

## 화학적 개질을 통한 별 불가사리 바이오차 표면 분석 및 중금속 흡착 효율 평가

장하린<sup>a</sup> · 문덕현<sup>b,\*</sup>

조선대학교 환경공학과

### Surface Analysis and Heavy Metal Adsorption Evaluation of Chemically Modified Biochar Derived from Starfish (*Asterina pectinifera*)

Ha Rin Jang<sup>a</sup> · Deok Hyun Moon<sup>b,\*</sup>

Department of Environmental Engineering, Chosun University

(Received 10 February 2022, Revised 23 February 2022, Accepted 28 February 2022)

#### Abstract

In this study, chemically modified biochar (NSBP500, KSBP500, OSBP500) derived from starfish was utilized to improve the adsorption ability of the SBP500 (Starfish Biochar Pyrolyzed at 500°C) in a solution contaminated with heavy metals. According to the biochar modification performance evaluation batch tests, the removal rate and adsorption amount of NSBP500 increased 1.4 times for Cu, 1.5 times for Cd, and 1.2 times for Zn as compared to the control sample SBP500. In addition, the removal rate and adsorption amount of KSBP500 increased 2 times for Cu, 1.8 times for Cd, and 1.2 times for Zn. The removal rate and adsorption amount of OSBP500 increased 5.8 times for Cu. The FT-IR analysis confirmed the changes in the generation and movement of new functional groups after adsorption. SEM analysis confirmed Cu in KSBP500 was in the form of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  and resembled the structure of nanowires. The Cd in KSBP500 was densely covered in cubic form of  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Lead(Pb) was in the form of  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  in a hexagonal atomic layer structure in NSBP500. In addition, it was observed that Zn was randomly covered with  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  pieces which resembled plates in KSBP500. Therefore, this study confirmed that biochar removal efficiency was improved through a chemical modification treatment. Accordingly, adsorption and precipitation were found to be the complex mechanisms behind the improved removal efficiency in the biochar. This was accomplished by electrostatic interactions between the biochar and heavy metals and ion exchange with  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Key words** : Adsorption, Biochar, Heavy Metals, Modification, Starfish

<sup>a</sup> 연구원(Researcher), harin97@chosun.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-8104-0690>

<sup>b</sup> Corresponding author, 조교수(Assistant Professor), dhmoon@chosun.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0003-1625-9642>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. Introduction

현대 산업발달로 인해 야기되고 있는 다양한 환경문제는 생태계 불균형과 인간의 건강 위협을 초래한다. 특히 중금속으로 인한 수질 오염은 광업, 금속 가공, 농업 및 화학 산업 등 인위적인 활동으로 광범위하게 사용되어 오염이 더욱 증가하고 있는 실정이다. 중금속은 생분해성이 없어 인체로 유입 시 지속적으로 축적되어 인간 건강에 다양한 질병과 장애를 일으킬 수 있어 적절한 처리가 필요하다. 이러한 중금속 처리 기술로 흡착은 비용, 효율성, 주변 환경의 영향 및 실용성 등의 조건에 있어서 타 기술과 비교 시 높은 처리 효율과 비용이 저렴하며, 운영 시 유지 및 관리가 쉬운 장점이 있다 (Feng et al., 2011; Ngah and Hanafiah, 2008).

흡착은 적절한 흡착제를 선택하는 것이 중요하며, 특히 흡착에 영향을 끼칠 수 있는 흡착제의 표면 특성, 흡착 능력, 비용 등을 고려하는 것이 중요하다. 이에 흡착제의 표면 특성을 개선시켜 처리 효과를 높이기 위한 수단으로 개질을 하거나, 탄소가 풍부한 바이오차로 제조하는 등의 많은 연구가 이루어지고 있다 (Aziz et al., 2008; Danish et al., 2011; Tizo et al., 2018). 특히, 기존 흡착제의 흡착 능력을 개선시키기 위한 노력으로 흡착제의 표면을 물리적, 화학적 및 생물학적 개질이 존재하며 그 중 물리적 방법은 어떠한 화학 물질 첨가 없이 표면을 개선시킬 수 있는 방법으로 불 밀링, 가스 및 증기 활성화, 마이크로웨이브 등의 방법이 있으며, 경제적인 것이 장점이다. 화학적 방법은 산-염기 처리를 이용하여 표면을 산화시키거나 또는 침전 처리를 통해 표면의 공극, 표면적, 작용기, 양이온 교환 능력을 향상시킬 수 있는 방법이다. 이중 화학적 방법에서의 산-염기 처리는 가장 흔하게 사용되는 화학적 방법 중 하나로, 표면의 공극과 표면적, 작용기 및 CEC 등 증가에 효과적인 것으로 알려져 있다 (Cheng et al., 2021; Panahi et al., 2020). 특히 산 처리는 흡착제의 표면에 다공성 및 Carboxyl group 증가로 표면에 음전하를 증가시켜 양전하 금속 처리에 효과적이며, 알칼리 처리는 graphite C, aromatic (hydroxyl group) 작용기 증가로 인해 표면 정전기력,  $\pi-\pi$  상호작용, 표면 침전 또는 표면 복합화를 증가시켜 오염물질 처리에 효과적인 것으로 알려져 있다 (Cheng et al., 2021; Panahi et al., 2020). 최근 문헌에서는 산 처리로  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , HCl,  $HNO_3$  및 Citric acid (Chen et al., 2003; Zhu et al., 2008), 알칼리 처리로 KOH와 NaOH 등이 사용되고 있으며 (An et al., 2019; Ding et al., 2016; Li et al., 2018),  $KMnO_4$ , 염화철과 같은 금속염을 활용한 개질 연구 또한 진행되고 있다 (An et al., 2019; Chen et al., 2003). Wang et al. (2014) 및 Zhu et al. (2008)은 산처리 후 FT-IR 분석을 통해 Carboxyl group이 증가하였고, 이에 흡착 능력 또한 증가하였다고 보고하였으며, Li et al. (2018)은 알칼리 처리 후 Hydroxyl group 증가와 meso/micropore 부피가 증가하여 표면 정전기력 및  $\pi-\pi$  상호작용 등을 흡착 메커니즘으로 보고한 바 있다. 이에 따라 적절한 개질제를 사용함으로써 흡착제의 흡착 능력 및 중금속 처리를 효과적으로 향상시킬 수

있을 것으로 판단된다.

현재 흡착제로서 활성탄이 주로 활용되고 있으나 시중 판매 가격이 약 12,000원/kg으로 (Lee et al., 2021), 높은 비용 문제로 인해 대규모 적용에 한계가 있다 (Gil et al., 2020; Park et al., 2018). 이에 최근 연구자들은 대체할 만한 흡착제로 농업, 산업 및 어업 등 다양한 분야에서 발생하는 폐자원에 대한 활용도를 높이고 있다 (Feng et al., 2011; Moon et al., 2013; Ngah et al., 2008; Panahi et al., 2020; Zhu et al., 2008).

천연폐자원은 경제성 측면에서 비용이 매우 저렴하고 지속적으로 발생량이 증가하고 있는 추세로, 대량으로 쉽게 활용이 가능하다 (Li et al., 2017; Ngah et al., 2008; Panahi et al., 2020). 또한 표면이 다공성 구조이며, 흡착에 영향을 줄 수 있는 다양한 작용기 (Carboxyl, Hydroxyl 등)를 포함하고 있어 중금속 처리에 흡착제로서 활용이 가능하며, 비용 절약 및 폐기물 처리 측면에서도 환경 부담을 줄일 수 있는 장점이 있다 (Dai et al., 2018).

