

시스테인 유도체를 함유한 셀룰로오스의 제조와 중금속 흡착력에 관한 연구

신수범* · 김혜인 · 박수민

*한국 신발·피혁 연구소 피혁 연구부, 부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

오늘날 수질 오염은 어느 때보다도 심각하여 폐수에 의한 환경오염의 방지를 위한 대책이 절실히 요구되고 있는 실정이다. 수중에서 중금속을 제거하는 방법은 무기 및 고분자 응집제를 사용하는 응집법과 활성탄과 고분자흡착제를 사용하는 흡착법, 오존산화법, 활성오니법 등이 있으며 이중에서 고분자 흡착제는 천연고분자와 이의 유도체, 유기합성물인 이온교환수지 및 킬레이트 수지 등이 있다.

일반적으로 흡착공정에 널리 사용되는 활성탄은 입자 내, 외부의 표면에 공극을 지녀서 이에 의해 견고한 흡착을 하지만 탈착과 재생이 어렵고 또한 부분적인 재생은 가열에 의해 가능하지만 흡착성능이 저하되는 단점이 있다. 한편 화학적 반응성이 좋은 셀룰로오스 흡착제에 관한 연구를 보면 Kimura 등은 제지공장에서 종이 부스러기에 글리콜이드, 커피, 대두, PVA 등을 흡착시켜 염료의 탈색성능을 비교하였으며 Miyata는 펄프에 2-디메칠아미노 에칠 메타아클레이트를 그래프트화하여 염료용액의 탈색을 고찰하였고 또한 Guthrie 등은 셀룰로오스에 2-아미노에칠 황산, 2-클로로에칠아민하이드로 등을 반응시켜 아민기 도입한 연구들이 있다. 그러나 이들 연구는 섬유가공에 관한 것으로 이온성 교환 측면에서 연구된 것이다.

본 연구는 셀룰로오스를 개질하여 시스테인 유도체를 함유한 셀룰로오스를 제조하고 이 유도체의 각종 중금속에 대한 흡착력을 조사함으로써 중금속 흡착제로의 응용 가능성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

셀룰로오스는 한국의류시험연구원 표준 면백포를 80℃, 4hrs 동안 드라이 오븐에서 건조시켜 사용하였으며 2, 4-TDI(2, 4-톨루엔 디이소시아네이트), DMSO(디메칠설폭시드) 등은 1급 시약을 사용하였고 시스테인 유도체는 L-cysteine(L-Cys), L-cystine(L-Cyst), N-acetyl-L-cysteine(NAL-Cys), S-carboxymethyl-L-cysteine(SCL-Cys), Timonacic(Tim-Cys) 등을 사용하였다. 또한 흡착실험에 이용된 중금속은 우리나라 음용수 관리 기준에 준하여 Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 을 대상으로 하였다.

2-2. 시스테인 유도체를 함유한 셀룰로오스 제조

셀룰로오스를 5ml 2,4-TDI/30ml DMSO 용액에서 30℃ 240min 처리하여 이소시아네이트 셀룰로오스를 제조하였다. 1g 시스테인을 40ml 메탄올과 20ml DMSO의 용액에서 0.1ml 염산을 첨가하여 95℃ 6hr 교반하여 에스테르화하였으며, 제조된 이소시아네이트 셀룰로오스와 에스테르화한 시스테인을 4mol 트리메틸아민/20ml DMSO용액에서 30℃ 24hr 반응시켜 시스테인 유도체가 함유된 Cys-OMe Cellulose를 제조하였다. 이것을 1N-수산화나트륨 2g과 50% 메탄올 25ml을 함유한 50ml 수용액에서 30℃, 24hrs 교반한 다음 pH 7의 조건에서 6hr 교반하여 Cys-Cellulose를 제조하였다.

2-3. 적외선 흡수 분광 분석

FT-IR spectrometer(Nicolet社, Model 710)을 이용하여 셀룰로오스의 이소시아네이트화, 시스테인의 에스테르화 및 제조된 Cys-Cellulose의 구조를 확인하였다.

