

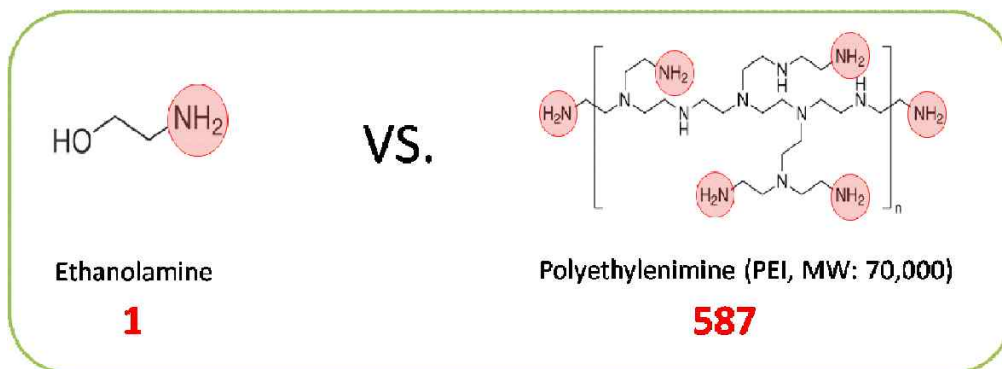
고성능 생체흡착소재에 대한 연구동향

2014년도 연구 IP (개인)

원성욱(경상대학교)

바이오매스의 흡착량은 다양한 화학적 표면개질 방법에 의해 특정 작용기를 추가로 부여하거나 흡착에 방해가 되는 작용기들을 제거함으로써 증가시킬 수 있다. 하지만 화학적으로 표면개질된 바이오매스는 원료 바이오매스보다는 높은 흡착량을 갖지만 여전히 상용화 흡착소재에 비해서는 낮은 편이다. 따라서 흡착량을 더욱더 증가시킬 수 있는 새로운 표면개질 방법이 필요하다.

이온성 고분자는 단량체 내에 이온성 용질과 결합하는 있는 다량의 작용기를 가지고 있는 물질이다. 이러한 이온성 고분자를 바이오매스 표면에 코팅하는 방법은 생체흡착소재에 고성능을 부여할 수 있는 매력적인 대안이 될 수 있다. 대표적인 이온성 고분자로써는 풍부한 아민기를 가지고 있는 polyethylenimine (PEI)을 들 수 있다. [그림 1]에서 보는 것처럼, 에탄올아민을 화학반응을 통해 바이오매스의 표면에 결합시킨다면 표면개질된 바이오매스에는 에탄올아민 1개당 아민기 1개가 생성될 수 있다. 반면, PEI가 바이오매스에 코팅된다면 고분자 하나가 결합됨으로써 약 600개 가량의 아민기를 바이오매스에 부여할 수 있다. 이처럼 바이오매스 표면에 아민기의 밀도가 증가됨으로써 음이온성 금속에 대한 높은 흡착량을 기대할 수 있을 것이다. 본 연구 IP에서는 바이오매스 표면에 이온성 고분자를 코팅하기 위해 시도된 여러 방법들을 PEI를 중심으로 소개하고 각 방법의 장·단점에 대해 살펴보고자 한다.



[그림 1] 단일 시약의 화학적 결합과 이온성 고분자의 코팅에 대한 비교.

1. 유기용매 하에서의 PEI 코팅

Deng and Ting [1]은 [그림 2]와 같은 2단계 반응을 통해 균류 바이오매스 *Penicillium chrysogenum*의 표면에 PEI를 결합시킨 생체흡착소재를 개발하였다. 1단계에서는 피리딘과 클로로폼 혼합용액에 균류 바이오매스를 넣고 4-bromobutyryl chloride을 방울로 떨어뜨려 아실화된 바이오매스(acylated biomass)를 제조하였다. 2단계에서는 아실화된 바이오매스를 PEI와 수산화칼륨이 포함된 tert-amyl alcohol 용매에 넣고 12시간 반응시켜 PEI-modified biomass를 제조하였다. PEI-modified biomass는 pH 4.3~5.5의 범위에서 우수한 Cr(VI) 흡착을 보였다. 하지만 이 방법은 유기용매 하에서 복잡한 반응경로를 거치고 값비싼 시약들이 필요하다. 따라서 PEI-modified biomass의 제조공정을 개선시키기 위하여, Deng and Ting은 PEI를 균류 바이오매스 표면에 부착시킬 때 용매로 메탄올을 이용하여 흡착소재 제조공정을 단순화 하였다[2]. 이런 노력에도 불구하고 Deng and Ting이 제안한 공정은 흡착소재 분리 후에 잔여 메탄올을 제거할 필요가 있다. 또한, 이 방법은 추가적인 비용이 발생하는 문제와 다양한 시약을 사용함으로써 인한 환경오염을 유발시킬 수 있는 문제를 내포하고 있다.

