

ORIGINAL ARTICLE

수용액 중 Orange II 흡착 제거를 위한 우모폐기물의 이용가능성

박수연 · 유지연 · 손흥주*

부산대학교 생명자원과학대학 및 생명산업융합연구원

Effectiveness of Feather Waste for Orange II Removal from Aqueous Solutions

Soo-Yeun Park, Ji-Yeon Yoo, Hong-Joo Son*

College of Natural Resources & Life Science, Life and Industry Convergence Institute, Pusan National University, Miryang 50463, Korea

Abstract

The objective of this study was to investigate the adsorption potential of chicken feathers for the removal of OrangeII (AO7) from aqueous solutions. Batch experiments were performed as a function of different experimental parameters such as initial pH, reaction time, feather dose, initial OrangeII concentration and temperature. The highest OrangeII uptake was observed at pH 1.0. Most of the OrangeII was adsorbed at 2 h and an adsorption equilibrium was reached at 6 h. As the amount of chicken feather was increased, the removal efficiency of Orange II increased up to 99%, but its uptake decreased. By increasing the initial concentration and temperature, OrangeII uptake was increased. The experimental adsorption isotherm exhibited a better fit with the Langmuir isotherm than with the Freundlich isotherm, and maximum adsorption capacity from the Langmuir constant was determined to be 0.179244 mmol/g at 30°C. The adsorption energy obtained from the Dubinin-Radushkevich model was 7.9 kJ/mol at 20°C and 30°C which indicates the predominance of physical adsorption. Thermodynamic parameters such as ΔG^0 , ΔH^0 , and ΔS^0 were -12.28 kJ/mol, 20.64 kJ/mol and 112.32 J/mol K at 30°C, respectively. This indicates that the process of OrangeII adsorption by chicken feathers was spontaneous and endothermic. Our results suggest that as a low-cost biomaterials, chicken feather is an attractive candidate for OrangeII removal from aqueous solutions.

Key words : Adsorption, Biosorbent, Dye, Feather, Isotherm, OrangeII

1. 서론

1856년, 영국의 Perkin이 Mauve라는 유기 염료를 최초로 합성한 이래, 오늘날까지 약 10만종 이상의 합성염료가 생산되어 섬유 산업을 비롯한 가죽, 제지, 플라스틱, 인쇄, 식품, 의약품 및 화장품 등의 광범위한 산업에 쓰이고 있다(Greluk and Hubicki, 2011). 전 세계적으로 연

간 생산되는 약 80만 톤의 염료 중에 약 60%가 섬유산업에 소비되고, 이 중 10-15%의 염료가 폐수로 발생되는 것으로 보고되었다(Hamzeh et al., 2012). 미량으로도 수중에서 높은 색도를 지니는 염료는 빛의 침투를 저해함으로써 수생 식물들의 광합성을 방해하며(Guzel and Uzun, 2005), 염료의 대부분을 차지하는 아조계 염료는 독성 및 발암성을 가진 방향족 아민을 생성하는 것으로

Received 6 April, 2018; Revised 23 April, 2018;

Accepted 26 April, 2018

*Corresponding author: Hong-Joo Son, College of Natural Resources and Life Science, Pusan National University, Miryang 50463, Korea
Phone: +82-55-350-5544
E-mail: shjoo@pusan.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© 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.

알려져 있다(Silva et al., 2004). 또한, 아조계 염료가 생체 조직에 침투하여 환원효소와 반응하게 되면 아조기(-N=N-)가 분해되면서 생성된 산물이 동물의 세포유전학적인 변형을 유도하기도 한다(Chen et al., 2011). 따라서, 염료는 처리가 반드시 필요한 산업폐수 내의 가장 위험한 물질 중 하나로 꼽힌다. 한편, Orange II (C.I. Acid Orange 7)는 석탄 건류 부산물인 석탄타르에 들어 있는 벤젠이나 나프탈렌으로부터 합성된 아조계 타르색소의 일종으로서, 양모, 견, 나일론, 아크릴 섬유 등을 염색하는데 광범위하게 사용되지만 생체 기관에 대한 급성, 만성 독성이 있으며, 유전독성을 유발하는 것으로 알려져 있다(Greluk and Hubicki, 2011).

