

주류 제조과정에서 발생하는 바이오매스를 흡착제로 한 구리 제거 특성

백미화 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Removal Characteristics of Copper Ion in Wastewater by Employing a Biomass from Liquor Production Process as an Adsorbent

Mi-Hwa Baek · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 20 March 2006, Accepted 28 April 2006)

Abstract

The adsorption features of copper ion have been investigated by taking the barley residue which occurring from the beer production process as an adsorbent. Under the experimental conditions, adsorption equilibrium of copper ion was attained within 30 minutes after the adsorption started and the adsorption reaction was observed to be first order. As the temperature increased, the adsorbed amount of copper ion at equilibrium was also increased, which indicated that the adsorption reaction was endothermic. Based on the experimental results which obtained by varying the temperatures, several thermodynamic parameters for copper adsorption reaction were estimated. Regarding the electrokinetic behavior of barley residue, its electrokinetic potential was observed to be positive below pH 5 and turned into negative above this pH. In the pH range from 1.5 to 4, copper adsorption was found to be increased, which was well explained by the electrokinetic behavior of barley residue in the pH range. When nitrilotriacetic acid, which is a complexing agent, was coexisted with copper ion, equilibrium adsorption of copper ion was decreased and this was presumed to be due to the formation of metal complex. In addition, the adsorbed amount of copper ion was examined to be increased when KNO_3 was coexisted, however, it approached a saturated value above a certain concentration of KNO_3 .

keywords : Adsorption, Biomass, Complexing agent, Copper ion

1. 서론

중금속은 광업, 농업 및 산업으로부터 방출되는 독성이 강한 물질로 먹이연쇄를 통해 농축되면 생태계와 인간의 건강을 해치는 등 심각한 환경오염을 유발하기 때문에 주요 제거 대상이 되고 있다(Hawari et al., 2006; Anand et al., 2006). 중금속 성분 중 특히 구리는 동선, 동 파이프, 전지제조 및 도금공정에서 발생하는 폐수에 다량 함유되어 있어 인체 내에서 간기능 장애, 위장장애, 혈액장애, 피부장애 등을 유발시키는 원인이 되고 있다(김 등, 2003). 이러한 중금속의 독성 때문에 수계로 방류하기 전에 허용농도까지 감소시켜야 한다.

일반적으로 산업폐수에 함유되어 있는 구리와 같은 중금속을 제거하는 방법에는 침전법, 이온교환법 그리고 흡착법 등이 있다. 침전법은 폐수에 함유된 중금속을 비교적 경제적으로 처리할 수 있으나 처리 후 발생하는 슬러지가 다른 형태의 오염물로 간주되어 이에 대한 후처리가 필요하다는 단점이 있다. 또한 이온교환법은 효율은 높으나 공정에 소

요되는 비용이 높아 이에 대한 경제적 부담이 큰 처리법이라고 할 수 있다. 대부분 이러한 방법은 수용액 중에 중금속의 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮을 경우에는 비효율적이며 비경제적이라는 문제점을 안고 있다(Zulkali et al., 2006). 이와 같은 문제점을 보완하기 위한 또 다른 처리방법 중 활성탄 등의 흡착제를 적용하는 흡착법은 비교적 경제적으로 간단한 조작에 의해 효과적으로 중금속이 함유되어 있는 폐수를 처리할 수 있다는 장점을 지니고 있다(Say et al., 2001; Bishnoi et al., 2004; Li et al., 2003). 그러나 흡착제로 널리 이용되고 있는 활성탄은 흡착 효율은 높으나 제조 및 재생과정에서 고비용이 소요된다는 단점을 안고 있다. 따라서 경제적이고 효율적으로 폐수 속에 존재하는 중금속을 처리할 수 있는 흡착제로 가격이 저렴하고 입수가 용이한 생체흡착제가 주목을 받고 있다. 생체흡착제로 활용하기 위해서는 기본적으로 값이 저렴하고 흡착제로서의 효율이 높을 뿐 아니라 입수가 용이해야 한다. 최근 저렴한 흡착제로 쌀겨, 플라이 애시, 게 껍질, 톱밥 등 다양한 형태의 바이오매스를 이용하여 폐수 속에 존재하는 중금속을 제거하는 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되고 있다(Zulkali et al., 2006; Gupta et al., 1998; Kim, 2003; Yu et al., 2001).

