

제올라이트를 이용한 말라카이트 그린의 흡착평형, 동력학 및 열역학 연구

이종집*

공주대학교 화학공학부
331-717 충청남도 천안시 서북구 부대동 275
(2012년 2월 7일 접수; 2012년 2월 16일 채택)

Adsorption Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Studies of Malachite Green Using Zeolite

Jong-Jib Lee*

School of Chemical Engineering, Kongju National University,
275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan, Chungcheongnam-do 331-717, Korea

(Received for review February 7, 2012; Accepted February 16, 2012)

요약

폐수로 부터 유독한 말라카이트 그린 성분을 제거하는데 있어서 제올라이트의 활용가능성을 살펴보았다. 흡착실험은 298, 308 및 318 K에서 수행하였으며, 흡착에 대한 온도, 접촉시간과 초기농도의 영향을 조사하였다. 흡착자료를 기초로 Langmuir 와 Freundlich 흡착등온식에 대한 적합성을 평가하였다. 흡착공정은 Freundlich 흡착등온식이 잘 맞았으므로 제올라이트 표면의 불균일한 에너지에 의해 선택적인 흡착이 이루어짐을 알았다. 계산된 흡착등온선의 상수 값으로부터 제올라이트에 의해서 말라카이트 그린의 효과적인 처리가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 동력학적 실험으로부터, 흡착공정은 유사이차반응속도식에 잘 맞으며, 속도상수(k_2) 값은 말라카이트 그린의 초기농도가 증가할수록 감소하였다. 활성화에너지, 엔탈피, 엔트로피 및 자유에너지변화와 같은 열역학 파라미터들은 흡착공정의 특성을 평가하기 위하여 조사하였다. 활성화에너지의 계산값은 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착이 물리적 공정임을 나타냈다. 자유에너지변화값($\Delta G^\circ = -6.47 \sim -9.07$ kJ/mol)과 엔탈피변화값($\Delta H^\circ = +32.414$ kJ/mol)은 흡착공정이 298~318 K 범위에서 자발적이고 흡열과정이라는 것을 나타냈다.

주제어 : 말라카이트 그린, 제올라이트, 흡착, 흡착 동력학, 흡착평형

Abstract : The paper includes utilization of zeolite as potential adsorbent to remove a hazardous malachite green from waste water. The adsorption studies were carried out at 298, 308 and 318 K and effects of temperature, contact time, initial concentration on the adsorption were measured. On the basis of adsorption data Langmuir and Freundlich adsorption isotherm model were also confirmed. The equilibrium process was described well by Freundlich isotherm model, showing a selective adsorption by irregular energy of zeolite surface. From determined isotherm constants, zeolite could be employed as effective treatment for removal of malachite green. From kinetic experiments, the adsorption process followed the pseudo second order model, and the adsorption rate constant (k_2) decreased with increasing initial concentration of malachite green. Thermodynamic parameters like activation energy, change of free energy, enthalpy, and entropy were also calculated to predict the nature adsorption. The activation energy calculated from Arrhenius equation indicated that the adsorption of malachite green on the zeolite was physical process. The negative free energy change ($\Delta G^\circ = -6.47 \sim -9.07$ kJ/mol) and the positive enthalpy change ($\Delta H^\circ = +32.414$ kJ/mol) indicated the spontaneous and endothermic nature of the adsorption in the temperature range 298~318 K.

Keywords : Malachite green, Zeolite, Adsorption, Adsorption kinetics, Adsorption equilibrium

1. 서론

환경문제는 인간의 건강에 미치는 커다란 영향 때문에 전

세계적인 관심사가 되고 있다. 오늘날 인류가 직면한 질병의 약 25%는 공기, 토양, 수질오염 등과 같은 환경오염에 장기간 노출됨으로써 발생하고 있다[1]. 섬유산업현장에서 발생하는 염색폐수는 인간건강에 심각한 손상을 미치는 것 중의 하나이다. 말라카이트 그린은 주로 가죽, 모직, 면, 견, 황마, 종이, 기타 섬유 등의 염색에 산업적으로 사용될 뿐만 아니라 식품착

