

프러시안 블루가 함입된 자성 야누스 미세 흡착제 개발 및 이를
이용한 폐수 내 세슘정화

정주언* · 경동현* · 강성민***,†

*상명대학교 그린화학공학과
31066 충청남도 천안시 동남구 상명대길 31
**상명대학교 미래환경에너지연구소
31066 충청남도 천안시 동남구 상명대길 31

(2024년 2월 19일 접수, 2024년 3월 12일 수정본 접수, 2024년 3월 13일 채택)

Development of Prussian Blue-laden Magnetic Janus Micro-adsorbents for
Remediation of Cs⁺ Ions in Wastewater

Ju-Eon Jung*, Dong-Hyeon Kyoung* and Sung-Min Kang***,†

*Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan, 31066, Korea
**Future Environment and Energy Research Institute, Sangmyung University, Cheonan, 31066, Korea
(Received 19 February 2024; Received in revised from 12 March 2024; Accepted 13 March 2024)

요 약

본 연구는 자성 야누스 미세 흡착제를 합성하기 위해 쉽고 빠르게 대량생산이 가능한 원심력 기반 미세유체 반응기를 개발하였다. 두 개의 정렬된 주사침과 원심분리 튜브로 구성된 다중 미세노즐을 사용함으로써 높은 균일도를 갖는 프러시안 블루와 자성 나노입자의 함입이 이루어진 미세 흡착제(PB-MNP-MAs)를 합성하였다. 등온흡착과 흡착속도 실험을 통해 다공성 구조 및 프러시안 블루 나노입자의 넓은 비표면적을 갖는 미세 흡착제의 향상된 세슘 흡착 성능을 증명하였으며 이를 통해 10분 이내의 빠른 흡착을 유도할 수 있다. 흡착 공정 후, 외부 자기장 도입을 통해 세슘 수용액 내에서 합성된 PB-MNP-MAs를 성공적으로 회수하였다. 따라서 본 연구결과를 바탕으로 생물 및 환경 제염 분야에서 기능성 흡착제 발전을 위한 새로운 방향성을 제공해 줄 것으로 기대한다.

Abstract – Here, we develop a centrifugal microfluidic reactor with simple, fast, and high-throughput manner for the generation of magnetic Janus micro-adsorbents (MAs). By using the multi-micronozzle consisting of two separate aligned needles and centrifugal tubes, we have synthesized highly monodispersed Prussian blue- and magnetic nanoparticle-laden micro-adsorbents (PB-MNP-MAs). The enhanced cesium (Cs⁺) adsorption was demonstrated by conducting the adsorption isotherm and kinetics experiment which can be contributed to the porous nature of the Ca-alginate networks with a high surface area of embedded PB nanoparticles, resulting to perform rapid adsorption activity within 10 min. After Cs⁺ adsorption process, the as-synthesized PB-MNP-MAs were successfully harvested by introducing the external magnetic fields. Therefore, we believe that our findings can be provided new direction towards the development of advanced functional adsorbents in biological and environmental fields.

Key words: Microfluidic reactor, Alginate, Adsorption, Micro-adsorbent, Cesium

1. 서 론

국제적으로 수질오염은 해결해야 할 주요 환경문제 중 하나이다. 이러한 수질오염은 고도의 산업화에 따른 발전과 함께 다양한 오염

원들이 우리 주변환경으로 유입됨으로써 지속적으로 해결이 필요한 문제로 자리잡고 있다[1]. 예를 들어 공장 폐수의 방출을 통해 다양한 염료(dye), 유기 물질(organic material), 중금속(heavy metal), 그리고 방사성 동위원소(radioactive isotope) 누출이 이루어지고 있으며 최종적으로 살아있는 생명체에게 직접적인 악영향을 유발할 수 있다[2]. 그리고 수질오염은 환경문제뿐만 아니라 현대사회에 이르러 시민 안전의식 확대로 사회적 문제를 야기시킨다. 대표적으로 방사성 동위원소는 2011년 후쿠시마 원전 폭발사건을 계기로 아이오딘-131(¹³¹I), 바륨-140(¹⁴⁰Ba), 세슘-137(¹³⁷Cs), 그리고 란타넘-

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smkang@smu.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

^{140}La) 등이 해수로 유입되었으며 장기간의 반감기(half-life)와 높은 이동성(mobility)을 바탕으로 직접 또는 간접경로를 통해 인체 내부로 유입되어 돌연변이(mutation) 및 암세포 발현, 그리고 다음 세대로 이어져 장기적인 문제를 야기시킬 수 있다[3,4]. 특히 세슘은 1가 양이온 알칼리 금속(alkali metal)이며 물에 대한 용해도가 높고 30.1년에 해당하는 반감기를 갖는다. 그리고 칼륨(2.03 \AA)과 비슷한 이온화 반경(2.44 \AA)을 갖기 때문에 인체내 연속적인 대사과정을 통한 지속적인 피폭이 가능하므로 각별한 주의가 필요하다[5,6]. 따라서 국제적 수질환경 문제 중에서 방사성 동위원소에 대한 피폭을 최소화시키기 위해 세슘의 제거는 필수적이며, 이들을 선택적으로 제거하고, 안전하게 회수 후 산업사회로 재사용할 수 있는 연구가 필요하다.

수질오염을 해결하기 위해 막 여과(membrane filtration)[7], 용매 추출(solvent extraction)[8], 산화-환원(reduction-oxidation)[9], 화학적 침전(chemical precipitation)[10], 이온 교환(ion exchange)[11], 전기화학 반응(electrochemical reaction)[12], 광촉매(photocatalysis)[13] 그리고 흡착(adsorption)[14]과 같은 다양한 방법을 사용함으로써 다양한 오염원을 제거하고 있다. 흡착은 대규모 수처리 공정에 효과적인 방법으로 사용되고 있으며 저농도로 존재하는 오염물질에 대한 분리가 가능하고 산업적으로 사용함에 있어 경제성을 겸비한 친환경 기술이기 때문에 수질오염 해결을 위한 대표적인 방법으로 활용되고 있다[15]. 그리고 다양한 흡착제어변수 중에서 사용하는 흡착제의 성능에 크게 의존하고 있으며 이에 따라 처리효율이 결정되는 특징이 있다. 하지만 기존 흡착제들은 불균일한 크기분포를 통해 단위면적 대비 낮은 흡착효율을 보이며, 흡착성능을 높이기 위한 2차 가공을 필요로 하는 고질적인 문제점이 존재하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 활성탄(activated carbon)[16], 제올라이트(zeolite)[17], 그리고 실리카(silica)[18] 등과 같은 기능성 나노 흡착제와 친환경 하이드로겔(hydrogel)을 접목시켜 고기능성 흡착제 개발이 이루어지고 있으며, 이를 통해 높은 다공성, 열적 및 물리적 안정성 향상, 그리고 낮은 생산단가를 바탕으로 효과적인 흡착에 대한 해결책이 제시되고 있다[19,20].

최근 미세유체 기술(microfluidic technology)이 발전됨으로써 다양한 하이드로겔을 사용해 기능성 흡착제 개발로 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이를 통해 다공성 고분자 네트워크 내부로 기능성 흡착제의 선택적 함입(encapsulation)이 가능하고, 합성되는 흡착제의 균일도(monodispersity) 향상을 통해 흡착에 관여하는 작용기에 대한 높은 비표면적을 유도함으로써 흡착물질에 대한 접촉확률 증가에 따른 높은 흡착효율(adsorption efficiency)을 유도할 수 있다[21-23]. 일반적으로 기능성 흡착제를 개발하기 위해 생분해성(Biodegradable), 친수성(hydrophilic), 그리고 무독성(Non-toxic) 등의 고유한 특성을 가진 젤라틴(gelatin)[24], 알긴산(alginic acid)[25], 키토산(chitosan)[26], 그리고 펙틴(pectin)[27] 등과 같은 천연 고분자(natural polymer)를 이용해 합성이 이루어지고 있다. 예를 들어, 키토산 기반의 흡착제는 체계화된 합성 메커니즘을 바탕으로 대량생산이 가능하다는 장점이 있지만 표면 작용기에 의한 높은 응집성으로 인해 흡착면적의 감소, 산성환경(acidic condition)에서의 낮은 내구성으로 인해 흡착능이 감소될 수 있다[28,29]. 그리고 나노입자/하이드로겔 조합의 기능성 흡착제는 합성한 흡착제에 대한 회수 및 재사용에 대한 연구개발을 필요로 한다. 뿐만 아니라, 소프트-리소그래피(soft-lithography)[30], 레이저 절제(laser ablation)[31], 그리고 3차원 프린팅(3D printing)[32]과 같은 기술을 통해 제작된 미세유체 반응기

