Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 330-334
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1045

Article

아카시아 수피를 이용한 카드뮴 이온의 제거

최석순† · 김민지 · 차형준*

세명대학교 바이오환경공학과, *포항공과대학교 시스템생명공학부
(2016년 4월 27일 접수, 2016년 5월 1일 심사, 2016년 5월 15일 채택)

Removal of Cadmium Ions Using *Robina pseudoacacie* Bark

Suk Soon Choi†, Min-Ji Kim, and Hyung Joon Cha*

Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea
**School of Interdisciplinary of Bioscience and Biotechnology, Pohang University of Science and Technology, Pohang 37673, Korea*
(Received April 27, 2016; Revised May 1, 2016; Accepted May 15, 2016)

초 록

충북 지역 산림에서는 여러 가지 나무 수피들의 대량 생산으로 인하여, 이를 효과적으로 활용하는 기술 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 3종류(아카시아, 소나무, 밤나무) 수피들을 이용한 회분식 실험에 의하여, 수중에 용해된 10, 20, 50, 100 mg/L 카드뮴 이온의 제거효율이 가장 우수한 생물흡착제로서 아카시아 수피를 선별하였다. 그리고, 아카시아 수피를 사용하여 100 mg/L 카드뮴 이온의 제거효율을 증가시키기 위하여 다양한 산과 염기 처리가 수행되었다. 0.5 M 수산화칼륨(KOH)으로 아카시아 수피가 개질되었을 때, 비교적 높은 카드뮴 이온 제거효율과 흡착량을 얻었다. 또한, 9 M KOH로 개질된 아카시아 수피를 사용하여 30 min 반응이 이루어졌을 때, 100 mg/L 카드뮴 이온의 최대 제거효율은 84.3%를 나타내었다. 따라서, 본 실험 결과들은 수계와 토양에 다양한 농도로 존재하는 카드뮴 이온을 친환경적으로 처리할 수 있는 생물복원(bioremediation) 기술로 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

Abstract

Because several wood barks are massively produced in the forest area of Chungbuk province, it is required to develop technologies for their effective utilization. In this study, three kinds of barks from *Robina pseudoacacie*, *Pinus densiflora*, and *Castanea crenata* were used to remove water-soluble cadmium ions having 10, 20, 50, and 100 mg/L concentrations in each batch experiments, and *R. pseudoacacie* bark was selected as the most excellent biosorbent. Also, treatments with various acids and bases were performed to increase the removal efficiency of 100 mg/L cadmium ions using *R. pseudoacacie* bark as a biosorbent. When *R. pseudoacacie* bark was modified with 0.5 M KOH, the relatively high removal efficiency and adsorption amount of cadmium ions were obtained. In addition, when 9 M KOH-treated *R. pseudoacacie* bark was used for 30 min, the highest removal efficiency of 100 mg/L cadmium ions was 84.3%. Therefore, this experimental result can be effectively used as an environmental-friendly bioremediation technology to remove cadmium ions existed with various concentrations in water bodies and soils.

Keywords: *Robina pseudoacacie bark, removal of cadmium ions, bioremediation*

1. 서 론

산업의 발달로 인하여 납, 구리, 카드뮴, 수은 니켈 등 다양한 중금속이 함유된 폐수 발생량이 급속히 증가하여 심각한 환경오염을 일으키고 있다[1]. 또한, 중금속에 의한 수질오염은 수생태계에 대한 직접적인 피해 이외에도 자연 순환과정에 의하여 토양과 농작물의 생육에 영향을 미치며 먹이사슬을 통해 인체에 중금속이 축적되어 장기적인 피해를 유발한다고 보고되었다[2]. 특히, 카드뮴의 주요 오염원은 전기도금, 제련, 합금제조, 도료, 태양전지 제조와 같은 산업 공정에서 배출된다고 알려졌다[3]. 그리고 카드뮴은 미국 환경청(Environmental Protection Agency)에서 잠재적 발암물질로 분류되었으며[4], 또한, 카드뮴은 인간 건강에 심한 손상을 나타내고 만성적 노출은 신장 기능 장애를 유발시키며, 긴 반감기를 갖는다고 알려졌다[4,5].

