

## 폐감귤박 활성탄을 이용한 항생제 Dimetridazole의 흡착특성

이창한\* · 감상규\*\* · 이민규†

부경대학교 화학공학과  
48547 부산광역시 남구 신선로 365  
\*부산가톨릭대학교 환경행정학과  
46252 부산광역시 금정구 오륜대로 57  
\*\*제주대학교 환경공학과  
63243 제주특별자치도 제주시 제주대학로 102  
(2017년 5월 22일 접수, 2017년 7월 24일 수정본 접수, 2017년 7월 24일 채택)

## Adsorption Characteristics of Dimetridazole Antibiotics on Activated Carbon Prepared from Agricultural Waste Citrus Peel

Chang-Han Lee\*, Sang-Kyu Kam\*\* and Min-Gyu Lee†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea  
\*Department of Environmental Administration, Catholic University of Pusan, 57, Oryundae-ro, Geumjeong-gu, Busan, 46252, Korea  
\*\*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102, Jejudaehak-ro, Jeju, Jeju, 63243, Korea  
(Received 22 May 2017; Received in revised form 24 July 2017; accepted 24 July 2017)

### 요 약

제주의 농업 폐기물인 감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 수용액 중의 항생제 dimetridazole (DMZ)를 제거하기 위해 사용하였다. WCAC에 의한 DMZ의 흡착을 접촉시간, WCAC의 투여량, WCAC의 입자 크기, 온도, pH 및 DMZ 농도와 같은 다양한 조건하에서 연구하였다. DMZ의 흡착량은 온도가 증가하고 입자크기가 감소함에 따라 증가하였다. 또한, pH 4 이상에서는 DMZ의 흡착량이 거의 일정하게 유지되었지만, pH 4 이하에서는 감소하는 경향을 보였다. 흡착등온 결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson 및 Duinin-Radushkevich (D-R) 등은 모델식에 적용하여 검토한 결과 Redlich-Peterson 등은 모델식에 의해 가장 잘 설명되었다. 흡착속도는 유사 2차 속도 모델에 잘 적용될 수 있었으며, 입자 내 확산 모델의 결과로부터 흡착 과정 동안 막 확산과 입자 내 확산이 동시에 일어나는 것을 알 수 있었다. 열역학적 파라미터는 WCAC에 대한 DMZ의 흡착반응은 흡열반응이고 자발적인 과정으로 진행된다는 것을 나타내었다. 실험결과는 WCAC가 항생제 DMZ를 제거하는데 있어서 값싸고 유용한 흡착제가 될 수 있다는 것을 보여주었다.

**Abstract** – A activated carbon (WCAC, waste citrus activated carbon) prepared from an agricultural waste citrus peel material generated in Jeju was utilized for the removal of dimetridazole (DMZ) antibiotics in aqueous solution. The adsorption of DMZ on WCAC was investigated with the change of various parameters such as contact time, dosage of WCAC, particle size of WCAC, temperature, pH, and DMZ concentration. The DMZ adsorption capacity increased with increasing temperature and decreasing particle size. Also it was decreased at less than pH 4 but sustained almost constantly at pH 4 or greater. Isotherm parameters were determined from the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Duinin-Radushkevich (D-R) isotherm models. The isotherm data were best described by the Redlich-Peterson isotherm model. And the adsorption kinetics can be successfully fitted to the pseudo-second-order kinetic model. The results of the intra-particle diffusion model suggested that film diffusion and intra-particle diffusion were occurred simultaneously during the adsorption process. Meanwhile, the thermodynamic parameters indicated that the adsorption reaction of DMZ on WCAC was an endothermic and spontaneous process. The experimental results showed that WCAC is a promising and cheap adsorbent for the removal of DMZ antibiotics.

Key words: Activated carbon, Dimetridazole, Antibiotics, Adsorption, Diffusion model

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mglee@pknu.ac.kr

‡ 이 논문은 부경대학교 이제근 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

## 1. 서 론

최근 수질환경 오염원으로 의약품(일반의약품, 항생제, 항균제 등)이 주목을 받고 있다[1]. 이 물질은 사람과 동물의 건강 및 축산의 생산성 향상에 필수적인 물질이지만 사용 후 배설, 불용의약품의 부적절한 폐기, 축산분뇨, 수산 양식 의약품 사용 등과 같은 다양한 경로를 통해 환경에 배출되어 잠재적인 환경오염 물질이 될 수 있다[2]. 일부 항생제는 투여용량의 약 80~90%가 뇨를 통해 활성물질로서 배출될 수 있으며, 이렇게 배출된 물질은 하수처리공정을 통과하여도 완전히 제거되지 못하고 활성을 띤 형태로 수중생태계로 유입되는 경우가 많다[3].

이러한 수중의 잔류 항생물질은 물질 자체의 독성으로 인한 피해 뿐만 아니라, 항생물질에 강한 내성을 가진 병원균들의 출현에 기여하여 인간 및 자연의 생태계를 위협하고 있다[4]. 항생제 중 nitroimidazole 항생제는 혐기성 박테리아 및 원생동물에 의한 감염 질환 예방 및 치료를 위한 사료 첨가물로 널리 사용되고 있다[5]. 그로 인해 nitroimidazole 항생제가 폐수 처리장[6], 식수[7], 어류 양식장[8] 등에서 검출되었다고 보고되었다. 특히 dimetridazole (1,2-dimethyl-5-nitroimidazole, DMZ)는 nitroimidazole계 항원 충제로서 쉬겔라(*shigella*)균 감염으로 인한 돼지의 세균성 이질과 *Histomonas meleagridis*에 의한 가금류의 전염성 장염의 치료에 유용한 구충제로서 널리 사용되고 있다. DMZ는 물에 대한 용해도가 높고 생분해성이 낮으며, 돌연변이나 발암을 유발할 수 있는 독성물질이다[9].

수중에 존재하는 항생물질들을 제거하기 위한 다양한 처리기술이 개발되고 있으며, Falas 등[10]은 활성슬러지법을 이용하여 diclofenac, ketoprofen, gemfibrozil, clofibrac acid 및 mefenamic acid와 같은 물질 제거, Son 등[11]은 생물활성탄 공정에서 tetracycline, oxytetracycline, trimethoprim 및 caffeine 제거, 그리고 Tambosi 등[12]은 막여과법으로 항생물질인 roxithromycin, sulfamethoxazole, trimethoprim을 제거에 대한 연구를 하였다. 또한, Radjenovic 등[13]은 활성슬러지법과 막여과법을 사용하여 ibuprofen, acetaminophen, antibiotic ofloxacin, lipid regulator gemfibrozil, benzafibrate,  $\beta$ -blocker atenolol 등을 제거하는 연구를 수행하였다. Son 등[14]은 UV 및 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템을 이용한 수중의 tetracycline계 항생물질 제거, Broseus 등[15]은 오존 산화법으로 의약품인 caffeine, progesterone, medroxyprogesterone, norethindrone, levonorgestrel을 제거에 대한 연구를 하였다. Yoon 등[16]은 입상 활성탄으로 17- $\beta$  estradiol을 제거와 Fallou 등[17]은 활성탄소섬유를 이용하여 수중에 존재하는 의약품인 carbamazepine, diclofenac, caffeine과 acetaminophen의 흡착에 대해 연구하였다.

