

## 폐석류석을 흡착제로 이용한 말라카이트그린 흡착 특성

백미화 · 김동수<sup>†</sup>

이화여자대학교 환경학과

## Adsorption Characteristics of Malachite Green Employing Waste Garnet as Adsorbent

Mi-Hwa Baek · Dong-Su Kim<sup>†</sup>

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 7 December 2006, Accepted 25 January 2007)

### Abstract

The adsorption characteristics of malachite green on waste garnet have been investigated for its treatment from aqueous solution by employing waste garnet which is generated from the abrasive production process as an adsorbent. The influential factors examined were the initial concentration of malachite green in solution, reaction temperature, and the amount of adsorbent. Also, the effect of the modification of the surface of adsorbent on adsorption was examined. As the initial concentration of adsorbate was increased, the adsorbed amount of malachite green on garnet was raised. The adsorption rate of malachite green was increased with reaction temperature and the color removal of malachite green-containing solution was promoted with the amount of adsorbent. Finally, increased adsorption of malachite green could be attained when the surface of glass was modified by hexamethyldisilazane.

**keywords** : Adsorption, Malachite green, Waste garnet, Wastewater

### 1. 서 론

말라카이트그린은 종이나 잉크의 착색, 모기장이나 향의 녹색 색소로 많이 사용되는 청록색의 금속광택을 띠는 수용성 화학물질로 햇빛과 알칼리에 민감하다는 특성을 지니고 있다(Culp et al., 1996). 말라카이트그린 그 분자 내에 4차 암모늄염과 같은 imine기를 가지고 있는데 이러한 기를 지닌 화합물은 일반적으로 향균성을 지니고 있으며 진균류와 일부 원충류의 구제를 위하여 사용되어 왔다(이 등, 1991; 최 등, 2006). 말라카이트그린은 쉽게 구할 수 있고 저렴하며 효능이 좋다는 장점을 가지고 있어 전세계적으로 양어장의 살균 또는 양식장에서 여러 어종의 양식에 있어서 세균성, 기생충성 질병의 치료제로 널리 사용되어졌다(Schnick, 1988; Srivastava et al., 2004). 또한 말라카이트그린은 비단, 울, 가죽, 솜 등의 염색에도 널리 사용되어왔다(Chen, 2006). 그러나 말라카이트그린은 여러 어종에 있어서 돌연변이, 발암성을 비롯한 부작용 및 높은 독성을 나타낸다는 연구결과가 보고되어 현재 사용이 금지되어 있지만 일부에서는 여전히 사용되고 있는 실정이다(허 등, 2005). 이러한 독성을 지닌 염료가 함유되어 있는 염료폐수는 수중에 미량 존재하여도 육안으로 보여 심미적으로 불쾌한 영향을 줄뿐 아니라 수중생태계에 악영향을 주고 결국에는 인간의 건강을 해치므로 하천 방류시 수용액으로부터

터 말라카이트그린이 제거되어야한다.

염료폐수로부터 염료를 제거하는 방법에는 생물학적 처리와 활성탄을 이용한 흡착 등이 있으며 이중 생물학적 처리는 비용이 저렴하고 쉽게 이용할 수 있지만 화학구조가 복잡한 난분해성 염료를 쉽게 분해시키기 어렵다는 단점이 있다(Ahn et al., 1999). 이에 비해 활성탄은 여러 가지 오염물질을 흡착 제거시 널리 사용되는 흡착제로서 흡착능은 매우 우수하나 단가가 높으며 특히 재생과정에서 흡착능이 저하되고 손실되는 양이 적지 않아 이를 대체할 경제성이 높은 흡착제의 개발이 필요하다. 최근, 수용액으로부터 말라카이트그린을 제거하기 위한 흡착제로서 벤토나이트 클레이, 벚짚, 닭털 등을 이용한 연구가 수행되고 있다(Tahir et al., 2006; Gong et al., 2006; Mittal, 2006).

석류석은 경도가 높은 광물로서 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주된 성분이며 그밖에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CaO 등으로 이루어져있다(Blackburn et al., 1994). 자연 상태에서 여러 형태의 결정상이 산출되며 산출상태에서의 성상은 환경 조건에 따라 다양하고 외형은 불규칙하며 날카롭거나 모가 난 형태가 많다. 이러한 석류석은 결정이 크게 성장한 것들은 준보석으로 활용되기도 하나 그 산업적인 용도는 주로 연마제 제조의 원료로 사용되고 있다(Kirk-Othmer, 1978). 그런데 이러한 연마제 제조 공정시 다량의 미분말이 폐기물로 발생하는데 이에 대한 재활용이 이루어지고 있으나 전반적으로 폐석류석 미분말을 활용하는데 대한 연구는 아직 미비한 실정이다.

