

해초 Biochar를 이용한 Cr⁶⁺과 As³⁺ 흡착 특성

김보라* · 신우석* · 김영기*^{*,**,*†}

*국립한경대학교 해양과학기술연구소, **국립한경대학교 화학공학과
(2015년 5월 8일 접수, 2015년 6월 24일 심사, 2015년 7월 8일 채택)

Adsorption Characteristics of Cr⁶⁺ and As³⁺ Using Seaweed Biochar

Bo-Ra Kim*, Woo-Seok Shin*, and Young-Kee Kim*^{*,**,*†}

*Institute of Marine Science and Technology Research, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 456-749, Korea

(Received May 8, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted July 8, 2015)

초 록

본 연구에서는 제주도에서 채집한 *Hizikia fusiformis* biochar를 이용하여 수용액 상에서 Cr⁶⁺과 As³⁺ 중금속의 흡착 특성을 평가하였다. Cr⁶⁺과 As³⁺ 흡착에 있어서 최적 pH는 각각 pH 2와 pH 6이었다. 동역학적 실험 결과, 대부분의 중금속이 처음 100 min 동안 흡착이 되었으며, 300 min 이후 평형에 도달하였다. 또한, 해초 biochar의 Cr⁶⁺과 As³⁺ 중금속 흡착은 유사 1차 모델과 2차 모델에서 모두 잘 부합하고 있는 것으로 나타났다. 평형 흡착 실험 결과는 Langmuir 모델에 잘 부합했고, Cr⁶⁺ (25.91 mg/g)이 As³⁺ (16.54 mg/g)보다 흡착량이 높았다. 본 연구 결과를 통해, 오염된 환경에서 해초 biochar는 Cr⁶⁺ 및 As³⁺ 중금속의 효과적인 흡착제임을 보였다.

Abstract

This study examined the adsorption characteristics of Cr⁶⁺ and As³⁺ in the aqueous solution by *Hizikia susiformis* biochar which was collected from Jeju Island. The optimal pH for Cr⁶⁺ and As³⁺ adsorption were 2 and pH 6, respectively. Kinetic data showed that the adsorption occurred during the first 100 min, and the most of heavy metals were bound to biochars within 300 min. Moreover, the kinetic data presented that the course of adsorption follows the Pseudo first and second order models. The equilibrium data were well fitted by the Langmuir model and the Cr⁶⁺ adsorption capacity (25.91 mg/g) was higher than that of As³⁺ (16.54 mg/g). From these results, the seaweed biochar was shown to be a efficient adsorbent for Cr⁶⁺ and As³⁺ metals in a contaminated environment.

Keywords: biosorption, biochar, seaweed, heavy metal

1. 서 론

급속한 산업발전으로 인해 경제의 규모가 커지고, 생활의 질적 수준과 편리함은 높아진 반면 그에 따른 환경오염 등의 문제는 전 세계적으로 갈수록 심각해져 가고 있다. 특히 다양한 산업공정에 따른 배출수에는 종종 독성이 강한 물질이나 중금속 등이 포함되어 있고, 이러한 폐수를 적절하게 처리하지 못한 채 배출되면 자연생태계에 심각한 영향을 줄 수 있다[1,2].

폐수에 함유되어 있는 중금속 중 하나인 Cr은 일반적으로 자연환경 상태에선 Cr⁶⁺과 Cr³⁺의 형태로 존재한다. Cr³⁺은 비교적 용해되지 않고 유동성이 없는 반면, Cr⁶⁺은 용해성을 가지며, CrO₄²⁻의 형태로 유동성을 갖게 된다[3]. 유사하게, As는 대개 H₂As₄⁻, HAsO₄²⁻ 그리고

AsO₄³⁻의 형태로 존재하게 되는데[4], 이들은 강한 독성 때문에 기관지염, 아토피, 폐암 등을 유발할 뿐만 아니라 눈, 피부, 신장, 간에도 악영향을 미칠 수 있는 유해한 물질이다. 따라서 많은 국가들은 Cr과 As를 먹는 물에서의 허용치를 정하고 있는데 우리나라의 경우, As의 먹는 물 관리법의 먹는 물 수질기준은 0.05 mg/L 이하로, Cr은 0.02 mg/L 이하로 규정하고 있으며, 미국 환경부(United States Environmental Protection Agency, USEPA)에서는 As를 0.01 mg/L, Cr은 0.1 mg/L 이하로 규정하고 있다[5].

