

CTAB가 코팅된 Silicate을 이용한 소수성 유기물질의 흡착

김학성·정영도·한훈석

충북대학교 공과대학 환경공학과

Adsorption of Hydrophobic Organic Compounds from Aqueous Solution with CTAB Coated Silicate

Hag-Seong Kim, Young-Do Joung and Hun-Suk Han

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

Cationic surfactants can be used to modify surface of solids to promote adsorption of hydrophobic organic compounds. This behavior is due to the surfactant forming aggregate structure on the solid surface. Partition coefficients are commonly used to quantify the distribution of organic pollutants between the aqueous and particulate phases of aquatic system. Partitioning of hydrophobic compounds to cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) coated silicate has been investigated as a function of surfactant surface coverage at $I=0$ and 0.1 ionic strength. Toluene, Xylene, TCE sorption experiments demonstrated that the CTAB coated silicate was able to remove these hydrophobic organic compounds from solution. The hydrophobic organic compound with the higher K_{ow} had higher removals than lowest K_{ow} hydrophobic organic compound.

Keywords : Cationic surfactants, Partition coefficients, Hydrophobic compounds

I. 서 론

난용성유기오염물질에 의한 지하수의 오염

및 환경의 오염이 심화되어 가고 있는 실정에 따라 이들 오염물질의 영향과 활동에 관한 정확한 정보를 알아내는 것이 필요하다. 과거 많

은 연구자들이 토양이나, 수중의 침전물과 부유성 고형물질에 함유되어 있는 유기물질에 의해 난용성 유기오염물질이 어떻게 흡착되어 지는가 연구하여 왔으며, 이들 유기물질에 의해 흡착되어지는 유기오염물질의 구조, 물리화학적 성질이 흡착에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 연구를 해 오고 있다. 특히 이들 오염물질중에는 소수성 유기오염물질이 많은 것으로 보고되어지고 있다¹⁾. 이들 소수성 유기오염물질들은 대부분이 낮은 수용성과 높은 K_{ow} (Octanol-Water Partition coefficient)을 가지고 있다. 따라서 이들 물질들은 토양 또는 침전물의 표면구성분인 유기상에 흡착될 수 있는 가능성이 높은 것이다²⁾. 따라서 고체 표면에 유기오염물질을 흡착시킬 수 있다면 유기오염물질의 이동성을 줄일 수 있고 그에 따른 시간상의 잇점으로 인해 다른 처리를 병행하여 오염되어 있는 토양을 처리할 수 있을 것이다. 고체표면에 유기상을 만들어주기 위해 가장 많이 사용하고 있는 물질이 계면활성제이고 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다^{3, 4, 5)}. 계면활성제는 극성, 비극성을 나타내는 양쪽성물질이다. 만약 물과 같은 극성매체에 계면활성제가 들어간다면 계면활성제의 비극성 부분이 각각 다른분자의 비극성부분과 뭉쳐서 미셀이라 부르는 구조를 이룬다. 미셀이 형성되기 시작하는 계면활성제의 농도를 임계미셀농도(cmc)라 한다. 임계농도 이하에서는 미셀이 형성되지 않고 단일 분자로 존재를 하고, 임계농도이상이면 형성되어지는 미셀은 증가하지만 단일 분자의 수는 일정하다. 수용액 속에 고형물질이 존재를 한다면 계면활성제는 수용액으로부터 고체표면으로 이동하여 경계면에 미셀과 같은 구조의 형태를 이룬다^{6, 7)}.