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

보리는 약 1000년 전부터 맥주 제조 과정에서 사용되어 왔으며 이 과정에서 발생하는 보리 찌꺼기는 별다른 효용 없이 폐기되고 있는 실정이므로 이에 대한 활용이 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 맥주 제조 과정에서 사용된 후 폐기되는 보리 찌꺼기를 활용할 수 있는 방안으로 이를 흡착제로 사용하여 흡착질의 농도, 반응온도, pH 그리고 공존이온 등 변수를 설정하여 산업폐수에 포함되어 있는 구리이온의 흡착 특성에 대한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

흡착제로 이용한 보리 찌꺼기는 주류제조공정에서 발생하는 것을 입수하여 증류수로 3회 이상 세척한 다음 수분을 제거하기 위해 105°C 오븐에서 건조하였다. 이를 적절한 크기로 절단하여 -100/+150 Mesh 크기의 입자들은 흡착제로 사용하고, -400 Mesh 크기의 입자들을 취해 pH에 따른 Electrokinetic Potential의 변화를 측정하였다(Zeta-Meter Co., Model 3.0+).

흡착질인 구리 이온이 함유된 폐수는 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Pure Chemical Co., LTD.)를 사용하여 인공적으로 조제하였다. 3차 증류수를 이용하여 Cu^{2+} 의 농도를 1000 mg/L로 조제한 다음 이를 적절한 농도(50 mg/L, 100 mg/L)로 희석하여 사용하였으며 pH를 조절한 후 흡착실험에 사용하였다. 온도에 따른 보리 찌꺼기의 흡착능의 변화를 알아보기 위하여 반응온도를 20~50°C로 조절하였다. 100 mL 부피의 Erlenmeyer Flask에 구리 폐수를 넣은 후 여기에 흡착제를 1 g 투입한 다음, 이를 온도조절이 가능한 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., Model K.M.C. 8480s)를 사용하여 200 rpm의 속도로 교반하였다. 흡착이 종료된 다음 Whatman No. 10 여과지를 사용하여 흡착제를 용액으로부터 제거하고 여액을 필요에 따라 적절한 농도범위로 희석한 후 여액 중에 구리 이온의 농도를 Atomic Absorption Spectroscopy(Perkin Elmer Co., ANALYST 100)를 사용하여 측정하였다. 또한, 흡착에 미치는 공존 물질의 영향을 파악하기 위해 $\text{NTA}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$, Sigma Chemical Co.)와 KNO_3 (Aldrich Co.)를 일정한 농도로 첨가한 폐수에 대해서 흡착양상을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초기농도에 따른 흡착 경향

Fig. 1은 Cu^{2+} 의 초기농도가 50 mg/L와 100 mg/L일 때의 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착은 30분 이내에 이루어지며 그 이후에는 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 흡착질의 초기농도가 50 mg/L의 경우 초기농도의 약 64%가 흡착되는 양상을 보였고, 100 mg/L의 조건에서는 전체량의 약 70%가 흡착되는 것으로 파악되었다. 즉, 흡착질의 초기농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 관찰되었는데 이는 Mass Transfer가 상승함에 따른 결과로 사료된다.