STEP 1

An amount of 10 g dried biomass was placed in 2.5 ml of pyridine in 95 ml of chloroform

Followed by dropwise addition of 5 ml of 4-bromobutyryl chloride

The reaction mixture was sealed and gently stirred at 25 °C for 12 h.

The acylated biomass was rinsed with chloroform to remove any unreacted 4-bromobutyryl chloride

STEP 2

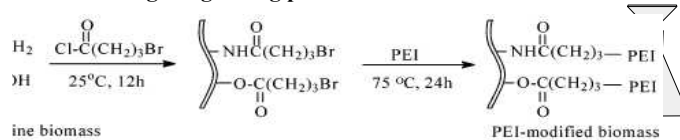
Immersed in a mixture containing 10 g of PEI and 0.1 g of KOH in 90 ml of tert-amyl alcohol.

The mixture was stirred at 75 °C for 24 h.

The modified biomass was rinsed with copious quantities of methanol and deionized water.

The biomass was freeze-dried to constant weight.

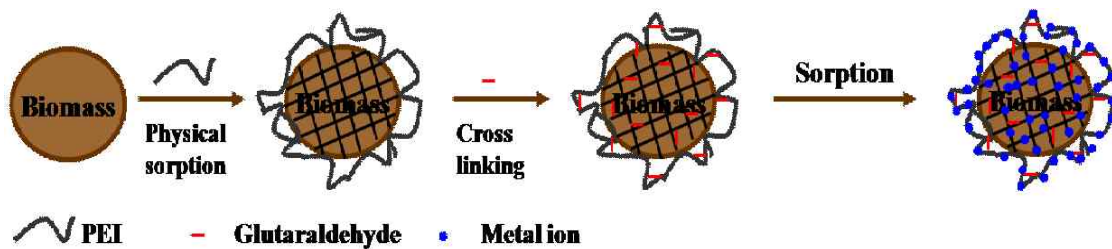
* Schematic diagram illustrating the grafting process of branched PEI on the biomass surface



[그림 2] PEI-modified biomass의 제조경로 및 관련 반응.

2. 수용액에서의 PEI 코팅

Mao et al. [3]은 PEI-coated bacterial biosorbent를 저렴하고 환경친화적으로 제조할 수 있는 방법을 제안하였다. 우선, 반응용매를 메탄올 대신 물을 이용하였으며, 수용액의 pH 조절을 통해 바이오매스와 PEI간의 물리적 결합을 유도하였다. 그 후, 소량의 가교제를 투입하여 바이오매스와 PEI간의 결합을 강화하였다([그림 3]). 또한, 고성능 생체흡착소재의 제조조건을 최적화하기 위해서 반응표면분석법(response surface methodology)을 활용하여 PEI와 가교제인 glutaraldehyde의 함량에 대해 최적 조건을 제시하였다. 최적 조건에서 제조된 PEI-coated biosorbent는 반응성 염료 Reactive Red 4의 흡착에 있어 원료 바이오매스보다 4.52배 높은 결과를 보였다. 동일 생체흡착소재와 상용화 흡착소재(이온교환수지: Amberjet 4200, Lewatit MonoPlus TP; 활성탄: SPC-100, SPS-200)를 이용하여 Pd(II) 흡착을 평가한 결과, Pd(II) 흡착량은 Amberjet 4200 > Lewatit MonoPlus TP > PEI-coated biosorbent > SPC-100 > SPS-200 순으로 감소하였다[4]. PEI-coated biosorbent는 이온교환수지에 비해 다소 낮은 희귀금속 흡착량을 보이지만 상용화 흡착소재에 견줄 수 있는 흡착소재이다. 게다가, 산성화된 싸이오요소(thiourea)로 희귀금속을 손쉽게 회수할 수 있고 생체흡착소재의 재생이 용이한 장점을 가지고 있다.



[그림 3] PEI-coated bacterial biosorbent의 제조방법.