(microfluidic reactor)는 재사용이 어렵고 복잡한 제작공정을 따르며 합성되는 흡착제의 물리화학적 제어를 수행함에 있어 실험자의 숙련도에 의존하는 한계가 존재한다. 이를 해결하기 위해 Vladislavjević 그룹에서는 CNC 밀링 머신(computer numerical control milling machine)을 통해 제작된 홀더를 유리 모세관 장치에 연결하여 재사용이 가능한 반응기를 제작하였으며, 이산화티타늄(TiO_2)의 함입이 이루어진 폴리에틸렌 글라이콜 다이아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate) 하이드로겔 흡착제를 합성함으로써 메틸렌 블루(methylene blue) 흡착을 수행하였다[33,34]. 그리고 Xuan 그룹에서는 3차원 프린팅(3D printing) 기술을 통해 제작된 미세노즐 장치를 사용하여 그래핀(graphene) 함입이 이루어진 기능성 흡착제를 합성하였으며, 양이온 염료인 메틸렌 블루와 음이온 염료인 메틸 오렌지(methyl orange) 제거를 수행하였다[35]. 따라서 기능성 흡착제 제조 관점에서의 고려가 필요하며 제작공정이 간단하고 외부기기 도입으로부터 자유로우며 경제성 있는 재료를 통해 제작할 수 있는 미세유체 반응기 개발이 수행되어야 한다.

따라서 본 연구는 원심력 기반 미세유체 반응기를 개발을 통해 기존 미세유체 반응기 제작에 대한 한계점을 해결하였으며 이를 통해 야누스 미세 흡착제(micro-adsorbents, MAs) 개발을 수행하였다. 원심력 기반 미세유체 반응기는 원심력(centrifugal force)을 이용해 유체의 흐름(flow)을 유도할 수 있으며 이를 이용함으로써 프러시안 블루(Prussian blue, PB)와 자성 나노입자(magnetic nanoparticle, MNP)가 동시 함입된 야누스 미세 흡착제(PB-MNP-MAs)를 합성할 수 있었다. 또한 다중 미세노즐과 칼슘이온 용액의 거리, 알긴산 전구체의 농도, 칼슘 수용액의 농도, 그리고 원심분리기의 회전속도 등 다양한 물리화학적 제어를 통해 최적화된 단분산성 미세 흡착제 제조공정을 확립하였다. 최종적으로 세슘에 대한 흡착실험을 수행함으로써 97.93%의 우수한 흡착능이 있음을 확인하였으며 다양한 외부 자기장을 도입함으로써 효율적인 흡착유도 및 99% 이상의 회수가 가능함을 증명하였다. 따라서 본 연구에서 합성한 PB-MNP-MAs는 차세대 기능성 흡착제로써 환경 제염분야에서 방사성 동위원소에 대한 효과적으로 제거 및 회수에 대해 방향성을 제시할 것으로 기대한다.

2. 실험

2-1. 사용 재료

본 연구에서 알긴산 기반 미세 흡착제를 합성하기 위해 사용한 알긴산(Sodium alginate, $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$)는 Thermo Fisher Scientific (MA, U.S.A.)에서 구입하였다. 염화 칼슘(Calcium chloride, CaCl_2 , $\geq 93.0\%$), 형광 미세입자(Carboxylate, $0.2 \mu\text{m}$, $\lambda_{\text{ex}} = 575 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{ex}} = 470 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 505 \text{ nm}$), 프러시안 블루(Prussian blue, PB, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 14-16$), 그리고 산화철(iron (III) oxide, Fe_2O_3 , M.W. = 159.69 g/mol)은 Sigma-Aldrich chemicals (MO, U.S.A.)에서 구입하였다. 1,000 mg/L 농도의 세슘 표준 용액(cesium standard solution)은 Kanto Chemicals (Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 또한 3차 초순수 증류수($18.2 \text{ M}\Omega$)를 사용하여 미세 흡착제 세척 및 세슘 표준용액 희석을 진행하였다.

2-2. 미세유체 반응기 제작

야누스 미세 흡착제 합성을 위한 원심력 기반 미세유체 반응기는

본 연구실에서 개발한 미세유체 반응기를 발전시켜 제작된다[36]. 원심력 기반 미세유체 반응기는 크게 인젝터(injector)와 회수부(collector)로 구성되며, 인젝터는 전구체 담지 및 다중 미세노즐로 구성되고 1.5 mL 미세원심분리 튜브(Eppendorf AG, Germany)에 23-Gauge 주사침(O.D.=0.64 mm, I.D.=0.34 mm, KOVAX-NEEDLE®, Republic of Korea)을 삽입시켜 제작한다. 50 mL 원심분리 튜브(SPL Life Sciences, Republic of Korea) 캡 중심을 기준으로 2개의 사각구멍(1 cm × 1 cm) 내부에 삽입된 두 개의 주사침은 120°로 구부러 하나의 미세노즐을 구성한다. 주사침을 평행하게 정렬 후 에폭시 수지(epoxy resin, Loctite, U.S.A.)를 사용하여 고정하였다. 최종적으로 20 mL 염화 칼슘 수용액이 분주되어 있는 회수부와 스크류(screw) 형식으로 체결함으로써 미세유체 반응기 제작을 완료한다.

2-3. 야누스 미세 흡착제 합성

알긴산 전구체를 제조하기 위해 4 wt%의 알긴산 수용액 내부로 5 wt%의 프러시안 블루 및 자성 나노입자를 12 시간 이상 교반시켜 사용하였다. 회수부에 분주되어 있는 칼슘(Ca^{2+}) 수용액은 5 wt% 농도로써 상온에서 증류수 희석 후 1 시간 이상 교반시켜 사용하였다. 최종적으로 개별 미세노즐 내부로 프러시안 블루 및 자성 나노입자가 분산된 알긴산 전구체를 각각 분주하였으며 원심분리기(Pro-Analytical C2006, Centurion scientific, U.K.) 내부에 장착시킨다. 야누스 미세 흡착제의 합성은 1000 rpm의 회전속도와 2.5 cm의 다중 미세노즐과 칼슘 수용액 간격에서 3 분 동안 원심분리시켜 진행하였다. 합성된 PB-MNP-MAs는 3차 증류수로 3회 이상 세척을 통해 미반응 물질을 제거하였으며 동결 건조기(FDU-1200, EYELA, Republic of Korea)를 통해 24 시간 이상 동결건조시켜 모든 실험을 수행하였다.

2-4. 세습 흡착

세습 흡착실험을 위해 비방사성 세습 표준 용액을 증류수에 0.01, 0.1, 1, 5, 10, 50, 100, 그리고 500 mg/L의 농도로 희석시켜 제작하였다. 흡착실험은 100 mg의 PB-MNP-MAs를 서로 다른 농도의 세습 표준 용액에 분산시켜 1500 rpm의 교반속도에서 24시간 수행하였다. 교반속도에 따른 세습 흡착량을 확인하기 위해 미세 흡착제의 공간적 거동이 가능한 100, 800, 그리고 1500 rpm 교반속도를 선택해 10 mg/L 세습 수용액 내에서 수행하였고 각 단위시간별 흡착용액 샘플을 수거하였다. 샘플은 3회 이상의 반복 흡착실험을 통해 획득하였으며, 0.2 μm 실린지 필터를 이용해 수거 샘플용액을 여과 후 100 ppb의 범위의 농도로 희석시켜 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(Inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS, ELAN6100, PerkinElmer, USA) 분석을 통해 잔존하는 세습 농도에 대한 정량분석을 진행하였다. 세습에 대한 평형 흡착 용량은 아래 식 (1)을 통해 계산하였다.

$$q_e = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (1)$$

본 식에서 q_e 는 t (min)에서의 평형 흡착 용량(mg/g), C_0 와 C_t 는 세습 용액의 초기 및 최종 농도(mg/L), V 는 세습 용액의 부피(mL), 그리고 m 은 사용한 흡착제의 질량(g)을 나타낸다.