지난 수년간 Cr과 As를 제거하기 위한 연구는 광범위하게 이루어지고 있으며 전기 화학적 침전, 이온교환, 막여과, 역삼투 등의 방법이 사용된다[6-9]. 그러나 이 방법들은 많은 비용과 에너지를 요구하며, 또한 독성이 있는 슬러지나 다른 부산물들을 발생시킨다[10]. 따라서 이를 보완할 수 있는 친환경적이고 경제적인 흡착 방법이 주목받고 있다[11,12]. 활성탄, 실리카, 그리고 그래핀 등의 물질이 흡착제로서 사용되어 왔는데[13], 이 중 활성탄은 500에서 1500 m²/g에 이르는 높은 비표면적과 다공성 구조, 그리고 표면 작용기의 넓은 스펙트럼으로 인해 가장 활발한 연구가 이루어진 흡착제이다[14]. 하지만 활성탄

† Corresponding Author: Hankyong National University,
Department of Chemical Engineering, Anseong 456-749, Korea
Tel: +82-31-670-5206 e-mail: kim@hknu.ac.kr

은 제조과정에서의 고비용의 큰 단점이 있다. 따라서 이러한 경제적인 단점을 보완할 수 있고 대규모 산업장에서도 사용하기에 적합한 흡착제 개발이 요구된다.

Biochar는 낮은 산소 환경에서 biomass를 열분해하여 만들어지며, 그 특성으로는 비표면적이 넓으며, 표면에 많은 작용기를 가지고 있어 유기 오염물질을 흡착 및 안정화할 수 있다[15,16]. Biochar의 중금속 흡착 메커니즘은 π 전자(C=C)의 조화를 통한 표면흡착, 수산화물과 인산염, 탄산염과 같은 비용해성 물질의 침전, 전기 상호작용 등과 같이 biochar와 중금속의 특성에 달려있다[17-19].

그동안 biochar 개발에 관한 연구가 이루어져 왔으며, 특히 참깨 부산물, crop straw, 소나무, 참나무 등 많은 biomass들을 이용한 연구 개발이 이루어졌다[20,21,24]. 이러한 육상 biomass를 이용한 연구개발은 많이 이루어진 반면 해초를 biochar로 변환시켜 흡착제로 이용한 연구는 앞서 말한 연구들에 비해 매우 적은 실정이다[22,23]. 또한 다양한 biomass 유래 biochar를 이용한 중금속 흡착 연구들은 대부분은 양이온 중금속(Pb, Cu, Zn 등)의 흡착에 관한 연구가 주를 이루고 있다[24-26]. 하지만 다양한 폐수 및 오염된 환경에서는 양이온 중금속 뿐만 아니라 음이온 중금속에 의한 오염도 많이 보고되고 있어 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 음이온 중금속에 관한 연구뿐만 아니라 흡착제 개발도 필요하다.

이에 본 연구에서는 한국, 중국, 그리고 일본의 지역 연안에서 쉽게 구할 수 있는 갈색조류 중 하나인 *Hizikia fusiformis*를 이용하여 양이온 중금속에 비해 비교적 연구가 덜 진행되어 있는 음이온 중금속인 Cr^{6+} 과 As^{3+} 에 대한 흡착 특성을 검토하고, 초기 오염 농도, 흡착제와의 반응시간, 초기 pH가 Cr^{6+} 과 As^{3+} 흡착 특성에 미치는 영향에 대해서 분석하여 실제 해양 퇴적물의 중금속 흡착에 적용시킬 수 있는 흡착제의 개발을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 실험소재