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

dongsu@ewha.ac.kr

따라서 본 연구에서는 양식업 및 섬유산업에서 널리 사용되고 있는 발암물질로 간주되고 있는 독성염료인 말라카이트그린을 수용액으로부터 제거하기 위해 흡착제로 폐석류석을 이용하여 흡착특성에 대한 기초 연구를 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 흡착제 및 비표면적 측정

흡착제로서 100~200 Mesh의 폐석류석 분말을 입수하여 특별한 전처리없이 사용하였으며, 다음과 같은 방법으로 비표면적을 측정하였다. 폐석류석 0.5 g을 준비하여 Phosphorus (V) Oxide를 흡습제로 한 진공데시케이터에 넣고 4시간 이상 진공펌프로 공기를 뽑아내며 건조시킨 후 무게를 측정하였다. 이 시료에 Ethylene Glycol Monoethyl Ether (CH<sub>2</sub>OHCH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 99% Pure, Junsei Chemical Co.)를 첨가하여 충분히 적신 Phosphorus (V) Oxide를 CaCl<sub>2</sub>로 대체한 진공데시케이터 내에서 계속 건조시키며 시간에 따른 그 무게 변화를 측정하였다. 그 무게 변화가 더 이상 발생되지 않을 때까지 진공 건조시킨 후 다음 식에 의거해 흡착제의 비표면적을 산정하였다(Sparks, 1995).

$$A = (W_g / W_s) \times 3496.5035 \quad (1)$$

- A : 흡착제의 비표면적(m<sup>2</sup>/g)
- W<sub>g</sub> : 흡착제 표면에 잔류하는 EGME의 무게(g)
- W<sub>s</sub> : 시료의 무게(g)

### 2.2. 말라카이트그린 용액 제조

본 연구에서 사용한 말라카이트그린은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 전처리를 하지 않고 그대로 사용하였다. 3차 증류수(>18 MΩ)를 이용하여 1 mM인 Stock Solution을 조제하였으며, 빛에 의한 분해를 방지하기 위해 어두운 곳에 냉장 보관한 후 필요에 따라 이를 적절한 농도로 희석하여 사용하였다.

### 2.3. 흡착실험

흡착질의 초기농도가 흡착에 미치는 영향을 관찰하고자 말라카이트그린 용액의 초기농도를 0.004 mM, 0.008 mM 그리고 0.01 mM로 변화시켰으며, 온도의 영향을 알아보기 위한 실험을 제외한 모든 실험은 25°C에서 수행하였다. 각 흡착실험은 100 mL 삼각플라스크에 5 g의 폐석류석을 투입하고 초기농도의 영향을 알아보기 위한 실험을 제외한 모든 실험에서 0.01 mM의 말라카이트그린 용액 50 mL를 넣은 다음 입구를 즉시 Parafilm으로 막고 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator에서 200 rpm의 속도로 교반하였다. 흡착이 종료된 다음 여과지를 사용하여 흡착제를 용액으로부터 제거하고 여액의 흡광도를 Spectronic 20(Miton Roy Company)을 사용하여 측정하였으며 검량선을 통하여 흡착 후 남아있는 말라카이트그린의 농도를 환산하였다.

흡착에 대한 Adsorption Model 중 Freundlich Adsorption

Isotherm은 다음의 식으로 표현된다.

$$x/m = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

- x : 평형상태에서 흡착된 흡착질의 양
- m : 투입된 흡착제의 양
- C<sub>e</sub> : 평형상태에서의 흡착질의 농도
- k, n : 실험상수

반응시간에 따른 흡착량의 변화는 다음의 반응 속도식에 적용하여 해석할 수 있으며, C<sub>e</sub>, C<sub>0</sub> 그리고 C<sub>t</sub>는 각각 흡착질의 평형농도, 초기농도, 그리고 임의의 시간에서의 농도를 의미하며 k와 t는 각각 반응속도상수와 반응시간을 의미한다.

$$\ln[(C_t - C_e)/(C_0 - C_e)] = -kt \quad (3)$$

$$[1/C_0][(C_0 - C_t)/(C_t - C_0)] = kt \quad (4)$$

일반적으로 반응 속도 상수의 온도 함수식인 Arrhenius Equation은 다음의 식 (5)의 형태로 표현되어진다. 여기서 E<sub>a</sub>는 반응의 활성화 에너지, R은 이상기체 상수, k와 T 그리고 A는 각각 반응속도상수, 절대온도 그리고 실험상수를 의미한다.

