creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

농학석사 학위논문

초음파를 이용한 실크 세리신/실리카 복합체의 제조와 팔라듐 이온 흡착제로의 응용

Preparation of Sericin/Silica Complex Using Ultrasonication for Pd(Ⅱ) Ion Adsorption

2016 년 2 월

서울대학교 대학원

바이오시스템·소재학부

바이오소재공학전공

김 연 우

초음파를 이용한 실크 세리신/실리카 복합체의 제조와 팔라듐 이온 흡착제로의 응용

지도교수 이 기 훈

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함
2015 년 12 월

서울대학교 대학원
바이오시스템·소재학부
바이오소재공학전공
김 연 우

김연우의 석사 학위논문을 인준함
2016 년 2 월

위 원 장 김 태 일 (인)

부위원장 이 기 훈 (인)

위 원 기 창 석 (인)

초 록

초음파는 용액의 활동도를 향상시켜 반응의 계면을 증가시키고 반응 속도를 빠르게 한다고 알려져 있다. 실크 단백질 중 세리신은 보통 정련 과정에서 버려지는 단백질인데, 이를 이용하여 금속 이온 흡착 및 실리카 합성 등에 응용하는 사례들이 보고된 바 있다. 본 연구에서는 실크 단백질에서 추출한 세리신 단백질을 이용하여 실리카를 합성함에 있어 초음파 조사가 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다. 초음파를 조사함으로써 실리카를 합성하는 데 소요되는 시간을 보다 단축할 수 있었으며, 열중량 분석과 적외선 분광 분석, 핵자기공명 분광분석을 통하여 실리카의 존재와 향상된 중합도를 보임을 알 수 있었다. 주사전자현미경 이미지에서는 초음파 처리군에서 보다 더 균일하고 작은 크기의 입자 형태가 관찰되었다. 세리신/실리카 복합체 생성량과 실리카 함량을 세리신과 실리카 전구체 비율, 초음파 강도, 시간에 따라 분석하여 각 영향인자에 대해 분석 결과, 세리신의 비율, 초음파의 강도 및 조사 시간이 증가할수록 복합체 및 실리카 생성량이 증가되었다.

이렇게 초음파를 조사하여 제조된 세리신/실리카 복합체를 이용하여 팔라듐 이온 흡착제로의 사용가능성을 살펴보았다. 세리신/실리카 복합체의 영전하점을 측정하여 흡착 용액에서의 복합체 표면 전하에 대한 정보를 얻음으로써 염산용액에서 음이온으로 존재하는 팔라듐(Ⅱ)의 흡착이 이론적으로 가능함을 알 수 있었다. 실제로 에너지분산형 분광분석 결과 세리신/실리카 복합체 표면에 팔라듐 흡착이 관찰되었다. 흡착제의 흡착 거동을 평가하기 위하여 흡착등온선을 얻고자 모델링을 진행하였을 때, BET모델이 가장 적합하게 나타났다. 또한 속도론적으로 분석하였을 때 2가 금속 이온 흡착 분석에 많이 이용되는 유사 2차 반응이 적합하였다. 재사용성을 확인한 결과, 안정한 단백질 복합체의 흡착제로의 활용가능성을 확인하였다. 이상의 결과를 토대로, 초음파를 이용하여 세리신/실

리카의 복합체를 성공적으로 빠른 시간 내에 제조하였고, 이를 팔라듐 이온 흡착제로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

주요어 : 초음파, 세리신, 실리카, 팔라듐, 흡착
학 번 : 2014-20064

목 차

초 록 ····· i
목 차 ····· iii
List of Tables ····· v
List of Figures ····· vi

제 1 장 서론 ····· 1

제 2 장 문헌조사 ····· 4
2.1 초음파를 이용한 무기재료 합성 ····· 4
2.2 단백질을 이용한 실리카의 합성 ····· 5
2.3 팔라듐 이온 흡착제로의 천연고분자 응용 ····· 8

제 3 장 실험 재료 및 방법 ····· 11
3.1 재료 및 시약 ····· 11
3.2 실험 방법 ····· 11
3.2.1 세리신/실리카 복합체의 제조 ····· 11
3.2.2 제조된 세리신/실리카 복합체의 수율 및 특성분석 ····· 12
3.2.3 팔라듐 이온 흡착제로의 가능성 평가 ····· 13

제 4 장 결과 및 고찰 ····· 15
4.1 초음파를 이용한 세리신/실리카 복합체의 제조 ····· 15
4.1.1 초음파 처리군과 미처리군의 특성 비교 ····· 15
4.1.2 반응 조건에 따른 세리신/실리카 복합체의 수율 및 조성 비교 ····· 26
4.1.2.1 세리신과 실리카 전구체의 비율에 의한 영향 ····· 26
4.1.2.2 초음파 강도에 의한 영향 ····· 28
4.1.2.3 초음파 조사 시간에 의한 영향 ····· 30
4.2 세리신/실리카 복합체의 팔라듐 이온 흡착제로의 응용 ····· 32
4.2.1 흡착등온선을 통한 흡착 거동 평가 ····· 38
4.2.2 속도론적 흡착 거동 평가 ····· 50
4.2.3 세리신/실리카 복합체의 흡착 재사용성 ····· 55

제 5 장 결론 ····· 59

참고문헌 ····· 60
Abstract ····· 69

List of Tables

Table 1. Quantitative analysis of Q^2, Q^3 and Q^4 peaks of solid-phase ^{29}Si MAS NMR spectra ····· 24

Table 2. Isotherm constants for Pd(Ⅱ) ion adsorption onto sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication ····· 47

Table 3. Kinetic parameters of the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order model for Pd(Ⅱ) adsorption onto sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication ····· 54

List of Figures

Figure 1. Yield of complexes (a) and silica contents (b) prepared from different component conditions for 1 hour; DW/TEOS_US: distilled water and TEOS with ultrasonication, SS/TEOS: silk sericin and TEOS without ultrasonication and SS/TEOS_US: SS/TEOS with ultrasonication. ····· 16

Figure 2. Thermogravimetric curves of sericin (SS), sericin/silica complex without ultrasonication for 1 day (SS/Silica), and sericin/silica complex with ultrasonication for 1 hour (SS/Silica_US). ····· 18

Figure 3. FT-IR spectra of sericin (SS), sericin/silica complex without ultrasonication (SS/Silica) and with ultrasonication (SS/Silica_US). Before and after sintering was marked as; (sample)_sintered. ····· 20

Figure 4. Identification of Q^2, Q^3 and Q^4 moieties. ····· 21

Figure 5. Solid-phase ^{29}Si MAS NMR spectrum of sericin/silica complex prepared with ultrasonication. ····· 23

Figure 6. FE-SEM images of SS/Silica complex without (a) or with (b) ultrasonication. ····· 25

Figure 7. Yield of sericin/silica complexes (a), silica contents (b) and silica yield to TEOS (c) prepared from different composition ratio. These samples were prepared under ultrasonication for 1 hour. The

intensity of irradiated ultrasound is 20 W/cm^2. ····· 27
Figure 8. Yield of sericin/silica complex (a) and silica contents (b) prepared with different intensity of ultrasound. These samples were prepared with control of ultrasound amplitude. The ratio of sericin to silica precusor is 1:1. These samples were prepared under ultrasonication for 1 hour. ····· 29
Figure 9. Yield of sericin/silica complex (a) and silica contents (b) prepared with different ultrasound irradiation time. The ratio of sericin to silica precusor is 1:1. The intensity of irradiated ultrasound is 20 W/cm^2.····· 31
Figure 10. Point of zero charge of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication. ····· 33
Figure 11. Chemical equilibrium diagram of palladium elements in various pH. ····· 35
Figure 12. Calibration curve of chloropalladium ion. The calibration curve was deduced from the absorbances at 470nm. ····· 36
Figure 13. EDS spectra of sericin/silica complex (a) before and (b) after adsorption of chloropalladium ion. ····· 37
Figure 14. Effect of initial concentration of Pd(Ⅱ) on the adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication. ····· 39
Figure 15. Langmuir isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with

ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours. ····· 41
Figure 16. Freundlich isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours. ····· 43
Figure 17. BET isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours. ····· 45
Figure 18. Plots of the fitting of the experimental data of Pd(Ⅱ) adsorption on (a) sericin and (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours. ····· 48
Figure 19. Effect of the contact time on the Pd(Ⅱ) adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication.····· 51
Figure 20. Pseudo-fist-order (a) and Pseudo-second-order (b) kinetic plot for Pd(Ⅱ) adsorption using sericin and sericin/silica complex. ····· 53
Figure 21. Remaining weight of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication after regenerated adsorption. Initial weights of all samples were 0.1 g. ····· 57

Figure 22. Adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication after each adsorption cycle. ····· 58

제 1 장 서 론

생체결정화(biomineralization)는 자연계에서 살아있는 생물체에 의해 유기물과 무기물이 결정화되어 복합체가 형성되는 것을 말한다. 생체결정화를 통해 생물체는 정교하고 우수한 물성을 가진 복합재료를 형성하는데, 이를 보여주는 대표적인 예로 전복 껍질이 있다. 전복 껍질은 단백질과 같은 생체분자 사이에 판 형태의 탄산칼슘 염이 겹겹이 쌓여 있는 형태로, 순수 무기물 단결정보다 파괴 저항성이 3000 배에 달한다 [1]. 이렇게 생물체는 원하는 목적에 맞게 생체분자를 이용하여 결정 성장인자를 제어하고 다양한 크기와 형태를 갖는 결정을 제조한다. 이 과정은 극한 환경이 아닌, 물을 용매로 상온 상압 조건에서 일어나게 된다. 이에 착안하여 최근 생체모방학적으로 생체분자들을 이용하여 결정화를 하려는 시도가 많이 이루어지고 있다 [2-9].

생규화작용(biosilicification)은 생체결정화 중에서도 실리콘이 유기체에 의해 실리카의 형태로 합성되는 것으로, 규조류(diatom)와 해면동물(marine sponge)에서의 실리카 합성이 대표적인 생규화작용에 해당한다. 해당 유기체들은 바닷물의 규산을 유기체 내에 농축을 하여 실리카를 합성한다고 알려져 있다. 합성 시 가장 중요한 역할을 담당하는 것이 단백질로 알려져 있으며 규조류에서는 실라핀(silafin), 해면동물에서는 실리카테인(silicatein)이라는 단백질이 그 역할을 수행하고 있다 [10, 11]. 이를 모방하여 생체분자, 특히 단백질을 이용하여 실리카를 합성하려는 연구가 진행되고 있다 [6-9].

실크 단백질 중 세리신(sericin)은 세린과 같은 극성의 아미노산 함량이 높은 친수성 고분자 단백질이다 [12]. 실크 정련공정을 거치면서 폐기

되는 단백질이므로 이를 회수하여 이용하려는 연구가 많이 진행되어왔다. 그 중 하나로 세리신을 이용하여 자연계의 생규화작용과 유사한 방법으로 실리카를 합성할 수 있다는 결과가 보고되었다 [13, 14]. 특히 대부분의 단백질이 실리카 전구체를 가수분해 하는 능력이 없어 규산 형태로 전구체를 전처리한 후 실리카를 합성할 수 있는 것과 달리[6, 15, 16], 세리신은 실리콘 알콕사이드 형태의 실리카 전구체로부터 직접 실리카 합성이 가능함이 밝혔다 [14].

이러한 세리신을 이용한 실리카의 합성은 실리카 전구체와 세리신 수용액의 계면에서 일어남이 확인되었다 [14]. 따라서 두 액체의 계면을 증대시키면 보다 많은 양의 실리카를 빠른 시간 내에 합성할 수 있을 것으로 예상된다. 계면의 면적을 증가시키는 다양한 방법 중 하나는 초음파를 이용하는 것이다. 사람이 들을 수 있는 주파수보다 높은 영역인 20 kHz 이상의 초음파를 이용하면 무기재료의 합성을 촉진시킬 수 있다고 알려져 있다 [17]. 초음파를 적용하게 되면 합성되는 무기재료의 크기를 감소시키고 [18], 섞이지 않는 액체 간 계면적을 넓히며 [19], 보다 빠른 시간에 많은 양 [20]을 얻을 수 있다고 보고된 바 있다. 그 이유로는 Margulis et al [21]의 전기방전이론(the electrical discharge theory)이 일반적으로 받아들여진다. 초음파가 용액을 통과하게 되면 주위의 전하가 분리되며, 공동 기포(cavitation bubble)가 발생한다. 이렇게 생성된 기포 내부에 전기적인 응력이 존재하게 되는데, 그 힘에 의하여 기포 내에는 약 600V/cm에 해당하는 전기장이 생성된다. 기포 내의 전기적 방전 효과에 따라 용액 내 전하의 이동이 활발하게 만든다는 것이다. 또한 기포가 터질 때의 압력에 의하여 물질이동(mass transfer)도 활발해지게 된다 [21].

한편, 희소금속은 전세계적으로 수요량에 비해 공급량이 한정되어있어

가격이 높게 형성되는 원소들을 말한다. 희소금속은 IT산업이나 자동차, 반도체 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 하지만 각종 공정을 통하여 폐수로 버려지게 되는 희소금속이 상당하여 이를 흡착법을 사용하여 회수하려는 시도가 이루어지고 있다 [22-25]. 흡착제로서는 리간드를 이용하여 개질한 폴리머 수지 [23]나 메조포러스 실리카 [24, 25] 등이 사용되고 있다. 또한 자연으로부터 재료를 얻어 제조된 바이오흡착제(biosorbent)도 개발되고 있는데, 가격이 저렴하고 환경을 오염시킬 확률이 낮아 흡착제로 각광받고 있다. 바이오흡착제는 염료 [26, 27], 살충제 [28], 금속 이온 [28-30] 등의 흡착에 효과적이다. 세리신도 흡착제로 이용이 가능한데, 별도의 개질없이 크롬(Ⅵ) [30], 금(Ⅲ) [31] 및 팔라듐(Ⅱ) [31] 이온을 흡착한 바 있다.

본 연구에서는 초음파를 이용하여 반응이 일어날 수 있는 계면을 증가시키고 반응속도를 빠르게 하여 세리신/실리카 복합체를 보다 빠르게 제조하고자 하였다. 세리신/실리카 복합체 생성량과 실리카 합성량을 세리신과 전구체의 비율, 초음파의 강도, 시간에 따라 분석하였다. 또한 이렇게 빠르게 제조된 세리신/실리카 복합체를 이용하여 팔라듐 이온의 흡착제로의 응용가능성을 살펴보았다. 흡착 등온선을 얻었고 흡착 거동을 속도론적으로 살피며 재사용을 평가하여 안정한 단백질 흡착제의 가능성을 살폈다.

제 2 장 문헌조사

2.1 초음파를 이용한 무기재료의 합성

초음파란 사람이 들을 수 있는 주파수의 범위인 20 kHz를 벗어난 범위의 음파를 일컫는다. 이러한 초음파는 음파의 진동에 의하여 용액에 수많은 기포(cavitation)들을 발생시키며, 초음파는 1 초에 수 만 번 이상 물을 진동시키기 때문에 세척이나 세탁을 할 때에 사용된다.

초음파를 이용한 효과는 여러 가지 분야의 연구 분야에서 사용되지만 그 중 유무기 재료를 합성하거나 개질하는 데에 주로 사용된다. 보통 고강도의 초음파를 이용하면 화학적인 결과가 얻어지기도 하지만 대개는 물리적인 효과를 얻어 에멀젼화, 음파에 의한 물질 수송, 고체 표면의 형상에 영향을 미치게 된다. 최근에는 나노과학이 발달함에 따라 초음파를 이용하여 나노구조의 무기재료를 합성하는 방법이 대두되어 입자의 사이즈나 형태를 조절하는데 초음파가 사용되고 있다 [17-20].

Hassanjani-Roshan et al [18]은 이산화티타늄(titanium dioxide, TiO_2)을 합성할 때에 초음파를 도입하였다. 초음파의 파동으로 인하여 고강도의 믹싱을 제공하여 가속 효과를 이끌어 내는 초음파의 장점을 이용하여 성공적으로 TiO_2를 합성하였다. 또한 초음파 강도에 따른 TiO_2의 입자크기에 대한 실험을 통하여 강도가 높아질수록 입자크기가 감소함을 확인함으로써 이산화티타늄 외의 다른 물질의 나노사이즈화 제조에 있어서도 초음파가 효과적일 것임을 시사하였다.

Rao et al [32]은 실리카를 합성하는 데 초음파를 도입함으로써 비교

적 기존의 batch 법과 semi batch 법에 의한 방법보다 간단하고 편리하게 실리카가 제조되었음을 확인하였다. sol-gel 법에 의하여 실리카 구를 제조할 때 초음파를 도입함으로써 보다 균일한 사이즈의 실리카 나노구를 생성할 수 있었다.

Vetrivel et al [20]은 메조포러스 실리카를 제조함에 있어서 초음파를 도입함으로써 합성 시간을 줄여 경제적인 효과를 얻고자 하였다. 초음파가 비록 화학적인 반응에는 직접적으로 영향을 미치지는 않으나 초음파를 조사한 용액은 cavitation에 의하여 특이적인 성질을 나타냄으로써 반응 속도를 높일 수 있다고 설명하였다. 실험 결과를 통하여 초음파를 조사하지 않았을 때에는 5시간이 걸려 제조되는 양을 초음파를 조사하였을 때에는 20분 만에 제조되는 것을 밝히면서 5분만 초음파를 조사하여도 메조포러스 실리카가 합성될 수 있음을 시사하였다.

