

Silk Sericin의 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온의 吸着

曹鍾守 · 金泰年 · 金載完 · 李洸振 · 金在汶

全南大學校 工科大学 化工科

(1981년 4월 6일 접수)

(Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ ion on Silk Sericin)

Chong-Su Cho, Tae-Nyun Kim, Jae-Wan Kim,
Kwang-Jin Lee and Jai-Moon Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University, Kwang-ju 500, Korea.

(Received April 6, 1981)

要約: Silk Sericin에 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온의 吸着과 吸着된 sericin의 物性を 檢討하였다.

酸性領域인 pH 5부근까지는 pH가 增加함에 따라서 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온의 吸着량은 增加하였고 이때 吸着 site는 아미노酸의 末端基로 생각되며, 알칼리領域인 pH 10~11.3부근에서는 酸性領域보다 吸着량이 많은데 이것은 이때 吸着 site인 아미노酸의 main-chain의 NH에 吸着되기 때문이라고 생각된다. pH 4.5에서 初期吸着速度는 處理溫度가 높을수록 增加하였고 이때의 活性化에너지는 約 9 Kcal/M이었다. $\text{Cu}(\text{II})$ 이온을 吸着함으로 인하여 sericin의 熱分解는 촉진되었고 그때의 sericin의 morphology는 compact한 形態로 變換을 알 수 있었다.

Abstract: The adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ on silk sericin and the physical properties of the adsorbed sericin were investigated.

In the acidic region (pH 2.5~5), the amounts of adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ on sericin increased according to the increase of pH values. In the alkaline region (pH 10~11.3), the amounts of adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ on sericin were larger than that of acidic region.

It could be said that adsorption sites of $\text{Cu}(\text{II})$ were side chains of amino acids in the acidic region, while in the alkaline region those of $\text{Cu}(\text{II})$ were main chains of amino acids. At pH 4.5 the initial adsorption rates of $\text{Cu}(\text{II})$ on sericin increased according to the increase of treatment temperature, at that time, the activation energy of initial diffusion was about 9Kcal/M.

By adsorbing $\text{Cu}(\text{II})$ ion, the thermal degradation of sericin was accelerated and the morphology of that changed into compact form.

1. 序 論

갈수록 環境汚染의 問題가 심각해지고 있다.

그 중에서 물의 汚染은 우리 日常生活과 密接한 關係가 있는 것으로, 이것을 解決하기 위하여 活性炭의 利用¹이나 機能性高分子의 活用^{2~5}등으로

廢水の處理에 많은 研究가 行해지고 있다. 특히 요즈음에는 天然에 存在하는 天然高分子를 利用하여 廢水 中の 色⁶이나 金屬이온⁷을 分離하려는 研究가 活發히 進行되고 있다.

本研究에서는 天然高分子인 silk sericin이 製絲工程에서 廢棄物로 處理되고 있는 事實인데 이 sericin은 serine, aspartic acid, glycine, glutamic acid, lysine, arginine 등의 아미노酸이 主成分으로 되어있어 이들 成分 中には 作用基로서 $-\text{CO}-\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ 등을 가지고 있어 水溶液上에서 金屬이온을 分離할 수 있으리라 기대되어 우선 Cu(II) 이온의 吸着에 關하여 檢討를 하였다.

2. 實驗

2-1. 材料 및 試藥

Sericin의 抽出은 絹層을 $5 \times 5 \text{ mm}$ 크기로 썰은 후 등근바닥 플라스크에서 50배 가량의 이온交換水를 넣고 80°C 에서 48시간 삶는다. 이 液을 濾過한 후 濾液을 -20°C 에서 15시간 이상 ageing 시킨 후에 메탄올로 沈澱分離한 후 眞空乾燥하여 sericin을 抽出하였다.

試藥은 市販特級品을 그대로 사용하였다.

물은 蒸溜水를 이온交換(比抵抗 $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上)하여 사용하였다.