$$\ln k = -E_a / RT - \ln A \quad (5)$$

또한 반응온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 Van't Hoff 식은 다음과 같이 표현되며, K와 T는 각각 평형상수와 절대온도, 그리고 ΔH°와 R은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 나타낸다. 그리고 각 온도에서의 흡착반응의 평형상수 K는 다음 식 (7)과 같이 정의된다. 또한 표준상태에서 ΔG°는 다음 식 (8), (9)와 같이 표현된다.

$$d \ln K / d(1/T) = -\Delta H^\circ / R \quad (6)$$

$$K = C_{ads} / C_e = [C_0 - C_t] / C_t \quad (7)$$

- C<sub>ads</sub> : 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 양
- C<sub>e</sub> : 평형상태에서 용액 중에 잔존하는 흡착질의 농도
- C<sub>0</sub> : 초기 흡착질의 농도

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (9)$$

### 2.4. 흡착제 표면의 개질

유리 Plate를 증류수와 아세톤으로 깨끗이 세척한 후 100°C에서 1시간 건조시킨 다음 HMDS(hexamethyldisila-

**Table 1.** Surface tension of mixture of water and methyl alcohol for different volume % methyl alcohol at 20°C

Volume % of alcohol	7.5	10	25	50	60	80	90	100
Surface tension (dyne/cm)	60.90	59.04	46.38	35.31	32.95	27.26	25.36	22.65

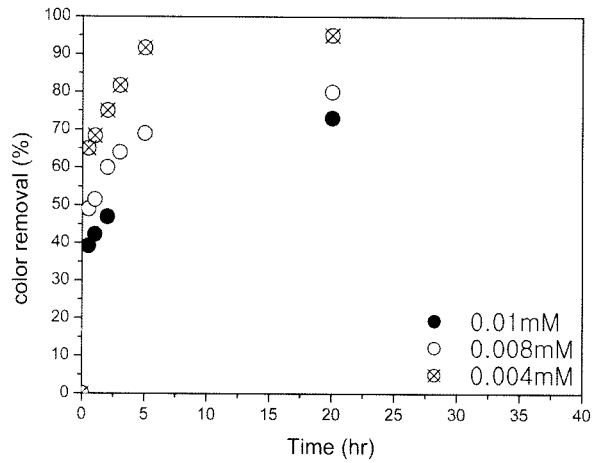
zane, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH 용액에 넣어 80°C인 Oil Bath에서 약 15시간 방치하였다. 그 후 유리 Plate를 꺼내어 진공데시케이터에 약 2시간 건조시킨 후 600°C 전기로에서 2시간 가열하였다. 이와 같은 방법으로 2번 반복한 후 Methylation한 유리 Plate와 순수한 유리 Plate에 대해 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 Goniometer(Rame-Hart Model 100)를 사용하여 측정하였는데, 증류수에 Methyl Alcohol의 부피비를 Table 1에 나타난 바와 같이 변화시키면서 일련의 표면장력을 갖는 액체들을 준비하였다. 그런 다음 이 액체들의 렌즈를 준비된 유리 Plate 표면에 형성시킨 후 즉시 측정하였으며 10개 이상의 액체 렌즈에 대해 접촉각을 측정하여 그 평균값을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

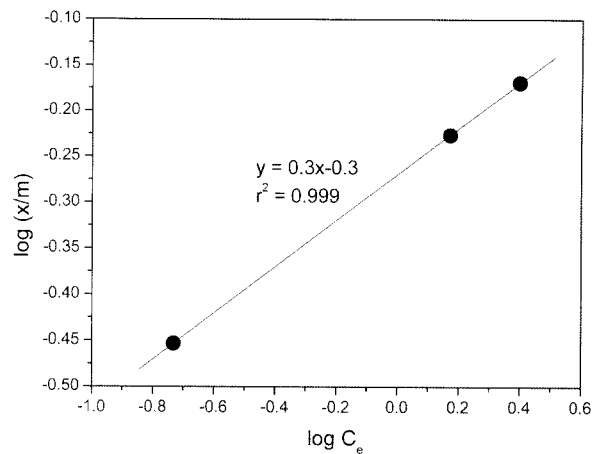
어느 물질을 흡착제로 활용하기 위해서는 여러 물리화학적 성질이 흡착제로서의 특징을 가져야하는데 이러한 성질들 중 하나로 비표면적이 중요하며, 일반적으로 비표면적이 클수록 흡착제의 흡착능은 커지게 된다. EGME 흡착법에 의해 측정된 폐석류석의 비표면적은 약 69.63 m<sup>2</sup>/g으로 흡착제로 널리 사용되는 활성탄에 비해 큰 값은 아니지만 일반적인 광물들의 비표면적보다 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 검토한 폐석류석은 흡착제로서의 활용 가능성이 있는 것으로 생각된다.