Sun et al [33]은 메조포러스 실리카를 합성함에 있어서 초음파를 형태학적으로 조절하는데 사용하였다. 메조포러스 실리카를 합성하는 다른 논문에서는 반응 속도를 높이는 데 집중하였다면, 해당 논문에서는 형태를 변화하기 위하여 반응 물질의 비율을 조절하지 않아도, 형태 조절을 위한 첨가제를 넣지 않아도 성공적으로 메조포러스 실리카가 제조되는 것을 확인하였다.

2.2 단백질을 이용한 실리카의 합성

생체결정화 중에서도 실리카를 합성하는 것을 생규화작용 (biosilicification) 이라 한다. 규조류, 해면체 등에서 자신을 보호하기 위해 기계적 물성을 지닌 실리카를 합성하여 유무기 복합재료화하는 작용

으로, 0~37 ℃ 정도로 낮은 온도, 상압, 중성 pH에서 비교적 빠른 속도로 실리카가 합성된다는 특징을 갖는다 [2]. 생규화작용에 의하여 유무기 복합재료를 형성한다고 밝혀진 대표적인 생체분자로는 규조류의 실리카 세포벽을 형성시키는 실라핀(silafin)과 해면체의 실리카테인(silicatein)이 있다.

실라핀은 아미노산 중 세린과 라이신이 각각 인산과 폴리아민으로 개질이 되어있어 양쪽성(amphoteric)을 띠기 때문에 자가 조립(self assembly)이 가능하여 실리카가 합성될 수 있는 템플릿을 형성하게 된다고 밝혀졌다 [10]. 실리카테인은 실리콘 알콕사이드(silicon alkoxide)와 효소와 유사한 방법으로 분해하여 실리카를 합성하는데, 활성부위가 카텝신(cathepsin L)과 유사하지만 카텝신의 활성부위 Cys, Asn, His 중 Cys가 아닌 Ser을 활성부위로 가지는 것을 통해 실리콘 알콕사이드를 분해함에 있어서 일반적으로 Ser이 중요한 역할을 할 것으로 여겨진다 [11].

이렇게 생규화작용이 일어날 때 실라핀, 실리카테인과 같은 단백질이 중요한 역할을 담당함에 따라 그 메커니즘을 분석하고자 하는 시도가 이루어졌다. 보통 단백질에 존재하는 작용기가 큰 역할을 한다고 알려져 있으나 [34], 단백질에 있는 작용기뿐만이 아니라 단백질의 구조특이적으로 무질서한 패턴이 생체결정화를 유도한다고 Kalmar et al [35]의 연구에서 밝혀졌다.

또한 실라핀과 실리카테인 외의 다른 종류의 단백질로도 실리카를 합성하려는 시도들이 이루어졌다. BSA나 카제인과 같은 단백질을 이용하여 실리카의 합성을 시도한 연구가 있는데 [3], 이들 단백질은 실리카테인과 같이 실리콘 알콕사이드 형태의 물질을 분해하는 능력을 갖지 못하여 실리카 전구체로 바로 합성이 불가능하다. 따라서 규산(silicic acid)의

형태로 실리콘이 존재하여야 실리카 합성이 가능하여 실리카 전구체를 가수분해하여야 실리카 합성을 진행됨이 밝혀졌다. 또한 트립신을 이용하여 실리카 합성을 시도하였을 때에는 트립신이 실리콘 전구체를 분해하여 실리카를 합성할 수 있었다 [36].

실리콘이 음전하를 띠고 있는 특성을 통해 양전하를 띠는 젤라틴 단백질을 이용하여 실리카를 합성하려는 시도 또한 이루어졌다 [15, 16]. 단백질의 구성요소인 아미노산을 이용하여 실리카 합성 여부를 확인하였을 때 세린과 라이신이 실리카 합성을 할 수 있음을 밝혀내어 극성 아미노산이 실리카 합성에 영향을 미침을 밝혔다 [37]. 실제로 식물체 내에서의 바이오실리카에 대한 고찰을 통하여 세린이 다른 아미노산에 비하여 비교적 간단한 구조를 나타내고 있고 실란올(silanol)의 산소 가교화(oxolation)의 형성에 관여하여 바이오 실리카 합성에 적합하다는 것을 밝혔다 [38].

실크를 구성하는 단백질 중 세리신은 정련과정을 통하여 버려진다. 기존의 연구에 따르면 실크 세리신 또한 생체결정화 작용을 일으킨다는 연구가 다수 발표되었다. 세포 외의 플루이드, 체액을 모방하여 세리신이 하이드록시 아파타이트를 합성이 가능함이 밝혀졌다 [39]. 세리신은 실크 단백질 중 피브로인 단백질을 감싸고 있는 단백질로, 이후 연구를 통하여 acidic protein인 세리신이 불균일 핵화(heterogeneous nucleation) 반응을 일으켜 생체결정화 작용이 일어난다는 것이 밝혀졌다 [40].

또한 실리카 전구체를 이용하여 세리신을 통해 실리카를 합성한 시도도 이루어졌다 [13, 14]. 실리카 전구체의 가수 분해를 따로 필요로 하지 않고 실리콘 알콕사이드의 형태를 이용하여서 상온 상압조건에서 물만을 용매로 하여 실리카를 직접적으로 합성할 수 있음을 보고했다 [13]. 또한 세리신이 합성 초기의 핵화 거동에만 관여하는 것이 아니라 템플릿으로

써 실리카 결정 성장에 있어 템플릿으로써 작용하며 이렇게 합성된 실리카는 세리신과 실리카가 동시에 존재하는 복합체의 형태로 존재함이 밝혀졌다. 세리신의 개질을 통하여 세리신의 아미노산 중 Asp와 His가 세리신의 실리카 합성능에 필수적임을 알 수 있었다 [14].

2.3 팔라듐 이온 흡착제로의 천연고분자 응용

희소금속이란 지상에 존재하는 양이 적고 분리 및 정제가 어려워 공급량이 한정되어 있는 금속을 일컫는다 [41]. 또한 습윤 환경에서 산화나 부식에 저항성이 있는 편으로, 채굴, 광석·금속 처리공정, 반도체 및 전자제품 제조 등 다양한 분야에서 사용된다. 이 때문에 공급에 비해 수요가 많아져 희소금속에 속하는 원소들은 비교적 가격이 높게 형성된다. 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 플라티늄(Pt) 등이 여기에 속해 있다.

이 중에서도 팔라듐은 플라티늄 그룹에 속해있는 금속으로, 지구에서 희귀한 원소 중 하나이다. IT 산업이나 자동차산업 등에서 필수불가결한 금속이며, 촉매 특성 또한 가지고 있어서 제약 산업이나 정제 화학 산업에서 주요하게 사용되고 있다 [25]. 이렇게 많은 산업분야에서 사용을 하여 가치가 높지만 처리 공정을 거치면서 폐수로 버려지는 양이 상당하므로 이렇게 회수하여 재활용할 필요성이 대두되었다. 이에 따라 희소 금속을 화학적 침전, 이온 교환, 용매 추출, 역삼투, 흡착 등을 통하여 분리·회수하는 시도들이 이루어졌다.

따라서 흡착 방법을 선택하여 다양한 흡착제를 통하여 희소 금속을 회수하려는 시도가 있어왔다 [22-25]. 그 중에서도 풍부한 자원을 가진 천

연고분자를 활용하여 희소금속을 회수함으로써 그 경제적 가치를 제고하려는 노력이 시도되어 왔다. 흡착제로 활용된 천연고분자로는 키토산 [42-45], 셀룰로오스 [46, 47], 탄닌 [48], 조류 [49], 효모 [50] 등이 있다.

주로 키토산에 의한 희소금속 흡착제 개발 시도가 이루어졌는데, 이는 대부분의 천연고분자가 음전하를 띠지만 키토산은 작용기로 아민기를 가져 양전하를 띠며 개질하기에도 용이하기 때문으로 보인다. L-lysine으로 개질되어 가교된 키토산 수지를 이용하여 Pt(Ⅳ), Pd(Ⅱ), Au(Ⅲ)을 흡착한 연구가 보고되었다 [42]. 또한 Sicupira et al [44]의 연구에서는 수산화나트륨을 이용한 중화반응과 폴리인산을 이용한 이온성 수용기(ionotropic) 겔화를 통하여 제조된 각각의 키토산 하이드로겔을 이용하여 Pd(Ⅱ), Pt(Ⅳ) 흡착에 사용하였다. 흡착 메커니즘은 음전하를 띠는 염화팔라듐 화학종이 양전하를 띠는 아민기와의 정전기적 인력에 의하여 일어난다고 밝혔다. 최근에는 이종고리를 가진 리간드를 키토산에 달아 팔라듐 흡착에 활용한 연구 또한 발표되었다 [45]. 리간드 2-mercaptobenzimidazole를 사용하게 되면 2 차적인 힘의 host-guest 상호작용이 일어나게 되어 리간드와 팔라듐이 배위결합을 이루어 흡착이 일어난다고 밝혔다.

Sharma et al [47]의 연구에서는 생분해성 천연고분자인 셀룰로오스에 2-mercaptobenzothiazole 리간드를 초음파를 이용하여 침지시킨 후 이를 이용하여 팔라듐 이온의 흡착능을 평가하였다. 셀룰로오스의 하이드록실 작용기와 리간드의 황 원자가 상호작용에 의하여 결합되었고, 이를 팔라듐 용액에 넣었을 때 팔라듐과 리간드 사이에 안정한 킬레이트를 형성한다고 보고하였다.

한편, 리간드를 붙이지 않고 생체 분자의 특이성을 이용하여 흡착을 진행한 연구들이 시도되어 왔다 [49, 50]. 실크 정련 과정에서 버려지는

세리신 단백질을 이용하여 금속 이온 흡착제로서 활용한 연구들도 존재한다. Kwak et al [30]은 세리신 마이크로입자를 이용하여 중금속인 크롬 이온을 흡착하였다. 크롬이 산성조건에서는 음전하를 띠는 이온의 형태로 존재하기 때문에 수용액 상의 Cr(Ⅵ)을 제거하기 위해서는 양전하를 띠는 흡착제를 사용하여야 하는데, 실크 세리신의 등전점이 약 pH 4에 해당하여 그 이하의 pH에서 이온 교환 메커니즘에 의하여 흡착이 일어난다고 설명하였다. 실크 세리신의 카르보닐기와 아민기가 금속 이온 흡착에 참여한다고 알려져 있다 [31]. 실크 세리신과 키토산의 여러 가지 원소가 존재하는 다중 금속 이온 용액에서의 흡착 선택성을 비교하였을 때 키토산보다 세리신이 더 나은 선택성을 보였으며 Au 99.5 %에 해당하는 회수율을 보이며 팔라듐이 속해있는 용액에서는 90 %에 달하는 순도로 회수되었다 [31].

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 재료 및 시약

실크 세리신은 국립농업과학기술원에서 제공받은 누에(*Bombyx mori*) 고치로부터 추출하여 사용하였다. 실리카 전구체로 사용된 tetraethyl orthosilicate (TEOS), 염화팔라듐(Ⅱ), 염산, 티오요소(thiourea) 및 그 외 시약은 SIGMA-ALDRICH에서 구입하였다.

3.2 실험 방법

3.2.1 세리신/실리카 복합체의 제조

누에고치와 물의 욕비를 1:25로 하여 유리 용기에 담고 120 ℃에서 60분 동안 고압멸균기(50-ATC-60, 국제싸이엔, Korea)를 이용하여 열수 추출하였다. 약 1 wt%의 농도로 열수 추출된 실크 세리신 수용액은 상온에서 식힌 뒤 실험에 사용되었다.

세리신 용액과 실리카 전구체인 TEOS를 코니컬 튜브에 넣고 초음파 처리기(VCX-130, SONICS & MATERIALS INC., USA)를 이용하여 에멀젼 상태를 유지하였다.

세리신/실리카 복합체를 제조함에 있어서 세리신과 실리카 전구체의 비율, 초음파 강도, 초음파 조사 시간에 대한 영향을 알아보고자 각 인자를 달리하여 복합체를 제조하였다. 세리신과 실리카 전구체의 부피비율은 각각 1:3, 2:2, 3:1로 달리하여 총 20 ml를 제조에 사용하였다. 초음파 조사 시간은 1 시간부터 6 시간까지 달리하였고, 초음파 강도는 초음파 처리기의 기기 한계 진폭의 20, 40, 60, 80 %로 설정하여 초음파의 강도를 조절하였다.

초음파 처리기의 초음파 조사 과정에서 발생하는 열에 의한 온도 인자를 제어하기 위해 얼음 욕조를 이용하여 냉각시켰다. 제조된 복합체는 에탄올 20 ml을 사용해 수세하여 미반응 전구체를 제거하고 원심분리기(1580MGR, LaboGene, Korea)를 이용하여 3134 G에서 생성물을 분리하는 과정을 3 회 반복하였다.

3.2.2 제조된 세리신/실리카 복합체의 수율 및 특성 분석

세리신/실리카 복합체의 수율은 수세 후 감압 건조된 시료의 무게를 측정하여 얻었다. 제조된 세리신/실리카 복합체 내의 순수한 실리카의 무게를 측정하기 위하여 소결로(LEF215P, Daihan LabTech, Korea)를 이용하여 600 ℃에서 6 시간 동안 처리한 후, 무게를 측정하여 복합체 내의 실리카 비율을 구하였다.

제조된 복합체의 초음파에 의한 형태 차이를 분석하기 위하여 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) (SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 사용하였다. 또한 복합체로 형성되어 있음을 확인하기 위하여 열중량분석기 (TGA) (Q-5000 IR, TA Instruments, USA)를 사용하였다. 열중

량 분석 시 수분의 무게를 제거하기 위하여 승온속도 10 ℃/min로 120 ℃까지 온도를 올린 후 100 ℃로 온도를 떨어뜨리고 다시 100 ℃에서 600 ℃까지 온도를 올렸다. 세리신/실리카 복합체의 특성을 확인하기 위해 감쇠전반사 적외선 분광분석기 (ATR FT-IR) (Nicolet 6700, MIDAC, Japan)를 사용하였고, resolution 4 cm^{-1}, 32 scans으로 측정하였다.

초음파를 이용하여 합성된 실리카의 화학적 특성을 살펴보기 위하여 고해상도 핵자기공명 분광기(400 MHz solid NMR) (AVANCE 400WB, Bruker, Germany)를 이용하여 ^{29}Si MAS NMR 5 kHz로 분석하였다.

3.2.3 팔라듐 이온 흡착제로의 가능성 평가

흡착 실험에 사용할 팔라듐(Ⅱ) 이온 용액을 제조하기 위하여 염화팔라듐(Ⅱ)($PdCl_2$)을 5 N 염산 용액에 녹여 50 mM Pd(Ⅱ) 원액을 제조하였으며 이를 희석하여 회분식 흡착법을 이용하여 실험을 진행하였다. 모든 흡착 실험은 자력교반기(MS-32M, JEIO Tech, Korea)를 이용하여 180 rpm, 25 ℃에서 진행되었다. 분광광도계(UV/Vis spectrophotometer) (Optizen pop, MECASYS, Korea)를 이용하여 파장 470 nm에서의 흡광도를 측정함으로써 팔라듐 이온의 농도에 대한 검정곡선을 구하였다. 이후 실험을 진행할 때 검정곡선의 식을 통해 흡광도로 이온 농도를 얻을 수 있었다.

초음파를 조사하지 않고 제조된 시료와 초음파 조사하여 제조한 시료의 흡착 능력을 평형 흡착능(q_e)을 이용하여 비교 분석하였다. 평형 흡착

능은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$q_e(mg/g) = \frac{C_0 - C_e}{M} V$$

여기서 C_0와 C_e는 반응용액에 존재하는 팔라듐의 초기 농도와 최종 농도(mg/L)를 각각 의미한다. M은 흡착제의 무게(g)를 의미하며, V는 반응용액의 부피(L)를 의미한다.

세리신/실리카 복합체에 팔라듐 이온이 흡착이 된 것을 확인하기 위하여 주사전자현미경에 연결되어 있는 에너지 분산형 분광분석기(energy dispersive spectroscope, EDS) (XFlash Detector 4010, Bruker, United States)를 이용하여 흡착 실험 전후의 복합체 표면을 측정하여 비교하였다.

흡착물질과 흡착제와의 상호작용 평가를 위한 흡착등온선을 얻기 위하여 다양한 팔라듐(Ⅱ) 초기 농도를 가진 용액에 0.1 g의 흡착제를 각각 첨가하고 흡착을 진행하였다. 흡착 경로 및 메커니즘을 분석하기 위해 속도론적 측면으로 흡착 평가를 실시하였다. 세리신/실리카 복합체 0.1 g을 5 mM Pd(Ⅱ) 용액 10 ml에 첨가하여 24 시간 동안 흡착 실험을 수행하였다.

재사용성을 평가하기 위하여 사용된 탈착액은 0.2 M thiourea - 0.2 M hydrochloric acid 용액을 제조하여 사용하였다. 세리신/실리카 복합체 0.1 g을 5 mM Pd(Ⅱ) 용액 10 ml에 넣어 24 시간동안 흡착시킨 후 원심분리(3134 G)를 통하여 상등액을 제거 후 탈착액을 10 ml 첨가하고 침전물을 분산시킨 뒤 3 시간 동안 탈착하였다. 이후 원심분리 및 상등액 제거 후 증류수를 첨가하여 수세하는 과정을 3 번 반복한 후 감압 건조하여 위 실험을 5 회 반복하였다. 반복실험 후 흡착 농도는 ICP-MS (ELAN 6100, PerkinElmer Inc, USA)를 이용하여 측정하였다.