염료는 다양한 색도 요구를 충족시키기 위해 상이한 구조의 매우 안정적인 형태를 이루고 있어 충분한 제거가 어려운 실정이다(Ahn et al., 1999). 대부분의 염료는 난분해성이며, 생물에 미치는 독성으로 인해 생물학적 처리에 의하여 염료를 효율적으로 제거하기는 쉽지 않다(Jeong et al., 2008). 화학적 방법인 응집, 침전 처리는 상당량의 슬러지가 농축된다는 단점이 있고, 불용성 염료의 색도 제거에 효과적으로 작용하기 때문에 수용성 산성염료 제거효율은 비교적 낮다(Gupta and Suhas, 2009). 또한 전기화학적 방법으로 산화력이 뛰어난 과산화수소를 이용하는 고도산화처리에 관한 연구도 이루어지고 있는데, 이 방법은 난분해성 염료 분해에는 효과적이지만 과산화수소 구조의 불안정성을 비롯해 비용이 많이 들고, 철염 투입에 의한 슬러지 문제가 발생한다는 단점이 있다(Gupta and Suhas, 2009). 이러한 이유로 염료를 제거하고, 물 환경을 회복하는 방법으로서 흡착이 가장 효과적이고, 경제적인 대안이 되고 있다(Jin et al., 2008).

흡착이 가지는 장점 중의 하나는 다른 공정에 비해 경제적이란 것이지만 흡착효율이 높은 대부분의 물질들은 비용면에서 고가이다(Mittal, 2006a). 예를 들면, 활성탄은 수많은 합성염료에 대해 우수한 흡착능을 나타내지만 상업용 활성탄은 가격이 비싸다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보강하기 위하여 비산화(Janos et al., 2003), 갈탄(Janos et al., 2005), 카놀라 줄기(Hamzeh et al., 2012), 쌀겨(Chakraborty et al., 2011)와 같은 산업 부산물을 활용한 흡착제거가 활발히 연구되고 있다. 최근, 가금류의 수요가 증가함에 따라 매년 폐

기되는 우모(feather)의 양이 수백만 톤에 이른다(Liu et al., 2012). 난분해성 케라틴 단백질이 주성분인 우모는 일부만 쿠션, 보온재 등의 용도로 사용되고, 대부분 매립 또는 소각될 정도로 그 사용처가 제한되어 있다. 그러나 우모 폐기물은 매우 경제적이며, 쉽게 이용 가능한 생물흡착제의 하나이다. 지금까지 몇몇 중금속과 염료의 제거에 우모를 이용한 보고(Gupta et al., 2006; Mittal, 2006a; Mittal, 2006b)가 있으나, 전체 생산 염료의 절반을 차지하는 아조계 염료 제거에 관한 연구는 이루어지지 않았다.

상술했다시피 Orange II는 양모를 염색하는데 널리 이용된다. 양모는 케라틴 단백질로 구성되어 있고, 우모와 물리화학적 특성이 비슷하다. 따라서 Orange II는 우모에 대한 친화력 또한 클 것으로 예상되며, 이에 본 연구에서는 우모를 흡착제로 하여 대표적인 아조계 염료인 Orange II의 흡착 제거 실험을 수행하였고, 흡착 등온식 및 열역학적 해석을 통해 흡착제로서의 적합성을 조사하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용 재료

흡착제로 사용된 우모는 경남 일원의 도계장에서 공급받았다. 수집된 우모는 수돗물을 이용하여 깨끗이 세척한 후, 60°C에서 24시간동안 건조하였다. 건조된 우모는 1-2 cm로 자른 후, 전자 블렌더(LB10S, Waring Commercial, Torrington, CT, USA)로 분쇄하여 4°C에 냉장보관하였다. 흡착질로는 특급 Orange II (Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 증류수를 이용해 1 mmol/L의 stock 용액을 조제한 후, 실험목적에 맞게 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 증류수는 HPLC용 초순수를 사용하였고, 그 외 사용 시약들은 모두 특급이었다.

2.2. 실험 방법

초기 pH가 Orange II 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 우모가 첨가된 Orange II 수용액의 pH를 0.5 N HCl 및 0.5 N NaOH를 사용하여 각각 1.0-11.0로 조정하였다. 반응시간에 따른 Orange II의 흡착능 즉, 흡착 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위하여 Orange II 수용액의 pH를 도출된 최적 pH로 조정하여 실험을 수행

하였다. 우모 첨가량이 Orange II 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수용액의 우모 농도를 각각 0.05-0.6 g으로 조정하였다. Orange II 농도 및 반응온도가 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Orange II의 농도를 각각 0.2-1.0 mmol/L로 조정하였으며, 반응온도는 각각 20°C 및 30°C를 유지하였다. 다른 언급이 없는 한, 실험에 사용된 Orange II 수용액의 농도와 부피는 각각 1 mmol/L 및 25 mL, 첨가된 우모의 농도는 0.1 g이었으며, 30°C, 300 rpm에서 24시간 동안 반응시켰다. 모든 실험은 반응이 종료된 후, 원심분리(13000 rpm, 30분)에 의하여 우모를 제거한 상등액을 대상으로 Orange II의 농도를 조사하였다.

