

분말 소나무 수피를 이용한 수용액 중의 납 이온 흡착

Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions Using Milled Pine Bark

오미영 · 김영관*

Oh, Mi-Young · Kim, Yeong-Kwan*

강원대학교 공과대학 환경공학과

(2006년 3월 27일 논문 접수; 2006년 5월 30일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The use of pine bark, a natural adsorbent prepared from Korean Red Pine (*Pinus densiflora*), was studied for its adsorption behavior of lead ion from aqueous solution. Adsorption experiments were carried out on lead ion concentrations of 10mg/L. Adsorption of lead ion could be described by both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Treatment of the bark with nitric acid greatly increased initial adsorption rate, and equilibrium sorption capacity increased by approximately 48%. A pseudo second-order kinetic model fitted well for the kinetic behavior of lead ion adsorption onto the bark. Acid-treated bark demonstrated its adsorption capacity quite close to that of granular activated carbon. Results of this study indicated that ion exchange and chelation were involved in the adsorption process.

Key words: Bark, Adsorbent, Lead ion, Adsorption, Equilibrium

주제어: 수피, 흡착제, 납 이온, 흡착, 평형

1. 서 론

자연수계에 유입될 경우 초래될 수 있는 유해성으로 인하여 방류수의 중금속 함량에 대한 관심이 증가되고 있고 이에 따라 중금속에 대한 규제가 강화되고 있다. 유기물을 비롯한 영양염류와 같은 일반적인 생활하수에서의 오염물질의 제거를 위한 지속적인 노력의 결과 많은 생물학적 공정들이 개발되어 왔으나 하

수에 중금속이 미생물의 tolerance level 이상 함유되었을 경우 일반적인 생물학적인 공정으로는 오염물질의 제거에 지장을 초래하게 된다. 수용액 중의 중금속 제거를 위한 일반적인 방법으로는 수산화물에 의한 화학적 침전을 비롯하여 이온교환 공정 등 효과적으로 중금속을 제거할 수 있는 방법들이 있다. 그러나 이러한 화학적 또는 물리·화학적 방법들의 대부분은 하수에 존재하는 중금속 이온을 수질기준치까지 제거할 수 있지만, 높은 초기 투자자본금과 운전비용으로

*Corresponding author Tel: +82-33-250-6353, FAX: +82-33-254-6357, E-mail: yeong@kangwon.ac.kr (Kim, Y.K.)

인하여 종종 소규모 폐수발생시설에서 이와 같은 처리공정을 운전하기에는 재정적 부담이 되고 있다.

흡착공정은 용존 유기물의 물리화학적 흡착수단으로 널리 활용되고 있는 공정으로서 수용액으로부터의 중금속 제거에도 적합한 방식으로 알려지고 있다 (Allen and Brown, 1995; Marzal et al., 1996). 최근 흡착공정에서의 흡착제로서 활성탄이 광범위하게 사용되고 있지만 값이 비교적 비싼 편이다. 높은 비용에 대한 대안으로써 농업 부산물을 흡착제의 대용으로 사용하고자 하는 노력이 최근에 이루어지고 있고 특히 주요 성분이 리그닌과 다당류의 lignocellulosics 성분의 산림 부산물이 수용액으로부터의 납 이온 (Ayyappan et al., 2005)을 비롯하여 구리 이온 (Ho, 2003)의 흡착을 위한 연구에 사용되고 있다. 수용액으로부터의 중금속 흡착을 위한 수단으로 활용될 수 있는 농업부산물로는 양파껍질 (Asai et al., 1986), 땅콩껍질 (Randall et al., 1975), 소나무 수피 (Freer et al., 1989; Palma et al., 2003) 등이 있으며 리그노셀룰로스 물질의 이온교환능 또는 흡착능은 물질의 표면을 화학적으로 개선하거나, 혼성중합 또는 교차결합에 의해 개선시킬 수 있다 (Holan et al., 1992).