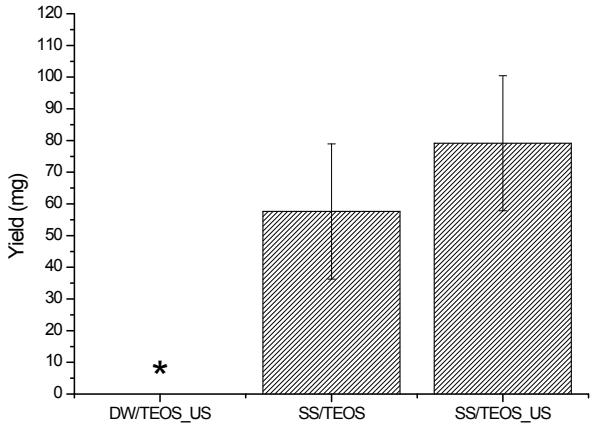
제 4 장 결과 및 고찰

4.1 초음파를 이용한 세리신/실리카 복합체의 제조

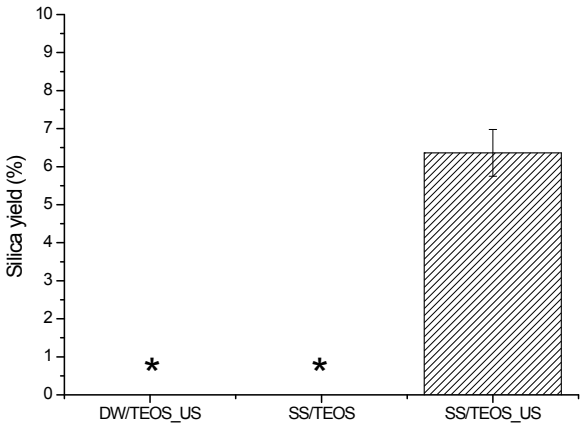
4.1.1 초음파 처리군과 미처리군의 특성 비교

세리신을 이용하여 세리신/실리카 복합체를 제조하기 위해서는 세리신 수용액을 실리카 전구체인 TEOS와 혼합하여야 한다. 이 때 혼합을 하여도 시간이 지나면 두 액상이 서로 섞이지 않고 상분리가 일어나게 된다. 하지만 세리신을 이용하여 실리카를 합성할 때에 실리카는 두 액상의 계면에서만 합성이 된다고 밝혀져 있기에 [14], 초음파를 이용하여 에멀젼 상태를 계속적으로 형성시킨다면 반응이 보다 빠르게 진행될 것이라고 예측하였다.

실리카의 합성에 초음파 처리가 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 각 실험조건에서의 세리신/실리카 복합체의 수율을 분석하였다. 이 때 세리신과 실리카 전구체는 동일한 비율로 하였으며, 1 시간 동안 상온에서 방치한 경우와 초음파를 조사한 경우의 수율을 각각 비교하였다. 먼저 반응이 종료된 후 얻어지는 침전물의 양을 비교한 결과, 초음파를 조사하였을 때 보다 많은 양이 제조되는 것을 확인할 수 있었다 (그림 1(a)). 침전물 내의 실리카 양을 비교하기 위하여 600 ℃에서 6 시간 동안 소결하였다.



(a)



(b) ∗ : not detected

Figure 1. Yield of complexes (a) and silica contents (b) prepared from different component conditions for 1 hour; DW/TEOS_US: distilled water and TEOS with ultrasonication, SS/TEOS: silk sericin and TEOS without ultrasonication and SS/TEOS_US: SS/TEOS with ultrasonication.

그 결과 초음파 미처리군의 경우 생성된 실리카의 양이 거의 없었으나 초음파 처리군의 경우 실리카의 양이 상당히 남아 침전물의 6.4 %에 해당하는 양이 합성되어있음을 확인할 수 있었으며, 세리신과 실리카가 함께 존재하는 복합체의 형태로 얻어짐을 확인할 수 있었다 (그림 1(b)).

실리카의 수율에 비하여 침전물의 수율이 초음파 미처리군과 처리군에서 크게 차이가 나지 않는 것은 수세과정에서 미반응 실리카 전구체를 제거하기 위하여 사용한 에탄올 때문인 것으로 보인다. 일반적으로 세리신은 에탄올에 의하여 침전되는 것으로 알려져 있다 [51].

이러한 초음파 미처리군과 처리군의 실리카 수율의 차이가 단지 초음파에 의한 영향으로 실리카가 합성된 것은 아닌지 확인하기 위하여 증류수와 실리카 전구체를 넣고 초음파를 조사하여 보았으나, 이 경우에는 침전되는 물질이 전혀 없었다.

추가적인 열중량 분석, FT-IR 및 NMR을 통하여서도 초음파 처리에 의한 효과를 확인할 수 있었다. 그림 2는 세리신과 초음파 미처리 및 처리군의 세리신/실리카 복합체의 열중량 분석을 실시한 그래프이다. 세리신의 경우에는 200 ℃를 넘어서부터 분해가 일어나고, 600 ℃에서는 처음 질량의 약 31 %에 해당하는 양이 남아있다. 초음파 미처리군의 경우 동일 1 시간의 반응으로는 세리신과 차이가 없어 기존 문헌과 유사하게 24 시간 동안 상온에 두어 제조된 세리신/실리카 복합체를 제조하였다. 이 경우에는 300 ℃근처에서부터 열분해 곡선의 기울기가 급해지기 시작하며 600 ℃에서 약 38 %가 존재하게 된다. 초음파를 1 시간 동안 조사하여 제조된 생성물의 경우는 이전 시료와 동일하게 300 ℃근처에서부터 곡선의 기울기가 급하게 나타났으며 약 42 %가 600 ℃에서 존재하게 된다.

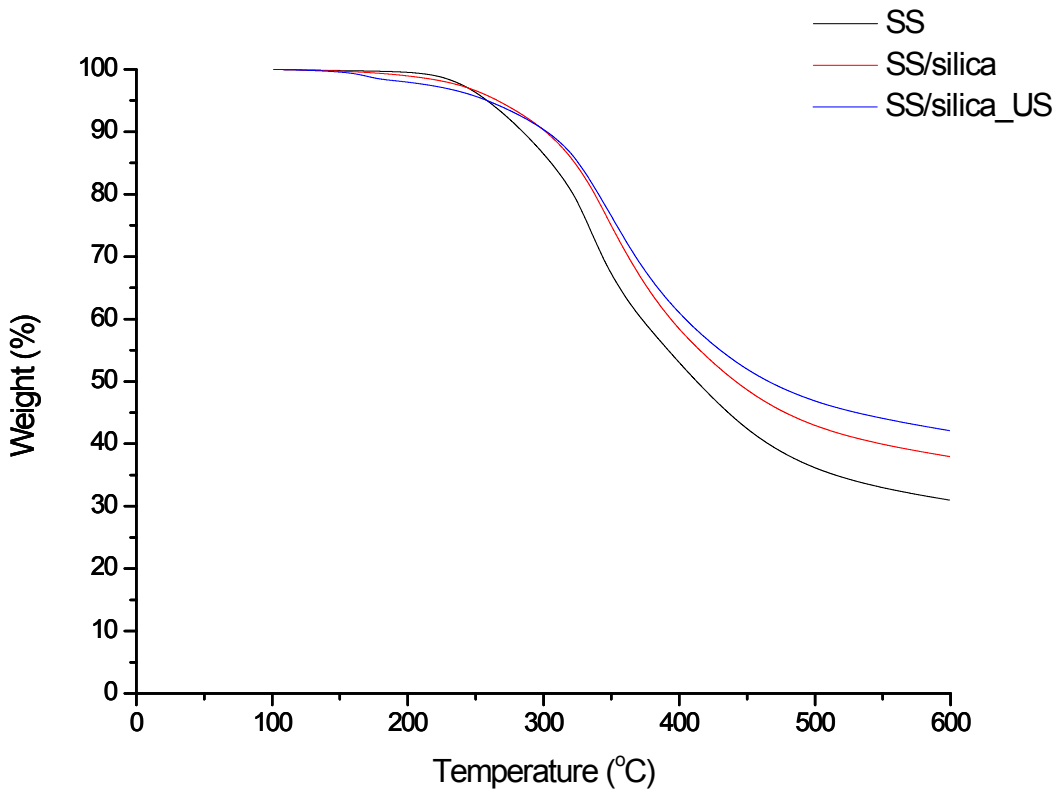


Figure 2. Thermogravimetric curves of sericin (SS), sericin/silica complex without ultrasonication for 1 day (SS/Silica), and sericin/silica complex with ultrasonication for 1 hour (SS/Silica_US).

이로부터 초음파 처리군의 경우 세리신/실리카 복합체내의 실리카 함유율이 미처리군을 24 시간 처리한 것에 비교하였을 경우에도 높은 것을 확인하였다.

실리카 합성을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하여 그림 3에 나타내었다. 초음파 미처리군의 경우 앞선 열중량 분석과 동일하게 상온에서 24 시간 반응시킨 시료를 사용하였다. 소결 전의 경우, 초음파 미처리군과 처리군에서 모두 세리신과 동일한 아미드 Ⅰ에 해당하는 1700-1600 cm^{-1} 영역과 아미드 Ⅱ에 해당하는 1600-1500 cm^{-1} 영역에서 피크가 나타나는 것을 통해 세리신이 최종 복합체에 포함되어 있음을 확인할 수 있다. 실리카의 경우 전체 무게 대비 차지하는 비중이 낮아 실리카에 해당하는 피크는 소결전의 복합체에서는 관찰되지 않았다. 하지만 소결을 통해 세리신을 제거하였을 때 세리신의 아미드 피크는 세리신의 열분해로 인하여 사라졌으나, 대신 실리카에 해당하는 1250-900 cm^{-1}에서의 피크가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 실리카가 복합체 내에 합성이 되어 있음을 확인할 수 있었다.

실리카가 복합체 내에 어떻게 합성되어 존재하는지 보다 정확한 분석을 위해 NMR 분석을 실시하였다. ^{29}Si MAS NMR을 이용하면 정성 분석과 정량 분석이 동시에 분석이 가능하다. 실리카는 그림 4에서 보는 바와 같이 존재하는데, NMR 그래프에서 92 ppm 근처에서 나타나는 피크는 실리콘 원자가 결합할 수 있는 4 개의 결합 중에 2 개의 결합은 -O-Si 그리고 나머지 2개의 결합은 -OH와 결합한 것으로 Q^2피크라 명명된다. 실리콘의 Q^3피크는 102 ppm 근처에서 나타나는 피크로 3 개의 결합이 -O-Si, 1 개의 결합이 -OH와 연결된 것이다. 모든 4 개의 결합이 -O-Si와 연결되었을 때는 110 ppm 근처에서 피크가 나타나며 Q^4에 해당된다 [52].

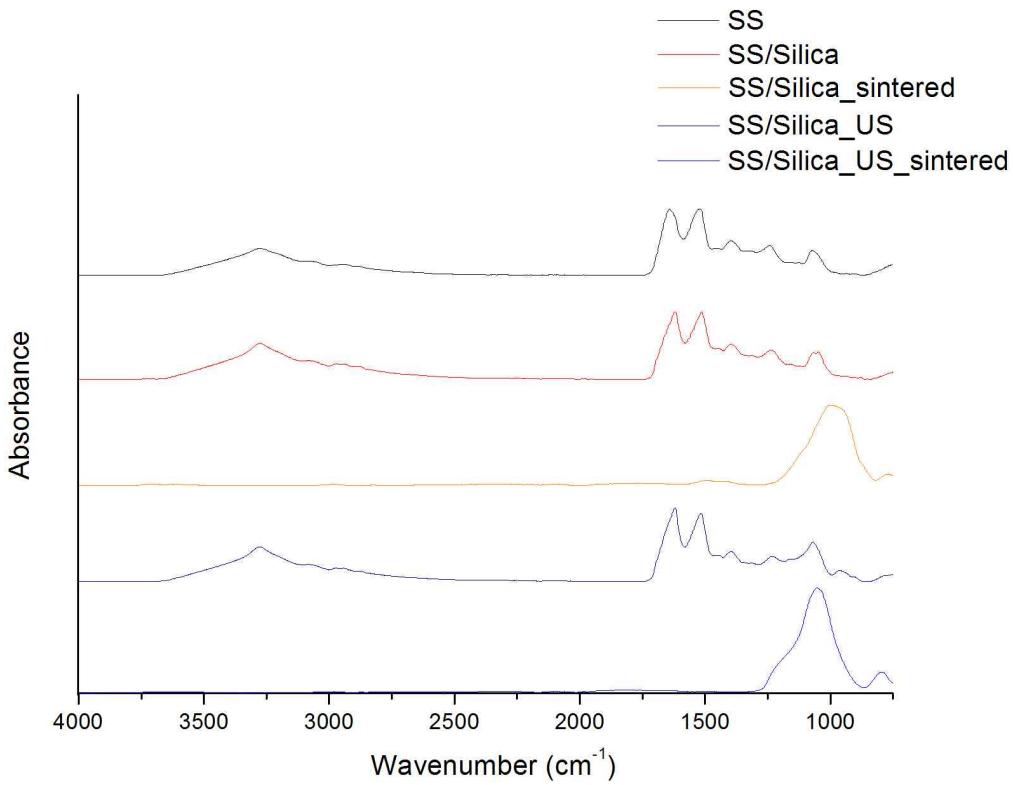


Figure 3. FT-IR spectra of sericin (SS), sericin/silica complex prepared without ultrasonication (SS/Silica) and with ultrasonication (SS/Silica_US). Before and after sintering was marked as; (sample)_sintered.

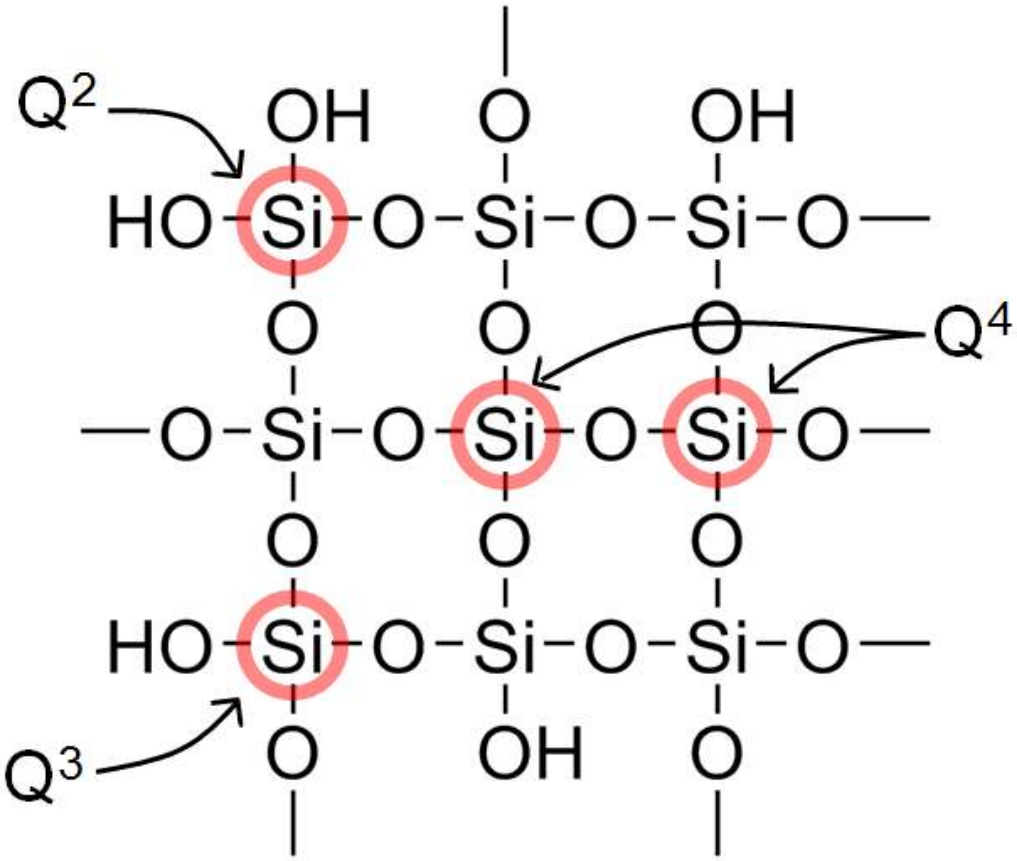


Figure 4. Identification of Q^2, Q^3 and Q^4 moieties.

그림 5에서 보면 Q^2, Q^3, Q^4에 해당하는 피크가 모두 나타나므로 복합체 내에 실리카가 존재함을 다시 한 번 확인할 수 있다. 또한 피크의 밑면적은 각 피크의 해당 결합의 함량에 비례하기 때문에 그래프 아래 면적을 통하여 정량분석을 시행할 수 있어 Q^4, Q^3 및 Q^2의 비율로 실리카의 중합도를 분석할 수 있다. 보통 Q^4/Q^3 값으로 중합도를 평가하는데, 이를 표 1에 나타내었다. 초음파 처리군의 경우 기존에 알려진 중합도보다 더 높은 중합도를 보이는 것을 확인할 수 있으며, 이는 앞선 FT-IR 결과와도 일치한다.