2-2. 實驗方法

2-2-1. Cu(II) 의 吸着方法

pH 2~5사이의 領域에서는 2-1에서 얻어진 sericin 0.25g을 取하여 50cc의 三角플라스크 속에 35cc의 물과 함께 넣어 密閉한 후에 30°C 에서 48시간 放置하여 충분히 膨潤시킨 후에 所定의 pH에서 Cu(II) 이온을 添加하여 30°C 에서 24時間 吸着시켰다.

pH 10~11.4사이의 領域에서는 Cu(II) ammine水溶液을 만들어 pH 2~5사이의 同一한 方法으로 吸着을 시켰다. pH 2~5사이에서는 sericin이 不溶性으로 不均一系反應이었으나 pH 10~11.4사이에서는 sericin이 溶解가 된 均一系反應이었다.

Cu(II) 의 吸着量은 pH 2~5사이에서 處理된

試料를 2번 洗滌 후 乾燥하였으며 pH 10~11.4 사이에서는 濃縮乾燥된 試料를 2번 洗滌 후 乾燥시켰다.

乾燥後에 一定量을 試驗管에 取해 진한黃酸 5cc를 넣어 80°C 에서 黑化될 때까지 加熱하였다. 冷却後 發煙窒酸 2cc를 넣어 有機物이 完全히 分解될 때까지 加熱하였다. 分解된 試料는 純水로 稀釋하여 Hitachi製 原子吸光分光光度計 170-30型으로 吸着量을 測定하였다.

2-2-2. 可視分光光度計의 測定

2-2-1의 pH 10.0~11.4領域에서 處理된 水溶液의 可視吸光 spectrum을 400nm에서 700nm까지 Varian製 Super Scan-3型을 사용하여 測定하였다.

2-2-3. TGA와 DTA의 測定

2-2-1에서 處理된 試料를 Rigaku Thermoflex

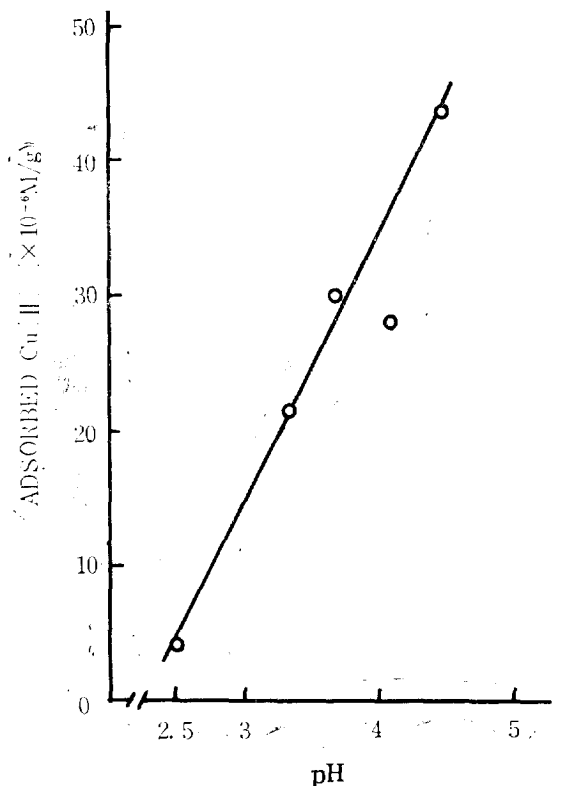


Figure 1. Relation between adsorbed amounts of Cu(II) ion on silk sericin and pH(at acidic region).

형으로 공기중에서 10K/min.의 昇溫速度로 TGA와 DTA를 測定하였다.

2-2-4. scanning electron microscope(SEM)의 觀察

2-2-1에서 處理된 試料을 JSM-35C型으로 sericin의 morphology를 관찰하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. pH와 吸着量과의 關係

Fig. 1은 酸性領域에서 pH와 吸着量의 關係를 plot한 것으로서 pH가 上昇할수록 吸着量도 增加함을 알 수가 있었다.

이때의 吸着 site로서는 sericin의 等電點인 pH 4부근까지에서는 주로 末端 carboxylate group이 되고 이것보다 높은 pH領域에서는 carboxylate group의 末端 amino group과 imino group等도 吸着 site가 되어 pH가 上昇함에 따라서 吸着量이 增加된다고 생각된다⁸.

