

수용액중의 진주층에 대한 염기성 염료의 흡착매개변수 및 흡착모델 선정

신 춘 환 · 송 동 익*

동서대학교 환경공학과, *경북대학교 화학공학과
(2005년 10월 31일 접수; 2005년 12월 27일 채택)

Selection of Adsorption Model and Parameters for Basic Dyes from Aqueous Solution onto Pearl Layer

Choon-Hwan Shin and Dong-Ik Song*

Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
*Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
(Manuscript received 31 October, 2005; accepted 27 December, 2005)

Basic dyes, Rhodamine 6G(R6G), Rhodamine B(RB), and Methylene Blue(MB), dissolved in water were used to investigate single-component adsorption affinity to the pearl layer fractionated according to the size. Unfractionated pearl layers were also used as adsorbents for the R6G and RB. The Langmuir and the Redlich-Peterson(RP) models were used to fit the adsorption data, and the goodness of fit was examined by using determination coefficient(R^2) and standard deviation(SSE). The 3-parameter RP model was found to be better in describing the dye adsorption data than the 2-parameter Langmuir model, as can be expected from the number of parameters involved in the model. The adsorption affinity to the fractionated pearl layer was higher than that to the unfractionated layer. The affinity order to the fractionated Conchiolin layer was found to be R6G > MB > RB. Furthermore, the dye adsorption capacity of the various types of pearl layer was found to be in the order, the fractionated pearl > powdered pearl > unfractionated pearl, exhibiting different adsorption isotherms according to the types of layer used in the study.

Key Words : Adsorption model selection, Pearl layer, Basic Dye, Adsorption Model, Parameter

1. 서 론

경단백질의 일종인 Conchiolin은 해수 중의 유기물이 결합한 구조를 가지고 있으며 흔히 말하는 인공 및 자연 진주의 층을 이루는 중요한 구성을 한다^{1,2)}.

인공 및 자연 진주는 채취상태 그대로 상품화 될 수 있는 것은 5% 미만으로 알려져 있으며 진주층에 형성된 얼룩을 제거하고, 탈색처리 후 필요한 색상으로 염색하는 공정을 거쳐 상품화 된다²⁾.

진주층을 염색할 수 있는 염료는 염기성인 Rhodamine6G, Rhodamine, Methylene Blue 등이 잘 알려

져 있으며 염료의 착색은 염료의 종류 및 농도, 반응시간, 반응온도 등 다양한 변수에 의해서 결정되고 또한 염료의 종류에 따라 진주의 표면층에 대한 흡착친화도도 달라진다.

물론 양식진주의 경우에는 얼룩제거 및 표백처리 기술의 정도에 따라 염료의 수중 흡착 후의 색상이 달라진다는 것은 자명한 사실이기 때문에 수중에서의 진주층에 대한 염료의 흡착실험 전에 얼룩제거 및 표백처리의 전처리 과정을 거치며 전처리 과정을 거친 진주표면에 대한 염료 흡착과정을 거친다³⁾.

국내의 진주가공기술에 대해서는 약 20여 년 전 과산화수소, 차아염소산 나트륨 등의 산화제를 이용한 원주의 탈색방법으로 제시한 바 있으며 착색기술에 대해서는 연구된 자료는 없는 실정이다.

일본의 경우 세계시장을 독점하고 있는 미키모토

Corresponding Author : Choon-Hwan Shin, Department of Environmental Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea
Phone: 82-51-320-1787
E-mail: 6116shin@dongseo.ac.kr

사는 우수한 기술을 보유하고 있는 것으로 잘 알려져 있으나 일체 공개된 자료는 없다.