그림 6은 초음파 미처리군과 처리군에서 얻어진 세리신/실리카 복합체의 SEM 이미지이다. 초음파 미처리군의 경우, 균일한 입자 형태를 나타내지 못하고 뭉쳐 있는 형태로 나타나지만, 초음파 처리군의 경우 입자가 보다 균일한 형태로 제조가 되고 그 크기도 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과, 세리신/실리카의 복합체 제조에 있어 초음파 처리는 보다 많은 실리카의 생성을 유도할 수 있음을 확인하였다. 또한 생성된 실리카가 초음파 미처리군에 비하여 높은 중합도를 가졌으며, 보다 균일하고 작은 입자의 형태로 얻어졌다. 이러한 결과는 기존에 초음파를 이용한 무기입자의 합성과 유사한 결과로 [17, 18], 초음파 처리가 세리신을 이용한 실리카의 합성에도 유효한 영향을 주는 것으로 판단된다. 이후에는 최대의 수율을 갖는 초음파 처리조건을 확립하기 위하여, 세리신과 실리카의 전구체 비율, 초음파의 강도 및 처리시간 등의 인자를 제어하여 최적 조건을 제시하고자 하였다.

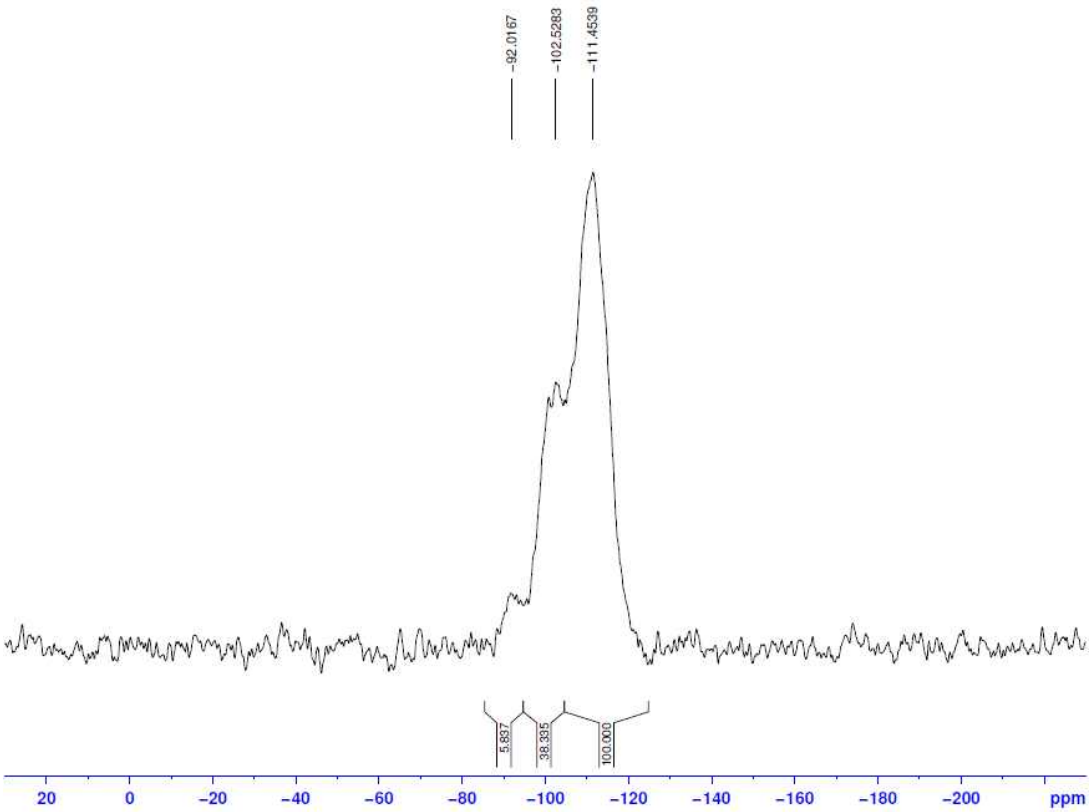
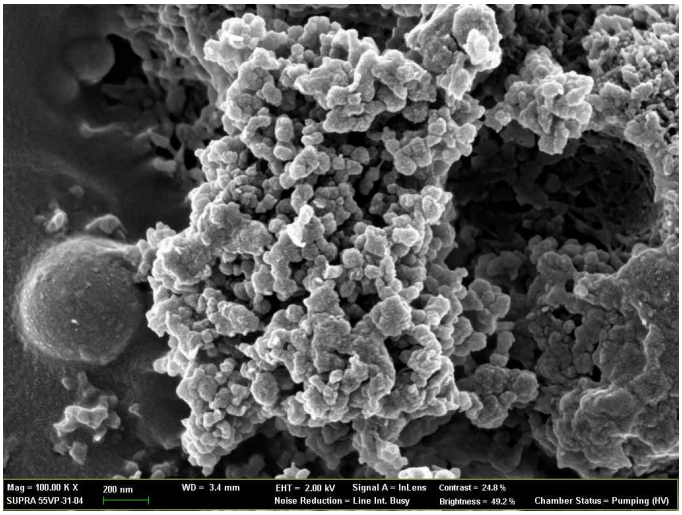


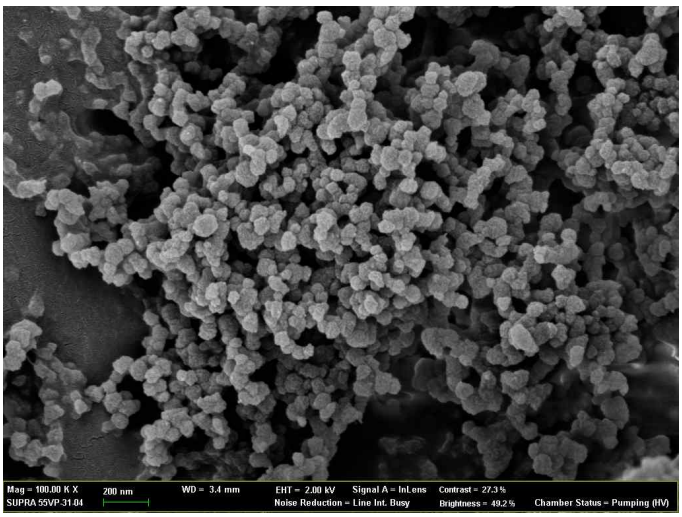
Figure 5. Solid-phase ^{29}Si MAS NMR spectrum of sericin/silica complex prepared with ultrasonication.

Table 1. Quantitative analysis of Q^2, Q^3 and Q^4 peaks of solid-phase ^{29}Si MAS NMR spectra

	Q^4	Q^3	Q^2	Q^4/Q^3
SS/silica [14]	100	59.223	12.775	1.69
SS/silica_US	100	38.335	5.837	2.608



(a)



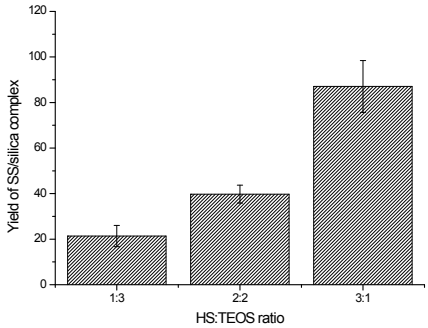
(b)

Figure 6. FE-SEM images of SS/Silica complex prepared without ultrasonication for 1 day (a) and with ultrasonication for 1 hour (b).

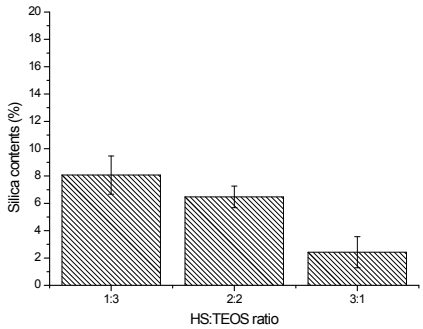
4.1.2 반응 조건에 따른 세리신/실리카 복합체의 수율 및 조성 비교

4.1.2.1 세리신과 실리카 전구체의 비율에 의한 영향

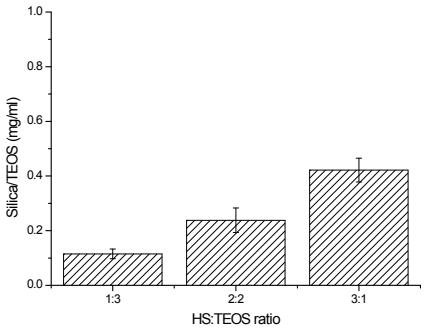
세리신이 존재할 때에 실리카가 세리신과 접해있는 계면에서 합성되어 침전된다고 밝혀져 있는데 [14], 본 논문에서는 초음파를 도입하여서 그 계면을 보다 넓혀 보다 많은 합성이 일어날 수 있도록 하였다. 따라서 계면에서만 수행하였던 기존 연구에 비하면 그 세리신과 실리카 전구체인 TEOS와의 조성비가 중요하므로 두 물질의 조성비에 따른 합성량을 측정해 보았다. 세리신 용액과 TEOS, 두 물질을 각각 3:1, 1:1, 그리고 1:3의 비율로 넣고 초음파 처리를 통하여 합성을 진행하였을 때 얻어진 세리신/실리카 복합체와 복합체 내의 실리카의 양을 그림 7과 같이 나타내었다. 그림 7-(a)에서 보는 바와 같이 세리신의 비율이 증가할수록 제조된 복합체의 양 또한 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 세리신이 에탄올에 의하여 침전되기 때문에 [51], 보다 많은 양의 세리신이 포함된 3:1의 경우 복합체의 양이 가장 많이 형성된 것으로 생각할 수 있다. 소결 후 실제 실리카의 합성량을 확인한 결과는 7-(b)와 (c)에 나타내었다. 세리신의 양이 많을수록 세리신/실리카 복합체 내의 실리카 함량은 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 투입된 TEOS의 양 대비 생성된 실리카의 양은 오히려 세리신이 많을수록 증가하였다. 이는 이전의 연구결과에서 단백질의 양이 많을수록 실리카가 보다 많이 형성된다는 사실과 일치한다 [10].



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Yield of sericin/silica complexes (a), silica contents (b) and silica yield to TEOS (c) prepared from different composition ratio. These samples were prepared under ultrasonication for 1 hour. The intensity of irradiated ultrasound is 20 W/cm^2.

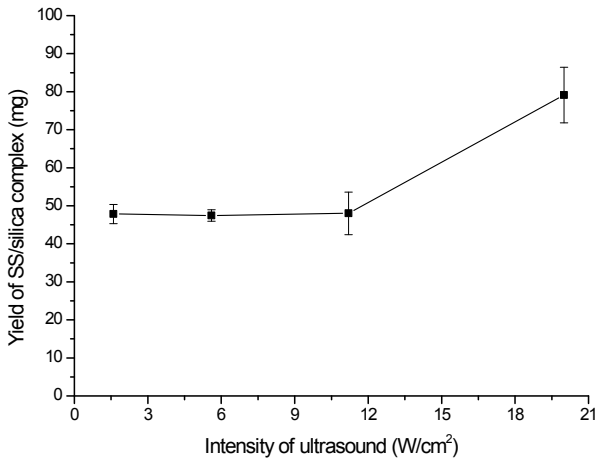
따라서 세리신/실리카 복합체 내에 세리신의 함량을 증대시키기 위해서는 세리신의 비율을 높이고, 실리카의 함량을 증대시키기 위해서는 TEOS의 함량을 증대시키는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 그러나 TEOS의 실리카로의 전환율을 고려한다면 세리신이 보다 많은 것이 바람직하다고 볼 수 있다. 향후 실험에서는 세리신과 TEOS의 비율을 1:1로 고정하고 다른 변인을 찾고자 하였다.

4.1.2.2 초음파 강도에 의한 영향

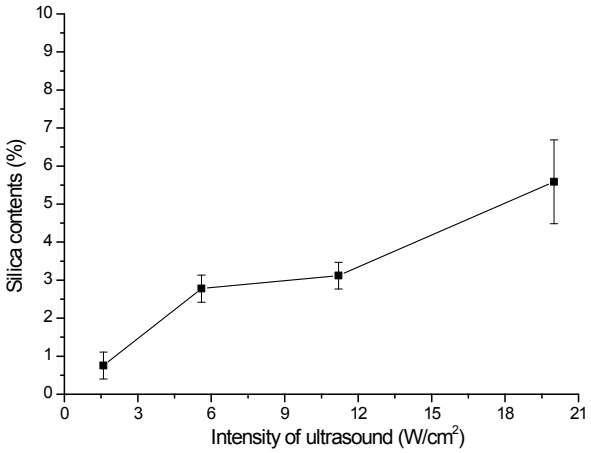
초음파의 출력은 진폭의 제곱에 비례하며 초음파의 강도는 일반적으로 다음의 식과 같이 표현된다.

$$Intensity\ of\ Ultrasound\,(W/cm^2) = \frac{Power\,(W)}{Area\,(cm^2)}$$

위 식에 따르면 초음파의 강도는 초음파 출력에 비례하고 용기의 단면적에 반비례하다. 따라서 단면적을 일정하게 하였을 때 초음파의 진폭을을 조절하면 그 제곱에 비례하여 초음파의 강도가 달라지며, 초음파의 강도에 따른 영향을 확인할 수 있게 된다. 따라서 진폭을 달리 하여 그에 따른 세리신/실리카 복합체의 생성량을 평가한 결과 그림 8 에서 보이는 바와 같이 12 W/cm^2 이하에서는 초음파의 강도가 증가하여도 생성량에 변화를 보이지 않았으나 20 W/cm^2 이상의 초음파를 조사하였을 때에는 보다 많은 생성량을 보였다. 따라서 20 W/cm^2 이상의 초음파의 강도로 설정하여 복합체를 제조해야 하는 것으로 보이며, 복합체 내의 실리카 양을 평가해 보았을 때에도 20 W/cm^2 이상의 강도에서 초음파를 이용하였을 때에 가장 많은 양이 합성되었다고 판단되었다.



(a)

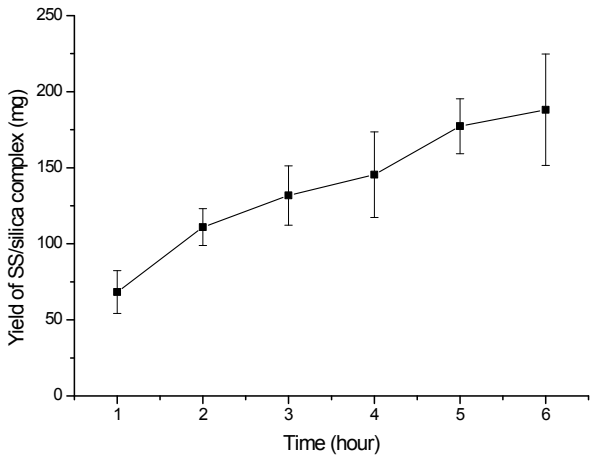


(b)

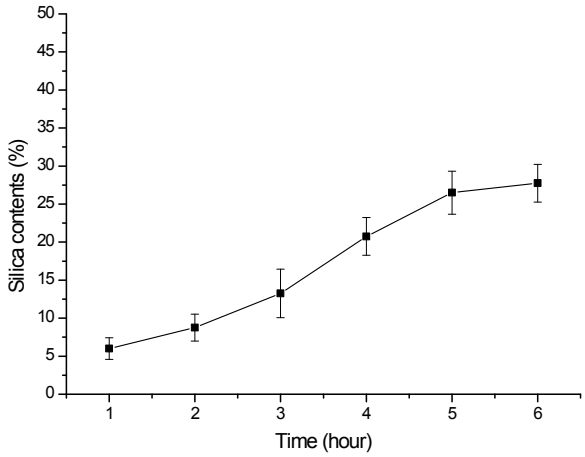
Figure 8. Yield of sericin/silica complex (a) and silica contents (b) prepared with different intensity of ultrasound. These samples were prepared with control of ultrasound amplitude. The ratio of sericin to silica precusor is 1:1. These samples were prepared under ultrasonication for 1 hour.

4.1.2.3 초음파 조사 시간에 의한 영향

초음파의 조사 시간에 따른 영향을 살펴보기 위해 다양한 시간동안 초음파를 조사하여 세리신/실리카 복합체의 양과 그에 따른 복합체 내의 실리카의 양을 그림 9에 나타내었다. 실험 결과 시간이 증가함에 따라 합성되는 복합체의 양이 비례하게 증가하였으나 5 시간 이후부터는 유의미한 증가량을 보이지 않았으며 실리카의 양 또한 5 시간 이후부터는 더 이상 증가하지 않았다. 이로부터 침전물이 단지 에탄올에 의하여 침전되는 세리신의 양에만 좌우되는 것이 아니라 시간에 따라 세리신과 합성된 실리카 간의 상호작용에 의하여 침전되는 양이 많아지는 것으로 판단되었다.



(a)



(b)

Figure 9. Yield of sericin/silica complex (a) and silica contents (b) prepared with different ultrasound irradiation time. The ratio of sericin to silica precusor is 1:1. The intensity of irradiated ultrasound is 20 W/cm^2.

