

《原著》

## 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산의 탈착에 관한 연구

조미현 · 이재영\*

서울시립대학교 환경공학과

## Desorption of Adsorbed Humic Acid on Carbon nano Tubes

Mihyun Jo · Jai-Young Lee\*

Dept. of Environmental Engineering, The University of Seoul, Seoul, Korea

### ABSTRACT

Concerns have been raised over the impact of nano materials on soil and groundwater environment with the increasing attention to the potential applications of carbon nano materials in various fields. Particularly, carbon nano materials introduced into water environment readily make complexes with humic acid (HA) due to their hydrophobic nature, so there have been increasing numbers of studies on the interaction between HA and carbon nano materials. In this study, we investigated the solubility of HA and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) in three different surfactant solutions of sodium dodecyl sulfate (SDS), Brij 30 and Triton X-100, and evaluated whether the HA can be effectively desorbed from the surface of MWCNT by surfactant. The objective of this study was to determine the optimal adsorption condition for HA to MWCNT. Furthermore, sodium dodecyl sulfate (SDS), Brij 30, Triton X-100 were used to elucidate the effect of desorption and separation on adsorbed HA on MWCNT. As a result, HA solution with 12.7 mg of total organic carbon (TOC) and 5 mg of MWCNT showed the highest adsorption capacity at pH 3 reacted for 72 hrs. Weight solubilizing ratio (WSR) of surfactants on HA and MWCNT was calculated. HA had approximately 2 times lower adsorption capacity for the applied three surfactants compared to those of MWCNT, implying that the desorption of HA may occur from the HA/MWCNT complex. According to the results of adsorption isotherm and weight solubilizing ratio (WSR), the most effective surfactants was the SDS 1% solution, showing 53.63% desorption of HA at pH 3.

**Key words :** Adsorption, Solubility, Humic Acid (HA), Multiwalled Carbon Nano Tubes (MWCNT), Surfactants

### 1. 서 론

나노물질은 다른 화학물질과는 다르게 제조과정이나 사용 후 폐기에 관한 적절한 규제 정책이 갖춰져 있지 않아 다양한 경로를 통해 환경에 노출될 가능성이 높다. 2008년, 영국 왕립환경오염위원회의 보고에 의하면, 플러렌을 생산하는 제조과정에서 약 10%만 소비재 생산에 사용되고, 나머지는 폐기물로 처리되어 매립된다고 한다. 나노폐기물을 매립하는 경우, 우수에 의해 나노물질이 토양 내 구조적 기공을 통해 자유롭게 이동할 수 있게 되어 매립지로부터 상당히 먼 거리까지 이동이 가능하게 된다 (Umh et al., 2012).

이에 따라 나노물질에 대한 잠재 위해성 논란이 야기되

고 있으며, 최근에는 나노물질이 환경에 노출될 경우 생태계의 생물체에게도 악영향을 줄 수 있다는 다양한 연구 결과가 보고되고 있다(Park et al., 2010, Park et al., 2011). 탄소나노물질 표면의 화학적 특성이 세포 독성에 미치는 영향에 관한 연구 결과에 따르면, 카본나노튜브 표면에 carbonyl(C=O), carboxyl(COOH), hydroxyl(OH)이 존재할 경우, 카본나노튜브의 독성이 더욱 증가하여 살아있는 세포의 수를 감소시킨다고 밝혔다(Arnaud et al., 2006).

토양 및 수계에서 대표적인 자연유기물질(Natural Organic Matter) 중 하나인 휴믹산은 유기오염물질과 흡착, 중금속과 강한 착화합물을 형성하는 등 오염물질의 거동에 중요한 영향을 미치는데(Buffle, 1990; Stevenson et

\*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2013. 12. 19 심사일 : 2013. 12. 30 게재승인일 : 2013. 12. 30  
질의 및 토의 : 2014. 2. 28 까지

al., 1994), 이러한 휴믹산이 장거리 이동 중 수계 내 나노입자의 흡착 가능성을 제공한다는 연구 결과도 보고된 바 있다(Schwarzenbach et al., 1993, Moore, 2006).

따라서, hydroxyl, carboxyl기와 같은 산 작용기를 많이 가지고 있는 휴믹산이 탄소나노물질과 흡착될 경우 선행 연구 결과와 같이 카본나노튜브의 독성을 증가시킬 수 있는 우려가 존재하는 만큼 두 물질 간 흡착 관계를 규명하고자 하였다.

아직 나노폐기물에 대한 인식 부족으로, 사용 후 나노물질의 처리방법에 대한 연구가 많이 수행되지 않았으며 이에 따라 처리방법도 확립되지 않은 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 카본나노튜브로 오염된 휴믹산의 처리방법에 대해 고찰하고자 하였다. 소수성 화합물의 용해도를 높이고 표면장력을 낮춰 토양입자에 오염된 유/무기오염물질의 분리에 많이 이용되는 계면활성제가 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산의 탈착에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

휴믹산은 국제부식학회(International Humic Substances Society)에서 구입한 leonardite humic acid standard로, H<sub>2</sub>O 7.2%, Ash 2.58%, 탄소(C) 63.81%, 수소(H) 3.70%, 산소(O) 31.27%, 질소(N) 1.23%로 구성되어 있다.

카본나노튜브(carbon nano tubes)는 탄소원자가 육각형 벌집무늬로 결합되어 튜브형태를 이루고 있는 물질로 PlasmaChem GmbH사(Germany)로부터 구입한 Multi-walled Carbon Nanotubes(MWCNT)이다.