#### 3.1. 초기농도에 따른 흡착 특성

말라카이트그린 용액의 초기농도의 영향을 알아보고자 흡착제의 양을 0.5 g으로 하고 반응온도를 25°C로 고정시킨 상태에서 말라카이트그린의 농도를 0.004 mM, 0.008 mM 그리고 0.01 mM로 조정하여 흡착실험을 수행하였다. 그 결과 흡착제에 대한 염료의 흡착은 1시간 이내에 급격히 이루어졌으며 5시간부터는 흡착반응이 거의 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 각 초기농도에 따른 염료의 색도제거율은 초기농도에 반비례하는 것으로 조사되었으며, 초기농도가 0.004 mM, 0.008 mM, 0.01 mM로 증가함에 따라 평형흡착량이 0.176 mg/g, 0.296 mg/g, 0.338 mg/g으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 흡착반응은 세 단계, 즉 용액 중의 흡착질이 흡착제 표면으로 확산되는 단계, 흡착질이 흡착제 표면으로부터 세공으로 확산되어 들어가는 단계, 그리고 세공 내부에서 흡착질과 흡착제가 반응하는 단계를 거쳐 일어나는 것으로 알려져 있는데(Onganer et al., 1998), 본 연구에서 용액 중에 존재하는 흡착질의 농도가 높아지면서 흡착제 표면의 세공으로 확산되는 흡착질의 양이 증가하게 됨으로써 흡착량도 증가된 것으로 사료된다.



**Fig. 1.** Change of the color removal of malachite green according to the adsorption time for its different initial concentration (25°C, amount of adsorbent: 0.5 g).



**Fig. 2.** Freundlich isotherm for the adsorption of malachite green on waste garnet.

각 초기농도에 대한 평형흡착량에 근거해 이를 Langmuir model과 Freundlich model에 각 적용하였으며 폐석류석에 대한 말라카이트그린의 흡착은 식 (2)의 Freundlich model에 더욱 잘 부합되는 것으로 나타났다. Fig. 2는 식 (2)의 양변을 log를 취하여 선형화된 형태로 Freundlich Isotherm을 도시한 것으로 직선의 기울기인 1/n이 0.3으로 조사되었다. 보고된 바에 의하면, 1/n 값이 0.3~0.7 정도일 때 흡착이 오래 지속되어 흡착반응의 안정성이 큰 것으로 알려져 있다(Carter et al., 1992). 따라서 본 연구에서 흡착제로 검토한 폐석류석은 고분자인 염료를 처리하는 흡착제로 활용될 수 있는 가능성이 큰 것으로 사료된다. 그리고 폐석류석에 대한 염료의 흡착이 Freundlich model로 더 잘 설명되는 것은 흡착제에 대한 염료의 흡착이 소위 Island Formation을 함을 의미한다(Tahir et al., 2006).

3.2. 흡착속도

흡착반응의 속도론적 해석을 위하여 Fig. 1의 0~2시간 조건에서의 결과를 이용하여 1차, 2차 반응속도식을 적용하여 검토하였다. 식 (3)과 식 (4)의 반응속도식에 적용하여 도출한 직선으로부터 구한 1차와 2차 반응속도상수와 결정 계수( $r^2$ )를 Table 2에 정리하였으며, 전반적으로 2차 반응의 형태를 따르는 것으로 파악되었다.