4.2 세리신/실리카 복합체의 팔라듐 이온 흡착제로의 응용

천연고분자를 이용하여 금속이온을 흡착함에 있어서 여러 가지 흡착 메커니즘이 제안되어 있으나, 이온 교환 메커니즘이 가장 일반적으로 알려져 있다 [53]. 양전하 혹은 음전하를 띠는 이온은 그 반대의 전하를 띠는 흡착제의 표면에 붙는다는 것인데, 실크 세리신의 경우 등전점(isoelectric point, pI)은 약 pH 4에 해당하기 때문에 [54], 그 이하의 pH에서는 표면이 양전하를 띠게 되어 음전하를 갖는 물질의 흡착이 이루어질 수 있다. 한편, 등전점이 보통 용액 속의 분자의 전하가 0 이 되는 것을 일컫는다면, 영전하점(point of zero charge, pH_{PZC})은 흡착제와 같은 고체 표면의 전하가 0 이 되는 pH를 말한다 [55]. 통상적으로 흡착에 있어서는 등전점보다는 영전하점이 보다 정확한 흡착제의 전하상태를 나타낸다. 일반적으로 영전하점 이하에서는 고체의 표면이 양전하를 띠게 되고, 따라서 음전하를 띠는 이온을 흡착할 수 있게 된다. 팔라듐 폐액은 질산, 황산 및 염산 등이 조합되어 다양한 산성 조건으로 구성되어있다. 본 연구에서 흡착하고자 하는 팔라듐 이온을 세리신/실리카 복합체가 흡착하기 위해서는 산성 조건에서의 팔라듐 이온과 반대되는 전하를 세리신/실리카 복합체가 가져야만 이온교환 메커니즘에 의한 흡착이 진행될 것이다.

따라서 세리신/실리카 복합체의 영전하점을 측정하여 pH에 따른 세리신/실리카 복합체의 표면 전하 특성을 살펴보았다. 그림 10 은 초기 용액의 pH가 세리신/실리카 복합체의 투여에 따라 어떻게 변하는지를 나타낸 것이다. 여기서 초기 pH와 흡착제를 넣은 뒤의 pH가 동일할 때를 영전하점이라고 할 수 있다.

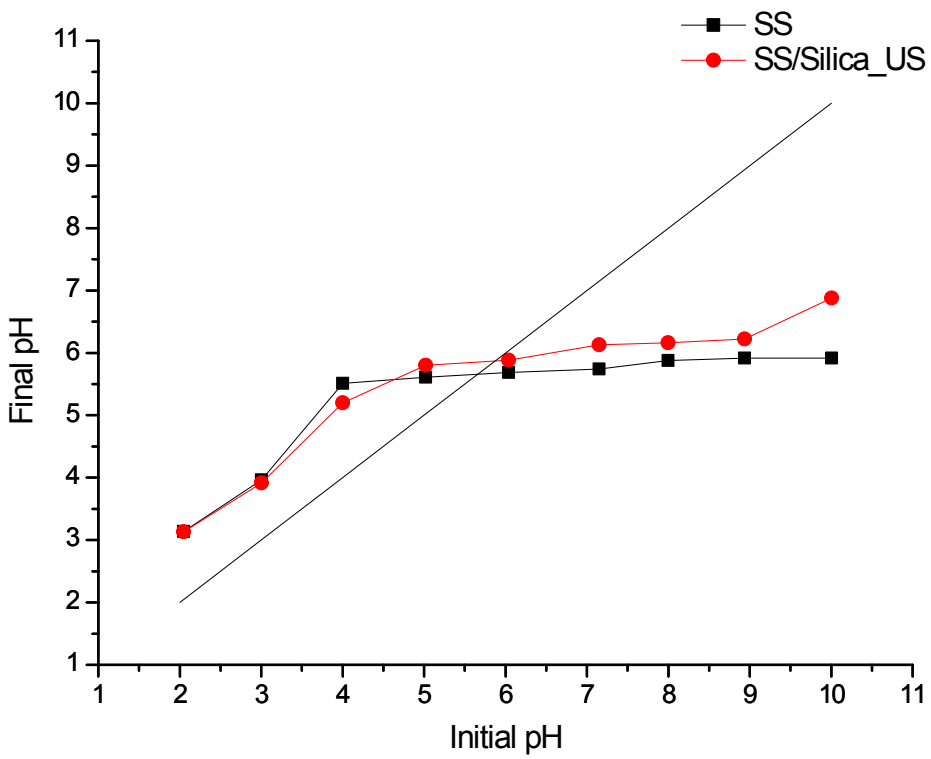


Figure 10. Point of zero charge of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication.

그림에서 보는 바와 같이 영전하점은 pH 5와 6 사이에 존재하며, 흡착 실험을 진행한 0.5 N 염산 용액은 pH 0.3 에 해당하므로 복합체의 표면은 양전하일 것으로 판단된다.

이를 바탕으로 팔라듐 이온 흡착 실험을 진행하기 위하여 팔라듐 원액을 제조하고 희석하여 팔라듐 농도를 달리하였다. 팔라듐은 염화팔라듐을 염산에 용해하여 얻었으며, 이 경우 pH에 따른 팔라듐의 이온 상태는 그림 11 과 같다. 스웨덴 왕립기술원(KTH)에서 제공하는 MEDUSA 프로그램을 이용하여 pH에 따라 존재할 수 있는 염산에 녹아있는 팔라듐 이온을 모델링한 결과로, pH 6.2 이하에서는 팔라듐 원소의 대부분이 $PdCl_4^-$의 음이온 형태로 존재한다. 흡착을 진행하는 0.5 N 염산 용액의 pH는 0.3 으로 양전하를 띠는 세리신/실리카 복합체를 이용하여 음전하를 띠는 팔라듐 이온을 흡착하기에 적합하다고 보인다. 또한 팔라듐 원자의 4 개의 결합이 모두 결합되어있는 $PdCl_4^-$ 형태는 가시광선 영역인 470nm에서 최대 파장을 가지므로 분광분석법을 통하여 얻은 검정곡선을 그림 12 에 나타내었다. 이를 통하여 흡착 전후 측정된 흡광도를 농도로 변환할 수 있었다.

초음파를 이용하여 제조한 세리신/실리카 복합체를 팔라듐 이온 흡착에 사용할 수 있는지에 대한 확인하기 위해, 5 mM 팔라듐 용액을 24 시간 흡착시킨 후의 시료 표면에 팔라듐 유무를 EDS 결과로 확인하였다 (그림 13). 흡착되지 않고 용액에 남아있던 팔라듐이 건조되면서 고체 표면에 남는 것을 막기 위해 증류수로 충분히 수세 후 분석을 실시하였다. 흡착 전의 복합체의 경우 세리신 단백질에 의하여 탄소, 산소 및 질소가 검출되었으며, 실리카에 의하여 실리콘 원자도 검출되었다. 흡착 후의 시료에서는 위의 원소이외에도 팔라듐에 해당하는 피크가 나타남으로써 팔라듐이 표면에 흡착되어 있음을 확인할 수 있었다.

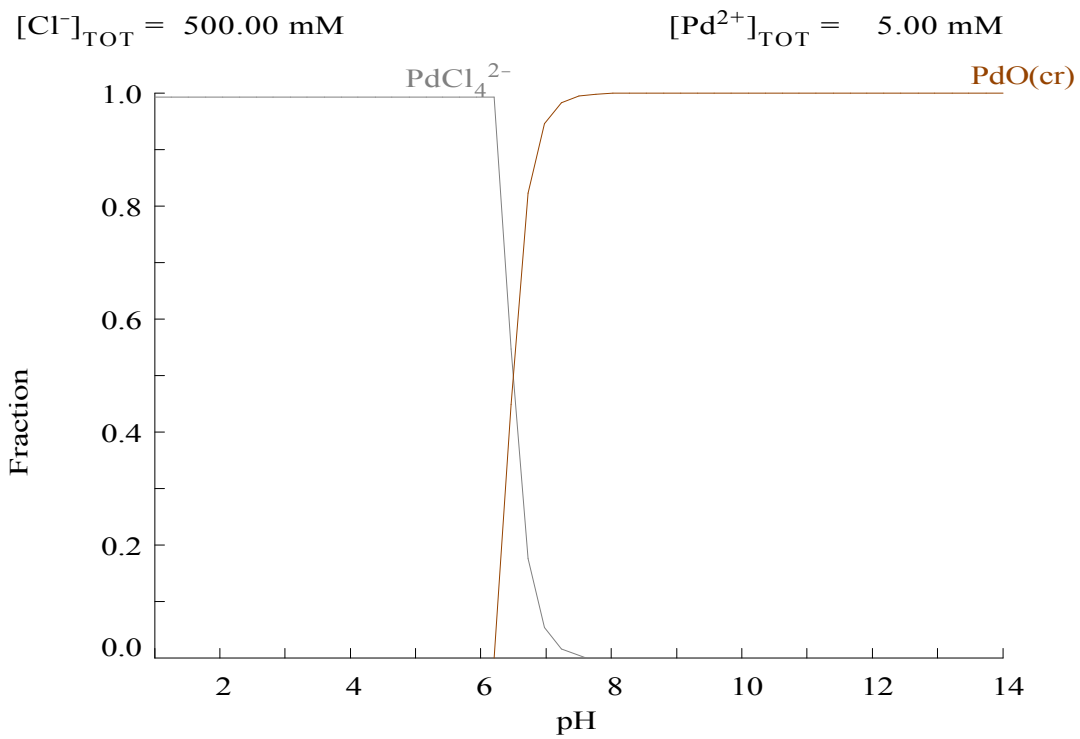


Figure 11. Chemical equilibrium diagram of palladium elements in various pH.

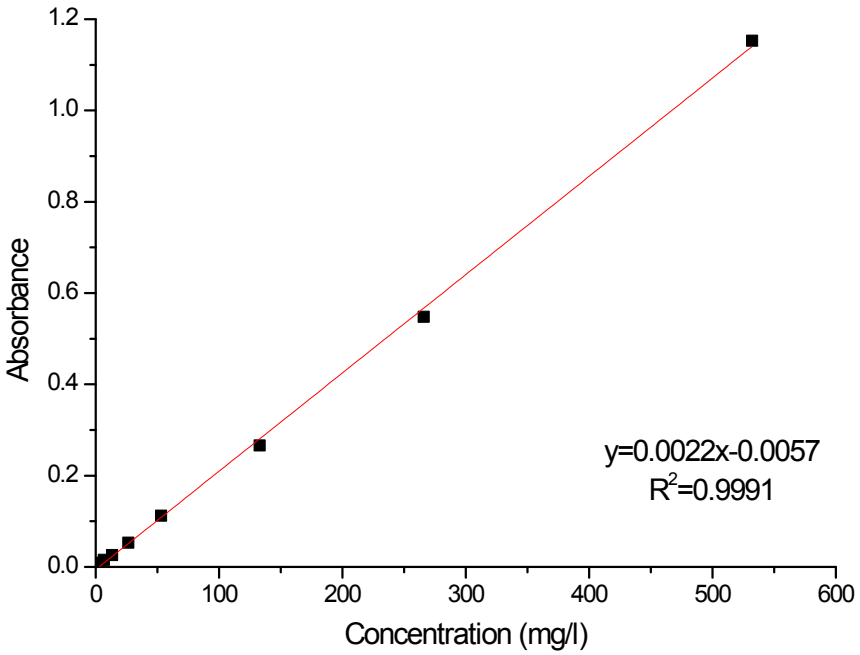
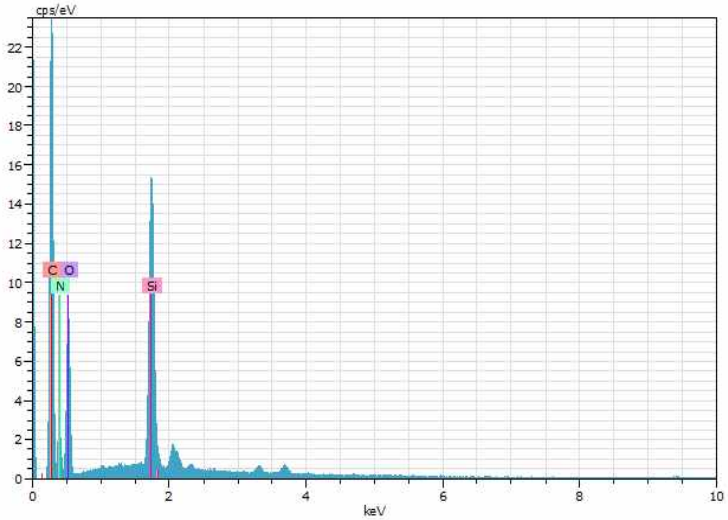
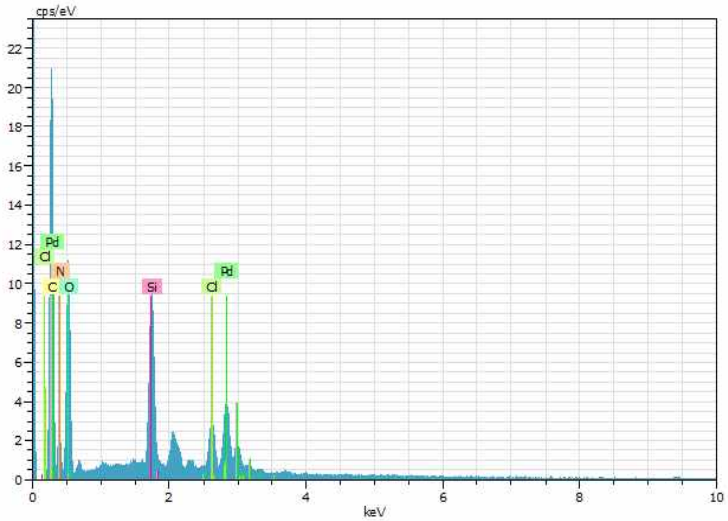


Figure 12. Calibration curve of chloropalladium ion. The calibration curve was deduced from the absorbances at 470nm.



(a)



(b)

Figure 13. EDS spectra of sericin/silica complex (a) before and (b) after adsorption of chloropalladium ion.

이상의 결과 제조한 세리신/실리카 흡착제가 팔라듐 이온의 흡착제로서 활용이 가능함을 확인하였다. 보다 자세한 흡착조건과 메커니즘 규명을 위하여 흡착등온선을 얻어 Langmuir, Freundlich, BET 모델로 흡착거동을 평가하였다. 또한 속도론적 측면에서 흡착 거동을 평가하고 이를 유사 1차, 유사 2차 반응으로 모델링하였다.

4.3.1 흡착등온선을 통한 흡착 거동 평가

흡착되는 이온과 흡착제 사이의 상호작용을 알기 위해서는 항온조건에서 초기 이온농도 대비 흡착되는 이온의 양으로 표현되는 흡착등온선에 대한 검토가 필요하다. 흡착제로는 세리신 단독과 초음파 처리 시간을 달리하여 제조된 세리신/실리카 복합체를 이용하였다. 앞서 그림 9 에서 확인하였듯이 초음파 처리 시간이 늘어남에 따라 복합체내의 실리카 함량이 증가하였으므로 세리신/실리카 복합체 내의 실리카 함량에 의한 영을 살펴볼 수 있을 것으로 예상하였다.

그림 14는 각각의 초기 팔라듐 이온 농도에서 흡착되는 팔라듐 이온의 흡착양을 나타낸 것이다. 세리신 단독의 경우 최대 33.1 mg/g의 흡착능을 보였으며, 세리신/실리카 복합체의 경우 1 시간 초음파를 조사한 경우 가장 우수한 흡착능을 나타내었다. 초음파의 조사시간이 증가할수록 복합체 내의 세리신 함량은 감소하게 되며, 이에 따라 흡착능 역시 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 세리신만이 팔라듐의 흡착에 관여하고 실리카는 세리신의 지지체로서의 역할만 수행하는 결과에 의한 것이라고 판단된다.

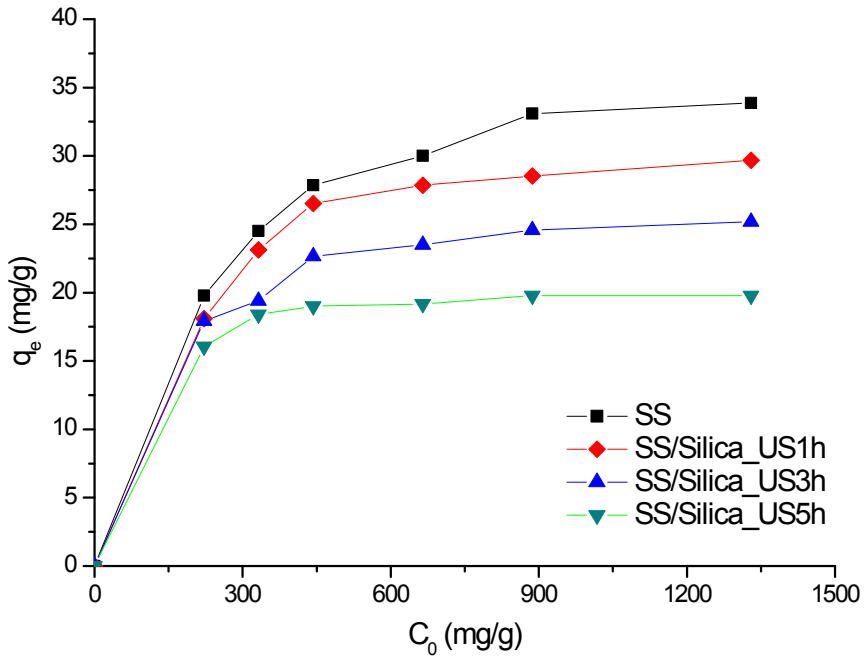


Figure 14. Effect of initial concentration of Pd(Ⅱ) on the adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication.

