

생체흡착의 원리 및 실험

2014년도 연구 IP (개인)

원성욱(경상대학교)

1. 흡착평형

Sorption은 흡착(adsorption), 흡수(absorption)와는 약간 다른 개념이며 정확한 우리말 명칭은 '수착'이 맞는 표현이다. 따라서 biosorption은 생체수착이라고 해야 하나 어색한 표현이므로 일반적으로 생체흡착이라고 부른다. 생체흡착은 흡착과는 다르고 이온교환과 유사하다고 볼 수 있다. 하지만 모든 생체흡착제가 정확하게 이온교환 메커니즘을 따르는 것은 아니다.

생체흡착 반응기내에 존재하는 물질의 형태는 생체흡착제, 용매(주로 물), 그리고 흡착질(예, 금속이온)이 있다. 금속이온과 생체흡착제의 강한 친화력 때문에 금속이온은 생체흡착제에 결합되는데 그 메커니즘은 흡착제의 종류에 따라 다르다. 이 과정은 흡착된 금속이온과 물에 용해되어 있는 금속이온들 간의 평형이 이루어질 때까지 계속된다. 금속이온에 대한 생체흡착제의 친화도는 액상에 용해된 금속이온과 고상에 흡착된 금속이온의 평형 비율을 결정한다.

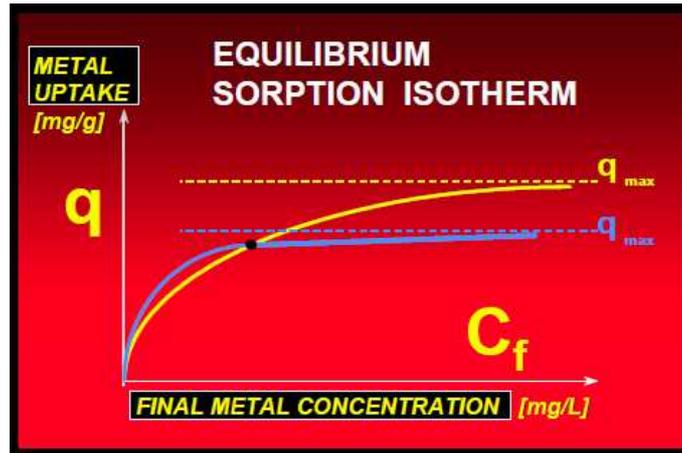
생체흡착제의 성능은 금속이온을 얼마나 흡착시키고 또 얼마나 액상에 남게 하는지의 비율에 따라 판단된다. 흡착량(uptake, q)은 생체흡착제의 단위 질량당 흡착된 금속이온의 양으로서 결정하는 것이 관례이다. 흡착량은 생체흡착 시스템의 물질수지 즉, "용액상에서 사라진 금속이온의 양 만큼 흡착제에 흡착되어야 한다."에 기초하여 계산된다. 흡착량의 계산방법은 아래의 식1과 같다.

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{S}$$

여기서 V 는 전체 수용액의 부피(L)이며, C_i 와 C_f 는 각 금속의 초기농도와 최종 평형농도(mg/L)이다. 금속의 농도는 ICP, AAS, ASV 등에 의해 측정된다. S 는 생체흡착제의 질량(g)인데 이 질량은 습기를 완전히 제거한 마른 상태이어야 한다.

생체흡착은 주로 발열반응이며 흡착량은 온도에 따라 다르기 때문에 반응은 항상 온도를 일정하게 유지해 주어야 한다. 생체흡착의 등온흡착선(isotherm)은 흡착량(q)과 용액에 잔존하는 최종 평형농도(C_f)의 관계를 도시

한 것이다([그림 1]). 생체흡착은 다른 흡착반응처럼 큰 발열반응을 보이지 않으므로 온도의 영향은 일반적으로 무시할 만하다.



[그림 1] 전형적인 단일금속 등온흡착곡선.

2. 간단한 흡착모델

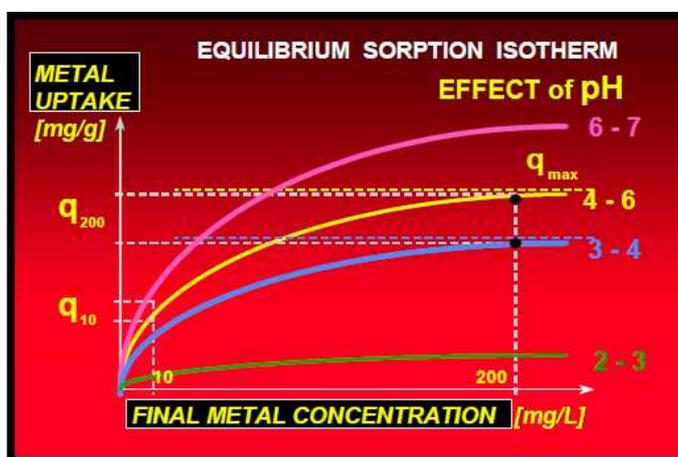
흡착량(q)과 최종평형농도(C_f)의 등온흡착선은 수학적으로 기술될 수 있다. 이것은 일찍이 활성탄 흡착을 연구한 Langmuir와 Freundlich에 의해 이루어 졌다. 이 외에도 Scatchard, BET, Dubinin-Radushkevich (DR) 모델이 있지만, 이런 관계식은 흡착과정의 물리화학적 기본원리를 반영하지는 않는다는 점을 알아야 하며 그러한 원리는 잘 이해되지 않는 것이 대부분이다. 이러한 관계식은 단지 실험적으로 관찰된 흡착량(q)과 최종평형농도(C_f)의 관계를 묘사한 수학적 모델이며, 따라서 그들은 메커니즘에 대한 어떠한 단서도 제공하지 못한다.