본 연구에서는 증류수, 과산화수소, 과수안정제 및 계면활성제로 구성된 용액으로 원주의 얼룩을 제거하고 탈색용액을 표백한 후의 원주를 대상으로 하여 위에서 언급한 염료들을 사용하여 단일성분 흡착친화도를 조사하였으며, 흡착평형실험의 결과를 Langmuir 모델과 Redlich-Peterson(RP) 모델로 각각 모사하여 각 모델의 매개변수와 모사와의 일치정도를 판정할 수 있는 R²과 SSE의 계산^{4,5})에 의해 더욱 적절한 흡착모델을 제시하고자 하였으며, 흡착속도 실험을 통해 물질전달계수 및 고체확산계수를 계산하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 양식진주의 표면처리

표면 불순물처리

양식 진주의 얼룩을 제거하기 위해 증류수 94.8%, 과산화수소 4.7%, 과수안정제 0.24%, OG 0.13%, 그리고 계면활성제 0.13%의 비율로 얼룩 제거용 용액을 제조한 다음, 10g의 분쇄한 진주층을 용액 200 ml에 넣고 24시간 동안 교반 하였다.

교반 후에 용액을 membrane filter로 거르고 UV/visible spectrophotometer를 이용해 초기 용액과의 스펙트럼 차이를 비교하였다. Fig. 1에 얼룩제거 시간에 따른 UV/vis스펙트럼의 변화를 나타내었다. 스펙트럼 상으로는 뚜렷한 차이점이 발견되지 않았다⁶⁾.

표면 탈색

극성용매 94.8%, 과산화수소 4.7%, 과수안정제 4.7%, OG 0.13%, 그리고 계면활성제 0.13%의 비율로 탈색용 용액을 제조한 다음, 10g의 분쇄한 진주

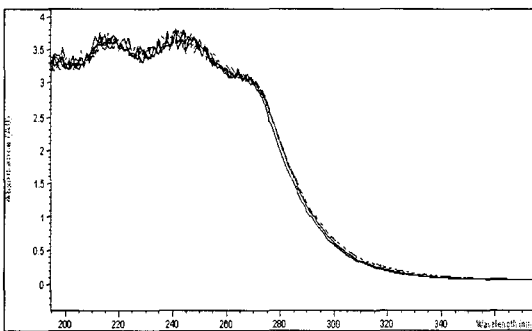


Fig. 1. Absorbance changes of the blot-removing solution with time(0, 3, 5 and 24 hours, respectively).

를 용액 200ml에 넣고 48시간 동안 교반하였다.

교반이 끝난 후 용액을 얼룩제거와 같은 방법으로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 얼룩제거와 마찬가지로 시간에 따른 탈색용액의 UV/vis스펙트럼 변화는 뚜렷하지 않았다⁶⁾.

2.1.2. 분쇄된 진주층의 Spectrum 확인

탈색과 얼룩제거가 끝난 분쇄 진주층을 건조기에서 완전히 건조시킨 후 막자사발을 이용하여 분말 상태로 미분한 후 mesh를 이용하여 직경이 45~120 μm로 분급한 것과 분급하지 않은 것, 그리고 전처리 과정에서 진주층으로부터 떨어져 나온 것으로 추정되는 분말 등의 세 종류의 시료를 준비하였다.

Fig. 3와 Fig. 4에는 분쇄된 진주층과 전처리 과정을 통해 탈리된 분말의 IR스펙트럼을 각기 나타내었다. Fig. 1과 Fig. 2에서와 같이 탈색과 얼룩제거 후 용액의 UV/vis스펙트럼 상으로는 별다른 차이점이 발견되지 않았으나, 육안으로 관찰하였을 때, 탈색과 얼룩제거가 된 것으로 나타났다.

전처리 과정에서 떨어져 나온 분말은 분쇄된 진주층과 같은 구조를 갖고 있는 것으로 나타났다. 이는 과산화수소에 의해 콘키올린이라는 조단백성분이 산화되어 이 조단백질에 의해 붙어 있던 일부의

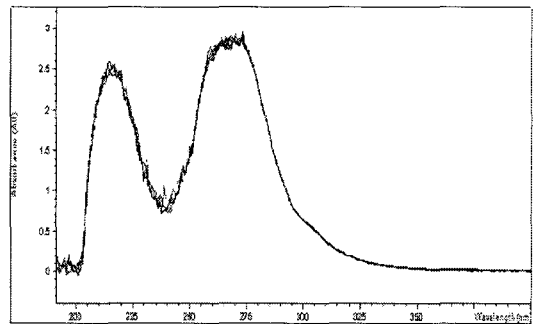


Fig. 2. Absorbance changes of the bleaching solution with time(after 5, 10, 24, and 48 hours, respectively).

