

소나무 및 참나무 백탄의 물성과 구리(II) 이온 흡착 효과¹

이오규² · 조태수²

Physicochemical Properties and Copper(II) Ion Adsorption Ability of Wood Charcoals¹

Oh-Kyu Lee² and Tae-Su Jo²

요 약

전통 방식으로 제조되어 시중에 유통 중인 2종의 참나무 백탄과 2종의 소나무 백탄에 대한 물성과 수용액 상 구리(II) 이온 흡착 성질을 시험하였다. 물성시험 결과, 탄의 pH는 약 9.5-9.8로 시료 탄 간의 차가 크지 않았다. 원소 조성에 있어서는, 4종 시료 탄의 탄소(C) 함량이 약 85-90%로 나타났으며 S사 소나무탄의 수소(H) 함량이 1.62%로 타 시료에 비해 3배가량 높았다. 4종 시료 탄의 요오드 흡착량과 비표면적 측정의 결과에서는, 소나무탄이 참나무탄 보다 높게 나타났다.

이들 시료 목탄의 수용액 내 구리(II) 이온 흡착을 측정 시험에서는, 목탄 시료의 처리양이 늘어날 수록, 처리 시간이 길수록, 그리고 pH가 높을수록 높은 구리(II) 이온 흡착율을 나타냈다.

ABSTRACT

Physicochemical properties and copper (II) adsorption ability of two oakwood and two pinewood charcoals, which were manufactured in traditional mode and commercialized in Korea, were examined. pHs of these four wood charcoals were between 9.5 and 9.8. In the elemental contents of the wood charcoal, the contents of carbon atom (C) in the four samples were between 85-90%, while the content of hydrogen atom (H) in pinewood charcoal of the company 'S' was 1.62% and this value was three time higher than those of other samples. For iodine adsorption and specific surface area, the pinewood charcoal sample showed higher values than those of the oakwood charcoals. In the copper (II) ion adsorption in aqueous solution, the adsorption rate was increased by the increase of treated amounts of charcoal, treatment time, and pH.

keywords : Pinewood charcoal, Oakwood charcoal, Physicochemical properties, copper(II) adsorption ability

1. 접수 2006년 9월 4일, Received in September 4, 2006.

2. 국립산림과학원 임산공학부 Department of Forest products, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea.

서 론

목탄은 리그노셀룰로스 물질인 목재를 탄화 시킨 것이며, 흡착특성을 지닌 물질로 알려져 있다. 목탄은 예로부터 연료로 써의 용도를 포함하여 식품 보존을 위한 항균이나 탈취 등을 목적으로 사용되어 왔으며 최근에는 주거환경 개선을 위한 벽지, 장판 등의 기능성 재료로 써도 그 용도가 확장되고 있다.

목탄의 화학적 조성으로는 탄소 원자가 대부분을 차지하고 산소, 수소, 질소 원자 등이 부성분이며, 400°C 이상에서 탄화된 목탄 성분의 80-90%는 탄소 원자로 구성되어 있으며, 또한 목탄의 물리적인 특성인 다공성을 부여하는 미세 공극들이 탄화과정 중에 형성된다고 알려져 있다⁽¹²⁾. 이와 같은 목탄의 물리화학적 특성은 탄화온도와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되어 있다. 목재의 탄화과정 중, 100°C 정도에서 목재 내의 휘발성 물질 대부분이 제거되고 그 이상으로 온도가 상승하면 각각 160-200°C에서 헤미셀룰로스, 240-350°C에서 셀룰로스, 그리고 280-500°C에서 리그닌이 열분해 되기 시작한다⁽¹⁹⁾. 이러한 휘발성 물질 제거 및 리그노셀룰로스 물질의 변화는 목탄의 탄소 골격과 세공형성을 유도하는 것으로 알려져 있다⁽¹²⁾. 탄화 목재의 세공체적은 탄화 온도가 높아질수록 커지다가 일정온도를 넘어서면 다시 감소하는 경향을 보인다⁽¹⁷⁾. 이러한 세공체적의 변화는 탄화 과정 중의 단계별 조직변화로 설명될 수 있다. 우선, 낮은 탄화 온도에서 리그노셀룰로스가 열 분해되며 타르가 형성되는데, 이들이 기존에 형성된 기공들을 밀폐하여 차단하기 때문에 그 체적이 낮게 나타난다^(10,14,15). 그리고, 탄화온도가 약 700°C 정도까지 올라가면서 타르는 개스화하여 방출되고 세공이 노출되어 체적이 증가한다⁽¹⁷⁾. 하지만 탄화온도가 더 높아지면, 세공들이 핵물되면서 그 체적이 줄어들게된다^(6,8). 이러한 탄화 기작에 의해 형성된 리그노셀룰로스 물질의 세공특성은 이들의 흡착특성과 깊은 관련이 있는 것으로 알-