목재를 비롯한 농업부산물이 수용액으로부터의 중금속 이온을 어떠한 메카니즘으로 제거하는지를 규명하기 위한 연구가 시도되어 오고 있다. 중금속이온은 lignocellulosic 섬유 세포벽의 표면에 빠르게 흡착되는데, 교차(cross-linking) 결합력이 모두 소진되면 이온은 확산에 의해 좀더 느린 속도로 세포벽에 부착된다 (Kokorevics et al., 1999). Randall et al. (1974)은 가설로서 2가 금속이온이 인접한 lignocellulosic의 두개의 수산화기에 부착되면서 2개의 수소이온을 수용액으로 방출한다는 이온교환 메카니즘을 입증할 수 있는 실험결과를 제시하였다.

Randall et al. (1974)와 Verma et al. (1990)은 탄수화물, 탄닌 (tannin), 그리고 무기염과 같은 수용성 lignocellulosics의 추출물 중에서, polyphenolic 화합물인 탄닌이 양이온의 중금속을 흡착시킬 수 있는 역할을 할 수 있다는 가능성을 제시하였다. 이런 이유로 높은 탄닌을 함유한 일부 목재의 수피는 중금속 양이온의 이상적인 흡착제로 생각되기도 한다. Gerente et al. (2000)에 따르면 사탕수수 펄프에 의한 구리이온의 제거는 Cu^{2+} 와 Ca^{2+} 사이의 이온교환 현상에 의해 대

부분 이루어지는데 납의 경우 주된 메카니즘은 흡착인 것으로 판단되었다. 수용액으로부터의 중금속 흡착을 위한 목재 종류의 선택은 제거하고자 하는 중금속의 종류, 기타 양이온의 농도, 목재성분의 특성과 같은 요인들을 고려해야 한다 (Young et al., 1979).

목재의 가공과정에서, 나무의 약 9-15%는 경제적 가치가 거의 없는 수피와 같은 폐기물로 발생된다. 수피의 화학적 조성은 나무의 종류마다 차이가 있으나 일반적으로 폐놀계 화합물과 같은 용해성 물질(추출물)을 많이 함유하고 있다 (Sjostrom, 1981). 수피를 흡착제로 활용할 경우, 폐기물로 발생하는 수피 확보의 용이성과 경제성 그리고 수피의 높은 폐놀계 화합물의 함량을 고려할 때, 수피는 중금속 제거를 위한 이상적인 물질이다.

본 연구에서는 한국에 넓게 분포되어 있을 뿐만 아니라 목재로서 유용성이 별로 없는 소나무 종류인 Korean Red Pine (*Pinus densiflora*)을 선택하고 수피 분말 형태로 흡착제를 준비하여 Korean Red Pine 수피 분말의 수용액으로부터의 납 이온 흡착능력을 평가하고자 하였다. 수피분말에 의한 납 이온의 흡착 특성을 비롯하여 질산으로 수피를 처리한 경우 질산처리 효과의 일련의 batch식 흡착 실험을 통해 조사하였다. 그리고 소나무 수피분말에 의한 납 흡착의 동역학적 거동을 2차동역학 모델을 이용하여 기술하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료

실험에 사용된 Korean Red Pine (*Pinus densiflora*)의 조성은 건조중량 기준으로 수분 8.1%, 단백질 9.2%, 지질 12.4%, 탄수화물 68%, 그리고 재 2.1%이었다. 건조된 소나무 수피는 Wiley Mill을 이용하여 분쇄하였고 분쇄된 수피 중에서 0.25mm 체를 통과하고 0.15mm 체에 남아있는 입자들을 실험에 사용하였다.

소나무 수피분말의 BET 표면적은 질소가스를 이용한 ASAP 2405 시스템을 이용하여 측정하였으며, 비표면적은 $1.42m^2/g$ 이었다. 수피분말의 질산처리를 위하여 먼저 분말시료 500g을 3% 질산용액 1,000mL에 넣고 1시간 동안 처리하였으며, 이후 질산용액으

로부터 수피분말을 회수하여 pH 5가 될 때까지 증류수로 수회 세척한 다음 50°C에서 24시간 건조시켰다. 본 논문에서는 질산으로 처리한 수피분말은 APB (acid-treated pine bark)로 표시하였고, 반면에 질산으로 처리하지 않은 수피분말은 UPB(untreated pine bark)로 표시하였다. 낮은 분자량의 수피 tannin은 수용성 착색 혼합물로서(Randall et al., 1978) 수피를 흡착제로 사용할 경우 짙은 갈색의 용출이 단점으로 지적되었었는데 이러한 문제점은 질산으로 처리함으로써 해결될 수 있었다. 질산으로 처리된 수피에서 용출된 색은 옅은 노란색이었다.