활성슬러지를 통한 생물학적 처리방법은 폐수성상이 미생물에 대한 독성이 낮은 경우에는 효율적이지만, 의약품질은 난분해성 특성 및 미생물에 대한 독성으로 인해 안정적인 운전이 어렵고[18], 막여과를 이용한 처리공정은 운전이 필요한 에너지 비용이 많이 발생하고 처리공정에서 발생하는 농축수의 처리를 위해 추가적인 처리공정을 필요로 한다는 단점이 있다[19]. 오존이나 펜톤과 같은 고급 산화공정은 처리대상 물질에 대한 선택성이나 발생원에 따른 적용성이 다르므로 기술의 선정과 적용에 있어 제한을 가진다[20]. 이에 반하여 흡착법은 다른 제거 방법에 비해 초기 비용이 적게 들고 공정이 유연하며, 조작이 용이할 뿐만 아니라 독성 오염물질에 대해 덜 민감하고 유해한 물질을 생성하지 않기 때문에 수중의 오염물질 제거에 있어서 다른 수처리 기술에 비해 우수한 것으로 알려져 있기

때문에 일반적으로 항생제를 포함한 의약품질은 하폐수 처리 공정에서 흡착공정을 통해 제거된다.

활성탄을 이용한 의약품질의 흡착 연구는 Son 등[21]에 의한 sulfonamide계 항생물질 제거, Rivera-Utrilla 등[22]에 의한 nitroimidazoles계 항생제 제거, Korzh 등[23]에 의한 sulfanilamide, sulfathiazole, procaine, levamisole 그리고 caffeine의 흡착, 그리고 Chang 등[24]에 의한 diclofenac, acetaminophen, 그리고 sulfamethoxazole의 흡착 등이 있으나 주로 상업용 활성탄을 사용하고 있다. 하지만 상업용 활성탄은 성능이 우수하지만, 비싼 가격으로 인해 대규모 하폐수처리 공정 등에 폭 넓게 사용하기에는 부적합하다. 따라서 최근에는 올리브 폐기물 [25], 폐 코르크 분말[26], eucalyptus sawdust[5], 아몬드 껍질과 커피 찌꺼기 [27] 등과 같은 농업부산물을 원료로 저가의 활성탄을 제조하여 수중의 의약품질을 흡착제거에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 국내 제주지역에서 많이 발생하는 폐감귤박을 사용하여 제조한 활성탄을 흡착제로 이용하여 DMZ의 제거연구를 수행하였고 활성탄의 사용량과 입자크기, 용액의 초기농도, pH 영향, 시간에 따른 영향을 검토하였다. 실험결과를 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식, 그리고 내부입자확산 모델에 적용하여 속도해석을 하고, 흡착등온실험 결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich (D-R) 흡착등온식에 적용하여 해석하였다. 또한 흡착과정의 열역학적 특성을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2-1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제는 국내 제주지역에서 발생하는 폐감귤박을 이용하여 선행 연구[28]에서와 같이 제조한 폐감귤박 활성탄(WCAC)을 사용하였으며, WCAC의 비표면적은 1,527 m<sup>2</sup>/g, 기공 부피는 1.004 cm<sup>3</sup>/g, 평균 기공크기는 20.7 Å이었다. 흡착질로는 1,2-Dimethyl-5-nitroimidazole (DMZ, TCI)을 초순수(Milli-Q Millipore 18.2 M $\Omega^{-1}$  conductivity)에 녹여 1,000 mg/L의 stock solution을 제조한 후에 희석하여 사용하였다. 용액의 pH는 1 M HCl (Samchun, EP)와 1 M NaOH (Samchun, EP)으로 조절하였으며, pH meter (Istek, AJ-7724)를 통해 용액의 pH를 측정하였다.

### 2-2. 실험 방법

실험은 회분식으로 수행하였으며, 500 mL 삼각플라스크에 일정농도의 DMZ 용액 200 mL와 WCAC 0.1 g을 넣은 후 수평진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 180 rpm으로 교반하였다. 일정시간 간격마다 시료를 채취하여 원심분리기(Eppendorf, centrifuge 5415c)로 10,000 rpm에서 5 min 동안 원심분리한 후 상등액을 채취하여 자외선-가시광선 흡수분광계(UV-visible spectrophotometer, Shimadzu UV-mini1240)로 313 nm에서 흡광도를 분석하였다.

WCAC에 의한 DMZ의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad (1)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 활성탄 입자 크기에 의한 영향

Fig. 1은 실험조건을 293 K, pH 6, DMZ의 농도를 100 mg/L로 일

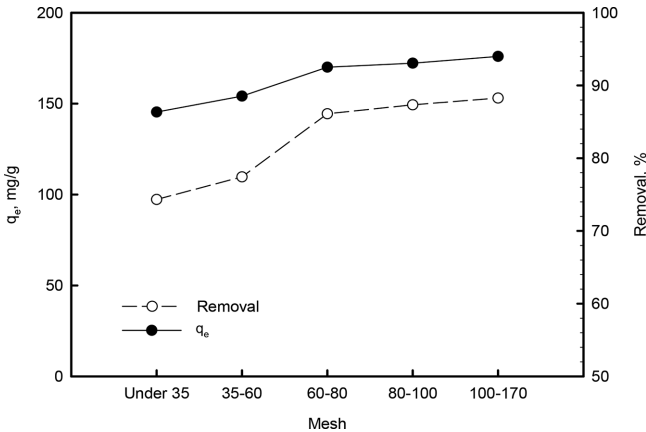


Fig. 1. Effect of particle size on the DMZ adsorption capacity on WCAC and its removal efficiency (concentration=100 mg/L, pH=6, adsorbents dose=0.1 g/0.2 L, temperature=293 K).

정하게 하고서 WCAC 입자의 크기를 35 mesh (500 μm)이하, 35-60 mesh (500~250 μm), 60-80 mesh (250~180 μm), 80-100 mesh (180~150 μm), 100-170 mesh (150~90 μm)로 달리한 경우에 평형 흡착량과 제거율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보면 입자의 크기가 35 mesh 이하에서 100~170 mesh로 작아질수록 흡착량은 145.4 mg/g에서 176.0 mg/g로 증가하였으며, 제거율은 74.3%에서 88.3%로 증가하였으며, 입자 크기가 가장 작은 100~170 mesh에서 흡착량은 176.0 mg/g, 제거율은 88%로 가장 높았다. 이러한 결과는 활성탄의 입자크기가 작을수록 표면적이 증가하고 또한 활성탄 표면에서 세공 내의 활성부위까지의 확산거리가 짧아지기 때문에 활성탄의 활성부위와 DMZ 사이의 접촉기회가 증가하여 제거율 및 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

3-2. 활성탄 주입량에 따른 영향

흡착제 량은 DMZ 용액의 초기농도에 대한 흡착제의 주입량을 결정하기 때문에 중요하다. 실험조건을 293 K, pH 6, WCAC의 크기 100-170 mesh, DMZ의 농도를 100 mg/L 으로 일정하게 유지하고서 WCAC의 주입량을 0.05 g에서 0.3 g로 달리한 경우에 흡착제 주입량에 따른 평형 흡착량과 제거율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

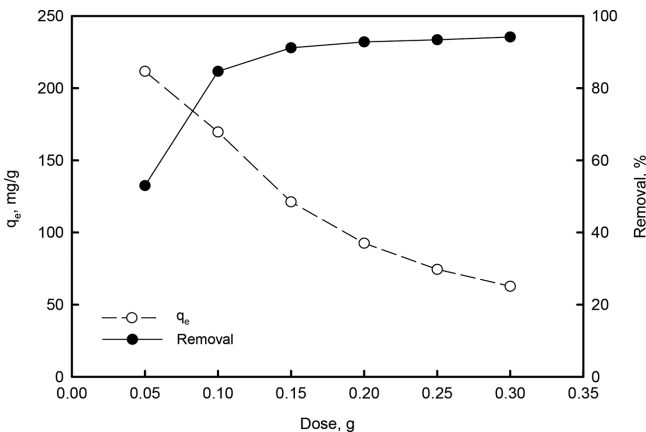


Fig. 2. Effect of adsorbent dose on the DMZ adsorption capacity and its removal efficiency (concentration=100 mg/L, pH=6, particle size=100~170 mesh, temperature=293 K).