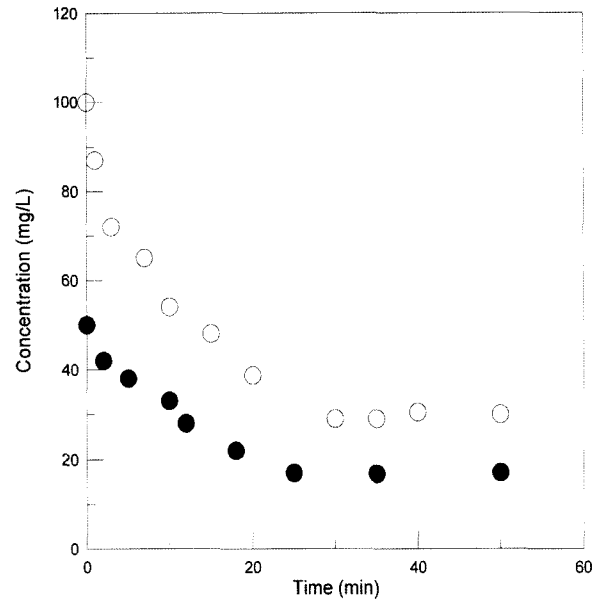


Fig. 1. Change in the remaining concentration of Cu^{2+} according to the adsorption time for its different initial concentration (20°C, pH 3, 1 g of barley residue).

Cu^{2+} 의 초기농도별 시간에 따른 흡착량의 변화를 반응속도론적으로 해석하기 위하여 Fig. 1의 0~30분 조건에서의 결과를 이용하여 다음의 1차 그리고 2차 반응속도식에 적용하여 검토하였다.

$$\ln \frac{C_t - C_e}{C_0 - C_e} = -kt \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_0} \frac{C_0 - C_t}{C_t - C_e} = kt \quad (2)$$

여기서, C_t , C_e 그리고 C_0 는 각각 흡착질의 임의의 시간에서의 농도, 평형농도, 그리고 초기농도를 의미하며 k 는 반응속도상수, t 는 반응시간을 의미한다. 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착은 1차 반응을 비교적 잘 따르는 것으로 파악되었으며, 초기농도별 반응속도상수는 50 mg/L의 경우 0.0586 min^{-1} ($r^2 = 0.996$), 100 mg/L의 경우는 0.0878 min^{-1} ($r^2 = 0.989$)로 조사되었다.

3.2. 반응온도 영향

반응온도에 따른 Cu^{2+} 의 보리 찌꺼기에 대한 흡착 양상을 조사하기 위하여 흡착질의 초기농도를 100 mg/L으로 고정시킨 상태에서 반응온도를 20°C, 30°C, 그리고 50°C로 변화시켜 가며 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 2의 결과로부터 알 수 있듯이 반응온도가 증가함에 따라 평형흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 흡착반응 시작 후 30분 이내의 결과를 토대로 하여 식 (1)에 의해 각 온도에서의 반응속도상수를 계산한 결과 반응온도 20°C, 30°C, 그리고 50°C에 대한 1차 반응속도상수는 각각 0.0878 min^{-1} ($r^2 = 0.989$), 0.0936 min^{-1} ($r^2 = 0.993$) 그리고 0.115 min^{-1}

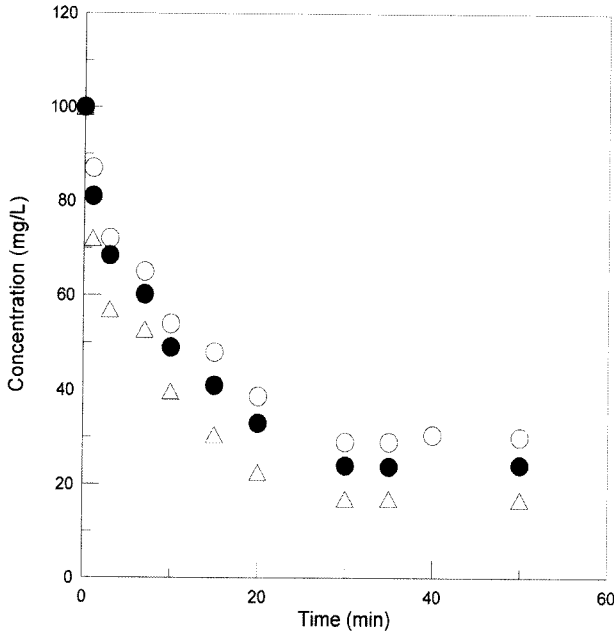


Fig. 2. Change in the remaining concentration of Cu^{2+} according to the adsorption time at different temperatures (\circ : 20°C, \bullet : 30°C, \triangle : 50°C, pH 3, 1 g of barley residue).