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jjlee@kongju.ac.kr

색제, 식품첨가제, 살균제, 구충제 등으로도 사용되기 때문에 매우 다양한 성분으로 많은 양이 생산되고 있다. 염색용도로 쓰인 말라카이트그린의 약 10~15% 정도가 염색 폐수로 방출되고 있다[2]. 염료의 배출과 오염을 개선하기 위하여, 수중으로부터 염료성분을 제거하기 위한 여러 가지 방안들이 연구되었는데, 고급산화[3], 광촉매[4], 흡착[5], 막여과[6]와 응집법[7] 등이 보고되어 있다. 이 중에서도 흡착기술은 단순한 설계와 간편한 조작으로 특별한 매력을 가지고 있다. 활성탄, 점토(clay), 토탄, 키틴(chitin), 실리카(silica) 등과 같은 많은 흡착제가 수용액 중에 존재하는 저농도의 염료를 제거할 수 있는 가능성에 대해 조사된 바가 있다[8,9].

본 연구에서는 제올라이트를 흡착제로 사용하여 말라카이트 그린을 흡착제거하는 과정을 대상으로 Langmuir와 Freundlich 식의 흡착평형인자를 평가하여 흡착제로서 제올라이트의 타당성과 흡착조작의 유효성을 판단해 보고자 하였다. 흡착속도 실험을 통하여 말라카이트 그린의 초기농도와 흡착온도 등이 흡착반응에 미치는 영향을 고찰하여 동력학적인 해석과 함께 열역학적 파라미터를 조사하였다.

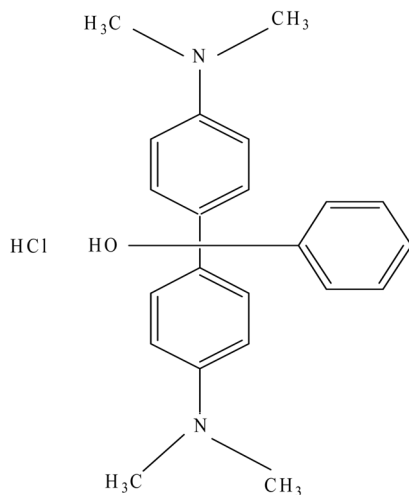


Figure 1. Molecular structure of malachite green.

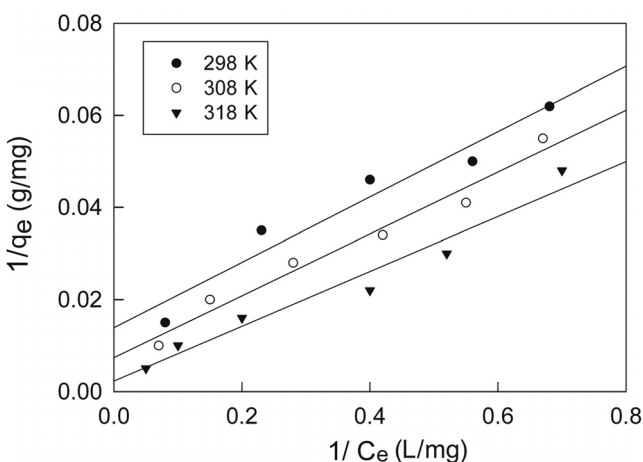


Figure 2. Langmuir isotherms for malachite green adsorption onto zeolite at different temperature.

Table 1. Physical properties of zeolite

Analytical items	Dimension	Result
Moisture	wt. %	3.6
Loss on ignition	wt. %	19.2
Ca ion exchange capacity	mg CaCO ₃ /g (abs. dry)	310
pH valve (1% slurry)	-	11.04
Loosed bulk density	g/mL	0.296
Median particle size	µm	3.2

2. 실험

본 연구에서는 회분식 흡착실험을 통하여 등온흡착평형 관계를 밝히고, 흡착동력학 실험을 통해 흡착반응을 속도론 및 열역학적으로 평가하기 위하여 Figure 2에 나타난 것과 같은 절차에 따라서 흡착실험을 수행하였다.