2.2. 흡착실험

납이 함유된 수용액은 적당한 양의 Pb(NO₃)₂을 증류수에 용해시켜 준비하였으며 납 이온의 최종농도를 10mg/L로 조절하였다. 용액의 pH는 별도의 언급이 없는 한 조절하지 않았다. UPB와 APB를 별도로 각각 1, 2, 3, 5g씩 납 용액 200mL가 담겨있는 500mL 크기의 4개의 플라스크 안에 첨가하였다. 흡착실험에서의 적정 pH를 결정하기위해 예비실험을 수행하였으며 필요한 pH의 조절은 5N H₂SO₄ 또는 6N NaOH 용액을 사용하였다.

수피가 첨가된 수용액은 180분 동안 20°C에서 150rpm의 속도에서 일정하게 흡착이 진행되었으며 납 이온의 측정을 위한 시료들은 실험동안에 수회에 걸쳐 채취하였다. 이 예비실험으로부터 얻은 최적조건은 이어지는 흡착실험에 적용되었다. 납 이온의 퍼센트 흡착은 다음과 같이 계산되었다.

$$\text{퍼센트 흡착} = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$$

그리고 평형상태에서 흡착된 납의 양(q_e)은 다음과 같이 계산되었다.

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / W$$

여기서, q_e와 C_e는 각각 평형상태에서의 흡착제 질량 당 제거된 납 이온의 양과 평형상태에서의 납 이온의 농도이다. 그리고 C₀는 초기 납 이온 농도, V는 납 시료 용액의 부피이며 W는 흡착제의 양이다.

납 이온의 분석에 앞서 시료는 1.2 μm GF/C 여과

지를 이용하여 여과하였으며 납 이온은 원자 흡광 광도계(Varian, Spectr AA-20)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 질산 처리와 흡착제 첨가량의 영향

흡착제의 첨가량은 다른 실험 조건은 일정하게 유지하면서 1.0~5.0g까지 변화시켰다. 질산으로 처리되지 않은 수피분말(UPB)의 흡착특성은 Fig. 1과 같다. 흡착 시작 후 120분이 경과한 후로는 납 이온의 흡착율의 증가 현상이 두드러지게 나타나지 않음으로써 평형 상태가 흡착이 개시된 후 180분 이내에 도달되었던 것으로 판단되었다. 수피의 첨가량에 따라 납의 제거율이 향상되었는데 이는 첨가량이 증가함에 따라 납 이온을 흡착할 수 있는 site가 증가한 이유 때문인 것으로 추정되었다.

Fig. 2는 수피분말의 질산 처리 효과에 대한 결과로서, 질산 처리와 수피분말 첨가량에 따른 납 흡착율의 증가를 잘 보여주고 있다. 질산으로 처리되지 않은 수피분말에 비하여 초기의 흡착율도 높을 뿐만 아니라 평형상태에 보다 빨리 도달하였다. 평형상태에서의 납의 퍼센트 제거율도 APB의 경우 UPB에 비하여 크게 증가한 것으로 나타났다. 본 실험에서 사용한 납 수용액의 경우, 수피분말 첨가량 3g 이상에서는 첨가량의 증가로 인한 흡착율의 개선은 두드러지게 나타나지 않았다.

양이온 흡착능력은 saponification 과정에 의해서 증가한다고 알려져 있는데, 이러한 과정에서 아래의 식에서의 같이 양이온을 흡착시키는 카르복실기가 생산

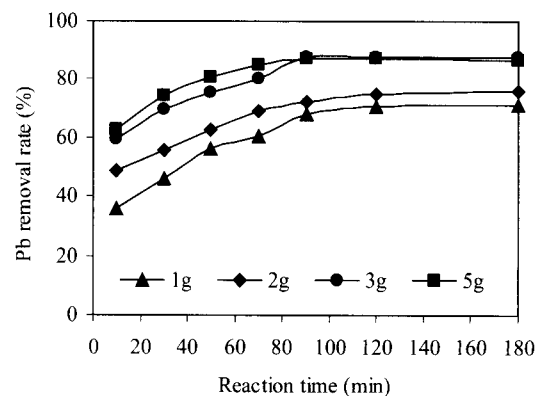


Fig. 1. Percent sorption of lead ions by untreated pine bark (UPB).