카드뮴 이온 제거하는 처리 공정들에는 화학적 침전, 막여과, 전기화학적 처리, 이온교환, 역삼투 및 흡착이 알려졌다[4,6,7]. 그러나, 이러한 처리공정들은 저농도 중금속 제거에는 비효율적이거나 비경제적이라고 보고되었다[8]. 한편 최근들어 중금속 제거를 위한 생물흡착(biosorption) 기술은 경제적이고 친환경적이면서 효과적이라고 알려졌다[7]. 이러한 기술에서는 세균[9,10], 곰팡이[11,12], 효모[13,14] 조류

† Corresponding Author: Semyung University,
Department of Biological and Environmental Engineering, Jecheon 27136, Korea
Tel: +82-43-649-1337 e-mail: sschoi@semyung.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

를[15-17] 주요한 생물흡착제로 사용되고 있다. 또한, 농업부산물인 쌀겹질을 이용하여 카드뮴과 구리 흡착에 관한 연구가 이루어졌다[18,19].

수피는 나무의 표피로서 나무줄기나 가지 바깥쪽의 죽어있는 조직이며[20], 임목폐기물로서 소각 또는 산림에서 자연적으로 분해된다고 보고되었다[21]. 이러한 수피는 주로 유기화합물에 해당되는 polysaccharides와 polyphenolic compounds로 구성되었으며, 수피 구성물들은 중금속 이온들과 착화물의 가능성을 제시한다고 알려졌다[22].

본 연구에 사용된 수피는 충북의 산림지역에서 풍부하게 존재하며, 또한 2차적인 오염 문제가 없는 친환경적 물질로서 매우 경제성을 지니고 있기 때문에 중소규모의 카드뮴 처리 시설에 쉽게 적용 활용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

그리고, 현재까지 여러가지 나무 수피를 이용하여 수중에 함유된 다양한 농도의 카드뮴 이온 제거효율과 흡착량에 관한 비교 고찰이 아직까지 이루어지지 않았다. 또한 본 연구에서는 수중에 고농도로 존재하는 카드뮴 이온의 제거효율을 향상시키고자, 아카시아 수피에 수산화칼륨의 화학적 개질에 의한 새로운 생물흡착제를 제조하였으며, 이 흡착제를 사용하여 수계와 토양에 다양한 농도로 존재하는 카드뮴 이온을 효과적으로 처리하는 생물복원(bioremediation) 기술로 적용 및 발전시키고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료 및 흡착실험

본 연구에서는 충청북도의 산림지역에서 생산되는 생물 자원 중 하나인 수피(아카시아, 소나무, 밤나무)를 이용하여 다양한 농도로 수중에 존재하는 카드뮴 이온을 제거하고자 하였다. 이 실험에 사용한 수피들은 목재 표면으로부터 약 5 mm에 존재하는 부분을 채취하여 사용하였다. 여기서 채취된 수피는 믹서기(FM-909T, Hanil Co., Korea)를 이용하여 3 h 동안 분쇄 공정이 이루어졌다. 또한 분쇄한 수피는 체진동기(Analysette 3, Fritsch Co., Germany)를 이용하여 20 min 동안 균일한 입자 크기로 분리하였다. 이때 분리하여 얻어진 수피는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 이용하여 건조시켜서 수분을 제거하였다.

그리고, 3종류(아카시아, 소나무, 밤나무)의 수피를 사용하여 10, 20, 50, 100 mg/L 카드뮴 이온의 제거효율이 우수한 생물흡착제를 선별하였다. 카드뮴 이온 제거효율은 아래와 같은 식 (1)에 의하여 계산하였다[23].

$$\text{Pb removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, C_0는 초기 카드뮴 이온 농도(mg/L), C는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 존재하는 카드뮴 이온 농도(mg/L)이다.