2.1. 실험재료 및 분석

본 실험에서는 제오빌더(주)에서 제조한 4A 제올라이트를 80 °C의 증류수로 수차례 수세한 후 오븐에서 무게변화가 더 이상 발생하지 않을 때까지 건조시켜 무게를 측정하여 흡착제로 사용하였으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 말라카이트 그린(C₂₃H₂₆N₂O · HCl, MW : 382.94)은 Figure 1과 같은 구조를 가진 Sigma사의 제품으로 증류수를 이용하여 1000 mg/L의 저장용액(stock solution)을 조제하였으며, 빛에 의한 분해를 막기 위하여 어두운 곳에 보관한 후 필요에 따라 적절한 농도로 희석하여 사용하였다. 말라카이트 그린의 농도 분석은 UV spectrophotometer (UV-1800, Shimadzu)를 이용하여 최대흡수파장 615 nm에서 흡광도를 측정하여 결정하였다.

2.2. 흡착실험

흡착온도를 298, 308 및 318 K로 다르게 조절한 상태에서 초기농도 100 mg/L인 말라카이트 그린 용액 100 mL에 대하여 전 처리한 제올라이트를 20~150 mg의 범위에서 각각 유리병에 넣고 왕복식 항온진탕기(Jeio Tek, BS-21)에서 100 rpm의 속도로 흡착반응이 평형에 도달할 때 까지 흡착시켰다. 또한 초기농도 100, 150, 200 mg/L의 말라카이트 그린 용액 100 mL에 제올라이트 100 mg을 넣고, 위와 같은 방법으로 흡착시켰다. 흡착량의 변화는 1 시간마다 용액 중에 남아있는 말라카이트 그린의 농도를 측정하여 구하였다. 그 결과로부터 Langmuir식과 Freundlich 식의 흡착평형인자와 흡착동력학 및 열역학적 파라미터들을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착평형 해석

흡착평형에 있어서 평형흡착량, q_e (mg/g)는 다음 식에 의해 구해진다.

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

여기서 C_0 와 C_e (mg/L)는 각각 흡착질의 초기농도와 평형농도를 나타낸다. V 는 용액의 부피(L)이고, W 는 흡착제의 건조질량(g)이다.

본 연구에서는 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착 평형값을 Langmuir 식과 Freundlich 식에 각각 적용하여 보았다. 먼저 Langmuir는 흡착질이 흡착제의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 일어난다고 가정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{1}{Q_0} C_e \quad (2)$$

한편 Freundlich의 흡착등온식은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에너지를 갖는다고 가정한 식으로 다음과 같은 직선식이 잘 알려져 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

두 식에서 C_e 는 흡착질의 평형농도(mg/L), q_e 는 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_0 와 b 는 흡착용량과 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이고, K_F 와 $1/n$ 은 흡착공정 얼마나 알맞은가를 나타내는 지표로 사용되는 Freundlich 상수이다. Figure 2와 3은 각각 Langmuir 흡착등온선과 Freundlich 흡착등온선을 나타낸 것이며, 회귀계산에 의해 구한 두 식의 상수 값들을 Table 2에 나타냈다.

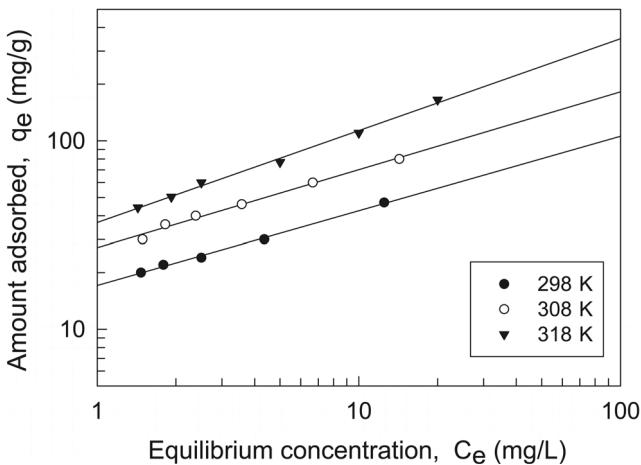


Figure 3. Freundlich isotherms for malachite green adsorption onto zeolite at different temperature.