본 실험에서는 2014년 3월에 제주도에서 채집한 *H. fusiformis*를 사용하였으며, 수집된 biomass는 65 °C에서 일주일 동안 건조하였다. 건조 후 그라인더(SM KA-4000, PN Co., Korea)를 이용하여 파쇄하였으며, 파쇄된 biomass는 35번과 18번 표준체(Testing sieve, CHUNG GYE SANG SA, Korea)를 이용하여 0.5~1 mm 크기로 걸러내었다. 그 이유는 적합한 흡착제 개발 이후, 실제 해양 퇴적물의 중금속 흡착에 적용될 때 재부유나 확산에 의한 쓸림 현상을 최소화하기 위함이다. 체가름 후 전기로(FHPX-05, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)를 사용하여 550 °C, 2 h 조건하에 열처리를 진행한 후, 만들어진 해초 biochar를 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

해초 biochar를 이용한 Cr^{6+} , As^{3+} 중금속 흡착 능력을 알아보기 위해, 동역학적 흡착실험(Kinetic sorption test), 평형흡착실험(Equilibrium sorption test), 그리고 pH에 따른 흡착 실험을 진행하였다. 용액은 Cr^{6+} 과 As^{3+} 가 혼합된 1000 mg/L을 표준원액(Accustandard Inc.)으로 사용하였으며, 이를 각 실험 조건에 맞추어 희석하여 사용하였다. 동역학적 흡착 실험은 50 mL conical tube에 해초 biochar 0.03 g을 넣고, pH 4의 50 mg/L 혼합중금속 용액을 30 mL 넣은 뒤, 10, 30, 60, 360, 1440 min 동안 25 °C, 100 rpm 조건 하에 교반시켰다. 평형흡착실험 역시 해초 biochar 0.03 g을 넣고, pH 4의 5, 10, 25, 50, 100 mg/L 혼합중금속

용액을 30 mL씩 넣은 뒤, 24 h 교반시켰다. 그리고 용액의 pH에 따른 흡착실험은 pH를 1M HCl과 1M NaOH를 사용하여 2, 4, 6, 8, 10으로 맞춘 후 앞의 실험과 동일한 조건에서 24 h 교반하였다. 모든 실험은 교반 후, 0.45 μm 의 실린지 필터(Advantes No.6784 2504, Japan)를 이용하여 여과하였고, 그 후 ICP-OES (Optima 8300, PerkinElmer, USA)를 이용하여 Cr^{6+} 과 As^{3+} 의 농도를 측정하였다. 만들어진 해초 biochar의 물리화학적 특성을 분석하기 위해 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, VERTEX 70; Bruker, Germany)와 Scanning electron microscopy (FE-SEM, S-3500N, Hitachi Co., Tokyo, Japan) 분석을 실시하였다.

2.3. 데이터 분석

해초 biochar의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델(Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델(Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다[27,28].

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

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

여기서 q_t 는 시간 t 일 때 여제 단위질량당 흡착된 중금속의 양(mg/g), q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 Cr^{6+} 과 As^{3+} 의 양(mg/g), k_1 은 유사 1차 반응 상수(1/min), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수(g/mg/min)이다.

등온 흡착 실험결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

S는 단위질량의 흡착제당 흡착된 Cr^{6+} 과 As^{3+} 의 양(mg/g), C는 평형상태에서 액상의 Cr^{6+} , As^{3+} 의 농도(mg/L), K_F 는 분배계수(L/g), n은 Freundlich 상수, K_L 은 결합 에너지와 관련된 Langmuir 흡착상수(L/mg), Q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 Cr^{6+} , As^{3+} 의 최대 흡착량(mg/g)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. *H. fusiformis*를 이용한 biochar의 물리화학적 특성

해초 biochar의 표면 미세구조를 Figure 1에 나타내었다. 표면의 다양한 틈을 확인할 수 있으며, 작은 입자들로 표면이 거칠게 이루어져 있다. Figure 2은 흡착제의 FT-IR 스펙트럼 변화를 나타내고 있다. 해초 biochar의 FT-IR 스펙트럼은 700~4000 cm^{-1} 범위에서 평가되었다. 비교적 강한 밴드는 3402, 1618, 1420 cm^{-1} 및 1110 cm^{-1} 의 피크를 보이고 있다(Figure 2). 이러한 밴드들은 일반적으로 해초 표면에서 잘 관측되는 관능기로서 중금속을 화학적으로 흡착제에 흡착할 수 있도록 하는 데에 크게 기여하고 있다. 즉, carboxyl, sulfonate, hydroxyl