계면활성제는 3가지로, 계면활성제 연구에서 대조군으로 가장 많이 사용되는 물질 중 하나인 음이온 계면활성제 Sodium Dodecyl Sulfate(SDS)를 Sigma-Aldrich사에서 구입하였다. 화학식은 NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>이며, 분자량은 288.38 g, 밀도는 1.01 g/cm<sup>3</sup>이다. Brij30은 비이온성 계면활성제이며, Sigma-Aldrich사(USA)에서 구입하였다. Polyethylene glycol dodecyl ether로, 화학식은 (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>이고, 밀도는 0.95 g/cm<sup>3</sup>, 평균 분자량은 362 g이다. Brij30은 Phenanthrene(PAHs)으로 오염된 토양 세척 시 오염물질에 가장 높은 용해도를 나타내고, 토양에 낮은 흡착도를 보이는 것으로 나타났다(Ahn et al., 2008; Park and Lee., 2009). Triton X-100은 비이온성 계면활성제이며, Acros organics사(USA)에서 구입하였다. Polyoxyethylene(10) octylphenyl ether이며, 화학식은 C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>11</sub>,

분자량은 646.86 g이다. 다환족 탄화수소(PAHs)와 흡착이 강해 세척 효율이 높은 계면활성제이다(Jianfei et al., 2013).

### 2.2. 휴믹산 stock solution 제조

휴믹산 200 mg를 0.1 M NaOH 10 mL에 30분 동안 교반시켜 용해시킨 후, 1 L 플라스크에 넣어 희석시켰다. pH는 7이 되도록 0.1 M NaOH와 HCl로 조절했다. 휴믹산 생물학적 분해를 방지하기 위해 200 mg/L NaN<sub>3</sub>에 0.02 M NaCl이 포함되어 있는 용액을 넣어준다(Fei et al., 2013). 위 solution을 0.45 μm mixed cellulose ester membrane filter에 통과시킨 후 사용 전까지 4°C 암실에 보관한다. 제조한 휴믹산 stock solution의 Total Organic Carbon(TOC-V<sub>CPH</sub>, Shimadzu, Japan)을 측정하였으며, 여러 농도로 희석하여 흡광도계(150-20, HITACHI, Japan)를 통해 220, 254, 400 nm에서 흡광도를 측정하였다. 수행한 모든 실험의 교반, 원심분리, 필터의 조건은 모두 동일하다.

### 2.3. 휴믹산과 카본나노튜브 등은 흡착 실험

등온 흡착 실험은 시간, 농도, pH 변화에 따라 3단계로 수행하였으며, 휴믹산 stock solution을 10배 희석한 용액 20 mL에 카본나노튜브 2 mg을 각각 넣어 1 hr, 2 hrs, 5 hrs, 24 hrs, 48 hrs, 72 hrs, 120 hrs 동안 200 rpm으로 교반시켰다.

반응 후, 원심분리기에서 3,000 rpm으로 10분 동안 원심 분리 후 상등액을 0.45 μm cellulose ester membrane filter에 통과시킨 후, UV-VIS를 측정하였다. 각 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산의 양은 반응 전 후 흡광도 차이로 계산하였다(Fei et al., 2013).

액체 FT-IR(IR Affinity-1, Shimadzu, JAPAN), Fluorescence emission spectrum(Fluorescence Spectrophotometer, Biotek, USA)은  $\gamma_{c60} = 5 \text{ mg/dm}^3$ , excitation  $\lambda = 350 \text{ nm}$  (Maris and Linda, 2009)의 조건으로 설정하여 측정하였다. 휴믹산과 카본나노튜브의 최적 흡착 시간을 찾은 후, 농도변화에 따른 실험을 진행하였다. 휴믹산 stock solution 10배 희석시킨 용액에 카본나노튜브를 각각 1, 2.5, 5, 10, 15, 20 mg을 넣어 200 rpm으로 교반시킨 후, 위 실험 방법과 같이 원심 분리 후 상등액의 UV-VIS를 측정하였다. 또한, 최적 흡착 pH 조건을 규명하기 위해, 휴믹산 stock solution 10배 희석한 용액에 앞서 수행한 실험을 통해 알게 된 시간, 농도 조건 하에 0.1 M HCl 과 0.1 M NaOH로 pH 3부터 10까지 조절하여 반응시킨

후 UV-VIS를 측정하였다.

**2.4. 계면활성제와 각 매질 간 흡착**

휴믹산에 최대로 흡착된 카본나노튜브에 계면활성제가 미치는 영향을 고찰하기에 앞서, 계면활성제와 휴믹산 간의 흡착, 계면활성제와 카본나노튜브 간 흡착을 비교하여 계면활성제가 어느 물질과 흡착이 더 우세한지 확인해야 한다. 계면활성제가 오염물질(카본나노튜브), 오염된 물질(휴믹산) 중 오염물질과의 흡착이 더 우세해야 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산의 탈착이 일어날 수 있기 때문이다. 100 mL Flask에 각 계면활성제를 1, 2, 3, 4, 5, 6% 농도로 제조하였다. 50 mL falcon tube에 여러 농도로 제조한 계면활성제 용액 20 mL, 휴믹산 stock solution 10배 희석한 용액 20 mL를 넣고 200 rpm, 72 hrs 반응시킨다. 또한, 각 계면활성제 용액에 카본나노튜브 5 mg, 200 rpm으로 72 hrs 교반시킨다.

**2.5. 카본나노튜브에 대한 최적 계면활성제 선정**

각 계면활성제 종류별, 농도별 흡착량 변화는 반응 전 후 TOC(Total Organic Carbon) 측정을 통해 계면활성제 농도 변화를 관찰하였다(Ahn et al., 2008). WSR(Weight Solubilization Ratio)를 계산하여(Liu et al., 1992; Li et al., 2002) 각 계면활성제와 탄소나노물질, 휴믹산의 solubilizing ability를 비교하여, 카본나노튜브에 대한 최적 계면활성제 종류 및 농도를 결정하였다.

$$WSR (mg/g) = \frac{Pollutants\ Solubility (mg/L)}{Surfactant (g/L)}$$

**2.6. 계면활성제에 의한 탈착**

2.3. 실험을 통해 찾은 휴믹산과 탄소나노물질의 최적흡착조건으로 두 물질을 흡착시킨 후, 2.4, 2.5실험을 통해 찾은 카본나노튜브에 대해 WSR이 높은 계면활성제 20 mL 주입 후 0.1 M NaOH와 0.1 M HCl로 pH 3부터 10까지 조절하여 200 rpm으로 72 hrs 교반시켰다. 이후, 3,000 rpm으로 10분 동안 원심분리 후 상등액의 흡광도를 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 휴믹산 stock solution 특성**

Leonardite humic acid standard는 <sup>13</sup>C NMR 분석 결과, 탄소 간 결합 형태는 aromatic 58%, aliphatic 14% (IHSS)로 나타나 방향족 탄소가 가장 많은 것으로 나타났다

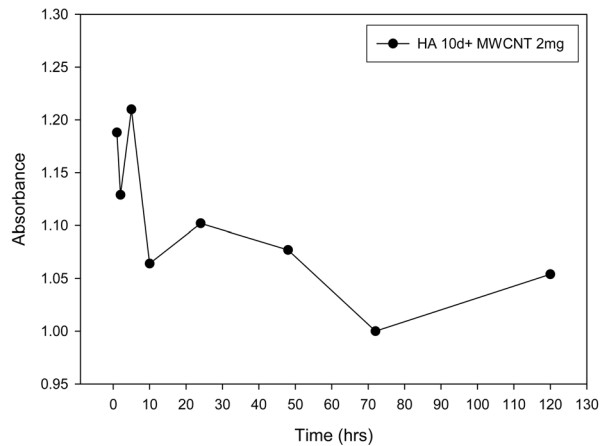


Fig. 1. Isothermal adsorption of humic acid on MWCNT.

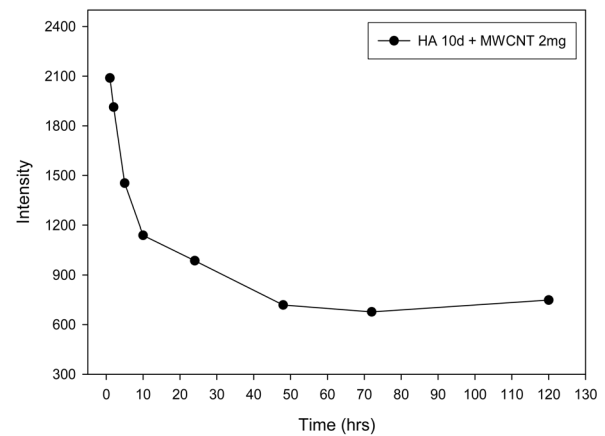


Fig. 2. Fluorescence emission spectra of absorbed humic acid to MWCNT ( $\gamma_{C60} = 5 \text{ mg/dm}^3$ , excitation  $\lambda = 350 \text{ nm}$ ).

다. 휴믹산 stock solution 제조 후 총유기탄소(TOC) 측정 결과, 127.7 mg/L로 나타났다. 위 용액을 여러 농도로 희석하여 흡광도를 측정한 결과는 220, 250, 400 nm 중 220 nm에서 가장 높게 나타났다. 따라서, 이 후 휴믹산에 대한 흡광도 변화는 220 nm에서 관찰하였다.

**3.2. 카본나노튜브와 휴믹산 등은 흡착**

**3.2.1. 반응 시간에 따른 흡착**

Fig. 1은 반응 시간 변화에 따른 UV-VIS 흡광도 변화를 나타냈으며, Fig. 2는 형광분광광도계의 결과를 나타낸 것이다. 1 hr, 2 hrs, 5 hrs, 24 hrs, 48 hrs, 72 hrs, 120 hrs 등은 흡착 반응 시킨 결과, 시간이 지남에 따라 카본나노튜브에 휴믹산이 흡착됨에 따라 UV-VIS 흡광도가 감소함을 알 수 있었다. 72시간(3 days) 반응 시켰을 경우, 가장 낮은 흡광도를 보여 휴믹산이 카본나노튜브에 가장 많이 흡착되는 것으로 판단되었다.

### 3.2.2. 농도 변화에 따른 흡착

휴믹산 10배, 25배, 50배 희석시킨 용액과 카본나노튜브 1, 2.5, 5, 10, 15, 20 mg 반응 시킨 결과, 휴믹산 stock solution 10배 희석한 용액(총유기탄소 12.8 mg/L 포함)과 카본나노튜브 5 mg이 흡광도가 가장 낮게 나타나 흡착이 가장 많이 된 것으로 나타났다.

이와 같은 휴믹산과 탄소나노물질의 흡착은 여러 가지 요인으로 설명할 수 있다. 휴믹산의 내부 안쪽의 소수성 벤젠고리가 pseudo-phase를 형성함으로써 소수성인 카본나노튜브와 결합한다. 비극성 방향족 유기화합물의 높은 수착능은 SOM(Soil Organic Matter)의 방향족 함량과 관련이 있다는 것은 밝혀진 바 있다(Chiou et al., 1986). 카본나노튜브는 방향족 화합물은 아니지만, 독특한 탄소 결합을 가진 소수성 화합물로 휴믹산과 흡착이 일어나는 것으로 판단된다.

휴믹산의 소수성 부분과 MWCNT표면의  $\pi$ - $\pi$ 전자 사이의 끌림(attraction)은 두 물질 간 결합을 유발하는 주요 힘이라 하였다(Wang et al., 2009). Leonardite humic acid는 aromatic carbon이 58%로, 탄소 간 이중결합이 많아 카본나노튜브의 graphene표면의 전자가 풍부한 부분과  $\pi$ - $\pi$  interaction이 있을 것이라 사료된다. 또한, 카본나노튜브는 휴믹산과 수용액에서 강한 van der Waals 인력으로 인해 쉽게 응집체를 형성하는 것으로 보고된 바 있다(Kun and Baoshan, 2007). 이와 같이 휴믹산과 카본나노튜브 간 상호작용은 여러 가지 요인으로 설명할 수 있다.

Fig. 3은 흡착 반응 전후 휴믹산의 FT-IR spectrum이다. 휴믹산 용액에서 -OH( $3200\text{ cm}^{-1}$  부근), OH deformation and C-O stretching( $1700\text{ cm}^{-1}$  부근)의 작용기 peak를 확인할 수 있다. 카본나노튜브의 FT-IR 측정 결과, 어떤 peak도 나타나지 않아 특정 작용기를 가지고 있지 않다는 것을 확인하였다. 흡착 반응 후, 휴믹산의 흡광도는 반응 전과 비교하여 매우 증가하였음을 알 수 있고, 왼쪽으로 이동됨을 peak가 확인할 수 있었다. peak의 이동과 흡광도의 증가는 관찰되지만, 새로운 peak가 생성되지 않는 것으로 보아 본 흡착은 입자 간 반데르발스 힘에 의한 물리흡착임을 알 수 있었다.

Hydrophobic interaction(i. e., Van der Waals force)과 더불어 카본나노튜브의 graphene 표면과 휴믹산의 산소(O)가 포함되어 있는 극성 작용기(-OH, -COOH), -NH<sub>2</sub>기의 반응(Chen et al., 2007; Lin and Xing, 2008)도 두 물질 간 흡착을 유도한다. 휴믹산의 작용기는 수소 주개(hydrogen donor)역할을 하며, 카본나노튜브와 수소결합

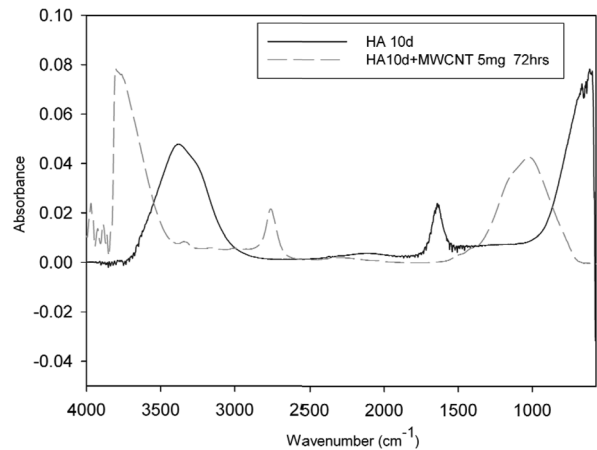


Fig. 3. FT-IR spectrum of humic acid with MWCNT.

을 통해 두 물질 간 상호작용에 뚜렷한 효과를 나타나게 한다.

### 3.2.3. pH 변화에 따른 흡착

pH 3부터 10까지 조절하여 탄소나노물질과 휴믹산의 흡착을 관찰한 결과, 카본나노튜브의 경우, pH 3에서 가장 낮은 흡광도를 보이며 휴믹산과 가장 많이 흡착되는 것으로 나타났다. 정전기적 인력,  $\pi$ - $\pi$ 전자 interaction(i. e., Van der Waals force), hydrogen-bond에 의한 흡착은 pH변화에 강하게 의존하는 데, pH가 증가함에 따라 이러한 interaction이 감소하며 흡착도 감소하였다. pH가 증가함에 따라 휴믹산의 작용기인 -OH, -COOH가 이온화되며 수소 주개(hydrogen-donor)가 감소되는 효과를 나타내기 때문이다(Kun and Baoshan, 2007).

### 3.2.4. 등온 흡착 모델 적용

휴믹산과 카본나노튜브 등온 흡착의 경우, Langmuir model과 더 상관성이 높은 것으로 나타났으며, 모델식에 피팅한 결과 상수  $a=4.299$ ,  $b=0.190$ ,  $r^2=0.979$ 로 계산되었다. Table 1에 카본나노튜브와 휴믹산 등온 흡착에 관해 각 모델에 적용한 결과 값을 나타내었다.  $r^2$ 값이 큰 차이는 없지만, Langmuir model이 좀 더 높은 수치를 나타냈다. 이를 통해 카본나노튜브에 휴믹산의 흡착은 Langmuir isotherm model이 가정하고 있는 단일층(monolayer coverage) 형태가 좀 더 우세한 것으로 판단되었다.

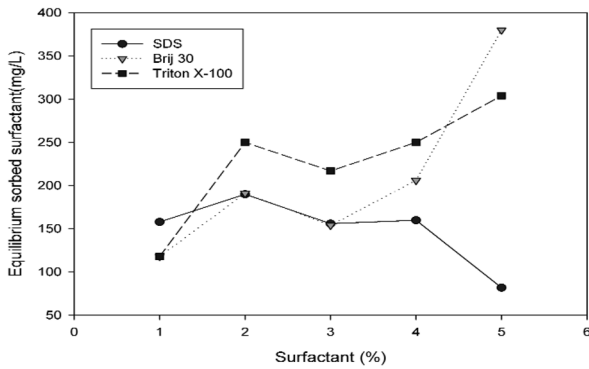
## 3.3. 계면활성제와 각 매질 간 흡착

### 3.3.1. 휴믹산과 계면활성제 흡착

세 가지 계면활성제와 휴믹산 흡착 실험 결과, SDS

**Table 1.** Calculated parameters of adsorption isotherm model of humic acid to MWCNT

| Classification | Langmuir model |       |                | Freundlich model |                |                |
|----------------|----------------|-------|----------------|------------------|----------------|----------------|
| Parameter      | a              | b     | r <sup>2</sup> | n                | k <sub>f</sub> | r <sup>2</sup> |
| MWCNT          | 4.299          | 0.190 | 0.979          | 0.452            | 0.652          | 0.970          |



**Fig. 4.** Equilibrium adsorption of each surfactants to humic acid.

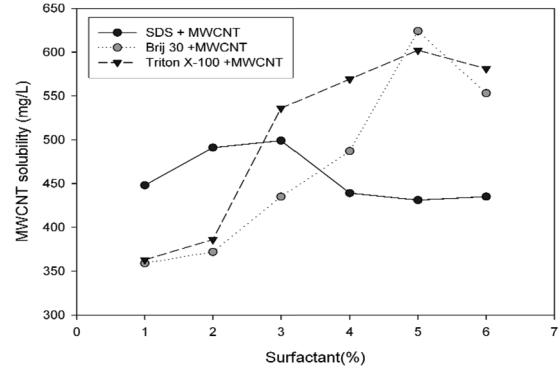
(Sodium Dodecyl Sulfate)의 경우, 계면활성제의 농도가 증가됨에 따라 흡착되는 휴믹산의 양이 감소함을 알 수 있다(Fig. 4). 반면, Brij 30과 Triton X-100의 경우 농도가 증가함에 따라 흡착되는 양이 증가함을 알 수 있다. 휴믹산과 계면활성제의 흡착은 SDS보다 Brij30, Triton X-100이 우세한 것으로 나타났다.

휴믹산은 음이온 계면활성제인 SDS보다 비이온성 계면활성제 Brij 30과 Triton X-100과 더 잘 결합하였다. 그 이유는 Luuk et al.(2004)가 밝힌 바와 같이 SDS의 negatively charge된 부분과 휴믹산의 소수성 부분 사이에 강한 정전기적 반발력 때문이다. 따라서 휴믹산은 양이온성(cationic), 비이온성(nonionic) 계면활성제가 음이온성 계면활성제보다 인력이 우세하게 작용한다.

3.3.2. 카본나노튜브와 계면활성제 흡착

Fig. 5는 각 계면활성제의 흡착에 따른 카본나노튜브의 용해도를 나타낸 것이다. 계면활성제의 농도가 1~2%일 때는 SDS와 흡착이 우세했지만, 3%부터는 Brij 30과 Triton X-100의 용해능이 급격히 증가하였다. 4%부터는 SDS가 감소하는 반면, 두 비이온성 계면활성제는 증가하는 것으로 나타났다. 단순히 탄소나노튜브의 용해도를 비교한다면 Brij 30 5%가 카본나노튜브 용해도 향상에 우세했다.

계면활성제와 카본나노튜브 간의 interaction은 Fig. 6에 나타난 바와 같이 설명할 수 있다. 계면활성제는 카본나노튜브의 표면에 hemimicelles 형태로 안정화되며, 카본나노튜브의 graphene 표면에 계면활성제의 alkyl chain이



**Fig. 5.** Equilibrium adsorption isotherms of each surfactants to multiwalled carbon nano tubes.

평평하게 선형으로 흡착될 것이라 밝혀진 바 있다(Manne et al., 1994; Wanless and Ducker, 1996). 작은 직경의 나노튜브 표면에 흡착될 때, 구(circumference) 주변으로 구부러 지는 것보다 튜브를 따라 사슬(chain)을 형성하는 것이 에너지적으로 우세하기 때문이다.

이와 같은 선행 연구 결과와 비교하여, 본 연구에서 수행한 계면활성제와 카본나노튜브의 흡착 결과는 높은 상관성이 있다고 판단된다. SDS는 1~2%일 때 두 계면활성제보다 용해도가 높았지만, 이 후 농도부터는 용해도가 낮아지며 일정하다. 이는 SDS 농도가 높아지더라도 카본나노튜브에 흡착될 수 있는 graphene 표면이 한정되어 있고, 벤젠고리가 없는 SDS의 경우 카본나노튜브의 graphene 표면과 π-π 결합이 적기 때문인 것으로 사료된다.

비이온성 계면활성제인 Brij 30과 Triton X-100은 용해도 값은 다르지만, 증가 경향성은 매우 유사하다. 음이온성 계면활성제인 SDS와 달리 농도가 증가할수록 용해도가 높아지는 것은 head group의 차이일 것이라 판단된다. SDS의 경우, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> Na<sup>+</sup>로 전하를 띠고 있기 때문에 카본나노튜브 표면에 흡착될 경우, head group 간 정전기적 반발력이 작용하여 비이온성 계면활성제보다 상대적으로 분자와 분자 사이 공간이 더 좁아질 것이다. 따라서, head group이 전하를 띠고 있지 않은 비이온성 계면활성제 분자가 표면에 더 많이 흡착될 수 있을 것이라 사료된다.

3.3.3. 계면활성제 종류별 흡착 비교

휴믹산은 3가지 계면활성제 모두에 대해 흡착율이 낮은

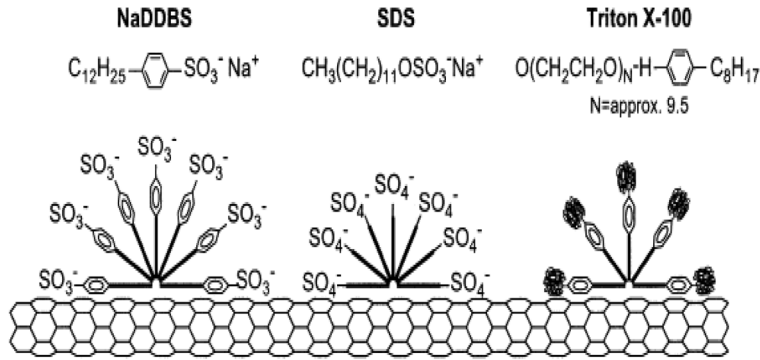


Fig. 6. Schematic representation of how surfactants may adsorb onto the nanotube surface. Tube stabilization depends on the surfactant molecules that lie on the tube surface parallel to the cylindrical axis (Islam et al., 2003).

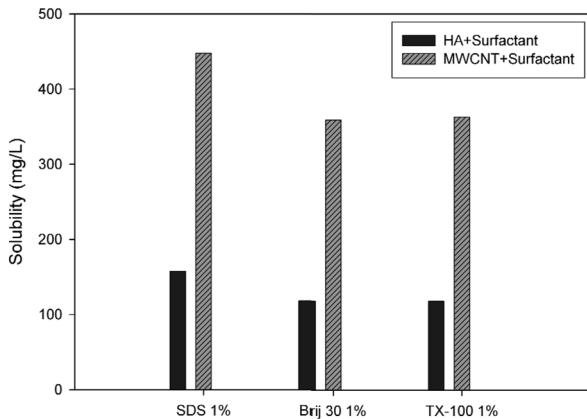


Fig. 7. Solubilization of multiwalled carbon nanotubes by three kinds of surfactants.

것으로 나타났다. 반면, 카본나노튜브의 용해도는 휴믹산보다 약 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 특히, SDS의 경우 휴믹산의 용해도는 카본나노튜브보다 3배 정도 낮은 것으로 나타났다. 따라서, 카본나노튜브/휴믹산/계면활성제가 함께 존재하는 시스템 내에서 선택적 흡착(카본나노튜브와 계면활성제)이 더 우세할 확률이 높음을 유추할 수 있다(Fig. 7).

3.4. 카본나노튜브에 대한 최적 계면활성제 선정

계면활성제는 용액 속에 소량만 존재하더라도 용액 계면이나 표면의 성질을 바꿀 수 있는데, 임계미셀농도(CMC; Critical Micelle Concentration)를 기준으로 그 이상의 농도에서는 더 이상 크게 계의 특성이 변화하지 않게 되므로, 임계미셀농도는 계면활성제의 중요한 특성이다. 또한, 토양 내 점토 입자의 응집(flocculate)을 낮춰주는 경향이 있다고 한다. 따라서, 본 연구에서 카본나노튜브에 대한 최적의 계면활성제를 선정하기 위해 WSR, CMC를 고려하였다.

Table 2는 각 계면활성제에 대한 임계미셀농도(CMC)와 WSR를 나타낸 표이다. 임계미셀농도 문헌조사 결과 Triton X-100이 2-2.6 mg/L로 가장 낮은 것으로 나타났다. 임계미셀농도를 결정하는 주된 인자 중 하나는 계면활성제의 소수성 꼬리인데, 탄소의 수가 증가할수록 CMC는 감소한다(Cho, 2000). 각 계면활성제의 탄소 개수를 비교하면 SDS, Brij 30는 12개, Triton X-100은 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> 에테르기가 반복 결합되어 있는 형태인데 CMC가 다른 계면활성제보다 훨씬 낮은 것으로 보아 n은 6보다 클 것이다.

Fig. 8은 카본나노튜브에 대한 WSR 수치를 나타낸 그래프이다. WSR 계산 결과, 카본나노튜브의 경우 SDS 1%가 448 mg/g으로 가장 높았다. 계면활성제의 농도가 낮음에도 불구하고 가장 높은 WSR을 보였다. 보통 유기 오염물질 제거 효율은 계면활성제 농도가 일정 농도까지 증가할수록 높아지는 반면 나노물질은 보통 bulk molecule보다 훨씬 표면적이 넓어 낮은 농도로도 충분히 마이셀을 형성하여 카본나노튜브의 용해도를 높이는 것으로 판단된다. 단순히 카본나노튜브에 대한 용해도가 가장 높은 것을 선정한다면 Brij 30 5% 용액이 되겠지만, 계면활성제 농도 대비 용해된 카본나노튜브의 양을 나타내는 WSR의 값을 비교하면 카본나노튜브는 SDS 1%가 적절한 것으로 판단되었다.

3.5. 계면활성제에 의한 탈착

지금까지 수행했던 실험은 한 계에 휴믹산/카본나노튜브 또는 휴믹산/계면활성제 두 물질만 존재할 경우이다. 그러나, 세 물질이 한 계에 존재할 경우는 결과가 달라질 수 있기 때문에 마지막으로 수행한 실험은 휴믹산/카본나노튜브/계면활성제로 이루어진 삼성분 계에 대한 경우이다. 즉, 휴믹산이 카본나노튜브에 흡착되어있는 계에 계면활성제를 주입하였을 경우 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산

**Table 2.** The properties of surfactants

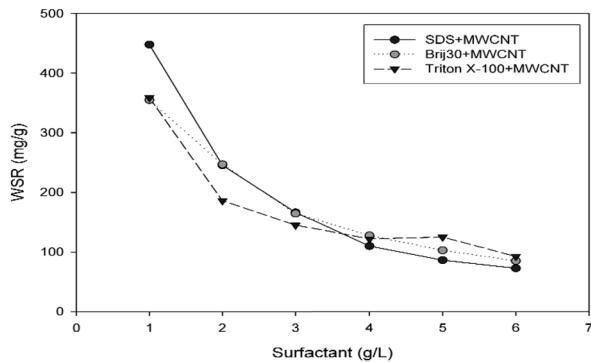
| Surfactant   | Hydrophobic group                              | CMC* (mg/L)         | WSR* (mg/g) |
|--------------|--|---------------------|-------------|
|              |  |                     | MWCNT       |
| SDS          | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                | 6-8                 | 448         |
| Brij 30      | C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> OH             | 7-14 <sup>a)</sup>  | 355         |
| Triton X-100 | (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> | 2-2.6 <sup>b)</sup> | 359         |

\*Critical micelle concentration

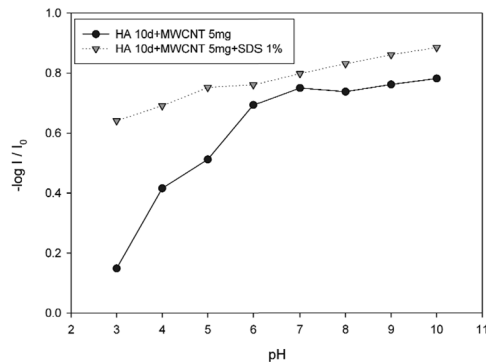
\*Weight solubilization ratio for carbon nano material in this study

a) Ahna et al., 2008

b) Wang and Keller, 2008



**Fig. 8.** Weight solubilization ratio value of each surfactants on multiwalled carbon nano tubes.



**Fig. 9.** Absorbance of solution with adsorbed humic acid to MWCNT by sodium dodecyl sulfate.

의 탈착(desorption) 과정을 살펴보고자 함이다.

Fig. 9는 각 pH 별 카본나노튜브/휴믹산이 흡착된 계에 계면활성제 SDS 1%를 주입 및 교반 시킨 후 휴믹산의 흡광도 변화를 나타낸 것이다.

먼저, pH 3일 경우 계면활성제 주입 전 흡광도는 0.149이었으나, 계면활성제 주입 후 휴믹산의 흡광도는 0.641로 크게 증가하였다. 카본나노튜브와 우세한 흡착을 보이는 SDS가 주입됨에 따라 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산은 탈착(desorption)되어 휴믹산의 농도가 높아진 것으로 사료되며, pH 3에서 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산 53.63%가 분리되었다. 휴믹산보다 카본나노튜브와 높은 WSR 값을 가지는 SDS가 카본나노튜브의 빈 공간에 흡착되게 될 경우, SDS의 음이온 친수성과 휴믹산의 소수성 부분이 정전기적 반발력이 생기게 되고, 이 때 카본나노튜브에 대해 SDS보다 인력이 약한 HA가 떨어지는 것으로 사료된다. pH의 변화에 따라 분리되는 휴믹산 양이 달라짐을 볼 수 있는데, pH가 산성(pH 3~5)일 경우 계면활성제 주입 전후 흡광도의 차이가 크며, 중성(pH 6~7)일 경우 가장 차이가 적었으며, 염기성(pH 8~10)일 경우 산성일 경우보다 변화가 적지만 중성일 때보다는 컸다.

## 5. 결 론

카본나노튜브와 휴믹산이 시간, 농도, pH 변화에 따라 흡착되는 정도를 관찰하였으며, 카본나노튜브에 흡착력이 높은 계면활성제를 선정하여 휴믹산/탄소나노물질/계면활성제 계로 이루어진 삼성분 계의 특성을 고찰하며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 휴믹산과 카본나노튜브의 최적 흡착 농도는 휴믹산 10배 희석한 stock solution (12.78 mg/L of TOC), 카본나노튜브 5 mg일 경우이며, 최대 흡착 반응 시간은 72시간, pH 3인 조건이었다.
2. 등온 흡착 모델 적용 결과, 휴믹산과 카본나노튜브는 Freundlich model보다 Langmuir model( $r^2=0.979$ ,  $a=4.299$ ,  $b=0.190$ )에 상관성이 더 높은 것으로 나타나 두 물질 간 흡착은 단일층 형태라 할 수 있다. 또한, FT-IR spectrum에서 반응 전후 새로운 peak가 생성되지 않고, peak의 이동과 흡광도의 증가만 나타나 두 물질 간 흡착은 Van der Waals force에 의한 물리흡착(physical adsorption)인 것으로 나타났다.
3. 휴믹산에 대한 계면활성제의 흡착력이 탄소나노물질보다 더 낮음을 확인하기 위해 각 계면활성제에 대한 흡

착 실험을 수행하였다. 그 결과, 휴믹산과 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate), Brij 30, Triton X-100의 흡착도는 탄소나노물질보다 2~3배 정도 낮아, 본 실험에서 선정된 3가지 계면활성제 모두 탄소나노물질에 흡착된 휴믹산의 탈착 메커니즘을 기대할 수 있었다.