일반적인 흡착제의 다공성이나 비표면적과 같은 개념은 생체흡착제의 실제 구조나 거동과는 그렇게 유사하지 않다. 생체흡착제는 마치 겔(gel)과 같은 형태여서 수소이온과 같은 미소한 이온들이 쉽게 통과해 버린다. 실제로 생체흡착에서 중요한 역할을 하는 이온교환이 일어나면 생체흡착제 분자구조내의 적어도 한 개의 이온이 외부의 다른 한 개의 이온과 교환이 일어난다. 이것은 흡착평형이 이루어질 때까지 계속해서 일어난다.

3. 흡착성능 비교

생체흡착제의 성능을 비교할 때 가장 단순한 경우는 시스템 내에 단일이온만 존재하는 경우다. 단일이온 시스템의 흡착성능 비교는 완전한 하나의

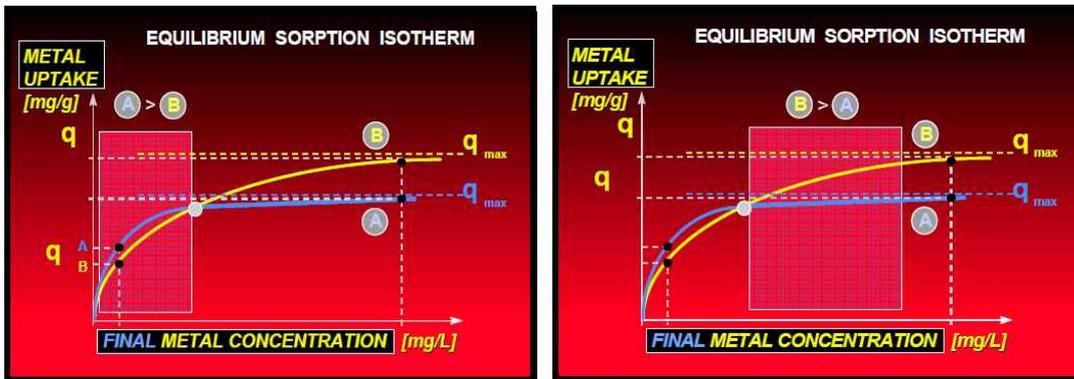
단일이온 등온흡착곡선으로부터 가장 잘 행해질 수 있다. 두 개 이상의 생체 흡착제의 성능을 비교하려면 동일한 조건에서 실험을 해야 한다. 이러한 조건으로는 pH, 온도, 이온세기 등이 있다. 물론 이러한 조건들이 항상 적용되는 것은 아니다. 등온흡착선은 pH에 따라 큰 차이를 보이기 때문에 pH를 일정하게 유지해 주는 것이 가장 중요하다([그림 2]). 흡착성능은 일반적으로 흡착제 1g 당의 흡착량을 의미한다. 만약 실제 실험 데이터가 Langmuir 모델을 만족한다면 흡착성능은 최대흡착량(q_{max})으로 비교 할 수도 있다. 이러한 접근은 흡착량이 최대평형농도가 아무리 증가하더라도 더 이상 증가하지 않을 때, 즉 등온흡착선의 평평한 부분이 확실히 드러날 때 적합하다. 가끔은 실험적으로 최대흡착량을 명확히 확인하기 어려운 경우도 있다. 물론 그것은 생체흡착제가 다르기 때문이다. 일반적으로 연구자들은 최대흡착량이 큰 생체흡착제를 우수한 소재로 생각하고 있다.



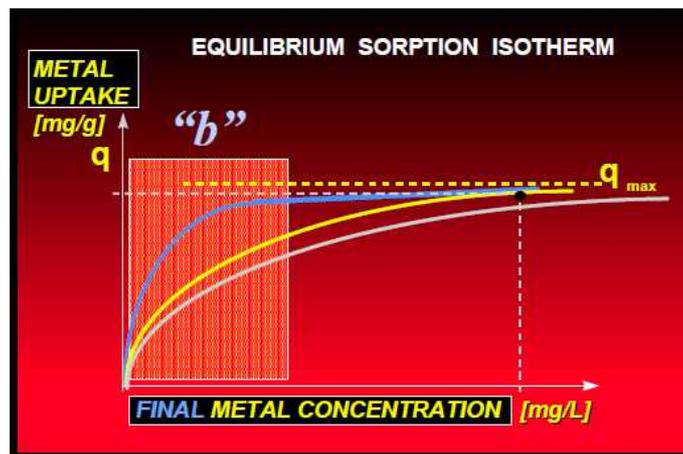
[그림 2] 일반적인 등온흡착에서 pH의 영향.