Table 1. Model Parameters for Pseudo First-Order and Pseudo Second-Order Models Obtained from Kinetic Sorption Experiments

Initial concentration 50 mg/L	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
	q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg/min)	R ²
Cr ⁶⁺	21.960	0.099	0.914	23.714	0.006	0.965
As ³⁺	10.723	0.190	0.977	11.129	0.035	0.990

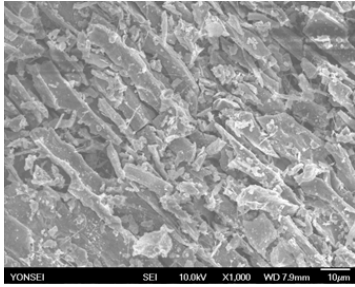


Figure 1. SEM images of seaweed biochar.

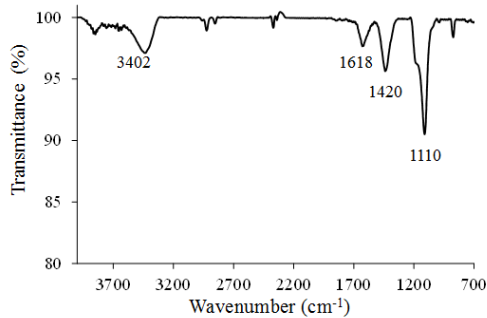


Figure 2. FT-IR spectrum of seaweed biochar.

및 amino 그룹들이 중금속 흡착에 기여하고 있다고 판단된다[29,30].

3.2. pH에 따른 흡착

수용액상에서의 pH는 중금속 흡착 과정에 있어서 매우 중요한 제어 요인이다[31]. 해초 biomass에 의한 Cr⁶⁺과 As³⁺ 흡착 특성은 폭넓은 pH 범위에서 평가되었다(Figure 3). Cr⁶⁺ 흡착의 최적 pH는 pH 2에서 가장 높은 흡착량(26.22 mg/g)을 보였다(Figure 3). Cr⁶⁺인 경우 pH가 증가할수록 흡착량은 감소하였다. 이러한 이유로는 pH가 증가할수록 biochar에 있어서 음전하가 증가하여 음이온인 Cr⁶⁺의 흡착을 방해하고 있다고 판단된다[32]. 반면에 As³⁺인 경우는 pH 6에서 가장 좋은 흡착 특성을 보였다(Figure 3). 일반적으로 pH 2.0~9.0과 pH 10 이상의 범위에서 As³⁺는 각각 H₃AsO₃와 H₂AsO₃가 우점하고 있으며, biochar는 자연조건의 pH (pH 6-8)에서는 주로 H₃AsO₃와 결합할 가능성이 높다고 판단된다[33]. 즉, 중성 부근의 pH에서는 H₃AsO₃와 결합하고 높은 pH (10 이상)에서는 H₂AsO₃가 결합되고 있다고 사료된다. 따라서 pH 8 이상에서 As³⁺의 흡착 감소는 biochar에 있어서 음전하 사이트 증가와 H₂AsO₃가 증가하기 때문이라고 사료된다[34].

3.3. 동역학적 흡착 실험

해초 biochar의 시간에 따른 음이온중금속 흡착 특성을 Figure 4, 유사 1차 모델과 2차 모델을 이용한 분석 파라메타 결과를 Table 1에 나타내었다. 실험 결과 약 300 min 경과 후 평형에 도달하는 것을 알 수 있으며, 특히 처음 100 min에서는 약 90% 이상의 대부분의 중금속

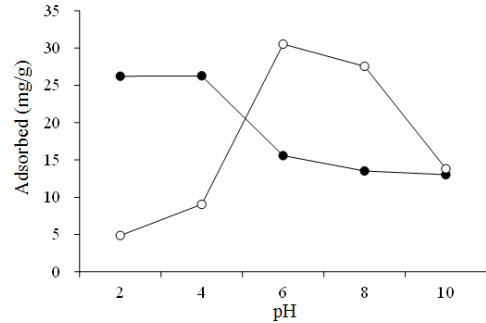


Figure 3. Effect of solution pH on adsorption capacity for biochar.