($r^2 = 0.982$)으로 조사되었다. 즉, 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과를 이용하여 Cu^{2+} 의 흡착반응에 대한 활성화 에너지를 도출하고자 다음의 Arrhenius 식에 적용하였다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

여기서, E_a 는 반응의 Activation Energy 그리고 R 은 이상 기체상수를 의미하며 k 와 T 그리고 A 는 각각 반응속도상수, 절대온도 그리고 실험상수를 의미한다. 식 (3)은 식 (4)와 같이 표현될 수 있으며 $1/T$ 의 변화에 따른 $\ln k$ 의 변화를 나타낸 직선의 기울기로부터 얻은 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 흡착의 E_a 는 약 7.23 kJ/mol 인 것으로 조사되었다.

또한 Cu^{2+} 의 흡착에 미치는 반응온도의 영향을 열역학적으로 고찰하기 위하여 온도와 평형상수와의 관계를 나타내는 다음의 van't Hoff 식을 이용하여 검토하였다.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (5)$$

여기서, K 와 T 는 각각 평형상수와 절대온도를 의미하고, ΔH° 와 R 은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 엔탈피의 변화와 기체상수를 나타낸다. 각 온도에서의 흡착반응의 평형상수 K 는 C_{ads}/C_e 로 표현될 수 있으며 이 때 C_{ads} 와 C_e 는 각각 평형상태에서 흡착체에 흡착된 Cu^{2+} 의 농도를 의미하

며, C_{ads} 는 흡착질의 초기농도 C_0 에서 평형농도 C_e 를 뺀 값으로 표현되어질 수 있다. 각 온도에서 산정한 K 를 식 (5)에 대입하여 반응온도의 역수에 대한 $\ln K$ 의 변화를 직선식으로 표현하여 이 직선의 기울기로부터 산정된 ΔH° 는 약 18,041 J/mol인 것으로 파악되었다. 즉, 엔탈피 변화가 양의 값을 가지는 것으로 보아 Cu^{2+} 의 보리 찌꺼기에 대한 흡착반응은 흡열반응이라고 할 수 있다. 온도에 따른 흡착반응의 변화를 조사한 결과로부터 도출한 엔탈피 변화를 이용하여 각 온도에서의 Gibbs Free Energy와 Entropy의 변화를 계산할 수 있다. 즉, 표준상태에서 ΔG° 는 다음 식 (6)과 식 (7)과 같이 표현된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (7)$$

본 연구에서 엔탈피 변화가 실험조건인 온도 범위 내에서 변하지 않는다고 가정할 때 각 반응온도 20°C, 30°C, 그리고 50°C에서의 ΔG° 와 ΔS° 는 각각 -2,181 J/mol, -2,904 J/mol, -4,258 J/mol 그리고 61.6 J/mol, 59.5 J/mol, 55.8 J/mol 인 것으로 파악되었다. 보리 찌꺼기 표면에 Cu^{2+} 가 흡착되면 ΔS° 는 음의 값을 가지는 것으로 생각할 수 있으나, 본 연구결과에서는 양의 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 수중에서 Cu^{2+} 의 주변에 고정되어 있던 물분자들이 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착이 진행됨에 따라 용액 중으로 방출됨으로 인하여 전체 System의 자유도가 증가함에 따른 결과로 판단된다.