Orange II의 정량은 UV-visible spectrophotometer (Pharmacia Biotech, Ultrospec 4000, UK)를 이용하여 최대흡수파장을 확인한 후(Fig. 1), 484 nm에서의 흡광도를 측정하여 산출하였다. 표준곡선은 0.0-0.1 mmol/L Orange II 수용액을 이용하여 작성하였다. 또한, 산출된 흡착 전후의 Orange II 농도를 이용해 식(1) 및 (2)에 따라 각각 평형 흡착량(q_e)과 염료 제거효율(R)을 구하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

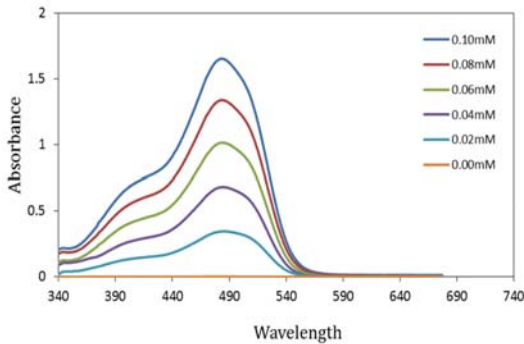


Fig. 1. Overlay scanning result of Orange II solution by UV-visible spectrophotometer.

여기서, q_e 는 흡착제 단위 g에 대한 흡착질의 평형 흡착량(mmol/g), C_0 와 C_e 는 각각 흡착질의 초기농도

(mmol/L)와 수용액상에서 흡착질의 평형 농도(mmol/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 흡착제의 무게(g)를 나타낸다.

2.3. 결과 해석

흡착 과정을 해석하고, 흡착제로서의 적합성을 평가하기 위해서는 흡착평형에 대한 데이터가 필요하다(Lee et al., 2012). 따라서 Orange II 초기 농도 변화에 따른 실험결과를 이용하여 흡착평형 데이터를 구한 후, Langmuir (식3) 및 Freundlich (식4) 흡착등온식에 각각 적용하여 흡착평형을 해석하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 K_L} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_0} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

여기서, Q_0 및 K_L 은 각각 최대 흡착량(mmol/g) 및 흡착에너지(L/mmol)에 관련된 Langmuir 상수이며, K_f 는 흡착용량, $1/n$ 은 흡착세기에 관련된 Freundlich 상수이다.

Langmuir 등온선의 모양이 흡착에 적합한지, 부적합한지는 식(5)로 정의되는 무차원 분리계수(separation factor, R_L)를 통하여 해석하였다(Lee et al., 2012).

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (5)$$

우모에 의한 Orange II의 흡착이 물리적 흡착인지, 화학적 흡착인지를 판단하기 위하여 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식(식6)을 적용하였다(Milmile et al., 2011).

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (6)$$

여기서, q_m 은 최대흡착용량(mmol/g)을 나타내며, β 는 평균 흡착에너지와 관련된 활동계수(activity coefficient, mol^2/kJ^2), ε 는 Polanyi potential을 나타낸다. ε 는 식(7)에 의하여 산출하였다.

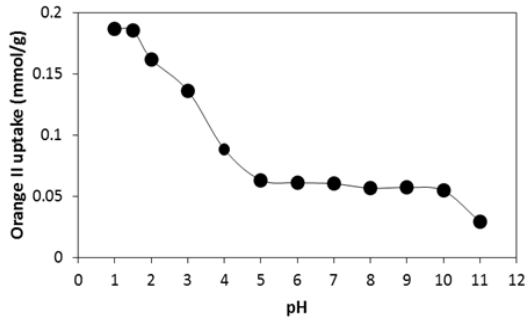


Fig. 2. Effect of initial pH on Orange II adsorption by chicken feathers.