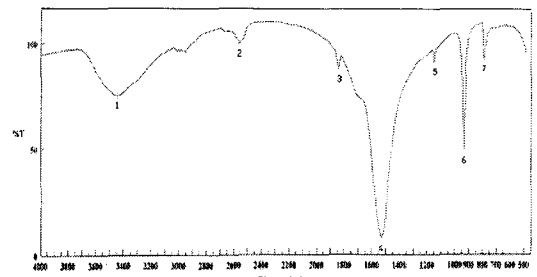


Fig. 3. IR spectrum of the ground Conchiolin layer.

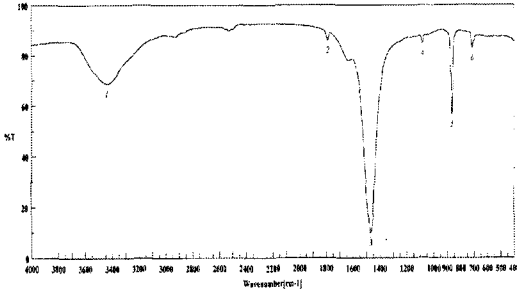


Fig. 4. IR spectrum of the Conchiolin powder exfoliated during the pretreatment of Conchiolin layer.

진주층이 박리된 것으로 염료흡착은 진주층에 대한 흡착과 같은 경향을 보일 것으로 판단된다.

2.1.3. 사용염료 및 분급

채를 이용하여 직경이 45~120 μm가 되게 분급을 한 것(분급진주층)과 분급하지 않은 진주층, 그리고 전처리 과정에서 진주층으로부터 떨어져 나온 분말 등 세 종류의 시료에 대해 흡착평형 실험을 수행하였다.

사용 염료로는 Rhodamine 6G(R6G), Rhodamine B(RB) 그리고 Methylene Blue(MB)를 사용하였고, 이들 염료는 Aldrich사로부터 구입하였으며 더 이상의 정제과정 없이 사용하였다.

사용된 R6G, RB, 그리고 MB 염료의 UV 최대 흡수파장은 각기 527nm, 554nm 그리고 665nm로 나타나고 있음을 Fig. 5로부터 알 수 있으며 각 최대 흡수 파장이 서로 잘 분리되어 있어 다성분 염료 농도 분석의 경우에 용이할 것으로 확인되었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 단일성분 흡착

분급하지 않은 분쇄 진주 0.15g을 50ml 삼각플라스크에 넣고 R6G와 RB의 초기농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm인 용액 20ml를 삼각 플라스크에 넣은 후 25°C에서, 150 rpm으로 35시간 흡착시

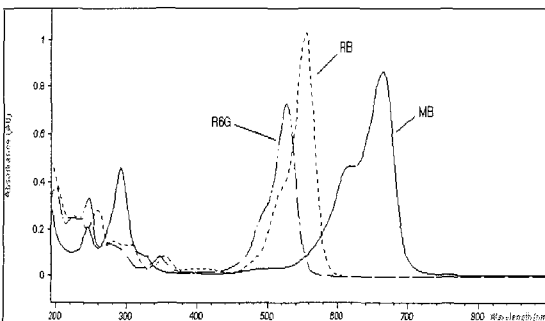


Fig. 5. UV spectra of R6G, RB, and MB dyes.

킨 후 상등액을 채취하여 1500 rpm에서 10분간 원심분리 시켰다. 원심 분리 후 상등액을 채취하여 UV/Visible spectrophotometer를 이용하여 각 염료의 최대 흡광점에서 용액의 평형농도를 측정하였으며 흡착농도는 물질 수지로부터 계산하였다⁷⁾.