Fig. 2에서 보듯이 WCAC 주입량이 0.05 g에서 0.3 g로 증가함에 따라 DMZ의 제거율은 52.98%에서 94.18%으로 증가하였는데 이러한 결과는 WCAC의 주입량이 증가할수록 비표면적이 증가하고 그에 따라 활성점의 수가 증가하기 때문이라고 사료된다[29]. 반면에 WCAC의 주입량이 0.05 g에서 0.3 g으로 증가할수록 WCAC 단위 무게당 흡착량은 211.62 mg/g에서 62.7 mg/g으로 감소하였는데, 이는 흡착제 주입량이 증가할수록 단위부피내의 흡착제의 양이 일정량 이상 증가함에 따라 상대적으로 흡착제 간의 거리가 가까워져 DMZ의 활성점이 겹치거나 상호 방해작용에 의해 기인한 것으로 사료된다. 이와 유사한 결과를 Elif와 Sinem [30]의 활성탄을 이용한 sulfamethoxazole과 metronidazole의 흡착과 Wan 등[5]의 biochar를 이용한 MNZ와 DMZ의 흡착에서도 볼 수 있다. Fig. 2의 결과로부터 주입량이 0.1 g 이상인 경우에는 제거율에서 큰 차이를 보이지 않으므로 차후 연구에서는 WCAC의 주입량을 0.1 g으로 하여 진행하였다.

3-3. pH에 의한 영향

흡착제의 표면전하와 DMZ의 이온화 경향은 용액의 pH에 따라 변화하기 때문에 용액의 pH는 수용액 상에서 흡착제의 흡착용량에 영향을 미치는 주요 요소 중 하나이다. Fig. 3은 실험조건을 293 K, DMZ의 농도 100 mg/L, 활성탄의 크기 100~170 mesh, WCAC 주입량을 0.1 g/0.2 L로 일정하게 유지하고서 용액의 pH를 2~12로 달리한 경우에 제거율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보면 pH가 4이상인 경우에는 DMZ의 제거율이 약 90%로 용액의 pH에 큰 영향을 받지 않았다. 그러나 pH가 4에서 2로 낮아질수록 제거율은 약 50%로 감소하였다. 이는 pKa가 2.81인 DMZ가 pH 3이하에서는 양전하를 갖기 때문에 양으로 하전된 흡착제와 정전기적으로 반발하게 되어 흡착량과 제거율이 급격히 감소하게 되는 것으로 사료된다[31]. 차후의 실험은 pH 조절없이 DMZ 수용액의 pH인 pH 6에서 수행하였다.

3-4. 시간에 따른 영향

Fig. 4(a)는 실험조건을 293 K, pH 6, WCAC의 크기 100~170 mesh, WCAC 주입량을 0.1 g/0.2 L로 일정하게 유지하고서 DMZ의 초기 농도를 100~300 mg/L로 달리한 경우에 시간에 따른 흡착량

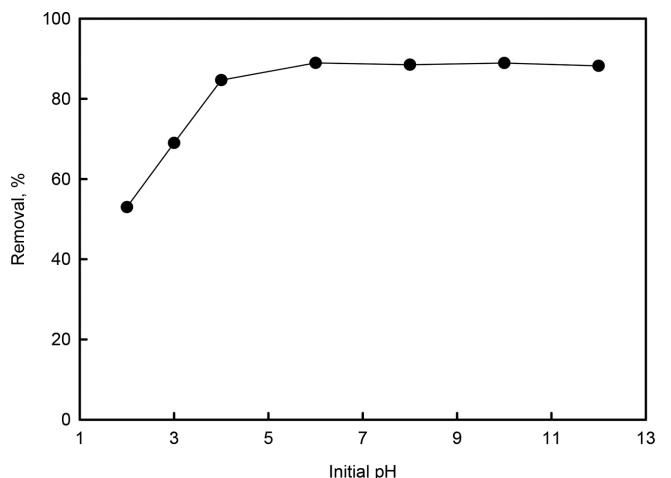


Fig. 3. Effect of initial pH on the DMZ removal efficiency (concentration=100 mg/L, adsorbents dose=0.1 g/ 0.2 L, particle size=100~170 mesh, temperature=293 K).

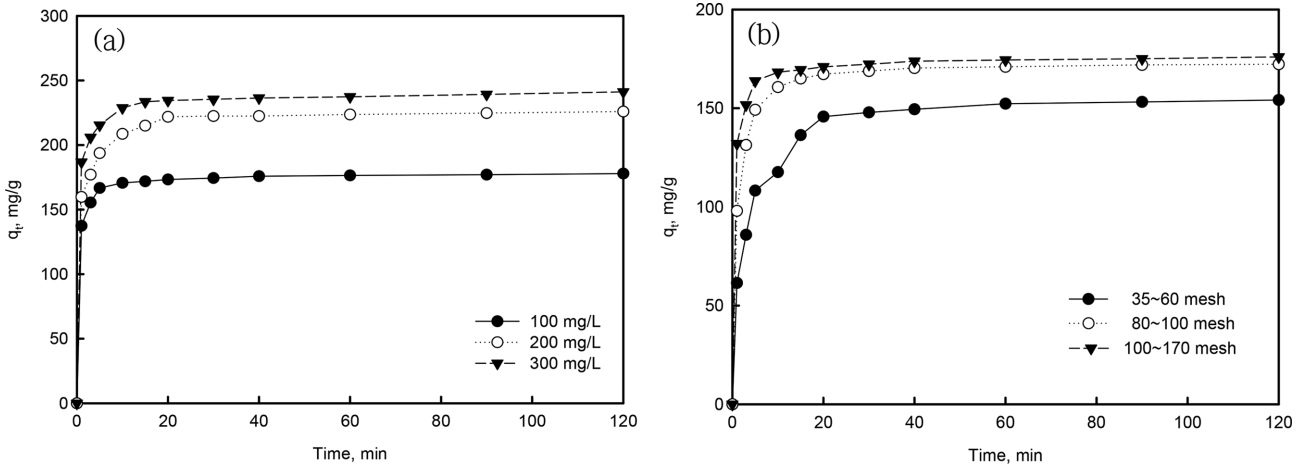


Fig. 4. Effects of (a) concentrations and (b) particle sizes on the DMZ adsorption capacity (pH=6, adsorbents dose=0.1 g/ 0.2 L, temperature=293 K).

