[UCI]I804:24011-200000240201

2010年 8月

碩士學位論文

아민기로 수식된 수용성 유기점토의 합성과 말라카이트 그린과의 제거거동

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

金 義 眞

아민기로 수식된 수용성 유기점토의 합성과 말라카이트 그린과의 제거거동

Synthesis of amine group-functionalized, water-dissolved organoclay and its removal behavior with malachite green

2010年 8月 25日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

金 義 眞

아민기로 수식된 수용성 유기점토의 합성과 말라카이트 그린과의 제거거동

指 導 敎 授　申 鉉 載

이 **論文**을 **工學碩士學位 申請 論文**으로 **提出**함.

2010年　4月　　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

化 學 工 學 科

金 義 眞

金義眞의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 敎 授 車 月 石 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 金 正 圭 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 申 鉉 載 印

2010年 5月 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

List of Tables ····· iii

List of Figures ····· iv

Abstract ····· vi

제 1 장 서 론 ····· 1

제1절 Aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate (AMP clay) ····· 1

제2절 Sol-gel method ····· 9

제3절 Malachite green (MG) ····· 12

제4절 연구내용 및 목적 ····· 15

제 2 장 문헌조사 ····· 16

제 3 장 실 험 ····· 18

제1절 실험재료 ····· 18

제2절 AMP clay 의 합성 ····· 18

제3절 분석 ····· 19

1. Ultraviolet visible (UV-vis) spectrophotometer ····· 19
2. Elemental analyzer (EA) ····· 19
3. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) · 19
4. ^{29}Si solid nuclear magnetic resonance (Si-NMR) ····· 20
5. Ion chromatography (IC) ····· 20
6. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) ····· 20
7. Scanning electron microscope (SEM) ····· 20
8. Transmission electron microscope (TEM) ····· 21

9. X-ray diffraction (XRD) ····· 21

제 4 장 결과 및 고찰 ····· 22

제1절 pH에 의한 제거 ····· 22
제2절 제거속도론 ····· 27
제3절 등온 흡착제거 ····· 34
제4절 열역학적 해석 ····· 36
제5절 말라카이트그린의 제거 메카니즘 제안 ····· 40

제 5 장 결과 ····· 51

참고문헌 ····· 53

List of Tables

Table 1. Idealized structural formula for some dioctaheadral and triotahedral 2:1 phyllosilicates ····· 5
Table 2. Reported maximum adsorption capacities (mg/g) in the literature for MG obtained on low-cost adsorbents ····· 31
Table 3. Thermodynamic parameters for adsorption of MG on AMP clay ····· 39
Table 4. Result of AMP clay and reaction product on SEM-EDX, EA, IC and ICP -AES ····· 45

List of Figures

Figure 1. Scheme of clay structures : (a) Idealized structure of smectite clay and (b) Isomorphous substitution of octahedral lattice. ····· 7
Figure 2. Chemical structure of malachite green, (a) chromatic MG, (b) carbinol base and (c) leuco MG. ····· 14
Figure 3. Two forms of malachite green (a) acidic form and (b) basic form. 23
Figure 4. UV-vis spectra of malachite green 3 μM in DI water at pH 10.02. ·· 24
Figure 5. UV-vis spectra of malachite green on each initial pH and after reaction of malachite green with AMP clay. ····· 25
Figure 6. Effect of pH on equilibrium uptake of malachite green ($3x10^{-6}$M) by AMP clay (0.01 mg/ml) at room temperature. ····· 26
Figure 7. Kinetic study of malachite green with AMP clay. ····· 28
Figure 8. Effect of adsorbent mass on the adsorption of MG by AMP clay. 30
Figure 9. Pseudo-first order kinetics of malachite green onto AMP clay for different initial pH. ····· 33
Figure 10. Langmiur plots for adsorption of MG onto AMP clay. ····· 35
Figure 11. Plot of $\ln k$ versus 1/T for malachite green onto AMP clay. ····· 38
Figure 12. Scheme of cationic exchange of AMP clay with malachite green. ··· 42
Figure 13. Optical images of AMP clay with malachite green : (a) exfoliated AMP clay in DI water, (b) malachite green in DI water, (c) mixture of AMP clay and malachite green for 10 minutes and (d) mixture of AMP clay and malachite green after 3 months. ····· 43
Figure 14. XRD patterns (a) AMP clay, (b) malachite green, (c) reaction product with malachite green. ····· 44
Figure 15. FTIR spectra of (a) malachite green, (b) reaction product of AMP clay and malachite green and (c) AMP clay. ····· 46
Figure 16. SEM image showing (a) powder AMP clay, (b) exfoliated in DI water sheets of AMP clay, (c) exfoliated in EtOH sheets of AMP clay and (d) mixture of AMP clay with malachite green. ····· 47

Figure 17. TEM image of reaction products between AMP clay and malachite green. ····· 48
Figure 18. ^{29}Si-NMR data of malachite green and reaction products. ····· 49
Figure 19. Concentration of Mg and Si in supernatant of reaction products. ···· 50

ABSTRACT

Synthesis of amine group-functionalized, water-dissolved organoclay and its removal behavior with malachite green

By Eui Jin Kim
Advisor : Prof. Hyun Jae Shin, Ph.D.
Department of Chemical Engineering,
Graduate School of Chosun University

Malachite green (4-[(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methyl]-N,N-dimethyl-aniline, MG), aniline green, basic green 4) is known to a toxic chemical widely used as a dye. Historically malachite green was determined as health risk to humans who eat fish contaminated with that. In addition, the United States Food and Drug Administration (FDA), detected MG in seafood imported by China, has banned in 2006 year. As a result, the development for removal techniques of MG is required. In this work, the potential feasibility of organic nanoclay which has capability for long-term trapping of MG was investlaated. Among various organic clays, aminopropyl-functionalized

magnesium phyllosilicate (AMP) clay was selected due to higher solubility (dispersity) in aqueous media. This organoclay, which was initially prepared as a bulk precipitate by room temperature where hydrolysis/condensation of 3-aminopropyltriethoxysilane in ethanolic solution of $MgCl_2$, consists of stacked sheets of a talc-like phyllosilicate with covalently attached aminopropyl groups that extend into the intarlamellar spaces. Prepared AMP clay was confirmed by X-ray diffraction. The operating variables through initial dye concentration, AMP clay dosage, initial solution pH, and temperature with MG removal were studied to equilibrium/kinetic and thermodynamic phenemina in this system. Removal of MG showed that the process was cationic exchange mechanism between magnesium ions and MG removal was strongly pH-dependent. The maximum removal percentage was obtained from pH 5 to 10. The equilibrium process was described by the Langmuir isotherm model. Maximum sorption capacity by AMP clay was to be 227.42 mg/g at pH 10.5 and room temperature. The kinetics of MG sorption on AMP clay followed the Lagergren's pseudo-first-order model. The thermodynamics parameters of activation of Gibbs free energy, enthalpy and entropy were evaluated according to 20, 40, 60 ℃. We found that ΔG, ΔH, and ΔS are 334.14 kJ/mol, 47.74 kJ/mol, and -0.97695 kJ/(K・mol) at 20 ℃ 353.28 kJ/mol, 47.58 kJ/mol, and -0.97621 kJ/(K・mol) at 40 ℃ 373.40 kJ/mol, 47.41 kJ/mol, -0.97849 kJ/(K・mol) at 60 ℃ respectively.

제 1 장 서 론

제1절 Aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate (AMP clay)

나노복합체 (nanocomposites)는 2종류 이상의 물질 또는 구조로 구성되고 크기가 나노 규모에 해당하는 경우를 의미한다. 나노 복합체는 첨가되는 충진제 모듈러스, 인장 강도와 같은 기계적 물성을 향상시키기 위해 사용되기도 한다. 나노복합체의 예는 sol-gel 방법에 의한 무기-유기 나노복합체, 고분자-점토 나노복합체, 금속 산화물-고분자 나노복합체로 분류할 수 있다. 이중에서 고분자-점토 나노복합체는 다른 나노복합체와 달리 종횡비가 큰 판상구조의 점토 (clay)를 사용한다. 판상 구조를 갖고 있는 점토를 이용하여 나노복합체를 제조하는 경우, 충진제와 고분자간 접촉면적이 넓어져 충진 효과가 기존 복합체에 비해 커진다는 장점이 있다. 점토 (clay)층간 간격을 중심으로 복합체 구조를 분류하면 고분자-점토 나노복합체 구조는 크게 삽입형 구조 (intercalated structure)과 박리형 구조 (exfoliated structure)로 나뉜다. 삽입형 구조 고분자-점토 나노복합체는 점토 층간 간격은 유지하고 있으나 고분자 사슬이 점토 층간 공간으로 삽입된 결과로 층간 간격이 증가 한 구조를 의미한다. 이와 달리 박리형 구조는 점토가 고분자 복합체내에서 층간 규칙성을 잃어버리고 각층으로 존재하여 층간 간격 규칙성으로 나타나는 X-ray 회절 패턴을 확인할 수 없는 구조를 의미한다. 일반적으로 박리된 구조를 갖는 복합체가 작은 점토 사용량으로도 높은 기계적 물성을 나타내기 때문에 박리된 구조를 이상적 구조로 간주한다. 또한 물성의 균형적 증가와 함께 소량의 충진제를 사용하기 때문에 공정 면에서도 유리하다. 특히, 점토는 재활용이 가능하기 때문에, 다른 무기 물질에 비해 환경 친화적인 물질로 각광을 받고 있다.

무기물이라는 점에서 점토가 보여주는 가장 흥미로운 특성중 하나는 물에 의한 팽윤현상인데, 이 현상은 점토가 대단히 얇은 규산염-층이 적층되어 있는 미립자의 층상 결정이고, 물에 팽윤하는 층간에 교환성 Na^+ 이온이 적당히 존재하는 것에 기인하는 것으로 추정된다. 무기 층장 결창의 층간에 이질의 분자, 원자, 이온 등을 외부로부터 혼합시키는 반응을, 일반적으로 intercalation이라고 칭하고, 외부로부터

혼합물이 염류가 들어갈 경우는 intersalation이라고 칭한다. 이 때 층상 결정을 host, 층간에 들어가는 물질을 guest 라고 명명한다. 어떤 종류의 점토광물은 intercalation하기가 대단히 용이한 host 층인 경우가 있다. 이러한 점토 광물에는 물분자 이외에도 다양한 부자나 원자 및 이온들을 층간에 쉽게 혼입시킬 수 있다. 점토의 규산염층 1장의 두께는 대략 1nm 정도로 대단히 얇게 때문에, intercalation에 의하여 모든 층간이 이용된다면, 점토는 약 800 m^2/g 이상의 극히 높은 비표면적을 갖는 무기질 분체로서, 흡착제나 촉매, 촉매담체 등으로 광범위하게 이용될 수 있다. 그러나 열이나 감압 조건에서 점토의 층간이 쉽게 수축하므로 층간 표면을 이용하는데 어려움이 존재한다. 점토의 특성 중 이온교환반응은 (-) 하전을 가진 montmorillonite 와 염기성 amino이온을 갖는 유기물과의 반응을 예로들 수 있다. Montmorillonite 또는 meta-halloysite는 작은 유기 양이온과 반응하면 유기이온은 정전력에 의하여 점토에 흡착되어 점토에 있던 양이온과 치환된다. 또 유기이온은 van der Waals힘에 의하여 흡착되며 흡착량은 점토의 양이온 교환 용량(CEC) 의 값 이상이 되는 경우도 있다. 점토의 구조는 극성이며 또 많은 유기물은 쌍극자로 되어 있다. 따라서 점토가 극성유기물을 함유하는 용액 또는 현탁액과 접촉하면 점토의 (+) 및 (-) 의 하전의 중심은 액상의 (+) 및 (-) 하전의 중심을 잡아당겨서 극성 흡착이 일어난다. 그 극성 흡착에는 이미 전토표면에 흡착되어 있던 이온을 당량적으로 교환 침출시키지는 않는다. 극성흡착은 유기물에 극성기가 존재하여야 하며, 따라서 포화탄화수소는 복합체를 생성하지 않고, 알콜류 에서도 탄화수소 체인이 길게 될수록 극성이 약해져서 흡착이 되기 어렵게 된다. 이러한 점토는 전 세계적으로 점토를 포함한 무기물은 연간 수백만 톤 규모로 거래되는데 특히 kaolin, palygorskite-sepiolite, smectite clay는 가장 많이 사용되는 점토의 종류이다. 이 점토의 사용되는 용도는 종류별로 다르며, 이는 각 점토의 구성성분, 표면적, 표면전하의 차이에 기인하는 물리적 성질이 다르기 때문이다. Kaolin은 흰색 육각 판상구조로 한 층 내에 사면체판 (tetrahedral sheet-silicon oxide) 와 팔면체판 (octahedral-aluminum oxide) 비율이 1:1 로 구성되며 결정 구조 내 결점수가 작아 층간 인력이 강하고 낮은 양이온 교환량을 갖고 있다. 그리고 수용액에서 층간 간격 증가 정도가 낮은 편이다. 이에 따라 표면적이 작고 치환기 수가 작아 수분산액 점도가 낮다. 주로 이용되는 용도는 paper coating, 도공지충진제, 고분자 충진제, 접착제 충진제, 잉크 첨가제 등에 사용된다.