국내에 약 200여종이 서식하고 있는 해양 저서생물의 불가사리는 포식성 및 막대한 번식량으로 인해 양식장에 피해를 주고, 처리에 많은 어려움을 겪고 있으며 해양 생태계 파괴에도 위협을 줄 수 있다 (Lee and Yim, 2014; Park et al., 2018). 이에, 불가사리 처리를 위한 다양한 연구가 필요할 것으로 보이며, 현재 불가사리와 관련한 연구로는 오염 토양 안정화제 (Moon et al., 2018), 산성토양개선 (Moon et al., 2014) 및 불가사리 소재의 세라믹 흡착제 (Lee and Yim, 2014) 등이 존재한다. 그러나, 불가사리 자체를 흡착제로 활용한 연구는 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서 활용한 별 불가사리 (*Asterina pectinifera*, AP)의 선행연구로는 300°C, 500°C의 열분해 온도 조건에서 제조한 바이오차를 흡착제로 이용하여 중금속 처리 능력을 평가한 연구만이 존재한다 (Jang et al., 2021; Jeon et al., 2020). 본 연구에서는 500°C의 온도에서 제조한 별 불가사리 바이오차 (Starfish Biochar Pyrolyzed at 500°C, SBP500)를 SBP500의 중금속 처리 능력을 개선시키기 위해 화학적 방법을 통해 개질하였다. 이후 개질 전과 후의 표면 변화 비교와 Batch test를 통한 중금속 처리 능력 개선 유무를 확인하였으며, SEM, FT-IR 분석을 통해 처리 메커니즘을 규명하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Production of adsorbents

본 연구에서 흡착제로 사용한 별 불가사리는 전라남도 여수시 인근 바닷가에서 채집하였다. 흐르는 물에 3일 동안 세척하여 건조시킨 후 이를 믹서기로 #10 mesh (2 mm) 이하의 크기로 분쇄하였다. 이후 바이오차 제조를 위한 장비로 밀폐 전기로 (Furnace, Scien Tec Co.)를 사용하여 석영관 내에 AP를 담은 도가니를 밀어 넣은 후 내부 압력을  $1 \times 10^2$  torr 이하로 조정하여 무산소 조건을 조성하였다. 이후 유량 100 cc/min 조건으로 아르곤 가스를 흘려보내면서 승온 온도 7°C/min에서 500°C까지 도달시켜 2시간 동안 유지하며 AP를 열분해시켰다. 이후 온도가 상온으로 떨어질 때까지 정지한 후

꺼내었으며 이를 SBP500 (Starfish Biochar Pyrolyzed at 500 °C)으로 명명하였다. SBP500은 통에 담아 데시게이터에 보관하여 실험 때마다 꺼내어 사용하였다.

이후 중금속 처리 능력 개선을 위한 SBP500은 화학적 방법의 산-염기 개질 처리를 위해 1M의 NaOH, KOH, Oxalic acid 용액을 제조하여 3개의 300 mL 삼각플라스크에 SBP500과 각 개질 용액 고액비를 1:10으로 하여 첨가하였다. 이후 파라필름으로 밀봉하여 인큐베이터에 20°C, 150 rpm으로 2시간 동안 교반시킨 후 여과기를 사용하여 여과하였으며, 50 mL의 코니컬 튜브에 옮겨 담아 표면에 과도하게 붙은 개질 용액 처리를 위해 증류수로 3번 세척하였다. 건조기에 75°C에서 3일 동안 건조시켰으며 이를 각 NSBP500(NaOH), KSBP500(KOH), OSBP500(Oxalic acid)으로 명명하였다. 이후 통에 담아 데시게이터에 보관하여 실험 때마다 꺼내어 사용하였다.

## 2.2 Characterization of adsorbents

흡착제의 표면 형태 관찰을 위한 FE-SEM (HITACHI, S-4800) 분석과 표면에 존재하는 원소의 구성 관찰을 위한 EDX (HORIBA, ISIS310) 분석을 수행하였으며, 흡착제의 광물학적 및 산화물 형태 관찰을 위해 XRD (Malvern panalytical, X'pert3 MRD) 및 XRF (Thermo Fisher, ZSX Primus) 분석을 진행하였다. 또한 흡착제 표면의 작용기 관찰을 위한 FT-IR (Thermo Fisher, Nicolet 6700) 분석과 C, H, O, N, S의 함량을 확인하기 위한 원소분석기(ThermoFinnigan, FlashEA112) 분석 및 표면에 존재하는 공극의 비표면적은 BET 분석기 (MicrotracBEL corp, BELSORP-mini II)로 분석하였다.

## 2.3 Batch test

중금속 처리를 평가하기 위해 Cu, Cd, Pb, Zn의 단일 인공

폐수를 제조하였다. 각각  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (EP, Daegung, Korea),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (GR, KANTO, Japan)의 시약을 사용하였다. 용액의 pH는 0.1N의 NaOH와  $HNO_3$ 를 사용하여  $3.00 \pm 0.05$ 로 조절하였다(Jeon et al., 2020). 다음으로 개질에 사용된 시약은 1M의 NaOH (EP, OCI, Korea), KOH (EP, Duksan, Korea), Oxalic acid (GR, Samchun, Korea) 시약을 사용하였다. 개질 전과 후의 중금속 처리 능력을 비교하기 위한 각각의 중금속 농도는 100 mg/L로 설정하였으며, pH는  $3.00 \pm 0.05$ 으로 조절하여 제조하였다. 300 mL 삼각플라스크에 각 AP, SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500 1g과 중금속 용액 100 mL를 첨가하였다. 이후 파라필름으로 막은 후 incubator에 20°C에서 150 rpm으로 24시간 동안 교반하였다(Jang et al., 2021). 이후 원심분리 후 여과하였으며, 0.45  $\mu m$ 의 실린지 필터로 필터링 후 ICP-OES (Pekin Elmer, DV-5700)으로 분석하였다. 이후 식 (1)을 사용하여 제거량 및 흡착량을 계산하였다.

$$q_m = \frac{(C_o - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

여기서, V는 용액 부피(L), M은 흡착제의 양(g)을 의미한다.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Characterization of adsorbents

Fig. 1은 AP, SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500의 XRD 분석 결과이다. AP는 Calcite peak이 주 peak으로 관찰되었으며 SBP500은 Calcite peak 이외에 Portlandite peak, Lime peak이 추가적으로 생성된 것을 관찰하였다. 또한 NSBP500

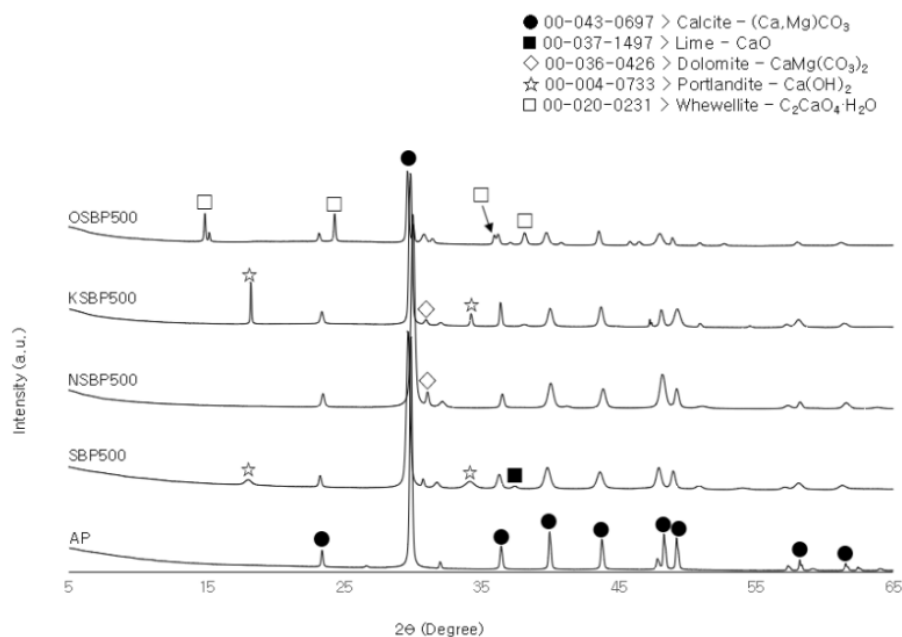


Fig. 1. XRD patterns for SBP500, NSBP500, KSBP500 and OSBP500.

에서는 Dolomite peak, KSBP500은 Portlandite peak, Dolomite peak이 관찰되었으며, OSBP500에서는 Whewellite peak이 관찰되었다. Qiu et al. (2021)은 흡착제의 광물 성분(Mineral component)은 중금속과의 반응 시 착물화(Complexation) 및 공침(Co-precipitation)을 통해 중금속 처리 능력을 향상시킨다고 보고하였다. 이에 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 추가된 peak들을 통해 중금속 처리 능력을 더욱 개선시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

AP와 SBP500의 무기산화물 형태를 파악하기 위한 XRF 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. AP와 SBP500은 CaO가 주로 분포함을 확인하였으며, AP의 86%에서 SBP500이 87.2%로 증가한 것으로 보아 열분해 과정 동안 산화물 형태인 Ca 기준 다른 산화물의 손실로 인해 CaO 함량이 증가한 것으로 보인다.

AP와 SBP500의 원소분석 결과는 Table 2에 나타내었다. 열분해 후 SBP500의 수득률은 66.5%로 감소하였고, 수분함

량은 2%에서 0.4%로 감소하는 경향을 보였다. 수득률 감소의 원인 중 하나인 휘발분 함량은 23.03%에서 0.47%로 감소하였으며, 회분함량은 40.37%에서 15.8%로 감소하였다. 이러한 감소는 열분해 과정 중 수산기의 탈수 작용, 지방족 화합물의 축합반응 및 휘발성 물질의 손실에 의한 것으로 알려져 있다 (Jeon et al., 2020; Lim et al., 2014; Novak et al., 2009).