고체표면가까이에 계면활성제의 친수성 부분이 접해 있고 소수성부분인 계면활성제의 꼬리가 액상 쪽을 향하고 있다. 이러한 구조를 일반적으로 Hemimicell이라 한다. 이들 소수성 꼬리의 소수성 효과에 의해 계면활성제의 2중구조인 Admicell을 형성한다⁷⁾. 미셀이 형성되어진 계면활성제의 용액에서 소수성 유기오염물질들은 미셀의 소수성핵속으로 부분 또는 전체가 분배되어 짐으로서 주위 물의 환경으로부터 벗어날 수 있다. 이 현상을 흔히 용해되어진다고 말할 수 있다⁸⁾. 이때 유기오염물질이 미셀로 분배되어 지는 속도는 매우 빠르다. 예를 들면 pylene이 SDS로 분배되어 지는 속도를 1차 반응이라 할 경우 속도 상수의 값이 거의 $10\mu s^{-1}$ 로 매우 빠르다⁹⁾. 유사하게 계면활성제로 입혀진 고형물질이 존재를 한다면 소수성 유기오염물질들은 고형물질위에 입혀진 계면활성제의 소수성 부분으로 분배되어질 수 있을 것이다. 즉 유기오염물질의 이동을 제한하거나 또는 유기오염물질을 수용액으로부터 제거할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 회분식 실험을 통하여 양이온계면활성제로서 CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide)을 사용하여 Silicate을 의 개량하였으며, 소수성유기오염물질이 개량되어진 표면에 흡착되어 제거 되는 것을 분배계수를 사용하여 평가하였다.

II. 실험방법

이 연구에 사용된 양이온계면활성제는 CTAB로서 Silicate에 흡착된 양의 측정은 COD로 하였다. 본 실험은 회분식흡착법을 사용하여 silicate을 개량하였다. 연구에 사용된

소수성유기물질로는 Toluene, Xylene, TCE 을 사용하였으며, 또한 20°C에서 회분식 방법으로 흡착시켜 분배계수인 K_d 을 구하였다. 여기서 분배계수는 Silicate표면에 형성된 계면활성제의 층에 소수성유기물질이 분배된 양으로서 나타낸다. 분석은 Headspace방법으로 시료를 채취하고 G.C을 이용하여 F.I.D.로 분석하였다¹⁰⁾. 시료를 여과, 원심분리, 침전 등의 단계를 거친 후 직접 액상의 유기물질의 농도를 측정하게 되는 경우 고형물질의 농도에 따른 여러 가지 문제점이 제시됨에 따라 Headspace방법으로 실험을 행하였다^{11, 12, 13, 14)}. Headspace analysis란 일정 용량의 vial에 휘발성유기물질이 용해되어 있는 용액을 넣고 일정 시간이 경과한 후 vial 상단에 있는 가스상의 농도를 측정하여 용액에 존재하는 농도를 측정하는 방법이다. vial에 들어 있는 물질의 mass balance는 다음과 같이 할 수 있다.

$$MT = C_g V_g + C_l V_l = C_g V_g + (C_g / H_c) V_l \dots\dots ①$$

여기서 MT는 계의 총량을 뜻하고 C_g , C_l , V_g , V_l 은 각각 가스상과 액상의 농도 및 부피를 나타낸다. H_c 는 무차원 헨리상수로서 실험으로 구한다. 만약에 vial안에 흡착제 또는 유기물질이 존재하여 이에 흡착되어 평형에 도달하면 mass balance는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{흡착제가 없는 경우 } MT = C_g V_g + (C_g / H_c) V_l \dots ②$$

흡착제가 있는 경우

$$MT = C_{g2} V_g + (C_{g2} / H_c) V_l + X \dots\dots\dots ③$$

$$X = (C_{g1} - C_{g2}) [V_g + (V_l / H_c)]$$

②, ③식을 액상에 대하여 정리하면 다음과 같이 할 수도 있다.

$$X = (C_{g1} - C_{g2}) [V_g + (V_l / H_c)] \dots\dots\dots ④$$

$$\text{흡착된 \%} = [X / M] \times 100 = \{ [C_{g1} - C_{g2}] / C_{g1} \} \times 100$$

$$K_d C_{eq} = X / M \dots\dots\dots ⑤$$

④식을 ⑤식에 대입하면 다음과 같이 쓸 수 있으며 K_d 값을 일직선 식의 기울기로서 구할 수 있다.

$$(C_{g1} / C_{g2}) = (C_{l1} / C_{l2}) = K_d [M / (V_g + H_c V_l)] + 1$$

여기서 X는 흡착되어진 유기물질의 양이며 C_{g1} 은 개량되지 않은 Silicate존재시 gas층의 유기물질농도, C_{g2} 는 개량된 Silicate존재시의 gas층의 유기물질의 농도, M은 silicate에 Admicell을 형성하고 있는 계면활성제의 양, C_{eq} (= C_{l2})은 용액중의 평형농도를 나타낸다. 실험에 사용한 유기물질은 20°C에서 포화된 용액을 사용하였다. 유기물질을 포화시키기 위하여 밀폐할 수 있는 유리로 된 용기에 증류수를 넣고 유기물질을 넣은 다음 20°C의 보관기구내에서 일주일 동안 보관한 후 유기물질과 용액을 분리하여 사용하였다. 또한 이온강도의 영향을 살펴보기 위하여 I=0, I=0.1 일 때 각각의 실험을 행하였다. 이때 이온강도를 주기 위해 Na_2SO_4 를 사용하였다. 실험은 두단계로 나누어 행하였다. 우선 Silicate에 양이온계면활성제가 어느 정도 흡착을 할 수 있는가를 살펴보기 위하여 Silicate의 양을 일정하게 한 다음 계면활성제의 양을 변화시키면서 흡착된 양을 살펴보았다. 이를 바탕으로 계면활성제의 흡착된 양을 산출하여 다음단계인 개량된 Silicate에 유기물질을 분배시킬 때 계면활성제의 흡착량, M으로 사용하였다. 유기물질 분배실험은 Silicate을 25ml Vial에 넣고 증류수 또는 이온강도가 주어진용액을 10ml

넣은 다음 CTAB의 양이 각기 다르게 Vial에 넣고 20°C에서 5시간동안 거품이 안생길 정도의 강도로 회전운동을 하며 흔들어 주었다. 이후 소수성 유기물질이 포화된 용액을 10ml 넣어 용액의 양이 전체 20ml가 되게 하였다. 밀폐를 하기 위해 septum으로 막은 다음 알루미늄 마개로 완전히 밀폐하였다. 이후 20°C의 보관기구에서 48시간 동안 보관한 후 시료를 분석하여 분배계수를 구하였다.

III. 실험 결과

Fig. 1, 2는 $I=0$, $I=0.1$ 인 상태에서 Silicate에 흡착되어 있는 계면활성제의 상태를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 것과 같이 평형농도에 대해 흡착량이 일정하게 증가를 한다. 이와 유사한 경향은 다른 보고자료에서도 나타나 있다¹⁵⁾. 이 그림에 나타내지는 않았지만 그이상의 농도가 되면 흡착량이 증감이 없는 Plateau를 형성한다. Plateau가 형성되는 지점이 바로 CTAB의 micell을 형성하는 농도가 된다¹⁵⁾. 용액에 micell이 존재를 하게 된다면 micell로 인한 hydrophobic compound의 흡착이 일어나게 된다. 이와 유사하게 용액내의 용존유기물질과 입자내에 존재하는 유기상에 의한 흡착정도가 큰차이를 나타내지 않는다는 결과가 보고되어 있다¹⁶⁾. 따라서 본실험에서는 평형에 도달한 용액에서 CTAB의 농도가 cmc이하의 농도범위가 되게 CTAB로 silicate를 개량하였다.

이온강도, $I=0$, 0.1 일 때 식⑤를 사용하여 분배계수를 계산한 결과를 나타낸 것이 그림 3, 4이며 기울기가 K_d 를 나타낸다. CTAB가 코팅되어진 silicate에 의해 소수성유기물질의

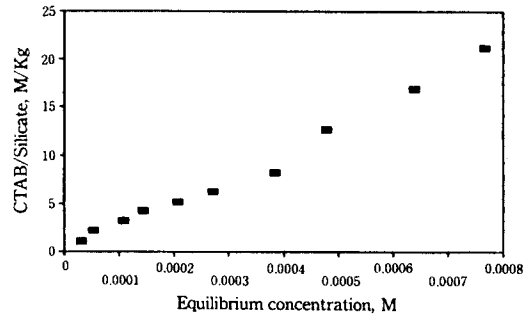


Fig. 1. Adsorption isotherm of CTAB on silicate in ionic strength zero.

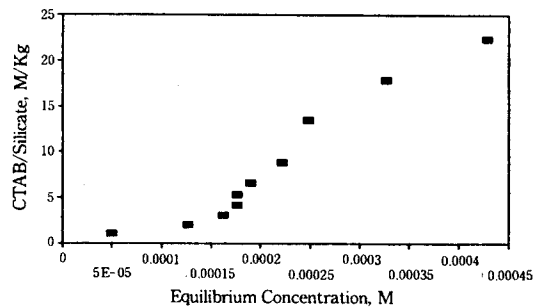


Fig. 2. Adsorption isotherm of CTAB on silicate in ionic strength 0.1.

흡착이 직선적인 관계를 나타내고 있는 것은 비극성피흡착물질의 흡착특성을 나타내고 있는 전형적인 형태이다¹⁷⁾. 그림에 나타내지는 않았지만 용액에 잔류하는 계면활성제의 농도가 cmc를 넘게되면 CT/C_{eq} 의 비가 급격히 증가하는 것을 볼 수가 있었다. 그 이유는 용액에 남아있는 계면활성제가 미셀(micell)을 형성하여 소수성유기물질의 분배에 참여한 결과인 것 같다. 본실험에서는 용액의 pH가 비이온성유기물질인 Toluene, TCE의 분배과정에 그리 큰영향을 주지않는다고 사료되어 pH의 조절없이 실험을 행하였다¹⁶⁾. 그림에서 보듯이 소수성이 클수록 분배계수의 값이 커짐을 알 수 있다. 이온강도 $I=0.1$ 인 경우 분배계수의

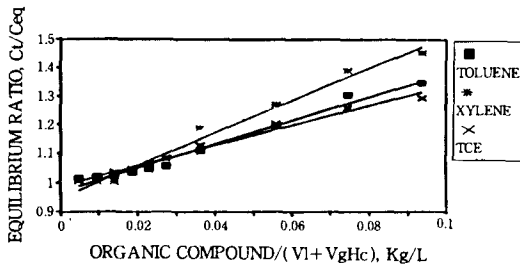


Fig. 3. Sorption of hydrophobic compounds by silicate coated with CTAB.

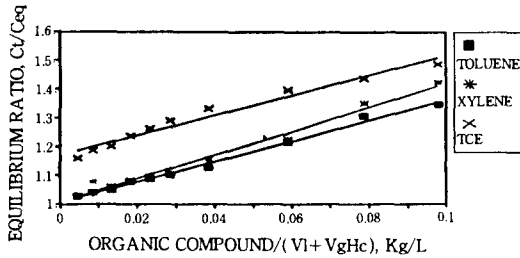


Fig. 4. Sorption of hydrophobic compounds by silicate coated with CTAB.

Table 1. Coefficients of determination for Toluene, Xylene, and TCE K_d 's and K_{ow}

Compound	I = 0	I = 0.1	K_{ow}
Toluene	4.11	3.57	490
Xylene	5.78	4.15	2,398
TCE	3.48	3.41	195

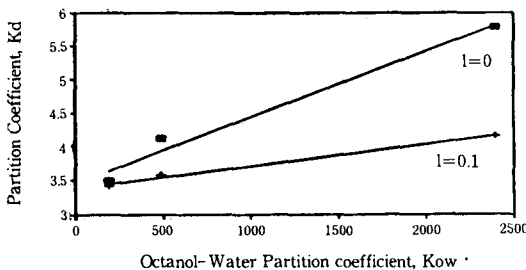


Fig. 5. Relationship between the Partition coefficient and K_{ow} .

값이 $I=0$ 인 경우보다 작아지는 것을 알 수 있다. K_{ow} 의 값을 순서대로 나열하면 Xylene, Toluene, TCE의 순이고 또한 본 실험에서 측정된 분배계수의 순서와도 일치한다. 분배계수

와 K_{ow} 의 값을 Table 1에 나타내었다. K_{ow} 와 계산된 K_d 값과의 관계를 나타낸 것이 Fig. 5이다. 그림에서 보듯이 K_{ow} 값과 K_d 값이 선형적인 관계를 나타내고 있으며 이온강도가 증가함에 따라서 K_{ow} 에 따른 K_d 의 변화값의 차이가 작아짐을 알 수 있다.

IV. 결 론

Silicate에 대한 CTAB의 흡착은 전형적인 등온흡착식을 나타내고 있으며 CTAB의 농도가 증가함에 따라 CTAB의 흡착량이 선형적인 증가를 한다. 용액에 잔류하는 CTAB의 농도가 cmc를 초과한 경우 C_r/C_{eq} 의 비가 급격히 증가하여 용액에 micell이 형성되었음을 보여주고 있다.

CTAB로 개량된 silicate는 Hydrophobic compound을 흡착할 수 있는 Hydrophobic 환경을 제공할 수 있다. Silicate에 흡착되어 있는 CTAB의 양이 증가할수록 C_r/C_{eq} 비가 증가를 한다. 이온강도가 증가한 경우 K_d 값은 감소를 하는 경향을 나타내며, K_{ow} 값이 증가할수록 K_d 값이 증가를 하였으며 선형적인 관계를 나타내었다. 즉 소수성이 클수록 분배계수의 값이 증가함을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- Mueller, J. G., Lantz, S. E., Colvin, R. J., Middaugh, D. P., Pritchard, P. H.: *Environ, Sci. Technol*, 27, 691-698., 1993.
- Luthy, R. G., Dzombak, D. A., Peters, C. A., Roy, S. B., Ramaswani, A.,

- Nakles, D.V., Nott, B. R. : *Environ. Sci. Technol.*, 28, 266A-276A., 1994.
3. Smith, J. A., Jaffe, P. R. : Comparison of Tetrachlormethane sorption to an alkylammonium-clay and alkyldiammonium-clay, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 2054-2058, 1991.
 4. Smith, J. A., Jaffe P. R, Chiou, C. T. : Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1167- 1172, 1990.
 5. Boyd, S. A, Mortland, M. M., Chiou, C. T. : *Soil Sci, Soc. Am. J.*, 52, 652-657, 1988.
 6. Mark A. Yeskie, Jeffrey H. Harwell. : On the structure of aggregates of adsorbed surfactants ; The surface charge density at the Hemimicelle/ Admicelle transition, *J. Phys. Chem.*, 92, 2346-2352. 1988.
 7. Tohron C. G. Kibby, Kim F. Hayes. : Partitioning and UV absorption studies of phenanthrene on cationic surfactant-coated silica., *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2168-2173, 1993.
 8. Jafvert, C. T. : Sediment and saturated soil associated reactions involving an anionic surfactant(Dodecylsulfate). 1. Precipitation and micelle formation, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1039-1045, 1991.
 9. Gehlen, M. H, De Schryver, F. C. : Time-Resolved fluorescence quenching in micellar assemblies, *Chem. Rev.*, 93, 199-221, 1993.
 10. Doug R. Garbarini, Leonard W. Lion. : Evaluation of sorptive partitioning of nonionic pollutants in closed systems by headspace analysis., *Environ. Sci. Technol.*, 19(11), 1985.
 11. Gschwend, P. M, Wu, S. : On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. *Environ. Sci, Technol.*, 19, 90-96, 1985.
 12. Voice, T. C., Rice, C. P., Weber, W. : Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic system. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 513-517, 1983.
 13. Donald J. O'Connor., John P. Connolly. : The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient., *Water Research*, 14, 1517-1523, 1980.
 14. Doug R. Garbarini, Leonard W. Lion. : Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylenc., *Environ. Sci. Technol.*, 20 (12), 1263-1269, 1986.
 15. B. H. Bijsterbosch. : Characterization of silica surfaces by adsorption from solution. Investigations into the mechanism of adsorption of cationic surfactants., *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(1), 186-198, 1974.
 16. Carter, C. W., Suffct, I.H. : Binding of

- DDT to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 735-740, 1982.
17. Thomas M. Holsen., Elaine Ruth Taylor., Yong-Chan Seo., Paul R. Anderson. : Removal of sparingly soluble organic chemicals from aqueous solutions with surfactants coated ferrihydrite., *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1585-1589, 1991.