Palygorskite (또는 attapulgite) 는 수화 마그네슘 실리케이트 (magnesium

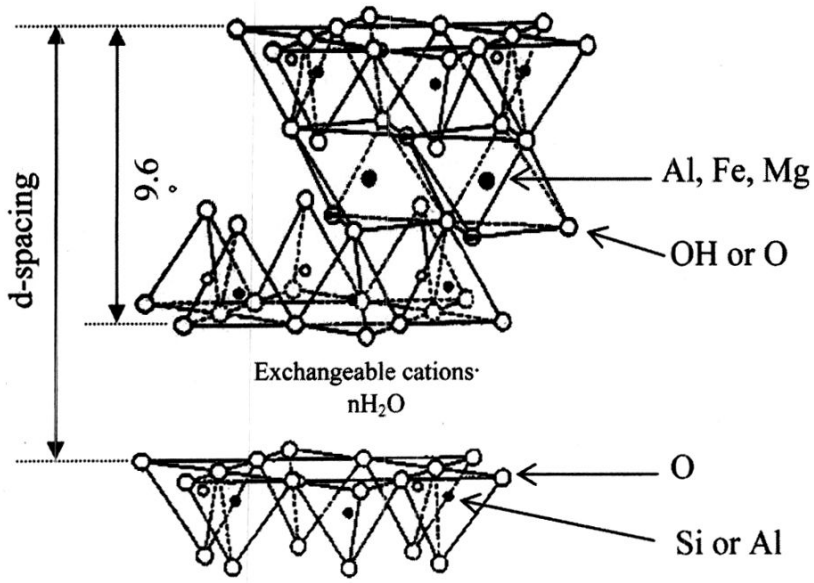
aluminum silicate)로 구성되는 점토로 tetrahedral sheet (silicon oxide) 와 octahedral sheet (aluminum oxide)의 비율이 2:1 이고 octahedral sheet 의 알루미늄 상당량이 마그네슘 또는 철로 치환되어 있어 중간 정도 표면 전하를 갖고 있다. 표면적은 넓으며, 격자 내 전하 및 격자를 따라 형성된 channel로 인해 긴 형태를 갖고 있어 흡착량이 크다. 따라서 palygorskite의 수용액 점도는 매우 높으며 시간에 따라 점도 변화폭은 적다. 이러한 물성은 장시간 높은 점도가 요구되는 drilling fluid에 적합하다. 다른 용도로는 흡수제나 첨가제로 사용되기도 한다. 콜로이드 palygorskite는 화장품, 페인트의 증점제로 사용된다. Smectite계열 점토는 일반적으로는 bentonite로 불리며 암석 구성 성분 대부분이 smectite인 것을 나타낸다. Smectite는 여러종류가 존재하며 가장 대표 적인 경우가 sodium montmorillonite이다. Smectite 의 구조는 tetrahedral sheet 와 octahedral sheet의 비율이 2:1 로 구성되며 alumina 는 tetrahedral sheet에 존재하는 silica 와 일부 치환 되어 있고 철 또는 마그네슘이 octahedral sheet내에 존재하는 알루미늄과 치환되어 있다. 이와 같이 다른 물질로 치환된 경우, 양이온이 적은 상태가 되는데 이를 보상하기 위해 1가 양이온을 표면에 흡착하게 된다. 이때 흡착된 1가 양이온이 만일 sodium 이면, sodium montmorillonite로 나타난다. Smectite는 단위 구조 내에 치환된 수가 많고 얇은 조각 형태이기 때문에 표면 전하가 높고 양이온 교환 능력이 크고 표면적이 넓다. 이 특성으로 smectite는 흡착제로 많이 사용되며 동시에 molding sand 구성 성분으로 사용되고 있다. 또한 smectite는 용매에 의해 층간 간격이 늘어나는 성질을 갖고 있다. Smectite의 층간 팽윤성과 높은 양이온 교환 능력으로 인해 smectite는 alkylammonium과 같은 유기 염을 양이온 교환을 통해 점토 표면의 금속 양이온과 교체될 수 있고 극성 용매로 인해 층간 간격이 넓어져 전하를 띠지 않는 물질도 물리, 화학적으로 흡착할 수 있다. 이러한 성질은 점토 표면을 쉽게 개질할 수 있어 다양한 형태의 유기 변성 점토를 가능 하게 한다. 유기 변성 점토는 증점제로 사용할 뿐만 아니라 친수성인 점토 표면 성질을 소수성으로 변하게 하여 소수성 고분자-점토 나노복합체 제조에 사용된다. 예를 들면 ethylene glycol, glycerine같은 중성분자나 알킬암모늄 같은 유기 양이온이 들어갈 수 있는데, 2:1 형 광물에 유기 양이온이 들어간 경우에는 교환성 양이온도 추출되어 나온다. 이때 점토와 유기물 상호반응의 양상은 점토광물의 종류, 화학조성, 층간의 하전상태, 층간에 존재하는 물의 양과 무기 양이온의 원자가, 유기물의 종류, 형태, 크기, 극성기의 존재여부 등의 요인에 의하여 분자거동이 상의하게 변하다. Smectite계열의

점토는 Table 1 에 나타난 것과 같이 다양한 구조를 가지고 있다. Table 1 에서 나타낸 dioctahedral, trioctahedral은 unit cell (20개 산소와 4개 OH기 그리고 8개 tetrahedral site 와 6개의 octahedral site로 구성됨) 을 구성하는 octahedral site의 2/3 가 양이온으로 채워진 것을 의미하고 trioctahedral은 양이온이 모두 채워진 것을 나타낸다.

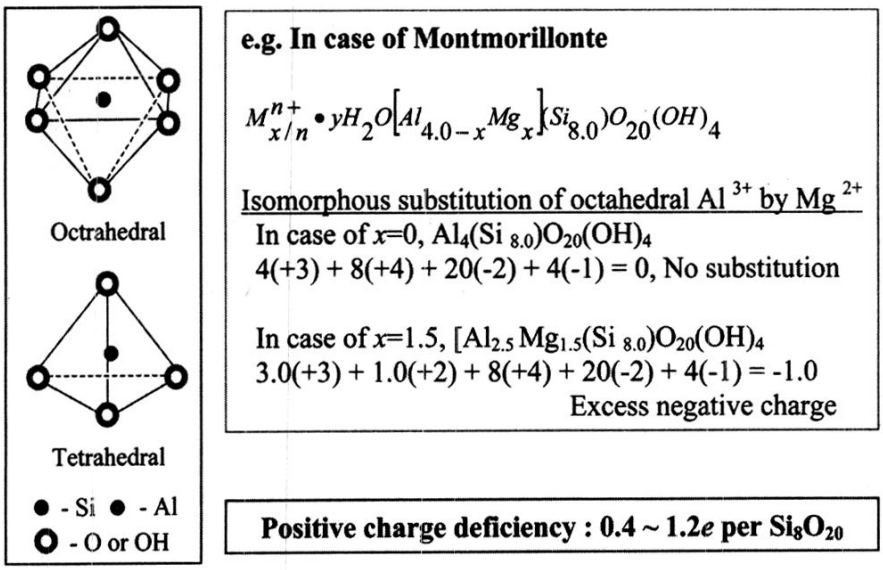
Table 1. Idealized structural formulas for some dioctaheadral and triotahedral 2:1 phyllosilicates

Mineral group	Dioctahedral	Trioctahedral
Pyrophyllitetalc	Pyrophyllite $[Al_4](Si_8)O_{20}(OH)_4$	Talc $[Mg_6](Si_8)O_{20}(OH)_4$
Smectites	Montmorillonite $M^{n+}_{x/n}yH_2O[Al_{4-x}Mg_x](Si_8)O_{20}(OH)_4$ Beidellite $M^{n+}_{x/n}yH_2O[Al_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ Nontronite $M^{n+}_{x/n}yH_2O[Fe_4](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$	Hectorite $M^{n+}_{x/n}yH_2O[Mg_{6-x}Li_x](Si_8)O_{20}(OH,F)_4$ Saponite $M^{n+}_{x/n}yH_2O[Mg_6](Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$
Micas	Muscovite $K_2[Al_4](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$	Phlogopite $K_2[Mg_6](Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$

Figure 1 (a) 에 smectite의 대표적 구조를 나타내었다. Smectite계열 점토 구조를 명확히 이해하기 위해 talc계열을 살펴보면, talc는 산소골격 내 tetrahedral site 와 octahedral site는 각각 Si^{4+}, Mg^{2+}로 모두 채워져 있어 전기적으로 중성이다. 또한 각 층은 약한 dipolar, van der waals인력을 띠고 있다. 이에 반해 mica 계열 중 한 점토인 muscovite는 Si^{4+}가 Al^{3+}로 tetrahedral site가 치환되어 있어 단위 셀당 2e의 전하를 띠게 된다. 전하는 층 사이에 존재하는 potassium 이온에 의해 중화된다. Smectite의 전하는 양 극단인 talc와 mica의 전하 값의 중간 정도를 나타낸다. Smectite의 전하 값은 Figure 1 (b) 에 나타낸 방법으로 계산하면 Si_8O_{20} 당 0.4-1.2e 범위 값을 나타낸다. 이 전하를 중화하기 위해 수산화 된 양이온이 점토 층간 사이 공간에 포함하게 된다. 자연 상태 에서 대부분 알칼리 금속 계열 이온 (Ca^{2+}) 을 포함하고 있으나 종종 알카리 금속(Na^{+})을 포함한다. Smectite계열에서 가장 흔한 점토인 montmorillonite는 octshedral site의 Al^{3+} 일부가 Mg^{2+}로 치환되어 양이온이 부족하여 전하를 띠게 된다. Hectorite의 경우 octahedral site 의 Mg^{2+} 일부분이 Li^{+}로 치환되어 있어 전하를 띤다. 이에 비해 beidellite 와 sponite는 tetrahedral site의 Si^{4+}가 Al^{3+}로 치환되어 전하를 나타낸다. Octahedral site에 치환된 smectite점토는 산소 골격전체에 전하가 분포하나 tetrahedral site에 치환된 smectite점토의 전하는 다소 국부적으로 존재한다.



(a)



(b)

Figure 1. Scheme of clay structures : (a) Idealized structure of smectite clay and (b) Isomorphous substitution of octahedral lattice.

점토광물은 친수성의 성질을 띠기 때문에 쉽게 물에 분산이 일어나나 유기물을 치환시킨 유기점토는 소수성의 성질을 가지고 있어 물에 분산이 쉽게 일어나지 않고 응집이 일어나게 되며 유기물과 높은 화학적 친화력을 가진다. 이러한 성질이 유기점토가 유기오염물을 제거하는 환경정화 물질로 이용될 수 있는 가장 기본적인 개념이다. 유기점토는 팽윤될 수 있고 탄화수소계 에서 교질화 할 수 있는 능력 때문에, 유기점토가 1950년대 이래로 페인트, 윤활제, 그리스, 퍼티(창유리접합제), 접착제, 농축제와 휨 방지제 등으로 사용 되어왔다. 그 이후로는 응집제, 흡착제, 화장품, 의약품 및 페인트 등에도 사용되고 있다. 최근 약10여 년 동안 유기양이온을 결합시킨 유기점토와 유기오염물간의 흡착연구 결과가 알려지면서, 폐수의 유기오염물 흡착물질(정화물질)로 활용되어 오고 있으며 현재도 활발한 연구가 선진국에서는 진행 중이다.

제2절 Sol-gel method

Sol-gel method에서 sol 이란 금속의 유기 또는 무기화합물을 적당한 액체의 용액과 함께 용액으로 만들고 용액 중에서 화합물의 가수분해-중축합 반응을 진행시키므로 액체에 미립자가 현탁된 상태를 말하며, gel 은 sol 이 되는 반응이 지속됨에 따라 분산된 고체분자들이 고분자화 되어 연속적인 고체 망상구조 (network structure)가 구성되면서 그 극간에 액체 혹은 기체가 포함되어 유동성을 잃은 상태를 말한다. Sol-gel method는 용액에서 출발하는 것이 보토이며, 이 경우 용액 중에 함유되는 물질은 보통 금속화합물, 물, 용매, 산 또는 알칼리, 그 외의 첨가물이다. 여기서 금속화합물은 목적으로 하는 산화물용으로 금속유기화합물과 금속무기화합물, 산화물 등이 있다. 이중 금속유기화합물 중의 금속 알콕사이드가 반응성이 좋고 용액 중에서 M-O-M 결합의 금속산화물 중합체 또는 금속산화물 gel 의 전구체 (precursor)를 만드는 등의 장점을 가지고 있기 때문이다. 이런 금속 알콕사이드는 화학식과 구조가 분명한 순수 화합물이여야 하고 합성 및 정제가 쉬워야 한다는 조건을 만족하여야 한다. 물은 가수분해용이고, 용매는 균질용액 제조용으로 일반적으로 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올류가 주로 사용되지만, 그 밖에 금속화합물을 용해하는 에틸렌글리콜, 에틸렌옥시드, 트리에탄올아민, 크실렌등도 사용된다. 산 또는 알칼리는 촉매로 사용되는데, 산의 경우는 염산, 황산, 초산, 질산 등이 있고 알칼리로서는 첨가 후 휘발하여 제거될 수 있는 암모나아가 사용된다. 그 외의 첨가물로서는 겔 모노리스의 균열을 방지하는 것으로 기대되는 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥산 등이 사용되고 균질한 반응 등의 목적으로 아세틸아세톤과 트리에틴올아민을 첨가하기도 한다.

Sol은 particulate sol 과 polymeric sol으로 나눌 수 있다. Particulate sol은 미세한 입자가 액체 중에 분산된 것으로 액체의 양이 줄어들거나 입자의 양이 많아지면 유동성이 줄어들고 점도가 급격히 증가하면서 gel 화가 진행되고, polymeric gel 은 액체 내에 입자가 고분자 상태로 분산되어 있는 경우를 말하며, 주로 유기금속화합물이 polymeric sol을 만든다. Sol-gel method의 장점은 저온에서 생성이 가능하고, 생성물이 미세하며, 균질한 입자를 형성하게 된다. 생산효율이 높고 유, 무기결합이 분자수준에서 가능하다.

가수분해 및 축합반응에 의한 sol-gel method 에서 금속유기화합물인 알콕사이드 M(OR)n 는 X-OH 종과의 반응은 다음과 같다.

$M(OR)n + mXOH \rightarrow M(OR)n-m(OX)m + mROH$

이 반응은 X 의 화학적 성질에 의존하며 알콕사이드의 반응은 다음과 같다.

X=H 일 때 : 가수분해반응 (hydrolysis)
$M-OR + HO-H \rightarrow M-OH + R-OH$
X=M 일 때 : 축합반응 (condensation)
$M-OR + HO-M \rightarrow M-O-M + R-OH$: alchol condensation
$M-OH + HO-M \rightarrow M-O-M + H-OH$: water condensation
X=R′ 일 때 : 화학적 치환반응 (chemical modification)
$M-OR + HO-R' \rightarrow M-OR' + R-OH$

가수분해 반응에서는 알콕사이드가 물과 반응하여 수산화기를 형성하고 부산물로 알콜을 발생시킨다. 가수분해에 의해 생성된 수산화기는 또 다른 알콕사이드의 수산화기나 알콕사이드와 반응하여 산소교각을 통한 금속 산화물 결합을 생성한다. 이들 반응에 의해 형성된 sol 입자들은 중축합 (poly condensation)에 의해 올리고머 (oligomer)로 성장하게 된다. 보통 산을 촉매로 사용하는 경우 겔화 시간은 길어지며 교차결합이 덜 이루어진 상태가 되어 섬유형태의 gel 을 형성하게 되며, 건조하는 동안 폴리머 배열을 가능하게 하고 열처리 후 치밀한 박막을 제조하는데 유리하다. 염기를 촉매로 사용할 경우 겔화 시간은 짧아지며 상 분리가 일어나고 구형의 겔이 형성되기 때문에 박막의 열처리 후 더 치밀한 구조를 나타내며, 보통 분말제조에 이용한다. 촉매에 의한 겔화 시간의 조절 외에도 용매, 온도 복합 리간드, 수분 등도 겔화 시간에 영향을 주는 인자로 작용한다. 일반적으로 반응성이 강한 금속 알콕사이드는 물과 급격하게 반응을 하여 입자를 형성하게 된다. 이 경우 용액 내에 미시적 또는 거시적으로 불균일한 산화물을 형성하게 되며, 특히 반응속도가 빠른 종과 느린 종을 함께 반응시킬 경우 반응속의 차이로 인한 상분리가 발생하게 된다. 이러한 경우에는 반응속도가 빠른 금속산화물의 반응성을 저하시켜서 상 분리를 막을 수 있다. 이 방법 이외에도 중심금속의 배위수가 클 경우 킬레이트

제 (chelating agent)를 사용하여 반응 안정성을 높일 수 있다. 이처럼 다양한 방법을 통하여 제조된 sol 용액은 장시간 동안 안정한 상태를 유지하게 된다. 이와 같이 용액 상태에서 가수분해와 축합반응을 시킨 후 코팅을 할 경우 점도를 조절함으로써 그 두께를 조절할 수 있고, 건조 시 균열이 가지 않는 범위 내에서 비교적 두꺼운 막을 얻을 수 있다.