3.3. 반응온도의 영향

폐석류석에 대한 말라카이트그린의 흡착에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위하여 초기농도를 0.01 mM로 유지한 상태에서 반응온도를 25°C, 35°C, 45°C 조건에서 시간에 따른 색도 제거율을 조사하였다(Fig. 3). 그 결과 반응온도가 증가할 경우 색도 제거율이 증가하였으며 흡착속도 또한 증가하는 것으로 나타났다. 각 반응온도에 따른 반응속도 상수를 이용하여 식 (5)에서 1/T의 변화에 따른 lnk의 변화율을 나타낸 직선의 기울기로부터 얻은 염료의 흡착반응에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )는 약 -86.4 kJ/mol인 것으로 조사되었다. 반응온도의 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 식 (6)의 Van't Hoff

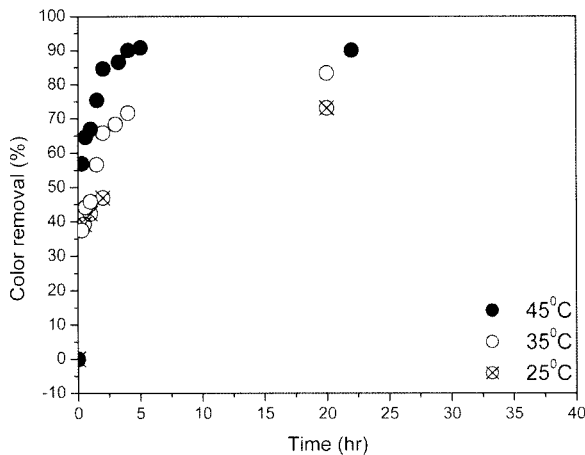


Fig. 3. Change of the color removal of malachite green according to the adsorption time for different temperature (initial conc. of malachite green: 0.01 mM, amount of adsorbent: 0.5 g).

Table 2. Determination coefficients for the plots of the time dependence of malachite green adsorption for several kinetic equations at different initial concentrations

Initial concentration	First-order		Second-order	
	$k_1(h^{-1})$	$r^2$	$k_2(M^{-1} \cdot h^{-1})$	$r^2$
0.004 mM	0.568	0.920	1.488	0.926
0.008 mM	0.331	0.803	0.157	0.977
0.01 mM	0.514	0.865	0.0968	0.913

Table 3. Calculated thermodynamic parameters for adsorption of malachite green onto waste garnet

T(°C)	K	$\Delta G^\circ(kJ/mol)$	$\Delta H^\circ(kJ/mol)$	$\Delta S^\circ(kJ/K \cdot mol)$
25	2.71	-2.47		0.166
35	4.33	-3.76	47.1	0.165
45	9.00	-5.81		0.166

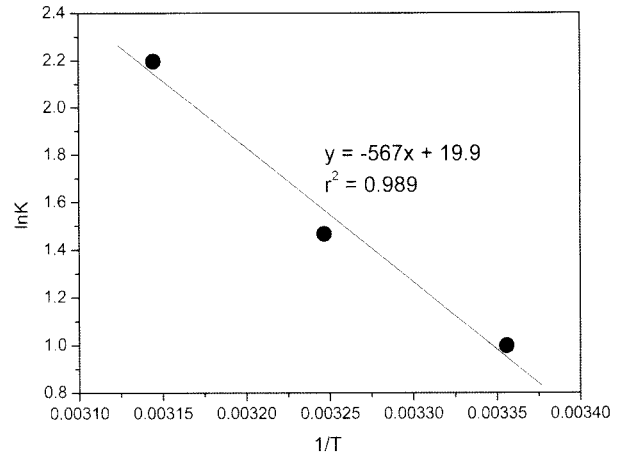
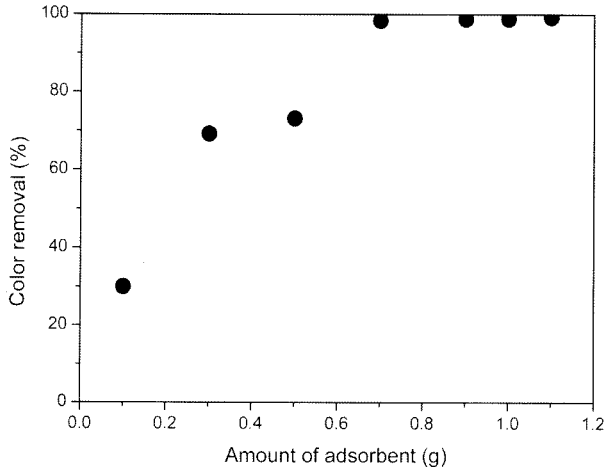


Fig. 4. Plot of lnK vs. 1/T for the adsorption of malachite green on waste garnet.