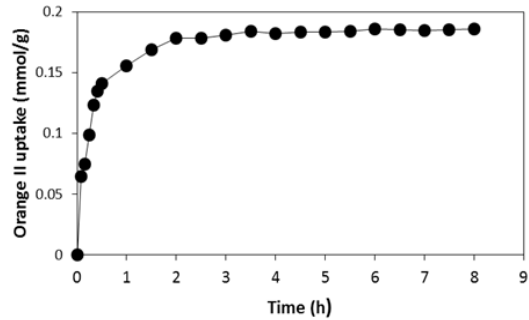


Fig. 3. Effect of reaction time on Orange II adsorption by chicken feathers.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7)$$

여기서, R 은 기체상수(8.314 kJ/mol K), T 는 절대온도(K)를 나타낸다. 평균 흡착에너지(E)는 식(8)에 의하여 산출하였다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

흡착과정이 자발적인 반응인지 아닌지를 결정하기 위해서는 엔탈피 변화(ΔH^0), 엔트로피 변화(ΔS^0) 및 자유에너지 변화(ΔG^0)가 고려되어야 한다(Zhou et al., 2011). 각각의 변수는 식(9, 10)에 의하여 산출하였다.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_L \quad (9)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기 pH에 따른 Orange II 흡착능

이전 보고[22]에 의하면 pH는 흡착제에 대한 양성자 첨가와 제거 그리고 흡착질의 작용기에 영향을 미치는 중요한 변수이며, 흡착제와 흡착질 사이에서 발생하는 정전기적 인력 또는 반발은 두 물질의 표면전하에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 초기 pH 변화에 따른 Orange II의 흡착능을 조사한 결과, pH 1.0-2.0의 산성

조건에서 Orange II 흡착능이 우수했으며, 그 중 pH 1.0에서 흡착량이 가장 많았다(Fig. 2). 또한 pH 5.0까지는 급격히 흡착능이 떨어지는 양상을 보이다가 pH 10.0까지는 비슷한 수준을 유지하였다(Fig. 3). pH 1.0에서 약 98%의 Orange II 제거율을 보인 반면, pH 11.0에서는 14%에 그쳤다. Orange II 흡착에 관한 다른 보고(Jin et al., 2008; Zhou et al., 2011; Hamzeh et al., 2012)에서도 강산성 조건에서 흡착능이 우수하다는 사실을 알 수 있었는데, 이것은 위에서 언급한 비와 같이 흡착제와 흡착질의 표면전하와 연관이 있다. 즉, 산성에서 흡착능이 우수한 것은 낮은 pH에서 우모의 표면전하가 양성을 띠기 때문이다. 케라틴 단백질로 이루어져있는 우모는 아미노기가 풍부한데, 산성 수용액상의 H^+ 과 결합한 아미노기($R-NH_3^+$)는 양전하를 띠므로 음이온성 염료인 Orange II와 잘 결합할 수 있을 것이다(Sun et al., 2009). 반면, 높은 pH 범위에서는 흡착제의 양성자 제거로 인하여 표면전하가 음전하($R-NH_2$, $R-COO^-$)를 띠게 되고(Mittal, 2006b), 결과적으로 Orange II의 음전하와 반발이 증가되어 흡착능이 감소되는 것으로 판단되었다.

3.2. 반응시간에 따른 Orange II 흡착능

흡착 평형에 이르는 적정 반응시간을 조사하기 위하여 시간에 따른 Orange II 흡착능을 조사한 결과, 초기 30분까지 우모에 의한 Orange II의 흡착 제거속도는 매우 빨랐고, 이후 서서히 감소하였다. 반응 개시 2시간 경, 평형에 근접할 정도의 흡착을 보였으며, 3시간 경부터 약 98%의 흡착률을 유지하였다(Fig. 3). 반응초기에 염료 흡착속도가 높은 것은 흡착제 표면에 비어있는 흡착

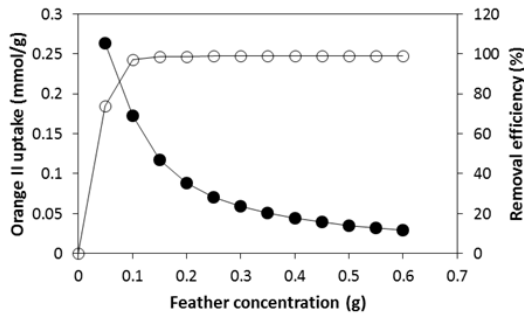


Fig. 4. Effect of amount of chicken feather on Orange II adsorption by chicken feathers (●, Orange II uptake; ○, Removal efficiency).