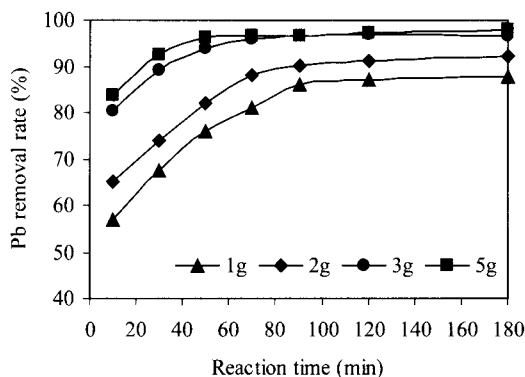
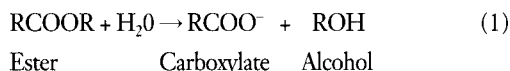


Fig. 2. Percent sorption of lead ions by acid-treated pine bark (APB).

된다(Tiermann et al., 1999). NaOH와 같은 염기성 용액의 첨가 시 반응을 나타내면 다음과 같다.



Jupiter 목재 fiber를 이용하여 NaOH 용액으로 처리하여 카르복실기를 제거하는 경우, 흡착에 관여하는 주된 역할은 위 식 (1)에서와 같이 카르복실기 이온에 의하여 이루어진다(Min et al., 2004). 그런데 본 연구에서와 같이 질산으로 수피를 처리하는 경우 실험결과에 의하면 납의 제거는 carboxylate 이온에 의한 기작 외에도 이온교환 또는 chelation과 같은 기작, 즉 납 이온과 monodentate 또는 bidentate와 같은 리간드와의 chelation에 의해서 제거되는 것으로 가정이 된

다(Tsabalala, 2006).

3.2. 납 이온의 흡착 동역학

흡착실험에서 평형 상태에 도달된 것으로 판단된 흡착제와의 접촉시간 180분 후에서의 UPB와 APB의 흡착능(q_e)을 계산하였으며 그 결과를 Table 1에 요약하였다. APB의 흡착능은 UPB의 흡착능 보다 우수하였으나 첨가한 수피분말 단위 질량당의 납 흡착량은 수피분말의 첨가량과 반비례하였다. 실험결과와 모델에 의한 흡착능을 비교하고자 pseudo second-order model을 적용하여 흡착 동역학 상수를 구하였다. 이 동역학 모델에서의 미분방정식은 아래와 같다(Ho and McKay, 2000).

$$dq_t / dt = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

여기서, q_t 와 q_e 는 각각 시간 t 와 평형상태에서의 단위 흡착제의 양 당 흡착된 용질의 양을 나타내며, k 는 평형상태에서의 속도상수(g/mg·min)이다.

위 미분방정식을 적분하여 선형식으로 나타내면 다음과 같다.

$$q_t = t / (1/kq_e^2 + t/q_e) \quad (3)$$

초기 흡착율, b (mg/g·min)는 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다.

$$b = kq_e^2 \quad (4)$$

Table 1. The second order reaction rate constants and equilibrium adsorption capacity for UPB and APB

Type of bark powder	Amount of bark powder (g)	q_e (mg/g)		k (g/mg min)	h (mg/g min)	R ²
		Experimental ^a	Calculated ^b			
UPB	1	1.412	1.556	0.038	0.092	0.9954
	2	0.753	0.799	0.114	0.073	0.9979
	3	0.580	0.610	0.202	0.075	0.9979
	5	0.345	0.356	0.597	0.076	0.9995
APB	1	1.740	1.834	0.062	0.209	0.9988
	2	0.916	0.952	0.154	0.140	0.9993
	3	0.640	0.650	0.685	0.289	0.9999
	5	0.388	0.392	1.467	0.225	1.0000

^a: values experimentally determined at the equilibrium state.