식을 이용하여 검토하였다. 각 온도에서 산정된 K를 식 (6)에 대입하여 1/T에 대한 ln K의 변화로부터 표준상태에서의 흡착반응의 엔탈피 변화인  $\Delta H^\circ$ 를 산정한 결과 그 값이 47.1 kJ/mol이다(Fig. 4). 즉, 폐석류석에 대한 염료의 흡착은 흡열반응이라는 것을 알 수 있다. 온도에 따른 흡착반응의 변화를 조사한 결과로부터 도출한 엔탈피 변화를 이용하여 각 온도에서의 Gibbs 자유에너지와 엔트로피의 변화를 계산할 수 있다. 즉, 표준상태에서  $\Delta G^\circ$ 는 다음 식 (8), (9)와 같이 표현되며 각 온도에서 구한  $\Delta G^\circ$ 와  $\Delta S^\circ$ 를 Table 3에 정리하였다. 본 연구에서 각 반응온도에서의  $\Delta G^\circ$  값이 음의 방향으로 진행되는 현상을 보였는데, 이는 온도 증가에 따라 흡착반응이 증가함을 열역학적으로 의미한다(Tahir et al., 2006). 또한 엔트로피가 양의 값을 가지는 것으로 보였는데 이러한 결과는 흡착질 주변에 정전기적으로 고정되어 있던 물 분자들이 흡착반응이 진행됨에 따라 용액 중에 방출되어 전체 시스템의 자유도가 증가함에 따른 결과로 사료된다.

3.4. 흡착제의 양

흡착제인 폐석류석의 양에 따른 말라카이트그린의 색도 제거율의 변화에 대해 검토하고자 초기농도를 0.01 mM로 일정하게 하고 흡착제의 양을 변화시키면서 평형상태에 도



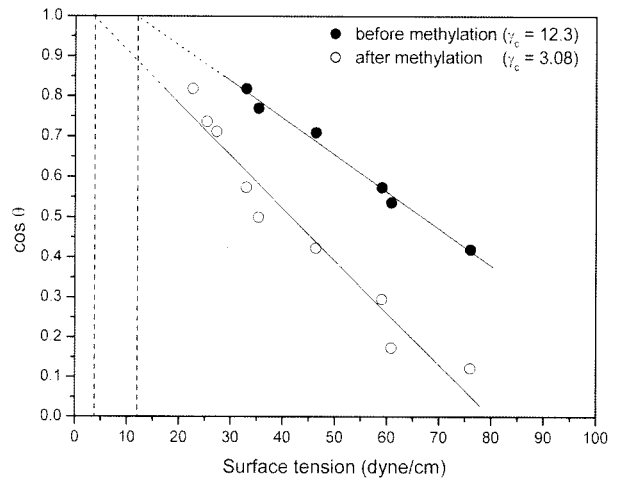
**Fig. 5.** Variation of the adsorption of malachite green on waste garnet with the amount of adsorbent (initial conc. of malachite green: 0.01 mM, temp.: 25°C).

달하는 5시간동안 흡착실험을 수행하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 흡착제의 양이 0.1 g에서 0.7 g까지 증가함에 따라 색도제거율이 증가함을 보였으며 0.7 g이후부터는 100%에 가까운 색도제거율을 보였다.

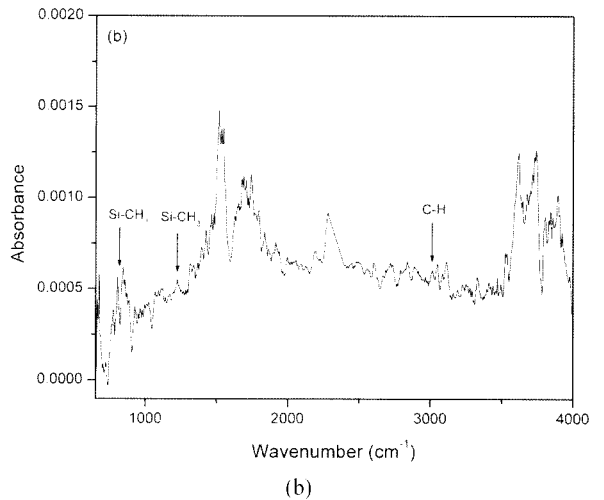
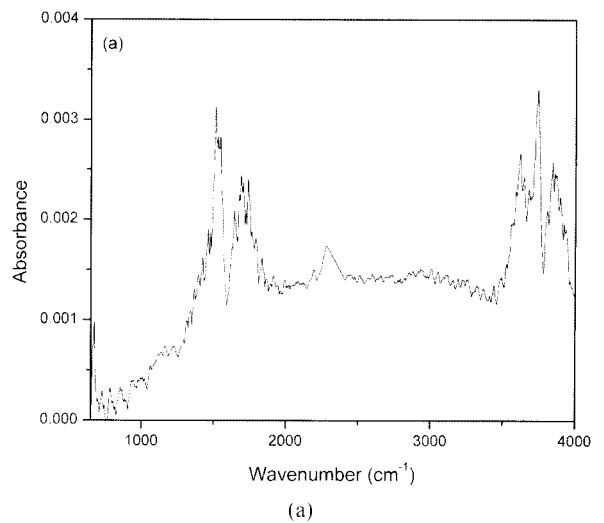
**3.5. 흡착제 표면의 개질**