제3절 Malachite green (MG)

Basic green 4 또는 victoria geen B로 불려지는 malachite green(MG) 의 분자식은 $C_{23}H_{25}ClN_2$이다. 청록색을 띄는 결정으로, 물과 에탄올에 녹는다. 분자량은 364.911 g/mol 이며 pH 변색지점은 pH 0.2 와 pH 11.5 이다.

Malachite green의 합성법은 벤즈알데하이드를 염산 또는 황산에서 다이메테인아닐린과 축합하여 p, p′-다이아미노트라이페닐메테인을 만들고 이것을 이산화납과 산으로 산화하여 합성하게 되며 MG가 합성되며 구조식은 Figure 2 (a) 과 같다. Malachite green은 비단, 양모, 가죽 등의 염색에 널리 사용되는 트리페닐메탄 염료의 일종이며, 진균류와 일부 원충류의 구제를 위하여 1930년대부터 사용해온 국소 방부제이다. 그러나 MG이 많은 동물과 세포주에 발암, 돌연변이 및 기형을 발현하는 물질(잠재적 발암물질)로 분류됨에 따라 미국에서는 1970년대 후반부터 희귀어종의 복원과 같이 국가적으로 필요한 경우에 한해서만 사용승인을 하고 있으며, 유럽연합에서는 등록뿐만 아니라 사용도 금지되고 있다.

영국에서는 2002년에 사용이 금지되었으며, 우리나라의 경우 식용어류에 사용을 금지하고 있다. 이와 같이 MG은 현재 사용이 금지되었으나 오랫동안 사용되어 왔으며 값이 싸고 방부효과가 뛰어나므로 영세양식업자들에 의해 오남용이 우려되는 동물용의약품으로 추정되고 있다. 양식어류인 송어나 메기 등 수산식품 중 MG을 검출하기 위한 전처리 방법으로는 가식부를 취하여 균질화한 후 일정량을 취하여 액-액추출법이나 고상추출법으로 추출하고 컬럼을 이용하여 정제하는 방법이 주로 사용되고 있다. 그러나 어류에 사용된 MG은 대사되어 무색의 leuco MG으로 환원되므로 산화납을 충진한 컬럼을 분석컬럼 뒤에 부착하여 leuco MG을 MG으로 산화한 후 분석하고 있는 실정이다. MG은 이온강도는 6.9이며 pH 4.0에서는 100% 이온화되고 pH 6.9에서는 50% 이온화된다.

MG과 leuco MG은 각각 617 nm, 265 nm에서 최대흡수파장을 가지며, MG이 세포의 표면에 흡착하게 되면 세포내의 활동에 의하여 leuco MG의 형태로 전환이 되게 되며 이는 근육조직에 잔존하여 세포의 숙주에게 문제를 일으키는 독성의 형태로 변하게 된다. 처음 표면에 흡착할 때는 chromatic MG의 형태로 흡착을 하게 되며, 흡착이 이루어진 뒤에는 carbinol base의 형태로 변하게 되며 이 형태가 되었을 때 세포벽에서 빠르게 퍼져나가게 된다. 세포의 내부에 도달하게 되었을 때

leuco MG의 형태로 전환이 되며 이 형태가 되었을 때 독성을 나타나게 되며, 세포 내에 잔존하는 기간 또한 길어지게 된다.

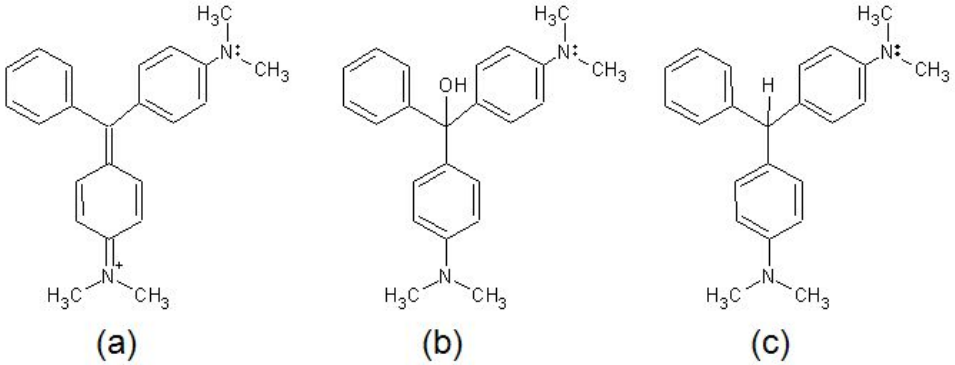


Figure 2. Chemical structure of malachite green, (a) chromatic MG, (b) carbinol base and (c) leuco MG.

제4절 연구내용 및 목적

본 연구에서는 sol-gel method 를 이용하여 합성한 AMP clay를 이용하여 펄프제조, 종이생산, 의류 염색, 피혁 전처리, 인쇄업 등의 산업에서 화학염료의 사용은 빈번히 이루어지고 사용된 염료는 버려지고 있다. 이렇게 버려진 화학 염료 중에는 자연에 유해한 물질도 있으며, 이러한 산업폐기물들로 인하여 환경오염이 심각해지고 있다.[1] 현재 화학염료의 제거를 위하여 물리적, 화학적, 생물학적으로 많은 연구가 진행되고 있다.[2] 일반적으로 방출수에 포함되고 있는 저 농도의 화학염료의 빠른 제거방법으로는 물리적 흡착을 이용한 방법이 고려되어 있어지고 있다. 흡착제로써 activated carbon[3-7], silica[8-11], clay[12-18], natural polymers[19-23], synthetic polymers[24-27], waste materials[28-31], inorganic nano-composites[32-34], various nano-tubes, glass fiber, alumina[55], silica[55]등 다양한 물질들을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

Organoclay중 음이온 clay는 양이온 물질과 극성물질을 흡착하는 효과가 있으나, 비극성 물질은 흡착하지 않는다. 비극성물질이나 음이온 분자는 양이온으로 변환된 거대 organoclay, 표면의 상태가 활성인 물질에 흡착 한다.[35] 대부분의 organoclay는 가늘고 긴 분자가 그 장축을 일정한 방향으로 향해 줄지어 서있는 구조(smectites)에 표면이 이온화된 alkyl-ammonium cations들이 붙어있는 구조이다. 각각의 얇은 층 사이의 alkyl-ammonium cations들의 상호작용에 의해 층간의 간격이 넓어지면서 층들의 박리가 이루어진다. 박리가 이루어진 층들은 수용액상에서 양이온 물질, 극성물질, 음이온 분자, 비극성물질등과 결합을 이루게 된다. 이러한 결합 반응을 이용하여 염료분자들을 결합시켜 분자들을 침전시킨 후 제거하여 산업폐수에 잔존하는 염료를 제거하고 반응물의 분석을 통하여 말라카이트 그린과 AMP clay의 반응 메카니즘의 규명이 본 연구의 목적이다.

제 2 장 문헌조사

MG 은 쉽게 구할 수 있으며 싼 가격과 사용의 용의함 때문에 오래전부터 살균제, 염료로써 다양한 산업현장에서 사용되어왔다. 그러나 이러한 MG 은 박테리아, 원생동물, 촌충류, 흡충, 갑각류등의 다양한 생물들에게 피해를 주며, 근육 내에서는 글리코겐을 분해하는 작용을 하며 어류의 아가미에 피해를 주고 어류의 형태를 변형을 유발하는 등 다양한 독성 때문에 현재는 사용이 금지되어 있다.

이러한 사용금지 조치로 인하여 MG 의 연구는 급격히 증가되었으며, 이러한 연구들의 방향은 MG의 검출, 제거에 집중되어지고 있다.

MG 의 제거방법에는 크게 미생물 분해를 이용한 방법과 흡착제를 이용한 방법이 있다. 그러나 미생물 분해를 이용한 방법은 고농도에서는 사용하기 힘들고, 처리비용이 많다는 단점이 있으며, 흡착제를 이용한 방법은 재 누출이 일어나는 단점이 있다. 흡착제를 이용한 방법중 재 누출에 의한 2차적 피해를 줄이기 위하서는 Si 물질을 이용하는 방법이 대체방법으로 고려되고 있다.

MG의 검출을 확인하는 연구에서는 MG 이 인체 또는 세포속으로 침투하였을 때 구조변화를 일으켜 형성되는 leuco MG 의 검출에 집중적인 연구를 하고 있으며, 시료의 다양한 전처리를 통하여 검출의 감도를 높이고 있는 실정이다.

현재 하천이나 바다, 또는 폐수에 녹아있는 MG 의 제거를 위하여 다양한 흡착제의 연구가 진행되고 있다. 이러한 흡착제들의 종류에는 대부분 값싸게 구할 수 있는 흡착제를 이용하여 처리비용을 줄이는데 목적을 두거나 흡착량을 증가시키기 위한 방법들이 고안되고 있다.

대부분의 흡착제를 이용한 말라카이트 그린 제거 연구가 pH에 의한 효과, 흡착반응 종결시간, 최대흡착량, 등온흡착식, 열역학측정값 등을 확인하여 흡착메카니즘을 확인하였다. 반응종결시간, 열역학측정값은 흡착제에 따라 매우 상의한 결과들이 나왔다. 흡착제의 종류별 최대흡착량은 activated carbon의 경우 가장 높은 500 mg/g 이 나왔으며, 대다수의 천연물 흡착제는 현저히 낮은 최대흡착량을 나타냈다. pH에 의한 효과 등온흡착식 등 비슷한 경향성이 보이는 결과도 있었다. pH에 의한 효과에서는 대부분의 흡착제들이 산성영역에서 흡착량이 낮게 나타났으며, Langmuir isotherm과 적합한 것으로 나타났다.

최대흡착량과 흡착시간을 증진시키기 위한 방법들도 고안되었는데, 이용된 방법에

는 교반속도의 변화, 초음파 처리등이 이용되었다. 흡착제의 변화와 처리방법의 보안을 통하여 유해염료인 MG의 제거를 효율적으로 상승시킬 수 있을 것으로 생각된다.

제 3 장 실험

제1절 실험재료

실험에 사용한 시약은 일본 Junsei 사(동경) 의 malachite green (oxalate) 98.0% , magnesium chloride heaxhydrate 98.0, Sigma-Aldrich 사의 3-aminopropyl-triethoxysilane 99% 를 구입하여 실험에 사용하였으며, MG 용액은 3차 증류수를 이용하여 300 μM 농도로 제조하여 광분해 (photolysis) 방지를 위하여 어두운 곳에 보관한 후 필요에 따라 이를 10배 에서 100배 희석하여 사용하였다.

제2절 AMP clay 의 합성

AMP clay 의 합성은 다음과 같은 순서를 거쳐 합성하였다. 0.84 g의 magnesium chloride heaxhydrate를 20 g의 에탄올에 용해시켰다.

완전히 용해된 용액에 1.3 mL의 3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES)을 한 방울씩 넣어주며 교반한 뒤 용액내부에 흰색의 부유물이 형성됨을 확인하고, 24시간 교반을 하였다. 교반이 끝난 용액을 3000 rpm의 속도로 10분간 원심 분리 하여 침전물을 분리하고 분리된 침전물을 다시 에탄올에 용해시킨 후 원심분리를 하기를 3회 반복하여 과반응물 및 불순물을 제거한 뒤 40°C에서 건조하였다. 건조된 AMP clay를 막자와 막자사발을 이용하여 균일한 크기로 분쇄하여 흰색의 분말을 얻었다. 본 실험에서는 AMP clay를 증류수에 녹여 20분간 초음파처리를 하였다. 초음파 처리를 통하여 AMP clay를 완전하게 박리시킨 후 MG 과의 흡착거동 확인실험에 사용하였다.

제3절 분석

1. Ultraviolet visible (UV-Vis) spectrophotometry

UV-Vis Spectrophotometer S-3100 Sinco, Korea 를 이용하여 파장값 200 nm에서 800 nm 영역까지를 100회 스캔하여 오차를 줄였다. 분석 시료는 석영셀을 사용하였으며, malachite green의 농도는 Beer-lambert 법칙을 이용하여 확인하였다. 이때 사용한 몰흡광계수 (molar absorption coefficient) 는 148,900 M^{-1} cm^{-1} 이다.

2. Elemental analyzer (EA)

CE Instruments사의 EA-1110모델을 이용하여 AMP clay 를 0.1 g/mL 로 제조하여 준비한 뒤 운반기체를 99.99% 산소를 이용하여 C, H, O, N의 함량비를 확인하였다.

3. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES)

AMP clay 와 MG와 반응 후 침전물에 포함되어 있는 Mg, Si의 함량을 분석하기 위하여 AMP clay 는 0.1 g/mL 의 농도로 제조한 뒤 측정하였으며, 300 μM 의 MG 을 1L 제조한 뒤 AMP clay 의 농도가 각각 0.1 g/L, 0.4 g/L, 0.6 g/L, 0.8 g/L, 1.6 g/L, 2.4 g/L 가 되도록 넣어 준 뒤 1시간 교반 후 1시간 침전하여 상등액과 침전물을 분리하여 각각의 Mg, Si의 함량을 Perkin-Elimer사의 2380모델을 이용하여 분석하였으며, Rf power: 1.2Kw, Torch height 15 mm from inductive coil, coolant gas rate: 14 L/min, plasma gas rate: 1.2 L/min, carrier gas rate: 1.0 L/min, purge gas rate: 3.5 L/min, optical system: double grating in czerny-turner mounting 다음과 같은 조건에서 분석하였다.

4. ^{29}Si solid nuclear magnetic resonance (NMR)

분석은 12.0 kHz의 magic angle spinning 상태에서 Bruker science 사의 Bruker AVANCE 400WB 모델을 사용하여 Si의 거동을 확인하였다.