^b: calculated from the second-order kinetic model.

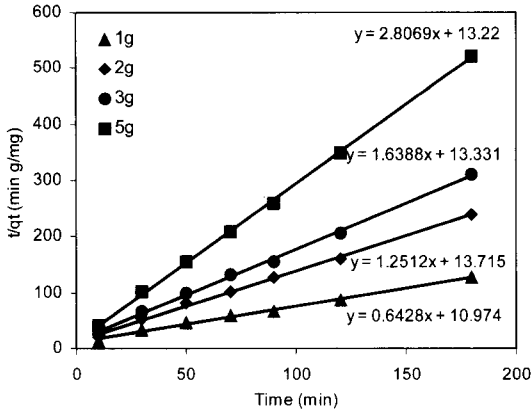


Fig. 3. Second-order reaction kinetics for adsorption of lead ion onto UPB (untreated pine bark).

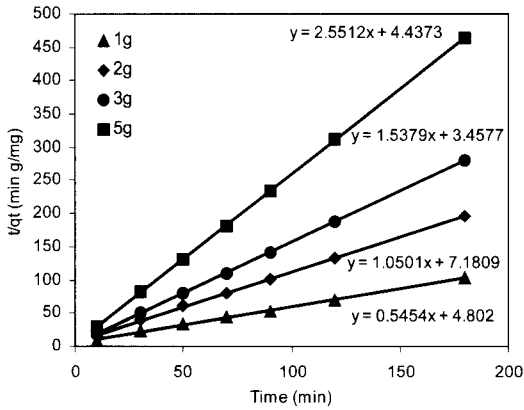


Fig. 4. Second-order reaction kinetics for adsorption of lead ion onto APB (acid-treated pine bark).

Fig. 3과 Fig. 4는 UPB와 APB를 이용한 모델링 결과로서 두 가지 수피 모두 시간과 t/q_t 의 선형관계식을 고려할 때, 실험결과가 동역학적 모델에서 구한 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 동역학적 모델의 상관 계수 R^2 는 거의 UPB와 APB 두 가지 모두 1.0에 가까운 값이었으며 수피의 첨가량에 따른 동역학적 상수를 구하여 Table 1에 제시하였다.

초기 흡착율(b)은 UPB보다 APB가 대략 1.9에서 3.8배 더 높게 나타났다. 그런데, 초기의 흡착율의 증가와 달리, APB의 경우 실험으로부터 얻어진 q_e 값은 UPB보다 크게 높지 않았다. 동역학적인 모델로부터 구한 q_e 값은 실험으로부터 구한 q_e 값과 잘 일치하였다.

3.3. 등온흡착식

흡착 실험결과는 Freundlich와 Langmuir 두 등온식을 이용하여 분석하였으며, Freundlich 등온 흡착식은 다음과 같다.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

여기서,

C_e = 납 이온의 평형 농도(mg/L),

q_e = 수피분말 단위무게 당 납 흡착량(mg/g),

$k, 1/n$ = 흡착능 [(mg/g) (L/mg)ⁿ]과 흡착강도를 각각 나타내는 Freundlich 상수.

Langmuir 등온흡착식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

여기서,

q_e = 평형상태에서의 흡착량(mg/g),

Q^0, b = 최대흡착능(mg/g)과 흡착에너지(L/mg)를 각각 나타내는 Langmuir 상수.

Langmuir와 Freundlich 등온흡착식의 상수로부터 q_e 의 이론적 값을 구하여 실험 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 수피 단위질량 당 납 흡착량인 q_e 와 납이온의 평형 농도인 C_e 의 관계를 보여주고 있다. UPB에 비하여 APB의 흡착특성은 Freundlich 또는 Langmuir의 등온식에 의해 잘 표현될 수 있었으며 회귀분석으로 구한 Langmuir 식의 Q^0 와 b , Freundlich 흡착식의 상수인 k 와 $1/n$ 값을 Table 2에 요약하였다.