한편 바이오차는 열분해되면서 탄소함량이 높아지는 것으로 알려져 있으나(Lim et al., 2014), 본 원소분석 결과 SBP500은 18.07%(AP)에서 14.38%로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 유·무기 복합물질로 이루어진 AP가 500°C의 열분해 과정에서 유기탄소의 감소와 달리 무기탄소인 CaCO<sub>3</sub>가 CO<sub>2</sub>형태로 전환되지 않음에 따른 것으로 보이며 이는 77.94%에서 84.27%로의 산소 함량 증가에도 영향을 미친 것으로 판단된다(Jeon et al., 2020). pH는 7.41에서 12.6으로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 아래 식 (2)~(4)과 같이, AP의 주요 물질인 CaCO<sub>3</sub>가 열분해 과정에서 CaO와 Ca(OH)<sub>2</sub>로 일부 변환되면서 더욱 알칼리화된 것으로 판단된다. 이러한 표면의 강알칼리화로 SBP500의 표면에 음전하는 증가하였을 것으로 판단되며, 이에 Qui et al. (2021)은 표면에 존재하는 음전하는 양전하인 중금속 이온과 정전기적 인력으로 인한 이온 교환 능력 증가로 처리 능력을 더욱 개선시킬 수 있다고 보고하였다.

**Table 1.** Major chemical composition of AP and SBP500

Compound	Proportion (%)	
	AP	SBP500
CaO	86.0	87.2
MgO	7.24	8.50
SO <sub>3</sub>	2.68	0.21
Na <sub>2</sub> O	1.37	0.42
Cl	0.84	0.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.58	1.30
SrO	0.43	0.40
SiO <sub>2</sub>	0.31	0.16
K <sub>2</sub> O	0.17	0.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.05
WO <sub>3</sub>	0.03	0.12
MnO	0.02	0.02

**Table 2.** Physicochemical properties of AP and SBP500

Parameters	Unit	AP	SBP500
Yield	wt (%)	-	66.46
Moisture	"	2	0.4
Mobile matter	"	23.03	0.47
Ash	"	40.37	15.8
pH (1:10)	"	7.41	12.6
C	wt (%)	18.07	14.38
H	"	1.76	0.43
O	"	77.94	84.27
N	"	2.23	0.91
S	"	-	-
H/C	"	0.1	0.03
O/C	"	4.31	5.86
N/C	"	0.12	0.06

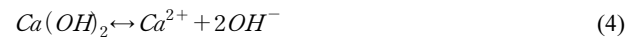
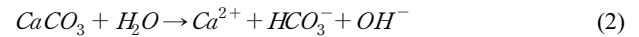


Fig. 2는 AP(a)와 500°C로 열분해 후 SBP500(b)의 모습이 며, Fig. 3은 AP, SBP500과 개질 후 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 SEM 분석 결과이다. 흡착제 표면의 공극과 표면적은 열분해 온도에 따라 상이하며, 일반적으로 열분해 온도가 상승할수록 증가하는 것으로 보고되고 있다(Moon et al., 2018). Fig. 2와 같이, 불순물에 의해 공극이 막혀있는 AP(a)와 달리 SBP500(b)에서는 상당한 공극을 관찰할 수 있었다. 또한 개질된 각 NSBP500(c), KSBP500(d), OSBP500(e)의 표면 관찰 결과, An et al. (2020), Li et al. (2018), Shin et al. (2015)에서는 개질 과정 중 표면에 개질 용액의 침착 및 부식으로 인한 공극 막힘 및 깨짐 현상 등으로 인한 표면 변화를 보고한 바 있으나, 본 연구에서의 NSBP500, KSBP500, OSBP500은 SBP500과 육안으로 비교 시 큰 표면 변화는 없는 것으로 관찰되었다.

다음으로 Table 3은 AP, SBP500과 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 BET 분석 결과이며 각 비표면적, 공극부피 및 평균 공극 직경을 제시하였다. 우선 열분해 후 SBP500은 AP보다 각 10.3배, 17배, 2.1배 증가한 것을 확인하였다. 이는 500°C의 열분해 과정 시 고온에 의한 탈수산 작용으로 수분 손실 및 휘발성 물질 제거로 인해 본래 막혀있던 기공이 나타난 것으로 보인다(Li et al., 2017; Lim et al., 2015). 다음으로

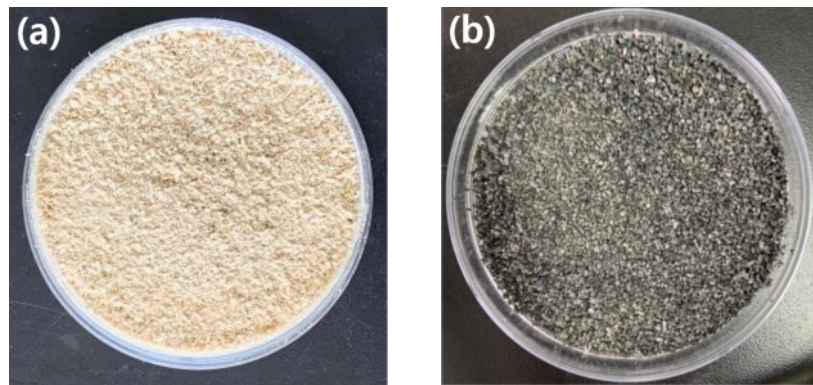


Fig. 2. AP (-#10 mesh) (a) and the SBP500 (-#10 mesh) (b).

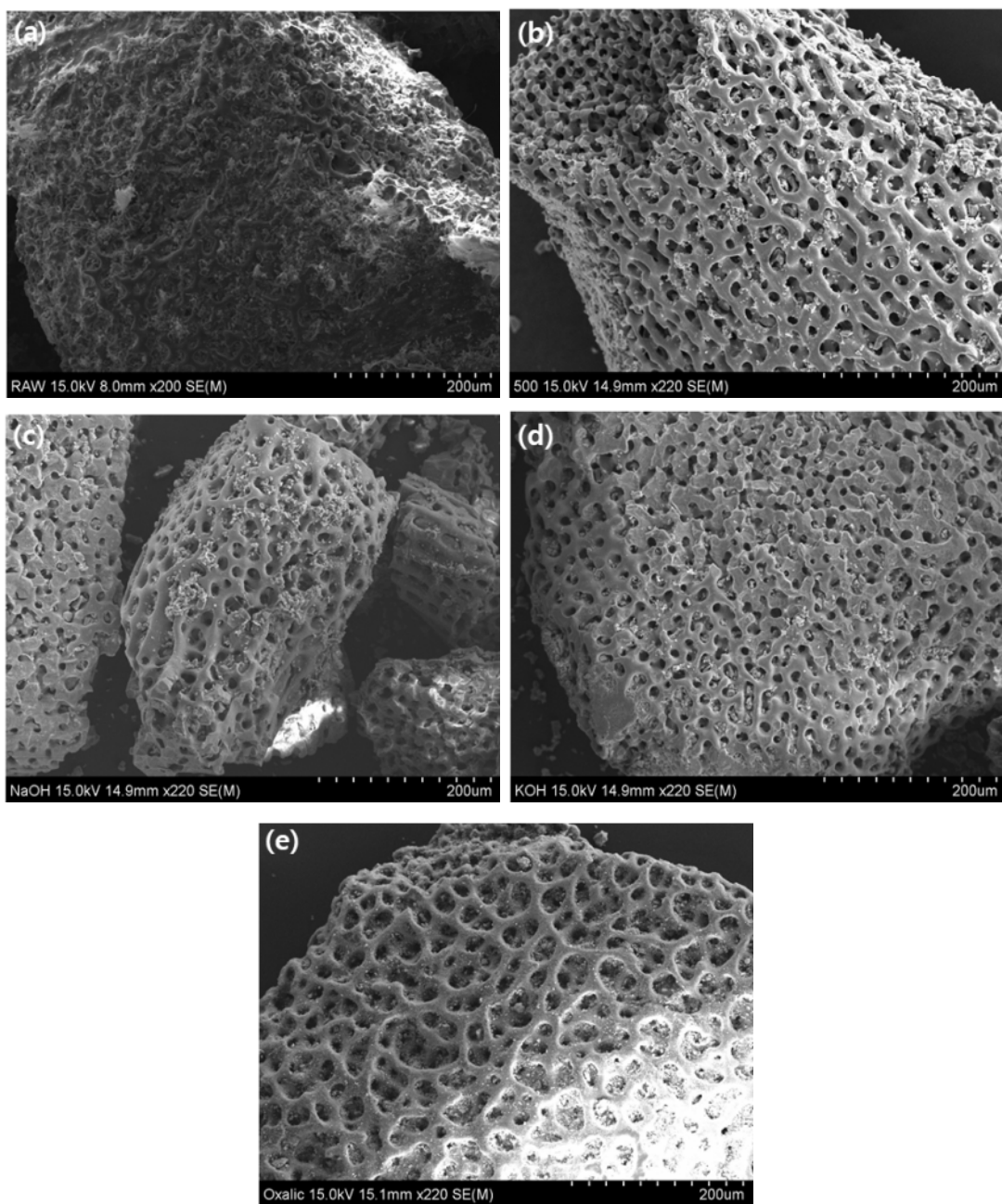


Fig. 3. SEM images of AP (a), SBP500 (b), NSBP500 (c), KSBP500 (d) and OSBP500 (e).