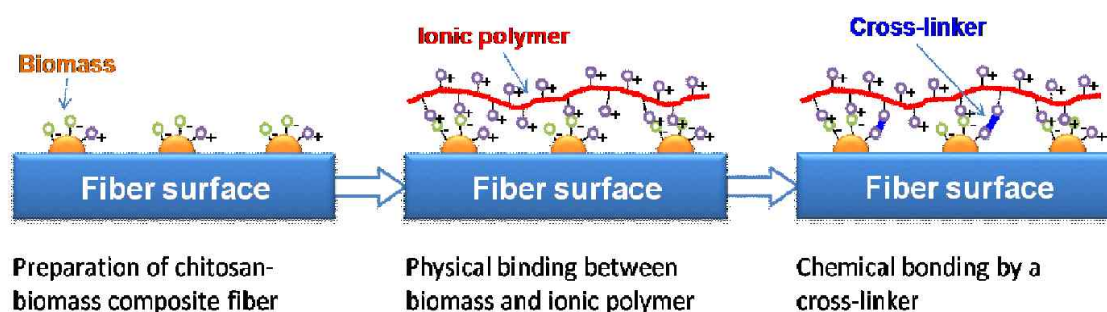
3. 입상화 생체흡착소재의 표면에 PEI 코팅

실제 산업에서는 회분식 공정보다는 연속식 공정을 선호한다. 그러므로 분말형 생체흡착소재를 산업적으로 활용하기 위해서는 생체흡착소재의 입상화가 반드시 필요하다. 기존의 입상화된 생체흡착소재는 입상화 물질과 바이오매스를 혼합한 단순한 복합체 형태를 가진다. 하지만 입상화 물질은 물리적 또는 화학적 특성을 증가시키는 데에는 도움이 되나 이온성 용질의 흡착

에는 저해요인이 되기도 한다. 이는 우수한 물성을 가진 대부분의 입상화 물질들이 이온성 용질과 결합할 수 있는 작용기를 가지고 있지 않기 때문이다.

Kwak et al. [5]은 기존의 생체흡착소재의 입상화 문제점을 개선시키기 위하여 Mao et al.이 제시한 PEI을 바이오매스의 표면에 코팅하는 개념을 입상화 생체흡착소재에 확장·응용하였다. Kwak et al.이 개발한 입상화 생체흡착소재의 제조과정을 살펴보면([그림 4]), 우선 키토산과 바이오매스의 복합체를 섬유형태로 제조하였다. 그리고 섬유형 흡착소재의 표면에 노출된 바이오매스를 이용하여 이온성 고분자인 PEI을 물리적으로 결합시켰다. 마지막으로 소량의 가교제를 첨가하여 PEI와 바이오매스를 가교된 PEI-coated biosorbent fiber를 제조하였다. PEI-coated biosorbent fiber는 초산폐액내의 Ru을 110.5mg/g 흡착한 결과를 보였다. 이 결과는 원료 바이오매스(16.0mg/g)에 비해 6.9배, 이온교환수지 Lewatit MonoPlus M600(6.7mg/g) 보다는 무려 16.5배 높은 수치이다. 또한, 컬럼공정에서 PEI-coated biosorbent fiber는 과과점에 도달하는데 42.32 시간이 소요되었다.

결론적으로 입상화 생체흡착소재에 PEI와 같은 이온성 고분자를 코팅해주는 방법은 기존 생체흡착소재의 입상화에 따른 문제점을 해결할 수 있는 방안이 될 수 있다. 또한, 이렇게 개발된 입상화 생체흡착소재는 흡착성능면에서 경쟁소재인 이온교환수지와 활성탄과 충분히 경쟁할 수 있는 소재로 생각된다.



[그림 4] PEI-coated bacterial biosorbent의 제조방법.

참고문헌

1. S. Deng, Y.P. Ting, 2005. Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms. Environ. Sci. Technol. 39, 8490-8496.
2. S. Deng, Y.P. Ting, 2005. Characterization of PEI-modified biomass and

- biosorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II). *Water Res.* 39, 2167-2177.
3. J. Mao, I.-S. Kwak, M. Sathishkumar, K. Sneha, Y.-S. Yun, 2011. Preparation of PEI-coated bacterial biosorbent in water solution: optimization of manufacturing conditions using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 102, 1462-1467.
 4. S.W. Won, J. Park, J. Mao, Y.-S. Yun, 2011. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd(II) in hydrochloric solution. *Bioresour. Technol.* 102, 3888-3893.
 5. I.S. Kwak, S.W. Won, Y.S. Chung, Y.-S. Yun, 2013. Ruthenium recovery from acetic acid waste water through sorption with bacterial biosorbent fibers. *Bioresour. Technol.* 128, 30-35.