분말상 진주층 0.15g을 50ml 삼각플라스크에 넣고 R6G와 RB의 초기농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm인 용액 20ml를 각 플라스크에 넣은 후 위와 동일한 방법으로 실험하였다. 분급된 분쇄 진주 0.15g을 50ml 삼각플라스크에 넣고 R6G, RB, MB의 초기농도가 각각 1.5, 3, 5, 7.5, 10, 15, 20 ppm인 용액 20ml를 각 플라스크에 넣은 후 위와 동일한 방법으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분급되지 않은 진주층

R6G와 RB 각각에 대해 2회 반복 실험한 단일성분 흡착평형실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. R6G의 흡착친화도가 RB보다 큰 것으로 나타났으며, 이는 각 염료의 치환기들의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 흡착평형자료를 Langmuir model과 Redlich-Peterson(RP) model로 curve fitting한 결과도 Fig. 6에 함께 나타내었다.

각 모델의 매개변수와 fitting정도를 알아보기 위한 R²와 SSE를 다음 식에서 계산하여 Table 1과 2에 각기 나타내었다^{8~10)}.

$$R^2 = \frac{\sum q_i^2 - SSE}{\sum q_i^2}$$

$$SSE = \sum (q_i - \hat{q}_i)^2$$

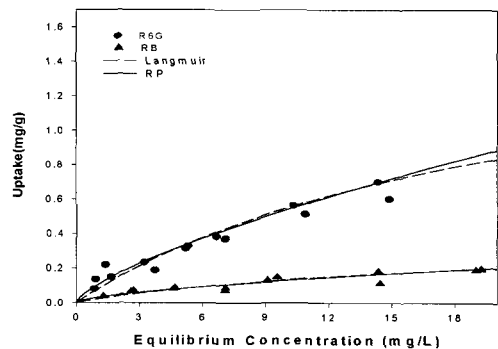


Fig. 6. Adsorption equilibrium data from the R6G and RB dye solution to the unfractionated Conchiolin layer at 25°C.

Table 1. The Langmuir and the Redlich-Peterson model parameters in dye adsorption to the unfractionated Conchiolin layer

	Langmuir		RP		
	$q = \frac{aC}{1 + bC}$		$q = \frac{\alpha C}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C^\gamma}$		
	a(L/g)	b(L/mg)	a(L/g)	β (mg ^x · L ^{1-x} /g)	γ
R6G	0.07992	0.04564	30.76	0.1020	0.2779
RB	0.02070	0.05323	2.989	0.02966	0.3537

Table 2. SSE and R² values for the adsorption of dyes to the unfractionated Conchiolin layer

	R6G		RB	
	SSE(mg ² /g ²)	R ²	SSE(mg ² /g ²)	R ²
Langmuir	0.0055	0.9841	0.0018	0.9471
RP	0.0021	0.9940	0.0013	0.9613

여기서 q_i 와 \hat{q}_i 는 i 번째 흡착농도와 단일성분 흡착 모델로 curve fit된 흡착농도를 각기 나타낸다.

즉, Table 1에는 각 모델에 필요한 등온흡착식을 도출할 수 있으며, Table 2로 부터는 R6G와 RB 모두 Yen¹¹⁾이 밝힌 것과 같이 매개변수가 3개인 RP 모델이 매개변수가 2개인 Langmuir 모델에 비해 흡착 평형자료를 보다 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 한정된 표면만이 흡착에 이용되고 표면에 흡착된 용질은 그 두께가 염료분자 한개 정도의 두께이며, 흡착은 가역적이고 평형조건이 이루어졌다고 가정하고 있는 Langmuir식의 한정적인 한계를 넘어선 RP 모델이 진주층에 대한 흡착에 더욱 접근하고 있음을 나타내고 있다.

3.2. 분말상 진주층

분급되지 않은 진주층에 대한 결과와 마찬가지로 R6G의 흡착량이 RB보다 큰 것으로 나타났으며, 흡착평형자료를 Langmuir모델과 Redlich-Peterson 모델로 curve fitting한 결과를 Fig. 7에 함께 나타내었다. 분말상 진주층의 경우 분급되지 않은 진주층에 비해 흡착농도가 크게 나타났으며, 이는 입자 크기에 따른 효과인 것으로 생각된다.