수용액에 함유된 카드뮴 이온을 제조하기 위하여 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다. 여기서 1000 mg/L 표준용액을 제조하였으며, 이를 단계적으로 희석하여 실험에 사용하였다. 또한, 카드뮴 이온을 농도별로 제조한 후 250 mL 삼각플라스크에 카드뮴 수용액 100 mL를 첨가하고 수피 0.1 g을 주입하였다. 또한, 25 ℃에서 120 rpm 교반 속도로 운전이 이루어지는 shaking incubator (IS-971R, Jeiotech Co. Korea)에서 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 그리고 100 mg/L 카드뮴 이온 제거효율과 흡착량을 향상시키고자, 3종류 산(HCOOH, H_2SO_4, CH_3COOH)과 3종류 염기(K_2CO_3, $NaHCO_3$, KOH)를 사용하여 shaking incubator에서 25 ℃, 1 h, 120 rpm 교반속도 운전에 의하여 아카시아 수피의 화학적 개질 반응이 이루어졌다. 이때 얻어진 흡착제는 필터를 사용하여 여과공정을 수행한 후 증류수로 3회 세척하였으며. 세척공정 후 얻어진 시료는 120 ℃에서 24 h 동안 충분히 건조한 후 실험에 사용하였다. 또한, 수중에 고농도로 존재하는 150, 200 mg/L 카드뮴 이온의 제거효율을 향상하고자, 9 M KOH로 개질된 흡착제를 사용하여 반응시간에 변화에 의한 control과 카드뮴 이온의 제거효율에 대하여 비교 분석하였다.

그리고, 본 실험에서 카드뮴 이온 흡착량은 다음과 같은 식 (2)에 의하여 계산하였다[24].

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{1000 \times M} \quad (2)$$

여기서, Q_t는 시간 t에서 아카시아 수피 단위질량당 카드뮴 이온 흡착량(mg/g), C_0는 초기 카드뮴 이온 농도(mg/L), C_t는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 잔존하는 카드뮴 이온 농도(mg/L), V는 실험에 사용된 수용액의 부피(mL)이고 M은 건조된 아카시아 수피 질량(g)이다.

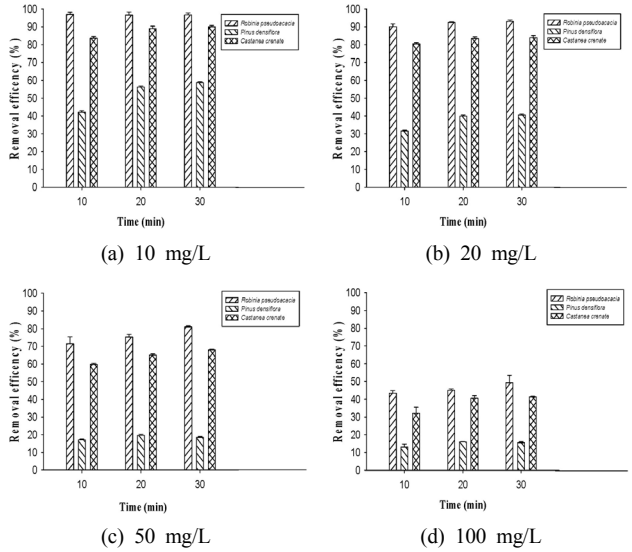
2.2. 분석방법

본 실험에서는 shaking incubator으로부터 교반 반응이 이루어진 후 시료를 채취하였다. 여기서 채취한 시료는 4000 rpm에서 10 min 동안 원심분리기(Micro-12 Hanil, Korea)를 이용하여 흡착제와 수용액을 분리하였다. 또한 분리 공정에서 얻어진 상등액은 0.45 μm micro filter (MFS, Japan)를 사용하여 여과하였으며, 여과액은 희석한 후 시료 분석에 사용하였다. 그리고, 228.8 nm 파장에서 Atomic Absorption Spectrometer (AAS-6200, Shimadzu, Japan)를 이용하여 카드뮴 이온의 농도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 충청북도의 풍부한 산림자원으로서 나무 수피를 활용하고자, 수중에 함유된 카드뮴 이온의 제거 특성을 파악하였다. 또한 이 실험에서 카드뮴 이온 제거능력을 증가시키고자, 다양한 산과 염기 처리에 의한 흡착제 개질 반응을 통하여 카드뮴 이온의 제거에 대하여 살펴보았다.