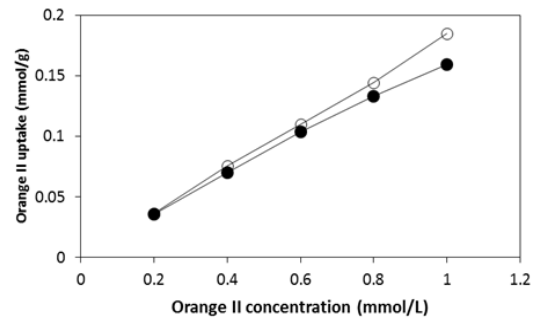


Fig. 5. Effect of Orange II concentration and temperature on Orange II adsorption by chicken feathers (●, 20 °C; ○, 30 °C).

자리가 많아 염료 흡착에 있어 그 유효성이 크기 때문이다. 대부분의 흡착이 이루어지고 나면 남아있는 흡착자리에 염료가 흡착하기 어려워지는데, 이것은 흡착제 표면에 흡착된 염료와 수용액상에 존재하는 염료간의 반발력이 커지기 때문인 것으로 보인다(Kousha et al., 2012). 이후 실험부터는 반응시간을 3시간으로 하였다.

3.3. 우모 첨가량에 따른 Orange II 흡착능

Orange II의 농도와 부피를 각각 1 mmol/L, 25 mL로 유지하고, 우모 첨가량만 달리하여 흡착능을 조사한 결과, 우모량이 증가함에 따라 염료 제거율은 증가하였으나 단위무게당 흡착량은 감소하였다(Fig. 4). 단위무게당 흡착량이 감소하는 것은 일정한 부피 내에 많은 양의 흡착제가 첨가되면서 흡착제 입자간 응집이 일어나 흡착 과정에 있어 불포화된 흡착자리가 존재하기 때문이다(Hamzeh et al., 2012). 따라서 우모의 단위무게에 비례하여 표면적이 증가할 수 없게 됨으로써 흡착량은 감소하는 것으로 판단되었다. 우모 0.1 g 첨가 시, 염료 제거율이 평형상태에 가까운 약 99%인 것으로 나타났는데, 흡착율과 단위무게당 흡착효율을 고려할 때 우모 첨가량은 0.1 g이 적합한 것으로 판단되었다.

3.4. Orange II 농도와 반응온도에 따른 흡착능

흡착질인 Orange II의 농도 및 반응온도에 따른 흡착능을 조사한 결과, Orange II의 농도가 증가함에 따라 흡착량도 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 초기 염료 농도의 증가는 염료가 수용액상에서 고체상 흡착제로 물질 전달이 이루어지기 위한 저항 극복에

필요한 driving force를 제공하며, 두 상(phase) 사이의 농도 차이가 클수록 물질 전달이 잘 일어난다고 보고되었다(Mane et al., 2011). 한편, 반응온도에 따른 흡착능을 비교한 결과, 20 °C보다 30 °C에서 흡착능이 더 높았다. 온도가 높아짐에 따라 흡착량이 증가하는 것은 흡착 과정이 흡열반응임을 나타낸다(Mittal, 2006a).

3.5. 흡착등온식

Orange II 초기 농도 변화에 따른 실험 데이터를 기초로 하여 작성된 Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식은 Fig. 6과 같으며, 이 결과들을 바탕으로 linear regression analysis에 의해 산출된 각각의 상수들은 Table 1에서 보는 바와 같다. 흡착평형 차료가 어떤 모델에 잘 부합하는지를 상관계수(r^2)를 통해 판단한 결과, 20 °C 및 30 °C에서 Langmuir 식은 0.9938 및 0.9953, Freundlich 식은 0.9708 및 0.9617로 나타나 우모에 대한 Orange II의 흡착은 Langmuir 식에 더 적합한 것으로 해석되었다. 따라서 우모에 대한 Orange II의 흡착은 불균일한 에너지에 의하여 흡착표면에 선택적으로 흡착되는 것이 아니라 흡착질이 단일층을 형성하여 흡착되는 것으로 판단되었다(Malekbala et al., 2012). 또한, Langmuir 상수 Q_0 값은 30 °C에서 0.179244 mmol/g이 있으며, 온도가 낮아짐에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 우모에 의한 흡착 과정이 흡열반응임을 의미한다(Mittal et al., 2007). 한편, Table 1에 제시된 결과를 이용하여 무차원 분리계수(R_L)를 산출한 결과, 20 °C 및 30 °C에서 각각 0.019342,