각 모델의 매개변수와 SSE 및 R² 값을 Table 3과 4에 나타내었다.

이상의 결과 역시 결과 3.1과 동일한 결과를 나타내고 있어 공정이 번거로운 분말화 과정을 거치지 않는 원 진주 자체의 표면에 염료흡착이 용이할 것으로 확인된다.

3.3. 분급된 진주층

분급된 진주층에 대한 흡착친화도는 R6G > MB

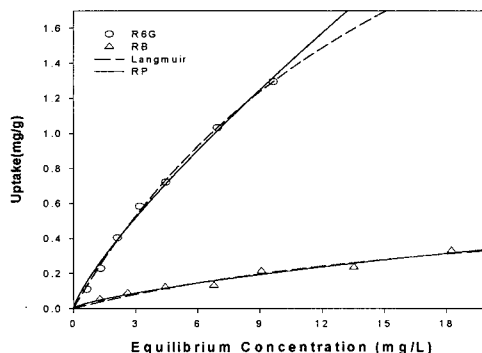


Fig. 7. Single-component adsorption equilibrium data for the R6G and RB dyes to the powdered Conchiolin layer.

Table 3. The Langmuir and the Redlich-Peterson model parameters in dye adsorption to the powdered Conchiolin layer

	Langmuir		RP		
	$q = \frac{aC}{1 + bC}$		$q = \frac{\alpha C}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C^\gamma}$		
	a(L/g)	b(L/mg)	a(L/g)	β (mg ^x · L ^{1-x} /g)	γ
R6G	0.2040	0.05403	224.9	0.2148	0.1997
RB	0.03015	0.04151	86.25	0.0408	0.2937

Table 4. SSE and R² values for the adsorption of dyes to the powdered Conchiolin layer

	R6G		RB	
	SSE(mg ² /g ²)	R ²	SSE(mg ² /g ²)	R ²
Langmuir	0.0020	0.9981	0.0018	0.9797
RP	0.0051	0.9953	0.0013	0.9855

> RB의 순으로 나타났으며, 흡착평형자료와 curve fitting 결과를 Fig. 8에 함께 나타내었다. MB의 경우 R6G와 RB에 비해 골격구조가 단순하여 흡착친화도가 가장 클 것으로 예상되었으나¹³⁻¹⁵⁾ 흡착제로 쓰인 진주층과의 상호 작용에 의해 R6G와 RB 사이의 흡착친화도를 보이고 있으며, 분말상 진주층에 비해 흡착량은 다소 증가하였다.

각 모델의 매개변수와 SSE 및 R² 값을 각각 Table 5와 6에 나타내었다.

여기서, R6G와 RB의 색상은 붉은색을 나타내지만 MB의 경우 푸른색을 나타낸다. 따라서 진주층에 대한 흡착은 흡착친화도와는 별도로 붉은색 계통인 R6G와 RB를 사용하는 것이 바람직하다.

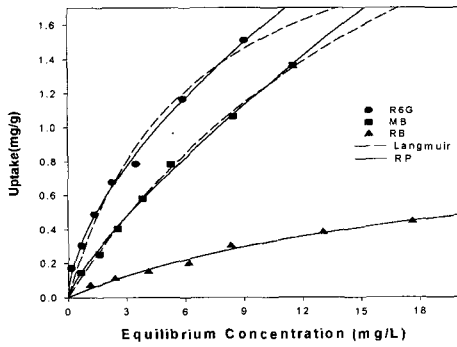


Fig. 8. Single-component adsorption equilibrium data for the R6G, RB, and MB dyes to the fractionated Conchiolin layer.