변화를 나타낸 것이고, Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)와 동일한 실험조건에서 DMZ 농도를 100 mg/L로 고정하고 WCAC의 크기를 달리하여 시간에 따른 DMZ의 흡착량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보듯이 초기 20분까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 빠르지만 시간이 경과할수록 흡착 속도가 감소하다가 40분 이후에서 평형에 도달하였다. 이는 일반적으로 흡착 초기 단계에서는 흡착제 표면에 비어있는 활성점이 많아 흡착속도가 빠르지만, 흡착반응이 진행됨에 따라 흡착점이 포화되고, 비어있는 활성점의 수가 감소하여 흡착속도가 감소하게 되기 때문으로 사료된다[32]. 또한, DMZ의 초기농도가 100 mg/L에서 300 mg/L으로 증가함에 따라 DMZ의 흡착량이 177.87 mg/g에서 241.11 mg/g으로 증가하였는데 이는 흡착제 표면으로의 물질 전달 구동력인 농도차 증가에 의해 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

3-5. 흡착 속도 해석

Fig. 4의 시간에 따른 흡착량의 변화 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식에 적용하여 흡착속도를 검토하였다.

유사 1차 속도식은 다음과 같다[33].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{2}$$

유사 2차 속도식은 다음과 같다[34].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{3}$$

Fig. 5는 Fig. 4의 실험 결과와 이를 식 (2)와 식 (3)에 적용하여 계산한 결과를 비교하여 나타낸 것이며, 이로부터 구한 파라미터의 값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 초기농도를 달리하여 수행한 DMZ의 흡착실험결과를 유사 1차 속도식에 적용하면  $r^2$ 는 0.9546~0.9858이고, 유사 2차 속도식에 적용하면  $r^2$ 는 0.9882~0.9987로서 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식을 잘 만족하였다. 또한 활성탄의 입자 크기를 달리한 실험결과를 유사 1차 속도식에 적용하면  $r^2$ 는 0.9492~0.9858이고, 유사 2차 속도식에 적용하면  $r^2$ 는 0.9872~0.9986으로서 유사 1차 속도식보다는 2차 속도식을 잘 만족하였다. Mendez-Diaz 등[35]에 의한 상업용 활성탄을 이용한 DMZ, MNZ, RNZ의 흡착연구와 Baccar 등[25]에 의한 naproxen, ketoprofen, ibuprofen, diclofenac의 흡착에서도 유사 2차 속도식에 더 적합하였다.

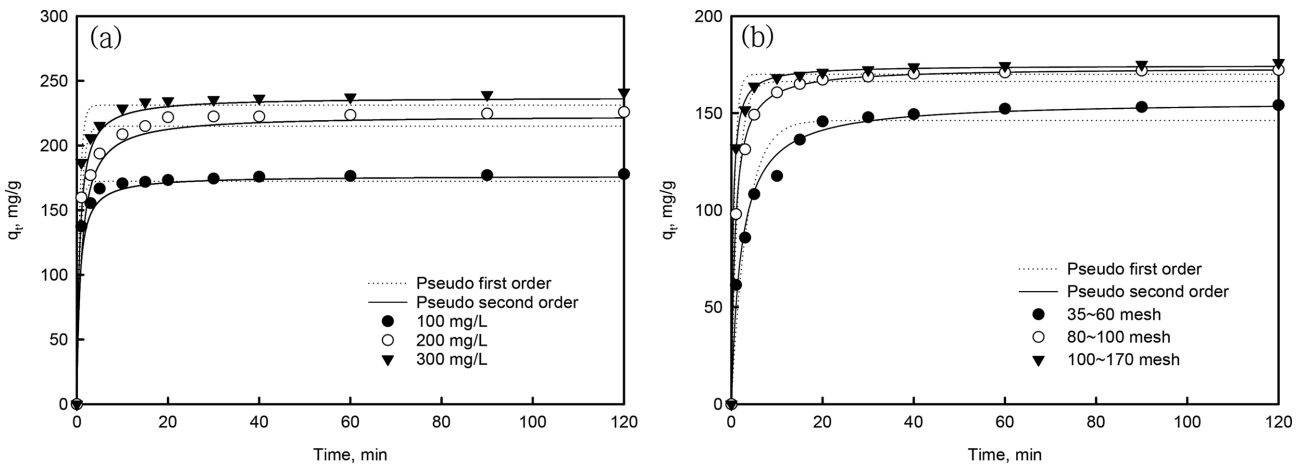
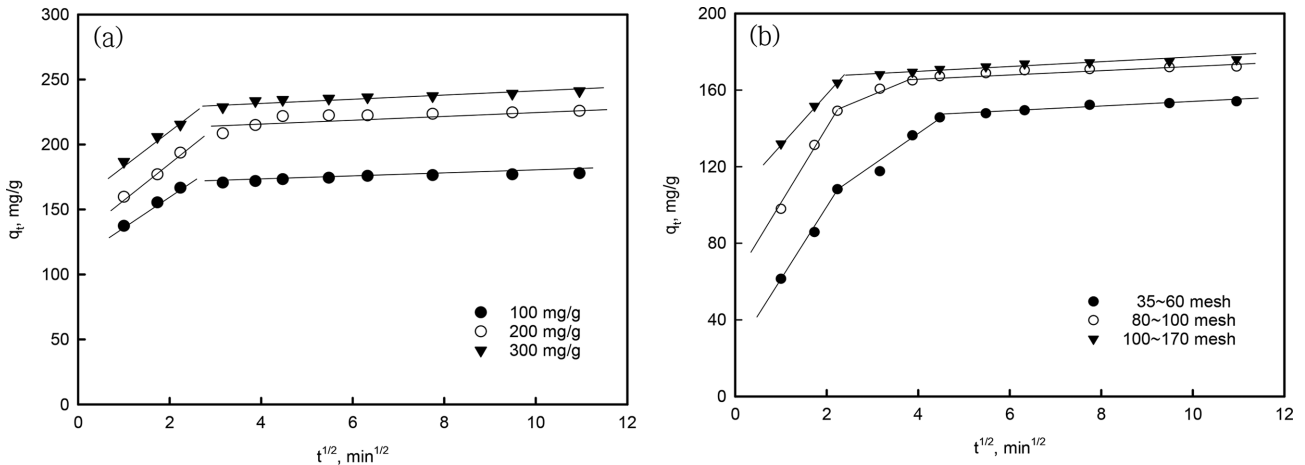


Fig. 5. Comparison of experimental results with  $q_e$  values obtained by pseudo-first-order and pseudo-second-order models for (a) different initial concentrations and (b) different particle sizes (adsorbent dose=0.1 g/0.2 L, pH=6, temperature=293 K).

**Table 1. Kinetics parameters for the DMZ adsorption on WCAC**

C <sub>0</sub> (mg/L)	Particle size (mesh)	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	Pseudo first order model			Pseudo second order model		
			q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/min)	r <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg·min)	r <sup>2</sup>
100	100~170	177.87	172.32	1.2005	0.9858	176.47	0.0165	0.9987
200		225.86	214.91	1.5349	0.9546	223.14	0.0149	0.9882
300		241.10	231.19	1.5824	0.9765	237.28	0.0134	0.9957
100	35~60	154.13	146.26	0.2955	0.9492	156.25	0.0030	0.9872
	80~100	172.23	166.31	0.6967	0.9742	173.42	0.0070	0.9989
	100~170	177.87	172.32	1.2005	0.9858	176.47	0.0165	0.9986

**Fig. 6. Intra-particle diffusion plots for (a) different initial concentrations and (b) different particle sizes (adsorbent dose=0.1 g/0.2 L, pH=6, temperature=293 K).**

### 3-6. 흡착 메커니즘

유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식은 용질이 용액으로부터 흡착체로 이동하여 흡착하는 과정에서의 확산 메커니즘을 설명해주지 못하므로 확산 메커니즘을 알아보기 위하여 다음과 같은 입자 내부 확산 모델식을 사용하였다[36].