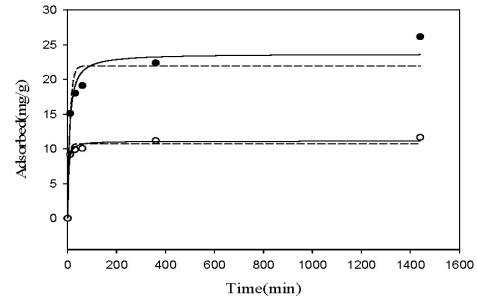


Figure 4. Comparison of the measured and modeled adsorption time profiles for mixed heavy metal ions at pH 4. Symbols : (●) Cr⁶⁺, (○) As³⁺. Lines : pseudo-first-order model (dashed line) and pseudo-second-order model (solid line).

이 빠르게 흡착되는 것을 알 수 있다(Figure 4). 해초 biochar의 유사 1차 모델과 2차 모델의 적절성(R²)을 살펴보면, 모두 0.9 이상의 값으로 중금속 흡착 실험에 잘 부합하고 있으며, 유사 2차 모델이 보다 더 적합한 것을 알 수 있다. 해초 biochar의 흡착 평형농도를 나타내는 q_e를 살펴보면, 유사 1차 모델에서는 Cr⁶⁺ (21.960 mg/g), As³⁺ (10.723 mg/g)로, 유사 2차 모델에서는 Cr⁶⁺ (23.714 mg/g), As³⁺ (11.129 mg/g)으로 두 모델식에서 Cr⁶⁺의 흡착능력이 더 뛰어난 것을 알 수 있다 (Table 1).

3.4. 평형흡착실험

해초 biochar의 음이온중금속 평형흡착실험 결과를 Figure 5에, 흡착 모델을 이용한 분석 파라메타 결과를 Table 2에 나타내었다. Freundlich model과 Langmuir model의 R² 값 비교 결과, 단층흡착을 가정한 Langmuir model이 해초 biochar의 흡착실험에 더 잘 부합되는 것으로 나타났다[35]. 해초 biochar의 Cr⁶⁺, As³⁺의 최대흡착량(Q_m)은 각각 25.905, 16.537 mg/g으로 Cr⁶⁺의 흡착이 더 활발히 이루어지는 것을 알 수 있다(Table 2). 분배계수(K)는 Cr⁶⁺ (2.207 L/g), As³⁺ (2.024 L/g)을 나타내며, 1/n 값은 Cr⁶⁺ (0.488), As³⁺ (0.425)로 모두 1보다 작은 값을 형성하여 전체적으로 강한 흡착경향을 나타내었다[36].

Table 2. Model Parameters for Langmuir and Freundlich Models Obtained from Equilibrium Sorption Experiment

Heavy metals	Freundlich model			Langmuir model		
	K (L/g)	1/n	R ²	Q _m (mg/g)	K (L/mg)	R ²
Cr ⁶⁺	2.207	0.488	0.951	25.905	30.301	0.980
As ³⁺	2.024	0.425	0.888	16.537	21.453	0.951

Table 3. Comparison of the Adsorption Capacities and Adsorption Affinities of Biochar with Other Materials