Table 5. The Langmuir and the Redlich-Peterson model parameters in dye adsorption to the fractionated Conchiolin layer

	Langmuir		RP		
	$q = \frac{aC}{1 + bC}$		$q = \frac{\alpha C}{1 + \frac{\alpha}{\beta} C^\gamma}$		
	a(L/g)	b(L/mg)	a(L/g)	$\beta(\text{mg}^\gamma \cdot \text{L}^{1-\gamma}/\text{g})$	γ
R6G	0.3936	0.1589	539.2	0.3972	0.3973
RB	0.04715	0.04843	0.04819	0.8310	0.9528
MB	0.1800	0.04668	0.2020	1.634	0.7202

Table 6. SSE and R² values for the adsorption of dyes to the fractionated Conchiolin layer

	R6G		RB		MB	
	SSE (mg ² /g ²)	R ²	SSE (mg ² /g ²)	R ²	SSE (mg ² /g ²)	R ²
Langmuir	0.0262	0.9816	0.0017	0.9901	0.0016	0.9987
RP	0.0053	0.9963	0.0017	0.9902	0.0033	0.9972

3.4. R6G와 RB의 입자크기에 따른 흡착

R6G와 RB의 단일성분 흡착경향을 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. 여기서 나타낸 바와 같이 입자크기에 따라 등온흡착선이 달리 주어지고 있어 흡착평형자료를 비교하고자 할 때 R6G와 RB의 흡착량은 염료의 종류별로 구분하여 제시해야 한다는 사실을 알 수 있다.

3.5. R6G의 흡착속도 및 매개변수

진주층에 대한 흡착농도가 가장 큰 R6G에 대한 흡착속도를 실험하여 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었

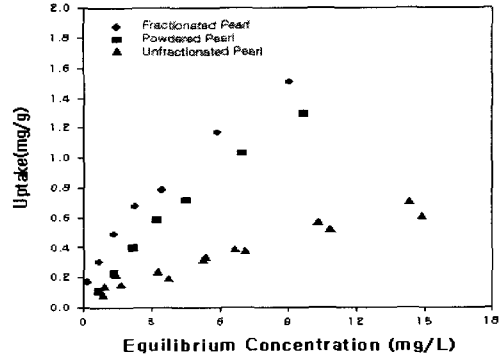


Fig. 9. Single-component adsorption for R6G with a particle of pearl.

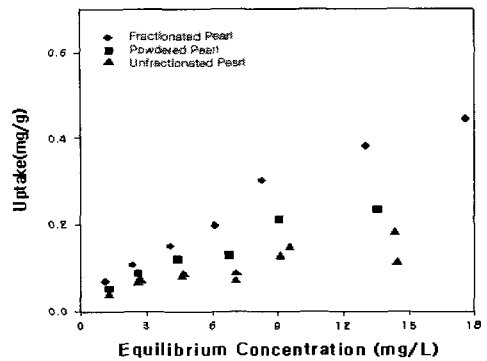


Fig. 10. Single-compout adsorption for RB with a particle of pearl.

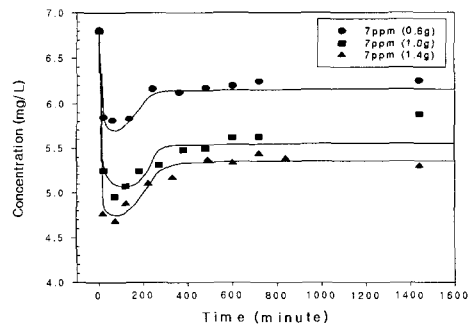


Fig. 11. Adsorption kinetics of R6G onto pearl layer in constant dye concentration.

다. Fig. 11에는 R6G의 염료용액 500ml의 초기농도를 7mg/l로 일정하게 두고 진주층의 양을 다르게 투입하고 시간에 따른 용액 중의 R6G 농도 변화를 나타내었다.

세 경우 모두 일시적으로 평형농도 보다 낮은 농도를 갖는 undershoot 현상을 보이고 있어 초기에

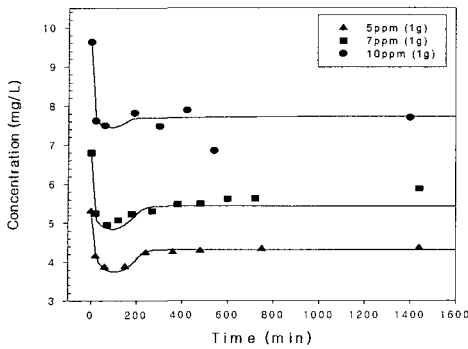


Fig. 12. Adsorption kinetics of R6G onto pearl layer in constant pearl concentration.