2-5. 분석기기

본 논문에서 획득한 광학 및 형광 이미지는 높은 분해능의 CCD 카메라(E3ISPM05000KPA, Touptek Photonics Co., Ltd., China)를 갖춘 형광현미경(Olympus, IX73, Japan)을 사용하여 현미경 소프트웨어(Touptek, ProSciTech, Australia)를 통해 이미지를 저장하였다. 또한 표면 형태(surface morphology) 분석은 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, S-4700, HITACHI, Japan)을 통해 수행하였다. 프러시안 블루 및 자성 나노입자의 결정구조(crystalline structure)는 고해상도의 X-선 회절기(X-ray diffraction, XRD, X'Pert-PRO MRD, Philips, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR 6600, JASCO, Tokyo, Japan)를 통해 400-4000 cm^{-1} 의 범위에서 분광학 분석이 이루어졌으며 단일 야누스 흡착제 내부의 프러시안 블루와 자성 나노입자 함입을 확인하였다. 열적 안정성(Thermal stability) 평가는 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA, TG209F3, Netzsch, Germany)를 통해 수행하였으며, 입자의 화학적 조성 확인은 X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)는 Thermo Fisher Scientific K-alpha system (U.S.A.)을 통해 측정하였다. 합성된 야누스 미세 흡착제의 크기는 ImageJ를 이용하여 분석을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원심력 기반 미세유체 반응기 개발을 통한 야누스 미세 흡착제(PB-MNP-MAs) 합성

본 연구에서는 외부기기 의존도를 낮추고 간단한 제작공정 및 높은 접근성이 있는 재료를 사용함으로써 원심력 기반 미세유체 반응기를 개발하였다. 미세유체 반응기는 간단한 원심분리기 조작을 통해 누구나 쉽게 장치구동이 가능하다는 특징이 있으며 미세유체 반응기의 다중 미세노즐 내로 주입되는 다양한 전구체 조합을 통해 화학적 성분제어가 이루어진 야누스(Janus) 형태의 미세 흡착제 합성이 가능하다. Fig. 1(a)와 같이 야누스 미세 흡착제(PB-MNP-MAs)의 합성은 원심분리를 통해 유도되는 원심력(centrifugal force, F_c) 방향

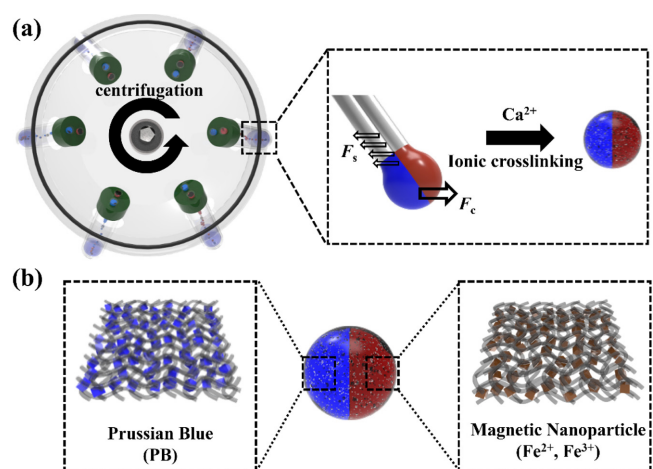


Fig. 1. Design and operation of the centrifugal force driven micro-reactor. (a) Schematic representation of the strategy used to generate Prussian blue laden magnetic Janus micro-adsorbents (PB-MNP-MAs). (b) Schematic illustration of encapsulated Prussian blue and magnetic nanoparticle at each side in single Janus micro-adsorbent.

으로 미세노즐에 분주되어 있는 알긴산 기반 전구체의 흐름을 통해 이루어지며 다중 미세노즐 말단의 주사침에서 전구체의 표면장력 (surface tension, F_s)보다 강한 원심력을 통해 구형 액적(spherical droplet)을 형성시킬 수 있다. 주사침으로부터 분리가 이루어진 액적은 칼슘(Ca^{2+}) 수용액 내에서 이온결합(ionic crosslinking)을 통해 계란상자 모델(egg-box model)을 형성하고 이를 통해 3차원 네트워크(3-dimensional network) 내부로 프러시안 블루와 자성 나노입자의 동시 함입이 이루어진 고형의 미세 흡착제를 실시간으로 합성할 수 있다(Fig. 1(b)). 본 연구에서 사용한 프러시안 블루는 면심 입방 격자구조를 가지고 있으며 세슘과 이온화 반경이 비슷한 칼륨 이온과의 이온교환을 통해 선택적 흡착이 가능하다. 다른 한편에 함입된 자성 나노입자는 외부자기장을 도입함으로써 미세 흡착제의 원격제어 및 분리가 가능해진다. 따라서 원심력 기반 미세유체 반응기를 통해 간단한 원심분리 조작으로 프러시안 블루 및 자성 나노입자가 동시 함입된 야누스 미세 흡착제 합성을 수행할 수 있으며 미세 흡착제 합성시간은 3분 이내로써 반복 재사용을 통한 대량생산을 수행할 수 있다.

3-2. 야누스 미세 흡착제의 특성 분석

두 개의 개별 주사침이 병렬로 접합된 다중 미세노즐은 합성되는 미세 흡착제의 서로 다른 구획을 결정할 수 있으며 이를 통해 다양한 조합의 전구체 사용을 통한 화학적 성분제어가 가능하다. 본 연구에서는 프러시안 블루와 자성 나노입자가 분산된 알긴산 전구체를 사용하였으며 합성된 PB-MNP-MAs의 물리적 특성을 확인하였다. Fig. 2(a)와 같이 합성된 PB-MNP-MAs는 2개의 공간적 구획으로 나뉘어진 야누스 형태이며, 광학 이미지 분석을 통해 평균 $505.19 \pm 13.45 \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 미세 흡착제가 합성되었음을 확인하였다. 또한 Fig. 2(b)와 같이 형광 현미경 이미지를 수행함으로써 하나의 미세 흡착제 내에서 서로 다른 기능성 나노입자의 공간적 함입이 이루어졌음을 확인할 수 있다. 추가적으로 Fig. 2(c)와 같이 고배율의 광학 현미경 이미지 촬영을 통해 프러시안 블루(파란색)와 자

성 나노입자(갈색)가 함입 되었음을 가시적으로 확인하였다. Fig. 2(d)와 같이 합성된 PB-MNP-MAs의 분산도(coefficient of variance, C.V.)는 2.66%이며, 이는 US National Institute of Standards and Technology (NIST)의 단분산성 기준 값인 3%보다 낮은 수치이므로 단분산성 기준에 적합함을 증명할 수 있다[37]. Fig. 2(e)와 2(f)와 같이 주사 전자 현미경 이미지 분석결과, 합성된 PB-MNP-MAs는 명확한 경계면(interface)을 갖는 구형의 미세 흡착제이며 이를 통해 화학적 성분제어가 가능함을 확인하였다. 서로 다른 나노입자의 함입이 이루어진 PB-MNP-MAs는 경계면을 기준으로 프러시안 블루 및 자성 나노입자 함입이 안정적으로 이루어졌음을 서로 다른 표면형태를 통해 증명할 수 있다.

더욱더 나아가 본 시스템은 다중 미세노즐 주사침과 칼슘이온 용액의 거리, 알긴산 전구체의 농도, 칼슘 수용액의 농도, 그리고 원심분리기의 회전속도와 같은 다양한 입자합성 제어변수 조작을 통해 다양한 물리적 성질을 갖는 PB-MNP-MAs 합성이 가능하다. Fig. 3(a)와 같이 다중 미세노즐 주사침과 칼슘 수용액의 거리를 2.0 cm에서 3.5 cm까지 증가시켜 미세 흡착제 합성결과 평균적으로 $470.61 \pm 16.94 \mu\text{m}$ 에서 $550.59 \pm 7.50 \mu\text{m}$ 로 크기가 증가되는 경향성을 보여주며 미세 흡착제의 안정적인 합성 및 우수한 흡착성능을 위해 2.5 cm로 실험조건을 고정하였다.

다음으로는 Fig. 3(b)와 같이 알긴산 전구체의 농도조절을 통해 다양한 형상제어가 이루어진 PB-MNP-MAs 합성이 가능하며, 합성되는 미세 흡착제의 물리적 변형률(deformation, D)을 분석하였다. 미세 흡착제의 변형률은 다음 식 (2)와 같이 정의된다[38].

$$D = \frac{b-a}{b+a} \quad (2)$$

a 와 b 는 합성된 PB-MNP-MAs의 단축(short axis)과 장축(long axis)을 의미한다. 실험결과 알긴산 전구체의 농도가 4 wt%에서 7 wt%로 증가할수록 미세 흡착제의 변형은 0.020 ± 0.013 에서 0.317 ± 0.029 로 증가되는 경향을 보여주며 이 결과는 구(sphere)에

