Research Paper

Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Pumpkin-Seed Residue

Tae Hyun Gil[✉] · Wang Heon Lee[✉] · Johng-Hwa Ahn[†][✉]

Department of Environmental Engineering, Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Kangwon National University

(Received November 27, 2019; Revised January 6, 2020; Accepted January 10, 2020)

Objective : Present research discussed the utilization of pumpkin-seed residue (PSR) after oil extraction with methanol as an adsorbent for methylene blue (MB) removal from aqueous solution.

Method : The experiment was carried out to evaluate the influence of PSR adsorbent dose (7.5-25 g/L), initial MB concentration (25-200 mg/L), contact time (30-120 min), pH (3-11), and temperature (293-333 K). Adsorption isotherms were modeled with the Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms. The kinetic data were analyzed using pseudo-first-order and pseudo-second-order models.

Results and Discussion : A pseudo-equilibrium state was reached within 30 min of contact time at low initial MB concentration (25-50 mg/L) and 90 min at high concentration (100-200 mg/L). Increasing pH and temperature caused an increase in adsorption capacity. Thermodynamic studies demonstrated that the adsorption process was spontaneous with Gibb's free-energy values ranging between -15.78 to -13.87 kJ/mol and endothermic with an enthalpy value of 0.011 kJ/mol. The adsorption equilibrium data fitted well with the Freundlich adsorption isotherm. The maximum monolayer adsorption capacity was 20.33 mg/g. Tempkin isotherm model clarified that the heat of sorption process was 6.28 J/mol. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second order kinetics model and its rate constant was 0.002-0.278 g/mg·min.

Conclusions : Findings of the present study indicated that the PSR can be successfully used for removal of MB from aqueous solution. Therefore, the PSR was shown to have good potential as a biosorbent for MB removal.

Key Words : *Methylene Blue, Temperature, FTIR, Pumpkin Seed, Adsorption, pH*

[†] Corresponding author E-mail: johngghwa@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6357 Fax: 033-259-5542

연구논문

호박 씨앗 찌꺼기를 이용한 메틸렌 블루 흡착

길태현[✉] · 이왕현[✉] · 안종화^{†✉}

강원대학교 건축도목환경공학부 환경공학전공

목적: 본 연구에서는 메탄올 처리로 기름을 제거한 호박 씨앗의 찌꺼기를 이용하여 수용액으로부터 메틸렌 블루 제거를 위한 흡착제의 가능성을 평가하기 위하여 실험을 진행하였다.

방법: 호박 씨앗 찌꺼기 흡착제의 용량(7.5-25 g/L), 초기 메틸렌 블루의 농도(25-200 mg/L), 흡착 시간(30-120분), pH(3-11), 온도(293-333 K) 등에 따른 흡착실험을 진행하였다. 등온흡착식은 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 흡착식을 이용하였고, 동력학적 반응식은 유사 1차 및 2차 반응 속도식을 적용하여 흡착능력을 평가하였다.

결과 및 토의: 흡착능력은 메틸렌 블루의 초기농도가 저농도(25-50 mg/L)일 때는 30분 이전에 평형에 도달했으며, 고농도(100-200 mg/L)일 때는 90분 이후에 평형에 도달했다. pH와 온도가 증가할수록 흡착량이 증가하였다. Gibbs 자유에너지(-15.78에서 -13.87 kJ/mol)와 엔탈피(0.011 kJ/mol) 값을 통해 흡착이 자발적이고 흡열반응임을 알 수 있었다. 흡착등온식을 적용하였을 때 Freundlich식에 더 적합하였고, Langmuir식의 이론적 최대흡착량(Q_0)은 20.33 mg/g이었다. Temkin 등온흡착식의 흡착열에 대한 상수가 6.28 J/mol로 나타났다. 반응속도는 유사 2차 반응 속도식을 따르며, 속도 상수는 0.002-0.278 g/mg·min이었다.

결론: 본 연구를 통해 메탄올 처리로 기름을 제거한 호박 씨앗의 찌꺼기가 수용액으로부터 메틸렌 블루 제거를 위해 성공적으로 사용될 수 있음을 나타내었다. 따라서 기름을 제거한 호박 씨앗 찌꺼기는 염료제거를 위한 바이오 흡착제로 우수한 잠재력이 있는 것으로 확인되었다.