4. 카본나노튜브에 대해 흡착력과 WSR(Weight Solubilization Ratio)이 높은 계면활성제는 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 1%로 선정되었다. 보통 다른 유기오염 물질의 경우, 계면활성제 일정 농도까지 증가할수록 WSR 수치가 증가하며 용해도가 높아지지만 나노물질의 경우 일반 bulk molecule과 달리 표면적이 넓어 낮은 농도(1%)임에도 불구하고 쉽게 각 카본나노튜브에 대한 임계 미셀농도에 이르는 것으로 판단되었다.

5. 최대 흡착 조건 하에 카본나노튜브에 흡착된 휴믹산 용액에 SDS(Sodium Dodecyl Sulfate) 1%를 주입한 후 탈착 메커니즘을 관찰한 결과, 휴믹산의 흡광도가 0.149에서 0.641로 크게 증가하며 탄소나노튜브에 흡착되었던 휴믹산 53.63%(pH 3일 경우)가 탈착(desorption)됨을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- Ahna, C.K., Kim, Y.M., Woo, S.H., and Park, J.M., 2008, Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **154**(1-3), 153-160.
- Arnaud M., Sandor K., Valrie S., Nathalie P., Jin W.S., Marco C., Stefan C., Beat S., and László F., 2006, Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials, *Nano Lett.*, **6**(6), 1121-1125.
- Buffle, J., 1990, Complexation reactions in aquatic systems, an analytical approach, *Ellis Horwood*, New York, 692.
- Chen, W., Lin, D., and Zhu, D., 2007, Adsorption of polar and nonpolar organic chemicals to carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 8295-8300.
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., and Kile, D.E., 1986, Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502-507
- Cho, H.H., 2000, Effects of dissolved matters and anionic surfactant on the solubility of hydrophobic organic contaminants, *Master's Thesis*, Ewha Womans University, Seoul, Korea, 11-12.
- Fei, W., Jun, Y., Huilun, C., Zhengji, Y., and Baoshan, X., 2013, Sorption of humic acid to functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Environ. Pollut.*, **180**, 1-6.
- Islam, M.F., Rojas, E., Bergey, D.M., Johnson, A.T., and Yodh, A.G., 2003, High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water, *Nano Lett.*, **3**(2), 269-273.
- Jianfei L., Jiajun C., Lin J., and Xue Y., 2013, Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon, *J. Ind. Eng. Chem.*, Available online 25 May.
- Kun, Y. and Baoshan, X., 2007, Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from carbon nanomaterials in water, *Environ. Pollut.*, **145**, 529-537.
- Li, J.L. and Chen, B.H., 2002, Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2825-2835.
- Lin, D.H. and Xing, B., 2008, Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups, *Environ. Sci. Technol.*, **42**(19), 7254-7259.
- Liu, Z., Edwards, D.A., and Luthy, R.G., 1992, Sorption of nonionic surfactants onto soil, *Water Res.*, **26**(10), 1337-1345.
- Luuk, K.K., Tanya, P.G., and Thomas, A.D., 2004, Binding of ionic surfactants to purified humic acid, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**(2), 360-367.
- Manne, S., Cleveland, J.P., Gaub, H.E., Stucky, G.D., and Hansma, P.K., 1994, Direct visualization of surfactant hemimicelles by force microscopy of the electrical double layer, *Langmuir*, **10**(12), 4409-4413.
- Maris, K. and Linda, A., 2009, Study of interaction between humic acids and fullerene C60 using fluorescence quenching approach, *Ecol. Chem. Eng. S.*, **17**(3), 351-362.
- Moore, M.N., 2006, Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment?, *Environ. Int.*, **32**, 967-976.
- Park, E., Roh, J., Kim, Y., and Choi, K., 2011, A single instillation of amorphous Silica nanoparticles induced inflammatory responses and tissue damage until day 28 after exposure, *J. Health Sci.*, **57**(1), 60-71.
- Park, E., Roh, J., Kim, Y., and Park, K., 2010, Induction of inflammatory responses by carbon fullerene (C60) in cultured RAW264.7 cells and in intraperitoneally injected mice, *Toxicol. Res.*, **26**(4), 267-273.
- Park, I.J. and Lee, B.H., 2009, Comparative study on the mixed micellizations of anionic surfactant(DBS) with nonionic surfactants (Brij 30 and Brij 35), *Korean Chem. Soc.*, **53**(5), 491-498.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, D.M., and Imboden, D.M., 1993, Environmental organic chemistry, *Wiley Interscience*, NewYork.
- Stevenson, F.J., 1994, Humus chemistry-genesis, composition



reaction, *John Wiley & Sons, Inc.*

Umh, H.N., Roh, J.K., Lee, B.C., Park, S.M., Yi, J.H., and Kim, Y.H., 2012, Case studies for nanomaterials exposure to environmental media, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **50**(6), 1056-1063.

Wanless, E.J. and Ducker W.A., 1996, Organization of sodium dodecyl sulfate at the graphite-solution interface, *Phys. Chem.*, **100**(8), 3207-3214.

Wang, P. and Keller, A.A., 2008, Adsorption of hydrophobic organic compounds onto a hydrophobic carbonaceous geosorbent in the presence of surfactants, *Environ. Toxicol. Chem.*, **27**(6), 1237-1243.

Wang, X., Tao, S., and Xing, B., 2009, Sorption and Competition of Aromatic Compounds and Humic Acid on Multiwalled Carbon Nanotubes, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(16), 6214-6219.