려져 있다⁽⁹⁾. 탄화과정 중 세공의 형성과 더불어, 리그노셀룰로스 물질은 그 구조변화에 의해서 탄소 골격으로 이루어진 그라핀(Graphene) 층을 형성하게 되는데, 이 층들의 표면이나 가장자리에는 다양한 산성 환경기들이 남아있다^(1,2). 세공과 더불어 이들 환경기들 또한 물질의 흡착특성에 관여한다고 알려져 있고 이 때문에 탄화 리그노셀룰로스 물질들이 중금속이나 유해 유기물에 대한 흡착 및 제거제로 사용될 수 있다고 알려져 있다⁽²¹⁾. 이러한 목탄의 물리화학적 성질은 원료물질인 목재의 화학적 조성과 물리적 미세구조에 따라 달라질 것으로 예측된다.

한편, 생태계에 노출된 중금속의 환경 생물에 대한 유해성은 익히 알려져 있다. 이러한 중금속 중 구리(Cu)는 다양한 종류의 동 재질 건축재료, 동 합금 및 전선 등의 생산 산업체 등으로부터 환경에 유출될 수 있는데⁽²⁰⁾, 구리에 오염된 토양에서는 식물의 종자 발아 저해 및 비정상적인 초기성장 등의 영향을 받고^(7,16) 구리가 체내에 축적된 동물에서는 신장독성을 보이기도 한다⁽⁴⁾.

본 연구는, 시중에 유통되고 있는 2종의 소나무 백탄과 2종의 참나무 백탄의 물성을 비교하고 이들의 수용성 구리(II) 이온에 대한 목탄의 흡착 성능을 시험하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

1. 공시재료

전통 방식으로 제조되어 국내 유통 중인 S사 소나무(S-P) 및 참나무 백탄(S-Q)과 T사 소나무(T-P) 및 참나무 백탄(T-Q) 4종을 분말화 하여 60-100mesh로 정선한 탄 분말을 100°C 오븐에서 24시간 건조시켜 공시 목탄으로 사용하였다.

2. 시료탄의 pH 측정

시료 2g을 중류수 50mL와 함께 100mL 삼각플라스크에 넣고 20°C의 수조 진탕기내에서 100

회/1분의 진동 조건 하에서 1시간 진탕 후, 3000rpm의 속도로 원심분리기 내에서 20분간 처리한 후 그 상등액을 pH 측정에 사용하였다.

3. 시료탄의 원소분석

목탄의 원소조성은 목탄시료 2.0mg을 사용하여, Acetanilide(C : 71.09%, H : 6.71%, O : 11.84%, N : 10.36%)를 표준물질로 하여 Flash EA 1112 (Mccoy제)로 1100°C에서 측정하였다.

4. 시료탄의 비표면적 측정

비표면적은 목탄시료 25mg를 사용하여 Autosorb-1(Quantachrome Ins.)에 의하여 질소가스를 흡착질로 하여 BET방식으로 측정하였다.

5. 시료탄의 요오드 흡착량 측정

제조한 목탄의 요오드(액상) 흡착량은 한국공업규격의 활성탄시험방법에 준하여 측정하였다. 단 요오드흡착시험 시 0.05M 요오드용액에 목탄시료를 넣고 25°C로 조절한 진탕기내에서 24시간 흡착시킨 후, 원심분리하여 상등액을 적정하였다.