5. Ion chromatography (IC)

AMP clay 에 존재하는 Cl의 함량을 분석하기 위하여 AMP clay의 농도가 0.1 g/mL 로 제조한뒤 Metrohm사의 761 compact IC를 이용하여 분석시료에 포함되어 있는 Cl의 함량을 분석하였다.

6. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

AMP clay 와 MG과 AMP clay 반응 침전물의 거동 변화를 확인하기 위하여 AMP clay 분말과 300 μM 의 MG 을 1 L 제조한 뒤 AMP clay 0.8 g 과 반응시킨 후 형성된 침전물을 원심분리를 이용하여 분리한 뒤 40℃에서 24 시간 건조하여 얻어진 분말을 Therm Fisher Scientific사의 nicolet 6700 모델을 이용하여 500 cm^{-1}에서 4000 cm^{-1} 영역의 파장에서 조사하여 측정하였다.

7. Scanning electron microscope (SEM)

Hitachi사의 S-4800 모델을 이용하여 가속전압 10-18 kV에서 관찰하였다. 본 연구에서는 직경 100 mm, 두께 550 μm인 p-type(100) 단결정 실리콘 웨이퍼에 위에 200 nm SiO_2 층이 증착된 기판을 사용하였다. 기판 표면의 유기물과 기타 분순물을 제거하기 위해서 wet-station 중 SPM cleaning (H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1)과 DHF cleaning (D.I. water : HF = 10 : 1) 세정공정을 통해 기판을 세척한 뒤 AMP clay 0.1 g 을 1 mL 의 증류수에서 20분간 초음파 세척기를 이용하여 완전히 박리시킨 후 실리콘 웨이퍼 위에서 용매를 제거한 뒤 관찰하였다.

8. Transmission electron microscope (TEM)

JEOL 사의 JEM-2100F 모델을 사용하여 시료를 분석하였다. 본 연구에서는 직경 100 mm, 두께 550 μm인 p-type(100) 단결정 실리콘 웨이퍼에 위에 200 nm SiO_2 층이 증착된 기판을 사용하였다. 기판 표면의 유기물과 기타 분순물을 제거하기 위해서 wet-station 중 SPM cleaning (H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1)과 DHF cleaning (D.I water : HF = 10 : 1) 세정공정을 통해 기판을 세척한 뒤 AMP clay 0.1 g 을 1 mL 의 증류수에서 20분간 초음파 세척기를 이용하여 완전히 박리시킨 후 실리콘 웨이퍼 위에서 용매를 제거한 뒤 관찰하였다.

9. X-ray diffraction (XRD)

X'Pert PRO MPD, PANalytical, Netherlands 을 이용하여 측정하였으며, 이때 분석조건은 Cu-Ka : 40 kv, 30 mA, Scanspeed 2° / min, 2Θ : 20-90° 였다.

제 4 장 결과 및 고찰

제1절 pH에 의한 제거

MG의 특성상 알칼리에 약하다. 알칼리조건에서 MG 는 Figure 3 의 (b) 의 형태로 존재하게 되며 이러한 형태로 존재할 경우 MG 은 본연의 녹색을 잃게 되고 최대흡광도 값은 255 nm 이다. 이와는 반대로 산성조건하에서는 (a) 의 형태로 존재하며, 이때 최대흡광도 값은 617 nm 이다. 최대흡광도 값의 변화는 MG 의 페놀링의 연결구조에서 이중결합의 존재 유무에 의해서 이루어지며, 이중결합이 많을수록 최대흡광도는 높아지는 경향을 보인다. MG 을 증류수에 용해시키면 pH 는 4-6 영역에서 안정화가 된다. 하지만 pH 가 염기로 변하게 되면 MG 는 염기성형태로 변하면서 최대흡광도 값이 변하게 된다. 이는 Figure 4 를 통하여 확인하였다. 또한 AMP clay 가 서로 다른 두 가지 형태의 MG 와 반응이 일어남을 Figure 5. 를 통하여 확인하였다.

제거 메카니즘에서 pH에 의한 영향은 매우 중요하다. 본 연구에서 흡착제와 염료와의 pH에 의한 영향을 확인하기 위하여 HCl과 NaOH를 이용하여 초기 pH값을 변화시켜 각각의 pH별로 제거율 및 단위흡착량을 확인하였다. 그 결과 pH 3에서 4의 영역에서는 40% 이하의 낮은 제거율을 보였으나, pH 5에서 11까지의 영역에서는 90-99% 의 높은 제거율을 보였다(Figure 6).

MG 을 이용한 연구 중 등나무 톱밥가루를 이용한 Hameed[36]의 연구에서는 pH가 높아지면 단위흡착량도 증가하는 경향을 보였으며, 야자과 나무 줄기섬유를 이용한 Hameed[37]의 연구에서는 pH 4에서 8까지의 영역에서 가장 높게 나타나고 산성과 염기영역에서 다소 낮은 경향을 보였다. 닭 깃털을 이용하여 MG 을 제거한 Mittal[38]의 연구에서는 pH 3에서 50%의 낮은 제거율을 보였으며, 갈대의 뿌리를 이용한 Zhang[39]의 연구에서 또한 pH 3에서 30%의 낮은 제거율을 확인할 수 있었다. 이는 산성조건이 염료의 제거 메카니즘에 저해작용을 하는 것으로 보여진다.

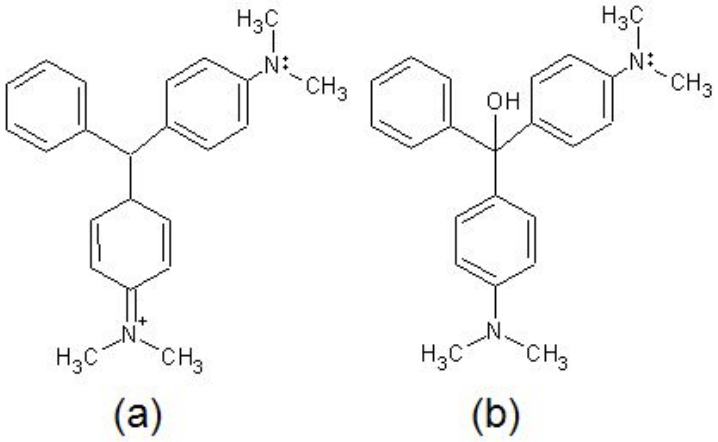


Figure 3. Chemical structure of malachite green (a) acidic form and (b) basic form.

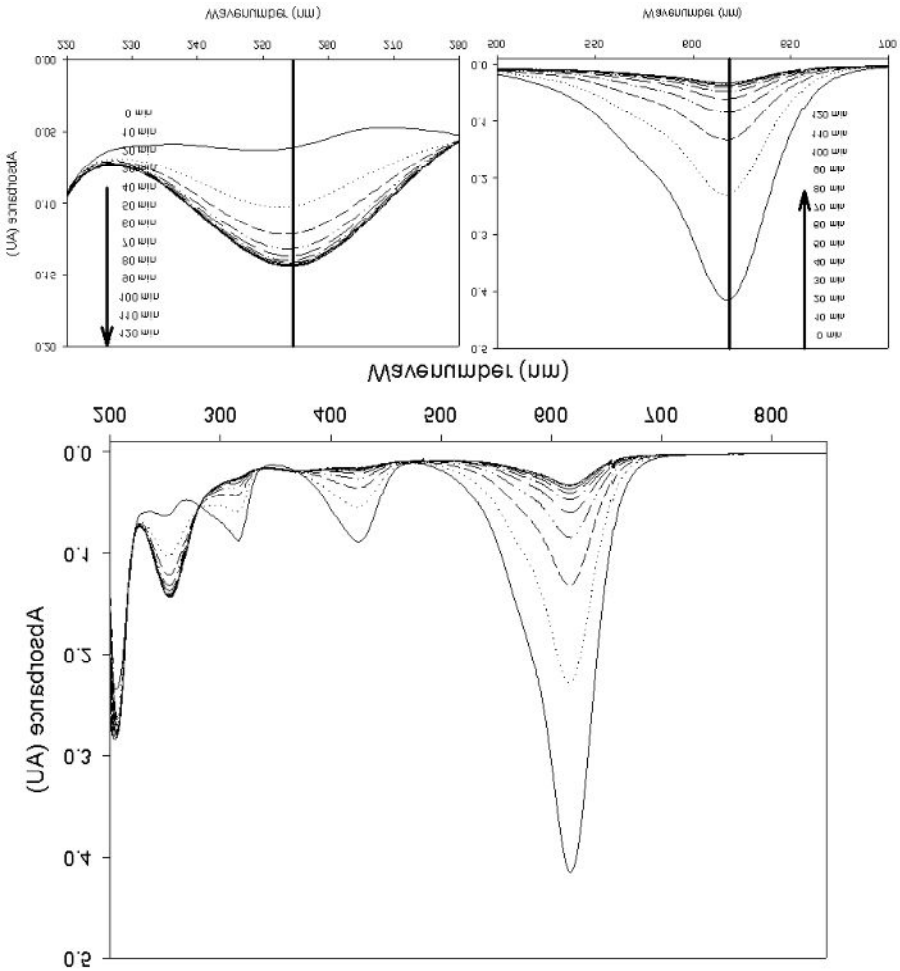


Figure 4. UV-vis spectra of malachite green 3 μM in DI water at pH 10.02.

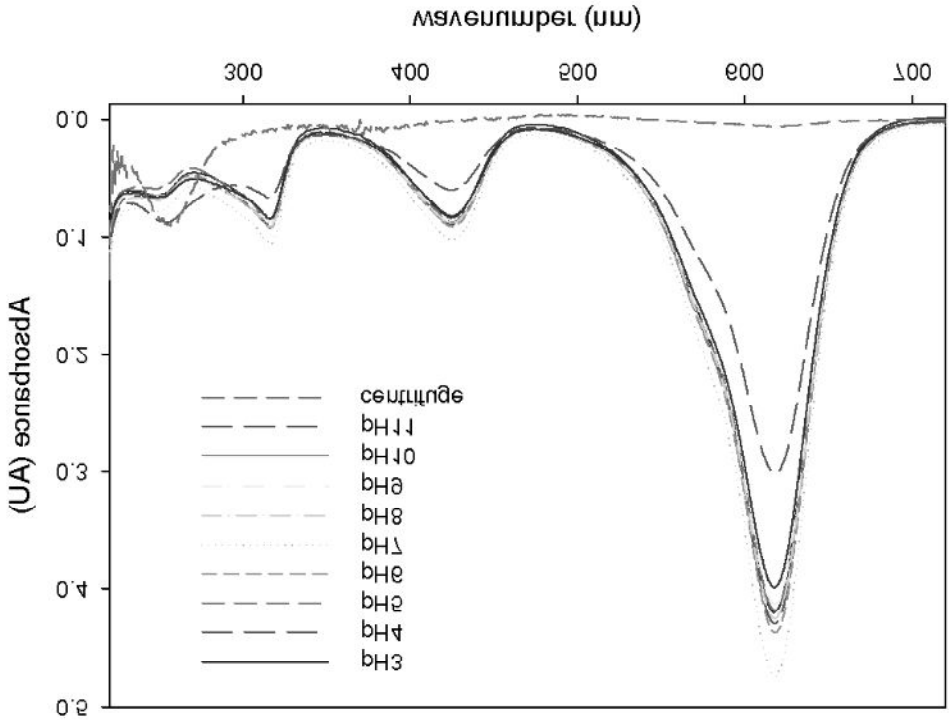


Figure 5. Spectra of malachite green on each initial pH and after reaction of malachite green with AMP clay.

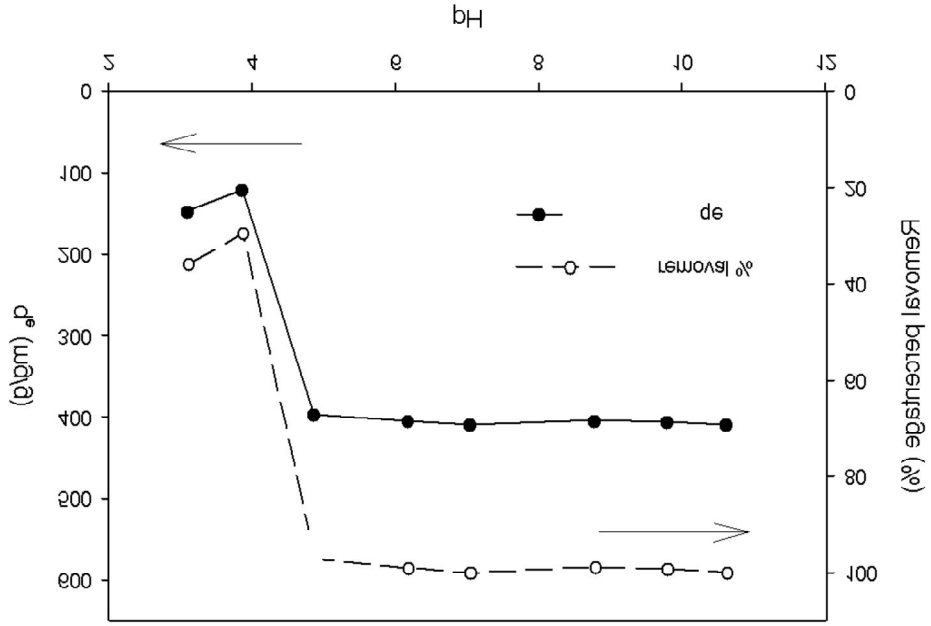


Figure 6. Effect of pH on equilibrium uptake of malachite green ($3x10^{-6}$M) by AMP clay (0.01 mg/ml) at room temperature.

제2절 제거속도론

속도론적 해석을 하기 위하여 가장 먼저 MG과 AMP clay와의 반응종결시간의 확인이 필요하였다. 30 μM 의 MG에 0.24 mg/ml 의 AMP clay를 반응시켜 시간에 따른 흡광도를 617 nm 파장에서 확인하여 흡광도를 농도의 값으로 변환하였다. 흡광도의 농도로의 전환에는 Beer-Lambert 법칙을 이용하였으며, MG 의 흡광계수값은 148900 $M^{-1}cm^{-1}$을 사용하였다. 실험의 결과 MG 과 AMP clay의 반응종결시간은 120분으로 확인할 수 있었다(Figure 7). 본 연구의 반응시간을 다른 흡착제를 이용한 연구와 비교해보면, 등나무 톱밥가루[36], 야자과 나무줄기섬유[37], 짚[42], 활성탄[44] 이용한 Hameed의 연구에서는 반응종결시간이 각각 210분, 140분, 70분, 80-170분으로 측정되었다. 닭 깃털을 이용한 Mittal[38]의 연구에서는 150분, 갈대뿌리를 이용한 Zhang[39]의 연구에서는 180분, 플라타나스 나무의 낙엽을 이용한 Hamdaoui[40]의 연구에서는 200분, chitosan bead를 이용한 Zehra Bekci[41]의 연구에서는 300분 점토계열의 bentonite를 이용한 Emrah Bulut[43]의 연구에서는 60분의 반응종결시간이 소요되었다. 본 연구의 결과 값은 120분으로 다양한 흡착제들과 비교하여 비교적 빠른 반응종결시간을 가지는 것을 확인하였다.