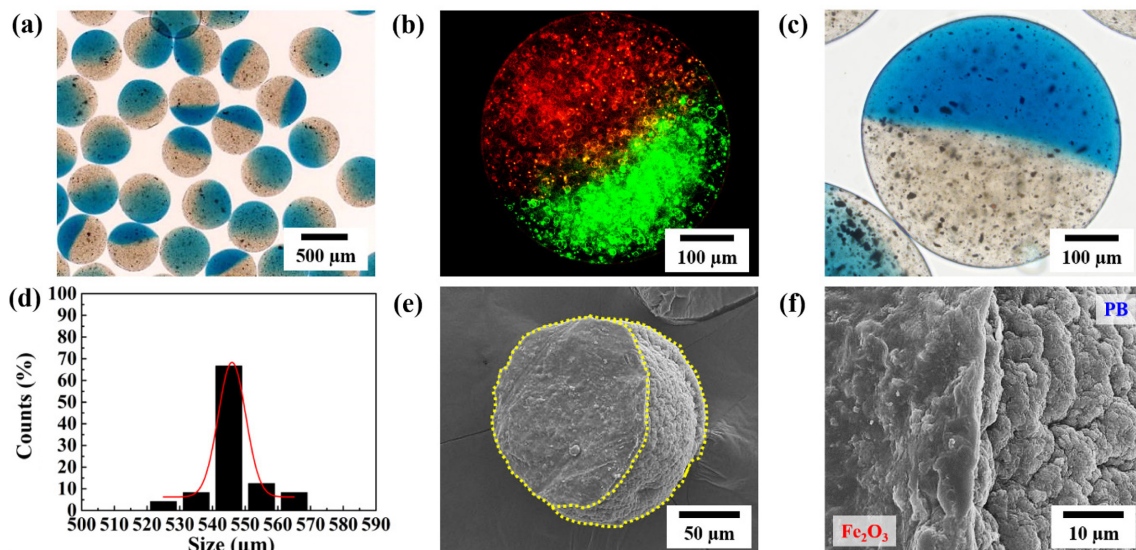


Fig. 2. Characteristics of the PB-MNP-MAs. (a) Optical and (b) fluorescence images showing encapsulations of different elements. (c) High-resolution image of a single micro-adsorbent. (d) Size distribution of generated PB-MNP-MAs. The C.V. values are being less than 5%. (e) Low- and (f) high-magnification SEM images of a single Janus micro-adsorbent and the interface between PB and MNPs.

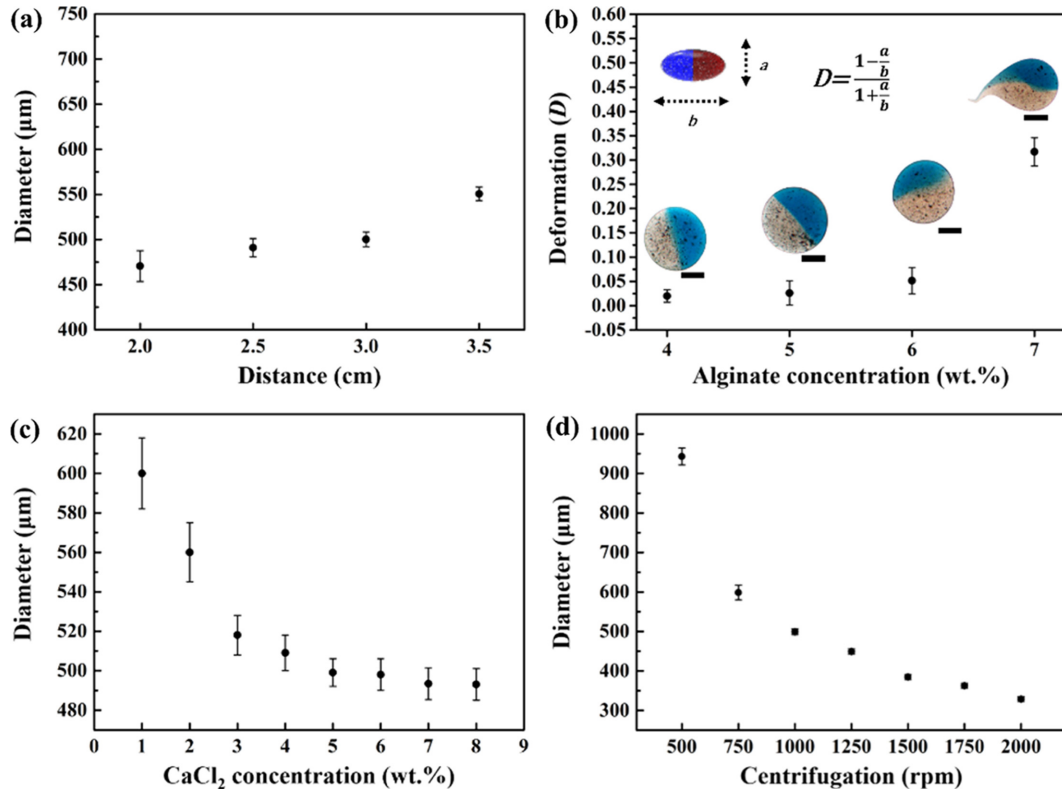


Fig. 3. Optimization of the PB-MNP-MAs generation. Relationship between physical characteristic and control parameters such as (a) distance between micronozzle and CaCl₂ solution, (b) alginate concentration, (c) CaCl₂ concentration, and (d) centrifugation speed (rpm). The scale bars are 200 μm.

서 타원체(ellipsoid)로 변형이 이루어짐을 의미한다. 반면, 3 wt% 전구체 농도조건에서는 알긴산의 낮은 표면장력과 상대적으로 약한 이온결합을 통해 불균일한 형상의 미세 흡착제가 합성된다. 전구체 농도에 대한 합성되는 미세 흡착제의 변형률 분석을 통해 최적 조건은 4 wt% 농도를 갖는 알긴산 전구체임을 확인하였으며 본 실험조건을 바탕으로 미세 흡착제 합성을 수행하였다.

Fig. 3(c)와 같이 회수부 내에 있는 칼슘 수용액의 농도조절을 통해 고형 미세 흡착제의 크기변화를 확인한 결과, 칼슘 이온의 증가는 합성되는 미세 흡착제의 크기 감소를 유도할 수 있음을 확인하였다. 본 결과는 알긴산과 칼슘 이온의 선택적 이온 결합시 미반응 알긴산 전구체들의 가교에 대한 관여를 고농도 칼슘 수용액 내에서 유도할 수 있음을 의미하며 5 wt% 이상의 칼슘 수용액 내에서 미세 흡착제의 크기 변화가 감소되는 것을 확인할 수 있으므로 이를 적용시켜 추후 실험을 수행하였다. 마지막으로 원심분리 회전속도는 합성되는 미세 흡착제의 크기에 지대한 영향이 있음을 확인하였다 (Fig. 3(d)). 실험결과 회전속도를 500 rpm에서 2000 rpm으로 증가시킬수록 합성되는 입자의 직경은 $942.98 \pm 21.45 \mu\text{m}$ 에서 $328.52 \pm 6.32 \mu\text{m}$ 로 감소되는 경향성을 보여주며, 750 rpm 이하에서 형성되는 미세 액적의 크기증가에 따른 불안정한 알긴산 표면장력으로 인해 불균일한 미세 흡착제가 합성됨을 확인하였다. 반면 1000 rpm 이상의 조건에서는 균일한 미세 흡착제 합성이 가능함을 확인하였다 (C.V.<3%). 따라서 본 실험을 바탕으로 원심력 기반 미세유체 반응기 내에서 미세 흡착제 합성을 위한 최적의 조건은 2.5 cm의 다중 미세노즐과 칼슘 수용액 거리, 4 wt% 알긴산 전구체, 5 wt% 칼슘 수용액, 1000 rpm의 원심분리 회전속도임을 확인하고 이를 적용시

켜 미세 흡착제 합성을 수행 후 세습 흡착실험을 진행하였다.

더욱더 나아가 Fig. 4(a)와 같이 프러시안 블루 및 자성 나노입자가 단일 야누스 미세 흡착제 내에 함유되었음을 확인하기 위해 X선 회절 분석을 진행하였다. 2θ 값이 17.17°, 24.40°, 34.82°, 39.14°, 43.09°, 53.62°, 그리고 56.50°에서 프러시안 블루의 특성 피크 (peak)를 확인할 수 있으며[39], 자성 나노입자의 특성 피크인 30.07°, 35.46°, 그리고 62.69°를 확인할 수 있으므로[40] 2개의 서로 다른 나노입자가 함유되었음을 증명할 수 있다. Fig. 4(b)와 같이 푸리에 변환 적외선 분광법을 수행한 결과 스펙트럼은 1542, 1693, 3628 및 3733 cm⁻¹에서 특성 피크 확인이 가능하며, 이는 각각 알긴산의 C-O, C=O, 그리고 O-H 결합의 스트레칭 진동에 해당한다[41]. 그리고 2160 cm⁻¹에서는 프러시안 블루의 C≡N 스트레칭 진동을 나타내고 있으며[42], 680 cm⁻¹에서는 자성 나노입자의 Fe-O 강한 흡수 밴드를 보여준다[43].