6. 시료탄의 구리(II) 이온 흡착 실험

목탄 처리에 의한 구리(II) 이온 흡착 실험은 구리(II)-용액($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 사용하여 환경부 고시 수질오염공정시험방법(제2004-188호)의 구리(II) 이온 측정법 중 흡광광도법에 준하여 UV-Vis spectrometer(Hewlett Packard 8452A)를 사용하여 파장 440nm에서 측정되었다.

6.1 구리(II) 이온 측정을 위한 검량선

상기 실험방법에 따른 구리(II) 이온 추출의 단계를 거쳐 얻어진 각각 최종 측정용액의 농도는 15.0, 10.0, 5.0, 2.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었고, UV 측정을

통하여 검량선 식을 도출하였다. 이 식을 본 연구의 구리(II) 이온 검량에 사용하였다.

6.2. 목탄 처리양에 따른 구리(II) 이온 흡착
4종의 시료 목탄 분을 각각 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.60g씩 나누어 250mL의 삼각플라스크에 넣고 각각 500 $\mu\text{g}\text{Cu(II)}/100\text{mLH}_2\text{O}$ 구리(II)-용액을 넣어 1시간 처리한 후 멤브레인 필터지(pore size 0.45 μm , NFS, Japan)를 사용하여 탄분을 거른 용액을 시료로 사용하였다. 컨트롤 용액으로는 500 $\mu\text{g}\text{Cu(II)}/100\text{mLH}_2\text{O}$ 구리(II)-용액을 목탄 처리 없이 수질오염공정시험방법(제2004-188호)에 준한 추출과정을 거친 용액을 사용하였다. 컨트롤 용액으로부터 반응을 거쳐 최종적으로 추출된 용액의 구리(II) 이온의 농도는 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

6.3. 처리 시간에 따른 구리(II) 이온 흡착
4종의 목탄 분에 대해 각각 0.20g씩을 250mL의 삼각플라스크에 나누어 넣고 각각 500 $\mu\text{g}\text{Cu(II)}/100\text{mLH}_2\text{O}$ 구리(II) 수용액을 첨가하여, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30분씩 처리한 후 멤브레인 필터지(pore size 0.45 μm , NFS, Japan)를 사용하여 탄 분을 거른 용액을 시료용액으로 사용하였다. 컨트롤 용액으로부터 반응을 거쳐 최종적으로 추출된 용액의 구리(II) 이온의 농도는 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

6.4. 처리용액의 pH에 따른 구리(II) 이온 흡착
pH에 따른 구리(II) 이온 흡착 실험을 위해서, 각 시료 목탄 0.2g에 각각 500 $\mu\text{g}\text{Cu(II)}/100\text{mLH}_2\text{O}$ 구리(II) 수용액을 혼합하고 1M HCl 또는 1M NaOH를 첨가하여 pH를 맞추고 1시간 처리한 후 멤브레인 필터지(pore size 0.45 μm , NFS, Japan)를 사용하여 탄 분을 거른 용액을 시료용액으로 사용하였다. 본 pH 처리방법에 있어서, 용액의 pH 범위는 약 3.0-9.7 사이의 7개 pH값이 사용되었는데, 탄과 구리를 혼합한 용액의 pH를 각 시료 목탄에 대해 정확히 같은 pH값으

Table 1. pHs of the solutions.

S-P		S-Q		T-P		T-Q	
pH S*	pH M**	pH S	pH M	pH S	pH M	pH S	pH M
3.5	3.9	3.0	3.5	3.0	3.4	2.8	3.3
3.7	4.7	3.2	4.6	3.2	4.5	3.0	4.3
3.9	5.6	3.3	5.7	3.5	5.5	3.1	5.8
5.0	6.5	5.0	6.7	4.5	6.9	3.2	6.8
6.0	7.1	6.0	7.7	6.0	8.1	3.8	8.1
7.0	8.4	6.4	8.7	7.0	8.8	6.0	8.9
9.0	9.3	7.0	9.6	9.0	9.6	9.0	9.5

S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'

S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'

T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'

T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

*pH of Cu(II) solution.

**pH of solution mixture containing wood charcoal.

로 조정하여 맞추는데 어려움이 있어 각 시료 목탄 처리용액마다 약간씩 다른 pH 범위의 값들이 사용되었다(Table 1). 컨트롤 용액으로부터 반응을 거쳐 최종적으로 추출된 용액의 구리(II) 이온의 농도는 15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이었다.