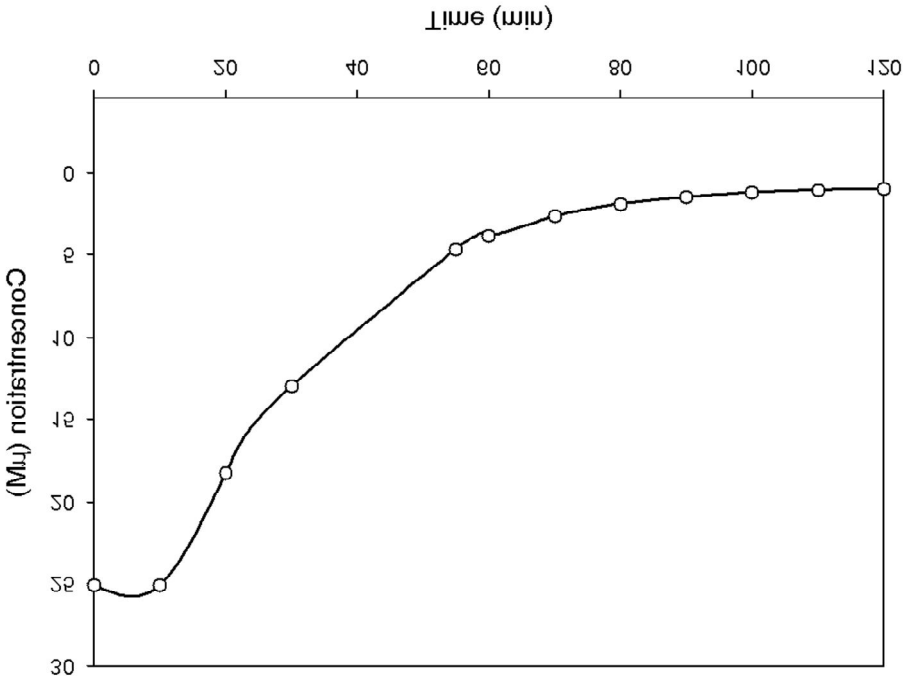


Figure 7. Kinetic study of malachite green with AMP clay.

AMP clay 의 최적 반응 농도를 확인하기 위하여 3 μM 의 MG 각각 다른 농도의 AMP clay를 2시간 교반 후 2시간 정치하여 3000 rpm 에서 10분간 원심분리 하였다. 원심분리 된 시료의 상등액을 취하여 UV-spectrophotometer (Sinco S-3100) 를 사용하여 흡광도를 측정하여 반응 종결이후 잔여 MG 의 농도를 확인한 결과를 토대로 최적반응농도를 계산하였다. Figure 8 의 그래프에서 q_e는 단위흡착제당 흡착량을 뜻하며, 그래프에서 q_e의 값이 0.03 mg / 10 mL에서 0.1 mg / 10 mL 의 범위 에서는 일정하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이 이전의 0.01 mg / 10 mL 에서 0.03 mg / 10 mL 의 구간에서의 경향성은 제거율로 미루어 볼 때, 흡착제의 양이 너무 작아서 발생한 오차 값으로 생각된다. 0.1 mg / 10 mL 이후의 영역에서 제거율은 변화가 없지만, 단위흡착제당 흡착량이 감소하는 현상은 흡착제의 양이 과량으로 존재하는데 기인하는 결과 값으로 생각된다. Figure 8 의 그래프를 토대로 단위흡착제당 최대 흡착량을 계산결과 0.1 mg / 10 mL 의 농도에서 단위흡착제당 최대 흡착량을 확인할 수 있었다. 이는 추후 실험에 사용되는 흡착제의 최적의 양을 확인하기 위하여 측정하였으며, 모든 실험의 흡착제의 농도는 여기서 계산한 단위흡착제당 최대 흡착량이 되도록 설정하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 흡착제의 최대 흡착량은 334.7 mg/g 으로 측정되었으며, 이는 흡착제로 활성탄을 이용할 때보다는 다소 낮은 결과이지만, 활성탄을 제외한 점토나, 다양한 유기물질들을 이용한 흡착제들과 비교하였을 때 뛰어난 흡착량을 나타내는 것으로 확인되었다(Table 2).

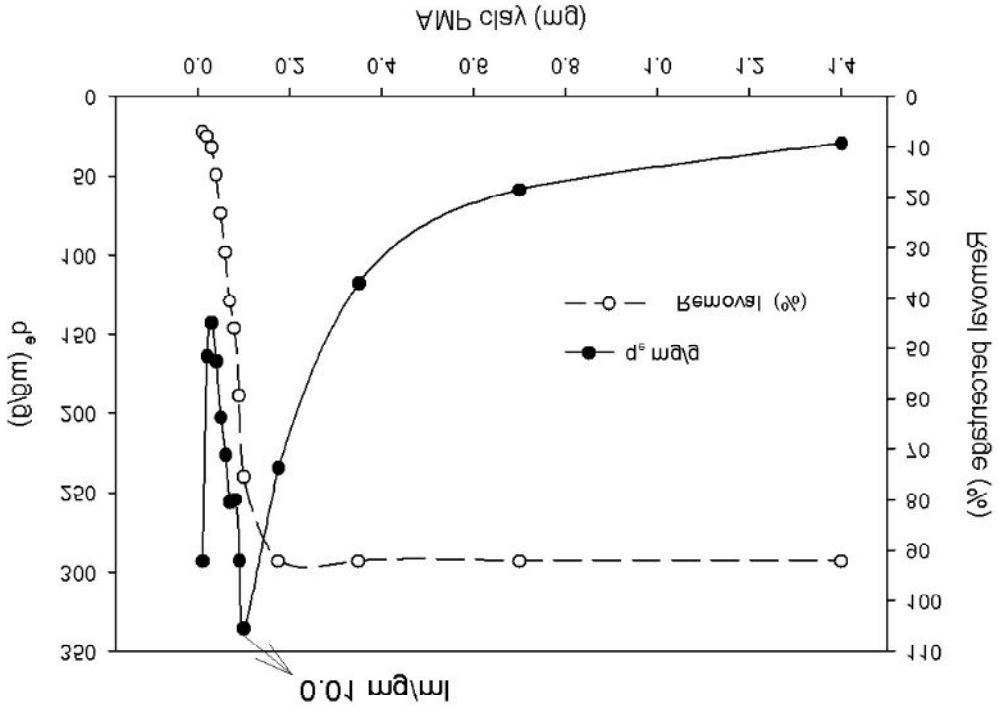


Figure 8. Effect of adsorbent mass on the adsorption of MG by AMP clay.

Table 2. Reported maximum adsorption capacities (mg/g) in the literature for MG obtained on low-cost adsorbents

Adsorbent	q_e (mg/g)	References
Activated carbon	509	45)
AMP clay	334.7	This study
Bentonite	178.6	43)
Bagasse fly ash	170.3	46)
Jute fiber carbon	136.6	47)
Biomass of *Pithophora sp.*	117.6	48)
Activated carbon (waste apricot)	116.3	49)
Cyclodextrin-based adsorbent	91.9	50)
Activated slag	74.2	51)
Hen feathers	26.1	38)
Iron humate	19.2	52)
Arundo donax root carbon	8.69	39)
Sugar cane dust	4.88	53)
Activated charcol	0.180	54)

AMP clay 에 대한 MG 의 흡착반응을 속도론적으로 해석하기 위하여 다음 유사일차반응식 (식 (1))과 유사이차반응 (식 (2))에 적용하여 흡착 메카니즘을 조사하였다.

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - k_1 t \tag{1}$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_2 t \tag{2}$$

여기서 $[A]$ 는 각 시간동안 MG의 농도이고, $[A]_0$는 초기 MG의 농도이며, k_1과 k_2 는 각각 유사일차반응속도상수 및 유사이차반응속도상수 이다. 초기 pH 에 따른 흡착실험 데이터를 위 식에 적용해본 결과 유사일차반응에 더 적합함을 알 수 있었다(Figure 9.).

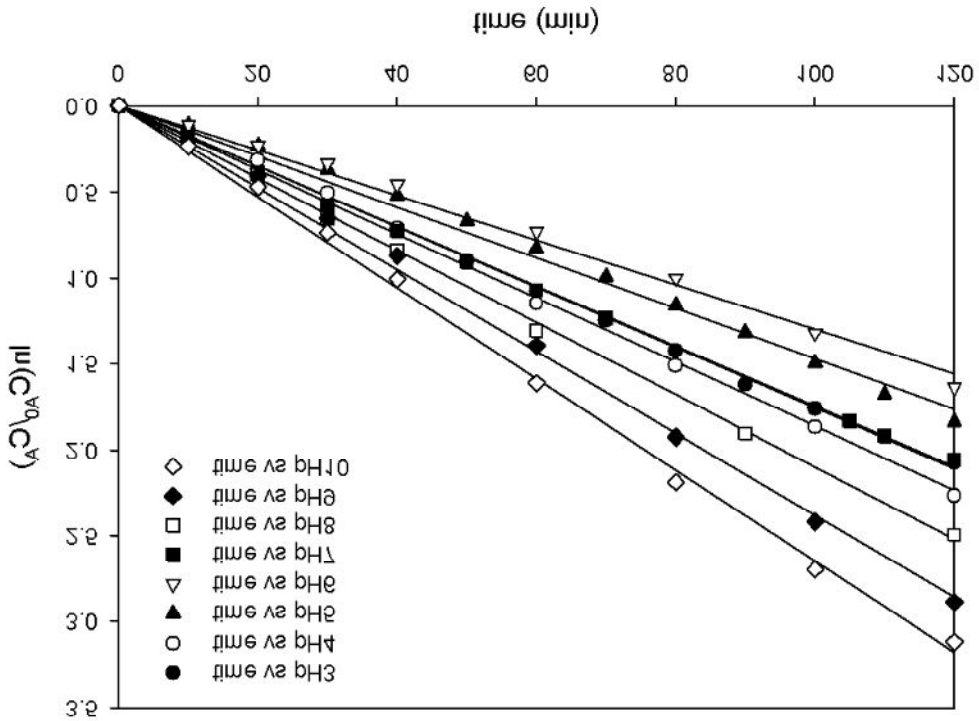


Figure 9. Pseudo-first order kinetics of malachite green onto AMP clay for different initial pH.

제3절 등온 흡착제거

AMP clay에 대한 MG 흡착반응의 메카니즘을 규명하기 위하여 식 (3)의 Langmuir isotherm과 식 (4)의 Freundich isotherm에 적용하여 보았다.

$$q_e = \frac{C_e}{(1/q_{\max}K_L)+(C_e/q_{\max})} \tag{3}$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{4}$$

여기서 q_e 는 흡착제의 단위무게당 흡착된 양 (mg/g)을 의미하고 $q_{\max}$ 는 q_e 의 최대값(mg/g), C_e 는 평형에서 MG의 농도 (mg/L), K_L 는 흡착에너지와 관련된 Langmuir상수 이며, K_F 와 n 은 각각 흡착제의 흡착량과 흡착강도를 의미한다. 식 (3)과 식 (4)를 다음의 식 (5)와 식 (6)과 같이 직선회귀식으로 표현할 수 있으며 이로부터 등온흡착식의 요소들을 구할 수 있었다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \tag{5}$$

$$\log q = \log K_F - \frac{1}{n} log\, C_e \tag{6}$$

그 결과 Langmuir isotherm에 더 적합함을 확인하였다(Figure 10). 이는 MG과 AMP clay의 반응이 균질한 표면에 단층으로 반응한다는 것을 암시하는 결과이다. AMP clay와 비슷한 구조를 지닌 점토를 흡착제인 bentonite를 이용한 Bulut[43]의 연구결과 역시 Langmuir isotherm에 더 적합한 결과를 유추하였다. 이는 두 흡착제 모두 점토라는 특성이 강하게 작용한 것으로 보인다.

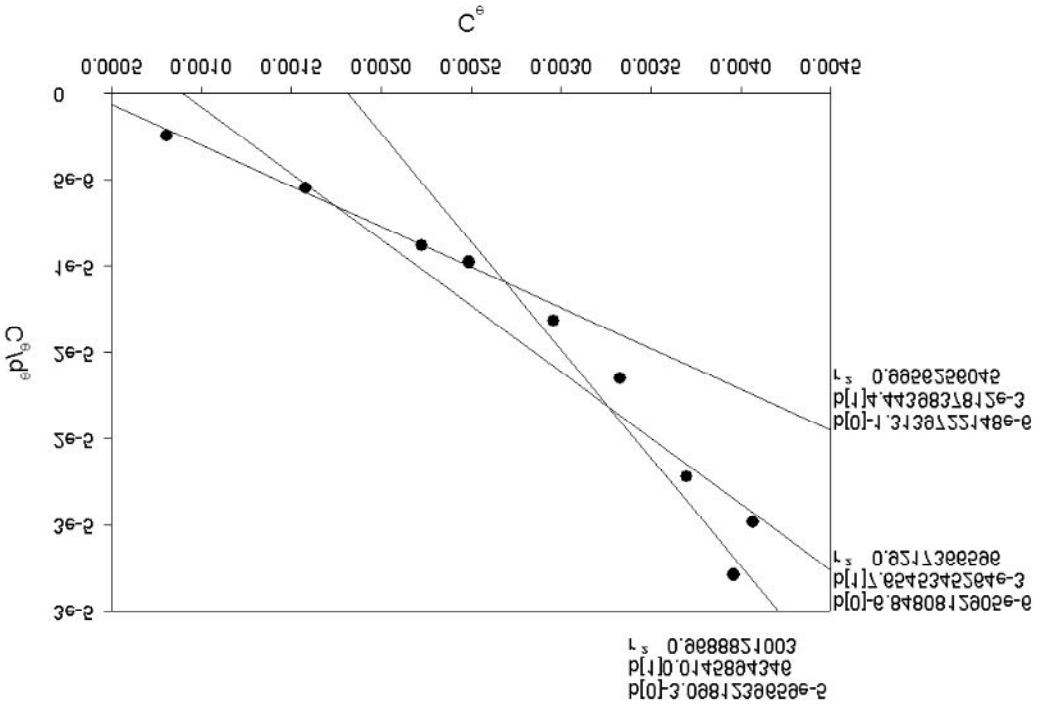


Figure 10. Langmiur plots for adsorption of MG onto AMP clay.