Fig. 4(c)와 같이 열중량 분석을 통해 PB-MNP-MAs의 열적 안정성을 평가결과 첫번째 무게 감소는 202.17 °C까지 온도가 상승함으로써 PB-MNP-MAs 내부에 존재하는 흡수된 물의 증발을 통해 6.31%의 중량 감소가 발생함을 확인할 수 있다[44]. 두번째 분해는 202.17에서 541.59 °C로 온도가 증가하는 과정에서 알긴산의 산소 작용기 및 PB와 배위 결합된 수분 증발로써 47.17%, 19.67%의 질량 손실이 단계별로 발생하며 최종 분해 과정은 541.29~722.69 °C 영역에서 PB의 시아노 그룹(cyano groups) 분해로 인해 중량 감소가 이루어짐을 확인할 수 있다[45,46]. 본 결과를 통해 합성한 PB-MNP-MAs는 500 °C 이상의 고온에서 약 50% 이상 유지되며 이를 통해 열적 안정성이 우수함을 증명하였다. 그리고 PB-MNP-MAs의

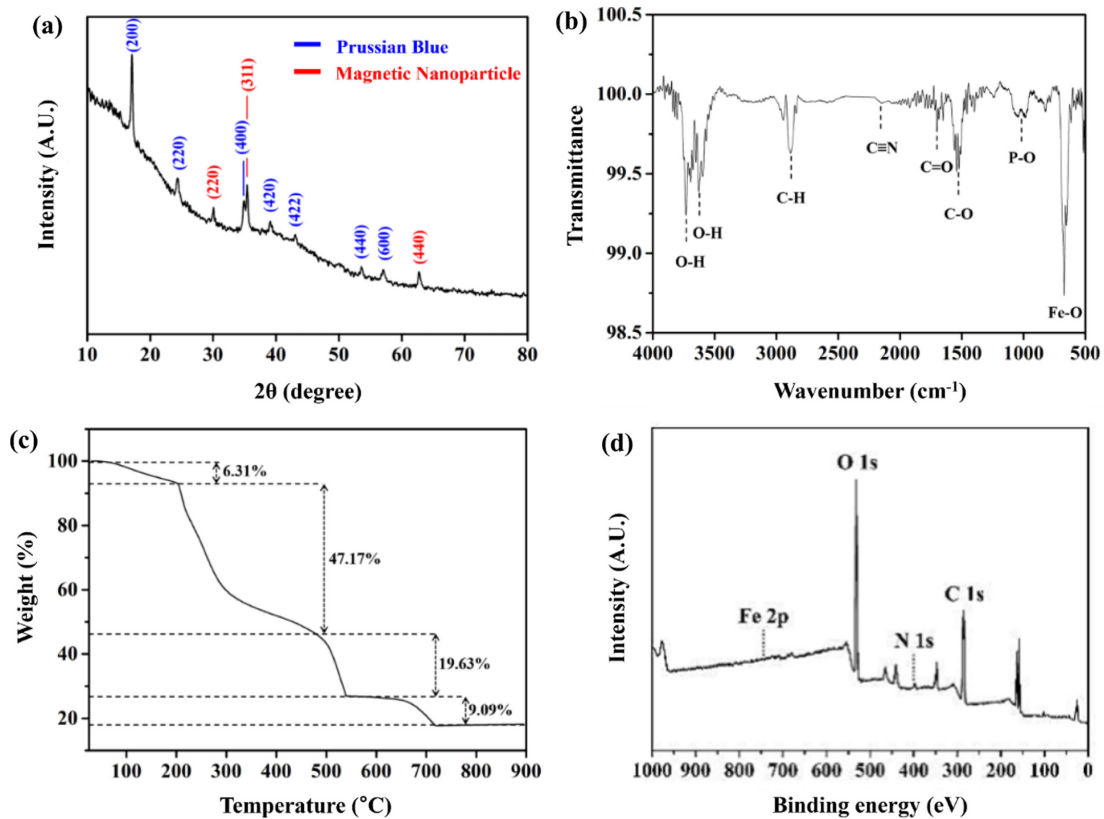


Fig. 4. (a) X-ray diffraction spectra of the PB-MNP-MAs, in which blue and red indicates PB and MNP, respectively. (b) FT-IR spectra, (c) TGA curve, and XPS wide scan analysis of Janus micro-adsorbents.

화학적 성분 및 원소 분석을 위해 X선 광전자 분광 분석을 Fig. 4(d)와 같이 시행한 결과 전체 스펙트럼 분석을 통해 PB-MNP-MAs는 Fe, O, N, 그리고 C로 구성되어 있음을 확인할 수 있으며 최종적으로 합성된 미세 흡착제가 불순물 없이 프리시안 블루 및 자성 나노입자의 동시 함입이 이루어졌음을 증명하였다.

3-3. 세습 흡착 평가

폐수 내에서 세습을 제거하기 위해 프리시안 블루[47,48], 제올라이트(zeolites)[49], 몰리브덴 인산염(molybdenum phosphate)[50], 그리고 티타노 실리케이트(titanosilicate)[51] 등 다양한 기능성 흡착제들이 사용되고 있으며 이 중에서 프리시안 블루는 수용액에서 구조적으로 입방 격자를 구성하는 칼륨 이온과의 상호교환을 통해 효과적으로 제거할 수 있으므로 많은 관심이 집중되고 있다[52,53]. 본 연구에서 합성한 PB-MNP-MAs의 세습에 대한 흡착 효율(adsorption efficiency)을 확인하기 위해 흡착등온선(adsorption isotherm) 실험을 수행하였다. 먼저 세습 흡착 메커니즘을 확인하기 위해 다양한 세습 농도내에서 이루어진 흡착결과를 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하여 분석하였다[54]. 단분자층 흡착이라고도 불리는 Langmuir 등온식은 흡착에 대한 결합이 단분자층으로 이루어지며 단분자층 이상 분리된 흡착층에서는 흡착이 일어나지 않는다고 가정하고 아래 식 (3)와 같이 표현된다[55].

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

본 식에서 q_e 와 q_{\max} 는 평형 흡착 용량(mg/g)과 흡착제의 최대 흡착량(mg/g)을 의미하며, K_L 은 Langmuir 상수, 그리고 C_e 는 수용액 상에서 흡착물의 평형 농도(mg/L)을 나타낸다. Freundlich 등온식은 Langmuir 등온식에서 흡착이 표면에 형성된 층에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 가정하며 유도된 식은 아래 식 (4)와 같이 표현된다[56].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

K_F 는 Freundlich 상수, $1/n$ 은 등온식의 지수를 의미한다. Fig. 5(a)는 세습 흡착 분석결과를 보여주고 있으며 합성한 PB-MNP-MAs는 세습에 대해 27.9055 mg/g의 최대 흡착량을 나타내고 있다. 또한 본 실험에서 야누스 미세 흡착제 내에 함입된 프리시안 블루에 의한 세습 흡착은 Langmuir 모델($R^2 > 0.9919$)이 Freundlich 모델($R^2 > 0.9850$)보다 적합함을 실험적으로 확인할 수 있다. Fig. 5(b)과 같이 시간에 따른 흡착 실험결과 다공성 PB-MNP-MAs 내부로의 흡착이 초기에 활발하게 이루어짐을 확인할 수 있다. 그리고 외부 자기장을 통한 교반 속도를 증가시킴으로써 최대 흡착량(q_{\max})에 도달하는 시간이 짧아짐을 확인하였으며 이 결과는 높은 교반속도 조건에서 개별 미세 흡착제의 빠른 회전을 통한 흡착제들의 간섭을 통해 3차원 공간적 운동을 보임으로써 흡착 범위를 극대화시켜 빠른 흡착 유도가 가능함을 의미한다. Fig. 5(c)와 5(d)는 다양한 양이온 및 음이온이 함유된 인공 수질오염 모사 용액 내에서 PB-MNP-MAs의 세습에 대한 선택적 흡착 가능성을 확인하였다. 구체적으로