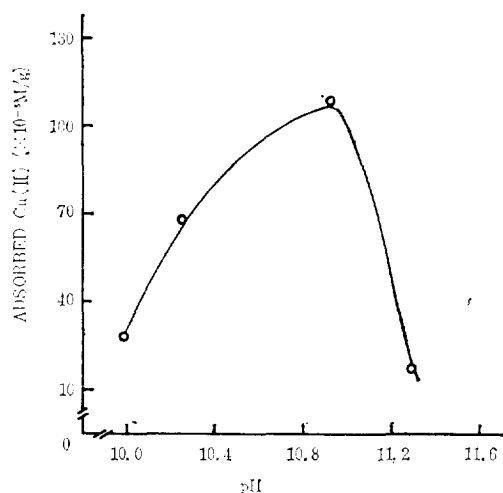


Figure 2. Relation between adsorbed amounts of Cu(II) ion on silk sericin and pH(at alkaline region).

Fig. 2는 알칼리領域에서의 pH와 吸着量의 關係를 plot한 것으로서 酸性領域에서 보다 많은 吸着量을 나타냈는데 이때의 吸着 site는 酸性側의 末端 解離基와는 달리 sericin이 갖고있는 peptide

의 main chain의 NH基에 주로 Cu(II)이온이 配位⁹되기 때문이라고 생각된다. pH 10에서 pH 10.9까지에서는 pH가 上昇함에 따라서 吸着量이 增加하다가 pH가 11.3 부근부터는 다시 吸着量이 減少되는 傾向을 볼 수 있었는데, Cu(II) amino錯物은 pH이온濃도에 따라서 그의 組成이 달라져¹⁰ pH에 따라 吸着量에 差異가 있다고 생각되며 pH가 11.3과 같은 높은 領域에서는 [Cu(NH₃)₄]²⁺의 生成으로 安定化되어 sericin分子와 配位子交換反應이 일어나기 어렵기 때문에 吸着量이 減少되었다고 생각된다¹¹.

3-2. Cu(II)이온 濃도에 따른 吸着量의 關係

Fig. 3은 Cu(II)이온 濃도에 따른 吸着量의 關係를 나타낸 것으로서 Cu(II)이온 濃도가 增加할수록 吸着量도 增加하였으나 10⁻²M이 상에서는 吸着이 거의 平衡에 到達된다고 생각된다.

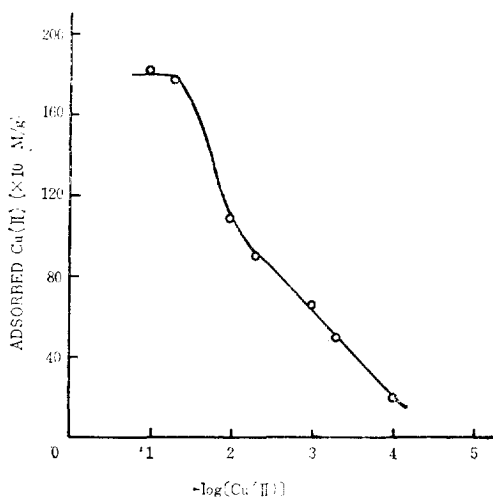


Figure 3. Relation between adsorbed amounts of Cu(II) ion on silk sericin and Cu(II) concentrations at pH 4.0 in 24 hrs at 30°C.

3-3. 吸着의 初速度와 活性化에너지

Cu(II)이온 濃도를 1.2×10⁻²M, pH 4.5으로 하여 20, 40, 60, 80°C에 있어서 sericin에 對한 Cu(II)의 吸着量을 2, 4, 6, 8, 10分마다 測定하여 吸着의 初速度를 나타낸 것이 Table I로서 處理溫度가 높을수록 初期吸着速度는 增加하였

Silk Sericin의 Cu(Ⅱ)이온의 吸着

Table I. Initial adsorption rates of Cu(Ⅱ) on silk sericin.