3.3. pH에 따른 흡착 양상

수중에서 중금속 이온은 pH에 따라 다양한 형태로 존재하기 때문에 이의 흡착에 의한 제거시 pH는 흡착효율에 영향을 미치는 중요한 변수라 할 수 있다. Cu^{2+} 는 산성 조건에서는 용해성이 있지만 염기성 조건에서는 불용성이라고 보고되어 있다(Ikhan et al., 1999). 또한 구리이온은 산성영역에서 Cu^{2+} 형태로 존재하지만 pH가 증가하여 중성영역에 도달하게 되면 OH^- 와 복합체를 형성하여 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 와 $\text{Cu}(\text{OH})^+$ 의 형태로도 존재하다가 염기성영역이 되면 대부분이 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 형태로 존재한다(조 등, 2004). 따라서 흡착질의 초기농도를 100 mg/L으로 유지한 상태에서 pH를 1.5~4 범위로 변화시키면서 이에 따른 흡착질의 평형흡착량의 변화를 관찰하였으며 이를 Fig. 3에 제시하였다. pH가 증가함에 따라 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착은 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다.

보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착에 미치는 pH의 영향을 보리 찌꺼기 표면의 전하의 변화와 관련하여 고찰하기 위하여 pH에 따른 보리 찌꺼기 입자의 Electrokinetic Potential의 변화를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과로 알 수 있는 바와 같이 보리 찌꺼기의 Isoelectric Point는 약 pH 5 부근에서 형성되었으며, 그 이하의 pH에서는 양의 전하를 띠고 그 이상의 pH에서는 음의 전하로 대전되어

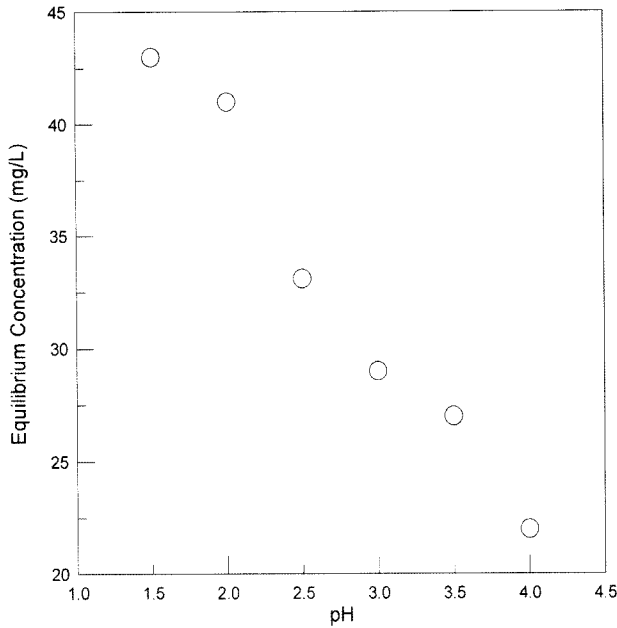


Fig. 3. Effect of pH on the equilibrium concentration of Cu²⁺ after adsorption (initial conc. of Cu²⁺: 100 mg/L, 20°C, 1 g of barley residue, adsorption time: 60 min).

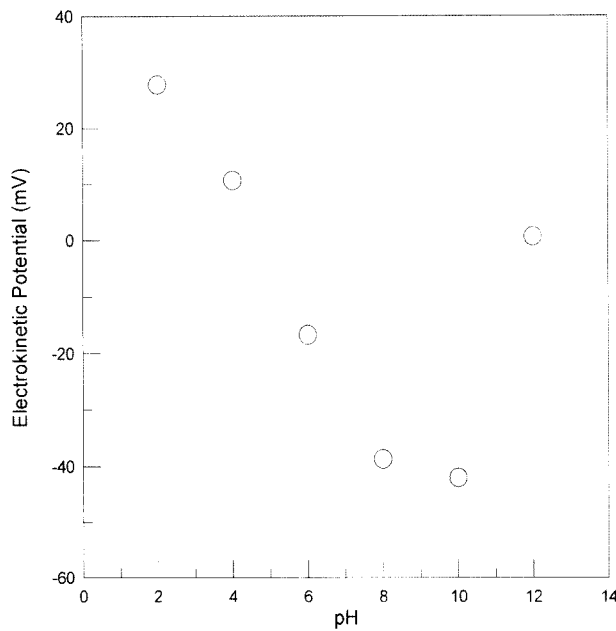


Fig. 4. Variation of the electrokinetic potential of barley residue with pH at 20°C.