Metal	Biosorbent	Langmuir constants		R ²	References
		Q _{max} (mgg ⁻¹)	b (Lmg ⁻¹)		
Cr ⁶⁺	Biochar (<i>Hizikiafusiformis</i>)	25.905	30.301	0.980	This study
	<i>Undaria pinnatifida</i>	75.000	0.285	0.978	[37]
	<i>Sargassum fulvellum</i>	55.000	0.159	0.991	[37]
	<i>Cystoseira indica</i>	26.031	0.047	0.996	[38]
	<i>Fucus vesiculosus</i>	0.820	1.760	0.980	[39]
	<i>Fucus spiralis</i>	0.680	1.470	0.970	[39]
	<i>Ulva lactuca</i>	0.530	1.970	0.990	[39]
	<i>Ulva spp.</i>	0.580	1.200	0.970	[39]
	<i>Palmaria palmata</i>	0.650	8.640	0.860	[39]
	<i>Polysiphonia lanosa</i>	0.880	2.440	0.940	[39]
	Coconut shell charcoal	2.180	0.209	0.998	[40]
As ³⁺	Biochar (<i>Hizikiafusiformis</i>)	16.537	21.453	0.951	This study
	Ceramic alumina - coated chitosan	56.500	0.007	0.973	[41]
	Saccharum officinarum bagasse	1.203	0.096	0.991	[42]
	BluePine (<i>Pinuswallichiana</i>)	18.367	0.294	0.990	[43]
	Walnut (<i>Juglansregia</i>)	66.740	0.253	0.988	[43]
	Rice polish	138.880	0.005	0.996	[44]
	Algae (<i>Maugeotiagenyflexa</i>)	1.460	0.025	0.998	[45]

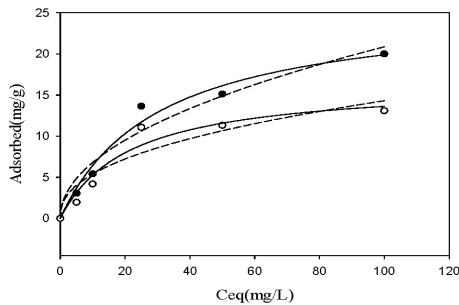


Figure 5. Equilibrium adsorption data and model for mixed heavy metal ion. Symbols : (●) Cr⁶⁺, (○) As³⁺. Lines : Freundlich model (dashed line) and Langmuir model (solid line).

3.5. 다른 흡착제들과의 음이온 중금속 흡착 파라미터 비교

해조 biochar의 흡착 능력은 다른 여러 종류의 흡착제들과 비교해 볼 수 있다(Table 3). Cr⁶⁺의 경우 *Undaria pinnatifida*, *Sargassum fulvellum* 그리고 *Cystoseira indica*를 제외한 타 흡착제들에 비해 높은 흡착량을 보였으나, As³⁺의 경우에는 타 흡착제에 비해 흡착량은 다소 떨어지는 경향을 보였다. 한편 흡착강도 b값은 Cr⁶⁺과 As³⁺에서 모두 다른 소재들에 비해 매우 뛰어난 것을 알 수 있는데, 이는 중금속 용액에서 흡착제와 흡착물질 간의 높은 친화력을 형성하는데 기여한다.

따라서 해조 biochar는 수용액 내의 음이온 중금속 흡착에 있어 유용한 흡착제로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 흔히 구할 수 있는 *H. fusiformis* biochar를 이용하여 음이온 중금속(Cr⁶⁺, As³⁺)의 흡착특성을 살펴보고 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Cr⁶⁺인 경우는 pH 2에서 26.22 mg/g의 흡착 특성을 보였고 As³⁺인 경우에는 pH 6에서 30.53 mg/g의 높은 흡착 특성을 보였다.
2. Cr⁶⁺과 As³⁺ 중금속에 대한 평형흡착은 모두 300 min 경과 후 도달하였으며, 유사 1차 모델에서는 Cr⁶⁺, As³⁺가 각각 21.96, 10.72 mg/g의 흡착량을 보였으며, 유사 2차 모델에서는 각각 23.71, 11.13 mg/g의 흡착량을 보여 두 모델에서 모두 Cr⁶⁺의 흡착능력이 뛰어난 것을 알 수 있었다.
3. Cr⁶⁺과 As³⁺ 중금속의 흡착에 있어서 적합성(R²)은 Freundlich 모델이 0.888~0.951을 나타내었고, Langmuir 모델이 0.951~0.980을 나타내고 있어 Langmuir 모델에 더 잘 부합하고 있음을 알 수 있었다.
4. Cr⁶⁺과 As³⁺의 흡착량은 타 흡착제와의 비교에서 비교적 좋은 흡착 특성을 보였고, 특히 흡착 강도를 나타내는 b는 타 흡착제들보다 높은 값을 나타내고 있어 Cr⁶⁺과 As³⁺의 흡착제로서 유용하다고 판단된다.