제4절 열역학적 해석

본 연구의 흡착반응에 미치는 반응온도의 영향을 조사하기 위하여 MG의 초기농도는 3 μM, AMP clay의 농도는 0.01 mg/mL 로 하고, 반응온도를 293.15 K, 313.15 K, 333.15 K 로 변화시켜가면서 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. 온도가 증가할수록 평형 흡착량은 증가하는 것으로 나타났으며, 식 (1)의 유사 일차반응 속도식에 적용하여 각 반응온도에서 속도상수 및 평형흡착량을 계산하였다 (Figure 11).

활성화 에너지 (E_a) 는 Arrhenius 그래프로부터 구할 수 있었으며, Arrhenius 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{7}$$

여기서 k_1 은 유사일차반응속도상수 (g/mol · min) 를 의미하며, R 은 기체상수 (8.3154 J/mol · K), T 는 절대온도 (K), A 는 Arrhenius상수를 의미한다. Figure 11 의 직선의 기울기를 통하여 활성화 에너지 (E_a) 는 50.19 kJ/mol 인 것으로 조사되었다. 반응온도의 영향을 열역학적 의미에서 접근하기 위하여 온도와 평형상수의 관계를 나타내는 van't Hoff 식을 이용하였다.

$$d\ln K / d(1/T) = -\triangle H / R \tag{8}$$

각 온도에서 산정한 K 를 식 (8)에 대입하여 $1/T$ 의 변화에 따른 $\ln K$ 의 변화율로부터 표준상태에서의 흡착반응의 엔탈피 변화를 산정하였으며, $\triangle G$ 는 식 (9)를 적용하여 구하였다.

$$\triangle G = RT\ln K \tag{9}$$

$$\triangle G = \triangle H - T\triangle S \tag{10}$$

활성화 에너지의 값이 5-40 kJ/mol 은 물리적 흡착을, 40-800 kJ/mol 은 화학적

흡착을 의미한다. 본 연구의 활성화 에너지 값은 50.19 kJ/mol 로 측정되었으며, 이 측정값을 통하여 흡착거동은 화학적 흡착에 더 가까운 것으로 확인할 수 있었다. 47.41-47.74 kJ/mol의 엔트로피 값은 본 연구의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내며, 334.14-373.40 kJ/mol의 깁스 자유에너지 값은 흡착반응이 현재의 온도에서 비자발적인 반응임을 암시한다(Table 3).

$\triangle H$ 의 값이 높은 것으로 미루어 MG과 AMP clay의 흡착이 강한 결합임을 알 수 있다. 그러나 다른 한편으로는 E_a,$\triangle G$, $\triangle H$ 의 값이 양수인 것으로 미루어 보아 흡착 공정에 에너지벽이 존대하는 것으로 짐작할 수 있다. 세 개의 값이 이러한 경향을 나타내는 것은 전이상태의 활성화된 복합체의 들뜬상태에서 일반적으로 나타나는 경향이다. $\triangle S$ 의 값은 고체-액체의 표면의 무질서도가 점점 줄어드는 것으로 설명할 수 있다.

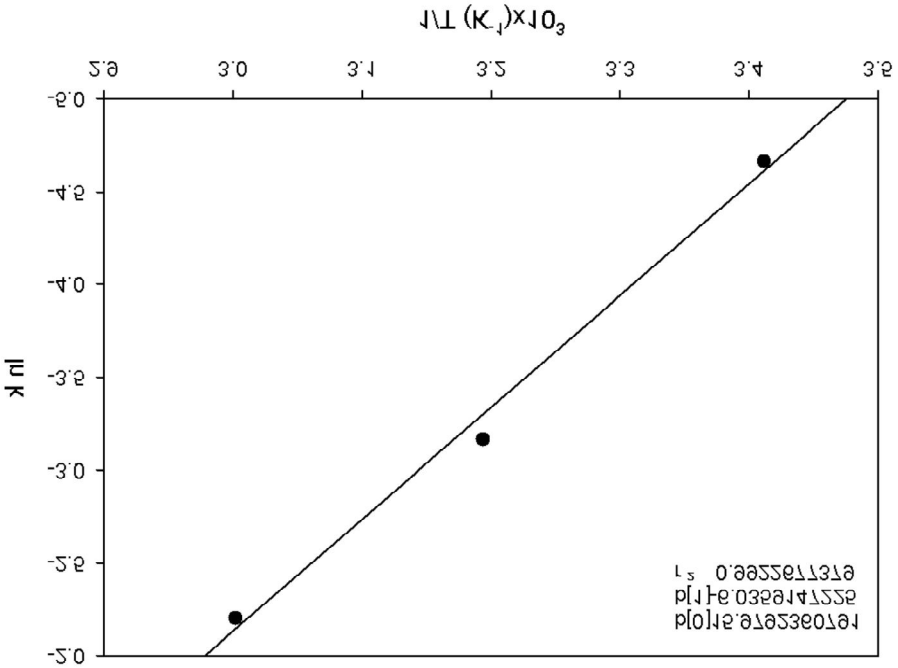


Figure 11. Plot of ln*k* versus 1/T for malachite green onto AMP clay.

Table 3. Thermodynamic parameters for adsorption of MG on AMP clay

T(K)	E_a (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol・K)	ΔG (kJ/mol)
293.15	50.19	47.74	-0.98	334.14
313.15		47.58	-0.98	353.28
333.15		47.41	-0.98	373.40

제5절 말라카이트그린의 제거 메카니즘 제안

열역학적 해석과 등온 흡착식의 적용을 통하여 본 실험의 흡착공정의 메카니즘을 확인하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM), elemental analyzer (EA), ion chromatography (IC), inductivly coupled plasma (ICP), fourier transform infrared (FT-IR), x-ray diffraction (XRD)를 이용하여 결과를 확인하였다. 결과값을 토대로 하여 Figure 12 과 같은 도안을 작성하였다. MG과 AMP clay와의 흡착공정의 메카니즘의 확인은 육안으로 확연한 침전을 확인할 수 있다(Figure 13). 또한 반응이 종결된 침전물을 3개월간 정치시켜 자발적인 탈착이 이루어지는지 확인한 결과 자발적으로 탈착은 이루어지지 않는 것으로 확인되었다. 실험에서 반응물은 Figure 13 의 (c) 에서 아래 부분에 존재하는 푸른색 침전물을 원심분리 하여 분석하였다. 본 연구의 흡착공정 메카니즘은 점토의 이온교환으로 설명할 수 있다. 점토의 이온교환은 MG이 AMP clay와 이온교환을 통하여 MG이 AMP clay의 구조사이로 들어가게 된다. 이렇게 되면서 AMP clay의 층상구조가 붕괴되게 된다(Figure 14). 이온교환으로 인하여 붕괴된 AMP clay의 구조 때문에 형성된 마그네슘과 실리콘 조각들도 MG과 반응을 하게 되는데 먼저 마그네슘은 공유결합을 이루고 실리콘은 이온결합을 이루게 된다. 이 두 개의 다른 결합 때문에 반응물은 서로 응집하여 침전물로 형성이 된다. 이는 MG의 각기 다른방향의 질소가 각기 다른 결합을 주도하기 때문에 이루어지는 현상이다. 이러한 현상은 Figure 16 의 (c)를 통하여 확인할 수 있다. XRD spectrum에서 (a) AMP clay의 59Θ 부근의 peak은 AMP clay의 특성구조인 semctite구조를 나타내는 peak이다. 이 peak이 (c) reaction product에서 확인되지 않는 것으로 AMP clay의 구조가 붕괴됨을 확인하였다.

침전물을 채취하여 분석한 결과 값을 토대로 AMP clay와 MG과 서로 응집되어 있음을 확인할 수 있었다(Table 4). SEM-EDAX data는 AMP clay 만의 원소를 분석한 결과로서 magnesium과 silicon의 함량 비를 확인하기 위하여 측정하였다. EA, IC, ICP-AES data는 AMP clay와 반응물의 원소비를 이용하여 이 반응공정의 메카니즘과 AMP clay의 구조식을 확인하기 위하여 측정하였다. 그 결과 AMP clay의 구조식은 $[ClH_3N(CH_2)_3]_5[Si_5Mg_4O_6(Si_3Cl_3H_{11})]$으로 확인하였으며, 침전물의 탄소 % 가 높아진 것으로 유기물은 MG이 함께 존재하는 것으로 해석할 수 있었

다. 또한 FT-IR의 결과를 통하여 AMP clay의 작용기인 아민이 반응물에도 존재함을 확인하고, silicon과 연관된 peak의 생성을 통하여 Figure 12 의 메카니즘을 확인하였다.

MG과 AMP clay의 이온교환을 확인하기 위하여 MG의 농도를 270 ppm 으로 고정한 뒤 AMP clay의 농도를 증가시켜 상등액의 magnesium과 silicon의 함량을 확인하였다(Figure 19). 그 결과 전체의 결과물에서 상등액에 magnesium과 silicon이 검출되었으며, AMP clay의 투여량이 0.2 g 에서 2.4 g 으로 늘어날수록 검출양도 magnesium은 14.38 ppm에서 114.2 ppm으로 silicon은 27.06 ppm에서 290.2 ppm으로 증가하였다. 0.8 g 이상부터는 상등액의 함량보다 침전물의 함량이 더욱 증가한다. AMP clay가 과량으로 반응하여 magnesium이 clay의 구조에 남아있게 되고 반응물들과 함께 침전되어 일어나는 결과이다. ^{29}Si-NMR data에서 반응물의 T^2위치에서 변화가 발생함을 확인하였다. 이 결과로 반응물의 Si의 주변에 OH가 많아졌다는 것을 확인할 수 있었다(Figure 18).

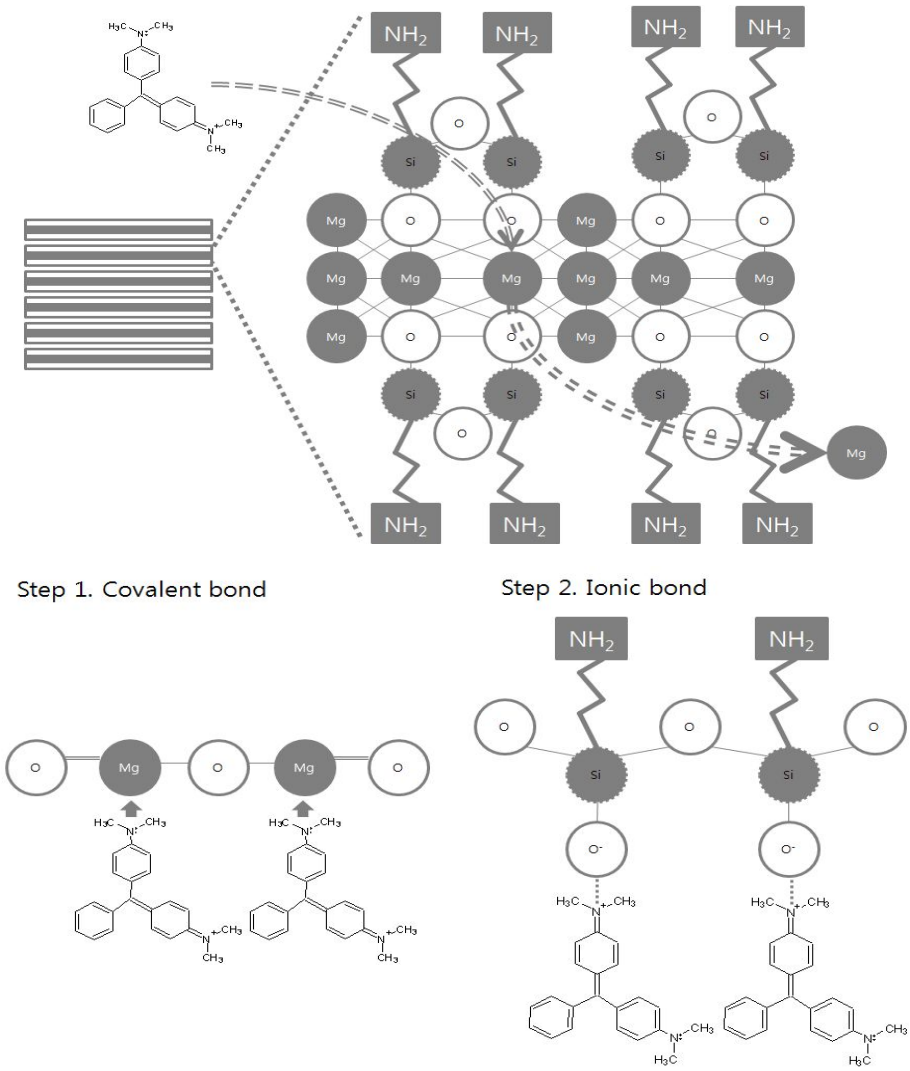
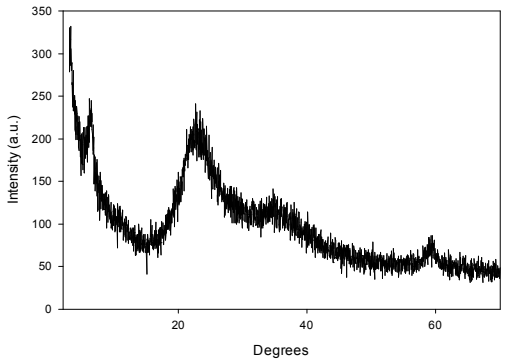


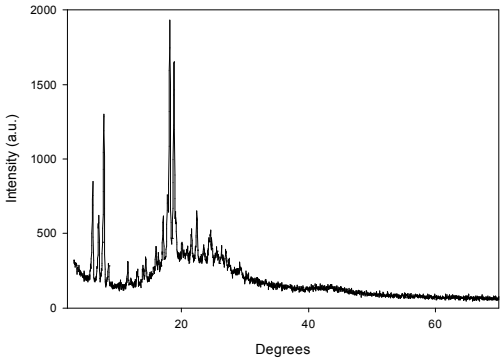
Figure 12. Scheme of cationic exchange of AMP clay with malachite green.

Figure 13. Optical images of AMP clay with malachite green (a) exfoliated AMP clay in DI water. (b) malachite green in DI water. (c) mixture of AMP clay and malachite green for 10 minutes, (d) mixture of AMP clay and malachite green after 3 months.