Plate 형태의 폐석류석을 입수할 수 없어 이와 비슷한 성분으로 이루어져 있는 유리 Plate를 선정하여 이의 표면을 개질한 후 접촉각을 측정하였다. Fig. 6은 순수한 유리와 Methylation한 유리 Plate 표면에 대해 각기 다른 표면장력을 갖는 액체들의 접촉각을 측정하여 이들에 대한 Zisman plot을 구성한 결과이다. Zisman plot은 임의의 고체에 대해 이의 임계표면장력( $\gamma_c$ )을 도출할 수 있는 방안으로 이 값은 각각의 고체에 대한 고유의 값이다. Fig. 6에 나타내었듯이 Zisman plot에서 접촉각이 0이 된다고 상정한 경우  $\cos\theta$ 는 1의 값을 가지며 이에 해당하는 액체의 표면장력을 고체의 임계표면장력으로 정하므로 이보다 표면장력이 낮은 액체는 고체 표면을 완전히 젖음 현상이 일어난다. Fig. 6의 결과에 나타난 바와 같이 순수한 유리와 Methylation한 유리의 임계표면장력은 각각 12.3 및 3.08 dyne/cm 정도로 Methylation한 유리 표면에 대해 그 값이 작은 것으로 파악되었다.  $\gamma_c$ 값이 더 작다는 것은 표면의 소수성이 증가하였기 때문이다. 이는 수용액 중의 알코올의 알킬기 분자들이 소수성의 Methylation한 유리 표면에 흡착 배열하고 알코올의 OH기가 유리 표면 바깥쪽으로 배열하여 물과의 상호작용을 증가시키는 것으로 해석할 수 있으며 이로 인해 접촉각이 감소하고 따라서  $\gamma_c$ 값도 상대적으로 감소하게 되는 것으로 사료된다(노 등, 1997).

흡착제 표면을 개질 후 표면에 존재하는 작용기를 관찰하기 위하여 적외선 분광분석(Jasco, FT-IR 300E)을 하였다. Fig. 7은 유리 Plate 표면을 개질하기 전과 후의 적외선 스펙트럼으로서 650~4000  $\text{cm}^{-1}$  사이의 파수 영역에 대한 분석 결과이다. Fig. 7(b)의 3000  $\text{cm}^{-1}$ 에서 증가한 Peak는 C-H bonding에 의한 것이며 1250  $\text{cm}^{-1}$ 과 830  $\text{cm}^{-1}$



**Fig. 6.** Zisman plots and the estimated critical surface tensions for pure glass surface and methylated glass surface.



**Fig. 7.** FT-IR spectra of the glass surface (a), and methylated glass surface (b).

에서 나타난 피크는 각각 Si-CH<sub>3</sub>와 Si-C의 피크로 파악되었으며 이는 유리 Plate 표면에 Methylation이 되었다는 것을 다시 한번 입증할 수 있는 결과이다(Reidy et al., 2002).

흡착제 표면 개질에 따른 흡착양상을 검토하기 위하여 유리 Plate를 300~710 μm 크기로 분쇄한 후 Methylation을 하여 흡착실험을 수행하였다. 그 결과 표면이 변형된 Methylation을 한 유리 표면에 대해 평형흡착률이 5% 이상 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 흡착제의 개질 후 흡착제의 Oxide에 결합되어 있는 CH<sub>3</sub>와 유기물인 염료와의 반응에 의해 흡착이 증가된 것으로 판단된다. 따라서 이 결과를 토대로 본 연구에서 사용한 흡착제인 폐석류석의 표면을 위와 같이 개질한 후 흡착실험을 하면 염료의 흡착률이 향상될 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