**Table 3.** BET analysis results for AP and SBP500, NSBP500, KSBP500 and OSBP500

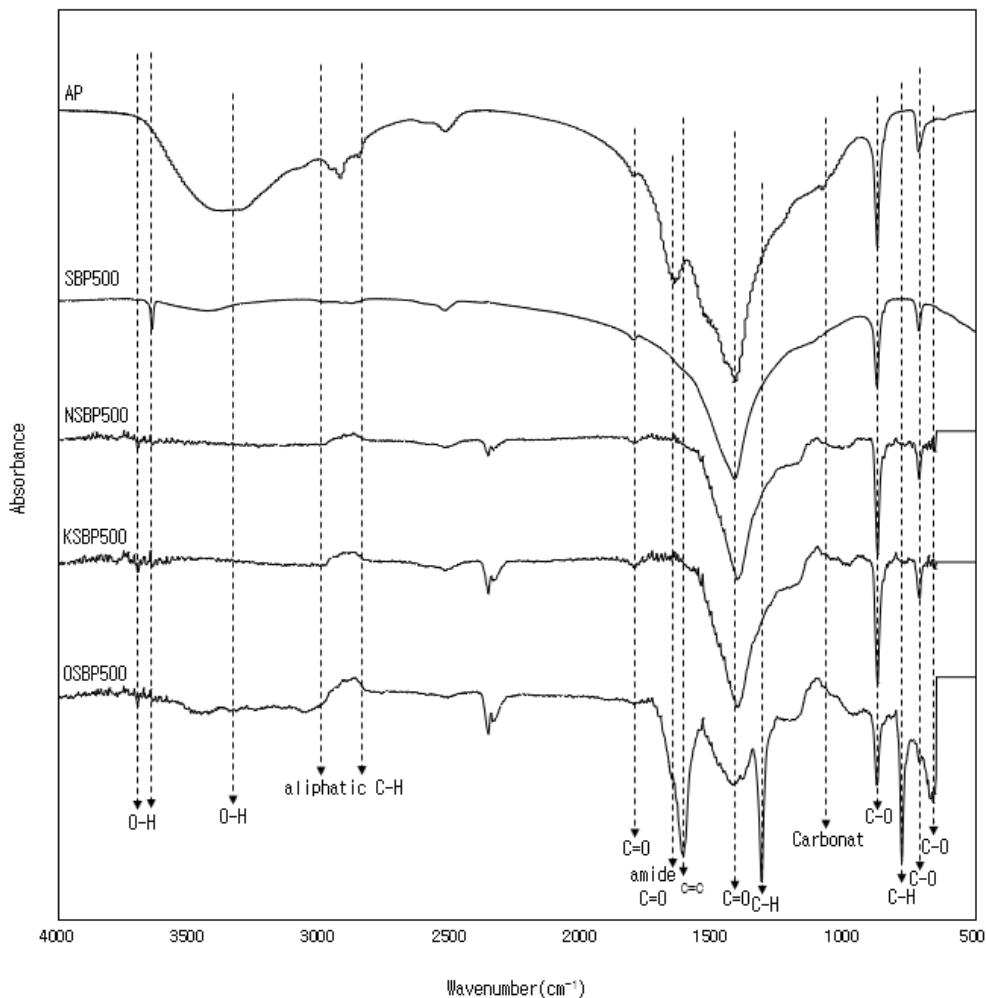
	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Mean pore diameter (nm)
AP	0.33	0.002	19.5
SBP500	3.4	0.034	39.9
NSBP500	4.09	0.54	45.6
KSBP500	5.74	0.77	39.3
OSBP500	4.74	0.39	49.2

NSBP500, KSBP500, OSBP500의 BET 분석 결과, SBP500과 비교 시 NSBP500은 1.2배, 15.9배, 1.1배, KSBP500은 1.7배, 22.7배, OSBP500은 1.4배, 11.5배, 1.2배 증가한 것을 관찰하였다. Ding et al. (2016)과 Peng et al. (2017)은 개질 과정 시 개질 용액의 부식성 및 산화 능력이 흡착제 사이의 다공성 증가에 기인한다고 보고한 바 있다.

Fig. 4는 AP, SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500의 FT-IR 분석 결과이다. 우선 AP와 SBP500과 비교 시 AP보다 SBP500의 작용기는 대체로 감소하거나 완만해지는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 고온에서 바이오차로의 제조 시 공극, 표면적 및 pH 등은 증가하는 것과 달리 작용기는 감소하

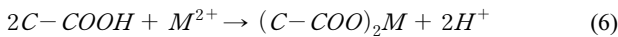
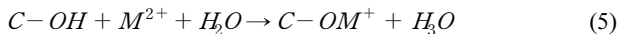
는 경향을 보인다. 이는 열분해 과정 시 휘발성 물질 감소로 판단되며(Lim et al., 2014; Oh and Chang, 2020), Table 2의 H/C, N/C 원자비의 감소를 볼 수 있듯이 이는 hydroxyl, amino group의 작용기가 감소했을 것으로 판단된다.

우선 AP에서는 3,369 cm<sup>-1</sup>에서 물 분자 사이의 수소 가교(Hydrogen-bridging)로 인한 넓은 O-H stretching이 나타났으며(Mojet et al., 2010), 2,854~2,956 cm<sup>-1</sup>에서는 aliphatic C-H stretching, 1,651 cm<sup>-1</sup>에서는 amide C=O stretching, 1,084 cm<sup>-1</sup>에서는 탄산염(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)의 존재를 나타내는 aryl carbonate, SBP500은 3,643 cm<sup>-1</sup>에서 carboxyl group의 O-H stretching이 나타났(Inthapanya et al., 2019; Jeon et al., 2020).



**Fig. 4.** FT-IR spectrums for AP, SBP500, NSBP500, KSBP500 and OSBP500.

공통적으로 AP, SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500은 1,805  $\text{cm}^{-1}$ 과 1,416  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O stretching과 C-O stretching, 874  $\text{cm}^{-1}$  및 715  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching이 관찰되었다. 이러한 작용기는 주로  $\text{CaCO}_3$ 에서 특징적으로 나타나는 작용기들로, 특히 위 작용기들은 탄산염( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 광물의 존재를 뜻하는 것으로 알려져 있으며(Peng et al., 2017; Tizo et al., 2018; Witton, 2011; Wu et al., 2014), 또한 Cai et al. (2009)은  $\text{CaCO}_3$ 의 표면에는 약 1080  $\text{cm}^{-1}$ , 870  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$ , 700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 특징적인 탄산염( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 흡착 band를 가지고 있다고 보고하였다. 흡착질에 대한 흡착제의 흡착 메커니즘 중 하나는 작용기와의 결합에 기인할 수 있다(Feng et al., 2011). 이러한 작용기들은 중금속과의 표면 복합체를 형성할 수 있는 주요 메커니즘이 될 수 있으며, 특히 hydroxyl, carboxylic group의 작용기들은 아래 식과 같은 반응으로 이루어질 수 있다(Peng et al., 2017). 다음으로 각 NSBP500, KSBP500, OSBP500에서는 공통적으로 3699  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Hydroxyl group의 O-H stretching이 추가적으로 나타났다. 또한 NSBP500과 KSBP500에서 874, 714  $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching 강도의 강화를 확인하였으며 OSBP500에서 1614  $\text{cm}^{-1}$ 의 C=C stretching, 1315  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching, 781  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching, 661  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching이 추가적으로 생성된 것을 확인하였다.