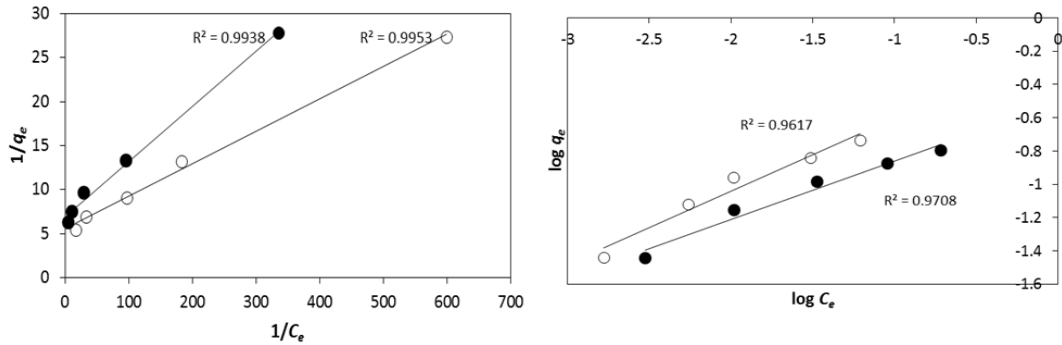


Fig. 6. Linearized Langmuir (left) and Freundlich (right) isotherms for Orange II adsorption on chicken feathers (●, 20 °C; ○, 30 °C).

Table 1. Isotherm parameters for Orange II adsorption on chicken feathers

Isotherm	Temperature (°C)	Parameters		r^2
		Q_0 (mmol/g)	K_L (L/mmol)	
Langmuir	30	0.179244	154.9722	0.9953
	20	0.140410	114.8710	0.9938
Freundlich	30	K_f (mmol/g)(L/mmol) ^{1/n}	1/n	0.9617
	20	0.310456	0.350	0.9708
Dubinin-Radushkevich	30	q_m (mmol/g)	E (kJ/mol)	0.9915
	20	0.183967	7.9	0.9985

0.014734로 나타났다. 이전 보고에 의하면, $0 < R_L < 1$ 의 범위에 있는 무차원 분리계수는 흡착에 적합하다고 하였다(Karthikeyan and Ilango, 2008). 따라서 우모 폐기물을 이용한 Orange II의 흡착은 적합하다는 것을 재확인할 수 있었다.

Dubinin-Radushkevich 흡착등온식 즉, $\ln q_e$ 대 e^2 직선 그래프에서 얻은 β 값을 이용하여 산출한 흡착에너지(E) 값은 흡착 메커니즘을 판단하는데 유용하다. E 값이 8-16 kJ/mol일 때는 화학적 흡착, $E < 8$ kJ/mol일 때는 물리적 흡착이 발생한 것으로 보고되었다(Kousha et al., 2012). 따라서 Dubinin-Radushkevich 흡착등온식을 작성하였으며(Fig. 7), 이에 기초하여 계산된 E 값은 20 °C, 30 °C 모두 7.9 kJ/mol로 나타남에 따라 우모에 의한 Orange II의 흡착은 주로 물리적 흡착에 의한 것으로 판단되었다.

3.6. 열역학적 해석

흡착과정이 자발적인 반응인지 아닌지를 결정하기 위해서 식(10)을 이용하여 $\ln K_L$ 대 $1/T$ 직선 그래프를 구했으며, 이로부터 산출된 열역학 인자들을 Table 2에 나타내었다. ΔG^0 가 음의 값을 가지는 것으로 볼 때, 우모에 대한 Orange II 흡착은 자발적인 반응인 것으로 판단되었다. 20 °C, 30 °C에서의 ΔG^0 를 비교해보면, 온도가 높을 때 ΔG^0 값이 더 낮은 것을 알 수 있었는데, 이것은 온도가 높아질수록 흡착과정이 더 자발적이라는 것을 의미한다(Zaki et al., 2000). 또한, ΔG^0 을 이용하여 물리적 흡착과 화학적 흡착을 구분할 수 있는데, 물리적 및 화학적 흡착에 대한 ΔG^0 는 각각 -20 ~ 0 kJ/mol 및 -80 ~ -400 kJ/mol로 알려져 있다(Lee, 2011). 본 실험에서 계산된 ΔG^0 는 20 °C 및 30 °C에서 각각 -11.15 kJ/mol