양식업 및 섬유산업에서 방출되는 말라카이트그린 함유 폐수를 처리하고자 폐석류석을 흡착제로 이용하여 그 흡착 특성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) EGME법에 의해 측정된 폐석류석의 비표면적은 약 69.63 m<sup>2</sup>/g의 수치를 보였으며, 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라 색도제거율은 감소하였으나 평형흡착량은 증가하는 경향을 보였다.
- 2) 폐석류석에 대한 말라카이트그린의 흡착양상은 2차 반응속도식을 잘 따르며 Freundlich model에 더 잘 부합되는 것으로 나타났다.
- 3) 반응온도가 상승함에 따라 말라카이트그린의 흡착은 증가하는 경향을 보여 흡열 반응의 특성을 나타내는 것으로 조사되었으며, 활성화 에너지는 -86.4 kJ/mol인 것으로 산정되었고 엔트로피의 변화는 양의 값을 가지는 것으로 나타났다. 또한 흡착제의 양이 증가할수록 말라카이트그린이 색도제거율이 증가하는 것으로 나타났다.
- 4) Zisman plot을 통해 순수한 유리와 Methylation한 유리 Plate 표면의 γ<sub>c</sub>를 도출할 수 있었으며 흡착제 표면을 개질한 후 말라카이트그린의 흡착률이 약간 상승하는 것으로 판단되었다.

#### 참고문헌

노승백, 안원술, 임미애, 접촉각 측정에 의한 분체 PMMA에 대한 수용액의 흡착 특성과 임계표면장력 예측, *폴리머*, **21**, pp. 103-111 (1997).  
 이상직, 김종대, 최재환, 한성욱, Malachite Green 유도체의 합성과 항균성에 관한 연구, *한국생화학회지*, **24**, pp.

343-347 (1991).  
 최동미, 홍순근, 임무혁, 정지윤, 장문익, 박건상, 홍무기, 우진조, 수산식품 중 말라 카이트그린 및 류코말라카이트그린의 분석, *한국분석과학회지*, **19**, pp. 142-148 (2006).  
 허강준, 김원규, 김윤배, 박세창, 박재학, Malachite Green의 구피(*Poecilia reticulatus*)에 대한 급성 및 아급성 독성, *Lab. Anim. Res.*, **21**, pp. 229-233 (2005).  
 Ahn, D. H., Chang, W. S. and Yoon, T. I., Dyestuff Wastewater Treatment using Chemical Oxidation, Physical Adsorption, *Process Biochem.*, **34**, pp. 429-439 (1999).  
 Blackburn, W. H. and Dennen, W. H., *Principles of Mineralogy*, 2nd Ed., WCB Publisher, pp. 357-358 (1994).  
 Carter, M. C., Weber, W. J. and Olmstead, K. P., Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, *J. AWWA*, **84**, pp. 81-91 (1992).  
 Chen, C. C., Photooxidative N-de-methylation of Crystal Violet Dye in Aqueous Nano-TiO<sub>2</sub> Dispersions under Visible Light Irradiation, *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **184**, pp. 147-154 (2006).  
 Culp, S. J. and Beland, F. A., Malachite Green; a Toxicological Review., *J. Am. Coll. Toxicol.*, **15**, pp. 219-238 (1996).  
 Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. and Liu, Z., Enhanced Malachite Green Removal from Aqueous Solution by Citric Acid Modified Rice Straw, *Journal of Hazardous Materials*, **137**, pp. 865-870 (2006).  
 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience*, **1**, pp. 26-52 (1978).  
 Mittal, A., Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, from Wastewater by using Hen Feathers, *Journal of Hazardous Materials*, **B133**, pp. 196-202 (2006).  
 Onganer, Y. and Temur, C., Adsorption Dynamics of Fe(III) from Aqueous Solution onto Activated Carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, pp. 241-244 (1998).  
 Reidy, R., Gorman, B. P., Orozco-Feran, R. A., Zhang, Z. and Mueller, D. W., Effects of Supercritical Processing on Ultra Low-k Films, Proceedings of the Advanced Metallization Conference, Materials Research Society, Eds. Melnick, Cale, Zaima, Ohta, pp. 602 (2002).  
 Schnick, R. A., The Impetus to Register New Therapeutants for Aquaculture, *Prog. Fish Cult.*, **50**, pp. 190-196 (1988).  
 Sparks, D. L., *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press p. 42 (1995).  
 Srivastava, S., Sinha, R. and Roy, D., Toxicological Effects of Malachite Green, *Aquatic Toxicology*, **66**, pp. 319-329 (2004).  
 Tahir, S. S. and Raut, Naseem, Removal of a Cationic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Bentonite Clay, *Chemosphere*, **63**, pp. 1842-1848 (2006).