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (4)$$

Fig. 6(a)는 DMZ의 농도를 달리한 Fig. 5(a)의 결과를 식 (4)에 적용하여 나타낸 것이고, Fig. 6(b)는 WCAC의 크기를 달리한 Fig. 5(b)의 결과를 식 (4)에 적용하여 나타낸 것이다. Hameed와 Daud [37]는  $q_t$  대  $t^{1/2}$ 의 그래프가 원점을 통과하는 경우에는 입자 내 확산이 유일한 속도 제한 단계라고 하였다. 그러나 DMZ의 초기농도를 달리한 Fig. 6(a)의 경우는 2개의 직선영역이 존재하였으며, 흡착체의 입자크기를 달리한 Fig. 6(b)에서는 입자크기가 100~170 mesh 경우는 2개의 직선영역이 존재하였지만 입자크기가 커지면 3개의 직선영역이 존재하여 사용된 흡착체의 입자 크기가 흡착속도에 크게 영향을 준다는 것을 보여준다. 이와 같이 2~3개의 직선영역이 존재

하는 것은 DMZ의 흡착공정이 막확산 이동과 입자 내부 확산에 의한 복합적인 과정으로 일어난다는 것을 말해준다. 첫 번째 직선영역인 초기 5 min ( $t^{1/2}=2.24$ ) 동안은 DMZ가 막확산 이동에 의해 흡착체의 표면에서 흡착되는 것이며, 두 번째 및 세 번째 직선 영역은 흡착 과정이 입자 내 큰 세공 및 작은 세공에서의 확산으로 인해서 흡착이 일어난다는 것으로 사료된다. Fig. 6으로부터 구한 파라미터 값들을 Table 2에 나타내었으며, 첫 번째 직선영역에서는 경계층 확산 속도 상수  $K_{id,1}$ 가 입자 내 확산 속도 상수  $K_{id,2}$ 보다 더 큰 값을 가져 경계층 확산에 의한 흡착체 외부 표면으로 DMZ의 물질 전달이 빠르게 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서 이는 내부입자확산에 의한 흡착이 반응속도 결정단계라는 것을 의미하며, 또한 확산 속도 상수는 DMZ의 초기 농도에 따라 증가하였으며, 이는 Srivastava 등 [38]의 연구결과와도 일치하는 경향이였다.

Bhattacharya와 Venkobacher [39]는 흡착체가 구형인 경우에 막확산계수와 세공확산계수를 다음과 같은 식으로 구할 수 있다고 하였다.

$$t_{1/2} = 0.03 \frac{r_0^2}{D_p} \quad (5)$$

**Table 2. Parameters of intra-particle diffusion model**

C <sub>0</sub> (mg/L)	Particle size (mesh)	First linear part			Second linear part		
		k <sub>id,1</sub> (mg/g·min <sup>1/2</sup> )	C <sub>1</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>	k <sub>id,2</sub> (mg/g·min <sup>1/2</sup> )	C <sub>2</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>
100	100~170	73.73	23.30	0.8530	0.8794	169.02	0.8967
200		85.03	27.01	0.8516	1.2791	209.77	0.6323
300		95.34	33.59	0.8235	1.6733	227.51	0.8774
100	35~60	30.33	22.22	0.9219	1.1220	142.42	0.9226
	80~100	66.77	22.42	0.9493	1.2077	160.36	0.7627
	100~170	73.73	23.30	0.8530	1.2791	169.02	0.8967

**Table 3.**  $D_p$  and  $D_f$  values for the DMZ adsorption on WCAC

$C_0$ (mg/L)	Particle size (mesh)	$t_{1/2}$	$D_f \times 10^{10}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_p \times 10^{13}$ (cm <sup>2</sup> /sec)
100	100~170	0.4515	1.64	1.17
200		0.4470	2.62	1.28
300		0.4379	2.58	1.26
100	35~60	2.3451	0.488	0.244
	80~100	0.9947	0.862	0.576
	100~170	0.4868	1.64	1.17

$$t_{1/2} = 0.23 \frac{r_p \delta}{D_f} \times \frac{C_s}{C_L} \quad (6)$$

$t_{1/2}$ 은 포화 흡착량의 반이 흡착되는데 까지의 시간으로 다음의 식으로 구할 수 있다.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1} \quad (7)$$

Table 3에서 식 (5)와 (6)으로부터 구한 확산계수값들을 보면  $D_f$  값은  $0.488 \times 10^{-10} \sim 2.62 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec이고,  $D_p$  값은  $0.244 \times 10^{-13} \sim 1.26 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/sec이었다. Michelson 등[40]은 막확산이 반응속도결정단계가 되기 위해서는  $D_f$ 의 값이  $10^{-6} \sim 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec가 되어야 하고, 세공확산이 반응속도결정단계가 되기 위해서는  $D_p$ 의 값이  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/sec가 되어야 한다고 하였다. 본 연구에서 WCAC에 의한 DMZ의 흡착반응은  $D_p$ 의 값이  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/sec의 범위에 있으므로 입자 내부확산 모델식에서의 결과와 마찬가지로 세공확산이 반응속도 결정단계라고 생각된다.

### 3-7. 흡착 등온 해석

온도변화에 따른 WCAC의 흡착능을 알아보기 위해 등온 흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, D-R 모델식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 모델식은 가장 일반적인 모델로 단분자층 흡착을 기초로 하여 식을 도입한 것이다. 흡착면이 균일하고, 용질 간에 상호작용이 없다는 가정 하에서 만들어진 등온식으로 다음과 같다[41].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Freundlich 모델식은 흡착제와 흡착질 분자 사이의 다분자층 흡착을 설명하며 아래와 같다[42].

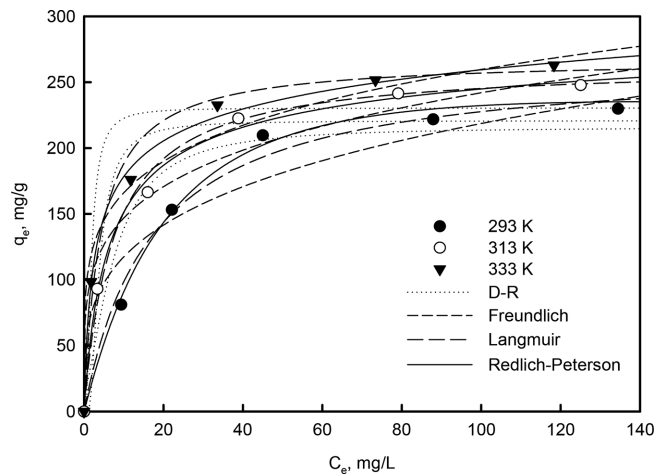
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Redlich-Peterson 모델식은 평형농도가 저농도 범위에서 선형 등온식, 고농도의 범위에서 Freundlich 등온식 그리고 지수  $\beta$  값이 1인 경우에 Langmuir 등온식으로 전환되는 특징을 가지고 있으며 다음과 같다[43].

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta}} \quad (10)$$

D-R 모델식은 반경험식으로 불균일한 표면의 다분자층 흡착특성을 나타내며 다음과 같다[44].