10, 20, 50, 100 mg/L의 카드뮴 이온 제거 특성을 알아보고자, 3종류(아카시아, 소나무, 밤나무)의 수피들을 대상으로 카드뮴 이온의 제거효율에 대하여 비교 고찰하였다. 본 실험에서는 아카시아 수피를 사용하여 10, 20 mg/L 카드뮴 이온을 10 min 동안 흡착하였을 때, 각각 97, 90%의 높은 카드뮴 이온 제거효율과 9.71, 18.3 mg/g의 카드뮴 흡착량을 나타내었다(Figure 1(a), (b) 참조). 또한 이 흡착제를 사용하였을 경우, 비교적 저농도(10, 20 mg/L)에서는 반응 초기 단계인 10 min에 도달하였을 때 카드뮴 이온은 매우 높은 제거효율을 구할 수 있었으며, 그 이후 반응 시간에서 거의 일정한 카드뮴 제거효율과 흡착량을 나타내었다. 그러나 아카시아 수피를 이용하여 50과 100 mg/L 카드뮴 이온을 처리하였을 때, 흡착 시간이 증가할수록 카드뮴의 제거 효율과 흡착량이 점차 높아져가는 현상을 나타냈었으며(Figure 1(c), (d) 참조), 결과적으로 30 min 반응 후 각각 81, 49 %의 제거효율과 41.1, 49.8 mg/g의 흡착량을 구할 수 있었다. 또한, 밤나무 수피를 이용하여 10, 20, 50, 100 mg/L 카드뮴 이온을 30 min 동안 처리하였을 경우, 각각 90, 84, 68, 41%의 제거효율과 9.01, 17.0, 35.4, 41.9



(a) 10 mg/L (b) 20 mg/L

(c) 50 mg/L (d) 100 mg/L

Figure 1. Removal of cadmium ions from aqueous solution using three kinds of wood barks.

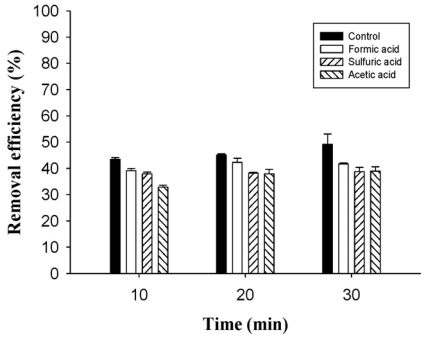


Figure 2. Effect of acid treatment on removal of 100 mg/L cadmium ions.

mg/g의 흡착량을 나타내었다. 따라서, 밤나무 수피를 사용한 것은 아카시아 수피와 비교하여 카드뮴 이온의 제거효율과 흡착량이 떨어짐을 알 수 있었다. 그러나, 소나무 수피를 흡착제로 사용하여 카드뮴 이온의 제거효율을 고찰한 결과, 실험한 모든 농도에서 가장 낮은 카드뮴 제거 효율과 흡착량을 산출할 수 있었다. 따라서, 10, 20, 50, 100 mg/L 카드뮴 이온 제거를 위한 가장 우수한 생물흡착제로서 아카시아 수피를 선별할 수 있었다.

그리고 위의 실험에서 선별된 아카시아 수피를 사용하여 100 mg/L 카드뮴 이온의 제거 효율을 향상시키기 위하여, 여러 가지 산과 염기 처리에 의한 아카시아 수피의 화학적 개질 반응을 수행하였다. Figure 2에 나타낸 것과 같이, 0.5 M 농도로 제조된 3종류(포름산, 황산, 아세트산)를 이용하여 10 min 간격으로 총 30 min 동안 카드뮴 이온 제거 효율에 대하여 고찰하였다. 그 결과, 3종류 산으로 개질된 아카시아는 화학적 처리가 이루어지지 않은 아카시아 수피(control) 보다 낮은 카드뮴 제거효율을 나타내었다. 결과적으로 포름산, 황산, 또는 아세트산을 이용한 아카시아 수피의 산처리는 100 mg/L 카드뮴 이온 제거능력 향상에 효과적이지 못함을 알 수 있었다.