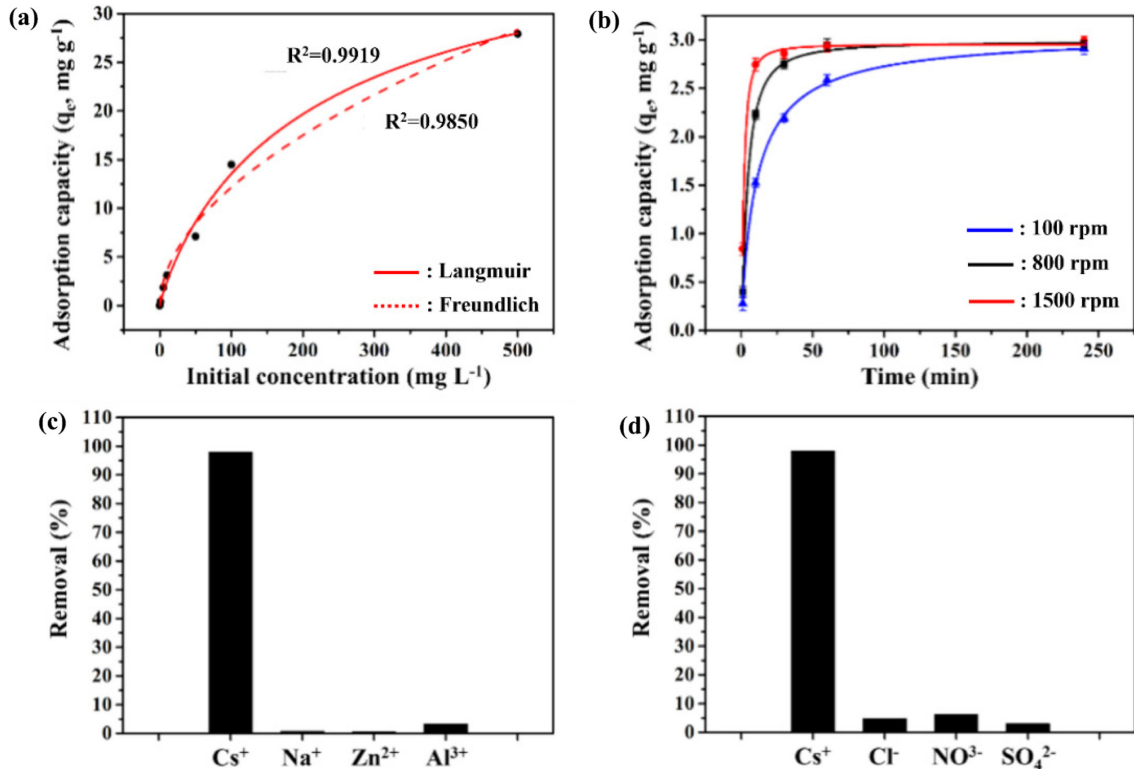


Fig. 5. (a) Cesium adsorption isotherm of the PB-MNP-MAs. (b) Adsorption kinetics plotted versus time for various external magnetic fields (adsorbent dose: 100 mg and temperature: 25 °C). Selective adsorption capacity from different (c) cation and (d) anion spiked solutions.

나트륨(sodium, Na⁺), 아연(zinc, Zn²⁺), 그리고 알루미늄(aluminum, Al³⁺)과 같은 양이온(cation)들과 염소(chloride, Cl⁻), 질산(nitric acid, NO₃⁻), 그리고 황산(sulfuric acid, SO₄²⁻)과 같은 음이온들이 존재하는 용액 내에서 흡착실험을 수행하였으며, 12시간 흡착결과 PB-MNP-MAs는 97.93% 이상 세습의 선택적 제거가 가능함을 확인하였다. 그 외 양이온과 음이온은 6% 이내로 제거가 이루어졌으며 이는 알긴산의 팽윤(swelling)을 통해 미량의 용액이 물리적으로 미세 흡착제 내에 흡수되었음을 예측할 수 있다[41]. 따라서 본 실험을 통해 PB-MNP-MAs는 세습에 대한 높은 흡착능 및 선택도를 가지고 있으며, 이를 통해 더욱 발전시켜 실제 산업체로 응용이 가능하다.

3-4. 외부자기장 도입을 통한 입자 제어

외부자기장의 도입을 통해 개별 미세 흡착제를 원격제어함으로써 흡착 공정에 사용된 PB-MNP-MAs의 이동(migration), 수집(collection), 그리고 재분산(re-dispersion)을 유도할 수 있다[57]. Fig. 6(a)와 6(b)를 통해 단일 PB-MNP-MAs는 외부 자기장에 대한 높은 반응성을 확인할 수 있으며 다양한 자기장을 도입함으로써 회전운동 및 직진운동을 유도할 수 있고 이를 통해 효율적인 흡착 공정을 수행할 수 있다. 따라서 외부 자기장의 강도 및 방향에 따라 미세 흡착제의 위치와 운동 조절이 가능하므로 소수의 입자 제어를 통해 좁은 지역 내로 미세 흡착제의 이동 및 회수가 이루어질 수 있다.

뿐만 아니라, Fig. 6(c)와 같이 대량의 PB-MNP-MAs를 사용한 대규모 흡착 공정의 경우, 외부 자기장에 대한 높은 반응성을 바탕으로 10초 이내에 99% 이상의 빠른 회수가 가능하며, 연속적인 자기장 온/오프 제어를 통해 미세 흡착제를 재분산 시킴으로써 흡착

효율 증가를 유도할 수 있다. 뿐만 아니라 프러시안 블루 함입이 이루어진 알긴산 기반의 흡착제는 높은 흡착능력을 유지하며 세습에 대한 높은 선택성과 재사용 능력을 갖는다[58,59]. 따라서 본 실험을 통해 흡착 공정 이후 흡착제 처리를 위한 외부 자기장 도입의 가능성을 제시할 수 있으며 개별 미세 흡착제의 원격제어를 통해 새로운 환경 제염 기술로 적용시킬 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 원심력 기반 미세유체 반응기 개발을 통해 프러시안 블루 및 자성 나노입자가 동시 함입된 야누스 미세 흡착제를 합성하였다. 원심력 기반 미세유체 반응기는 실험실 내에서 쉽게 구할 수 있는 재료로 구성되어 있으며 간단한 원심분리를 통해 구동 및 제어가 가능하다. 그리고 합성되는 미세 흡착제에 대한 재현성이 우수하고 5분 이내에 100 particles/min의 수율로 대량생산이 가능하였다. 미세유체 반응기를 통해 합성되는 PB-MNP-MAs는 프러시안 블루와 자성 나노입자를 하나의 미세 흡착제 내에 공간적 분리를 통한 함입이 이루어진 형태이며 이를 통해 세습 흡착 및 외부 자기장에 대한 원격제어가 가능하다. 세습 흡착 실험결과 27.91 mg/g의 세습 최대 흡착량과 10분 이내의 빠른 흡착이 이루어짐을 증명하였고 외부 자기장 도입을 통해 99% 이상의 높은 회수 및 재사용 가능성을 확인하였다. 따라서 본 실험은 통해 합성한 PB-MNP-MAs는 환경 제염분야에서 다목적 맞춤형 흡착제로 사용될 수 있으며, 특히 기존에 문제가 되고 있는 방사성 동위원소 제거 및 회수에 사용될 수 있는 대안책으로써 실제 산업사회로 응용 및 확장을 기대한다.

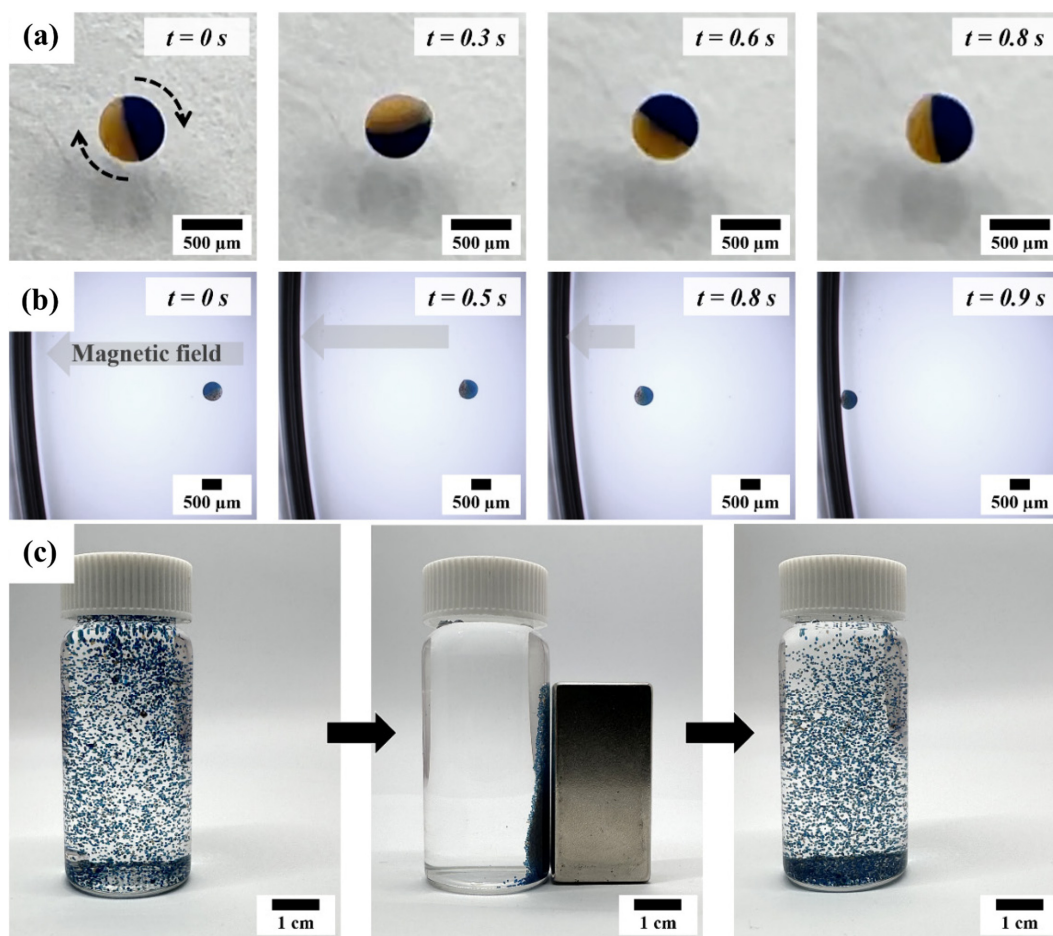


Fig. 6. Time-sequential images of magnetic actuation showing (a) the spinning behavior and (b) straight-line movement of a single Janus micro-adsorbent. (c) Recovery of the PB-MNP-MAs by applying an external magnetic field.