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \epsilon^2) \quad (11)$$



**Fig. 7.** Experimental equilibrium data and isotherm plots for the DMZ adsorption on WCAC (adsorbent dose=0.1 g/0.2 L, pH=6, particle size=100~170 mesh).

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (12)$$

흡착에너지(E)는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (13)$$

Fig. 7은 온도변화에 따른 활성탄의 흡착능을 알아보기 위해 흡착 온도를 293 K, 313 K, 333 K로 달리하여 얻은 등온 흡착 실험결과와 식 (8)~(13)의 Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, D-R 등온식에 적용하여 구한 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 또한 실험자료를 각 모델에 적용하여 구한 파라미터들을 Table 4에 나타내었다. 각 등온식에 적용한 경우에 결정계수( $r^2$ )값을 비교해보면 Langmuir 등온식의 경우에 0.9834~0.9939, Freundlich 등온식의 경우는 0.9452~0.9815, Redlich-Peterson 등온식의 경우는 0.9956~0.9972, D-R 등온식의 경우는 0.8732~0.9599으로 적합한 등온식의 순서는 Redlich-Peterson > Langmuir > Freundlich > D-R이었다. Langmuir 등온식으로부터 구한 WCAC에 의한 DMZ의 최대 흡착량은 온도가 293 K, 313 K, 333 K로 증가할수록 263.58 mg/g, 266.62 mg/g, 267.83 mg/g으로 증가하였다.

본 연구에서 WCAC에 의한 DMZ의 흡착량을 타 연구결과와 비교해보면 Flores-Canó 등[27]이 농업 폐기물인 아몬드 껍질과 커피 찌꺼기로 만든 활성탄으로 DMZ의 흡착시 흡착량이 각각 39.5~43.8 mg/g 및 91.7 mg/g, Wan 등[5]이 Eucalyptus sawdust로 제조한 biochar를 흡착제로 사용한 경우에 metronidazole의 흡착량이 200 mg/g, Elif와 Sinem[30]이 상업용 석탄계 활성탄으로 sulfamethoxazole과 metronidazole

**Table 4. Parameters of isotherm models for the DMZ adsorption on WCAC**

Isotherms	Parameters	Temperature (K)		
		293	313	333
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0.0584	0.1338	0.2354
	$q_{max}$ (mg/g)	263.58	266.62	267.83
	$r^2$	0.9899	0.9939	0.9834
Freundlich	$K_F$ (mg/g) (L/mg) <sup>1/n</sup>	62.96	89.11	106.01
	1/n	0.270	0.217	0.195
	$r^2$	0.9452	0.9724	0.9815
Redlich-Peterson	$K_R$	11.57	49.70	122.46
	$\alpha_R$	0.0189	0.2413	0.7456
	$\beta$	1.1618	0.9372	0.8961
	$r^2$	0.9956	0.9966	0.9972
D-R	$q_{max}$ (mg/g)	215.85	220.77	230.39
	$\beta$ (mol <sup>2</sup> /J <sup>2</sup> )	$2 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$
	$E$ (kJ/mol)	0.158	0.5	1
	$r^2$	0.9599	0.8843	0.8732

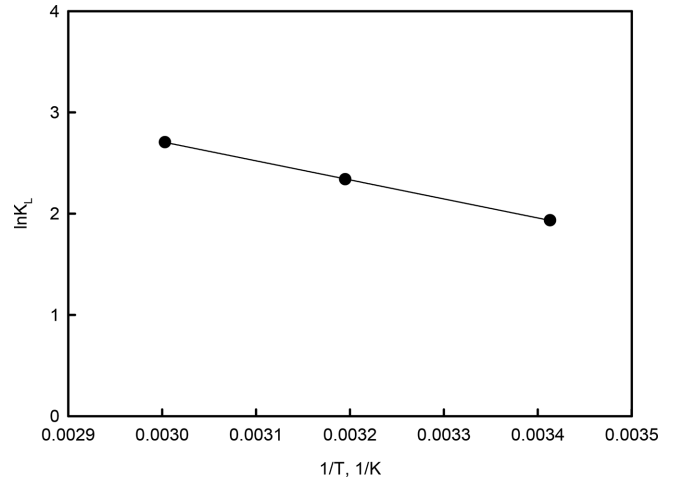
의 흡착시 흡착량이 각각 185.19 및 144.93 mg/g, 그리고 Rivera-Utrilla 등[22]이 2종류의 상업용 활성탄으로 DMZ의 흡착연구에서 흡착량이 186.3~280.8 mg/g으로 본 연구에서 WCAC에 의한 DMZ의 흡착량이 더 높은 결과를 보였다. 또한 본 연구에서 D-R 등온식으로 구한 흡착에너지(E)의 값은 0.158~1 kJ/mol이었다. Monika 등[45]에 의하면 흡착에너지의 크기는 흡착이 어떤 종류의 흡착인지를 알 수 있는 지표가 되며, 흡착에너지가 8 kJ/mol 보다 작으면 물리흡착이고, 8~16 kJ/mol이면 이온흡착, 20~40 kJ/mol이면 화학흡착이라고 하였다. 따라서 WCAC의 의한 DMZ의 흡착은 물리흡착에 의해 지배되는 것으로 판단된다.

### 3-8. 열역학적 고찰

Gibbs 자유에너지변화( $\Delta G^\circ$ ), 엔탈피변화( $\Delta H^\circ$ ), 엔트로피변화( $\Delta S^\circ$ )와 같은 열역학적 파라미터 값들을 다음과 같은 Van't Hoff 식을 사용하여 계산할 수 있다.

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Fig. 8은 식 (14)에 의거하여 1/T에 대해  $\ln K_L$ 를 도시한 것이며, 그래프의 기울기와 y절편으로부터 구한  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$  값과 식 (14)로부터 구한  $\Delta G^\circ$  값을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보면 WCAC에 의한 DMZ의 흡착공정은 흡착온도가 293 K에서 333 K로 증가할수록  $\Delta G^\circ$ 이 -4.7081 kJ/mol에서 -7.4866 kJ/mol로 감소한다. 따라서 흡착반응은  $\Delta G^\circ$ 가 음의 값을 가지므로 자발적인 반응이며, 온도가 높아질수록  $\Delta G^\circ$  값이 감소하며 흡착반응의 자발성은 온도의 증가에 따라 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한  $\Delta H^\circ$ 는 15.64 kJ/mol로 양의 값을 가지므로 흡착공정이 흡열반응으로 진행되며 온도의 증가와 함께 흡착효율도 증가하는 것을 설명해 준다[46].  $\Delta S^\circ$ 는 69.46 J/mol·K로 양의 값을 가지는데, 이는 WCAC와 DMZ의 높은 친화력에 의해 흡착이 일어나는 동안 고-액 계면에서 무질서도가 증가하기 때문으로 사료된다[47]. 이와 유사한 결과들을 Elif와 Sinem[30]의 상업용 활성탄을 이용한 sulfamethoxazole의 흡착 및 Lee[48]의 활성탄을 이용한 congo red 염료 흡착에서도 확인할 수 있었다.