“어떤 생체흡착제가 좋은 것인가?”에 대한 질문의 답변은 “어떤 조건하에서?”라는 질문에 답변하지 않고서는 정답이 없다. [그림 3]에서 보면 흡착제의 종류에 따라 ㉠와 같은 거동을 보이는 경우도 있고, ㉡와 같은 거동을 보이는 경우도 있다. ㉡가 최대흡착량(q_{max})은 높지만 C_f 가 낮은 영역에서는 ㉠의 흡착량이 더 높다. 따라서 금속이온이 많은 진한용액에서는 ㉡가 유리하고 묽은 용액에서는 ㉠가 유리하다.

등온흡착곡선의 또 다른 중요한 특징은 초기 기울기이다([그림 4]). 초기 기울기가 클수록 생체흡착제의 금속에 대한 친화력이 크다. 결론적으로 일반적인 좋은 흡착제는 등온흡착선에서 초기 기울기가 크고 최대흡착량(q_{max})이 큰 흡착제를 말한다.



[그림 3] 최종평형농도영역에 따른 흡착성능 비교.



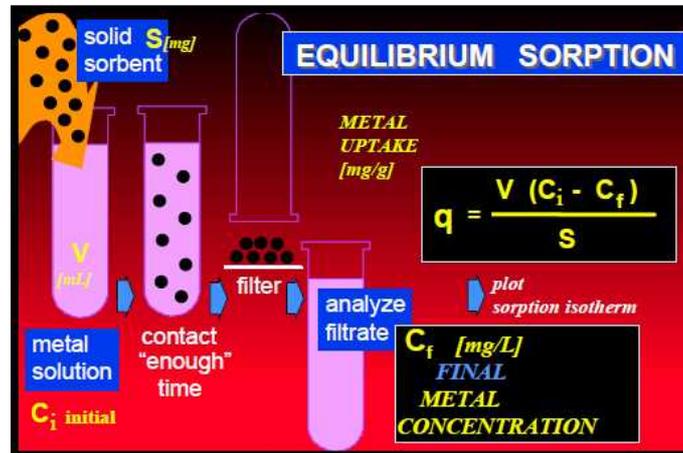
[그림 4] Langmuir 상수 "b"는 흡착제의 금속에 대한 친화력을 나타냄.

4. 등온흡착 실험방법

단일성분금속을 위한 흡착의 평형 데이터를 얻는 실험은 비교적 쉽고 간단하다. 먼저 시험 대상이 될 소량의 생체흡착제를 주어진 금속이 포함된 증류수에 투입한다. 그러나 주변 환경적인 요인(특히, pH)은 흡착평형이 이루어질 때 까지 조심스럽게 유지되어야 한다. 이 과정은 입자의 크기와 평형에 도달하는데 걸리는 시간에 따라 몇 시간 혹은 훨씬 더 많은 시간이 걸릴 수가 있다. 평형에 도달하기 위해서는 안전하게 충분한 시간동안 실험하는 것이 바람직하다. [그림 5]에서 실험과정을 대략적으로 보여주고 있으며 실험과정을 기술해 보면 다음과 같다.

- 1) 관심의 대상이 되는 가장 높은 농도의 금속 수용액을 준비한다.
- 2) 1)에서 준비한 금속 수용액을 희석시켜가며 가장 낮은 농도부터 가장 높은 농도까지 여러 농도의 수용액을 제조한다.
- 3) 환경적 요인들(pH, 이온세기, 온도 등)을 결정한다.

- 4) 정확하게 같은 양의 생체흡착제를 2)에서 준비한 수용액에 모두 투입한다.
- 5) 4)에서 준비한 용액들을 충분한 시간동안 교반한다. 다만, 3)에서 정한 환경적인 요인들을 끝까지 잘 유지해 주어야 한다.
- 6) 충분한 시간이 끝난 후 평형에 도달하면 교반을 멈추고 금속의 최종평형 농도(C_f)를 측정한다. 흡착평형의 도달여부는 pH의 변화를 통해 가늠해 볼 수 있다. 금속의 흡착은 수소이온과 교환하면서 일어나므로 수소이온농도가 더 이상 변하지 않는다는 사실은 흡착이 종료되었음을 의미한다.
- 7) 식1에 의해 흡착량(uptake, q)을 계산한다.
- 8) 최종평형농도(C_f)와 흡착량(q)를 그래프에 도시해서 등온흡착선을 구한다.



[그림 5] 등온흡착실험 모식도.

참고문헌

1. B. Volesky, 2003. Sorption and Biosorption, BV Sorbex, Quebec, Canada.