감 사

이 논문은 2015년 해양수산부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

References

1. R. Gundogan, B. Acemioglu, and M. H. Alma, Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat, *J. Colloid Interface Sci.*, **269**, 303-309 (2004).
2. T. G. Chuah, A. Jumasiah, I. Azni, S. Katayon, and S. Y. T. Choong, Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview, *Desalination*, **175**, 305-316 (2005).
3. Y. Zeng, H. S. Woo, G. H. Lee, and J. B. Park, Removal of chromate from water using surfactant modified Pohang clinoptilolite and Haruna chabazite, *Desalin.*, **257**, 102-109 (2010).
4. D. Mohan and C. U. Pittman Jr., Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents: a critical review, *J. Hazard. Mater.*, **142**, 1-53 (2007).
5. J. K. Yoon, G. Amy, J. W. Chung, J. S. Sohn, and Y. M. Yoon, Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes, *Chemosphere*, **77**, 228-235 (2009).
6. N. Kongsricharoem and C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation, *Water Sci. Technol.*, **34**, 109-116 (1996).
7. C. Raji and T. S. Anirudhan, Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Res.*, **32**, 3772-3780 (1998).
8. C. Mbareck, Q. T. Nquyen, O. T. Alaoui, and D. Barillier, Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 93-101 (2009).
9. S. Malamis, E. Katsou, K. Takopoulos, P. Demetriou, and M. Loizidou, Assessment of metal removal, biomass activity and RO concentrate treatment in an MBR-RO system, *J. Hazard. Mater.*, **209-210**, 1-8 (2012).
10. A. Fathima, J. R. Rao, and B. U. Nair, Cr(III) removal from tannery effluent using kaolin-supported bacterial biofilm of *Bacillus sp.* isolated from chromium polluted soil, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **87(2)**, 271-279 (2012).
11. E. K. Yetimoglu, M. V. Kahraman, G. Bayramoglu, O. Ercan, and N. K. Apohan, Sulfathiazole-based novel UV-cured hydrogel sorbents for mercury removal from aqueous solutions, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 92-97 (2009).
12. B. Wang, C. Li, and H. Liang, Bioleaching of heavy metal from woody biochar using *Acidithiobacillus ferrooxidans* and activation for adsorption, *Bioresour. Technol.*, **146**, 803-806 (2013).
13. M. Imamoglu and O. Tekir, Removal of copper(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalin.*, **228**, 108-113 (2008).
14. M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, and Z. Olama, Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, *Energy Procedia*, **50**, 113-120 (2014).
15. M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, and Y. S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, **99**, 19-33 (2014).
16. D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. Pittman Jr., Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review, *Bioresour. Technol.*, **160**, 191-202 (2014).
17. X. Cao, L. Ma, B. Gao, and W. Harris, Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3285-3291 (2009).
18. M. Uchimiya, I. M. Lima, K. T. Klasson, S. Chang, L. H. Wartelle, and J. E. Rodgers, Immobilization of heavy metal ions (Cu-II, Cd-II, Ni-II, and Pb-II) by broiler litter-derived biochars in water and soil, *J. Agric. Food Chem.*, **58**, 5538-5544 (2010).
19. O. R. Harvey, B. E. Herbert, R. D. Rhue, and L.-J. Kuo, Metal Interactions at the biochar-water interface: energetics and structure-sorption relationships elucidated by flow adsorption microcalorimetry, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5550-5556 (2011).
20. J. Pan, J. Jiang, and R. Xu, Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars, *J. Environ. Sci.*, **25(10)**, 1957-1965 (2013).
21. B. H. Um, S. W. Jo, and S. J. Park, Pb(II) Removal from Aqueous Solutions Using Pinewood and Oakwood, *J. Korean Wood Sci. Technol.*, **42(4)**, 450-459 (2014).
22. M. Li, Q. Liu, L. Guo, Y. Zhang, Z. Lou, Y. Wang, and G. Qian, Cu(II) removal from aqueous solution by *Spartina alterniflora* derived biochar, *Bioresour. Technol.*, **141**, 83-88 (2013).
23. K. A. Jung, S. H. Woo, S. R. Lim, and J. M. Park, Mineral resources from seaweed biochar derived from a fixed-bed pyrolysis system, *Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation*, **68** (2014).
24. I. W. Choi, D. C. Seo, S. W. Kang, S. G. Lee, Y. J. Seo, B. J. Lim, J. S. Heo, and J. S. Cho, Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar, *Korean J. Soil Sci. Fert.*, **46(1)**, 8-15 (2013).
25. X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride, and A. G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, **102**, 8877-8884 (2011).
26. Z. Liu and F. S. Zhang, Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 933-939 (2009).
27. Y. S. Ho and G. McKay, Desorption of lead(II) ions on peat, *Water Res.*, **33**, 578-584 (1999a).
28. Y. S. Ho and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Biochem.*, **34**, 451-465 (1999b).
29. C. Lacher and R. Smith, Sorption of Hg(II) by potamogeton nans dead biomass, *Miner. Eng.*, **15**, 187-191 (2002).
30. P. Sheng, Y. Ting, J. Chen, and L. Hong, Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *J. Colloid Interface Sci.*, **275**, 131-141 (2004).
31. Y. S. Ho, Effect of pH on lead removal from water using tree fern as the sorbent, *Bioresour. Technol.*, **96**, 1292-1296 (2005).
32. V. Murphy, H. Hughes, and P. McLoughlin, Comparative study of chromium biosorption by red, green, and brown seaweed biomass,