Table 2. Isotherm constants for adsorption of malachite green on zeolite

Temperature (K)	Langmuir constants			Freundlich constants		
	Q_0 (mg/g)	b (L/mg)	r^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	$1/n$	r^2
298	72.06	0.1952	0.9714	17.08	0.3957	0.9983
318	135.78	0.1096	0.9862	27.09	0.4137	0.9948
338	442.31	0.0379	0.9791	36.84	0.4881	0.9975

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm constants of pesticide in previous studies

Adsorbent	Q_0 (mg/g)	K_F	Reference
Bottom ash	1.50	2.94	[12]
Hen feather	2.82	1.00	[13]
Activated carbon	8.44	4.15	[14]
Algae	117.65	15.40	[15]
Ginger waste	84.03	1.14	[16]
Rice husk	12.16	4.09	[17]
Biopolymer	2.42	0.74	[18]
Coffee bean	55.3	2.03	[19]
Chitosan bead	93.55	28.38	[20]

두 식에 대한 적합성을 상관계수(r^2)로부터 비교해 본 결과, Langmuir 식은 0.9714~0.9862이고 Freundlich 식은 0.9948~0.9983으로 나타나서 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착평형관계는 Freundlich 등온식이 더 적합함을 알 수 있었다. 따라서 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착은 단일층으로 흡착되는 것이 아니라 제올라이트의 흡착표면의 불균일한 에너지에 의해 선택적으로 흡착되는 것으로 판단되었다[10]. 또한 Freundlich 상수, $1/n$ 값은 0.3957~0.4881로 평가되었는데, 이 값은 알맞은 흡착공정범위인 0.1~0.5에 들어가기 때문에 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착처리가 효과적인 제거방법이 될 수도 있다는 사실을 알 수 있었다[11]. Table 3에 몇가지 흡착제에 대한 말라카이트 그린의 흡착용량을 나타내었다. 본 실험에서 평가된 298 K에서 Q_0 와 K_F 값은 각각 72.06과 17.08로 상위권에 속한다. 따라서 제올라이트가 말라카이트 그린의 흡착제거에 아주 유용한 흡착제가 될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 흡착속도론적 해석

본 연구에서는 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착 반응을 식 (4)의 유사일차반응식(pseudo first order kinetics model)과 식 (5)의 유사이차반응식(pseudo second order kinetics model)에 적용하여 속도론적으로 살펴보았다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

여기서 q_e 와 q_t 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 말라카이트 그린의 양(mg/g)이며, k_1 은 유사일차반응속도상수(h^{-1}), k_2 는 유사이차반응속도상수($g/mg \cdot h$)이다.

먼저, 말라카이트 그린의 초기농도가 각각 100, 150, 200 mg/L 일 때 흡착평형에 도달할 때까지 1시간 간격으로 흡착량 변화를 측정된 결과로부터 얻은 흡착속도실험데이터를 식 (4)와 (5)에 적용하여 본 결과는 Figure 4 및 5와 같다. 이들 그래프로부터 속도식의 파라미터 값들을 계산한 결과를 Table 4에 나타냈다. 속도식에 대한 일치도를 나타내는 상관계수 값(r^2)을 보

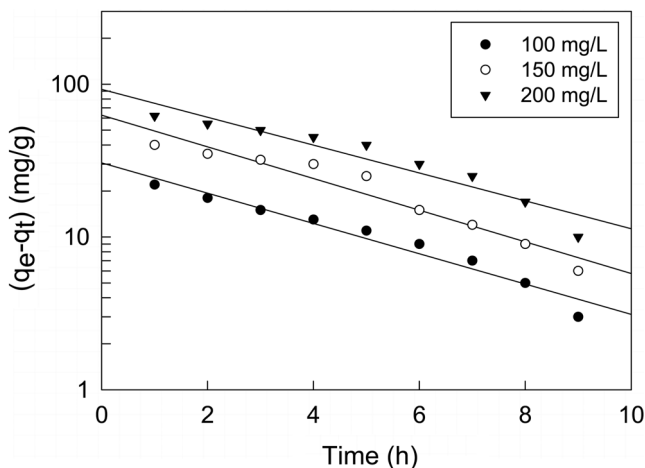


Figure 4. Pseudo first order kinetics plots for malachite green adsorption onto zeolite at different initial concentration.