Temperature (°C)	Cu(Ⅱ) (10 ⁻⁶ M·g ⁻¹ ·min. ⁻¹)
20	0.87
40	2.05
60	5.51
80	11.18

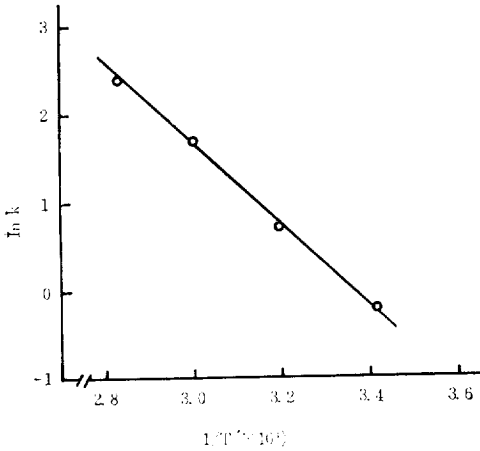


Figure 4. Plots of $\ln k$ versus $1/T$ for the adsorbed amounts of Cu(Ⅱ) ion on silk sericin.

다.

Table I에서 나타낸 吸着初速度를 Arrhenius polt한 것이 Fig. 4로서 여기서 初期吸着에 있어서 擴散의 活性化에너지를 求해 約 9Kcal/M임을 알 수 있었다. 이 값은 wool에 對한 Hg(Ⅱ)吸着의 活性化에너지값¹²과 silk fibroin섬유의 Cu(Ⅱ) 吸着의 活性化에너지값⁸과 거의 같음을 알 수 있었다.

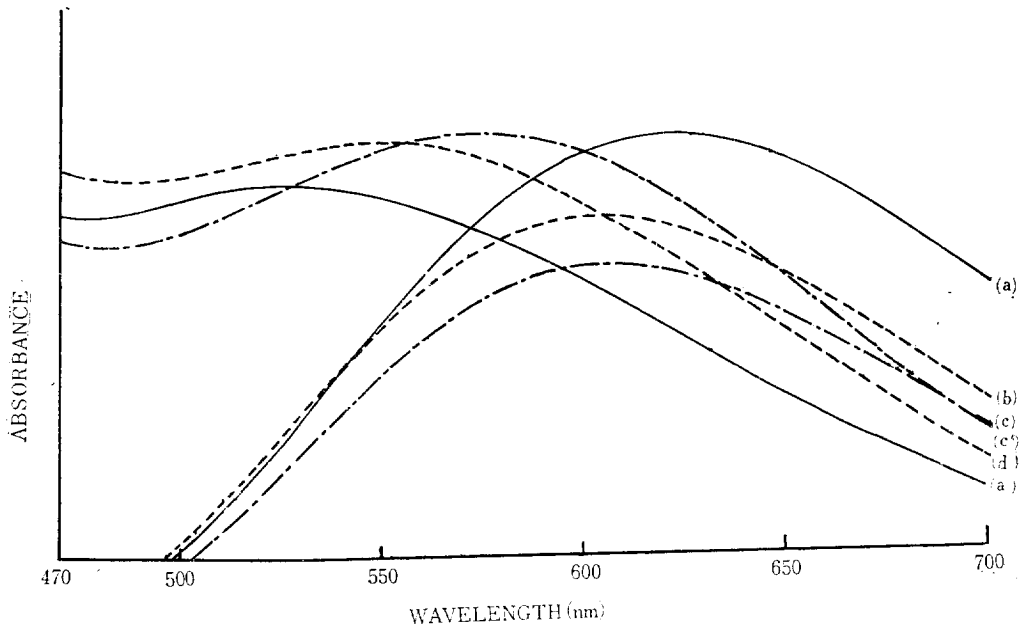


Figure 5. Visible spectra of Cu(Ⅱ) ammine complex aqueous solutions and sericin/Cu(Ⅱ) ammine complex aqueous solutions.

(a)—— Cu(Ⅱ)(pH 11.3), (b).....Cu(Ⅱ) (pH 10.5), (c) ——— Cu(Ⅱ) (pH 10.0), (a')—— sericin/Cu(Ⅱ) (pH 11.3), (b')sricin/Cu(Ⅱ) (pH 10.5), (c') ——— sericin/Cu(Ⅱ) (pH 10.0)

3-4. sericin과 Cu(Ⅱ) ammine錯物水溶液의 可視分光光度計의 測定

Fig. 5는 sericin과 Cu(Ⅱ) ammine錯物水溶液

의 visible spectra를 나타낸 것으로서 pH 10.0, 10.5, 11.3에서 모두가 sericin과 Cu(Ⅱ)ammine 錯物의 最大吸收波長이 Cu(Ⅱ) ammine 單獨의 경우보다 blue shift를 나타내고 있는데 이것은

水溶液中 sericin과 Cu(II) ammine의錯物形成으로 인하여 blue shift되었다고 생각된다.