결 과

1. 목탄의 pH

Table 2과 같이, S사와 T사의 소나무 및 참나무 탄의 pH는 약 9.5-9.8로 시료 간의 차가 크지 않았다.

Table 2. pHs of wood charcoal samples.

S-P	S-Q	T-P	T-Q
pH	9.79	9.79	9.71
9.47			

S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'

S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'

T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'

T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

2. 목탄의 원소분석

목탄의 원소분석 결과(Table 3), 탄소함량%는 T사 소나무탄이 90.14%로 가장 높았으며, S사 참나무탄, S사 소나무탄, T사 참나무탄은 각각 88.89, 85.86, 85.14%로 나타났으며, 수소 함량%에서는 S사 소나무탄이 1.62%를 나타내어 타 시

Table 3. Contents(%) of C, H, O, and N in the sample wood charcoal.

Wood charcoal	Contents(%)			
	C	H	O*	N
S-P	85.86	1.62	12.22	0.30
S-Q	88.89	0.48	10.21	0.42
T-P	90.14	0.59	9.02	0.25
T-Q	85.14	0.61	13.94	0.31

*O(%) = {100-(C+H+N)}(%)

S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'

S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'

T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'

T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

료에 비해 약 3배가량 높게 나타났다. 산소 원자 의 함량%에서는 T사 참나무탄이 13.94%로 가장 높았으며 T사 소나무탄이 9.02%로 가장 낮게 나 타났다. 이 실험에서, 원료 수종과 목탄의 원소 함량 분포 간의 뚜렷한 차이는 보이지 않았다.

3. 목탄의 요오드 흡착량

요오드 흡착량 분석 결과(Table 4), S사 참나 무탄이 279mg/g으로 가장 낮은 반면 S사 소나 무탄은 483mg/g으로 가장 높았다. T사의 경우 는, 참나무탄이 408mg/g, 소나무탄이 364mg/g 으로 두 시료간의 요오드 흡착량 차이가 S사 시 료들 간의 차이보다 훨씬 적었다. 두 회사 백탄 에 대한 원료 수종 간 요오드 흡착량에 있어서, 소나무탄이 참나무탄보다 높은 경향을 보였다.

Table 4. Iodine adsorption amounts of the sample wood charcoal.

	S-P	S-Q	T-P	T-Q
Adsorption of Iodine (mg/g)	483	279	408	364

S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'
S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'
T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'
T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

4. 목탄의 비표면적

비표면적 분석 결과(Table 5), 요오드 흡착량 분 석 결과와 마찬가지로 S사 참나무탄이 186m²/g으 로 가장 낮았다. 하지만 T사 소나무탄이 613m²/g 으로 가장 높게 나타났고, S사 소나무탄(519m²/g) 과 T사 참나무탄(421m²/g)의 순서로 나타났다. 각 회사별 백탄에 대한 원료 수종 간 비표면적 측정 결과, 소나무탄이 참나무탄보다 높게 나타났다.

Table 5. Specific surface area of the sample wood charcoal.

	S-P	S-Q	T-P	T-Q
Specific surface area (m ² /g)	519	186	613	421

S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'

S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'

T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'

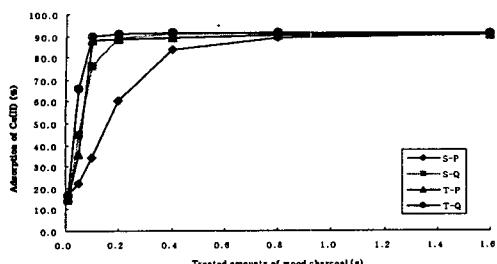
T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

5. 구리(II) 이온 측정

5.1. 구리(II) 이온 측정을 위한 검량선

구리(II) 이온 측정을 위한 검량선 식은 $y = 2.1239x - 0.29590$ 이었고, $R^2 = 0.9912$ 였다. 이 검량 식에서 x는 구리(II) 이온 농도(μg)이고 y는 440nm에서 측정된 UV 흡광값(AU)이다.