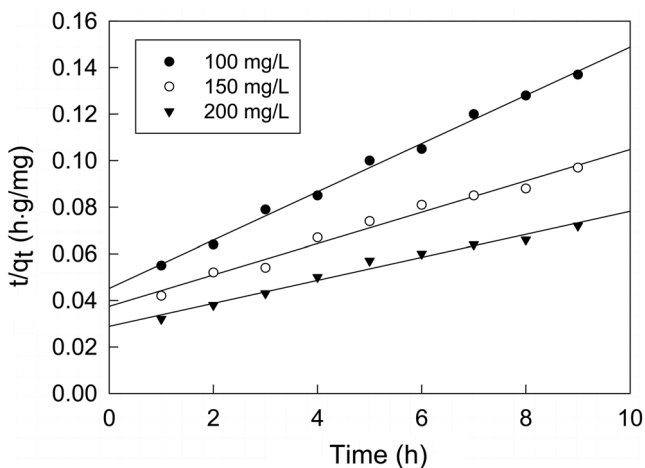


Figure 5. Pseudo second order kinetics plots for malachite green adsorption onto zeolite at different initial concentration.

면 유사이차반응속도식은 0.990~0.997로 유사일차반응식의 0.954~0.978 보다 크다. 따라서 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착반응은 유사이차반응속도식을 더 잘 따르는 것으로 볼 수 있다. 유사이차반응속도식의 속도상수(k_2)값은 초기농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다. 유사이차반응속도식에 의해 구한 평형흡착량($q_{e,cal}$) 값들을 실험값($q_{e,exp}$)들과 비교해 보기 위해 식 (6)을 사용하여 오차율을 구하였다. 말라카이트 그린의 초기농도가 100, 150, 200 mg/L일 때 오차율은 각각 0.86%, 3.67%, 6.48%로 나타나 본 실험조건에서는 오차율 10% 이내에서 잘 맞는 것으로 나타났다.

$$\text{오차율} = \frac{q_{e,cal} - q_{e,exp}}{q_{e,exp}} \times 100 \quad (6)$$

3.3. 열역학적 해석

흡착공정에 있어서 열역학적 파라미터의 값들은 그 공정이 자발적으로 일어나는지를 평가할 수 있으며 실제적인 공정운영에 있어 중요한 지표로 사용될 수 있다.

제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착에 있어서 반응온도가 미치는 영향을 조사하고자 말라카이트 그린의 초기농도를 100 mg/L로 고정한 상태에서 반응온도를 298, 308, 318 K로 변화시키면서 시간대별 흡착량을 조사한 결과를 식 (5)의 유사이차반응속도식에 적용하여 Figure 6을 얻었으며, 각 반응온도에서의 평형흡착량과 속도상수를 계산한 결과는 Table 5와 같다. 흡착공정의 반응온도가 증가할수록 평형흡착량과 속도상수가 증가하는 것으로 나타났다.

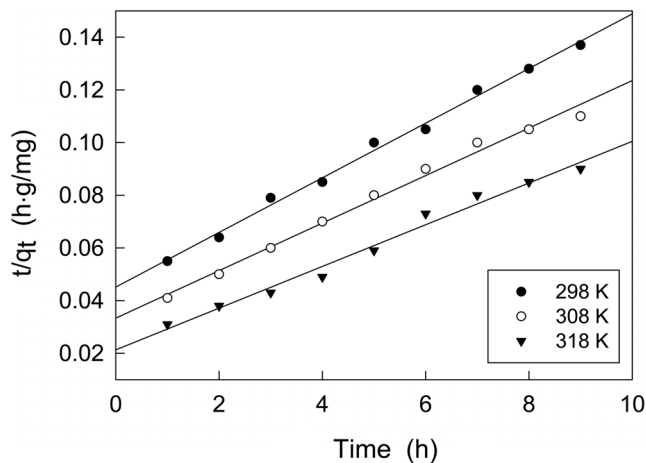


Figure 6. Pseudo second order kinetics plots for malachite green adsorption onto zeolite at different temperature.

Table 4. Pseudo first order and pseudo second order kinetic model parameters for different initial malachite green concentration at 298 K

Initial concentration (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo first order kinetic model			Pseudo second order kinetic model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (h)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2 \times 10^3$ (g/mg·h)	r^2
100	95.64	30.57	0.228	0.978	96.46	2.379	0.997
150	143.25	62.73	0.239	0.969	148.51	1.211	0.990
200	190.36	92.63	0.210	0.954	202.70	0.842	0.991

Table 5. Pseudo second order kinetic model parameters of malachite green onto activated carbon at different temperature

Temperature (K)	Experimental equilibrium capacity $q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo second order kinetic model		
		Calculation equilibrium capacity, $q_{e,cal}$ (mg/g)	Rate constant $k_2 \times 10^3$ (g/mg·h)	Correlation factor (r^2)
298	95.64	96.46	2.379	0.997
308	106.22	110.91	2.437	0.995
318	118.71	126.32	2.942	0.992