### 3.2 Batch tests

Fig. 5는 개질 후 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 중금속

처리 능력이 개선되었는지 확인을 위해 실험한 결과로, 흡착량으로 나타내었다. 실험 결과, Cu에서 SBP500(14.5 mg/g)과의 비교 시 NSBP500은 1.4배(20.3 mg/g), KSBP500은 2배(28.5 mg/g), OSBP500은 5.8배(84.2 mg/g) 증가하였으며, Cd에서는 SBP500(42.9 mg/g)보다 NSBP500은 1.5배(63.2 mg/g), KSBP500은 1.8배(75.9 mg/g), Zn에서는 SBP500(81.2 mg/g)과 비교시 NSBP500은 1.2배(93.2 mg/g), KSBP500은 1.2배(9.3 mg/g) 증가하였다. Feng et al. (2011)은 개질된 orange peel 흡착제를 중금속 처리에 활용한 결과, 흡착 능력이 개질 전보다 증가함을 확인하였으며 이는 개질 후 작용기 증가로 인한 이온교환능력 증가 및 중금속과 작용기와의 킬레이트 작용에 의한 흡착 능력이 증가한 것으로 보고하였다. Zhu et al. (2008)은 citric acid으로 개질한 soy bean 흡착제를 중금속 처리에 활용한 결과 흡착 능력 증가를 확인하였으며, 이는 개질 후 개선된 다공성 구조 및 카르복실 작용기의 증가에 기인함을 보고하였다. 또한 Li et al. (2018)은 KOH로 개질한 potato stems와 leaves를 중금속 처리에 활용한 결과 흡착 능력의 증가를 확인하였으며 이는 개질 후 공극부피 증가와 O-H 및 C=O 작용기의 강도 강화가 흡착 능력 증가에 기여함을 보고하였다. 이에 따라 처리 능력 증가의 요인으로 개질 후 흡착제의 표면 변화에 기인할 수 있으며, 본 연구에서의 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 중금속 처리 능력의 증가는 특성평가에서 제시하였던 비표면적, 작용기, 광물 성분 등의 증가로 인한 것으로 판단된다.

### 3.3 characteristic evaluation after batch tests

Figs. 6-9는 실험 후 SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500의 잔여물을 여과하여 중금속 처리 후 작용기 변화를 관찰하기 위한 FT-IR 분석 결과이다. 기존 Fig. 4의 스펙트럼에

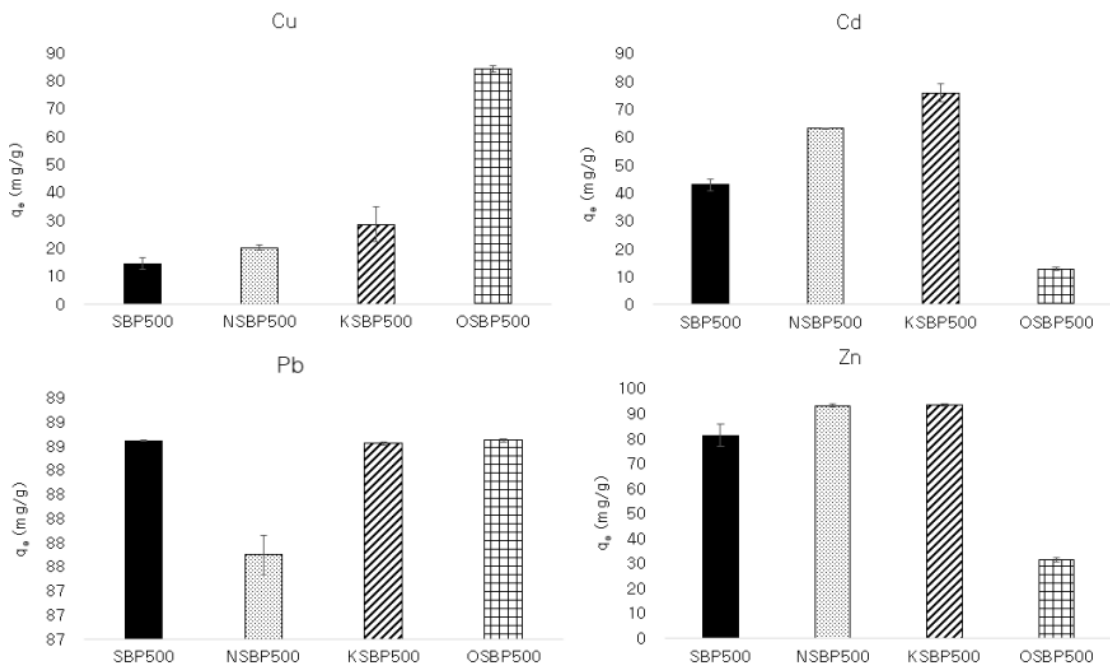


Fig. 5. Heavy metal adsorption amounts for samples SBP500, NSBP500, KSBP500, and OSBP500.

서 중금속 처리 후 약간의 작용기 변화를 관찰하였다. 우선 SBP500에서(Fig. 6) 각 처리된 Cu, Cd, Pb, Zn의 스펙트럼에서는 모두 3699  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Hydroxyl group의 O-H stretching이 관찰되었으며, 기존 SBP500 스펙트럼에서의 2524  $\text{cm}^{-1}$ 는 C-H symmetric stretching으로, 처리 후 2517, 2513, 2511, 2517  $\text{cm}^{-1}$ 로 약간의 이동이 관찰되었다. 또한 1805  $\text{cm}^{-1}$ 의 C=O stretching은 모두 1797  $\text{cm}^{-1}$ 로의 약간의 이동이 관찰되었으며, 1620  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=C stretching이 추가적으로 관찰되었다. 1416  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-O stretching은 각 1408, 1408, 1410, 1408  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동이 관찰되었으며, 마지막으로 874, 715  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching의 강도가 강화된 것을 관찰하였다.

다음으로 NSBP500(Fig. 7)에서는 1408  $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching에서 1414, 1402, 1402, 1403  $\text{cm}^{-1}$  (Cu, Cd, Pb, Zn 순)로 약간의 이동이 관찰되었으며, 874  $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching의 강도 강화를 확인하였다. KSBP500(Fig. 8)에서도 1408  $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching가 1409, 1402, 1413, 1409  $\text{cm}^{-1}$ 로의 이동이 관찰되었다. 다음으로 OSBP500(Fig. 9)에서의 Cu는 3467, 3450  $\text{cm}^{-1}$ 의 O-H stretching, 1664  $\text{cm}^{-1}$ 의 C=O stretching, 1422  $\text{cm}^{-1}$ 의 1416  $\text{cm}^{-1}$ 으로 이동, 1315  $\text{cm}^{-1}$ 가 1318  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동, 875  $\text{cm}^{-1}$ 의 873  $\text{cm}^{-1}$ 로의 이동 및 강도 강화, 780  $\text{cm}^{-1}$ 의 782  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동, 661  $\text{cm}^{-1}$ 이 667  $\text{cm}^{-1}$ 로 이동, 714  $\text{cm}^{-1}$ 의 C-O stretching의 강도 강화를 확인하였다.

여러 문헌에서는 오염물질 처리 후 작용기의 생성 및 이동

변화는 처리 과정에서 작용기와 중금속 간의 강한 상호작용에 의한 것으로 보고하였으며(Ahmad et al., 2014; Feng et al., 2011; Li et al., 2018), 특히 hydroxyl, carboxyl, carbonyl group과 같은 산소를 포함하는 작용기는 중금속과의 배위결합을 형성하여 표면에 안정적인 복합체를 형성한다고 보고하였다. 이에 Li et al. (2017)은 흡착 후 C=C, C=O stretching peak의 변화를 통해 흡착제와 중금속과의  $\pi-\pi$  상호작용에 의한 것으로 판단하였으며, Xu et al. (2013)은 흡착 이후  $\text{CO}_3^{2-}$ 와  $\text{PO}_4^{3-}$ 와 관련한 작용기의 변화를 통해  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ 이 중금속과의 복합체 형성 또는 침전에 기여했을 것이라고 판단하였다.

이에 본 연구 결과에서 변화가 관찰된 작용기들 또한 중금속 처리에 상당한 영향을 끼쳤을 것으로 판단되며, 특히 탄산염( $\text{CO}_3^{2-}$ )의 존재를 나타내는 작용기 변화의 관찰을 통해, 중금속의 안정적인 복합체 형태로의 표면 침전에 기여했을 것으로 판단된다.