있는 것으로 나타났다. 이렇게 pH가 감소함에 따라 흡착제의 표면이 점차 양의 전하를 띠는 것은 H⁺의 농도가 증가하여 이의 흡착에 의한 현상으로 해석할 수 있다. 이와 반대로 pH가 상승하게 되면 수중의 OH⁻의 작용으로 Electrokinetic Potential은 음의 방향으로 변화하게 되는 것으로 고찰할 수 있다. pH 10을 정점으로 pH가 그보다 높아질 때 Electrokinetic Potential의 절대값이 다시 감소하는 것으로 관찰되었는데, 이는 보리 찌꺼기 표면에 대한 전기이중층의 압축에 기인하는 결과로 사료된다. 즉, 전기이중층의

두께는 다음 식 (8)과 같이 표현되는데 온도가 일정할 때 이온의 농도가 증가함에 따라 전기이중층의 두께가 줄어들어 표면전하가 감소하게 되는 것이다. 앞서 제시한 결과에서 pH에 따른 Cu²⁺의 평형흡착량이 pH가 상승함에 따라 향상된 것은 보리 찌꺼기의 Electrokinetic Potential의 변화와 연관시켜볼 때 pH가 증가함에 따라 보리 찌꺼기의 표면전하는 음의 방향으로 이동하고 그 결과로 양의 전하를 띠고 있는 Cu²⁺와의 정전기적 반발이 감소하여 나타나는 결과로 해석할 수 있다.

$$1/k = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2e^2 N_A c z^2}} \tag{8}$$

- 1/k : Double layer thickness
- ε : Dielectric constant
- k : Boltzmann constant
- N_A : Avogadro's number
- c : Concentration of the symmetric electrolyte
- z : Valence of ionic species

3.4. 공존 물질의 영향

일반적으로 중금속 이온이 함유되어 있는 산업폐수의 경우 여러 종류의 공존 이온이 존재할 가능성이 크며, 공존 물질의 성질에 따라 흡착 양상이 변화한다. 따라서 본 연구에서는 Cu²⁺의 흡착성에 대한 공존 물질의 영향을 알아보기 위하여 리간드로 NTA를 적용하였다. NTA의 농도를 고정시키고 pH를 2~4 범위로 조절하여 Cu²⁺의 흡착양상을 관찰하여 그 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 앞서 제시한

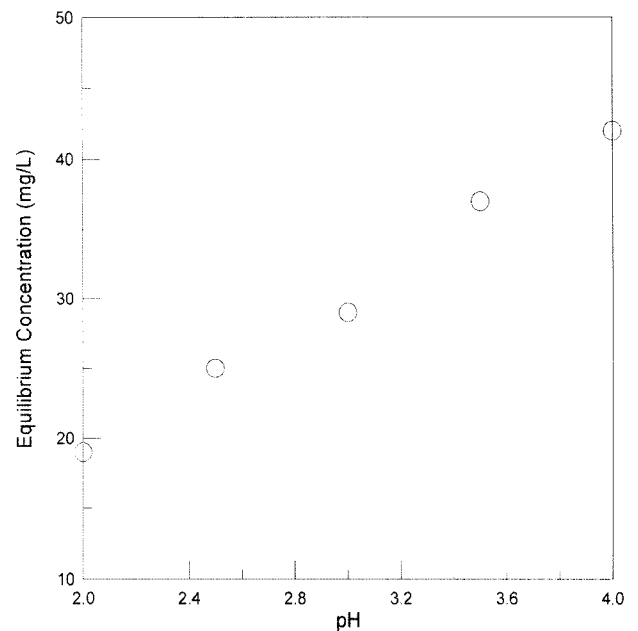


Fig. 5. Effect of NTA (1.57×10⁻³ M) on the equilibrium concentration of Cu²⁺ at different pH (initial conc. of Cu²⁺: 100 mg/L, 20°C, 1 g of barley residue, adsorption time: 60 min).