3-5. Cu(II) 이온을 吸着한 sericin의 熱分析

Fig. 6은 Cu(II) 이온을 吸着한 sericin의 TGA 曲線으로, 그림에서 나타낸 바와 같이 Cu(II) 이온이 吸着됨으로 인하여 sericin自體의 곡선보다 더욱 重量減少가 促進됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Cu(II) 이온을 吸着한 sericin의 DTA 曲線을 나타낸 것으로, 80°C 부근의 自由水の 離

Table II. Temperature of endo. peaks of silk sericin according to the amounts of adsorption of Cu(II) ion.

Sample	Amounts of adsorption (10^{-6}M/g)	Temperature of peaks ($^\circ\text{C}$)	
		I	II
sericin	—	230	312
sericin- Cu(II)	9.8	227	304
sericin- Cu(II)	34.6	223	299
sericin- Cu(II)	55.1	217	288
sericin- Cu(II)	66.1	216	284

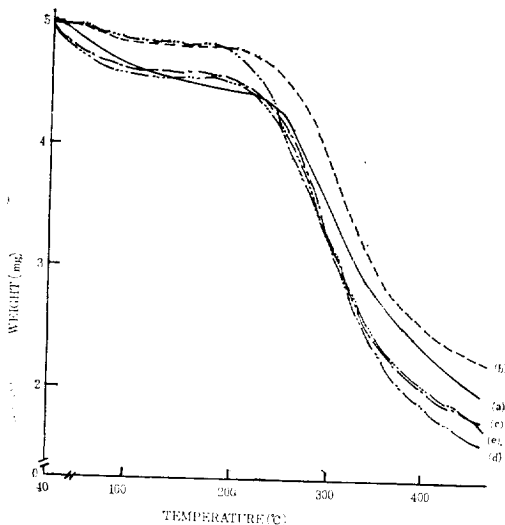


Figure 6. Thermal gravimetric curves of sericin treated with Cu(II) ion. (a)—sericin, (b).....sericin/ Cu(II) (adsorbed amounts of Cu(II) ion $66.1 \times 10^{-6}\text{M/g}$), (c)—sericin/ Cu(II) ($55.1 \times 10^{-6}\text{M/g}$), (d).....sericin/ Cu(II) ($34.6 \times 10^{-6}\text{M/g}$), (e).....sericin/ Cu(II) ($9.8 \times 10^{-6}\text{M/g}$)

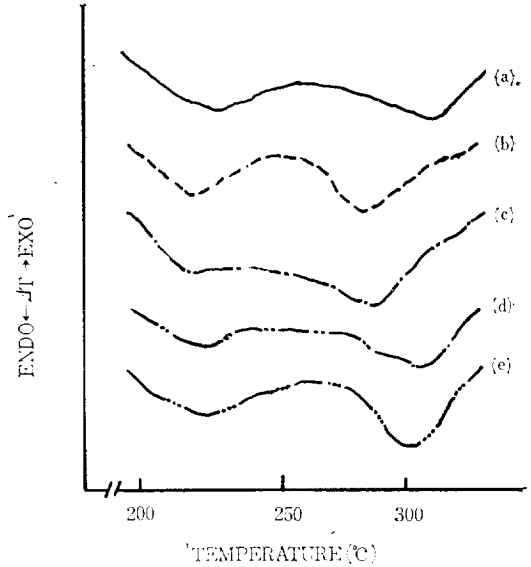


Figure 7. DTA curves of silk sericin treated with Cu(II) ion. "(a),(b),(c),(d) and (e)" see caption Fig. 6.