(a)



(b)



(c)

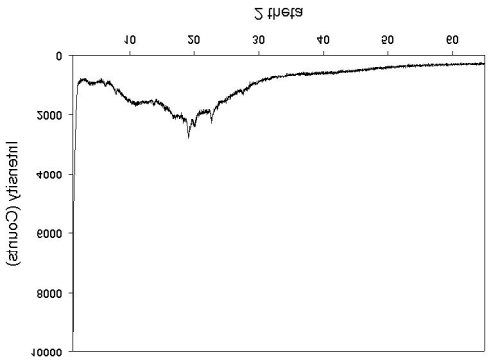


Figure 14. XRD patterns (a) AMP clay, (b) malachite green, (c) reaction product with malachite green.

Table 4. Result of AMP clay and reaction product on SEM-EDAX, EA, IC, ICP-AES

SEM-EDAX

Elmt	Spect.Type	inten.Corrn.	STD	Element %	Sigma %	Atomic %
Mg	ED	1.195	1.55	17.07	0.12	21.18
Si	ED	1.018	1.61	37.00	0.16	39.74
Cl	ED	0.771	1.48	45.93	0.18	39.08
Total				100.00		100.00

EA

No.	C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)
AMP clay	18.3	5.6	6.7	N.D.	9.4
AMP clay+MG	78.1	7.5	8.0	N.D.	4.6

IC

No.	Fe (ppm)	Mn (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	B (ppm)	Na (ppm)	Cl (ppm)
AMP clay	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	296.52

ICP-AES

No.	weight (g/ml)	Ca (ppm)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Mn (ppm)	Si (ppm)
AMP clay	0.0012	N.D.	N.D.	2.712	N.D.	5.953
AMP clay + MG	0.0010	N.D.	N.D.	0.009	N.D.	0.233
DI water	-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

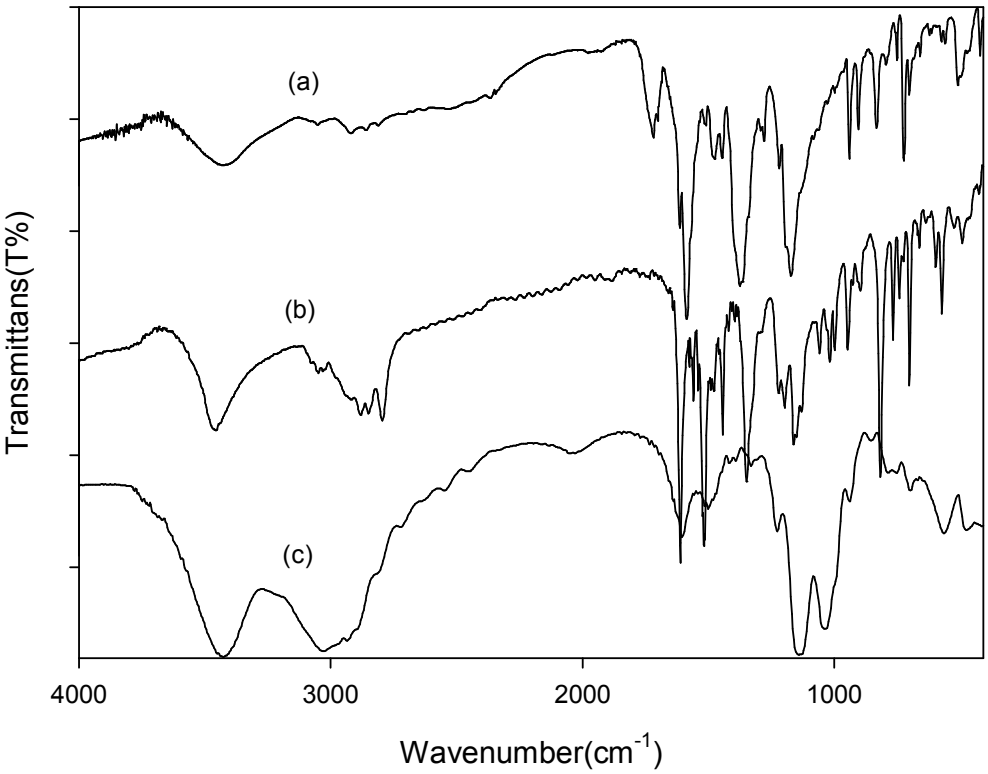


Figure 15. FT-IR spectra of (a) malachite green, (b) reaction product of AMP clay and malachite green and (c) AMP clay.

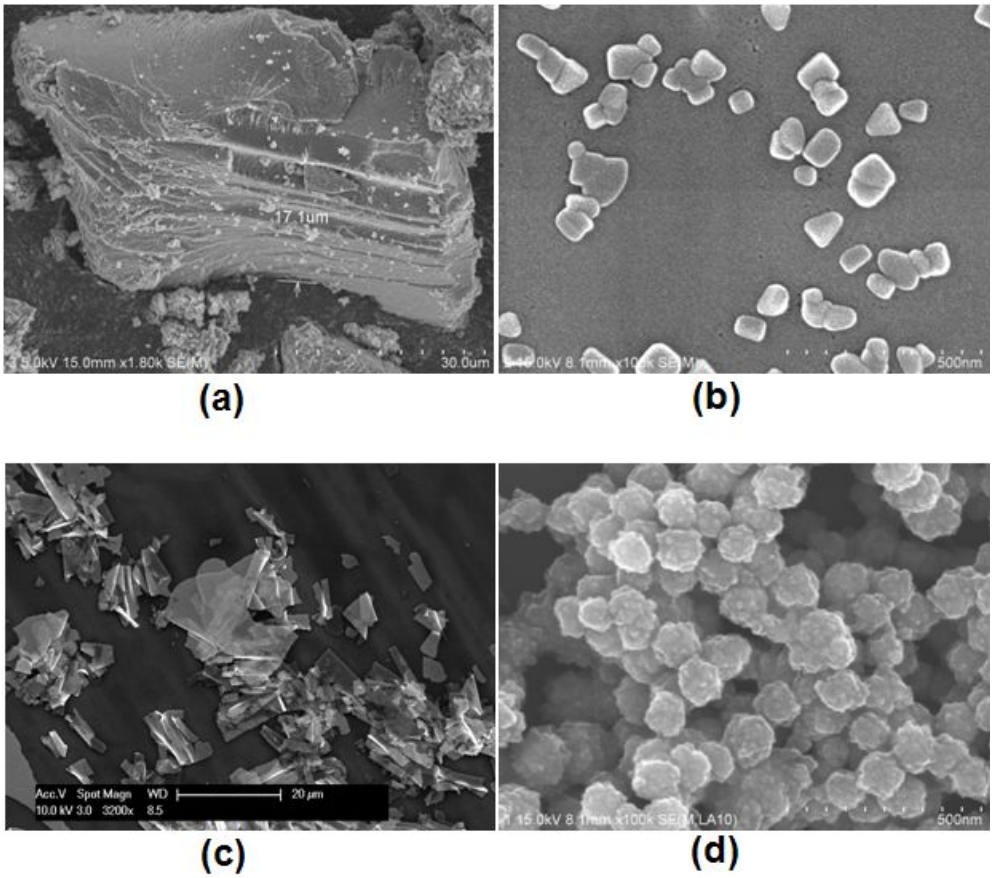


Figure 16. SEM image showing (a) powder AMP clay, (b) exfoliated in D.W. sheets of AMP clay, (c) exfoliated in EtOH sheets of AMP clay and (d) mixture of AMP clay with malachite green.

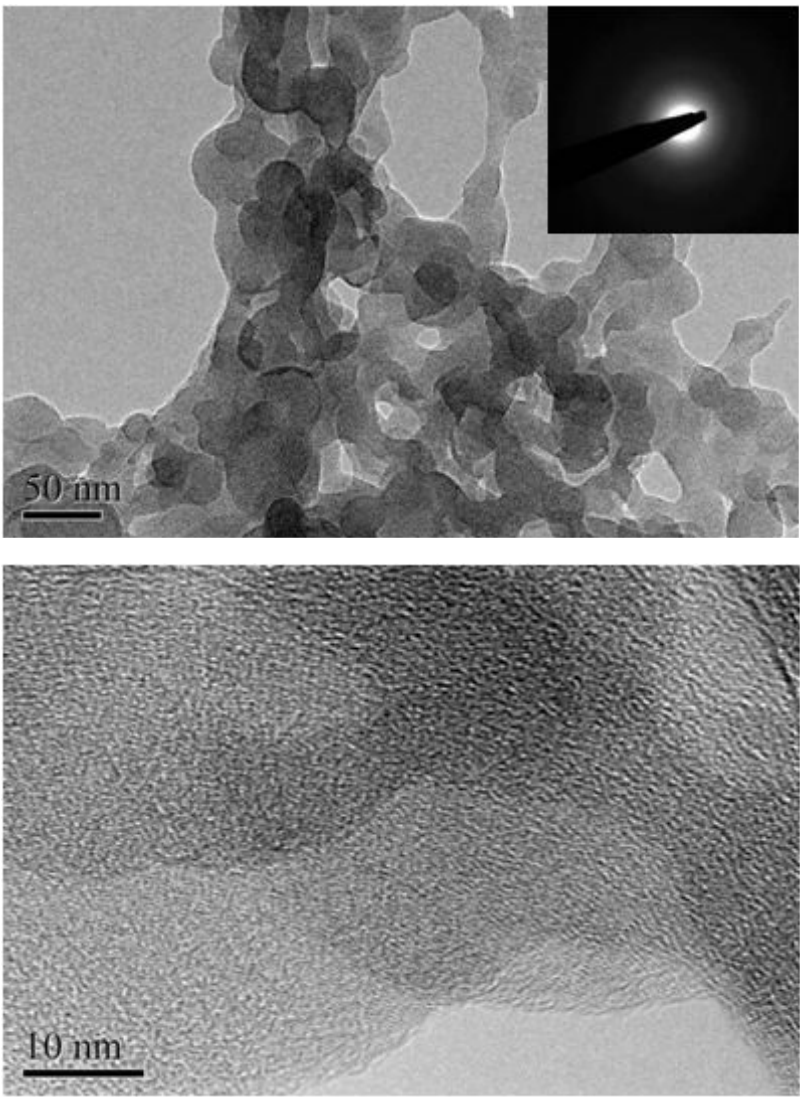


Figure 17. TEM image of reaction products between AMP clay and malachite green.

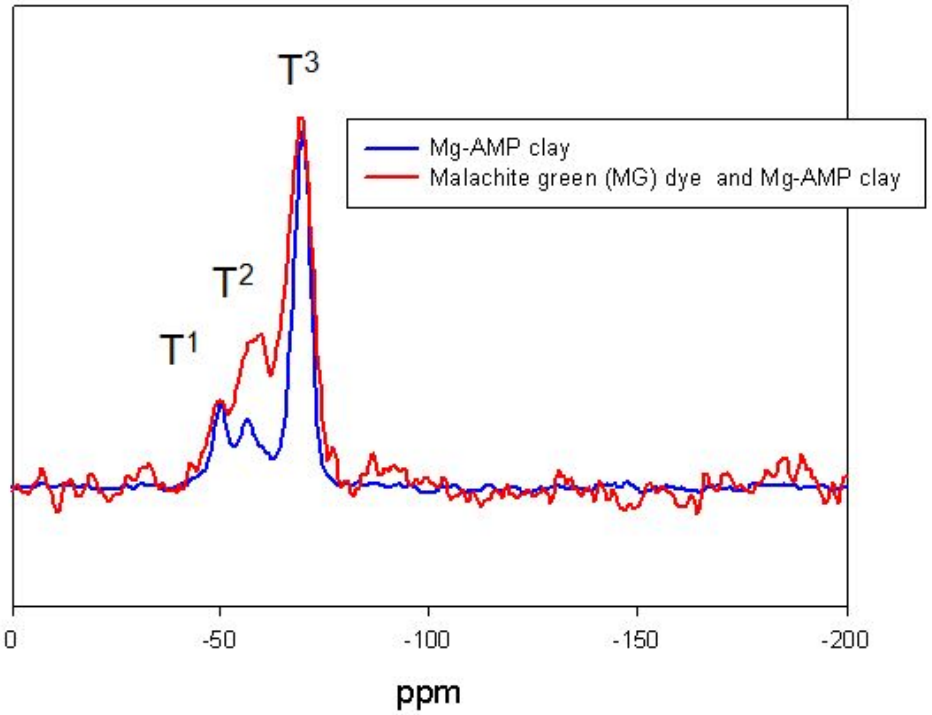


Figure 18. ^{29}Si-NMR data of malachite green and reaction products.

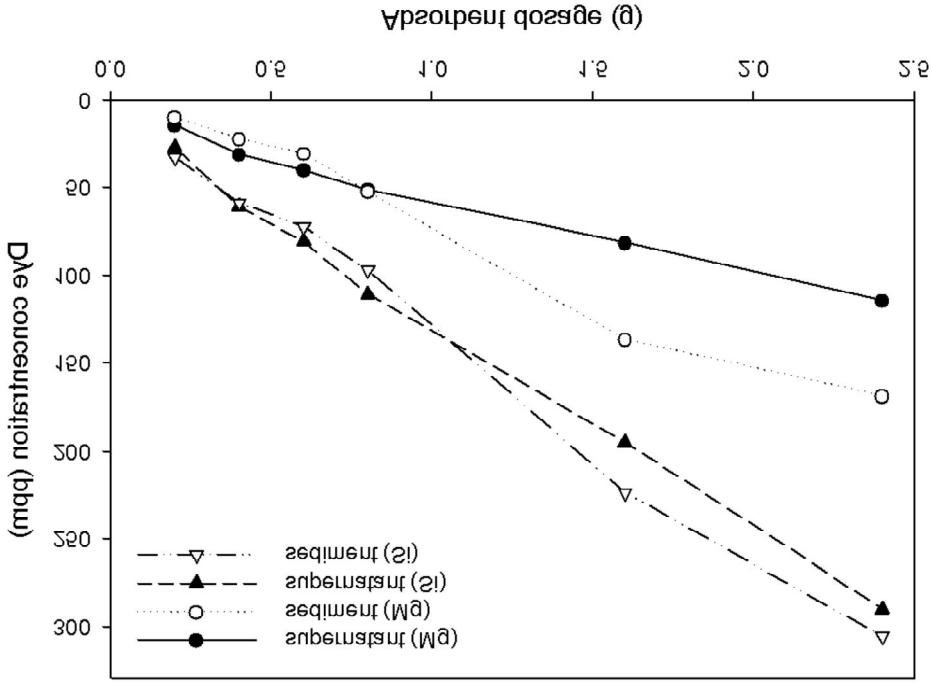


Figure 19. Concentration of Mg and Si in supernatant of reaction products.