Langmuir 등온흡착식을 이용하여 평형변수(equilibrium parameter)인 R_L 을 다음과 같이 구할 수 있다(Hall et al., 1966).

$$R_L = 1/(1 + b C_e) \quad (7)$$

R_L 값의 크기에 따라 흡착시스템이 양호(favorable)하였는지 또는 그렇지 못하였는지(unfavorable) 판단할 수 있다. UPB와 APB의 경우 R_L 값은 각각 1.0 미

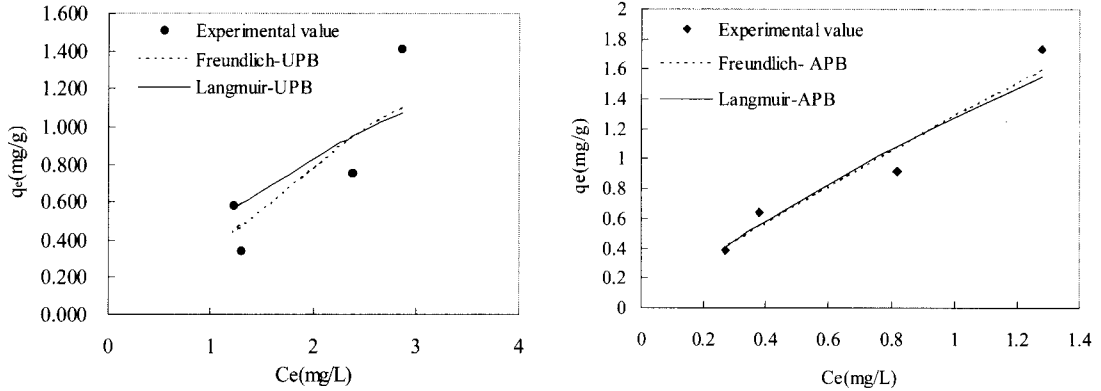


Fig. 5. Isotherms for the adsorption of lead ion using UPB and APB.

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm constants

Parameter	Langmuir isotherm						Freundlich isotherm					
	Q^s (mg/g)		b(L/mg)		R^2		$k[(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{-1/n}]$		1/n		R^2	
	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB	UPB	APB
Values	3.15	6.38	0.18	0.25	0.759	0.953	0.35	1.29	1.15	0.87	0.792	0.950

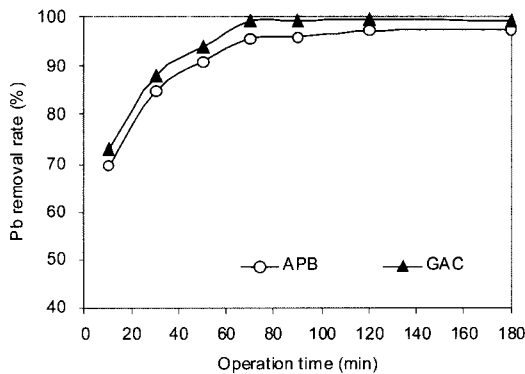


Fig. 6. Comparison of sorption behavior between APB and GAC.
Amount of each adsorbent was 3g.

만인 0.357과 0.286으로서 두 가지 수피분말을 이용한 흡착시스템 모두 양호하였음을 말해주고 있다.

3.4. GAC와 비교

본 연구에 사용된 활성탄(Calgon, WPX-Z)의 제품 자료에 따르면, 입상 활성탄소(GAC)의 평균 기공 직경은 23Å이었으며 비표면적은 954.5m²/g이었다. APB의 비표면적(1.42m²/g)은 GAC의 비표면적 보다 1/100 이하였지만 입상 활성탄의 흡착능과 유사하게

나타났다.

Fig. 6은 납 용액에 GAC와 APB 흡착제 3g이 첨가 되었을 때의 퍼센트 제거율을 비교하고 있다. 이 결과에 따르면, 납 흡착은 주로 chemisorption에 의하여 나타난 것으로 보이며 수용액으로부터의 납을 제거함에 있어 소나무 수피가 좋은 대체 흡착제로 사용될 수 있음을 제시하였다. 한편, 납 흡착제로 소나무 수피를 사용 후 수피의 처분방안은 수피의 본격적인 활용을 위하여 제시되어야 하는 과제로서 이에 대한 향후 연구가 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 Korean Red Pine(*Pinus densiflora*)로부터 얻은 수피가 수용액 중의 납 이온 흡착제로서 사용될 수 있는 흡착능이 있는지를 확인하고자 하였다. 납의 흡착은 pH에 영향을 받았으며, 초기 pH가 4, 7, 10으로 증가함에 따라 흡착율은 감소하였다. Batch 동역학 실험 결과, 납 이온의 제거는 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에 의해 표현될 수 있었다.