또한, 0.5 M 농도의 3종류(탄산칼륨, 탄산수소나트륨, 수산화칼륨) 염기 시약을 사용하여 아카시아 수피를 개질하였으며, 이를 이용하여 100 mg/L 카드뮴 이온 제거효율을 나타내었다(Figure 3 참조). 이 실험에서 수산화칼륨에 의하여 화학적 개질이 수행된 흡착제가 다른 염기(탄산칼륨, 탄산수소나트륨) 처리가 이루어진 것보다 카드뮴 제거효율이 비교적 높게 나타남을 알 수 있었으며, 또한, 30 min 반응 후 66% 제거효율과 70.4 mg/g 흡착량을 구할 수 있었다. 따라서 0.5 M 수산화칼륨에 의하여 개질된 흡착제는 화학적 처리가 이루어지지 않은 아카시아 수피(control)와 비교하여 카드뮴 이온 제거 효율이 39% 향상됨을 알 수 있었다.

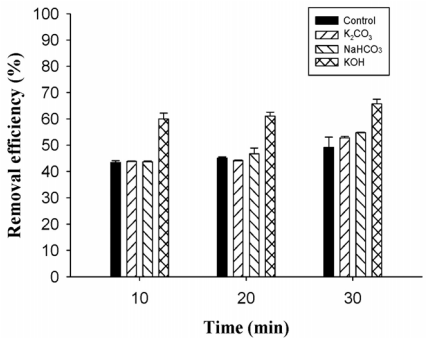


Figure 3. Effect of base treatment on removal of 100 mg/L cadmium ions.

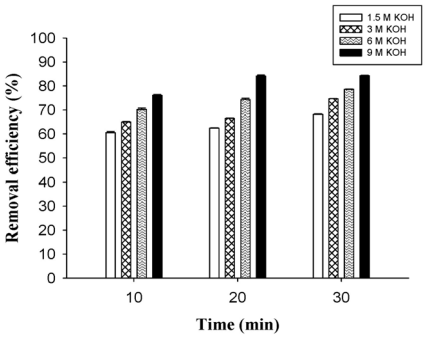
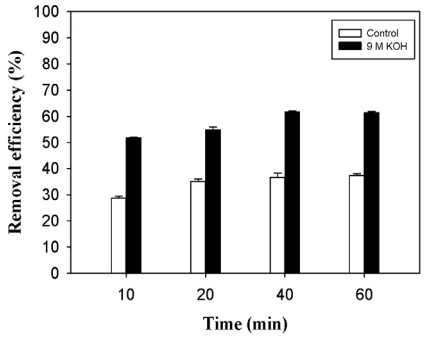


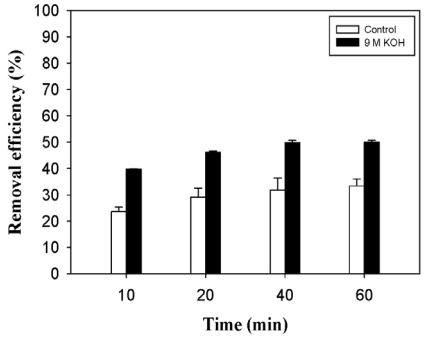
Figure 4. Effect of potassium hydroxide concentration on removal of 100 mg/L cadmium ions.

그리고, 100 mg/L 카드뮴 이온 처리효율 향상을 위하여 수산화칼륨 농도 변화(1.5, 3.0, 6.0, 9.0 M)에 의한 흡착제 개질 반응으로부터 카드뮴 이온 제거효율을 고찰하였다. 이 실험 결과를 Figure 4에 나타낸 것과 같이, 수산화칼륨 농도가 높아질수록 카드뮴 이온 제거효율이 증가되었으며, 또한 반응 시간이 경과할수록 카드뮴 이온 제거효율이 향상됨을 알 수 있었다. 결과적으로 9.0 M 수산화칼륨으로 개질된 흡착제를 사용하여 100 mg/L 카드뮴 이온을 30 min 동안 반응시켰을 때 84.3%의 최대 제거효율 나타내었으며, 90.3 mg/g의 카드뮴 이온 흡착량을 구할 수 있었다. 이러한 결과는 향나무를 이용하여 수산화나트륨으로 개질된 기존의 흡착제와 비교하여[25], 카드뮴 이온의 흡착량이 3배 향상된 값을 나타내었다.