脫로 인한 第1 吸熱 peak는 省略하였고 第2, 第3 吸熱 peak만을 나타낸 것으로 第2 吸熱 peak는 220°C 부근이고, 第3 吸熱 peak는 300°C 부근으로서 이것을 Table II에 表示하였다. 이 表에서 나타내는 바와 같이 Cu(II) 이온의 吸着量이 增加할 수록 分解溫度는 낮아지는 傾向을 볼 수 있는데 이것은 sericin에 吸着된 Cu(II) 이온이 sericin의 熱分解를 促進시키기 때문이라고 생각된다.

3-6. Cu(II) 이온을 吸着한 sericin의 morphology의 觀察

Fig. 8은 Cu(II) 이온을 吸着한 sericin을 scanning electron microscope(SEM)으로써 觀察한 사진으로 Cu(II) 이온을 吸着함으로 인하여 sericin의 morphology가 變하고, Cu(II) 이온의 吸着量이 增加함에 따라서 sericin의 形狀은 compact한 形態로 됨을 알 수 있었다.

『本 研究는 1980年度 문교부학술연구 조성비로 수행된 것으로 文교부당국에 사의를 표합니다』

参 考 文 献

1. 浦野紘平, 古屋富明, 日化, 921(1975)
2. E. Blasius and B. Brogio, *Chelates Anal. Chem.*, **1**, 49(1967)
3. D. Otterbach, G. Schenk and W. Velter, *Angew. Chem.*, **76**, 76(1964)
4. E. Bayer and H. Fielder, *Angew. Chem.*, **72**, 921(1960)
5. L. J. Guilbault, M. Murano and H.J. Harwood, *J. Makromol. Sci.-Chem.*, **A-7**, 1065 (1973)
6. M. Kimura and I. Kawamura, *Sen-I Gakkaishi*(日), **35**, 530 (1979)
7. Chem. Eng. News, 83(1979)
8. F. Shimizu, K. Jyoko, I. Sakaguchi and T. Iijima, *Sen-I Gakkaishi*(日), **32**, 166(1975)
9. 北條舒正, 白井汪芳, 高山公子, 大和公子, 工化(日), **72**, 470(1969)
10. J. Bjerrum "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution" Hoose, Copenhagen, 97 (1941)
11. 加藤, 小室, 曾根, 日化, **76**, 1034(1955)
12. 北條舒正, 織學誌(日), **15**, 197(1959)

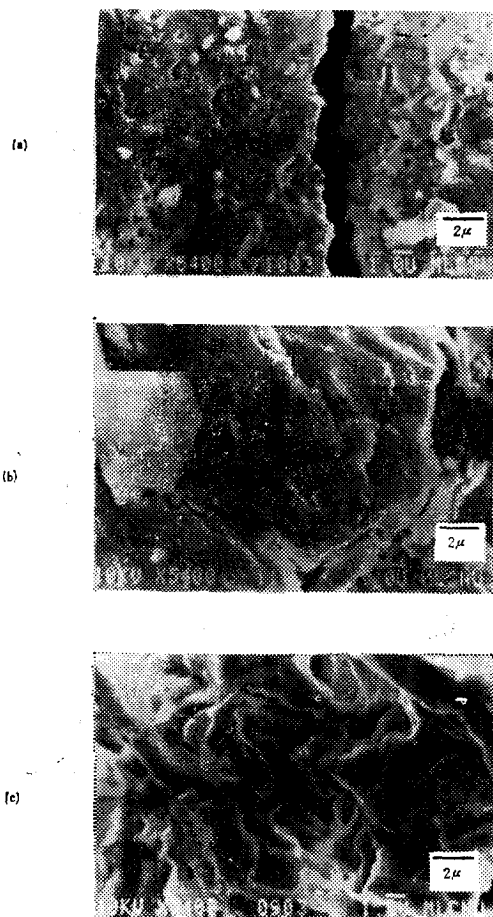


Figure 8. Electron micrographs of sericin and sericin treated with Cu(II) ion (a) sericin, (b) sericin/ Cu(II) (adsorbed amounts of Cu(II) ion $9.8 \times 10^{-6} \text{M/g}$) and (c) sericin/ Cu(II) ($34.6 \times 10^{-6} \text{M/g}$), taken by a scanning electron microscope.