Fig. 10은 실험 후 각 SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500의 표면의 중금속 존재 형태를 관찰하기 위한 FE-SEM 분석 결과이며 대표적으로 중금속 별(Cu, Cd, Pb, Zn)로 4장을 선별하여 제시하였다. KSBP500에서 Cu는 나노선(NanoWire) 구조(Ma et al., 2016)의  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  형태를 확인할 수 있었으며 또한 KSBP500에서 Cd는 정육면체의  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  형태(Saghatforoush et al., 2012)로 뾰뾰이 덮여있는 것을 관찰하였다. Pb

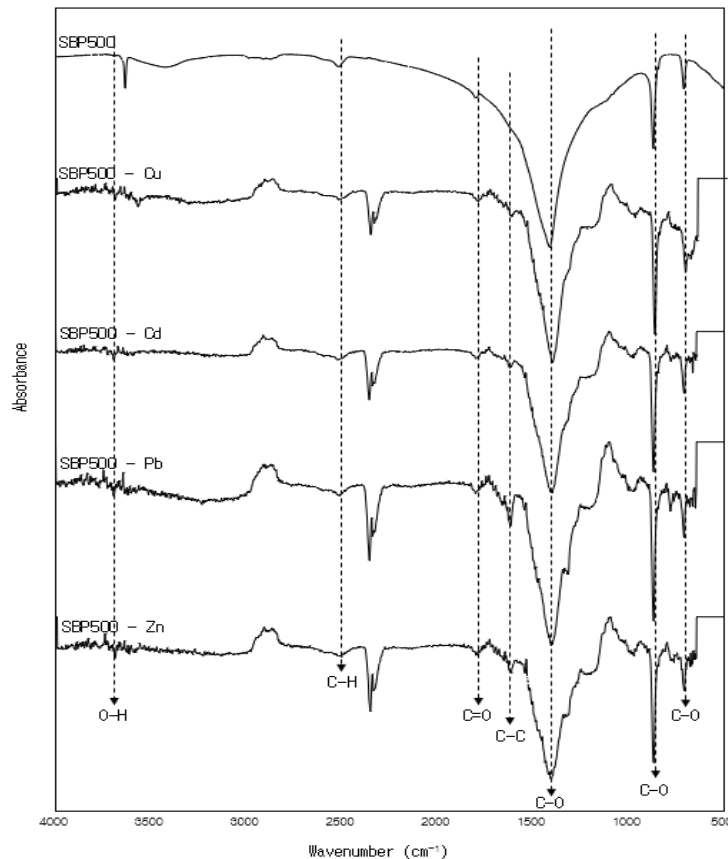


Fig. 6. FT-IR spectrums of SBP500 after heavy metals adsorption.



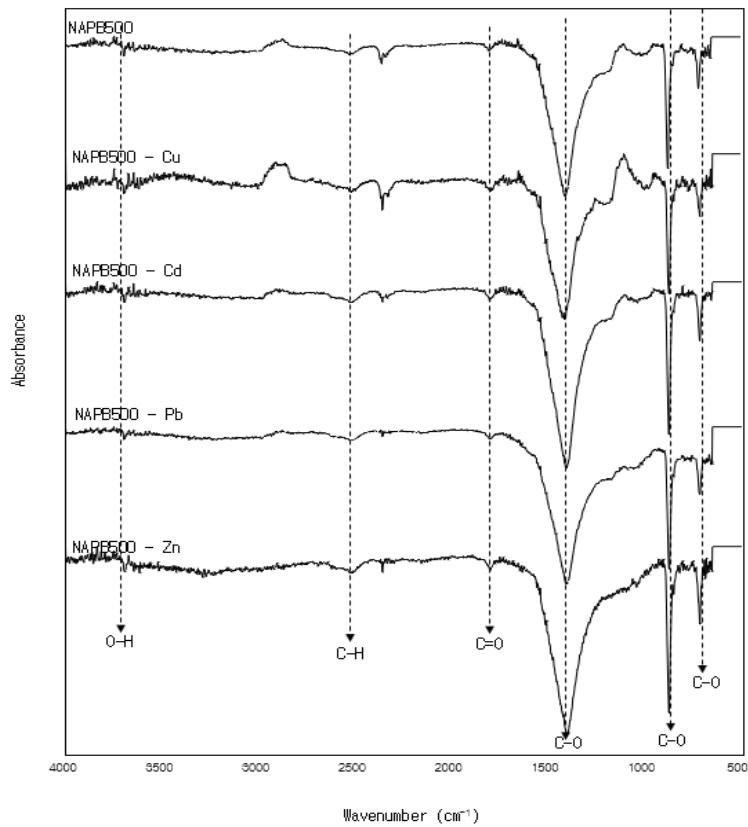


Fig. 7. FT-IR spectrums of NSBP500 after heavy metals adsorption.

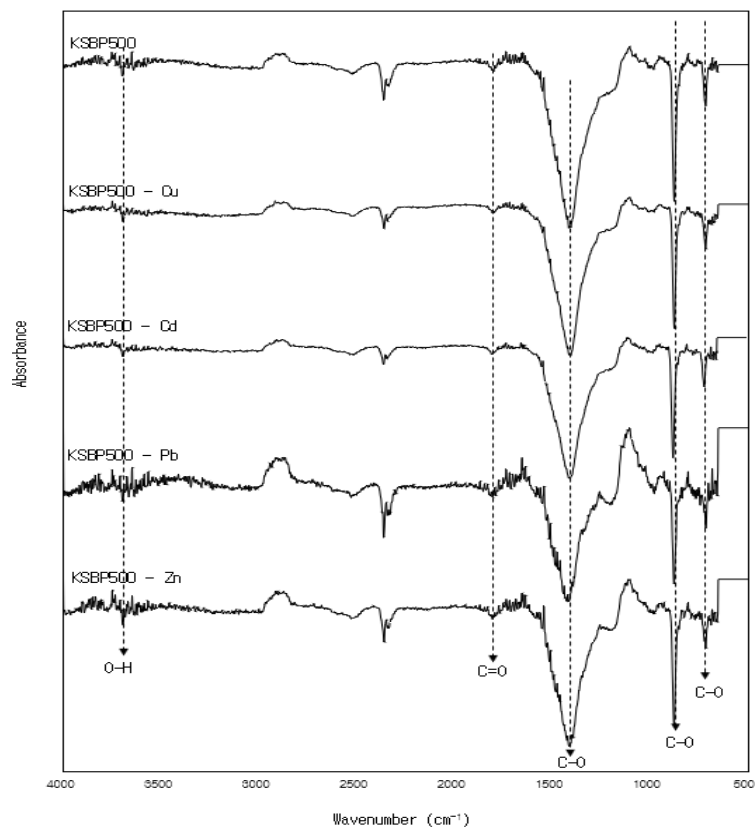


Fig. 8. FT-IR spectrums of KSBP500 after heavy metals adsorption.

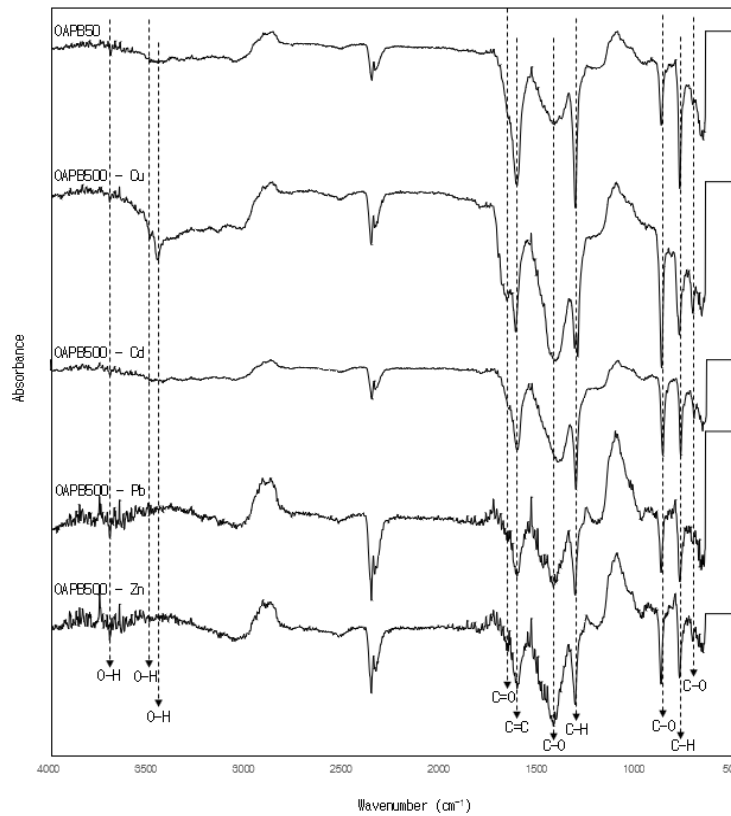
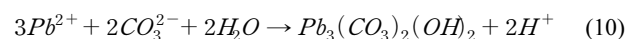
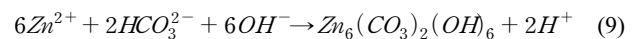


Fig. 9. FT-IR spectrums of OSBP500 after heavy metals adsorption.