는 일시적으로 과흡착 되었다가 탈착되면서 흡착평형에 도달하고 있다. 또한 Fig. 12에는 염료용액의 초기농도를 각기 달리한 경우의 시간에 따른 R6G의 농도변화를 나타내었다. 이 경우도 Fig. 11과 마찬가지로 평형에 도달하기 전에 일시적으로 과흡착되는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 염료용액의 농도가 낮을 경우 염료입자의 흡착제표면으로의 전달속도가 일시적으로 커지면서 과흡착되는 전형적인 결과¹⁵⁾와 동일한 결과를 나타내고 있다. 따라서 진주층에 대한 염료의 흡착은 과흡착되는 시간 이후까지 진행되어야 목적하는 염료의 착색효과를 기대할 수 있는 것을 제시하고 있다.

Fig. 13과 Fig. 14에는 시간에 따른 R6G 흡착농도의 변화를 진주층과 핵으로 구분하여 나타내었으며, 이 결과로부터 전보¹⁶⁾의 이론적 계산에 의해 고체확산계수 및 물질전달계수를 계산하였다.

Table 7에는 외부경막-고체확산모델 계산 시 사용된 매개변수들로 Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13, Fig.

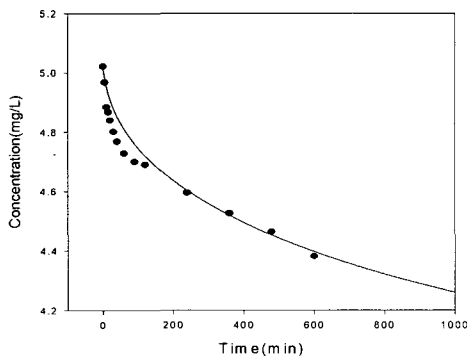


Fig. 13. Outlayer-solid diffusion coefficient of R6G onto pearl layer. ($D_s = 8.2 \times 10^{-12}$ cm²/sec)

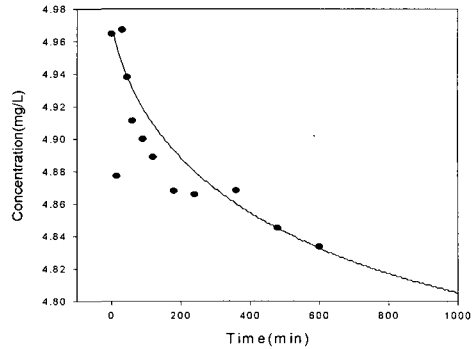


Fig. 14. Outlayer-solid diffusion coefficient of R6G onto pearl layer. ($D_s = 4.9 \times 10^{-12}$ cm²/sec)

Table 7. Parameters for outlayer-solid diffusion model of pearl and core

	Pearl	core
particle radius R (μm)	30	15
apparent density ρ_p (g/cm ³)	2.67	2.71
mass transfer coefficient k_f (cm/s)	7.53×10^{-5}	5.13×10^{-6}
mass diffusivity D_s (cm ² /s)	8.2×10^{-12}	4.9×10^{-12}

14의 흡착속도 자료와의 묘사를 통해 물질전달계수, 고체확산계수를 진주층과 핵으로 구분하여 나타내었다. 여기에 필요한 이론적 전개 및 필요성은 전보에서 밝힌 바와 같으며, 경단백질인 콘키오린 층에 대한 R6G의 확산속도가 CaCO₃로 만들어진 핵에 대해 약 2배정도 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 유기물 층인 콘키오린과 무기물인 CaCO₃에 대한 R6G의 흡착은 유기물 층에 더욱 빨리 확산되어 일어난다는 것을 암시한다.