제 5 장 결과

본 연구에서는 아민그룹을 기능기로 가지고 있는 유기점토를 합성하고, 이를 이용하여 유해물질인 MG을 제거하기 위하여 진행하였다. 아민그룹을 기능기로 가지는 유기점토를 합성하기 위하여 졸겔법을 이용하여 합성하였으며, 합성결과 분자식 $C_{15}H_{56}O_6N_5Mg_4Si_8Cl_{11}$의 AMP clay를 합성하였다. AMP clay는 물에 들어갔을 때, 기능기로 가지고 있는 아민그룹이 수소이온을 받아서 +전하를 띄게 된다. 2:1 octahedral phyllosilicate의 구조적 특성상 한 층의 위아래로 같은 기능기를 가지고 있어서 각 층들이 정전기적 반발력에 의해서 한 층씩 떨어지게 된다. 이러한 특징은 흡착제를 이용한 제거 시 강제적 교반이 없이도 수용액상에서 흡착제의 혼합이 가능하게 한다. 또한 자발적인 분산에 의해 흡착제와 흡착물질간의 반응성이 좋아지고 제거효율을 높일 수 있는 특징이 된다.

AMP clay와 MG의 반응을 속도론적으로 확인하기 위하여 반응시간, 흡착제의 양에 반응변화, pH에 따른 반응변화, 제거반응의 메카니즘등을 확인하기 위하여 각각의 실험을 수행한 결과 반응시간은 120분, 최대흡착량을 나타내는 흡착제의 농도는 0.01 mg/mL, pH 5-10 영역에서 제거반응이 90-99 %로 높게 나타났다.

제거반응은 유사일차반응식에 더 적합하며, 흡착등온식은 Langmuir isotherm에 더 적합한 것으로 나타났다. 활성화 에너지, 엔탈피, 엔트로피, 깁스 자유에너지 값은 각각 50.49 kJ/mol, 47.41-47.74 kJ/mol, -0.9762 kJ/mol, 334.14-373.40 kJ/mol로 측정되었다. 활성화 에너지 값이 5-40 kJ/mol 은 물리적 흡착에 가까우며, 40-800 kJ/mol 은 화학적 흡착에 더 가깝다. 본 연구의 반응은 화학적 흡착에 더 가까움을 확인하였으며 엔탈피 값을 통하여 흡열반응을 흡착등온식의 결과로 AMP clay를 이용한 MG의 제거반응은 균일한 평면에 단층으로 흡착됨을 확인하였다. 침전물과 상등액의 마그네슘과 실리콘의 함량비교를 통하여 반응물로부터 마그네슘과 실리콘이 상등액으로 빠져나오는 것을 확인하였으며, ^{29}Si-NMR data의 비교를 통하여 Si 주변의 OH가 증가함을 확인하였다.

각각의 요소들의 확인을 통하여 MG과 AMP clay와의 반응 메카니즘을 유추한 결과 MG이 AMP clay의 구조에서 마그네슘과 이온교환이 이루어지고 그 결과 마그네슘이 빠져나오게 되고 AMP clay의 층상구조의 붕괴를 초래하게 된다. 빠져나온 마그네슘은 MG의 극성이 없는 질소부위와 공유결합을 형성하고, 붕괴된 AMP

clay의 구조 중 실리콘과 결합된 산소부위는 극성을 지니고 있는 질소부위와 이온 결합을 하게 되고 이 두 다른 결합들이 반응물들을 서로 응집시켜서 침전물을 형성한다.

참 고 문 헌

1) O. Ligrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93, 671 - 698, 1993.

2) H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P. Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 35, 219 - 238,2005.

3) C. Pelekaniand, V.L. Snoevink, Competitive adsorption between atrazine and methyleneblue on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 38, 1423 - 1436, 2003.

4) M.F.R. Pereira, S.F. Soares, J.J.M. Orfao, J.L. Fiqueiredo, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon* 41, 811 - 821, 2003.

5) D.C.K. Ko, D.H.K. Tsang, J.F. Porter, G. McKay, Applications of multipore model for the mechanism identification during the adsorption of dye on activated carbon and bagasse pith, *Langmuir* 19, 722 - 730, 2003.

6) M. Valix, W.H. Cheung,G. McKay, Roles of textural and surface chemical properties of activated carbon in adsorption of acid blue dye, *Langmuir* 22, 4574 - 4582, 2006.

7) J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvenkatachari, W.G. Shim, H. Moon, Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes, *Water. Res.* 40, 435 - 444, 2006.

8) L.F. Vieira, M.J. Lemos, M.J. Reis, A.M. Botelho do Rego, UV - vis absorption, luminescence, and X-ray photoelectron spectroscopic studies of rhodamine dyes adsorbed onto different pore size silicas, *Langmuir* 16, 5673 - 5680, 2000.

9) K.Y. Ho, G. McKay, K.L. Yeung, Selective adsorbents from ordered mesoporous silica, *Langmuir* 19, 3019 - 3024, 2003.

10) A.G.S. Prado, B.S. Miranda and G.V.M. Guilherme, Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface, *Surf. Sci.* 542, 276 - 282, 2003.

11) Z. Yan, G.T. Li, L. Mu, S.Y. Tao, Pyridine-functionalized mesoporous silica

as an efficient adsorbent for the removal of acid dyestuffs, *J. Mater. Chem.* 16, 1717 - 1725, 2006.

12) P. Liu, L.X. Zhang, Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents, *Sep. Purif. Technol.* 58, 32 - 39, 2007.

13) P. Liu, J.S. Guo, Polyacrylamide grafted attapulgite (PAM-ATP) via surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for removal of Hg(II) ion and dyes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 282 - 283, 498 - 503, 2006.

14) A.F. Lopez, V. Martinez Martinez, J. Banuelos Prieto, I. Lopez Arbeloa, Adsorption of rhodamine 3B dye on saponite colloidal particles in aqueous suspensions, *Langmuir* 18, 2658 - 2664, 2002.

15) M. Epstein, S. Yariv, Visible-spectroscopy study of the adsorption of alizarinate by Al-montmorillonite in aqueous suspensions and in solid state, *J. Colloid Interface Sci.* 263, 377 - 385, 2003.

16) Y. Ozdemir, M. Doqan, M. Alkan, Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96, 419 - 427,2006.

17) S.S. Tahir, N. Rauf, Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere* 63, 1842 - 1848, 2006.

18) S.B. Wang, Z.H. Zhu, Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 136, 946 - 952, 2006.

19) Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay, Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan, *Langmuir* 19, 7888 - 7894, 2003.

20) R.S. Blackburn, Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment, *Environ. Sci. Technol.* 38, 4905 - 4909, 2004.

21) S.B. Yamaki, D.S. Barros, C.M. Garcia, P. Socoloski, O.N. Pliveira, T.D.Z. Atvars, Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of congo red and tinopal CBS with modified cellulose fibers, *Langmuir* 21, 5414 - 5420, 2005.

22) Z.G. Hu, J. Zhang, W.L. Chan, Y.S. Szeto, The sorption of acid dye onto chitosan nanoparticles, *Polymer* 47, 5838 - 5842, 2006.

23) N.K. Lazaridis, G.Z. Kyzas, A.A. Vassiliou, D.N. Bikiaris, Chitosan

derivatives as biosorbents for basic dyes, *Langmuir* 23, 7634 - 7643, 2007.
24) C. Long, Z.Y. Lu, A.M. Li, W. Liu, Z.M. Jiang, J.L. Chen, G.X. Zhang, Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties, *Sep. Purif. Technol.* 44, 115 - 120, 2005.
25) V. Bekiari, P. Lianos, Ureasil gels as a highly efficient adsorbent for water purification, *Chem. Mater.* 18, 4142 - 4146, 2006.
26) A.V. Maffei, P.M. Budd, N.B. Mckeown, Adsorption studies of a microporous phthalocyanine network polymer, *Langmuir* 22, 4225 - 4229, 2006.
27) G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53, 97 - 110, 2007.
28) T. Robinson, B. Chandran, P. Niqam, Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk, *Environ. Int.* 28, 29 - 33, 2002.
29) P. Thiravetyan, S. Netpradit, S. Towprayoon, Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, *Water Res.* 37, 763 - 772, 2003.
30) J.P. Silva, S. Sousa, J. Rodriques, H. Antunes, J.J. Porter, I. Goncalves, S. Ferreira-Dias, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, *Sep. Purif. Technol.* 40, 309 - 315, 2004.
31) A. Mittal, L. Krishnan, V.K. Gupta, Removal and recovery of malachite green from wastewater using an agricultural waste material, de-oiled soya, *Sep. Purif. Technol.* 43, 125 - 133, 2005.
32) R.C. Wu, J.H. Qu, Y.S. Chen, Magnetic powder MnO - Fe_2O_3 composite—a novel material for the removal of azo-dye from water, *Water Res.* 39, 630 - 638, 2005.
33) Q.H. Hu, Z.P. Xu, S.Z. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, G.Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid Interface Sci.* 308, 191 - 199, 2007.
34) E. Geraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux, V. Prevot, Texture effect of layered double hydroxides on chemisorption of Orange II, *J. Phys. Chem. Solids* 68, 818 - 823, 2007.

35) M. Zhao, Z. Tang, P. Liu, Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite, *J. Hazard. Mater.*, 158, 43-51, 2008.

36) B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Malachite green adsorption by rattan sawdust : isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J. Hazard. Mater.*, 159, 574-579, 2008.

37) B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous by oil palm trunk fibre : equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.,* 154, 237-244, 2008.

38) A. Mittal, Adsorption kinetics of malachite green of toxic dye, malachite green, from wastewater by using hen feathers, *J. Hazard. Mater.,* B133, 196-202, 2006.

39) J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root, *J. Hazard. Mater.,* 150, 774-782, 2008.

40) O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha, Emmanuel Naffrechoux, Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree : equilibrium and kinetic modeling, *Chem. Eng. J.*, 143, 73-84, 2008.

41) Z. Bekci, C. Ozveri, Y. Seki, K. Yurdakoc, Sorption of malachite green on chitosan bead, *J. Hazard. Mater.,* 154, 254-261, 2008.

42) B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *J. Hazard. Mater.,* 153, 701-708, 2008.

43) E. Bulut, M. Ozacar, I. A. Sengil, Adsorption of malachite green onto bentonite : equilibrium and kinetics studies and process design, *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 234-246, 2008.

44) B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K_2CO_3 activation and subsequent gasification with CO_2, *J. Hazard. Mater.,* 157, 344-351, 2008

45) K.V. Kumar, Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon, *J. Hazard. Mater,* B136, 197 - 202, 2006.

46) I.D. Mall, V. C. Srivastava, G. V. A. Kumar, I.M. Mishra. Characterization

and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering*, Aspects278, 175-187, 2006.

47) K. Porkodi, K.V. Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems, *J. Hazard. Mater,* 143, 311 - 327, 2007.

48) K.V. Kumar, S. Sivanesan, V. Ramamurthi, Adsorption of malachite green onto *Pithophora* sp., a fresh water algae: equilibrium and kinetic modeling, *Process Biochem.* 40, 2865 - 2872, 2005.

49) C. A. Basar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot, *J. Hazard. Mater.,* B135, 232-241, 2006.

50) G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cylodextrin-based adsorbent: kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53, 97 - 110, 2007.

51) Gupta, V. K., Srivastava, S. K., Mohan, M. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2207-2218, 1997.

52) Janos, P., Sorption of basis dyes onto iron humate, *Environ. Sci. Technol.* 37, 5792-5798, 2003.

53) S.D. Khattri, M.K. Singh, Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent, *Adsorp. Sci. Technol.* 17 (4), 269 - 282, 1999.

54) M. J. Iqbal, M.N. Ashiq, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *J. Hazard. Mat.*, 139, 57-66, 2007.

55) C. Kannan, T. Sundaram, T. palvannan, Environmentally stable adsorption of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 137-145, 2008.

감사의 글

No pain no gain. 제가 열심히 했던 게임의 아이템이름입니다. 문득 게임을 하다가 이 아이템이름의 진정한 의미를 알게 되면서 그 게임을 잠시 접어두고 실험에 열중을 하게 되었습니다. 그 후 곰곰이 생각을 해봤는데 아직 저는 신나게 놀며 여유를 즐길 때가 아니라는 걸 깨달았습니다.

끈기가 부족한 저에서 항상 열심히 하는 모습을 보여주며 저를 독려해준 김현우님, 저의 지친 심신을 항상 달래주었던 최규선님, 저에게 나아갈 길을 보여준 이정수님, 남자의 삶을 가르쳐준 임남규님, 저와 함께 졸업을 하며 저에게 선의의 경쟁자가 되어준 이성욱님, 김경량님, 정성훈님, 원춘화님, 그리고 제가 실험에 열중할 수 있도록 저의 짐을 덜어준 조항님, 정보미님, 남보미님, 임성윤님, 김진영님, 임가은님, 김윤재님, 그리고 인도에서 온 가야트리(G.C.)sir, 저에게 졸업논문 주제를 정할수 있도록 도와준 이영철님, 실험에 많은 문제점을 해결해주신 이태호 박사님, 2년간 실험실에서 포기하지 않고 실험할 수 있도록 도와주신 권세환선생님 과 최환석선생님께 깊은 감사를 표합니다.

저의 졸업에 많은 관심을 가져주신 조병욱 교수님, 차월석 교수님, 김선일 교수님, 김정규 교수님, 이중헌 교수님, 이재욱 교수님, 손정선 박사님, 노성희 박사님, 최유성님, 황경준님 그리고 저에게 연구자의 길을 연장할 수 있도록 도와주신 한국원자력연구원 정읍방사선과학 연구소의 이면주 실장님, 정인하 박사님, 김진규 박사님, 유승호 박사님, 김탁현 박사님, 박우신 박사님, 유병학 박사님, 이오미 박사님, 최동규님, 한경만님, 장은희님, 한민님, 정상혁님, 류태호님 그리고 연구소에서 저에게 많은 가르침을 주시는 김태훈선생님께 깊은 감사를 표합니다. 마지막으로 모든 것을 할 수 있도록 기회를 주시고 주관하시며 뒤처지지 않도록 항상 독려해준 신현재 교수님께 감사를 표하는 바입니다.

저작물 이용 허락서

학 과	화학공학과	학 번	20087094	과 정	석 사
성 명	한 글 : 김의진 한문 : 金義眞 영문 : Eui Jin Kim				
주 소	광주광역시 남구 월산5동 1027-42				
연락처	E-MAIL : 01096606999@paran.com				
논문제목	한글 : 아민기로 수식된 수용성 유기점토의 합성과 말라카이트 그린과의 제거거동 영문 : Synthesis of amine group-functionalized, water-dissolved organoclay and its removal behavior with malachite green				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송・출력을 허락함.

동의여부 : 동의( ) 반대(●)

2010년 04월 일

저작자: 김 의 진 (인)

조선대학교 총장 귀하