2-4. ICP 분석

제조된 Cys-Cellulose를 각종의 중금속 용액(120ppm metal ions)에서 25℃ pH 6의 조건하에서 3hr 반응시켜 중금속을 흡착시킨 다음 ICP Atomic Emission Spectrometer를 이용하여 잔여 중금속량을 측정하였다. 흡착율은 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{Adsorption value(\%)} = ((A-B)/A) \times 100$$

여기서, A는 반응 전 중금속이온농도이고, B는 잔여 중금속이온농도이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유도체의 제조 확인

3-1-1. 이소시아네이트 셀룰로오스(NCO-Cellulose)

2, 4-TDI 처리 면의 경우 셀룰로오스에 기초한 흡수피크 이외에 1721cm⁻¹에서 우레탄 결합에 의한 C=O 신축 진동의 흡수 피크와 1610cm⁻¹에서 벤젠환에 의한 흡수 피크 및 2362cm⁻¹에서 Free-NCO에 의한 흡수피크로서 이들 피크로부터 목적으로 한 우레탄 결합에 의한 NCO-Cellulose의 합성을 확인할 수 있었다.

3-1-2. 시스테인 유도체의 에스테르화

5종류 시스테인 유도체의 에스테르화는 C-O 결합에 의한 1014cm⁻¹에서 흡수 피크와 C-C 결합에 의한 1655cm⁻¹에서 흡수 피크로부터 시스테인 유도체의 에스테르화를 확인할 수 있었다.

3-1-3. Cys-OMe Cellulose

Cys-OMe Cellulose는 우레아에 의한 1615cm⁻¹에서 흡수피크와 함께 2362cm⁻¹에서의 Free-NCO피크의 소실로서 시스테인 유도체와 NCO-Cellulose 반응을 확인할 수 있었다.

3-1-4. Cys-Cellulose

Cys-OMe Cellulose에서 나타난 C=O에 의한 1750~1730cm⁻¹의 흡수피크가 Cys-Cellulose에서는 1725~1700cm⁻¹으로 이동한 것으로 Cys-Cellulose의 제조를 확인할 수 있었다.

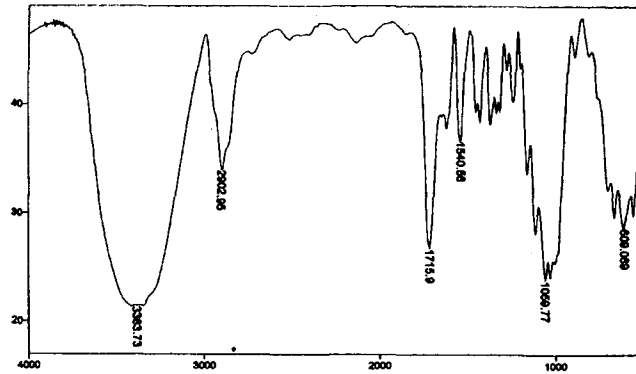


Fig. 1 FT-IR Spectrum of SCL-Cys-Cel

3-2. Cys-Cellulose의 중금속 흡착율

3-2-1. Cys-Cellulose의 흡착율

Cys-Cel의 경우 중금속 흡착율은 $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 순으로 나타났다. 이로서 메캅톨기와 술페하이드릴기가 중금속의 흡착에 효과적이며 중금속 이온을 흡착하는 관능기는 아미노기, 카르보실기, 이미다졸기 그리고 술페하이드릴기라는 것을 확인할 수 있었다. 또한 중금속 중 Hg^{2+} 의 흡착율이 높은 것은 Cys-Cellulose와 Hg^{2+} 사이에 작용하는 결합 상수값이 크기 때문으로 생각된다.

제조된 Cys-Cellulose 중에서 L-Cyst Cel의 중금속 흡착율이 가장 높게 나타났는데 이것은 중금속에 대한 배위결합의 좌석이 다른 Cys-Cellulose 유도체보다 많으므로 높은 값을 나타낸 것으로 판단된다.

Table 1. Removal ratio of heavy metal ions of Cys-Cellulose

Adsorbent	Heavy metal	Removal ratio(%)			
		Cu ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺
Cellulose		3.8	4.0	4.8	6.6
L-Cys Cel		78.3	44.4	23.7	93.3
L-Cyst Cel		88.8	52.8	49.1	99.8
NAL-Cys Cel		88.3	47.5	26.3	99.9
SCL-Cys Cel		87.0	46.3	25.6	98.3
Tim-Cys Cel		61.7	42.6	21.6	96.3

3-2-2. Cyst-Cel의 농도에 따른 흡착율의 변화

Cyst-Cel에 의한 Hg²⁺의 농도변화에 따른 흡착량은 농도와 함께 증가하여 Cyst-Cel의 첨가량이 300mg일 때 흡착율은 97.0%를 나타내었다.

3-2-3. Cyst-Cel의 반응 시간에 따른 흡착율의 변화

Cyst-Cel을 이용한 Hg²⁺의 반응시간 변화에 따른 흡착량은 반응시간이 길어짐에 따라 흡착율은 증대하다가 반응시간 90분 이후 거의 일정한 값을 나타내었으며, 이로서 90분 처리가 최적 반응조건임을 알 수 있었다.

3-2-4. Cyst-Cel의 중금속 흡착속 pH 변화에 따른 흡착율의 변화

중금속 흡착속의 pH 변화에 따른 Cyst-Cel에 의한 중금속 흡착량은 pH가 높아질수록 높은 값을 나타내었다.

4. 결 론

1. 셀룰로오스에 2,4-TDI를 처리하여 이소시아네이트기를 도입한 개질 셀룰로오스에 L-Cys, L-Cyst, NAL-Cys, SCL-Cys, Tim-Cys 등의 에스테르화된 시스테인 유도체를 처리함으로써 중금속 흡착용의 시스테인 유도체가 함유된 셀룰로오스를 제조할 수 있었다.
2. 흡착제의 기질은 순수한 셀룰로오스보다 2,4-TDI를 처리하여 이소시아네이트를 도입한 셀룰로오스가 효과적이었다.
3. Cys-OMe Cel보다는 Cys-Cel이 중금속 이온의 흡착에 더 효과적이었다.

4. 중금속의 흡착율은 개질화된 셀룰로오스의 종류에 관계없이 $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 순으로 나타났다.
5. 제조된 Cys-Cel 중 Cyst-Cel는 모든 중금속을 흡착할 수 있다.
6. Cyst-Cel에 의한 중금속 처리의 최적 조건은 중금속 용액 50ml, Cyst-Cellulose 300mg을 첨가하여 pH를 9로 조정해서 25℃ 90min 처리 하는 것이었다.

이상의 결과로부터 피혁 제조 공정에서 얻을 수 있는 시스테인을 재활용하여 제조된 개질 셀룰로오스인 시스테인 유도체를 함유한 셀룰로오스(Cys-Cellulose)는 중금속 이온의 흡착제로서 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. 최지은, 성우경, 이미경, 박수민, 1993, Journal of the Korea Society of Dyes and Finishers, Vol. 5. No. 4, pp. 42~48(1993. 12)
2. 우리나라의 음용수 관리 기준, 먹는물 수질 오염 공정 시험법, 환경부, 1997.
3. Synthesis of Cellulose Derivatives Containing Amino Acid Residues and Their Adsorption of Metal Ions, SEN-1 GAKKAISHI, Vol. 39, No. 12(1983)
4. Adsorption and Desorption of Metal Ions by Systems based on Cellulose Derivatives that Contain Amino Acid Residues, SEN-1 GAKKAISHI, Vol. 14. No. 6(1985)
5. Sorption of Metal Ions by Bead Cellulose Grafted with Aminoximated Polyacrylonitrile, SEN-1 GAKKAISHI, Vol.55, No. 12(1999)
6. Purification Garcia, Julia Ayala, Vol 11, pp. 11, 77, 1998.
7. Environmental Science and Technology, Bruce B., pp. 24, 1990.