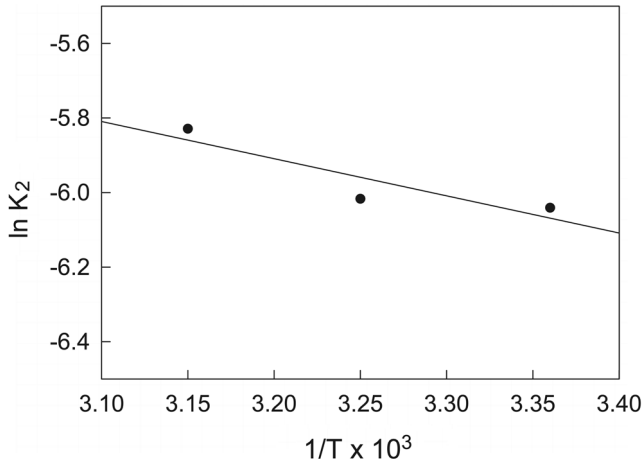


Figure 7. The Arrhenius plot for adsorption of malachite green onto zeolite.

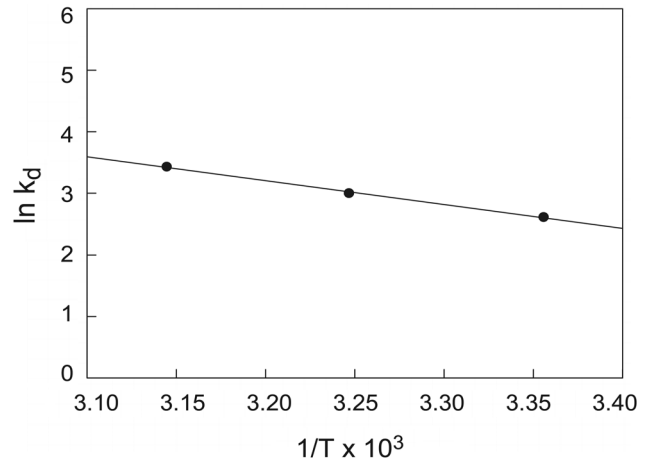


Figure 8. Van't Hoff plot for adsorption of malachite green onto zeolite.

유사이차반응속도상수(k_2)는 다음과 같은 Arrhenius형 관계식에 의해 온도의 함수로 나타낼 수 있는데, 이 식으로부터 흡착반응의 활성화에너지를 구하는 것이 가능하다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

여기서 E_a 는 흡착반응의 Arrhenius 활성화에너지(kJ/mol), A 는 Arrhenius 인자, R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 흡착조작 온도(K)이다. Figure 7과 같이 $\ln k_2$ 와 $1/T$ 의 관계를 나타내고, 직선의 기울기(E_a/R)로부터 활성화에너지를 계산하였다. 본 연구에서 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착반응 활성화에너지는 8.30 kJ/mol인 것으로 조사되었는데, 이것은 낮은 활성화에너지(5~40 kJ/mol)영역에 속하므로 물리흡착의 특성을 갖는 것임을 알 수 있다[21].

엔탈피와 엔트로피는 공정설계와 관련된 중요한 핵심인자이다. 흡착공정의 흡열성과 타당성을 평가하기 위해 주로 표준자유에너지변화(ΔG°), 엔탈피변화(ΔH°) 및 엔트로피 변화(ΔS°)와 같은 열역학 인자의 변화를 밝히는 것은 필수적이다 [22]. 본 연구에서는 열역학적 파라미터들에 대해서는 다음 식들을 이용하여 구하였으며, 그 결과는 Figure 8과 Table 6에 나타났다.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (8)$$

Table 6. Thermodynamic parameters calculated with the pseudo second order rate constant for malachite green onto zeolite

Temperature (K)	E_a (kJ/mol)	K_d	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol·K)
298	8.30	13.61	32.414	-6.47	130.51
308		20.13		-7.68	
318		30.91		-9.07	

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

298, 308, 318 K에서의 표준자유에너지변화는 온도가 증가할수록 $-6.47 > -7.68 > -9.07$ kJ/mol 순으로 감소하였다. 이것으로부터 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착공정은 온도가 증가할수록 자발성이 더 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 본 연구에서의 자유에너지 변화값은 일반적인 물리흡착의 자유에너지 변화범위인 -20~0 kJ/mol에 속하므로, 흡착공정이 물리흡착이라는 것을 다시 확인할 수 있다[23].