대표적인 흡착등온선 모델으로는 Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 모델이 있다. Langmuir 모델에서는 흡착제가 균질하게 구성되어 있으며 흡착 자리가 단분자층으로 균일하게 위치했을 때 일어나는 화학적 흡착에 더욱 적합하다. Langmuir 등온식은 다음과 같다.

$$q_e = q_m\left(\frac{K_L C_e}{1+K_L C_e}\right)$$

$C_e(mg/L)$는 흡착 평형이 이루어졌을 때의 금속 이온의 농도, q_e (mg/g)는 흡착 평형에서의 흡착능이며 $q_m(mg/g)$은 흡착제의 단일층에 흡착된 흡착능, $K_L(L/mg)$은 흡착에 쓰인 자유에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수를 나타낸다. Langmuir 등온식의 양변에 역수를 취하면 아래와 같은 식이 된다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L}\frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

$\frac{1}{C_e}$와 $\frac{1}{q_e}$을 축으로 하여 나타냈을 때 그림 15 와 같이 직선의 형태로 나타났다. 위 식에 따르면 직선의 형태로 그래프가 나타나게 되는데 y절편을 통하여 q_m, 기울기 값을 통하여 K_L값을 구할 수 있다.

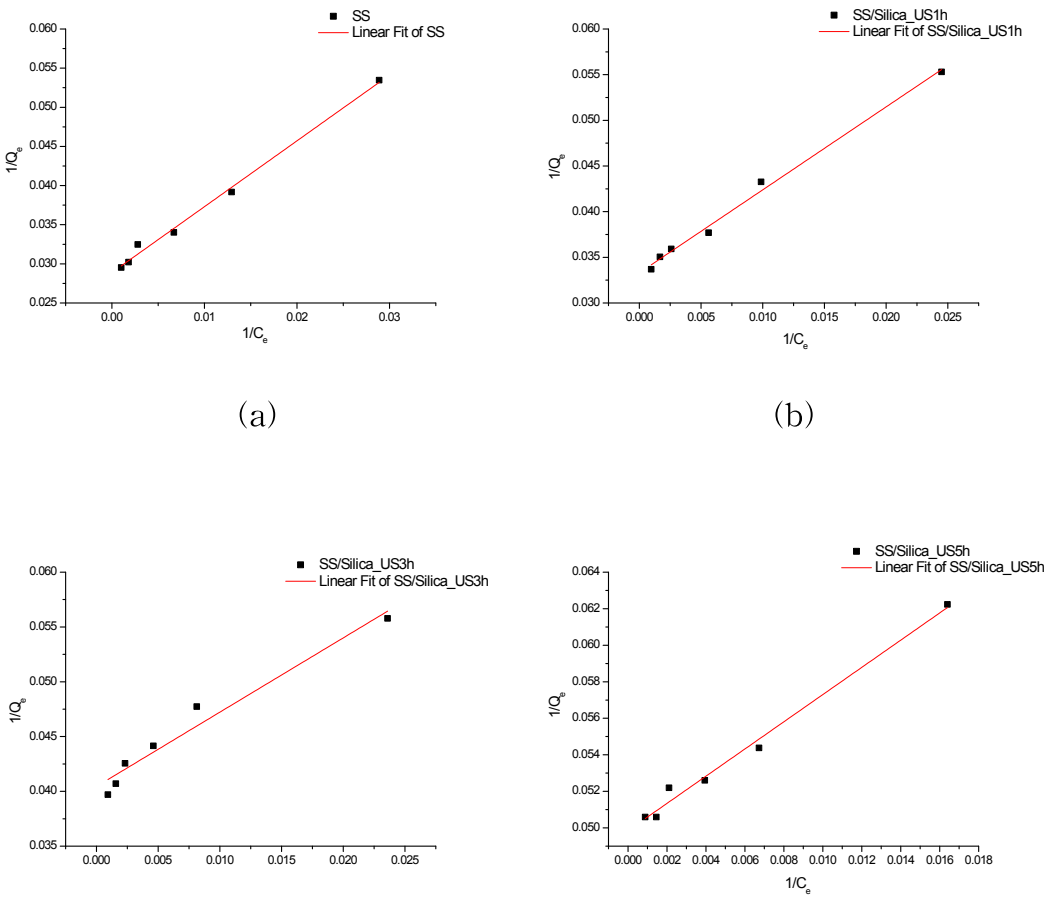


Figure 15. Langmuir isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours.

반면, Freundlich 모델은 Langmuir 모델과 동일하게 흡착층이 단분자층으로 구성되어 있다는 것을 전제로 하나, 대신 불균일한 표면을 가지고 표면에너지의 분배가 균일하지 않은 흡착제를 사용할 때의 화학적·물리적 흡착 거동에 적합하다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

$K_F(mg/g)$는 흡착능과 관련된 상수이며, $n(L/mg)$은 흡착 밀도가 변함에 따라 금속이온의 친화도가 어떻게 변하는 지를 나타내는 실험적 매개변수이다. $n=1$인 경우는 그래프가 선형으로 나타나며, 흡착되는 이온층이 농도와 상관이 없음을 나타내며, 일반적인 흡착 거동에서는 $n>1$인 형태로 농도가 증가하면 그 흡착능은 감소되는 경향이 있다. 흡착된 분자층에서 나타난다. 그림 14의 초기농도에 따른 흡착능 양상을 보면 위로 볼록하여 C_e의 지수가 1 보다 작아 $n>1$의 경우에 해당한다.

Freundlich 등온식에 양변에 로그를 취하게 되면 아래와 같은 식으로 표현되는데, $\log C_e$와 $\log q_e$를 축으로 하여 그래프를 그리게 되면 그림 16과 같이 직선의 형태로 나타나게 된다.

$$\log q_e = \frac{1}{n} log C_e + \log K_F$$

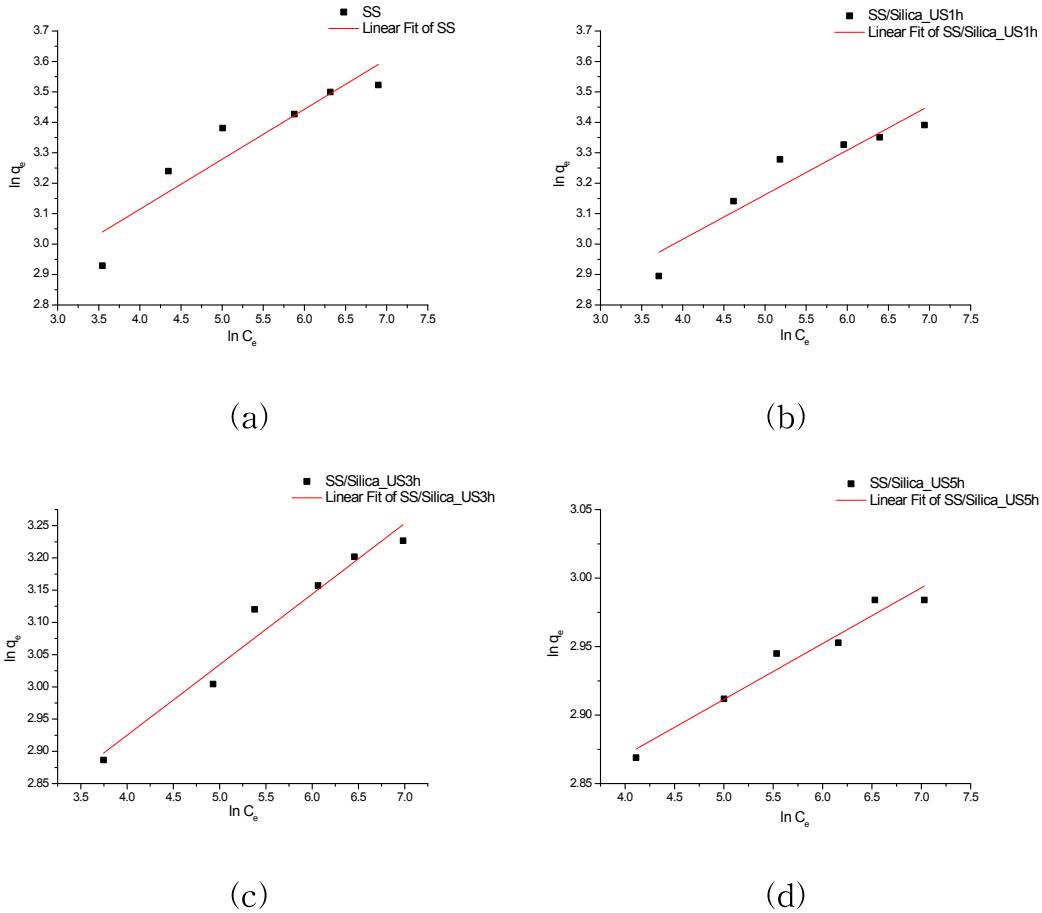


Figure 16. Freundlich isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours.

BET 모델은 다중층에서 일어나는 흡착을 보일 때에 나타난다. 주로 다공성 물질 등에서 나타나며 BET 등온식은 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e} = \left(\frac{1}{BQ}\right) + \left(\frac{B-1}{BQ}\right)\left(\frac{C_e}{C_s}\right)$$

$C_s(mg/L)$는 흡착되는 이온의 포화 농도, $Q(mg/g)$는 흡착제 표면 단일층에서의 흡착제 질량 당 흡착된 이온의 양, $B(g/mg)$는 흡착제 표면에서의 상호작용할 때의 에너지를 나타낸다. $\frac{C_e}{(C_s - C_e)q_e}$와 $\frac{C_e}{C_s}$를 축으로 그래프를 나타내면 그림 17과 같다. 직선 그래프의 기울기와 절편을 이용하여 B와 Q의 값을 구하였다.

상기 세 가지 흡착모델에서 얻어진 상수 값과 R^2 값을 표 2에 나타내었다. 각각의 모델을 통하여 얻은 데이터를 이용하여 세 가지 모델 중 가장 적합하게 나타난 흡착등온선은 모든 시료의 경우에서 BET 등온선으로 나타났다. 따라서 세리신 및 세리신/실리카 복합체의 경우 여러 겹의 흡착층을 가지는 것을 알 수 있다. 기존 세리신의 이온 흡착 거동을 분석한 것에 의하면 초기에는 음전하를 갖는 팔라듐 이온의 흡착자리로 작용하는 양전하의 아미노산이 있는 표면에 흡착되고, 이후 확산에 의해 내부로 침투한 이온이 흡착되는 것으로 밝혀진 바 있다 [29, 56]. 또한 세리신/실리카 복합체는 작은 입자들이 혼재된 형태로 구성되어 있기 때문에 [14], 내부까지 흡착이 되는 과정에서 BET모델이 적합하게 나타난 것으로 보여진다.

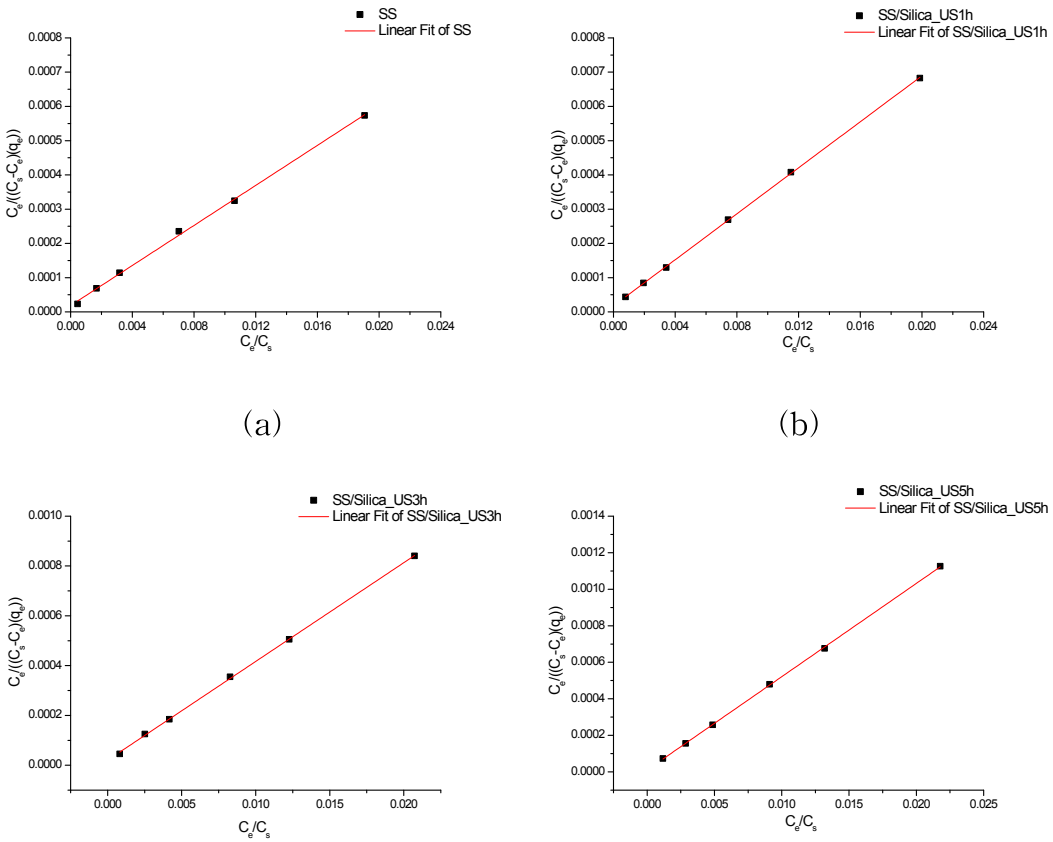


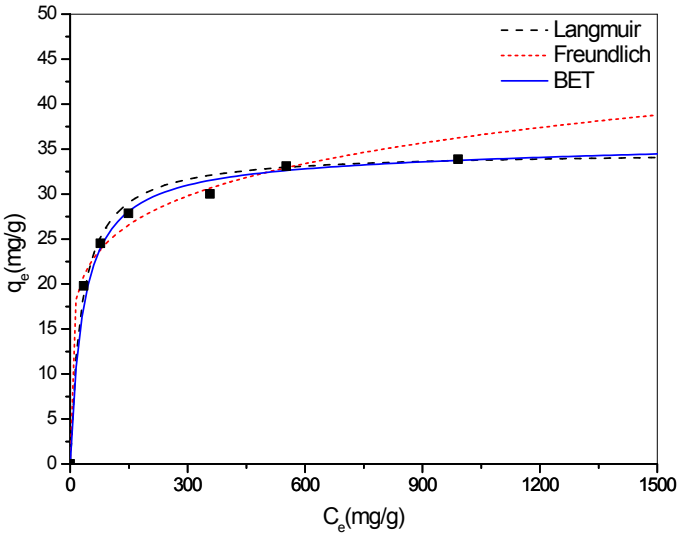
Figure 17. BET isotherm for Pd(Ⅱ) onto (a) sericin or (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours.

또한, 초음파를 조사하여 제조한 세리신/실리카 복합체의 경우 불균질한 흡착제에 해당하므로 Freundlich 등온선이 적합하다고 예상되었지만 오히려 Langmuir 등온선의 R^2값이 높게 나타나는 것은 실리카에 해당하는 부분이 흡착에 관여하지 않기 때문으로 보인다.