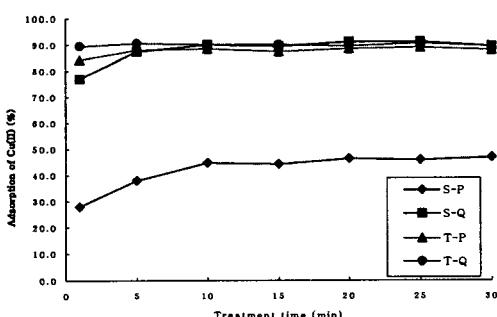
5.2. 목탄 처리양에 따른 구리(II) 이온 흡착 목탄 처리에 의한 구리(II) 이온 흡착 실험에 서(Figure 1), 0.1g의 T사 소나무탄 및 참나무탄 은 거의 90%의 흡착율을 보였고, 더 많은 양의 탄을 처리하였을 때와 유사한 흡착율을 보였다. 반면, S사 참나무탄 0.1g 처리 시 약 75% 그리고 소나무탄 0.1g의 경우는 약 35%의 흡착율을 보여 큰 차이가 있었다. S사 탄의 경우, 90%의 구리(II) 이온 흡착율을 갖기 위해 참나무탄은 0.2g 그리고 소나무탄은 0.8g이 사용되었다. 결과적으로, 구리(II) 이온 흡착은 S 및 T사 각각 의 경우에 있어서 참나무 탄이 소나무탄보다 효율적이었다. 하지만, T사 소나무탄 0.1g의 구리 (II) 이온 흡착율이 S사 참나무탄 0.1g보다 높은 결과로 볼 때, 모든 참나무 백탄이 소나무 백 탄보다 효율적이라고 단정할 수는 없다고 사료 된다.



- S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'
 S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'
 T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'
 T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

Figure 1. Adsorption percentages of Cu(II) by the amounts of wood charcoals.

5.3. 처리 시간에 따른 구리(II) 이온 흡착
 0.2g의 목탄에 대한 처리 시간별 구리(II) 이온 흡착 실험의 결과(Figure 2), S사 소나무탄을 제외한 S사 참나무탄, T사 소나무탄 및 참나무



- S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'
 S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'
 T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'
 T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

Figure 2. Adsorption percentages of Cu(II) in the different treatment time with wood charcoal(0.2g).

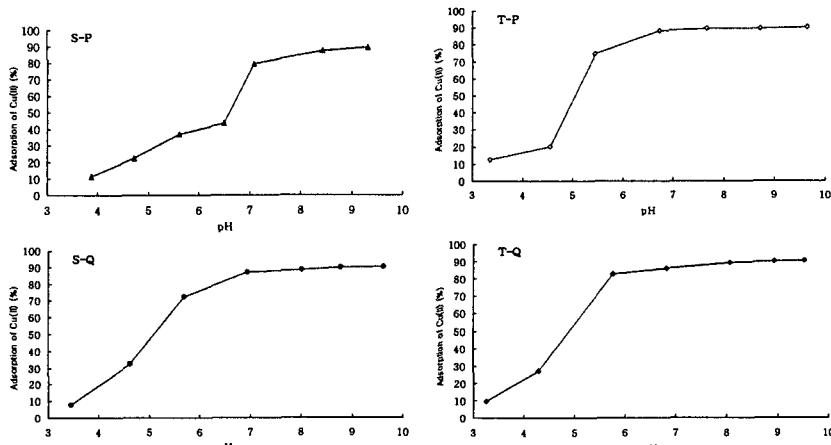
탄의 흡착율은 비슷하였다. 흡착 시작 후 1분 내에 약 75-90%의 구리(II) 이온 흡착율을 보였고 5분 내에 85-90%의 구리(II) 이온이 흡착되었다. 반면 S사 소나무탄은 30분간의 처리에서도 약 50% 정도의 흡착율을 보였다.

5.4. 처리용액의 pH에 따른 구리(II) 이온 흡착

0.2g의 목탄에 대한 처리용액의 pH별 구리(II) 이온 흡착 실험 결과(Figure 3), 모든 시료에서 처리용액의 pH가 높을수록 높은 구리(II) 이온 흡착율을 보였다. 모든 시료 용액에서 pH 9.5 이상일 때 90% 가량의 최대 흡착율을 보였다. S사 참나무탄, T사 소나무탄 및 참나무탄 등 3개 시료의 흡착율은 pH 5.5에서 약 70-80% 나타냈으며 그 이하의 pH에서는 단위 pH 변화에 따라 7-10배 가량의 큰 흡착율 변화를 보였으나, pH 5.5 이상에서는 단위 pH 변화에 대해 상대적으로 흡착율 변화폭이 적었다. 하지만 S사 소나무탄의 경우 pH 7.0에 다다를 때까지도 단위 pH 변화에 따라 큰 흡착율 변화를 보였다.