- Chemosphere*, **70**, 1128-1134 (2008).
33. D. Ranjan, M. Talat, and S. H. Hasan, Rice polish: an alternative to conventional adsorbents for treating arsenic bearing water by up-flow column method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 10180-10185 (2009).
 34. H. S. Altundogan, S. Altundogan, F. Tumen, and M. Bildik, Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud, *Waste Manag.*, **20**, 761-767 (2000).
 35. K. S. Hui, C. Y. H. Chao, and S. C. Kot, removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.*, **B127**, 89-101 (2005).
 36. C. K. Na, M. Y. Han, and H. J. Park, Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbent(I), *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**, 606-616 (2011).
 37. S. K. Kam and M. G. Lee, Characteristics of chromium biosorption by marine brown algae as biosorbents, *J. Korea Technol. Soc. Wat. Wastewater Treat*, **6**(1), 11-23 (1998).
 38. S. Basha and Z. V. P. Murthy, Kinetic and equilibrium models for biosorption of Cr(VI) on chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*, *Process Biochem.*, **42**, 1521-1529 (2007).
 39. V. Murphy, H. Hughes, and P. McLoughlin, Comparative study of chromium biosorption by red, green and brown seaweed biomass, *Chemosphere*, **70**, 1128-1134 (2008).
 40. S. Babel and T. A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere*, **54**, 951-967 (2004).
 41. V. M. Boddu, K. Abburi, J. L. Talbott, E. D. Smith, and R. Haasch, Removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous medium using chitosan-coated biosorbent, *Water Res.*, **42**, 633-642 (2008).
 42. A. Gupta, S. R. Vidyarthi, and N. Sankararamkrishnan, Concurrent removal of As(III) and As(V) using green low cost functionalized biosorbent - *Saccharum officinarum bagasse*, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 113-121 (2015).
 43. A. N. S. Saqib, A. Waseem, A. F. Khan, Q. Mahmood, A. Khan, A. Habib, and A. R. Khan, Arsenic bioremediation by low cost materials derived from Blue Pine(*Pinus wallichiana*) and Walnut (*Juglans regia*), *Ecol. Eng.*, **51**, 88-94 (2013).
 44. D. Ranjan, M. Talat, and S. H. Hasan, Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue 'rice polish', *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1050-1059 (2009).
 45. A. Sari, O. D. Uluozlu, and M. Tuzen, Equilibrium, thermodynamic and kinetic investigations on biosorption of arsenic from aqueous solution by algae (*Maugeotia genulflexa*) biomass, *Chem. Eng. J.*, **167**, 155-161 (2011).