsorption of two antibiotics on biochar prepared in air-containing atmosphere: influence of biochar porosity and molecular size of antibiotics, *J. Mol. Liq.*, **274**, 353-361 (2019).
  33. Y. Tian and H. Zhou, A novel nitrogen-doped porous carbon derived from black liquor for efficient removal of Cr (VI) and tetracycline: Comparison with lignin porous carbon, *J. Clean. Prod.*, **333**, 130106 (2022).
  34. D. T. C. Nguyen, D. V. N. Vo, T. T. Nguyen, T. T. T. Nguyen, L. T. Nguyen, and T. Van Tran, Optimization of tetracycline adsorption onto zeolitic-imidazolate framework-based carbon using response surface methodology, *Surf. Interfaces*, **28**, 101549 (2022).
  35. Y. Ding, W. Fan, Q. Xian, H. Dan, L. Zhu, and T. Duan, Capture of iodine gas by Bi<sup>0</sup> modified silica with different morphologies: Influence of pore characteristic on the stable and unstable forms of adsorption, *Chem. Eng. J.*, **451**, 138887 (2023).
  36. Yesi, F. P. Sisnandy, Y. H. Ju, F. E. Soetaredjo, and S. Ismadji, Adsorption of acid blue 129 from aqueous solutions onto raw and surfactant-modified bentonite: application of temperature-dependent forms of adsorption isotherms, *Adsorp. Sci. Technol.*, **28**, 847-868 (2010).
  37. M. I. Hoppen, K. Q. Carvalho, R. C. Ferreira, F. H. Passig, I. C. Pereira, R. C. P. Rizzo-Domingues, M. K. Lenzi, and R. C. R. Bottini, Adsorption and desorption of acetylsalicylic acid to activated carbon of babassu coconut mesocarp, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**, 102862 (2019).
  38. J. Chen, X. Wang, Y. Huang, S. Lv, X. Cao, J. Yun, and D. Cao, Adsorption removal of pollutant dyes in wastewater by nitrogen-doped porous carbons derived from natural leaves, *Eng. Sci.*, **5**, 30-38 (2018).

#### Authors

In Woo Lee; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; in530u@o.cnu.ac.kr  
 Seongjae Myeong; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; seongj99@o.cnu.ac.kr  
 Chung Gi Min; B.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; 201702442@o.cnu.ac.kr  
 Seongmin Ha; M.Sc., Graduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; haseongmin93@cnu.ac.kr  
 Seoyeong Cheon; Undergraduate Student, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; syc9096@o.cnu.ac.kr  
 Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr