

Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착성에 관한 연구

이택혁[†] · 윤국중^{*}

배재대학교 화학과

^{*}대전대학교 화학과

(1994. 6. 23. 접수)

Adsorption Behavior of Metal ions by Na-Cellulose

Tack-Hyuck Lee[†] and Koog-Joong Yoon^{*}

Department of Chemistry, PaiChai University, Taejon 302-735, Korea

^{*}Department of Chemistry, Taejon University, Taejon 300-716, Korea

(Received Jun. 23, 1994)

요약 : 셀룰로스에 대한 +2와 +3가 금속이온들의 흡착성을 최적 조건에서 실험하였는데, +2가 금속이온으로 Cu(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cd(II) 이온을 선택하였으며, +3가 금속이온으로 Cr(III)와 Fe(III) 이온을 선택하여 실험하였다. 셀룰로스에 대한 흡착능을 증대시키기 위하여 셀룰로스를 2M NaOH로 처리하여 Na-셀룰로스를 제조하였다. 셀룰로스에 대한 금속이온 흡착능은 매우 작아서 고분자 흡착제로서의 효과가 없었으나 Na-셀룰로스는 고분자 흡착제로서 매우 효과적이었다. Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착은 배치법으로 실험하였다. 최적 조건에서 Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착은 +2가 금속이온들은 1:2, +3가 금속이온들은 1:3의 흡착비로 흡착하는 이온교환 흡착이었다.

Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착엔탈피는 -18kcal/mol 정도였으며, carboxymethylcellulose(CMC)와 Dowex 50W-X8 수지와 비교 실험한 결과, Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착은 이온교환흡착으로, 비슷한 작용기를 가지고 있는 CMC와 비슷한 흡착엔탈피를 보였다.

Abstract : A Na-cellulose adsorbent was prepared by treating Sigma S-5504 cellulose with 2M NaOH and examined the adsorption behavior between metal ions and Na-cellulose in aqueous solution with batch method. Considering ion exchange capacity of Na-cellulose, the adsorption ratio of the Na-cellulose to metals charge equivalent indicated that the adsorption result from ion exchanging between metal ions and Na-cellulose. The enthalpy for the metal adsorption on the Na-cellulose was calculated to -18kcal/mol , which value was compared to those of carboxymethylcellulose(CMC) and Dowex 50W-X8, these result suggested that the adsorption on Na-cellulose resulted from ion exchange adsorption.

Key words : Na-cellulose, adsorption enthalpy, ion exchange capacity.

1. 서론

금속이온들의 흡착제로 쓰이는 고분자 흡착제에 대한 금속이온의 흡착성에 관한 연구는 크로마토그래피의 정지상과 시료분자 사이의 작용력을 규명하는 데 기초 연구가 되며, 크로마토그래피에 의한 금속이온 분리에 있어서 시료 머무름에 대한 이론적인 설명과 예측을 가능하게 한다. 특히 환경 오염질의 흡착, 분리 및 처리에 대한 활용 연구가 된다. 이러한 일환으로 셀룰로스와 같은 천연 고분자를 이용하여 금속이온들을 흡착 및 분리하는 연구가 많이 진행되어 왔다.¹⁻⁵ 셀룰로스는 친수성인 -OH 작용기와 비친수성인 탄소 그물구조를 같이 가지고 있어서 금속이온 및 유기물질의 흡착 및 분리에 사용이 가능하다. 이와 관련된 연구들을 간단히 살펴보면 다음과 같다. H. Farrah⁶은 수용액 속에 있는 미량의 금속원소와 셀룰로스 사이의 흡착에 대하여 조사하였다. P. Burba⁷은 수용액 메디움에서 셀룰로스에 대한 Cr³⁺와 Zn²⁺ 등의 pH 변화에 따른 흡착을 조사하였다. K. Soube⁸은 NaOH 농도변화와 온도변화에 따른 Na-cellulose 제조에 관하여 연구하였다. Viewg⁹는 셀룰로스에 결합하는 NaOH 량에 대하여 연구하였는데, NaOH의 농도범위가 8~16%일 때 Na-cellulose가 안정하다고 보고하였다.

위에서 살펴본 바와 같이 고분자 흡착제에 대한 시료의 흡착에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 그러나 Na-셀룰로스를 제조하고 최적 조건에서 Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 이온교환 흡착에 대한 연구는 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 Na-셀룰로스 제조의 최적 조건을 조사하고, 최적 조건에서 제조된 Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 최적 흡착조건과 이때의 흡착엔탈피를 조사하고자 하였다. 또한 실험 결과를 비교 분석하기 위하여 Na-셀룰로스와 비슷한 작용기를 갖는 carboxymethylcellulose(CMC)와 대표적 양이온 교환수지인 Dowex 50W-X8을 선택하여 흡착 현상을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 측정 기기 및 기구

본 실험에서는 금속이온의 분석을 위하여 GBC-902A 원자흡광광도계를 사용하였으며, 배치법에 의한

실험을 위해 사용한 진탕기는 Thermoregulator가 부착된 EYELA-NTS-1200형으로 분당 150 회전형 항온 수조 진탕기(shaking water bath)였다. 이 때 사용된 시료용기는 25mL 시약병을 사용하였다.

2.2. 수지 및 시약

Na-셀룰로스 제조를 위해서는 Sigma S-5504 셀룰로스를 사용하였다. 또한 흡착 및 흡착엔탈피를 Na-셀룰로스와 비교하기 위해서 선택한 CMC(50~100 mesh)는 (주)고체에서 제공받았으며, Dowex 50W-X8(100~200 mesh) 수지는 Sigma 제품을 구입하여 사용하였다. CMC는 셀룰로스 유도체로 -COOH를 작용기로 갖는 양이온 교환수지이다.

Na-셀룰로스, CMC 및 Dowex 50W-X8 수지의 정제는 통상적인 방법으로 정제한 후 60℃ 오븐에서 건조시킨 후 60℃ 항온 오븐에 보관하여 사용하였다.

본 실험에서 선택한 금속시약은 Aldrich 시약으로, 특급 또는 1급을 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 또, 실험에 사용된 증류수는 HPLC용 순수를 사용하였다.

2.3. 실험법

2.3.1. 이온교환용량 결정

Sigma S-5504 셀룰로스 5g을 달아 100mL 시약병에 넣고, 여기에 5% NaCl을 포함한 0.1N NaOH 용액 100mL를 가하여 2시간 이상 충분히 진탕한 다음 상징액 50mL를 취하여 0.1N HCl로 적정하여 이온교환용량을 결정하였다. 셀룰로스에 포함된 수분을 측정하기 위하여는 셀룰로스 5g을 110℃ 항온 오븐에서 일정 량이 될 때까지 건조한 후 일정 량으로부터 수분의 양을 계산하였다. 또한 제조된 Na-셀룰로스 5g을 달아 100mL 시약병에 넣고, 여기에 5% NaCl을 포함한 0.1N HCl 100mL를 가하여 2시간 이상 충분히 진탕한 후 상징액 50mL를 취하고 0.1N NaOH로 적정하여 이온교환용량을 확인하였다.

2.3.2. Na-셀룰로스의 제조

정제한 Sigma S-5504 셀룰로스에 2M NaOH 용액을 충분히 가한 후 12시간 이상 환류법으로 처리하여 여과한 후 Na-셀룰로스에 잔존하는 NaOH를 증류수로 충분히 세척하여 오븐에서 60℃로 건조한 후 60℃ 항온 오븐에 보관하여 사용하였다.

2.3.3. 배치법에 의한 금속이온들의 흡착

정제된 흡착제를 일정량 취하여 25mL 시약병에 넣고 일정 농도의 금속 용액 20mL를 가한 후 밀봉하여 항온 수조진탕기로 충분히 진탕하였다.

이때 용액 중에 흡착되지 않고 남아 있는 금속의 농도를 원자흡광도계로 분석하여 분포계수를 구하였다. 이때 금속이온들의 분석은 공기-아세틸렌불꽃으로 분석하였는데, 분석파장은 다음과 같다.

Cu(II) 324.9nm, Zn(II) 241.1nm, Cd(II) 229.0nm, Pb(II), 217.2nm, Fe(III) 248.5nm, Cr(III) 358.1nm

한편, 분포계수(Kd)는 다음 식으로 계산하였다.

$$Kd = \frac{\text{수지에 흡착된 금속의 양, mol/g. 수지}}{\text{용액 중에 남아 있는 금속의 양, mol/ml. 용액}} \quad (1)$$

2.3.4. 흡착엔탈피의 결정

흡착엔탈피, ΔH는 Gustafson들이 유도한 흡착엔탈피 계산식¹⁰⁾인 (2)식으로 계산하였다.

$$\Delta H = \frac{2.303 RT_2 T_1}{T_2 - T_1} (\log Kd_2 - \log Kd_1) \quad (2)$$

본 실험에서는 Na-셀룰로스, CMC 및 Dowex 50W-X8 수지에 대한 금속이온들의 흡착엔탈피를 293K와 303K의 온도 구간에서 배치법으로 분포계수를 측정하여 흡착엔탈피를 계산하였다. 이때 동일한 조건에서 5회 이상 반복 실험하여 구한 각각의 흡착엔탈피값의 표준편차는 ±0.25였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Na-셀룰로스의 이온교환 용량

본 실험에서는 셀룰로스를 1M, 2M 및 3M의 수산화나트륨 용액으로 처리하여 얻은 Na-셀룰로스에 대한 이온교환량을 결정하였는데, 그 결과는 Table 1, 2와 같다. Table 1에서 보면 NaOH로 처리하지 않은 셀룰로스의 경우에는 이온교환용량이 매우 작다. 또한 Table 2에서 보듯이 이온교환용량은 NaOH 농도가 2M일 때 최대 교환용량을 보인다. 이 결과는 Vieweg 연구결과⁹⁾, NaOH 농도가 8~16%일 때 Na-셀룰로스가 안정하다는 보고와 잘 일치한다.

Table 1. Ion exchange capacity of cellulose*

Cellulose	Ion exchange capacity (mmol/g. resins)
cellulose	8.68 × 10 ⁻⁴
Na-cellulose	2.43 × 10 ⁻²

*Take amount of cellulose:5g;shaking time:2 hrs; temp.:298K.

Table 2. Capacity with NaOH concentration*

Amount NaOH (mol/L)	Ion exchange capacity (×10 ⁻² mmol/g. Na-cellulose)
1	2.03
2	2.43
3	2.19

Take amount of cellulose:5g;shaking time:2 hrs; temp.:298K.

3.2. Na-셀룰로스에 대한 Cu(II) 이온의 흡착성

Na-셀룰로스에 대한 금속이온의 흡착평형에 미치는 인자들은 평형에 도달하는 시간, 수지량, 금속이온의 농도 및 온도변화 등에 관계된다.

본 실험에서는 Cu(II) 이온을 선택하여 흡착에 영향을 미치는 인자들을 조사하고 그 결과를 나머지 시료들에도 적용하였다.

3.2.1. 진탕시간의 영향

Cu(II) 이온이 Na-셀룰로스에 흡착평형을 이루는 시간을 알기 위하여 진탕시간을 15분에서 2시간까지

Table 3. Effect of Shaking Time on the Adsorption of Cu(II) ion by Na-cellulose*

Time (min)	Adsorption amount (×10 ⁻² mmol/g. Na-cellulose)
15	1.78
30	1.82
60	1.82
120	1.82

*Take amount of Na-cellulose:500mg;taken amount of Cu(II) ion:1.10 × 10⁻² mmol. Cu(II) ion in 20mL of aqueous solution ;temp.:298K.

변화시키면서 Cu(II) 이온의 Na-셀룰로스에 대한 흡착량을 조사하였는데, 그 결과는 Table 3과 같다. Table 3에서 보듯이 30분이면 평형에 도달하였으나, 이후 실험에서는 충분히 평형이 도달하도록 1시간 이상 진탕하였다. 이때의 흡착실험의 온도는 표준상태인 298K에서 수행하였다.

3.2.2. Na-셀룰로스량의 영향

Cu(II) 이온의 농도를 단위 Na-셀룰로스량에 대하여 2.52×10^{-2} mmol/g. Na-cellulose가 되게 고정시키고 Na-셀룰로스의 양의 변화에 따른 Cu(II) 이온의 분포계수를 측정하였는데, 그 결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 보는 바와 같이 Na-셀룰로스량이 400mg 이상이면 일정한 log Kd 값을 보인다. 따라서 본 실험에서는 실험의 편의를 위하여 Na-셀룰로스 500mg을 취하여 실험하였다. Cu(II) 이온의 양을 2.52×10^{-2}

Table 4. Effect of Cellulose Amount on the Adsorption of Cu(II) ion by Na-cellulose*

Cellulose amount (mg)	lod Kd
100	> 2
200	1.74
300	1.73
400	1.71
500	1.71
700	1.71
1000	1.71

*Taken amount of Cu(II) ion: 2.52×10^{-2} mmol/g. Na-cellulose; shaking time: 1 hr; temp.: 298K.

Table 5. Effect of Cu(II) ion Concentration on the Adsorption by Na-cellulose*

Cu(II) ion amount ($\times 10^{-2}$ mmol)	Adsorption Amount ($\times 10^{-2}$ mmol/g. Na-cellulose)	log Kd
0.70	1.36	2.70
0.78	1.48	2.49
0.86	1.56	2.25
0.94	1.70	2.25
1.02	1.82	2.20
1.10	1.82	1.97
1.18	1.82	1.82

*Taken amount of Na-cellulose: 500mg; total volume of solution: 20mL; shaking time: 1 hr; temp.: 298K.

mmol/g. Na-cellulose으로 고정시킨 이유는 Na-셀룰로스의 Cu(II) 이온에 대한 최대 흡착량(1.82×10^{-2} mmol/g. Na-cellulose)을 기준으로 한 것이다.

3.2.3. 시료 농도의 영향

Na-셀룰로스의 양을 500mg으로 고정하고 Cu(II) 이온 용액의 농도 변화에 따른 흡착의 영향을 Cu(II) 이온의 흡착량을 조사하였다. 그 결과는 Table 5와 같으며, Na-셀룰로스에 대한 Cu(II) 이온의 농도가 최대 흡착량의 90% 부근에서 일정한 log Kd값을 보인다.

3.2.4. 최대 흡착량의 결정

Na-셀룰로스, Dowex 50W-X8 및 CMC의 최대 흡착량은 각각의 이온교환 수지량을 500mg으로 고정하

Table 6. Adsorption Amount of Metals by Na-cellulose*

Substance	Adsorption amount (mmol/g. cellulose)	Adsorption ratio
Cu(II)	1.82×10^{-2}	1 : 2
Pb(II)	1.86×10^{-2}	1 : 2
Zn(II)	1.54×10^{-2}	1 : 2
Cd(II)	1.60×10^{-2}	1 : 2
Cr(III)	1.02×10^{-2}	1 : 3
Fe(III)	9.46×10^{-3}	1 : 3

*Taken amount of Na-cellulose: 500mg; taken amount metals Cu(II): 1.10×10^{-2} mmol, Pb(II): 1.06×10^{-2} mmol, Zn(II): 1.07×10^{-2} mmol, Cd(II): 1.11×10^{-2} mmol, Cr(III): 9.62×10^{-3} mmol, Fe(III): 9.85×10^{-3} mmol; shaking time: 1hr; temp.: 298K.

고 Cu(II) 이온의 농도 변화에 따른 흡착량을 결정하였다. Table 6, 7에서 보는 바와 같이 Cu(II) 이온의 농도를 증가시켜도 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 점을 최대흡착량으로 하였다.

Table 6에서 보면 Na-셀룰로스의 이온교환용량을 고려할 때 +2가 금속이온들은 1:2, +3가 금속이온들은 1:3의 흡착비로 흡착하고 있음을 보이고 있다. 따라서 Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착은 이온교환 흡착임을 알 수 있다. 한편, Table 7에서 보면 Na-셀룰로스와 비슷한 작용기를 가지고 있는 약이온 교환수지인 CMC의 흡착량은 Na-셀룰로스의 흡착량과 비슷하게 나타나고 있다. 따라서 Na-셀룰로스에 대한 흡착은 약이온 교환수지형의 이온교환 흡착임을 알 수 있다.

Table 7. Adsorption Amount of Cu(II) ion by Cation ion exchanger*

Resin	Adsorption amount Cu(II) ion (mmol/g. resin)
Dowex 50W-X8	1.11
CMC	1.20×10^{-2}

*Taken amount resin:500mg; taken amount Cu(II) ion: 5.66×10^{-1} mmol for Dowex 50W-X8, 1.10×10^{-2} mmol for CMC; shaking time:1 hr; temp.:298K.

3.3. 흡착엔탈피

3.3.1. Na-셀룰로스에 대한 Cu(II) 이온의 흡착엔탈피

Na-셀룰로스를 비롯한 이온교환수지에 대한 Cu

(II) 이온의 흡착엔탈피 측정 결과는 Table 8과 같다. Table 8에서 보면 Na-셀룰로스의 경우 전형적인 강이온 교환수지인 Dowex 50W-X8 수지에 대한 흡착엔탈피보다 약간 작은 값을 보이나, CMC와는 비슷한 값을 보이고 있다. 이것은 Na-셀룰로스에 대한 Cu(II) 이온의 흡착이 이온교환 흡착임을 의미하는 것이다. 또한 Na-셀룰로스와 CMC가 비슷한 흡착엔탈피를 보이는 이유는, CMC의 작용기는 $-\text{COO}^-$ 이며 Na-셀룰로스의 경우는 $-\text{O}^-$ 의 작용기를 가지므로 작용기의 구조

Table 9. Distribution Coefficient and Adsorption Enthalpy of Metal Ions by Na-cellulose*

Metal	Temp. (K)	log Kd	ΔH (-kcal/mol)
Pb	293	2.94	
	303	2.49	18.30
Zn	293	2.84	
	303	2.39	18.30
Cd	293	3.06	
	303	2.60	18.70
Cr	293	3.33	
	303	2.89	17.90
Fe	293	3.07	
	303	2.62	18.30

*Taken amount of Na-cellulose:500mg; taken amount of Pb(II) ion: 8.44×10^{-3} mmol, Zn(II) ion: 7.65×10^{-3} mmol, Cd(II) ion: 7.10×10^{-3} mmol, Cr(III) ion: 4.81×10^{-3} mmol, Fe(III) ion: 4.48×10^{-3} mmol; shaking time:1 hr; temp.:298K.

Table 8. Adsorption Enthalpy of Cu(II) ion by Ion Exchange Resin*

Resin	Temp. (K)	log Kd	ΔH (-kal/mol)
Na-cellulose	293	2.73	
	303	2.27	18.18
Dowex 50W-X8	293	3.63	
	303	3.05	22.34
CMC	293	2.13	
	303	1.70	17.34

*Taken amount of resin:500mg; taken amount of Cu(II) ion: 8.66×10^{-3} mmol for Na-cellulose, 4.72×10^{-1} mmol for Dowex 50W-X8, 5.51×10^{-3} mmol for CMC; shaking time:1 hr; temp.:298K.

가 비슷하기 때문에 비슷한 흡착엔탈피값을 보이는 것으로 생각된다.

3.3.2. Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착엔탈피

몇 가지 +2가 금속이온들과 +3가 금속이온들의 Na-셀룰로스에 대한 흡착엔탈피를 측정하고 그 결과를 Table 9에 보였다. Table 9에서 보듯이 금속이온들의 산화상태와 관계 없이 비슷한 흡착엔탈피값을 보이고 있다. 이 이유는 Na-셀룰로스에 대한 금속이온들의 흡착이 정전기적 인력에 의한 흡착이 아니라 이온교환 흡착이기 때문으로 생각된다.

참고 및 인용문헌

1. E. Yackel and O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 121(1942).
2. O. Bobleter and K. Buchtela, *Atomkernenergie.*, **8**, JgH 11 415(1963).
3. R. Van Grieken, C. Bresseleers and B. Vanderbroroght, *Anal. chem.*, **49**, 1326(1977).
4. A. Head, N. Kember, R. Miller and R. Wells, *J. Chem. Soc.*, **3**, 3420(1958).
5. M. Lederer, *J. Chromatogr.*, **604**, 55(1992).
6. H. Farrah and W. Pickering, *Austr. J. Chem.*, **31**, 1501(1978).
7. P. Burba and W. Willmer, *Vam. Wasser.*, **59**, 139(1982).
8. K. Sobue, H. Kissig and K. Hess, **B43**, 309(1939).
9. W. Vieweg, *Ber.*, **57**, 1917(1924).
10. R. Gustafson, J. Albright, J. Heisler and O. Reid., *Ind. Eng. Chem. Res. Develop.*, **7**, 107(1968).

1. E. Yackel and O. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**,