4. 결론

수용액 중에서 진주층에 대한 R6G, RB 그리고 MB 등 염기성 염료 중 단일성분 흡착친화도를 조사하기 위해 Langmuir Model과 Redlich-Peterson Model을 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분말상 진주층에 대한 흡착농도가 분급되지 않은 진주층의 흡착농도보다 크게 나타났으며 흡착량은 두 경우 모두에서 R6G가 RB보다 큰 것으로 나타났다.
- 2) 분급되지 않은 진주층의 흡착평형자료는 매개변

- 수가 3개인 RP Model이 매개변수가 2개인 Langmuir Model에 비해 잘 나타내고 있다.
- 3) 분급된 진주층에 대한 흡착친화도는 R6G > MB > RB 의 순으로 나타났으며 MB의 경우 골격구조가 단순하여 흡착친화도가 가장 클 것이라는 예상과는 상이한 결과를 얻었다.
 - 4) R6G의 흡착속도는 일시적으로 undershoot 현상의 과흡착과정을 거친 후 탈착되면서 흡착평형에 도달하는 낮은 농도의 용액에서 볼 수 있는 전형적인 결과를 보이고 있다.
 - 5) R6G의 진주층에 대한 물질전달계수 및 고체확산계수는 각각 $7.53 \times 10^{-5} \text{ cm/sec}$ 와 $8.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 계산되었다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부의 1999년 해양수산특정연구과제에 의해 수행되었으며 연구비지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 福田保, 1954, 山田照三, 岩田, 眞珠の色について, 大阪工業技術試験所報告, 3, 141-145.
- 2) 小林新二郎, 1996, 眞珠の研究, 218pp.
- 3) 小林新二郎, 1996, 眞珠の研究, 207-250.
- 4) Jossens, L., 1978, Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions, Chem. Eng. Sci., 33, 1097-1106.
- 5) Nayyar, S. P., D. A. Sabatini and J. H. Hartwell, 1994, Surfactant Adsorption and Modified Admicellar Sorption of Nonpolar, Polar, and Ionizable Organic Contaminants, Environ. Sci. Tech., 28, 11, 1874-1881.
- 6) McKay, G., 1985, The Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Activated Carbon: An External Mass Transfer and Homogeneous Surface Diffusion Model, AIChE, 31, 2, 335-339.
- 7) Few, A. V. and R. H. Ottewill, 1956, A Spectrophotometric Method for the Determination of Cationic Detergents, J. Colloid Science, 11, 34-38.
- 8) Radke, C. J. and J. M. Prausnitz, 1972, Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Liquid Solutions, AIChE, 18, 4, 761-768.
- 9) Miller, C. T. and J. A. Pedit, 1992, Use of a Reactive Surface-Diffusion Model To Describe Apparent Sorption-Desorption Hysteresis and Abiotic Degradation of Lindane in a Sub-surface Material, Environ. Sci. Tech., 26, 1417-1427.
- 10) Kleibaum, D. G. and L. L. Kuppes, 1978, Applied Regression and Other Multivariable Methods, Duxbury Press, North Scituate, MA.
- 11) Yen, C. Y., 1983, The Adsorption of Phenol and Substituted Phenols on Activated Carbon in Single- and Multi-Component Systems, Ph.D. Dissertation, University of the North Carolina at Chapel Hill, U.S.A.
- 12) Smith, J. S. M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill, 3rd ed., Tokyo.
- 13) Otero, M., F. Rozada, L. F. Calvo, A. I. García and A. Morán, 2003, Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges, Biochem. Eng. Jour., 15(1), 59-68.
- 14) Wang, J., C. P. Huang, H. E. Allen, D. K. Cha, and D. W. Kim, 1998, Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates, J. of Colloid and Interface Sci., 208(15), 518-528.
- 15) Oliveira, J. E., 1983, Investigation on the Adsorption Equilibria of the Acid Azo Dye Amaranth(C.I. 16.185) from Aqueous Solutions on *Saccharomyces uvarum* IZ 1904 Cells, Naturalia, 8, 211-217.
- 16) Shin, C. H. and D. I. Song, 2005, Adsorption Equilibrium of Rhodamine 6G onto the Conchiolin Layer from Aqueous Solution, J. of Environ. Sci., in print.