주제어: 메틸렌 블루, 온도, 적외선분광기, 호박 씨앗, 흡착, pH

1. 서론

합성물질인 염료는 복잡한 방향성 구조를 가지고 있어 매우 안정적이고 분해가 힘든 물질이다. 오늘날에는 10,000가지가 넘는 상업적 염료가 사용되어지고 있다.¹⁾ 염료는 착색 종이, 염색, 면직물, 양모, 실크, 가죽, 직물, 종이 원료 등을 포함하는 산업 폐수에서 널리 발견된다. 염료폐수의 방류는 인체의 심장 박동 증가, 구토, 쇼크, 청색증, 황달, 사지 마비, 조직 괴사와 같은 장기적인 건강의 위험을 초래할 수 있다.²⁾ 생태학적으로는 독성 및 화학적산소요구량의 증가, 햇빛 투과율 감소로 광합성을 방해하여 생태계 혼란을 야기하기 때문에 처리가 필요하다.³⁾

폐수에서 염료를 제거하기 위해 광촉매 분해, 초음파 화학 분해, 양이온 교환막, 전기화학 분해, 흡착 및 침전, 활성슬러지, 응집침전 등 여러 공정이 있다. 화학적 처리 방법은 높은 제거율과 안정성을 보이지만 처리비용이 높다.⁴⁾ 활성슬러지와 응집침전은 제거 속도는 빠르지만 효율이 낮

다. 이 중 흡착방법은 효율적인 염료 제거 방법 중 하나로 적용되고 있다. 흡착은 초기 비용, 작동의 용이성 및 설계의 단순성, 오염물질의 독성에 대한 민감성 측면에서 우수하며, 유해 물질의 형성을 초래하지 않는다. 가장 일반적으로 사용되는 흡착제는 활성탄이지만 상대적으로 높은 생산 및 재생 비용으로 인해 대규모 적용이 제한적이다.⁵⁾ 따라서 흡착방법을 적용할 때 주요한 과제는 낮은 생산 비용으로 광범위하게 이용 가능한 저비용의 흡착제를 찾는 것이 우선이다.

농업 폐기물은 저비용의 잠재적 흡착제로 여겨지고 있으며, 염료를 포함한 다양한 오염물질을 제거하는데 도움을 주는 연구가 발표되고 있다.⁶⁾ 농업 및 기타 산업의 폐기물 및 부산물은 자연에 풍부하고, 가공 요구 사항이 적기 때문에 저렴한 흡착제로 이용할 수 있다. 잎, 과일 껍질, 종자 등의 농업 폐기물과 나무껍질, 톱밥 등 산림 산업의 폐기물이 흡착제로 사용되고 있다. 바이오매스 흡착제는 간편하게 가공되기 때문에 대량으로 이용 가능하며, 저렴한 비용

으로 잠재적인 흡착제로 널리 알려져 있다.⁶⁾

바이오매스 흡착제 중 호박 씨앗 분말로 염료를 제거한 연구가 있다.⁷⁾ 호박 씨앗의 기름은 황산화제, 비타민, 피토스테롤, 카로티노이드가 풍부하며 토코페롤을 포함한 소량의 황산화합물을 포함하며, 전립선 질환 예방, 고혈압 치료 가능성, 위·유방·폐암 예방과 같은 많은 건강상의 이점을 제공한다.⁸⁾ 이에 직접적으로 호박 씨앗을 이용하여 흡착제로 사용하는 것보다는 기름으로 추출 이후에 호박 씨앗의 찌꺼기를 사용하는 것이 유용하다. 씨앗에서 기름을 추출할 경우 메탄올을 이용하면 높은 수율을 얻을 수 있고,⁹⁾ 호박 씨앗 기름도 메탄올을 이용하여 추출하는 연구가 있다.¹⁰⁾ 그리고 호박 씨앗은 기름을 추출하고 난 후 남은 부산물은 폐기물로 버려지게 된다. 농업 폐기물의 재활용 측면에서 기름 추출 이후 버려지는 씨앗 찌꺼기를 재활용하는 연구가 있으며, 호박 씨앗의 찌꺼기를 이용하여 연료로 써 재사용하는 연구도 있다.¹¹⁾ 기름 추출 이후 호박 씨앗의 찌꺼기를 염료 제거에 활용할 경우 부산물의 재사용과 저비용의 흡착제로 유용하게 사용할 수 있다.