고 칠

다공성 재료의 흡착특성을 좌우하는 가장 큰 요소 중 하나는 그 재료의 비표면적이다. 즉, 단위 면적 당 표면적이 큰 재료가 흡착에 유리하다는 것이다. 하지만, 이것은 물리적인 흡착의 측면만을 고려했을 때의 사실이다. 본 연구의 결과로 볼 때, 수용액 상에서 목탄에 의한 구리(II) 이온 흡착과정에는 물리적 흡착뿐 아니라 화학적 흡착도 깊게 관여하는 것으로 사료된다. 물리적 흡착을 좌우하는 비표면적 만을 기준으로 하면 S사의 소나무 백탄이 같은 회사의 참나무 백탄보다 높은 구리(II) 이온 흡착율을 보여야하지만, 실험결과는 반대로 나타났다. 정도의 차이는 있으나, 이러한 사실은 T사의 백탄들에서도 관찰되었다. Garcia *et al.*⁽⁵⁾과 Radovica *et al.*⁽¹⁸⁾에 의하면 세공이 발달하여 비표면적이 높은 활성탄의 경우 중금속흡착 보다는 유기물질의 흡착에



S-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'S'

S-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'S'

T-P : Non-activated pinewood charcoal manufactured by the company 'T'

T-Q : Non-activated oakwood charcoal manufactured by the company 'T'

Figure 3. Adsorption percentages of Cu(II) in the different pHs of reaction solutions containing wood charcoal(0.2g).

유리하다. 반면, 탄 표면의 산성 관능기^(21,13)와 산화금속류^(3,11)에 의해서는 유기물질 보다 중금속물질 흡착에 유리하다고 알려져 있다.

그러므로, 본 연구의 결과로 나타난 현상을 설명하기 위해서는 목탄 표면에 존재하는 관능기 (Functional groups)와 함유 무기질의 종류 및 양 등을 정밀하게 조사할 필요가 있다고 생각된다.

결 론

전통 방식으로 제조되어 시중에 유통 중인 S사 및 T사의 소나무 백탄과 참나무 백탄에 대한 물성을 시험한 결과, 탄의 pH값은 약 9.7-9.8로 제조사나 수종 간 차이를 보이지 않았다. 이들 목탄의 원소 분석 결과로부터 탄소의 함량이 약 85-90%인 것으로 보아 이들 시료의 탄화가 상당히 진행되었다는 것을 알 수 있었다. 목탄의 비표면적 측정시험에서는 S사 소나무탄이 타 시료 목탄에 비해 낮은 수치를 보였고, 요오드 흡착 시험에서도 같은 결과를 보였다. 그리고, S 및 T사 모두에 있어서 소나무탄의 비표면적 및 요오드 흡착량이 참나무탄의 그 것들 보다 높았

다. 이들 시료 목탄의 수용액 내 구리(II) 이온 흡착을 측정 시험결과, 목탄 시료의 처리양이 늘어날수록, 처리 시간이 길수록, 그리고 pH가 높을수록 높은 구리(II) 이온 흡착율을 나타냈다. 또한, S사의 시료 목탄이 T사의 시료 목탄보다 높은 흡착율을 보였고 S사 소나무탄이 가장 낮은 흡착율을 보였다. S사 탄 시료 중 비표면적이 참나무 탄보다 약 2.5배 높은 소나무탄이 낮은 구리(II) 이온 흡착율을 보인 것으로 미루어 보아 수용액 중 목탄의 구리(II) 이온 흡착에 관여하는 인자는 목탄의 비표면적 뿐 아니라 목탄 표면에 붙어있을 것으로 예측되는 관능기 (Functional groups)들과 무기물질 등의 복합적 작용인 것으로 사료된다.