는 NSBP500을 통해 육각형 원자층 구조(Cunha et al., 2014)의  $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ 를 관찰하였다. 또한 Zn은 KSBP500에서 판(plate)과 같은 구조 형태(Giri et al., 2013; Wahab et al., 2007)의  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  조각들로 무작위로 덮여있는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 광물은 식 (2)~(4)와 같이 수용액 내에 존재하는 OH-,  $HCO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ 과 중금속과의 식 (7)~(10)과 같은 반응으로 생성되었을 것으로 판단된다. 또한 이는  $CaCO_3$ 를 주성분으로 한 타 문헌의 흡착제에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있었다. Du et al. (2011)은 흡착제로 aragonite와 mollusk shell를 활용하여 Cd, Pb, Zn을 처리 시 각  $CdCO_3$ ,  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  등을 형성하는 것으로 판단하였으며, 이는 이온교환 및 흡착제로 방출된 탄산염( $CO_3^{2-}$ )에 의한 금속-탄산염 침전에 기인하는 것으로 보고하였다. 또한 Aziz et al. (2008)의 limestone을 흡착제로 활용한 연구에서 Cd, Zn을 처리 시 이온교환을 통한  $CdCO_3$  및  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 으로 침전된다고 보고하였으며, Lee et al. (2017)의 Crab shell을 흡착제로 활용한 연구에서도 Pb의 처리는 주로 용액 내  $CaCO_3$ 의 용해에 의한 탄산염( $CO_3^{2-}$ )에 의하는 것으로, SEM을 통한 표면 관찰을 통해  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 으로 침전됨을 확인하였다. 마지막으로 Alidoust et al. (2015)의 oyster shell을 흡착제로 활용한 연구에서 Cd가  $Cd(OH)_2$ 로, García-Sánchez and Avarez-Ayuso (2002)의 calcite를 활용한 연구에서 Zn과 Cd가  $CdCO_3$ ,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 으로 침전된 것으로 보고하였다. 이에 이전 연구들에서 주 메커니즘으로 표면의  $Ca^{2+}$ 과의 이온교환이나 용해성이 낮은 금속-탄산염 복합체로의 표면 침전을

보고한 것을 확인하였으며, Al-Degs et al. (2006)은  $Ca^{2+}$ 과의 이온교환에 의한 흡착이나 탄산염( $CO_3^{2-}$ ) 복합체를 형성하는 금속은 불용성의 광물로 형성되어 표면에 강하게 흡착된다고 보고하였으며, 여러 문헌에서는 이를 표면에 중금속을 보유(Retention)한다고 보고하였다(Al-Degs et al., 2006; García-Sánchez et al., 2002; Godelitsas et al., 2003; Góez del Río et al., 2004).

흡착제의 중금속 처리는 흡착제 표면의 비표면적, 다공성, 작용기, 이온 교환 능력 등의 특징에 따라 달라진다. 이러한 여러 요인들은 중금속 처리에 다양한 영향을 미치며, 작용되는 메커니즘 또한 복잡하기 때문에 주어진 중금속에 따라 다른 메커니즘이 나타날 수 있다(Qiu et al., 2021). 이에 본 연구에서는 중금속 처리 후 SEM, FT-IR 분석을 통해 중금속 처리에 대해 단일의 메커니즘에 기인하는 것이 아닌 복합적인 메커니즘을 수반하는 것으로 판단하였다.



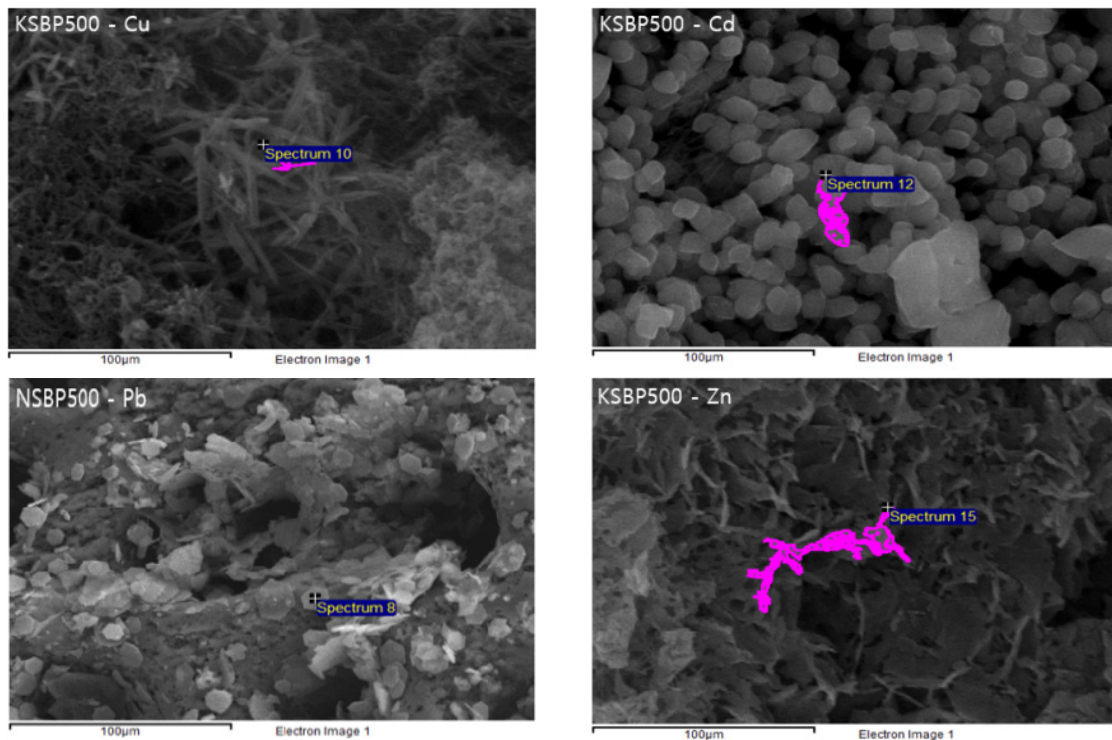


Fig. 10. SEM analysis of heavy metals adsorbed on adsorbents.

#### 4. Conclusion

본 연구에서는 별 불가사리를 SBP500으로 제조 후 SBP500을 NaOH (NSBP500), KOH (KSBP500), Oxalic acid (OSBP500)로 화학적 처리를 통해 개질하였다. 이후 다양한 기기 분석을 통해 표면 특성평가를 진행하였다. XRD 분석 결과, AP는  $\text{CaCO}_3$ 를 주성분으로 한 형태를 띄었으며 SBP500은  $\text{CaCO}_3$ 와 함께 열분해 과정으로 인한  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  peak도 추가적으로 관찰되었다. 개질 후 NSBP500은 기존  $\text{CaCO}_3$  이외에도 Dolomite ( $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ), KSBP500은 Dolomite ( $\text{CaMg(CO}_3)_2$ ) peak, Portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) peak, OSBP500은 Whewellite ( $\text{C}_2\text{CaO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) peak이 추가로 관찰되었다. 또한 FT-IR 분석을 통해서도 AP에서 SBP500으로 변환 시에는 작용기 감소 및 완만해지는 경향을 보였지만 NSBP500, KSBP500, OSBP500은 개질 후 추가적으로 작용기 생성 및 기존 작용기의 강도 강화를 확인할 수 있었다. 이후 NSBP500, KSBP500, OSBP500의 중금속 처리 능력 개선을 확인하기 위한 batch test를 진행한 결과, SBP500과 비교했을 시 NSBP500은 Cu에서 1.4배, Cd에서 1.5배, Zn에서 1.2배, KSBP500은 Cu에서 2배, Cd에서 1.8배, Zn에서 1.2배, OSBP500은 Cu에서 5.8배 흡착량이 증가한 것을 확인하였다. 이후 SBP500, NSBP500, KSBP500, OSBP500의 잔여물을 이용하여 FT-IR 분석을 통해 새로운 작용기 생성 및 이동 변화를 확인할 수 있었으며, SEM 분석 결과 KSBP500에서 Cu는 나노선(Nano-Wire) 구조의  $\text{Cu(OH)}_2$  형태를 확인할 수 있었으며 또한 KSBP500에서 Cd는 정육면체의  $\text{Cd(OH)}_2$  형태로 뿔뿔이 덮여있는 것을 관찰하였다. Pb는 NSBP500을 통해 육각형 원자

층 구조의  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ 를 관찰하였으며 Zn은 KSBP500에서 판(plate)과 같은 구조 형태의  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  조각들로 무작위로 덮여있는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 따라 표면의 음전하와 양전하인 중금속과의 정전기적 상호작용 및  $\text{Ca}^{2+}$ 와의 이온교환, 작용기 및 탄산염( $\text{CO}_3^{2-}$ )과의 복합체 형성 등 흡착과 침전의 복합적인 메커니즘을 따르는 것으로 판단되었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(과제번호 : 2019R1F1A1053374)의 지원으로 수행한 연구이며, 이에 감사드립니다.

#### References

- Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., and Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A., and Walker, G. M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40, 2645-2658.
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H., and Watanabe, M. (2015). Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells, *Journal of Environmental Management*, 150, 103-110.
- An, Q., Jiang, Y. Q., Nan, H. Y., Yu, Y., and Jiang, J. N.