감 사

연구는 2023학년도 상명대학교 교내연구비를 지원받아 수행하였음(2023-A000-0096).

References

1. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Muhammad, J. I. and Hussain, M., "A State-of-the-art Review on Wastewater Treatment Techniques: the Effectiveness of Adsorption Method," *Environ. Sci. Pollut.*, **28**, 9050-9066(2021).
2. Choi, W. S. and Lee, H. J., "Nanostructured Materials for Water Purification: Adsorption of Heavy Metal Ions and Organic Dyes," *Polymers*, **14**, 2183(2022).
3. Tanaka, S., Adati, T., Takahashi, T., Fujiwara, K. and Takahashi, S., "Concentrations and Biological Half-life of Radioactive Cesium in Epigeic Earthworms After the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident," *J. Environ. Radioact.*, **192**, 227-232(2018).
4. Hirose, K., "2011 Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident: Summary of Regional Radioactive Deposition Monitoring Results," *J. Environ. Radioact.*, **111**, 13-17(2012).
5. Onda, Y., Taniguchi, K., Yoshimura, K., Kato, H., Takahashi, J., Wakiyama, Y., Coppin, F. and Smith, H., "Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant in Terrestrial Systems," *Nat. Rev. Earth Environ.*, **1**, 644-660(2020).
6. Cordero, B., Gómez, V., Platero-Prats, A. E., Revés, M., Echeverría, J., Cremades, E., Barragán, F. and Alvarez, S., "Covalent Radii Revisited," *Dalton Trans.*, **21**, 2832-2838(2008).
7. Ezugbe, E. O. and Rathilal, S., "Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review," *Membranes*, **10**, 89(2020).
8. Zhang, L., Lv, P., He, Y., Li, S., Chen, K. and Yin, S., "Purification of Chlorine-containing Wastewater Using Solvent Extraction," *J. Clean. Prod.*, **273**, 122863(2020).
9. Yuan, Y., Yin, W. X., Huang, Y. T., Feng, A. Q., Chen, T. M., Qiao, L., Cheng, H. Y., Liu, W. Z., Li, Z. X., Ding, C., Chen, F. and Wang, A., "Intermittent Electric Field Stimulated Reduction-oxidation Coupled Process for Enhanced Azo Dye Biodegradation," *Chem. Eng. J.*, **451**, 138732(2023).
10. Pohl, A., "Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents," *Water Air Soil Pollut.*, **231**, 503(2020).
11. Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P. and Mohseni, M., "PFAS Removal by Ion Exchange Resins: A Review," *Chemosphere*, **272**, 129777(2021).
12. Khorram, A. G., Fallah, N., Nasernejad, B., Afsham, N., Esmaelzadeh, M. and Vatanpour, V., "Electrochemical-based Processes

- for Produced Water and Oily Wastewater Treatment: A review," *Chemosphere*, **338**, 139565(2023).
13. Kim, H., Kim, M., Kim, W., Lee, W. and Kim, S., "Photocatalytic Enhancement of Cesium Removal by Prussian Blue-deposited TiO₂," *J. Hazard. Mater.*, **357**, 449-456(2018).
 14. Darban, Z., Shahabuddin, S., Gaur, R., Ahmad, I. and Sridewi, N., "Hydrogel-Based Adsorbent Material for the Effective Removal of Heavy Metals from Wastewater: A Comprehensive Review," *Gels*, **8**, 263(2022).
 15. Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S.H. and Show, P. L., "A Review on Conventional and Novel Materials Towards Heavy Metal Adsorption in Wastewater Treatment Application," *J. Clean. Prod.*, **296**, 126589 (2021).
 16. Pila, M. N., Colasurdo, D. D., Simonetti, S. I., Doderio, G. A., Allegratti, P. E., Ruiz, D. L. and Laurella, S. L., "Adsorption of Three Chlorinated Herbicides on Two Activated Carbons: An Example of the Effect of Surface Charge, Pore Diameter and Molecular Size on the Adsorption Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **61**, 97-108 (2023).
 17. Oktavian, R., Poerwadi, B., Pardede, K. and Aulia, Z. R., "Comparative Study on Convective and Microwave-Assisted Heating of Zeolite-Monoethanolamine Adsorbent Impregnation Process for CO₂ Adsorption," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**, 260-268(2021).
 18. Sung, S., Lee, M. and Cho, Y. S., "Removal of Anionic Dyes and Heavy Metal Ions Using Silica Nanospheres or Porous Silica Micro-particles Modified with Various Coupling Agents," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**, 596-610(2021).
 19. Pereira, A. G., Rodrigues, F. H., Paulino, A. T., Martins, A. F. and Fajardo, A. R., "Recent Advances on Composite Hydrogels Designed for the Remediation of Dye-contaminated Water and Wastewater: A Review," *J. Clean. Prod.*, **284**, 124703(2021).
 20. Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Kandel, D. R., Kim, J. T., Siengchin, S. and Lee, J., "Recent Advances in Cellulose-and Alginate-Based Hydrogels for Water and Wastewater Treatment: A Review," *Carbohydr. Polym.*, **323**, 121339(2023).
 21. Xu, H., Liu, B. and Zhang, M., "Preparation and Application of Monodisperse, Highly Cross-linked, and Porous Polystyrene Microspheres for Dye Removal," *Colloids Surf. A*, **650**, 129596 (2022).
 22. Fila, D., Hubicki, Z. and Kołodyńska, D., "Applicability of New Sustainable and Efficient Alginate-based Composites for Critical Raw Materials Recovery: General Composites Fabrication Optimization and Adsorption Performance Evaluation," *J. Chem. Eng.*, **446**, 137245(2022).
 23. Berg, J. and Seiffert, S., "Composite Hydrogels Based on Calcium Alginate and Polyethyleneimine for Wastewater Treatment," *J. Polym. Sci.*, **61**, 2203-2222(2023).
 24. Elalla, M. H. A., Aamer, N., Mohamed, Y. M., El Nazer, H. A. and Mohamed, R. R., "Innovation of High-performance Adsorbent Based on Modified Gelatin for Wastewater Treatment," *Polym. Bull.*, **23**, 1-17(2022).
 25. Berg, J. and Seiffert, S., "Composite Hydrogels Based on Calcium Alginate and Polyethyleneimine for Wastewater Treatment," *J. Polym. Sci.*, **61**, 2203-2222(2023).
 26. Ali, A., Khan, S., Garg, U., Luqman, M., Bhagwath, S. S. and Azim, Y., "Chitosan-based Hydrogel System for Efficient Removal of Cu[II] and Sustainable Utilization of Spent Adsorbent as a Catalyst for Environmental Applications," *Int. J. Biol. Macromol.*, **247**, 125805(2023).
 27. Guilherme, M. R., Reis, A. V., Paulino, A. T., Moia, T. A., Mattoso, L. H. and Tambourgi, E. B., "Pectin-based Polymer Hydrogel as a Carrier for Release of Agricultural Nutrients and Removal of Heavy Metals from Wastewater," *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3146-3154(2010).
 28. Nemati, Y., Zahedi, P., Baghdadi, M. and Ramezani, S., "Microfluidics Combined with Ionic Gelation Method for Production of Nanoparticles Based on Thiol-functionalized Chitosan to Adsorb Hg(II) from Aqueous Solutions," *J. Environ. Manage.*, **238**, 166-177(2019).
 29. da Silva Alves, D. C., Healy, B., Pinto, L. A. D. A., Cadaval Jr, T. R. S. A. and Breslin, C. B., "Recent Developments in Chitosan-based Adsorbents for the Removal of Pollutants from Aqueous Environments," *Molecules*, **26**, 594(2021).
 30. Beck, A., Obst, F., Busek, M., Grünzner, S., Mehner, P. J., Paschew, G., Appelhans, D., Voit, B. and Richter, A., "Hydrogel Patterns in Microfluidic Devices by Do-it-yourself UV-photolithography Suitable for Very Large-scale Integration," *Micromachines*, **11**, 479(2020).
 31. Chen, Z., Lv, Z., Zhang, Z., Weitz, D. A., Zhang, H., Zhang, Y. and Cui, W., "Advanced Microfluidic Devices for Fabricating Multi-Structural Hydrogel Microsphere," *Exploration*, **1**, 20210036 (2021).
 32. Roy Barman, S., Gavit, P., Chowdhury, S., Chatterjee, K. and Nain, A., "3D-Printed Materials for Wastewater Treatment," *JACS Au*, **3**, 2930-2947(2023).
 33. Minjun, C., Aluunmani, R., Bolognesi, G. and Vladislavljević, G. T., "Facile Microfluidic Fabrication of Biocompatible Hydrogel Microspheres in a Novel Microfluidic Device," *Molecules*, **27**, 4013(2022).
 34. Chen, M., Farooqi, Z. H., Bolognesi, G. and Vladislavljević, G. T., "Microfluidic Fabrication of Monodisperse and Recyclable TiO₂-poly(ethylene glycol) Diacrylate Hybrid Microgels for Removal of Methylene Blue from Aqueous Medium," *Langmuir*, **39**, 18784-18796(2023).
 35. Li, D., Zhang, H., Zhang, L., Wang, P., Xu, H. and Xuan, J., "Rapid Synthesis of Porous Graphene Microspheres Through a Three-dimensionally Printed Inkjet Nozzle for Selective Pollutant Removal from Water," *ACS omega*, **4**, 20509-20518(2019).
 36. Kang, S.-M., Lee, G. W. and Huh, Y. S., "Centrifugal Force-Driven Modular Micronozzle System: Generation of Engineered Alginate Microspheres," *Sci. Rep.*, **9**, 12776(2019).
 37. Jillavenkatesa, A., Dapkunas, S. J. and Lum, L. H., "Particle Size Characterization," National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, USA, 149(2001).
 38. Maeda, K., Onoe, H., Takinoue, M. and Takeuchi, S., "Controlled Synthesis of 3D Multi-compartmental Particles with Centrifuge-based Microdroplet Formation from a Multi-barrelled Capillary," *Adv. Mater.*, **24**, 1340-1346(2012).
 39. Tian, K., Wang, X. X., Yu, Z. Y., Li, H. Y. and Guo, X., "Hierarchical and Hollow Fe₂O₃ Nanoboxes Derived from Metal-Organic Frameworks with Excellent Sensitivity to H₂S," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 29669-29676(2017).
 40. Rahman, S. S. U., Qureshi, M. T., Sultana, K., Rehman, W., Khan,