Van't Hoff가 제시한 식 (10)으로부터 구한 흡착반응의 표준엔탈피변화가 양의 값(32.414 kJ/mol)을 갖는 것은 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착공정이 흡열반응임을 나타낸다. 엔트로피 변화값이 양의 값(130.51 J/mol·K)을 갖는 것은

Table 7. Thermodynamic parameters for the adsorption of malachite green onto other adsorbents in previous studies

Adsorbent	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol·K)	ΔG (kJ/mol)	Reference
Bottom ash	24.103	97.712	-6.813	[12]
Hen feather	152	20.01	-26.23	[13]
Activated carbon	39.16	0.231	-28.61	[14]
Ginger waste	47.49	0.167	-1.52	[16]
Rice husk	63.76	234.4	-6.18	[17]
Coffee bean	27.2	32.6	-8.19	[19]
Chitosan bead	221.3	738.8	-0.90	[20]

고액계면에서 무질서도가 증가하였다는 것으로 그만큼 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 친화력이 좋다는 것을 나타낸다[24].

한편 본 연구의 결과를 여러 가지 흡착제를 사용하여 말라카이트 그린을 흡착한 결과를 나타낸 Table 7과 비교해 보면 엔탈피변화(32.414 kJ/mol)는 작고, 엔트로피 변화(130.51 J/mol·K)는 큰 편에 속함으로써, 제올라이트에 의한 말라카이트 그린의 흡착공정이 다른 흡착제를 사용했을 때 보다 반응의 수월성이나 자발성측면에서 적용가능성이 높다는 것을 확인할 수 있었다[25].

4. 결론

본 연구에서는 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착 평형과 흡착동역학에 대하여 조사하였다. 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착평형관계는 흡착등온식에 적용하여 본 결과 Freundlich 식이 Langmuir식 보다 더 잘 맞는 것으로 나타났다. 등온파라미터인 $1/n$ 값에 의해 흡착조각이 효과적으로 이루어질 수 있음을 알았다.

제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착은 흡착온도변화와 말라카이트 그린의 초기농도에 대한 영향을 살펴 본 결과, 흡착온도가 높아질수록, 말라카이트 그린의 초기농도가 증가할수록 제올라이트에 대한 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 이 실험값들을 반응속도식에 적용하여 본 결과, 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식보다 일치도가 높았고, 유사이차반응속도식에 의해 계산한 평형흡착량은 실험값과 오차를 10% 이내에서 잘 맞는 것으로 나타났다. 평가된 활성화에너지값(32.414 kJ/mol)과 자유에너지값(-6.47~9.07 kJ/mol)으로 부터 흡착공정이 흡열반응 물리흡착임을 알았다. 또한 온도가 올라갈수록 자유에너지값이 감소하는 경향을 보여 제올라이트에 대한 말라카이트 그린의 흡착반응은 온도가 올라갈수록 더 자발적으로 일어나는 것으로 판단되었다.