인 용 문 헌

- Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32 : 759-769.
- Boehm, H. P. 2002. Surface oxides on carbon and their analysis : a critical assessment.

- Carbon 40 : 145-149.
3. Fana, M. T., Boonfuenga, Y., Xua, L.Axea and T. A. Tyson. 2005. Modeling Pb sorption to microporous amorphous oxides as discrete particles and coatings. *Colloid Interface Sci.* 281 : 39-48.
 4. Galhardi, C. M., Y. S. Diniz., L. A. Faine., H. G. Rodrigues., R. C. M. Burneiko., B. O. Ribas and E. L. B. Novelli. 2004. Toxicity of copper intake : lipid profile, oxidative stress and susceptibility to renal dysfunction. *Food Chemical Toxicol.* 42 : 2053-2060.
 5. Garcia, T., R. Murilloa., D. Cazorla-Amoros., A. M. Mastrala and A. Linares-Solano. 2004. Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene. *Carbon* 42 : 1683-1689.
 6. Kitamura, T., S. Matsumoto and H. Katayama. 1999. The effect of carbonizing conditions on the properties of charcoal absorbent from Cryptomeria. *Mokuzai Gakkaishi*. 45 : 171-177.
 7. Lin, J., W. Jiang and D. Liu. 2003. Accumulation of copper by roots, hypocotyls, cotyledons and leaves of sunflower(*Helianthus annuus* L.). *Bioresource Technol.* 86 : 151-155.
 8. Lua, A. C., and J. Guo. 1998. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. *Carbon*. 36 : 1663-1670.
 9. Machida, M., R. Yamazaki., M. Aikawa and H. Tatsumoto. 2005. Role of minerals in carbaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* 46 : 88-94.
 10. Mackay, D. M., and P. V. Roberts. 1982. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. *Carbon*. 20 : 95-104.
 11. Manju, G. N., K. Anoop Krishnan, V. P. Vinod and T. S. Anirudhan. 2002. An investigation into the sorption of heavy metals from wastewaters by polyacrylamide-grafted iron(III) oxide. *J. Hazard. Mater.* 91 : 221-238.
 12. Marsh, H. 1987. Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons -A critique. *Carbon* 28 : 49-58.
 13. Park, Soo-Jin and Young-Mi Kim. 2004. Influence of anodic treatment on heavy metal ion removal by activated carbon fibers. *Colloid Interface Sci.* 278 : 276-281.
 14. Pastor-Villegas, J., C. Valenzuela-Calahorro., A. Bernalte-Garcia and V. Gomez-Serrano. 1993. Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose. *Carbon*. 31 : 1061-1069.
 15. Pastor-Villegas, J., J. F. Pastor-Valle., J. M. Meneses Rodríguez and M. Garcíá García. 2006. Study of commercial wood charcoals for the preparation of carbon adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 76 : 103-108.
 16. Prasad, M. N. V., P. Malec., A Waloszek, M. Bojko and K. Strzaka. 2001. Physiological responses of *Lemna trisulca* L.(duckweed) to cadmium and copper bioaccumulation. *Plant Sci.* 161 : 881-889.
 17. Pulido-Novicio, L., T. Hata., Y. Kurimoto., S. Doi., S. Ishihara and Y. Imamura. 2001. Adsorption capacities and related characteristics of wood charcoals carbonized using a one-step or two-step process. *J. Wood Sci.* 47 : 48-57.
 18. Radovica, L. R., I. F. Silvab., J. I. Umea., J. A. Menendez., C. A. Leon Y Leonc and A. W. Scaroni. 1997. An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 35 : 1339-1348.
 19. Sjostrom, E. 1993. *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications*. Academic Press, San Diego, CA.

- mentals and Applications, 2nd ed. Academic Press, San Diego. 234pp.
20. Spatari, S., M. Bertram, K. Fuse., T. E. Graedel and H. Rechberger. 2002. The contemporany European copper cycle : I year stocks and flows. Ecological Economics. 42 : 27-42.
21. Youssef, A. M., Th. El-Nabarawy and S. E. Samra. Sorption properties of chemically-activated carbons. 1. Sorption of cadmium(II) ions. 2004. Colloids Surf. A. 235 : 153-163.