- M. Y., Asif, M. H., Farooq, M. and Sultana, N., "Single Step Growth of Iron Oxide Nanoparticles and Their Use as Glucose Biosensor," *Results Phys.*, **7**, 4451-4456(2017).
41. Park, B., Ghoreishian, S. M., Kim, Y., Park, B. J., Kang, S.-M. and Huh, Y. S., "Dual-Functional Micro-Adsorbents: Application for Simultaneous Adsorption of Cesium and Strontium," *Chemosphere*, **263**, 128266(2021).
 42. Oh, D., Kim, B., Kang, S., Kim, Y., Yoo, S., Kim, S., Chung, Y., Choung, S., Han, J., Jung, S., Kim, H. and Hwang, Y., "Enhanced Immobilization of Prussian Blue Through Hydrogel Formation by Polymerization of Acrylic Acid for Radioactive Cesium Adsorption," *Sci. Rep.*, **9**, 16334(2019).
 43. Fauzi, N. I. M., Fen, Y. W., Omar, N. A. S., Saleviter, S., Daniyal, W. M. E. M. M., Hashim, H. S. and Nasrullah, M., "Nanostructured Chitosan/maghemite Composites Thin Film for Potential Optical Detection of Mercury Ion by Surface Plasmon Resonance Investigation," *Polymers*, **12**, 1497(2020).
 44. Lee, H. K., Choi, J. W., Kim, J. H., Kim, C. R. and Choi, S. J., "Simultaneous Selective Removal of Cesium and Cobalt from Water Using Calcium Alginate-zinc Ferrocyanide-Cyanex 272 Composite Beads," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**, 42014-42023 (2021).
 45. Jang, S. C., Haldorai, Y., Lee, G. W., Hwang, S. K., Han, Y. K., Roh, C. and Huh, Y. S., "Porous Three-dimensional Graphene Foam/Prussian Blue Composite for Efficient Removal of Radioactive ^{137}Cs ," *Sci. Rep.*, **5**, 17510(2015).
 46. Wang, Q., Wang, N., He, S., Zhao, J., Fang, J. and Shen, W., "Simple Synthesis of Prussian Blue Analogues in Room Temperature Ionic Liquid Solution and Their Catalytic Application in Epoxidation of Styrene," *Dalton Trans.*, **44**, 12878-12883(2015).
 47. Jang, J. and Lee, D. S., "Magnetic Prussian Blue Nanocomposites for Effective Cesium Removal from Aqueous Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 3852-3860(2016).
 48. Qin, J., Yan, L., Han, S., Yang, X., Guo, Y., Li, L. and Deng, T., "Tannic Acid-assisted Prussian Blue Anchoring on Membranes for Rapid and Recyclable Removal of Cesium," *J. Water Process Eng.*, **52**, 103565(2023).
 49. Borai, E. H., Harjula, R. and Paajanen, A., "Efficient removal of Cesium from Low-level Radioactive Liquid Waste Using Natural and Impregnated Zeolite Minerals," *J. Hazard. Mater.*, **172**, 416-422(2009).
 50. Möller, T., Harjula, R., Pillinger, M., Dyer, A., Newton, J., Tusa, E. and Araya, A., "Uptake of ^{85}Sr , ^{134}Cs and ^{57}Co by Antimony Silicates Doped with Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} and W^{6+} ," *J. Mater. Chem.*, **11**, 1526-1532(2001).
 51. Saberi, R., Nilchi, A., Rasouli Garmarodi, S. and Zarghami, R., "Adsorption Characteristic of ^{137}Cs from Aqueous Solution Using PAN-based Sodium Titanosilicate Composite," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **284**, 461-469(2010).
 52. Eun, S., Han, Y. S., Kim, H., Kim, M., Ryu, J., Park, J. H., and Kim, S., Photoinduced Enhancement of ^{137}Cs removal by NiFe Prussian Blue Analogue-alginate Hydrogel," *Sep. Purif. Technol.*, **312**, 123376(2023).
 53. Yang, X. B., Li, W., Lin, Z. Z., Liu, J. Q., Jiang, H. X., Jia, H. and Kong, D. M., "Ultralight, Robust, and High Prussian Blue-loading Polyacrylonitrile Aerogel: Preparation, Characterization and Efficient Adsorption/removal of Cs^{+} ," *J. Chem. Eng.*, **464**, 142723(2023).
 54. Kinniburgh, D. G., "General Purpose Adsorption Isotherms," *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 895-904(1986).
 55. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403(1918).
 56. Freundlich, H., "Over the Adsorption in the Solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470(1906).
 57. Ren, J., Zhu, Z., Qiu, Y., Yu, F., Ma, J. and Zhao, J., "Magnetic Field Assisted Adsorption of Pollutants from An Aqueous Solution: A Review," *J. Hazard. Mater.*, **408**, 124846(2021).
 58. Majidnia, Z. and Idris, A., "Evaluation of Cesium Removal from Radioactive Waste Water Using Maghemite PVA-alginate Beads," *J. Chem. Eng.*, **262**, 372-382(2015).
 59. Cho, E., Lee, J. J., Lee, B. S., Lee, K. W., Yeom, B. and Lee, T. S., "Cesium Ion-exchange Resin Using Sodium Dodecylbenzenesulfonate for Binding to Prussian Blue," *Chemosphere*, **244**, 125589(2020).

Authors

Ju-Eon Jung: Undergraduate student, Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea; wndjs621@gmail.com

Dong-Hyeon Kyoung: Undergraduate student; Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea; dhkyoung04@gmail.com

Sung-Min Kang: Assistant Professor, Department of Green Chemical Engineering, Sangmyung University, Cheonan 31066, Republic of Korea; smkang@smu.ac.kr