감사

이 논문은 2011년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Zhou, L., Gao, C., and Xu, W., "Magnetic Dendritic Materials for Highly Effluent Adsorption of Dyes and Drugs," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1483-1491 (2010).
- Blackburn, R., "Natural Polysaccharides and their Interaction with Dye Molecules: Applications in Effluent Treatment," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4905-4909 (2004).
- Shi, B., Li, G., Wang, C. Feng, I., and Tang, H., "Removal of Direct Dyes by Coagulation: The Performance of Preformed Polymeric Aluminum Species," *J. Hazard. Mater.*, **143**, 567-574 (2007).
- Lee, J., Choi, S. Thiruvengkatacharib, R., Chim, W., and Moon, H., "Submerged Microfiltration Membrane Coupled with Alum Coagulation/powdered Activated Carbon Adsorption for Complete Decolorization of Reactive Dyes," *Water Res.*, **40**, 435-444 (2006).
- Mahanta, D., Madras, G., Rdhakrishnan, S., and Patil, S., "Adsorption and Desorption Kinetics of Anionic Dyes on Doped Polyaniline," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 2293-2299 (2009).
- Mahanta, D., Madras, G., Rdhakrishnan, S., and Patil, S., "Adsorption and Sulfonated Dyes by Polyaniline Emeraldine Salt and its Kinetics," *J. Phys. Chem. B*, **112**, 10153-10157 (2008).
- Chen, W., Lu, W., Yao, Y., and Xu, M., "Highly Efficient Decomposition of Organic Dyes by Aqueous-fiber Phase Transfer and in Situ Catalytic Oxidation Using Fiber-supported Cobalt Phthalocyanine," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6240-6245 (2007).
- Wong, Y., Szeto, Y. Cheung, W., and McKay, G., "Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan," *Langmuir*, **19**, 7888-7894 (2003).
- Fernandez, J., Kiwi, J., Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., and Mansilia, H., "Factorial Experimental Design of Orange II Photocatalytic Discoloration," *J. Photochem. Photobiol. A*, **151**, 213-219 (2002).
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H., "Adsorption of Basic Dye on High-surface-area Activated Carbon Prepared from Coconut Husk," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 337-346 (2008).
- Samiey, B., and Toosi, A., "Kinetics and Thermodynamics

- Adsorption of Congo Red on Cellulose," *Central Eur. J. Chem.*, **8**, 906-912 (2010).
12. Gupta, V. K., Mittal, A., Krisnan, L., and Grajbe, V., "Adsorption Kinetics and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Bottom Ash," *Sep. Purif. Technol.*, **40**, 87-96 (2004).
 13. Mittal, A., "Adsorption Kinetics of Removal of a Toxic Dye, Malachite Green, from Wastewater by Using Hen Feathers," *J. Hazard. Mater. B*, **133**, 196-202 (2006).
 14. Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., and Jing, Y., "Adsorption of Malachite Green from Aqueous Solution onto Carbon, Prepared from *Arundo Donax* Root," *J. Hazard. Mater.*, **150**, 774-782 (2008).
 15. Kumar, K., Sivanesan, S., and Ramamurthi, V., "Adsorption of Malachite Green onto *Pithophora* Sp., a Fresh Water Algae-equilibrium and Kinetic Modelling," *Proc. Biochem.*, **40**, 2865-2872 (2005).
 16. Ahmad, R., and Kumar, R., "Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste," *J. Environ. Manag.*, **91**, 1032-1038 (2010).
 17. Chowdhury, S., Mishra, R., and Saha, P., "Adsorption Thermodynamics, Kinetics and Isothermic Heat of Adsorption of Malachite Green onto Chemically Modified Rice Husk," *Desalination*, **265**, 159-168 (2011).
 18. Sekhar, C., Kalidhasan, S., Rajesh, V., and Rajesh, N., "Biopolymer Adsorbent for the Removal of Malachite Green from Aqueous Solution," *Chemosphere*, **77**, 842-847 (2009).
 19. Baek, M. H., Ijagbemi, C. O., O, S. J., and Kim, D. S., "Removal of Malachite Green from Aqueous Solution Using Degreased Coffee Bean," *J. Hazard. Mater.*, **176**, 820-828 (2010).
 20. Bekçi, Z., özveri, C., Seki, Y., and Yurdakoç, K., "Sorption of Malachite Green on Chitosan Bead," *J. Hazard. Mater.*, **154**, 254-261 (2008).
 21. Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meer, P., and Verstraete, W., "Removal of PCBs from Wastewater Using Fly Ash," *Chemosphere*, **53**(6), 655-665 (2003).
 22. Ijagbemi, C., Baek, M., and Kim, D., "Monomorillonite Surface Properties and Sorption Characteristics for Heavy Metal Removal from Aqueous Solutions," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 538-546 (2009).
 23. Jaycock, M. J., and Parfitt, G. D., "Chemistry of Interfaces," Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1981.
 24. Dorgan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y., and Ozmetin, C., "Adsorption Kinetics of Maxilon Blue GRL onto Sepiolite from Aqueous Solutions," *Chem. Eng. J.*, **124**, 89-101 (2006).
 25. Lee, J. J., "Study on Adsorption Kinetics of Amaranth Dye on Activated Carbon," *Clean Technol.*, **17**(2), 97-102 (2011).