NTA가 존재하지 않았을 때와 비교해보면(Fig. 3), NTA 비공존시와 달리 NTA를 첨가할 경우 pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} 의 평형흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 보리 찌꺼기에 대한 Cu^{2+} 의 흡착은 본 연구의 pH 범위 내에서 NTA와의 결합으로 인한 영향을 크게 받는 것으로 파악되었다.

Fig. 6은 KNO_3 의 농도를 변화시키면서 Cu^{2+} 의 평형흡착량의 변화량을 나타낸 것으로, 공존 물질인 KNO_3 의 농도가 0에서 3×10^{-4} M로 증가함에 따라 Cu^{2+} 의 평형흡착량이 증가하는 것으로 관찰되었으나 그 이상에서는 일정한 것으로 파악되었다. 폐수 중에 흡착질인 Cu^{2+} 와 함께 공존 이온이 존재할 경우 한정된 흡착제의 표면에 대해 이들 이온이 경쟁적으로 흡착함으로써 Cu^{2+} 의 흡착량이 감소될 것으로 예상할 수 있으나, 본 연구 결과에서는 오히려 평형흡착량이 상승하다 일정해지는 것으로 나타났다. 이는 공존 이온들의 경쟁적 흡착보다 이들에 의한 전기이중층 두께의 감소 효과가 상대적으로 우세하게 나타남으로 인한 결과로 사료된다. 즉, 이러한 경향은 수중에서 KNO_3 가 용해되어 형성된 이온들이 흡착제 표면의 전기이중층의 두께를 감소시키고 이의 결과로 Cu^{2+} 와 흡착제 표면간의 정전기적 반발이 저하되어 흡착질의 흡착량이 상승하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 공존이온의 양이 어느 한도를 지나게 되면 Cu^{2+} 와의 경쟁으로 인해 흡착량이 더 이상 증가하지 않는 것으로 판단된다.

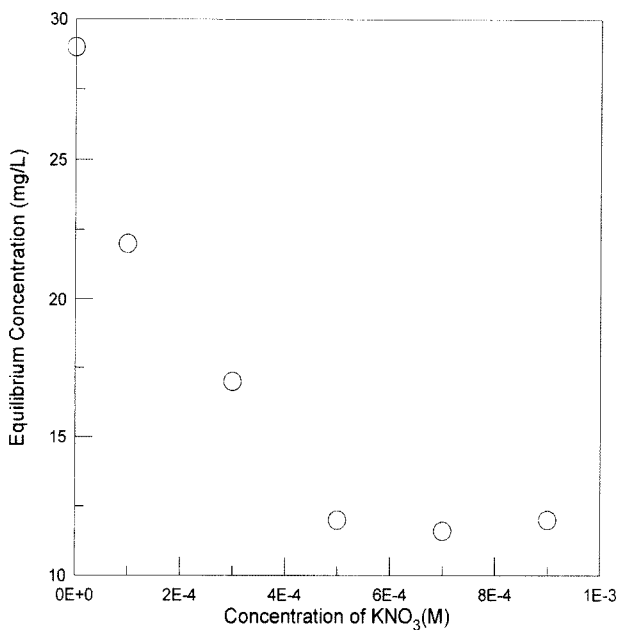


Fig. 6. Variation of the equilibrium concentration of Cu^{2+} after adsorption with the concentration of coexisting KNO_3 (initial conc. of Cu^{2+} : 100 mg/L, 20°C, pH 3, 1 g of barley residue, adsorption time: 60 min).