- (2019). Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by  $\text{KMnO}_4$  and KOH-modified peanut shell biochar: Implicit mechanism, *Chemosphere*, 214, 846-854.
- An, S. K., Song, W. J., Park, Y. M., Yang, H. A., and Kweon, J. H. (2020). Effects of chemical modification on surface characteristics and 2,4-dichlorophenol adsorption on activated carbon, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 34(6), 425-435.
- Aziz, H. A., Adlan, M. N., and Ariffin, K. S. (2008). Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresource Technology*, 99, 1578-1583.
- Cai, G. B., Chen, S. F., Liu, L., Jiang, J., Yao, H. B., Xu, A. W., and Yu, S. H. (2009). 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: Nucleation, transformation and crystal growth, *CrystEngComm*, 12(1), 234-241.
- Chen, J. P., Wu, S., and Chong, K. H. (2003). Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon*, 41, 1979-1986.
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., and Gao, B. (2021). Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review, *Environmental Pollution*, 273, 116448.
- Cunha, D. L., Pereira, G. F. C., Felix, J. F., Aguiar, J. A., and De Azevedo, W. M. (2014). Nanostructured hydrocerussite compound ( $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) prepared by laser ablation technique in liquid environment, *Materials Research Bulletin*, 49, 172-175.
- Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y. Y., Chen, Y., Zhang, X., Gao, F., and Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review, *Chemosphere*, 211, 235-253.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M. N. M., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ahmad, T., Shamuzzoha, M., and Ahmad A. (2011). Sorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using calcium oxide activated date (phoenix dactylifera) stone carbon: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 3607-3619.
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., and Gao, B. (2016). Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 239-245.
- Du, Y., Lian, F., and Zhu, L. (2011). Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells, *Environmental Pollution*, 159(7), 1763-1768.
- Feng, N., Guo, X., Liang, S., Zhu, Y., and Liu, J. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *Journal of Hazardous Materials*, 185, 49-65.
- García-Sánchez, A. and Avarez-Ayuso, E. (2002). Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Minerals Engineering*, 15(7), 539-547.
- Gil, T. H., Lee, W. H., and Ahn, J. H. (2020). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by pumpkin-seed residue, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 42(1), 10-18.
- Giri, A. K., Sinhamahapatra, A., Prakash, S., Chaudhari, J., Shahi, V. K., and Panda, A. B. (2013). Porous ZnO microtubes with excellent cholesterol sensing and catalytic properties, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(3), 814-822.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S., and Putnis, A. (2003). Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions, *Environmental Science & Technology*, 37(15), 3351-3360.
- Gómez del Río, J. A., Morando, P., and Cicerone, D. S. (2004). Natural materials for treatment of industrial effluents: Comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: Batch experiments, *Journal of Environmental Management*, 71(2), 169-177.
- Inthapanya, X., Wu, S., Han, Z., Zeng, G., Wu, M., and Yang, C. (2019). Adsorptive removal of anionic dye using calcined oyster shells: Isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 5944-5954.
- Jang, H. R., Jeon, H. K., and Moon, D. H. (2021). Sorption of Cu, Zn, Pb and Cd from a contaminated aqueous solution using starfish (*Asterina pectinifera*) derived biochar, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 43(4), 274-285.
- Jeon, H. K., Cheong, K. H., Lee, J. S., Lee, J. W., and Moon, D. H. (2020). Adsorption of heavy metals in an aqueous solution using starfish (*Asterina pectinifera*) biochar, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 42(5), 267-279.
- Lee, J. W., Jeong, E. J., Lee, J. M., Lee, Y. G., and Chon, K. M. (2021). Comparative evaluation of methylene blue and humic acids removal efficiency using rice husk derived biochars and powdered activated carbon, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 37(6), 483-492.
- Lee, M. Y., Park, J. M., and Yang, J. W. (2017). Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Process Biochemistry*, 32(8), 671-677.
- Lee, Y. H. and Yim, S. B. (2014). Removal characteristics of heavy metals in acid mine drainage (AMD) using porous starfish ceramics (I) - Treatment of AMD in a batch reactor system, *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, 15(12), 15-24.
- Li, H., Dong, X., da Silva, E. B., De Oliveira, L. M., Chen, Y., and Ma, L. Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, 178, 466-478.
- Li, R., Wang, Z., Guo, J., Li, Y., Zhang, H., Zhu, J., and Xie, X. (2018). Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves, *Water science & Technology*, 77(4), 1127-1136.
- Lim, J. E., Kim, H. W., Jeong, S. H., Lee, S. S., Yang, J. E.,

- Kim, K. H., and Ok, Y. S. (2014). Characterization of burcucumber biochar and its potential as an adsorbent for veterinary antibiotics in water, *Journal of Applied Biological Chemistry*, 57(1), 65-72.
- Lim, J. E., Lee, S. S., and Ok, Y. S. (2015). Efficiency of poultry manure biochar for stabilization of metals in contaminated soil, *Journal of Applied Biological Chemistry*, 58(1), 39-50.
- Ma, M., Djanashvili, K., and Smith, W. (2016). Controllable hydrocarbon formation from the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> over Cu nanowire arrays, *Angewandte Chemie International Edition*, 55, 6680-6684.
- Mojet, B., Ebbesent, S., and Lefferts, L. (2010). ChemInform abstract light at the interface: The potential of attenuated total reflection, *Chemical Society Reviews*, 39, 4643-4655.
- Moon, D. H., Hwang, I. S., Koutsopyros, A., Cheong, K. H., Ok, Y. S., Ji, W. H., and Park, J. H. (2018). Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: A preliminary study, *Chemosphere*, 199, 459-467.
- Moon, D. H., Park, J. W., Chang, Y. Y., Ok, Y. S., Lee, S. S., Ahmad, M., Koutsopyros, A., Park, J. H., and Baek, K. T. (2013). Immobilization of lead in contaminated firing range soil using biochar, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 8464-8471.
- Moon, D. H., Yang, J. E., Cheong, K. H., Koutsopyros, A., Park, J. H., Lim, K. J., Kim, S. C., Kim, R. Y., and Ok, Y. S. (2014). Assessment of natural and calcined starfish for the amelioration of acidic soil, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(16), 9931-9938.
- Ngah, W. S. W. and Hanafiah, M. A. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresour. Technology*, 99, 3935-3948.
- Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Admedna, M., Rehrah, D., Watts, D. W., Busscher, W. J., and Schomberg, H. (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand, *Annal of Environmental Science*, 3, 195-206.
- Oh, H. S. and Chang, J. S. (2020). Enhancement of the congo red adsorption capacity of biochars by surface modification with MgCl<sub>2</sub> pretreatment, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 42(10), 472-481.
- Panahi, H. K. S., Dehghani, M., Ok, Y. S., Nizami, A. S., Khoshnevisan, B., Mussatto, S. I., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., and Lam, S. S. (2020). A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications, *Journal of Cleaner Production*, 270, 122462.
- Park, H. (2003). Development of industrialization technology with starfish, *Food industry and nutrition*, 8(3), 18-25.
- Park, M. H., Lee, G. R., Park, H. S., Jeong, S. J., and Kim, J. Y. (2018). Adsorption of lead and cadmium from wastewater utilizing nano zero valent iron supported by coffee ground, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 40(2), 82-90.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., and Xing, B. (2017). Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars, *Environmental Pollution*, 229, 846-853.
- Qiu, B., Tao, X., Wang, G., Li, W., Ding, X., and Chu, H. (2021). Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 155, 105081.
- Saghatforoush, L. A., Sanati, S., Mehdizadeh, R., and Hasanzadeh, M. (2012). Solvothermal synthesis of Cd(OH)<sub>2</sub> and CdO nanocrystals and application as a new electrochemical sensor for simultaneous determination of norfloxacin and lomefloxacin, *Superlattices and Microstructures*, 52, 885-893.
- Shin, W. S., Na, K. R., and Kim, Y. K. (2015). Characteristics of stabilization and adsorption of heavy metal (As<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>) by modified activated carbon, *Journal of Navigation and Port Research*, 39(3), 185-192.
- Tizo, M. S., Blanco, L. A. V., Cagas, A. C. Q., Cruz, B. R. B. D., Encoy, J. C., Gunting, J. V., Arazo, R. O., and Mabayo, V. I. F. (2018). Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution, *Sustainable Environment Research*, 28, 326-332.
- Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Dar, M. A., and Shin, H. S. (2007). Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 461, 66-71.
- Wang, H., Yuan, X., Zeng, G., Leng, L., Peng, X., Liao, K., Peng, L., and Xiao, Z. (2014). Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: Kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11552-11564.
- Witoon, T. (2011). Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent, *Ceramics International*, 37, 3291-3298.
- Wu, Q., Chen, J., Clark, M., and Yu, Y. (2014). Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures, *Applied Surface Science*, 311, 264-272.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., and Gao, B. (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 358-368.
- Zhu, B., Fan, T., and Zhang, D. (2008). Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 300-308.