및 -12.28 kJ/mol 로서, 물리적 흡착이 발생했음을 재확인할 수 있었다. 한편, ΔH^0 는 20.64 kJ/mol 의 양의 값을 가짐으로써 흡착과정이 흡열과정임이 확인되었다. 일반적으로 흡착은 발열반응으로 알려져 있으나(Silva et al., 2004), 다른 연구자들에 의하면 우모를 이용한 Erythrosine, Malachite Green, Brilliant blue FCF 등의 염료 흡착은 흡열반응인 것으로 보고되었다(Gupta et al., 2006; Mittal, 2006a; Mittal., 2006b). 또한 ΔS^0 가 양의 값을 나타냄으로써 흡착 계면상의 무질서도가 증가했다는 것을 알 수 있었는데, 무질서도의 증가는 흡착제에 대한 흡착질의 친화력이 좋음을 나타낸다(Zaki et al., 2000). 여기서 무질서도가 증가한 것은 Orange II의 흡착 자체는 자유도가 감소하는 방향이지만 염료가 흡착제 표면에 흡착함에 따라 계면에 존재하던 물 분자들이 수중으로 방출되어 물 분자의 자유도는 증가하므로 전체적인 엔트로피가 증가한 것으로 판단되었다(Lee et al., 2003).

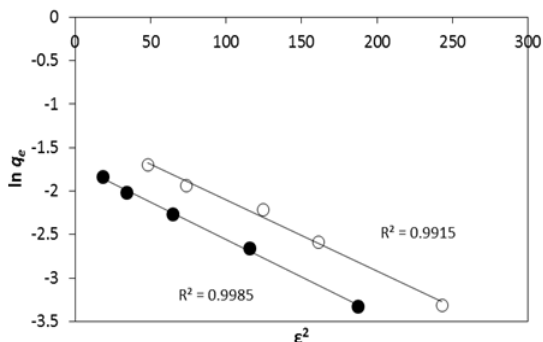


Fig. 7. Linearized Dubinin-Radushkevich isotherm for Orange II adsorption on chicken feathers (●, 20 °C; ○, 30 °C).

Table 2. Thermodynamic parameters for Orange II adsorption on chicken feathers

ΔG^0 (kJ/mol)	
20 °C	-11.15
30 °C	-12.28
ΔH^0 (kJ/mol)	20.64
ΔS^0 (J/mol K)	112.32

4. 결론

본 연구의 목적은 수용액에서 Orange II (AO7)를 제거하기 위한 닭 우모의 흡착 가능성을 조사하는 데 있다. 회분식 실험은 초기 pH, 반응 시간, 우모 첨가량, Orange II 초기 농도 및 반응온도와 같은 실험변수의 함수로서 수행되었다. 가장 높은 Orange II 흡착은 pH 1.0에서 관찰되었다. 대부분의 Orange II는 반응 2시간 만에 흡착되었고, 6시간 경에 흡착평형에 도달했다. 닭 우모의 첨가량이 증가할수록 Orange II 제거효율은 99%까지 증가하였으나 흡착량은 감소하였다. Orange II 농도와 온도를 증가시킴으로써 Orange II 흡착량은 증가되었다. 흡착 등온선은 Freundlich 등온선보다 Langmuir 등온선에 더 적합했으며, Langmuir 상수에 의한 최대 흡착량은 30 °C에서 0.179244 mmol/g 으로 조사되었다. Dubinin-Radushkevich 모델에서 얻은 흡착 에너지는 20 °C와 30 °C에서 모두 7.9 kJ/mol 이었고, 물리적 흡착이 우세했다. 30 °C에서 산출된 ΔG^0 , ΔH^0 및 ΔS^0 와 같은 열역학 변수는 각각 -12.28 kJ/mol , 20.64 kJ/mol 및 112.32 J/mol K 이었다. 이것은 닭 우모에 의한 Orange II 흡착과정은 자발적이고, 흡열반응임을 나타낸다. 본 실험결과는 저가의 생물재료인 닭 우모는 물 속 Orange II 제거를 위한 가능성 있는 후보물질이라는 것을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- Ahn, D. H., Chang, W. S., Yoon, T. I., 1999, Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochem.*, 34, 429-439.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., Saha, P. D., 2011, Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydr. Polym.*, 86, 1533-1541.
- Chen, L., Deng, C., Wu, F., Deng, N., 2011, Decolorization of the azo dye Orange II in a