4. 결론

본 연구에서는 Cu^{2+} 와 같은 중금속이 함유된 폐수를 흡착처리 하는 과정에서 맥주 제조 과정에서 폐기물로 발생

하는 보리 찌꺼기를 흡착제로 활용하는 방안에 대한 기초 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

- 1) 반응시작 후 30분 이내에 흡착반응이 완결되어 그 이후에는 평형상태에 도달하는 것으로 관찰되었으며, 초기농도가 50 mg/L와 100 mg/L일 경우 각각 약 64%, 70%가 흡착되는 것으로 파악되었다.
- 2) 반응 시간에 따른 흡착질의 흡착양상은 1차 반응의 형태를 띠는 것으로 관찰되었으며 반응온도가 상승함에 따라 Cu^{2+} 의 흡착은 증가하는 경향을 보여 흡열반응의 특성을 나타내는 것으로 조사되었다.
- 3) 흡착반응의 활성화 에너지는 약 7.23 kJ/mol인 것으로 산정되었고, 엔트로피의 변화는 양의 값을 가지는 것으로 조사되었다. 또한, pH가 증가함에 따라 Cu^{2+} 의 평형흡착량은 상승하는 것으로 관찰되었는데 이는 보리 찌꺼기 표면의 pH에 따른 전하의 변화 양상과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다.
- 4) Cu^{2+} 의 흡착은 리간드로 작용하는 NTA와의 착화합물 형성반응에 의해 영향을 받으며 NTA 비공존시와 달리 평형흡착량이 상당히 감소하는 것으로 관찰되었다. 또한 K^+ 와 NO_3^- 같은 공존이온이 존재할 경우 흡착제 표면에서의 전기이중층 두께의 감소 효과에 의해 흡착질의 흡착량이 증가하는 것으로 조사되었으나, 공존이온의 농도가 어느 한도 이상 증가할 경우 흡착능의 변화에 미치는 영향이 일정해지는 것으로 관찰되었다.

사 사

본 연구는 환경기술개발사업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김은정, 하지영, 팽명화, 박승조, 폐 골분에 의한 구리 이온의 제거, *한국폐기물학회 추계 학술연구회 발표논문집*, pp. 385-388 (2003).
- 조현구, 박수자, 추창오, 경남 고성군 판곡리 황토 현탁액의 구리 흡착 특성, *한국광물학회지*, **17**, pp. 209-220 (2004).
- Anand, P., Isar, J., Saran, S. and Saxena, R. K., Bioaccumulation of Copper by *Trichoderma Viride*, *Bioresource Technology*, **97**, pp. 1018-1025 (2006).
- Bishnoi, N. R., Bajaj, M., Sharma, N. and Gupta, A., Adsorption of Cr(VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alumina, *Bioresource Technology*, **91**, pp. 305-307 (2004).
- Gupta, G. and Torres, N., Use of Fly Ash in Reducing Toxicity of and Heavy Metals in Wastewater Effluent, *Journal of Hazardous Materials*, **57**, pp. 243-248 (1998).
- Hawari, A. H. and Mulligan, C. N., Biosorption of Lead(II), Cadmium(II), Copper (II) and Nickel(II) by Anaerobic Granular Biomass, *Bioresource Technology*, **97**, pp. 692-700 (2006).
- Ikhsan, J., Johnson, B. B. and Wells, J. D., A Comparative

- Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, pp. 403-410 (1999).
- Kim, D. S., The Removal by Crab Shell of Mixed Heavy Metal Ions in Aqueous Solution, *Bioresource Technology*, **87**, pp. 355-357 (2003).
- Li, Y. H., Lee, C. W. and Gullett, B. K., Importance of Activated Carbon's Oxygen Surface Functional Groups on Elemental Mercury Adsorption, *Fuel*, **82**, pp. 451-457 (2003).
- Say, R., Denizli, A., and Arica, M. Y., Biosorption of Cadmium(II), Lead(II), and Copper(II) with the Filamentous Fungus *Phanerochaete Chrysosporium*, *Bioresource Technology*, **76**, pp. 67-70 (2001).
- Yu, B., Zhang, U., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L., The Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-removal of Lead and Comparison of Its Adsorption with Copper, *Journal of Hazardous Materials*, **B84**, pp. 83-94 (2001).
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L. and Norulakmal, N. H., *Oryza Sativa* L. Husk as Heavy Metal Adsorbent: Optimization with Lead as Model Solution, *Bioresource Technology*, **97**, pp. 21-25 (2006).