여러 종류의 씨앗을 활용한 흡착제 연구 중 호박 씨앗을 이용한 흡착에 관한 연구도^{7,12-14)} 발표되고 있다. 하지만 호박 씨앗으로부터 기름을 제거한 후 발생한 부산물을 이용한 흡착에 관한 연구는 찾아볼 수 없었다. 따라서 본 연구는 메탄올을 이용하여 기름을 제거한 호박 씨앗을 이용하여 영향 인자별 흡착성능 내 메틸렌 블루를 흡착 제거 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 방법

본 연구에서는 가우인터내셔널에서 수입한 중국산 호박 씨앗을 흡착제로 사용하였다. 호박 씨앗 표면의 불순물을 제거하기 위해 증류수로 5회 세척하여 건조기(ON-22GW, 제이오텍)를 이용하여 70℃에서 24시간 건조하였다. 건조한 호박 씨앗은 막자사발로 분쇄하여 16번 체(1.18 mm)로 거른 후 18번 체(1 mm)에서 걸러진 호박 씨앗을 사용하였다. 호박 씨앗에 잔류하고 있는 기름을 제거하기 위해 메탄올(99%)을 증류수와 1:5 비율로 희석하여 5회 세척하고 70℃에 24시간 건조한 뒤 데시케이터(쓰리샤인, SK-C003)에 보관 후 사용하였다. 실험에서 사용한 염료폐수는 메틸렌 블루 1,000 mg/L의 저장액을 희석하여 사용하였다. pH를 조절하기 위하여 NaOH (97%) 0.1 N, HCl (35%) 0.1 N을 제조하여 사용하였다. 1 L 비커(유효용량 : 400 mL)에 흡착제(7.5-25 g/L)를 투여한 후 Jar-Tester (SF6, M-Tops, 대한민국)로 실험을 진행하였다. 운전 인자인 흡착제 투여량(7.5-25 g/L), pH (3-11), 온도(293-333 K), 교반강도(215 rpm), 반응시간(30-120분), 초기농도(25-200 mg/L)에 따른

흡착제 단위 g당 메틸렌 블루의 흡착량을 측정하였다. 온도에 따른 실험은 진탕배양기(shaking incubator, VS-8480, VISION)에서 250 mL 비커(유효용량 : 50 mL)를 이용하였다. 실험에 사용한 약품은 (주)대정화금으로부터 구매하였다.

2.2. 분석 방법

pH의 측정은 pH meter (UB-10, Denver Instrument, US)를 사용하였다. 흡착 후 원심분리기(VS-5000N, GSI, 대한민국)로 3,000 rpm으로 10분간 분리 후 상등액을 분리한 뒤 자외선-가시광선분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, Libra S60, Biochrom, US)를 이용하여 664 nm에서 흡광도를 측정하여 메틸렌 블루의 농도를 구하였다. 씨앗 표면의 특정 작용기는 흡착량과 관련이 있어 메탄올 처리를 한 후 비표면적 측정장치(Brunauer Emmett Teller (BET), Micromeritics Asap 2020, US)로 비표면적을 분석하였다.¹⁵⁾ 메틸렌 블루 제거에 큰 영향을 미치는 기능기와 그 종류를 알아보기 위해 적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), PerkinElmer FT-IR Spectrophotometer, UK)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 특성

BET 분석결과 호박 씨앗의 비표면적은 0.277 m²/g이고, 평균 기공 직경은 6.07 nm이었다. 마늘껍질을 흡착제로 이용한 경우에는 비표면적은 0.561 m²/g이었으며 평균 기공 직경은 7.86 nm로 유사한 값을 나타냈다.¹⁵⁾ 기름을 제거한 호박 씨앗의 흡착 전후의 적외선 스펙트럼을 분석했을 때 피크(400-4,000 cm⁻¹)가 관찰되었다(Fig. 1). FTIR은 흡착작용을 가능하게 하는 특정 작용기를 관찰할 수 있는 장치이며,¹⁶⁾ 흡착제에서 기능기는 다공성 및 표면 그룹의 화학적 반응성과 관련이 있다.¹⁷⁾ FTIR의 스펙트럼에서 수소결합된 하이드록실기의 O-H stretching 범위는 3,000-3,700 cm⁻¹, alkane 그룹의 C-H stretching 범위는 2,850-3,000 cm⁻¹, 에스테르의 강한 C=O stretching 범위는 1,750-1,735 cm⁻¹, alkene의 강한 C=C stretching 범위는 1,638-1,639 cm⁻¹, ether의 강한 C-O stretching 범위는 1,275-1,200 cm⁻¹이다.¹⁴⁾ 분석결과 O-H stretching (3,280 cm⁻¹), C-H stretching (2,924 cm⁻¹), C=O stretching (1,740 cm⁻¹), C=C stretching (1,639 cm⁻¹), C-O stretching (1,235 cm⁻¹)이 관찰되었다. 이는 호박 씨앗의 껍질을 분석한 기존 논문¹⁴⁾과 유사한 형태의 피크이다. 메틸렌 블루의 흡착으로 cumin 씨앗¹⁸⁾과 cress 씨앗⁴⁾을 이용한 논문에서도 메틸렌 블루의 흡착에 영향을 주는 작용기(C=C, C-O, C-H, C=O, O-H)가 관찰되었다. 따라서 기름을 제거한 호박 씨앗에 있는 작용기들이 메틸렌 블루의 흡착과 관련이 있다고 할 수 있다.¹⁵⁾