- montmorillonite/H₂O₂ system, Desalination, 281, 306-311.
- Greluk, M., Hubicki, Z., 2011, Efficient removal of acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958, Desalination, 278, 219-226.
- Gupta, V. K., Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., 2006, Adsorption of a hazardous dye, Erythrosine, over hen feathers, J. Colloid Interface Sci., 304, 52-57.
- Gupta, V. K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review, J. Environ. Manage., 90, 2313-2342.
- Guzel, F., Uzun, I., 2005, Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and *p*-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylated(mcm)-chitosan from aqueous solution, J. Hazard. Mater., B118, 141-154.
- Hamzeh, Y., Ashori, A., Azadeh, E., Abdulkhani, A., 2012, Removal of acid Orange 7 and Remazol Black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent, Mater. Sci. Eng. C, 32, 1394-1400.
- Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M., 2003, Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash, Water Res., 37, 4938-4944.
- Janos, P., Sedivy, P., Ryznarova, M., Grotchelova, S., 2005, Sorption of basic and acid dyes from aqueous solutions onto oxihumolite, Chemosphere, 59, 881-886.
- Jeong, Y. S., Lim, W. T., Kim, J. H., Oh, H. S., Kim, Y. H., 2008, Discoloration of azo-dyes using Zerovalent Iron, J. Kor. Soc. Environ. Eng., 30, 1262-1267.
- Jin, X., Jiang, M. Q., Shan, X. Q., Pei, Z. G., Chen, Z., 2008, Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite, J. Colloid Interface Sci., 328, 243-247.
- Karthikeyan, G., Ilango, S. S., 2008, Adsorption of Cr(VI) onto activated carbons prepared from indigenous materials, E-J. Chem., 5, 666-678.
- Kousha, M., Daneshvar, E., Sohrabi, M. S., Jokar, M., Bhatnagar, A., 2012, Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoichospermum marginatum*, Chem. Eng. J., 192, 67-76.
- Lee, G. E., Ahn, J. H., Kim, D. S., 2003, Production of activated carbon from waste walnut shell using phosphoric acid and its adsorption characteristics for heavy metal ion, J. Kor. Inst. Resour. Recycling, 12, 13-24.
- Lee, J. J., 2011, Study on adsorption characteristics of Erythrosine dye from aqueous solution using activated carbon, Appl. Chem. Eng., 22, 224-229.
- Lee, M. G., Kam, S. K., Suh, K. H., 2012, Adsorption of non-degradable Eosin Y by activated carbon, J. Environ. Sci., 21, 623-631.
- Liu, H., Zhang, J., Liu, W., Bao, N., Cheng, C., Zhang, C., 2012, Preparation and characterization of activated charcoals from a new source: Feather, Meter. Lett., 87, 17-19.
- Malekbala, M. R., Hosseini, S., Yazdi, S. K., Soltani, S. M., Malekbala, M. R., 2012, The study of the potential capability of sugar beet pulp on the removal efficiency of two cationic dyes, Chem. Eng. Res. Des., 90, 704-712.
- Mane, V. S., Vijay Babu, P. V., 2011, Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust, Desalination, 273, 321-329.
- Milmile, S. N., Pande, J. V., Karmakar, S., Bansiwala, A., Chakrabarti, T., Biniwale, R. B., 2011, Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, Desalination, 276, 38-44.
- Mittal, A., 2006a, Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite green, from wastewater by using hen feathers, J. Hazard. Mater., B133, 196-202.
- Mittal, A., 2006b, Use of hen feathers, as potential adsorbent for the removal of a hazardous dye, Brilliant Blue FCF, from wastewater, J. Hazard. Mater., B128, 233-239.
- Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., 2007, Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers, J. Hazard. Mater., 146, 243-248.
- Silva, J. P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J. J., Goncalves, I., Ferreira-Dias, S., 2004, Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains, Sep. Purif. Technol., 40, 309-315.
- Sun, P., Liu, Z. T., Liu, Z. W., 2009, Particles from bird feather: A Novel application of an ionic liquid and waste resource, J. Hazard. Mater., 170, 786-790.
- Zaki, A. B., El-Sheikh, M. Y., Evans, J., El-Safty, S. A.,

2000, Kinetics and mechanism of the sorption of some aromatic amines onto Amberlite IRA-904 anion exchange resin, *J. Colloid Interface Sci.*, 221, 58-63.
Zhou, L., Jin, J., Liu, Z., Liang, X., Shang, C., 2011,

Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by the ethylenediamine-modified magnetic chitosan nanoparticles, *J. Hazard. Mater.*, 185, 1045-1052.