Figure 5에 나타낸 것과 같이, 150과 200 mg/L의 카드뮴 이온을 처리하고자 반응시간 변화에 의한 제거효율을 대하여 고찰하였다. 여기서 9.0 M 수산화칼륨으로 처리된 흡착제는 화학적 처리가 이루어지지 않은 아카시아 수피(control)와 비교하여 전체 반응 시간(10, 20, 40, 60 min) 동안 비교적 높은 카드뮴 제거효율을 나타내었다. 그리고 개질된 흡착제를 사용하여 40 min 반응이 이루어졌을 때, 150과 200 mg/L 카드뮴 제거효율은 각각 62, 50%를 나타냈었으며, 그 이후 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 따라서 150 mg/L 이상 고농도 카드뮴 이온의 제거효율 향상을 위하여



(a) 150 mg/L



(b) 200 mg/L

Figure 5. Comparisons of cadmium removal using 9 M KOH-treated *R. pseudoacacie* bark.

생물흡착제인 아카시아 수피에 다양한 물리적 활성화 공정이 필요할 것으로 판단되었다. 이를 위하여 향후 아카시아 수피의 비표면적과 총 기공 부피를 증가시켜서, 수중에 함유된 카드뮴 이온과의 흡착 능력 향상 관한 연구가 수행되어야 할 것이다. 또한 생물흡착제 재사용을 위하여 최적의 탈착제를 선정하고, 탈착 공정으로부터 카드뮴 회수에 대한 추가적 실험이 이루어져야 할 것이다. 그리고, 아카시아 수피와 같은 임목 폐기물을 산업 공정에 적용하고자 무기물 또는 유기물을 이용한 포괄 고정화 공정에 의하여 biomass 농도를 크게 증가시키고, 이를 연속식 공정 반응기에서 최적 운전이 이루어지는 카드뮴 이온의 처리 기술로 발전시켜야 할 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 3종류(아카시아,소나무, 밤나무) 수피들을 이용한 흡착실험으로부터 10, 20, 50, 100 mg/L 카드뮴 이온 제거효율이 가장 우수한 아카시아 수피를 선별하였다. 이 아카시아 수피를 사용하여 100 mg/L 카드뮴 이온의 제거효율을 향상시키고자 여러 가지 산과 염기 처리를 수행하였다. 그 결과 0.5 M KOH를 이용하여 염기 처리가 이루진 흡착제를 사용하였을 때, 비교적 높은 카드뮴 이온의 제거효율과 흡착량을 구하였다. 또한, 9 M KOH를 이용하여 개질된 흡착제를 사용하여 30 min 동안 흡착이 이루어졌을 때, 100 mg/L 카드뮴 이온은 84.3%의 최대 제거효과를 구할 수 있었다. 따라서, 이러한 실험 결과들은 수계와 토양에 다양한 농도로 함유된 카드뮴 이온을 친환경적이고 경제적으로 처리할 수 있는 생물복원(bioremediation) 기술로 충분히 적용할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2015년도 세명대학교 교수연구년제의 지원을 받아 수행되었음.