Fig. 1. The spectral characteristics of adsorbent before and after adsorption of methylene blue by fourier transform infrared spectroscopy.

3.2. 초기농도와 교반시간

초기농도와 교반시간에 따른 흡착량(mg/g)은(고정인자 : 온도 290 K, 흡착제 7.5 g/L, 교반강도 215 rpm, pH 5.6) 시간에 따라 증가했으며 일정 시간 이후에는 평형을 이루었다(**Fig. 2**). 메틸렌 블루 초기농도(25-200 mg/L)가 증가함에 따라 흡착된 양(2.39-18.64 mg/g)이 증가된 것으로 보아 흡착제 단위 g 당 평형 흡착량은 초기농도에 따라서 달라진 것으로 확인되었다. 이는 초기 염료의 농도는 수용액과 흡착제 사이의 흡착 전달에 대한 저항을 극복하는 추진력을 제공하기 때문인 것으로 보인다.¹⁹⁾ 메틸렌 블루의 초기농도가 저농도(25-100 mg/L)에서는 30분 이전에 평형농도에 도달하였으며, 고농도(150-200 mg/L)에서는 90분 이후에 평형농도를 이루었다. 메틸렌 블루 흡착 연구를 한 다른 논문의 흡착평형은 호박 씨앗 껍질의 경우 초기농도가 저농도(25-50 mg/L)일 때는 20분 이전에 평형농도(10.13-17.18 mg/g)에 도달하였으며, 고농도(100-300 mg/L)에서는 110분 이후에 평형농도(26.45-63.25 mg/g)를 이루었다(**Table 1**). 마늘 껍질로 제거한 연구에서는 초기농도가 저농도(25-50 mg/L)일 때는 60분 이전에 평형농도(3.03-11.02 mg/g)에 도달하였으며, 고농도(100-200 mg/L)일 때는 150분 이후에 평형농도(28.12-56.42 mg/g)를 이루었다.¹⁵⁾ 초기농도가 저농도

Fig. 2. Adsorption capacity with contact time at various initial methylene blue concentrations.

일 때는 평형시간이 짧지만 흡착량이 작고, 고농도일 때는 평형시간은 길지만 흡착량이 증가한 것을 기존 논문에서도 확인할 수 있었다.

3.3. pH

pH 3-11 범위에서 메틸렌 블루 제거효율(고정인자 : 온도 290 K, 초기농도 100 mg/L, 흡착제 15 g/L, 교반강도 215 rpm, 교반시간 90분)은 pH가 커질수록 증가했다(**Fig. 3**). pH 3에서는 흡착량(4.61 mg/g)이 상대적으로 낮았다. 이는 pH가 감소함에 따라 표면이 양전하로 하전되어 메틸렌 블루와 친화성이 감소한 것으로 보인다.¹⁵⁾ pH 4-11에서는 pH 3에 비해 더 높은 흡착량(5.52-5.91 mg/g)을 보였다. 높은 pH에서 호박 씨앗의 입자 표면은 음전하가 될 수 있으며, 정전기적 인력으로 메틸렌 블루의 양전하와 흡착을 강화시킬 수 있다고 알려져 있다.³⁾ pH에 따른 메틸렌 블루 흡착 연구를 한 다른 논문에서도 호박 씨앗 껍질,¹²⁾ cumin 씨앗¹⁸⁾ 등의 경우 pH가 낮을 때보다 높을 경우 흡착능력이 우수한 것으로 보고되었다.

3.4. 온도

온도에 따른 메틸렌 블루의 흡착능력(고정인자 : pH 5.6, 초기농도 100 mg/L, 흡착제 15 g/L, 용량 50 mL, 교반강도

Table 1. Comparison of the maximum monolayer adsorption of methylene blue onto various adsorbents.

Adsorbents	Dye type	Maximum monolayer adsorption capacity (mg/g)	Equilibrium time (min)	References
Aminated pumpkin seed powder	Methly orange	200.3	110	7
Pumpkin seed hull	Methylene blue	141.92	110	12
	Erythrosine B	16.4	180	13
Activated carbon produced from pumpkin seed hull	Methylene blue	181.81	-	14
Pumpkin-seed residue after oil extraction	Methylene blue	20.33	90	This study

Fig. 3. Effect of pH on the adsorption of methylene blue.

215 rpm, 교반시간 90분)은 온도(293-333 K)가 증가할수록 흡착된 양(5.73-5.95 mg/g)은 증가하였다(Fig. 4). 이는 메틸렌 블루 수용액의 온도가 증가하면 고농도 염료의 점도가 감소하여 흡착제 외부 경계층에서 입자의 내부로 염료 분자의 확산속도가 증가하기 때문으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 또한 메틸렌 블루의 흡착에서 온도가 증가하면서 특정 흡착제의 평형 용량이 바뀌며 흡착제 내부 구조는 팽윤현상이 발생하여 더 많은 염료가 침투하여 흡착된다고 보고되었다.²⁰⁾ 호박 씨앗 찌꺼기의 물리·화학적 흡착에 대한 열역학적 특성을 확인하기 위하여 Gibbs 자유에너지 변화량(ΔG , J/mol)을 Van't Hoff 방정식을 통해 식 (1)-(3)으로부터 산출할 수 있다.²¹⁾

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (2)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

여기서, C_a 는 흡착제에 흡착된 메틸렌 블루의 양, C_e 는 평형반응에 도달한 후의 메틸렌 블루 내 잔류하고 있는 염료의 양, K_c 는 C_a 와 C_e 의 비를 의미한다. ΔH 는 엔탈피(J/mol), ΔS 는 엔트로피(J/(mol·K)), R 은 기체상수(8.314 J/(mol·K)), T 는 절대온도(K)를 의미한다. 식 (1)-(3)을 통하

Fig. 4. Effect of temperature on the adsorption of methylene blue.

여 식 (4)를 도출할 수 있다.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

온도가 293-333 K으로 증가할수록 Gibbs 자유에너지 변화는 -13.87에서 -15.78 kJ/mol로 감소하였기 때문에 호박 씨앗 찌꺼기에 의한 메틸렌 블루의 흡착공정은 온도가 올라갈수록 자발성이 높아졌다고 할 수 있다(Table 2). 본 실험의 Gibbs 자유에너지는 일반적인 물리흡착의 자유에너지 변화 영역인 -20 kJ/mol에서 0 kJ/mol 범위에 속해 있다.²²⁾ ΔH 가 양의 값(0.011 kJ/mol)으로 흡열반응임을 알 수 있다. ΔS 는 양의 값(0.047 kJ/(mol·K))으로 흡착과정에서 고체와 용액의 계면 사이에서 무질서도가 증가하여 흡착제에 대한 염료가 친화성을 가진다는 것을 의미한다.¹⁸⁾

3.5. 등온흡착식

등온흡착식은 일정온도에서 흡착과정이 평형상태에 도달했을 때, 흡착된 물질의 양과 농도의 함수로 나타낸다.¹⁵⁾ 여러 가지 등온흡착 모델을 분석하는 것은 적합한 모델을 찾기 위한 중요한 과정이다.²³⁾ 본 연구에서는 초기농도를 고정하였고 흡착제 투입량을 다르게 하여 제거효율을 측정한 후 데이터를 Langmuir, Freundlich, Temkin 등의 등온흡착식을 적용하여 흡착 성능을 확인했다.

Table 2. Equilibrium constants and thermodynamic parameters in the adsorption process.

Temperature (K)	C_a	C_e	$K_c (C_a/C_e)$	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol·K)
293	85.92	14.08	6.102	-13.87	0.011	0.047
303	86.84	13.16	6.599	-14.35		
313	87.24	12.76	6.837	-14.82		
323	88.38	11.62	7.606	-15.30		
333	89.32	10.68	8.363	-15.78		

3.5.1. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식(식 (5))은 흡착제의 표면이 균일하며, 흡착질과 흡착제가 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어난다고 가정하였으며 식 (6)과 같은 직선식으로 나타낸다.²⁴⁾

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

여기서, q_e 는 평형 상태에서의 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), Q_0 는 흡착제의 최대 흡착량(mg/g), K_L 은 흡착에너지에 관한 Langmuir 상수(L/mg)를 나타낸다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \quad (6)$$

본 연구에서는 호박 씨앗 찌꺼기의 메틸렌 블루 흡착을 Langmuir 등온흡착식으로 나타낼 경우, 얻은 결과(Fig. 5(a))는 기울기가 $1/Q_0$ 이고, C_e/q_e 가 C_e 에 대해 선형으로 그려진다. Q_0 는 20.33 mg/g로 나타났다. Langmuir 식의 필수적인 특성인 무차원 분리계수 R_L 은 차원이 없는 상수로 표현할 수 있다(식 (7)).²⁵⁾

$$R_L = \frac{1}{1 + (1 + K_L C_0)} \quad (7)$$

만약 $0 < R_L < 1$ 이면 흡착공정이 양호한 것을 의미하며, $R_L = 0$ 에서는 비가역 반응, $R_L > 1$ 이면 흡착공정은 바람직하지 않다. 본 연구에서 값은 0.1759로서 호박 씨앗 찌꺼기의 메틸렌 블루 흡착공정이 양호한 것으로 확인되었다.

3.5.2. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식(식 (8))은 불규칙한 흡착제 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 나타낸다.⁴⁾

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F \quad (8)$$

여기서 K_F 와 n 은 Freundlich 상수인데, K_F 는 흡착제의 흡착능(mg/g (L/mg)^{1/n})에 대한 척도이다. 흡착의 강도와 불균일의 척도를 나타내는 기울기 $1/n$ 은 0과 1사이의 값을 나타내면 흡착조작이 적합하다는 것을 의미하며, 값이 0에 가까울수록 이질성이 커진다.²⁶⁾ K_F 의 값은 1.11의 값을 나타냈으며, 오렌지 껍질로 메틸렌 블루를 흡착한 경우도 1.75로 유사한 값을 얻었다.²⁷⁾ $1/n$ 값은 0.683으로 흡착에 적합하다는 것을 확인했다. 본 연구에서 호박 씨앗 찌꺼기의 메틸렌 블루 흡착을 Freundlich 등온흡착식으로 나타낼 경우, 얻은 결과는 기울기가 $1/n$ 이고, $\ln C_e$ 가 $\ln q_e$ 에 대해 선형으로 그려진다(Fig. 5(b)). Langmuir 등온흡착식(0.92)과 Freundlich 등온흡착식(0.96)의 R^2 값을 비교해본 결과,

(a) Langmuir

(b) Freundlich

(c) Temkin

Fig. 5. (a) Langmuir, (b) Freundlich, and (c) Temkin adsorption isotherms for methylene blue.

Freundlich 등온흡착식이 더 높았으며, 이는 마늘껍질을 이용한 메틸렌 블루의 흡착 논문과 유사하였다.³⁾

3.5.3. Temkin adsorption 등온흡착식

Temkin adsorption 등온흡착식에서 모든 분자의 흡착열은

Table 3. Kinetic parameters for the removal of methylene blue.

C_o (mg/L)	Pseudo-first-order kinetic			Pseudo-second-order kinetic		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	R^2
25	2.7	0.019	0.93	2.77	0.278	0.99
50	5.4	0.024	0.92	5.68	0.047	0.99
100	10.8	0.013	0.97	10.75	0.005	0.99
150	14.5	0.024	0.99	16.13	0.004	0.99
200	18.7	0.041	0.95	21.01	0.002	0.99

흡착제와 흡착질 사이의 상호작용에 의해 선형적으로 감소한다는 가정을 가지며, 흡착제와 흡착질 사이의 관계를 두는 표면 덮임에 대한 함수(식 (9))로 나타낼 수 있다.¹⁸⁾

$$q_e = B \ln C_e + B \ln K_f \quad (9)$$

여기서, B ($=RT/b$, J/mol)는 흡착열에 대한 상수, R 은 기체상수(8.314 J/mol·K), T 는 절대온도(K), b 는 Temkin 상수, K_f 는 최대결합에너지에 상응하는 평형 결합 상수(L/mg)이다. Temkin 등온흡착식을 나타낼 경우, 얻은 결과는 R^2 는 0.98이며 기울기가 B 이고, $\ln C_e$ 가 q_e 에 대해 선형으로 그려진다(Fig. 5(c)). B 는 6.28 J/mol의 값을 가지며, 이는 20 J/mol보다 작은 값이므로 적절한 물리흡착공정으로 확인되었다.²⁸⁾

3.6. 동력학적 반응식

동력학적 반응식은 Lagergren에 의한 유사 1차 반응 속도식(pseudo first order equation)(식 (10))으로 나타낼 수 있다.²⁹⁾

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (10)$$

여기서, k_1 은 유사 1차 속도상수(min^{-1}), q_t 는 t 시간에서 흡착된 메틸렌 블루의 양(mg/g)이다. 염료의 초기 농도 C_o 에 따라서 k_1 은 0.019-0.041 min^{-1} 이며, R^2 는 0.92 이상으로 Lagergren 모델에 적용이 된다(Table 3). 마늘껍질을 이용하여 메틸렌 블루를 제거한 경우도 k_1 은 0.014-0.027 min^{-1} 의 값으로 유사한 값을 나타냈다.¹⁵⁾

Ho와 McKay에 의해 제안된 유사 2차 반응 속도식(pseudo second order equation)에서 k_2 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)를 나타낸다(식 (11)).³⁰⁾ k_2 의 값은 0.002-0.278 g/mg·min로 초기 농도가 증가하면서 감소하게 되는데, 마늘껍질을 제거한 연구에서도 초기농도가 증가함에 따라 감소하였다.¹⁵⁾ R^2 는 0.99 이상으로 유사 1차 반응 속도식보다 잘 적용되는 것으로 확인되었다(Fig. 6). 따라서 기름을 제거한 호박 씨앗 찌꺼기의 메틸렌 블루 흡착에서 동력학적 반응식이 잘 적용된다고 할 수 있으며 cress씨앗⁴⁾과 감자씨앗¹⁶⁾으로 염료를 제거한 논문에서도 유사 2차 반응 속도식이 더 잘 적용되었다.

Fig. 6. Pseudo-second-order kinetics for adsorption of methylene blue with initial methylene blue concentrations.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (11)$$

4. 결론

본 연구에서는 호박 씨앗 찌꺼기에 의한 메틸렌 블루의 흡착은 초기농도, pH, 온도가 클수록 단위 g당 평형 흡착량이 증가하였다. 등온흡착 특성은 Freundlich 모델의 R^2 값이 0.96으로 더 적합한 것으로 나타났다. 흡착반응의 ΔG 가 음의 값(-15.78에서 -13.87 kJ/mol), ΔH 가 양의 값(0.011 kJ/mol) 이므로 자발적인 흡열반응임을 알 수 있다. 동력학적 반응식은 유사 2차 반응 속도식에 더 적합하였고, 속도 상수는 0.002-0.278 g/mg·min이었다. 따라서 호박 씨앗 찌꺼기는 염료 흡착제로의 가능성이 있음을 확인하였다. 하지만 본 연구에서는 회분식 실험으로 진행되어 실패 수 처리에 적용하기 위해서는 연속식 실험이 추가적으로 필요하다.

Acknowledgements

이 논문은 2018년도 정부(교육부) 재원으로 한국연구재단의 기초연구지원사업(NRF-2018 R1D1A1B 07041451) 및 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과임.

References

- G. B. Lee, H. J. Kim, S. G. Park, Y. S. Ok, J. H. Ahn, Adsorption of methylene blue by soybean stover and rice hull derived biochars compared to that by activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 39(5), 303-309(2017).
- H. J. Choi, S. W. Yu, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by agricultural bioadsorbent corncob, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 24(1), 99-106(2019).
- Y. Bulut, H. Aydin, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194(1-3), 259-267(2006).
- A. Allafchian, Z. S. Mousavi, S. S. Hosseini, Application of cress seed musilage magnetic nanocomposites for removal of methylene blue dye from water, *Int. J. Biol. Macromol.*, 136, 199-208(2019).
- L. Meili, P. V. S. Lins, M. T. Costa, R. L. Almeida, A. K. S. Abud, J. I. Soletti, G. L. Dotto, E. H. Tanabe, L. Sellaoui, S. H. V. Carvalho, A. Erto, Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling, *Prog. Biophys. Mol. Bio.*, 141, 60-71(2019).
- M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.*, 177(1-3), 70-80(2010).
- M. V. Subbaiah, D. S. Kim, Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies, *Ecotox. Environ. Safe.*, 128, 109-117(2016).
- R. P. Cuco, T. B. Massa, N. Postau, L. Cardozo-Filho, C. D. Silva, I. J. Iwassa, Oil extraction from structured bed of pumpkin seeds and peel using compressed propane as solvent, *J. Supercrit. Fluid*, 152, 104568(2019).
- P. O. Badejo, E. O. Olagunju, S. O. Afolabi, O. S. Olatunbosun, F. Olawoyin, R. Olayiwola, A. R. Olowe, J. A. Badejo, Effect of solvents extraction on the yield and physicochemical properties of dehulled hunteria umbellata seed oil, *J. Pharm. Bio. Sci.* 11(3), 83-88(2016).
- F. F. Daniele, S. B. Juliano, B. Arianna, V. V. Valery, C. Giancarlo, Highly efficient pumpkin-seed extraction with the simultaneous recovery of lipophilic and hydrophilic compounds, *Food. Bioprod. Process*, 117, 224-230(2019).
- K. J. Magdalena, K. Artur, K. Marta, Possibilities of using waste after pressing oil from oil seeds for energy purposes, *Agr. Eng.*, 20(1), 45-54(2016).
- B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary, Removal of basic dye from aqueous medium using a novel agricultural waste material: Pumpkin seed hull, *J. Hazard. Mater.*, 155(3), 601-609 (2008).
- L. C. Apostol, C. Ghinea, M. Alves, M. Gavrilscum, Removal of Erythrosine B dye from water effluents using crop waste pumpkin seed hulls as adsorbent, *Desalination Water Trea.*, 57(47), 22585-22608(2016).
- I. Demiral, C. Aydin Samdan, Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H_3PO_4 , *Anadolu University Journal of Science and Technology A: Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138(2016).
- B. H. Hameed, A. A. Ahmad, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, *J. Hazard. Mater.*, 164(2-3), 870-875(2009).
- C. Senthamarai, P. Senthil Kumar, M. Priyadharshini, P. Vijayalakshmi, V. Vinoth Kumar, P. Baskaralingam, K. V. Thiruvengadaravi and S. Sivanessana, Adsorption behavior of methylene blue dye onto surface modified *strychnos potatorum* seeds, *AIChE J.*, 32(3), 624-632(2013).
- Korea Sigma Aldrich, www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html(2019).
- S. I. Siddiqui, G. Rath, S. A. Chaudhry, Acid washed black cumin seed powder preparation for adsorption of methylene blue dye from aqueous solution: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *J. Mol. Liq.*, 264, 275-284(2018).
- H. J. Choi, Application of surface modified sericite to remove anionic dye from an aqueous solution, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 22(3), 312-319(2017).
- M. Dogan, H. Abak, M. Alka, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *J. Hazard. Mater.*, 164(1), 172-181(2009).
- M. J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 3(10), 333-336(1884).
- M. J. Jaycock, G. D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, 1st ed., Ellis Horwood Ltd., Chichester, pp. 69(1981).
- M. El-Guendi, Homogeneous surface diffusion model of basic dye stuffs onto natural clay in batch adsorbers, *Adsopt. Sci. Technol.*, 8(4), 217-225(1991).
- I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403(1918).
- K. Mahmoudi, K. Hosni, N. Hamdi, E. Srasra, Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study, *Korean J. Chem. Eng.*, 32(2), 274-283(2015).
- M. I. Tempkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta. Phys. Chim. U. S. S. R.*, 12, 327-356(1940).
- F. Haghseresht, G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, *Energ. Fuel*, 12(6), 1100-1107(1998).
- G. Annadurai, R. S. Juang, D. J. Lee, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 92(3), 263-274(2002).
- S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handl*, 24, pp. 1-39(1898).
- Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, 34(5), 451-465(1999).

Authors

Tae Hyun Gil

Department of Environmental Engineering, Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Kangwon National University, Undergraduate student, [ORCID](#) 0000-0002-1668-9776

Wang Heon Lee

Department of Environmental Engineering, Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Kangwon National University, Undergraduate student, [ORCID](#) 0000-0002-6718-3556

Johng-Hwa Ahn

Department of Environmental Engineering, Division of Architectural, Civil, and Environmental Engineering, Kangwon National University, Professor, [ORCID](#) 0000-0001-5745-5338