**Fig. 8. Van't Hoff plot for the DMZ adsorption on WCAC.****Table 5. Thermodynamic parameters for the DMZ adsorption on WCAC at different temperatures**

$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol·K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
		293 K	313 K	333 K
15.64	69.46	-4.7081	-6.0974	-7.4866

## 4. 결 론

본 연구는 농업폐기물인 폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 이용하여 항생제인 dimetridazole (DMZ)을 흡착제거하는 실험을 회분식으로 진행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

활성탄 입자의 크기가 작아질수록 제거율 및 흡착량이 증가하였으며, 흡착제 주입량이 증가함에 따라 제거율은 증가하였으나 흡착량은 감소하였다. pH 4 이상에서는 pH가 DMZ의 흡착량에 큰 영향을 미치지 않았지만 pH 4 이하에서는 흡착량이 급격히 감소하였다. 흡착실험 초기 20분까지는 흡착이 빠르게 일어나 흡착속도가 증가하지만 시간이 경과할수록 흡착속도가 감소하여 40분 이후 평형에 도달하였다. WCAC에 의한 DMZ의 흡착은 유사 1차보다는 유사 2차 속도모델에 더 잘 부합하였다. WCAC에 의한 DMZ의 흡착은 초기의 막확산 이동에 이어서 입자 내부 확산에 의한 복합적인 과정으로 일어나며, 입자 내부 확산이 반응속도 결정단계였다. 등온 흡착 실험 결과는 Redlich-Peterson 흡착등온식에 가장 잘 부합하였으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 DMZ의 최대 흡착량은 293 K, 313 K, 333 K에서 각각 263.58 mg/g, 266.62 mg/g, 267.83 mg/g이었다. 본 연구의 흡착반응은  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta G^\circ$ 는 각각 양의 값과 음의 값을 가져 흡착공정은 흡열반응이며 자발적으로 일어나는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

## Nomenclature

- $a_R$  : Redlich-Peterson isotherm constant
- $b_R$  : exponent in Redlich-Peterson isotherm

C : constant related to the thickness of the boundary [mg/g]  
 $C_e$  : equilibrium liquid-phase concentration [mg/L]  
 $C_L$  : concentration of adsorbate in liquid phase at time t [mg/L]  
 $C_o$  : initial liquid-phase concentration [mg/L]  
 $C_S$  : concentration of adsorbate in solid phase at time t [mg/L]  
 $C_t$  : liquid-phase concentration at time t [mg/L]  
 $D_f$  : film diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $D_p$  : pore diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{sec}$ ]  
 $E$  : mean free energy of adsorption [kJ/mol]  
 $G$  : Gibbs free energy [kJ/mol]  
 $H$  : enthalpy [kJ/mol]  
 $k_1$  : rate constant of pseudo-first-order kinetic model [1/min]  
 $k_2$  : rate constant of pseudo-second-order kinetic model [g/mg·min]  
 $K_F$  : Freundlich constant related to adsorption capacity [mg/g] [ $\text{L}/\text{mg}$ ]<sup>1/n</sup>  
 $k_{id}$  : intraparticle diffusion rate constant [mg/g·min<sup>1/2</sup>]  
 $K_L$  : Langmuir constant related to free energy of adsorption [L/mg]  
 $K_R$  : Redlich-Peterson isotherm constant [L/mg]  
 $m$  : mass of adsorbent [g]  
 $n$  : Freundlich isotherm exponent  
 $q_e$  : adsorption capacity at equilibrium [mg/g]  
 $q_m$  : maximum monolayer adsorption capacity in Langmuir isotherm [mg/g]  
 $q_{max}$  : theoretical saturation capacity in D-R isotherm [mg/g]  
 $q_t$  : adsorption capacity at time t [mg/g]  
 $R$  : gas constant [kJ/mol·K]  
 $r_o$  : radius of sorbent [cm]  
 $r^2$  : decision coefficient  
 $S$  : entropy [J/mol·K]  
 $T$  : temperature [K]  
 $t$  : time [min]  
 $t_{1/2}$  : time for half change [min]  
 $V$  : volume of solution [L]

**Greek symbols**

$\beta$  : constant related to the mean free energy of adsorption [ $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ]  
 $\delta$  : film thickness [cm]  
 $\varepsilon$  : Polanyi potential [ $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ]

**References**

1. Kim, J.-H., Park, C.-K., Kim, M. Y. and Ahn, S. G., "Contamination of Veterinary Antibiotics and Antimicrobials in Han River Basin," *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **11**, 109-118(2008).
2. Choi, K.-H., Kim, P.-G. and Park, J.-I., "Pharmaceuticals in Environment and Their Implication in Environmental Health," *J. Env. Hlth. Sci.*, **35**, 433-446(2009).
3. Kim, M. H., Park, J., Kim, Y. H. and Choi, K. H., "Prioritizing Human Use Antibiotics for Environmental Health Management and Estimating Their Environmental Concentrations in Korean Waterway," *Kor. J. Env. Hlth.*, **32**, 462-468(2006).
4. Jo, J.-H., Lim, D.-H. and Seo, G. T., "A Study on the Adsorption of Sulfonamide Antibiotics on Activated Carbon using Den-

- sity Functional Theory," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**, 457-463(2013).
5. Wan, S., Hua, Z., Sun, L., Bai, X. and Liang, L., "Biosorption of Nitroimidazole Antibiotics onto Chemically Modified Porous Biochar prepared by Experimental Design: Kinetics, Thermodynamics and Equilibrium Analysis," *Pro. Safety & Environ. Protect.*, **104**, 422-435(2016).
6. Gros, M., Mira, P., Ginebreda, A. and Barceló, D., "Removal of Pharmaceuticals during Wastewater Treatment and Environmental Risk Assessment using Hazard Indexes," *Environ. Int.*, **36**, 15-26(2010).
7. Leung, H. W., Jin, L., Wei, S., Tsui, M. M. P., Zhou, B., Jiao, L., Cheung, P. C., Chun, Y. K., Murphy, M. B. and Lam, P. K. S., "Pharmaceuticals in Tap Water: Human Health Risk Assessment and Proposed Monitoring Framework in China," *Environ. Health Perspect.*, **121**, 839-846(2013).
8. Mahugo-Santana, C., Sosa-Ferrera, Z., Torres-Padrón, M. E. and Santana-Rodríguez, J. J., "Analytical Methodologies for the Determination of Nitroimidazole Residues in Biological and Environmental Liquid Samples: A Review," *Anal. Chim. Acta*, **665**, 113-122(2010).
9. Bendesky, A., Menendez, D. and Ostrosky-Wegman, P., "Is Metronidazole Carcinogenic?," *Mutat. Res. Rev. Mutat.*, **511**, 133-144(2002).
10. Falas, P., Babillon-Dhumez, A., Andersen, H. R., Ledin, A. and la Cour Jansen, J., "Suspended Biofilm Carrier and Activated Sludge Removal of Acidic Pharmaceuticals," *Water Res.*, **46**, 167-175(2012).
11. Son, H.-J., Hwang, Y.-D. and Yoo, P.-J., "Removal Characteristics of Tetracycline, Oxytetracycline, Trimethoprim and Caffeine in Biological Activated Carbon Process," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **31**, 186-192(2009).
12. Tambosi, J. L., Felix de Sena, R., Favier, M., Gebhardt, W., Jose, H. J., Schroder, H. F. and Regina de Fatima, P. M. M., "Removal of Pharmaceutical Compounds in Membrane Bioreactors (MBR) Applying Submerged Membranes," *Desalination*, **261**, 148-156(2010).
13. Radjenovic, J., Petrovic, M. and Barcelo, D., "Fate and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater and Sewage Sludge of the Conventional Activated Sludge (CAS) and Advanced Membrane Bioreactor (MBR) Treatment," *Water Res.* **43**, 831-841(2009).
14. Son, H.-J., Yoom, H.-S., Jang, S.-H., Kim, H.-S., Hong, S.-H., Park, W.-S. and Song, Y.-C., "Removal of Tetracycline Antibiotics using UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems in Water," *J. Environ. Sci. Intern.*, **23**, 1359-1366(2014).
15. Broseus, R., Vincent, S., Aboufadel, K., Daneshvar, A., Sauve, S., Barbeau, B. and Prevost, M., "Ozone Oxidation of Pharmaceuticals, Endocrine Disruptors and Pesticides during Drinking Water Treatment," *Water Res.*, **43**, 4707-4717(2009).
16. Yoon, Y., Westerhoff, P. and Snyder, S. A., "Adsorption of 3H-labeled 17- $\beta$  Estradiol on Powdered Activated Carbon," *Water Air and Soil Pollution*, **166**, 343-351(2005).
17. Fallou, H., Cimetiere, N., Giraudet, S., Wolbert, D. and Le Cloirec, P., "Adsorption of Pharmaceuticals onto Activated Carbon Fiber Cloths - Modeling and Extrapolation of Adsorption Isotherms at Very Low Concentrations," *J. Environ. Manage.*, **166**, 544-555(2016).
18. Grossberger, A., Hadar, Y., Borch, T. and Chefetz, B., "Biodegradability of Pharmaceutical Compounds in Agricultural Soils