References

1. M.-H. Baek and D.-S. Kim, Adsorption treatment characteristics of cadmium ion containing wastewater using waste tire as an adsorbent, *J. Kor. Soc. Water Qual.*, **22**(3), 498-503 (2006).
2. H.-S. Shin, C.-H. Lee, Y.-S. Lee, and K.-H. Kang, Removal of Heavy Metal from aqueous solution by a column packed with peat-humin, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**(5), 535-541 (2005).
3. Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, and D. Wu, Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution, *Carbon*, **41**, 1057-1062 (2003).
4. F. Fu and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewater: A review, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407-418 (2011).
5. J. Fu, Q. Zhou, J. Liu, W. Liu, T. Wang, Q. Zhang, and G. Jiang, High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southest China and its potential risk to human health, *Chemosphere*, **71**, 1269-1275 (2008).
6. A. Rathinam, B. Maharshi, S. K. Janardhanan, R. R. Jonnalagadda, and B. U. Nair, Biosorption of cadmium metal ion from simulated wastewaters using *Hypnea valentiae* biomass: A kinetic and thermodynamic study, *Bioresour. Technol.*, **101**, 1466-1470 (2010).
7. X. Xiao, S. Luo, G. Zeng, W. Wei, Y. Wan, L. Chen, H. Guo, Z. Cao, L. Yang, J. Chen, and Q. Xi, Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L., *Bioresour. Technol.*, **101**, 1668-1674 (2010).
8. M. F. Ahmad, S. Haydar, A. A. Bhatti, and A. J. Bari, Application of artificial neural network for the prediction of biosorption capacity of immobilized *Bacillus subtilis* for the removal of cadmium ions from aqueous solution, *Biochem. Eng. J.*, **84**, 83-90 (2014).
9. P. Arivalagan, D. Singaraj, V. Haridass, and T. Kaliannan, Removal of cadmium from aqueous solution by batch studies using *Bacillus cereus*, *Ecol. Eng.*, **71**, 728-735 (2014).
10. W.-B. Lu, J.-J. Shi, C.-H. Wang, and J.-S. Chang, Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance, *J. Hazard. Mater. B*, **134**, 80-86 (2006).
11. K. Tsekova, D. Todorova, V. Dencheva, and S. Ganeva, Biosorption of copper(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by free and immobilized biomass of *Aspergillus niger*, *Bioresour. Thechnol.*, **101**, 1727-1731 (2010).
12. R. Vimala, and N. Das, Biosorption of Cadmium (II), and lead (II) from aqueous solutions using mushrooms: A comparative study, *J. Hazard. Mater.*, **168**, 376-382 (2009).
13. P. Vasudevan, V. Padmavathy, and S. C. Dhingra, Kinetics of biosorption of cadmium on baker's yeast, *Bioresour. Thechnol.*, **89**, 281-287 (2003).
14. Y. Göksungur, S. Üren, and U. Güvenc, Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass, *Bioresour. Thechnol.*, **96**, 103-109 (2005).
15. L. S. Ferreira, M. S. Rodrigues, J. C. M. D. Carvalho, A. Lodi,

E. Finocchio, P. Perego, and A. Converti, Adsorption of Ni^{2+}, Zn^{2+}, and Pb^{2+} onto dry biomass of *Arthrospira* (*Spirulina*) *platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. single metal systems, *Chem. Eng. J.*, **173**, 326-333 (2011).
16. D. Bulgariu and L. Bulgariu, Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass, *Bioresour. Technol.*, **103**, 489-493 (2012).
17. P. Lodeiro, B. Cordero, J. L. Barriada, R. Herrero, and M. E. S. D. Vicente, Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, *Bioresour. Technol.*, **96**, 1796-1803 (2005).
18. U. Kumar and M. Bandyopadhay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresour. Technol.*, **97**, 104-109 (2006).
19. C. Jeon, Removal of copper ion using rice hulls, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 517-520 (2011).
20. S.-K. Park, H.-N. Kim, and Y.-K. Kim, Efficacy of Cu(II) adsorption by chemical modification of pine bark, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **29**(8), 930-937 (2007).
21. I. Gaballah, D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus, and J. Thauront, Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, *Metall. Mater. Trans. B*, **28**, 13-23 (1997).
22. I. Gaballah and G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochem. Explor.*, **62**, 241-286 (1998).
23. T. G. Ammari, Utilization of a natural ecosystem bio-waste; leves of *Arundo donax* reed, as a raw material of low-cost eco-biosorbent for cadmium removal from aqueous phase, *Ecol. Eng.*, **71**, 466-473 (2014).
24. Y. H. Kim, J. Y. Park, Y. J. Yoo, and J. W. Kwak, Removal of lesd using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida, Process Biochem.*, **34**, 647-652 (1999).
25. S. H. Min, J. S. Han, E. W. Shin, and J. K. Park, Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, *Water Res.*, **38**, 1289-1295 (2004).