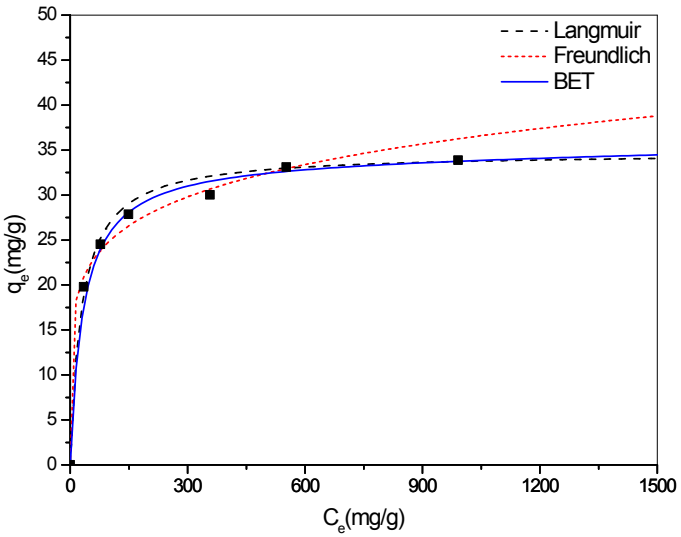
표 2에 제시된 바와 같이 각각의 모델을 통하여 얻어진 값을 이용하여 흡착등온선의 각각의 모델 식을 완성할 수 있었다. 따라서 이를 함수로 나타내었을 경우 그림 18과 같이 나타났다. 대부분의 경우에서 BET 흡착등온선에 가장 가까운 형태로 그래프가 얻어지는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

Table 2. Isotherm constants for Pd(Ⅱ) ion adsorption onto sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication

Adsorption Model	Parameter	Value			
		SS	SS/Silica _US1h	SS/Silica _US3h	SS/Silica _US5h
Langmuir isotherm	Q (mg/g)	34.72	30.02	24.75	20.06
	K_L (L/mg)	0.03424	0.03667	0.05961	0.06693
	R^2	0.9929	0.9928	0.95213	0.9867
Freundlich isotherm	K_F (mg/g)	11.68	11.37	12.02	15.00
	n (L/mg)	6.092	6.839	9.131	24.546
	R^2	0.8390	0.8607	0.9513	0.9470
BET isotherm	B (g/mg)	1571	1878	1942	4902
	Q (mg/g)	34.19	29.76	25.21	19.57
	R^2	0.9985	0.9999	0.9996	0.9998

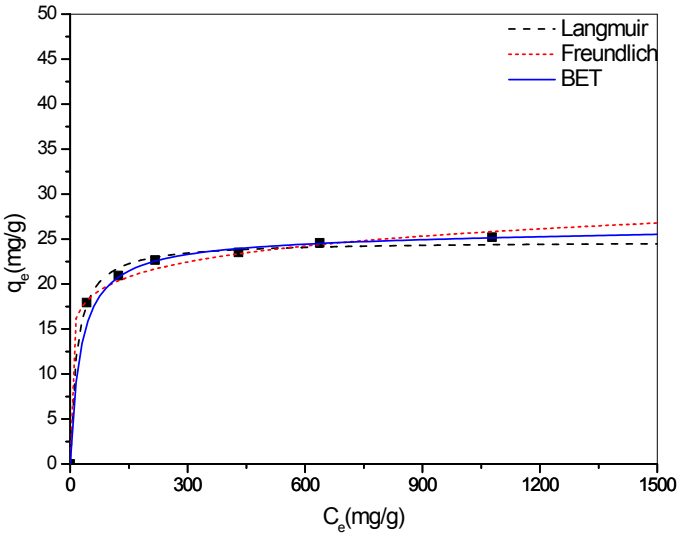


(a)

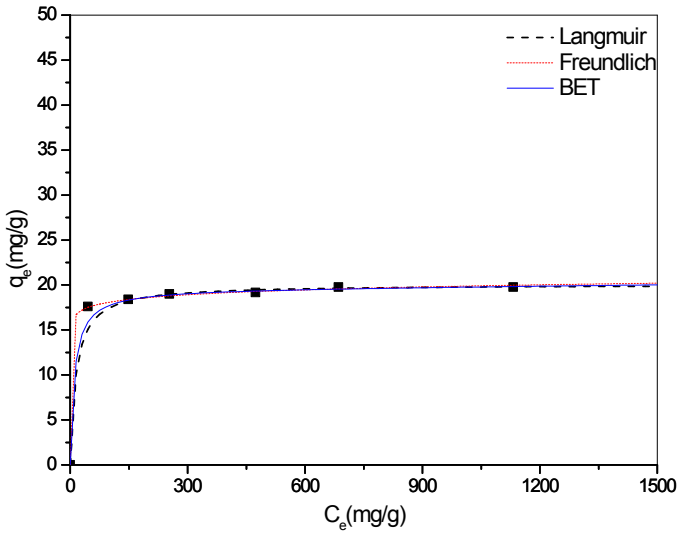


(b)

Figure 18. Plots of the fitting of the experimental data of Pd(Ⅱ) adsorption on (a) sericin and (b-d) sericin/silica complex prepared with ultrasonication. Each samples is irradiated for (b) 1 hour, (c) 3 hours and (d) 5 hours.



(c)



(d)

(Figure 18. continued)

4.3.2 속도론적 흡착 거동 평가

흡착 속도론에서는 금속 이온의 흡착 속도를 이용하여 표현되는데, 흡착제 표면과 용액 사이의 계면에서 흡착된 용질이 잔류하는 시간에 대한 분석을 진행하게 된다. 흡착제의 표면이 다른 종류로 이루어졌다면 표면 에너지가 분배되는 것이 달라짐에 따라 이온들의 흡착 양상이 달라진다. 세리신/실리카 복합체를 통하여 어떠한 방식으로 흡착이 일어나는지 분석하기 위하여 속도론적으로 흡착 거동을 관찰하여 그림 19에 나타내었다. 시간이 흐름에 따라 흡착이 증가하다가 12 시간 이후에서는 흡착 평형을 이루는 것을 확인할 수 있다. 초음파를 처리하여 실리카가 합성되었을 경우에는 구성하는 실리카의 양에 비례하여 흡착능이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

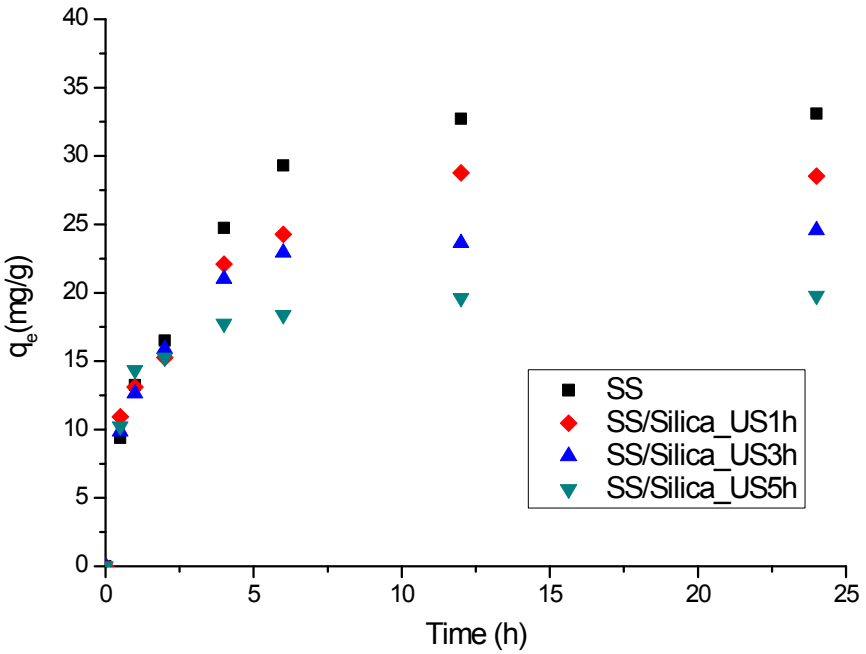


Figure 19. Effect of the contact time on the Pd(Ⅱ) adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication.

이를 유사 차수의 반응식(Pseudo order reaction)으로 모델링하여 비교 분석 하였다. 유사 1차 흡착 모델은 Lagegren et al [57]에 의해 액체-고체상 흡착을 속도론적으로 묘사하기 위하여 제안되었다. 주로 폐수로부터 오염물질을 흡착하는 경우에 많이 사용되며, 용질이 많으면 유사 1차 모델을 따르는 경향이 나타난다 [58]. 속도 식을 적분하면 식은 다음과 같이 나타낸다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t$$

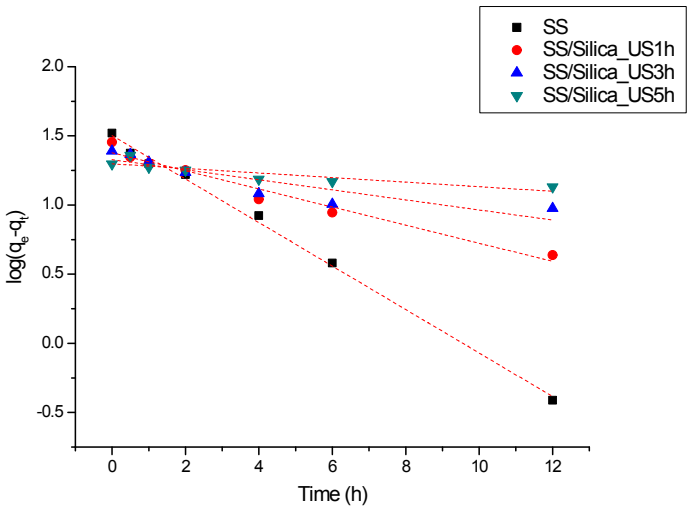
$q_e(mg/g)$은 흡착 평형에서의 흡착능(adsorption capacity), $q_t(mg/g)$는 시간 t만큼 흡착이 진행되었을 때의 흡착능, k_1(/min)은 유사 1차 흡착의 속도 상수에 해당한다. k_1은 $\log(q_e - q_t)$와 t를 축으로 하여 그래프를 그렸을 때 직선의 기울기로부터 구할 수 있다.

유사 2차 흡착 모델은 Ho et al [59]에 의해 화학적 흡착일 경우를 가정했을 때 2가 금속 이온의 흡착을 속도론적으로 묘사하기 위하여 제안되었다. 유사 2차 흡착 모델은 극성을 띠는 흡착제에 더욱 적합하며 비극성 폴리머를 이용한 유기화합물 흡착에는 적합하지 않다 [60]. 유사 2차 흡착식은 다음과 같이 나타낸다.

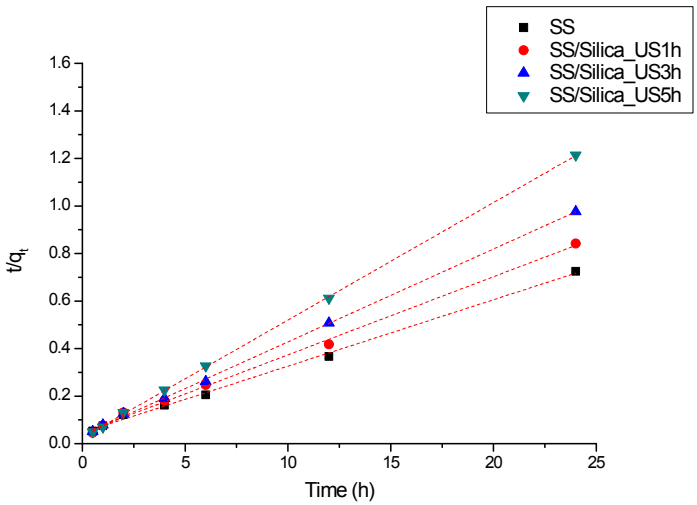
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

k_2는 유사 2차 흡착 과정에서 시간이 0에 가까울 때의 초기 속도 상수이다. k_2는 $\frac{t}{q_t}$와 t를 축으로 하여 그래프를 그렸을 때 y절편을 통하여 얻을 수 있다.

각 유사 흡착식으로 모델링하여 각각 그림 20 과 표 3 에 모델링 그래프와 매개변수를 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 20. Pseudo-fist-order (a) and Pseudo-second-order (b) kinetic plot for Pd(Ⅱ) adsorption using sericin and sericin/silica complex.

Table 3. Kinetic parameters of the Pseudo-first-order and Pseudo-second-order model for Pd(Ⅱ) adsorption onto sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication

Sample	Pseudo-First-Order			Pseudo-Second-Order		
SS	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2
	0.006034	31.75	0.9957	0.281	35.76538	0.9972
SS/Silica _US1h	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2
	0.002514	23.90	0.9619	0.404	30.40438	0.9968
SS/Silica _US3h	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2
	0.001397	21.28	0.7613	0.700	25.57544757	0.9995
SS/Silica _US5h	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	R^2	$K_2 \times 10^{-3}$ (g/mg·min)	q_e (mg/g)	R^2
	0.000633	19.86	0.7195	1.576	20.24291	0.9998

기존 연구에서 세리신을 이용하여 흡착을 진행하였을 경우에는 유사 2차 반응을 따르는 것으로 나타난다 [30]. 이는 세리신이 이온 교환 메커니즘에 의하여 흡착이 진행되기 때문이다. 본 논문에서도 세리신 단독의 경우와 세리신/실리카 복합체의 경우 모두 유사 2차 흡착 모델을 더 따르는 것으로 나타났다. 이로써 기존의 방식과 같이 이온 교환 메커니즘에 의하여 영전하점 아래에서 양전하를 띠는 세리신에 의하여 음전하를 띠는 팔라듐 이온이 흡착된 것으로 판단된다.

4.3.3 세리신/실리카 복합체의 흡착 재사용성

천연고분자를 이용하여 안정한 흡착제로 활용하기 위해서는 일정 수준 이상의 물리적 강도와 화학적 내구성을 갖추어야 한다. 천연고분자는 자원이 풍부하고 가격이 저렴하다는 장점이 있으나, 흡착 용액에서 천연고분자의 유출(leakage)이 일어나기 쉽다는 취약점을 가진다. 이를 위해 천연고분자에 캡슐화, 가교, 복합재료화, 개질 등을 통하여 보다 안정한 흡착제를 개발하려는 시도들이 있어왔다 [61, 62]. 따라서 본 연구에서도 복합체 내 실리카의 존재에 의하여 보다 안정한 형태의 흡착제로서 활용될 수 있을 것으로 기대되었다. 따라서 재사용 시 무게를 측정하고 흡착능을 평가함으로써 안정한 흡착제로의 가능성을 살펴보았다.

흡착을 반복하기 위하여 티오요소-염산 용액을 이용하여 흡착 후의 시료에 흡착이 되어있는 팔라듐 이온을 탈착시켰다. 탈착 과정에서 사용된 티오요소가 남아있지 않도록 수세과정을 거치고 이를 건조하였다. 건조가 된 시료의 무게를 측정하는 것을 반복하여 그림 21에 나타내었다. 세리신만 흡착에 사용하는 경우에서는 한번만 흡착에 이용하여도 50 %에 달하는 무게 손실이 일어났다. 반면 초음파를 통하여 제조된 세리신/실리카 복합체의 경우에는 보다 많은 양이 남아있으며, 초음파 조사시간이 길어질수록 보다 많은 양의 흡착제가 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이는 세리신과 실리카 간 형성된 화학적인 결합에 의해 [14], 흡착과 탈착 과정을 거칠 때 단독 세리신보다 안정한 형태를 이루기 때문으로 판단된다.

또한 재사용을 거치면서 흡착능이 어떻게 달라지는지 측정하였다 (그림 22). 흡착을 5회 재사용에 따라 흡착능이 전반적으로 떨어졌으나 단독 세리신의 경우 낙차가 가장 크게 나타났다. 앞선 결과에서 흡착제의 무게도 가장 많이 감소하였지만 흡착능도 크게 감소함으로써 전체적인 흡착량이 가장 적은 것으로 확인되었다. 하지만 실리카를 도입함으로써 낙차 정도가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 결과 세리신/실리카 복합체의 경우 내산성이 증대되었으며 흡착능 또한 세리신 단독에 비하여 비교적 잘 유지하는 것으로 판단된다.

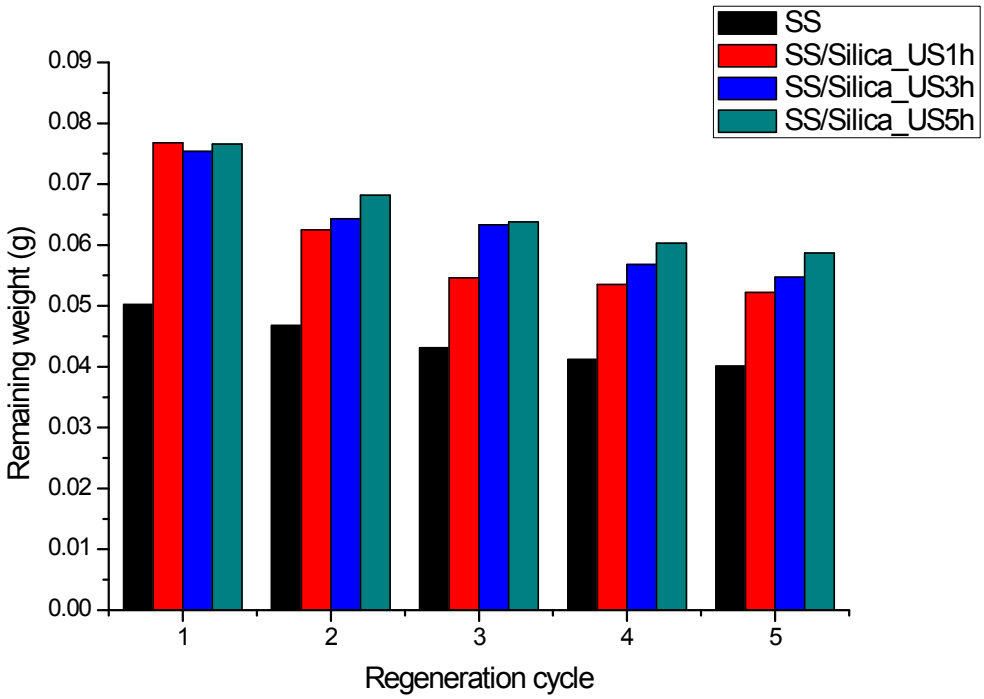


Figure 21. Remaining weight of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication after regenerated adsorption. Initial weights of all samples were 0.1 g.