- Irrigated with Treated Wastewater," *Environ. Pollut.*, **185**, 168-177 (2014).
19. Subramani, A. and Joseph, G. J., "Treatment Technologies for Reverse Osmosis Concentrate Volume Minimization: A Review," *Sep. Purif. Technol.*, **122**, 472-489(2014).
  20. Kim, H. I., Lee, M. E., Kang, S. K. and Chung, J. W., "Thermodynamic Analysis of Phenol Adsorption by Powdered Activated Carbon," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **35**, 220-225(2013).
  21. Son, H.-J., Jung, J.-M., Roh, J.-S. and Yoo, P.-J., "Adsorption Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Compounds in GAC Process," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**, 401-408(2008).
  22. Rivera-Utrilla, J., Prados-Joya, G., Sanchez-Polo, M., Ferro-Garcia, M. A. and Bautista-Toledo, I., "Removal of Nitroimidazole Antibiotics from Aqueous Solution by Adsorption/Bioadsorption on Activated Carbon," *J. Hazard. Mater.*, **170**, 298-305(2009).
  23. Korzh, E. A., Smolin, S. K. and Klymenko, N. A., "Kinetics of Adsorption of Pharmaceutical Substances from Aqueous Solutions on Activated Carbons," *J. Water Chem. Technol.*, **38**, 187-193(2016).
  24. Chang, E. E., Wan, J.-C., Kim, H. O., Liang, C. H., Dai, Y. D. and Chiang, P. C., "Adsorption of Selected Pharmaceutical Compounds onto Activated Carbon in Dilute Aqueous Solutions Exemplified by Acetaminophen, Diclofenac and Sulfamethoxazole," *The Scientific World Journal*, **2015**, 11-18(2015).
  25. Baccar, R. and Blanquez, P., "Removal of Pharmaceutical Compounds by Activated Carbon Prepared from Agricultural By-product," *Chem. Eng. J.*, **211**, 310-317(2012).
  26. Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F. and Carvalho, A. P., "Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen," *Carbon*, **45**, 1979-1988(2007).
  27. Flores-Cano, J. V., Sanchez-Polo, M., Messoud, J., Ocampo-Perez, R. and Rivera-Utrilla, J., "Overall Adsorption Rate of Metronidazole, Dimetridazole and Diatrizoate on Activated Carbons Prepared from Coffee Residues and Almond Shells," *J. Environ. Manage.*, **169**, 116-125(2016).
  28. Kam, S. K., Kang, K. H. and Lee, M. G., "Preparation of Activated Carbon from Waste Citrus Peels by KOH," *Appl. Chem. Eng.*, Submitted (2017).
  29. Ucer, A., Uyanik, A. and Aygun, S. F., "Adsorption of Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) Ions by Tannic Acid Immobilised Activated Carbon," *Sep. Purif. Technol.*, **47**, 113-118(2006).
  30. Elif, C. and Sinem, G., "Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon," *Sep. Sci. Technol.*, **45**, 244-255(2010).
  31. Ocampo-Perez, R., Orellana-Garcia, F., Sanchez-Polo, M., Rivera-Utrilla, J., Velo-Gala, I., Lopez-Ramon, M. V. and Alvarez-Merino, M. A., "Nitroimidazoles Adsorption on Activated Carbon Cloth from Aqueous Solution," *J. Colloid Interf. Sci.*, **401**, 116-124(2013).
  32. Lee, M. G., Kam, S. K. and Suh, K. H., "Adsorption of Non-degradable Eosin Y by Activated Carbon," *J. Environ. Sci. Intern.*, **21**, 623-631(2012).
  33. Lagergren, S., "About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances," *Kunglia Svenska Vetenskapsakademien Handlingar.*, **24**, 1-39(1898).
  34. Ho, Y. S. and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat," *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822-827(1998).
  35. Méndez-Díaz, J. D., Prados-Joya, G., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Ferro-García, M. A. and Medellín-Castillo, N. A., "Kinetic Study of the Adsorption of Nitroimidazole Antibiotics on Activated Carbons in Aqueous Phase," *J. Colloid Interface Sci.*, **345**, 481-490(2010).
  36. Weber, W. J. and Morris, J. C., "Equilibria and Capacities for Adsorption on Carbon," *J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, **90**, 79-91(1964).
  37. Hameed, B. and Daud, F., "Adsorption Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived from Agricultural Waste: *Hevea brasiliensis* Seed Coat", *Chem. Eng. J.*, **139**, 48-55(2008).
  38. Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B. and Mishra, I. M., "Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics," *Colloids Surf. A*, **272**, 89-104(2006).
  39. Bhattacharya, A. K. and Venkobacher, C., "Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents," *J. Environ. Eng. Div.*, **110**, 110-122 (1984).
  40. Michelson, D. L., Gideon, G. P., Pace, J. E. and Kutat, H. L., "Removal of Soluble Mercury from Wastewater by Complexing Technique," *Project A-044-VA, VPI-WRRC-BULL*, **74**, 161(1975).
  41. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403(1918).
  42. Freundlich, H. M. F., "Over the Adsorption in Solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470(1906).
  43. Redlich, O. and Peterson, D. L., "A Useful Adsorption Isotherm," *J. Phys. Chem.*, **63**, 1024(1959).
  44. Dubinin, M. M., "The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Non-uniform Surface," *Chem. Rev.*, **60**, 235-241(1960).
  45. Monika, J., Garg, V. and Kadirvelu, K., "Chromium (VI) Removal from Aqueous Solution using Sunflower Stem Waste," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 365-372(2009).
  46. Ngah, W. S. W. and Hanafiah, M. A. K. M., "Adsorption of Copper on Rubber (*Hevea Brasiliensis*) Leaf Powder: Kinetic Equilibrium and Thermodynamic Studies," *Biochem. Eng. J.*, **39**, 521-530(2008).
  47. Dorgan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Özdemir, Y. and Özmetin, C., "Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101(2006).
  48. Lee, J. J., "Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Characteristics for Adsorption of Congo Red by Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 64-70(2015).