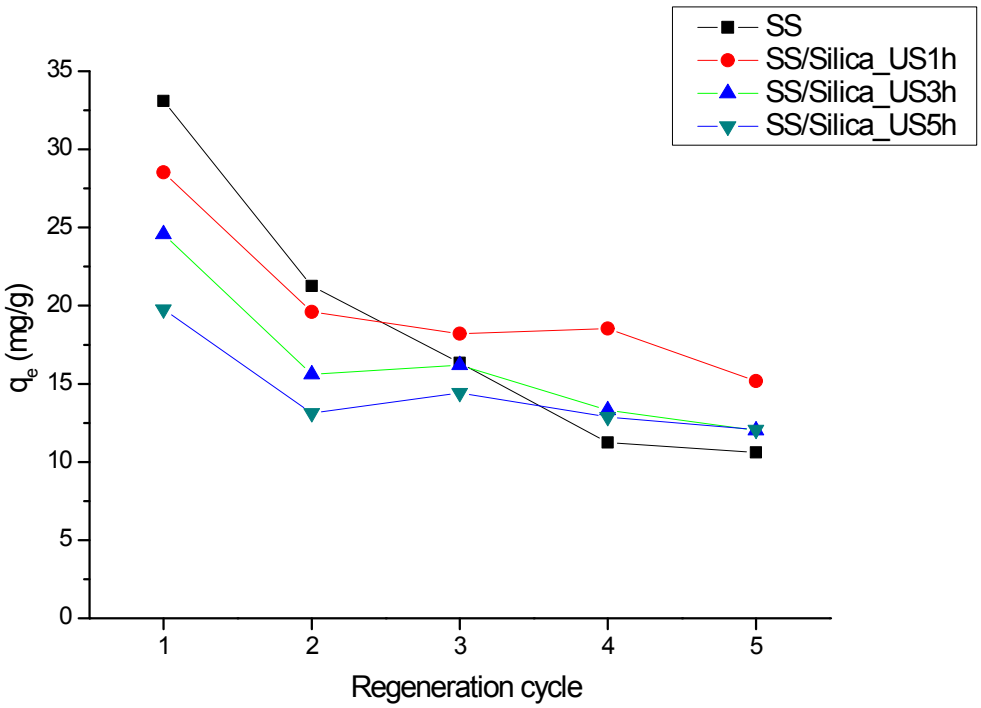


Figure 22. Adsorption capacity of sericin and sericin/silica complex prepared with ultrasonication after each adsorption cycle.

제 5 장 결 론

본 연구는 세리신/실리카 복합체를 제조하는 데 있어서 초음파를 조사하여 실리카의 합성시간을 단축하고자 하였으며, 이렇게 제조된 세리신/실리카 복합체의 팔라듐 이온 흡착제로의 활용가능성을 살펴보았다.

1. 초음파 1 시간 처리한 경우, 처리하지 않은 경우와는 달리 실리카가 합성되었다. TGA와 FT-IR 분석 결과, 최종 생성물에 세리신과 실리카가 존재함을 확인하였으며, ^{29}Si MAS NMR 분석을 통해 초음파 처리군에서 생성된 실리카의 중합도 향상이 관찰되었다. 또한 FE-SEM을 통하여 초음파 처리군이 미처리군보다 작고 균일한 형태로 나타났다.
2. 세리신과 실리카 전구체의 혼합 비율을 달리하여 실험한 결과, 세리신의 비율이 증가할수록 투입한 실리카 전구체 대비 실리카가 많이 형성되었다. 초음파의 진폭을 조절함으로써 초음파의 강도를 달리하였을 때 20 W/cm^2 이상의 강도에서 많은 양의 실리카가 제조되었다. 또한 초음파 조사시간에 따른 영향을 살폈을 때, 초음파의 조사 시간이 증가함에 따라 합성된 실리카의 양이 증가되었다.
3. 세리신/실리카 복합체의 영전하점 실험과 EDS 결과를 통하여 흡착제 표면에 실제로 팔라듐 흡착이 가능함을 확인하였다. 흡착거동은 다중 흡착층에 의하여 흡착이 일어나는 BET 흡착등온선과 2가 금속 이온의 흡착에 사용되는 유사 2차 모델식이 적합하게 나타났다. 재사용 후 무게를 측정하고 흡착능을 평가한 결과 초음파를 1시간 처리한 경

우에서 비교적 높은 흡착능을 유지하였다.

본 논문을 통해 초음파를 이용하였을 경우, 실리카의 합성시간을 단축할 수 있음을 확인하였으며 이렇게 제조된 세리신/실리카 복합체를 팔라듐 이온 흡착에 적용하였을 때 산성조건에서 보다 안정한 흡착제로서의 가능성을 살필 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Smith BL, Schaffer TE, Viani M, Thompson JB, Frederick NA, Kindt J, Belcher A, Stucky GD, Morse DE and Hansma PK, Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites. *Nature,* 399, 761-763 (1999)
2. Xu AW, Ma Y and Colfen H, Biomimetic mineralization. *J Mater Chem.* 17, 415-449 (2007)
3. Ehrlich H, Chitin and collagen as universal and alternative templates in biomineralization. *Int Geol Rev,* 52, 661-699 (2010)
4. Luz GM, Boesel L, Campo Ad and Mano JF, Micropatterning of Bioactive Glass Nanoparticles on Chitosan Membranes for Spatial Controlled Biomineralization. *Langmuir,* 28, 6970-6977 (2012)
5. Leite ÁJ, Sher P and Mano JF, Chitosan/chondroitin sulfate multilayers as supports for calcium phosphate biomineralization. *Mater Lett,* 121, 62-65 (2014)
6. Shchipunov Y and Shipunova N, Regulation of silica morphology by proteins serving as a template for mineralization. *Colloid Surface B,* 63, 7-11 (2008)
7. Miyazaki T, Kuramoto A, Hirakawa A, Shirosaki Y and Ohtsuki C, Biomineralization on chemically synthesized collagen containing immobilized poly-gamma-glutamic acid. *Dent Mater J* 32, 544-549 (2013)
8. Zaharia C, Tudora M-R, Damian CM, Vasile E and Stanescu PO, Silk Fibroin and Functionalized Multiwall Carbon Nanotubes

Hydrogels and Their Biomineralization Potential. *Mater Plast,* **50**, 159-162 (2013)

9. Liu L, Zhang X, Liu X, Liu J, Lu G, Kaplan DL, Zhu H and Lu Q, Biomineralization of Stable and Monodisperse Vaterite Microspheres Using Silk Nanoparticles. *Acs Appl Mater Inter,* **7**, 1735-1745 (2015)
10. Kroger N, Lorenz S, Brunner E and Sumper M, Self-assembly of highly phosphorylated silaffins and their function in biosilica morphogenesis. *Science,* **298**, 584-586 (2002)
11. Kroger N, Deutzmann R and Sumper M, Silica-precipitating peptides from diatoms - The chemical structure of silaffin-1A from *Cylindrotheca fusiformis*. *J Biol Chem,* **276**, 26066-26070 (2001)
12. Aramwit P, Siritientong T and Srichana T, Potential applications of silk sericin, a natural protein from textile industry by-products. *Waste Manage Res,* **30**, 217-224 (2012)
13. Lee JY and Lee KH, Synthesis of Silica using Silk Sericin without Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate. *Int J Indust Entomol,* **27**, 298-302 (2013)
14. Oh H, The Effect of Physiochemical Properties of Silk Sericin on the Silica Synthesis, Ph.D. thesis, Seoul, Seoul National University, (2014)
15. Smitha S, Mukundan P, Pillai PK and Warrier KGK, Silica-gelatin bio-hybrid and transparent nano-coatings through sol-gel technique. *Mater Chem Phys,* **103**, 318-322 (2007)

16. Smitha S, Shajesh P, Mukundan P, Nair TDR and Warrier KGK, Synthesis of biocompatible hydrophobic silica-gelatin nano-hybrid by sol-gel process. *Colloid Surf B,* 55, 38-43 (2007)
17. Suslick KS and Price GJ, Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu Rev Mater Sci,* 29, 295-326 (1999)
18. Hassanjani-Roshan A, Kazemzadeh SM, Vaezi MR and Shokuhfar A, The effect of sonication power on the sonochemical synthesis of titania nanoparticles. *J Ceram Process Res,* 12, 299-303 (2011)
19. de Castro MDL and Priego-Capote F, Ultrasound-assisted preparation of liquid samples. *Talanta,* 72, 321-334 (2007)
20. Vetrivel S, Chen C-T and Kao H-M, The ultrafast sonochemical synthesis of mesoporous silica MCM-41. *New J Chem,* 34, 2109-2112 (2010)
21. Margulis MA, Sonoluminescence and sonochemical reactions in cavitation fields-A review, *Ultrasonics,* 23, 157-169 (1985)
22. Fayemi OE, Ogunlaja AS, Kempgens PFM, Antunes E, Torto N, Nyokong T and Tshentu ZR, Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers. *Miner Eng,* 53, 256-265 (2013)
23. Sayin M, Can M, Imamoglu M and Arslan M, 1,3,5-Triazine-pentaethylenehexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions. *React Funct Polym,* 88, 31-38 (2015)
24. Awual MR, Yaita T, El-Safty SA, Shiwaku H, Okamoto Y and

Suzuki S, Investigation of palladium(II) detection and recovery using ligand modified conjugate adsorbent. *Chem Eng J,* 222, 172-179 (2013)

25. Awual MR, Hasan MM and Znad H, Organic-inorganic based nano-conjugate adsorbent for selective palladium(II) detection, separation and recovery. *Chem Eng J,* 259, 611-619 (2015)
26. Daneshvar E, Kousha M, Sohrabi MS, Khataee A and Converti A, Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga Stoechospermum marginatum, Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J,* 195, 297-306 (2012)
27. Chen X, Lam KF, Mak SF, Ching WK, Ng Tsz N and Yeung King L, Assessment of Sericin Biosorbent for Selective Dye Removal. *Chinese J Chem Eng,* 20, 426-432 (2012)
28. Ata A, Nalcaci OO and Ovez B, Macro algae *Gracilaria verrucosa* as a biosorbent, A study of sorption mechanisms. *Algal Res,* 1, 194-204 (2012)
29. Kwak HW, Kim MK, Lee JY, Yun H, Kim MH, Park YH and Lee KH, Preparation of bead-type biosorbent from water-soluble Spirulina platensis extracts for chromium (VI) removal. *Algal Res,* 7, 92-99 (2015)
30. Kwak HW, Kim Y, Yun NK and Lee KH, Silk sericin microparticles as a biosorbent for hexavalent chromium ion. *Macromol Res,* 22, 788-795 (2014)
31. Chen X, Lam KF, Mak SF and Yeung KL, Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. *J Hazard*

Mater, **186**, 902-910 (2011)

32. Rao KS, El-Hami K, Kodaki T, Matsushige K and Makino K, A novel method for synthesis of silica nanoparticles. *J Colloid Interf Sci,* **289**, 125-131 (2005)
33. Sun S, Wang S, Wang P, Wu Q and Fang S, Ultrasound assisted morphological control of mesoporous silica with improved lysozyme adsorption. *Ultrason Sonochem,* **23**, 21-25 (2015)
34. Schroeder HC, Brandt D, Schlossmacher U, Wang X, Tahir MN, Tremel W, Belikov SI and Mueller WEG, Enzymatic production of biosilica glass using enzymes from sponges, basic aspects and application in nanobiotechnology (material sciences and medicine) *Naturwissenschaften,* **94**, 339-359 (2007)
35. Kalmar L, Homola D, Varga G and Tompa P, Structural disorder in proteins brings order to crystal growth in biomineralization. *Bone,* **51**, 528-534 (2012)
36. Bassindale AR, Brandstadt FK, Lane TH and Taylor PG, Enzyme-catalysed siloxane bond formation. *J Inorg Biochem,* **96**, 401-406 (2003)
37. Belton D, Paine G, Patwardhan SV and Perry CC, Towards an understanding of (bio)silicification, the role of amino acids and lysine oligomers in silicification. *J Mater Chem,* **14**, 2231-2241 (2004)
38. Sahebi M, Hanafi MM, Akmar ASN, Rafii MY, Azizi P, Tengoua FF, Azwa JNM and Shabanimofrad M, Importance of Silicon and Mechanisms of Biosilica Formation in Plants. *Biomed Res Int,*

396010 (2015)

39. Takeuchi A, Ohtsuki C, Miyazaki T, Tanaka H, Yamazaki M and Tanihara M, Deposition of bone-like apatite on silk fiber in a solution that mimics extracellular fluid. *J Biomed Mater Res Part A,* 65A, 283-289 (2003)

40. Takeuchi A, Ohtsuki C, Miyazaki T, Kamitakahara M, Ogata S, Yamazaki M, Furutani Y, Kinoshita H and Tanihara M, Heterogeneous nucleation of hydroxyapatite on protein, structural effect of silk sericin. *J R Soc Interface,* 2, 373-378 (2005)

41. Hamalainen J, Ritala M and Leskela M, Atomic Layer Deposition of Noble Metals and Their Oxides. *Chem Mat,* 26, 786-801 (2014)

42. Fujiwara K, Ramesh A, Maki T, Hasegawa H and Ueda K, Adsorption of platinum(IV), palladium(II) and gold(III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J Hazard Mater,* 146, 39-50 (2007)

43. Butewicz A, Gavilan KC, Pestov AV, Yatluk Y, Trochimczuk AW and Guibal E, Palladium and Platinum Sorption on a Thiocarbamoyl-Derivative of Chitosan. *J Appl Polym Sci,* 116, 3318-3330 (2010)

44. Sicupira D, Campos K, Vincent T, Leao V and Guibal E, Palladium and platinum sorption using chitosan-based hydrogels. *Adsorpt - J Int Adsorpt Soc,* 16, 127-139 (2010)

45. Sharma S, Barathi M and Rajesh N, Efficacy of a heterocyclic ligand anchored biopolymer adsorbent for the sequestration of palladium. *Chem Eng J,* 259, 457-466 (2015)

46. Parajuli D and Hirota K, Recovery of palladium using chemically modified cedar wood powder. *J Colloid Interf Sci,* 338, 371-375 (2009)

47. Sharma S and Rajesh N, 2-Mercaptobenzothiazole impregnated cellulose prepared by ultrasonication for the effective adsorption of precious metal palladium. *Chem Eng J,* 241, 112-121 (2014)

48. Ramakul P, Yanachawakul Y, Leepipatpiboon N and Sunsandee N, Biosorption of palladium(II) and platinum(IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (Terminalia catappa L.) leaf biomass, Kinetic and equilibrium studies. *Chem Eng J,* 193, 102-111 (2012)

49. Sari A, Mendil D, Tuzen M and Soylak M, Biosorption of palladium(II) from aqueous solution by moss (*Racomitrium lanuginosum*) biomass, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *J Hazard Mater,* 162, 874-879 (2009)

50. Godlewska-Zylkiewicz B, Biosorption of platinum and palladium for their separation/preconcentration prior to graphite furnace atomic absorption spectrometric determination. *Spectroc Acta Pt B-Atom Spectr,* 58, 1531-1540 (2003)

51. Wu J-H, Wang Z and Xu S-Y, Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater. *Food Chem* 103, 1255-1262 (2007)

52. Belton DJ, Deschaume O and Perry CC, An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances. *Febs J,* 279, 1710-1720

(2012)

53. Chojnacka K, Biosorption and bioaccumulation - the prospects for practical applications. *Environ Int,* 36, 299-307 (2010)

54. Padamwar MN and Pawar AP, Silk sericin and its applications, A review. *J Sci Ind Res India,* 63, 323-329 (2004)

55. Pansu M and Gautheyrou J, Handbook of soil analysis Mineralogical, Organic and Inorganic Methods - Chap 20. Isoelectric and zero charge points, *Springer*, 645-656 (2006)

56. Kwak HW, Yang YS, Kim MK, Lee JY, Yun H, Kim MH and Lee KH, Chromium(VI) Adsorption Behavior of Silk Sericin Beads. *Int J Indust Entomol*, 26, 47-53 (2013)

57. Lagergren S, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K Sven Vetenskapsakad Handl Handlingar*, 24, 1 - 39 (1898)

58. Azizian S, Kinetic models of sorption, a theoretical analysis. *J Colloid Interf Sci,* 276, 47-52 (2004)

59. Ho YS and McKay G, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem,* 34, 451-465 (1999)

60. Alexandra B. Ribeiro, Eduardo P. Mateus, Nazaré Couto, Electrokinetics Across Disciplines and Continents: New Strategies for Sustainable Development - Chapter 5. The Kinetic Parameters Evaluation for the Adsorption Processes at "Liquid - Solid" Interface, *Springer*, 81-109 (2015)

61. Ou H, Tan W, Niu CH and Feng R, Enhancement of the Stability of Biosorbents for Metal-Ion Adsorption. *Ind Eng Chem Res,* 54,

6100-6107 (2015)

62. Michalak I, Chojnacka K and Witek-Krowiak A, State of the Art for the Biosorption Process-a Review. *Appl Biochem Biotechnol,* **170**, 1389-1416 (2013)

Abstract

Preparation of Sericin/Silica Complex Using Ultrasonication for Pd(Ⅱ) Ion Adsorption

Yeonwoo Kim
Biomaterials Engineering
The Graduate School
Seoul National University

Ultrasound irradiation can increase the interface area of the reaction to proceed over, which results in increased rate of reaction. Sericin which is the minor component of silk protein has been used for synthesis of the silica. In this study, sericin/silica complex was prepared by ultrasound irradiation, and its effect on silica synthesis was evaluated. In order to analyze the yield of silica, sintering process was employed. Thermal gravimetric analysis (TGA) and Fourier-transformed infrared (FT-IR) spectrum revealed the synthesis of silica. The rate of silica synthesis was greatly enhanced under ultrasonication. It was investigated that the ratio of sericin to silica

precursor, intensity of ultrasound and irradiation time affect the yield of sericin/silica complex and the content of silica in the complex. Based on the data, the yield of sericin/silica complex and the content of silica were increased with ultrasound irradiation. Nuclear magnetic resonance (NMR) data also verified the synthesis of silica with high degree of polymerization. Sericin/silica complex prepared with ultrasound irradiation was examined to apply as Pd(Ⅱ) ion adsorbent. The adsorption capacity and behavior were investigated in terms of isotherm and kinetic models. It has been found that the adsorption model of sericin/silica complex for Pd(II) would be BET model and pseudo-second order model. By the assessments of remaining weight and adsorption capacity after repeated adsorption, the stability of sericin can be enhanced in the presence of silica.

keywords : ultrasound, sericin, silica, palladium, adsorption
Student Number : 2014-20064