질산으로 처리된 수피의 경우, 초기 흡착율이 처리하지 않은 수피보다 약 1.9~3.9배 증가하였으나 평

형상태에서 최대 흡착능은 초기 흡착율이 증가한 것처럼 크게 증가하지 않았다. 실험 결과, 수용액으로부터의 납 이온의 제거는 반응의 중간단계에서 생성된 카르복실산에 의한 흡착기작인 것으로 제안되었다.

질산으로 처리된 수피는 비표면적이 매우 작음에도 불구하고 입상활성탄과 유사한 흡착능을 보여주었다. 흡착의 종류는 chemisorption이 주된 형태로서 그 메카니즘은 pseudo second-order 모델로 설명되었다. 본 연구 결과, Korean Red Pine 수피를 수용액으로부터의 납 이온 제거를 위한 자연적 흡착제로서 사용할 수 있는 가능성이 제시되었다.

사 사

이 논문은 2004년도 강원대학교 연구년교수 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Allen, S.J. and Brown, P.A. (1995) Isotherm analysis for single component and multicomponent metal sorption onto lignite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **62**, 17-24.
- Asai, S., Konishi, Y., and Tomisaki, H. (1986) Separation of mercury from aqueous mercury chloride solutions by onion skins. *Sep. Sci. Technol.*, **21**, 809-821.
- Ayyappan, R., Carmalin, Sophia, A., Swaminathan, K., and Sandhya, S. (2005) Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochemistry*, **40**, 1293-1299.
- Freer, J., Baeza, J., Maturana, H., and Palma, G. (1989) Removal and recovery of uranium by modified *Pinus radiata* D don bark. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **46**, 41-48.
- Gerente, C., Mesnil, P.C., Andres, Y., Rhibault, J., and Cloirec, P.L. (2000) Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides, Sorption mechanism approach. *React. Funct. Polym.*, **46**, 135-144.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., and Vermeulen, T. (1966) Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 212-218.
- Ho, Y.S. and Mckay, G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, **34**(3), 735-742.
- Ho, Y.S. (2003) Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res.*, **37**, 2323-2330.
- Holan, Z.R., Volesky, B., and Prasetyo, I. (1992) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotech. Bioeng.*, **41**, 819-825.
- Kokorevics, A., Gravitis, J., Chirkova, E., Bikovens, O., and Druz, N. (1999) Sorption of chromium(III) and copper(II) ions on biodamaged wood and lignin. *Cellulose Chem. Tech.*, **33**, 261-267.
- Marzal, P., Seco, A., Gabaldon, C., and Ferrer, J. (1996) Cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and metal/carbon ratio. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **66**, 279-285.
- Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., and Park, J.K. (2004) Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber. *Water Res.*, **38**, 1289-1295.
- Palma, G., Freer, J., and Baeza, J. (2003) Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. *Water Res.*, **37**, 4974-4980.
- Randall, J.M., Garret, V., Bermann, R.L., and Waiss Jr. A.C. (1974) Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions. *Forest Products Journal*, **24**, 80-84.
- Randall, J.M., Reuter, F.W., and Waiss Jr. A.C. (1975) Removal of cupric ions from solution with peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 1563-1571.
- Randall, J.M., Hautala, E., and McDonald, G. (1978) Binding of heavy metal ions by formaldehyde polymerized peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, **22**, 379-387.
- Sjostrom, E. (1981) *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York.
- Tiermann K.J., Gardea-Torresday, J.L., Gamez, G., Dokken K., and Sias, S. (1999) Use of X-ray absorption spectroscopy and esterification to investigate Cr(II) and Ni(II) ligands in alfalfa biomass. *Environ. Sci. Technol.*, **33**(1), 150-154.
- Tshabalala, M. (2006) Personal communications.
- Verma, K.V.R., Swaminathan, T., and Subrahmanyam, P.V.R. (1990) Heavy metal removal with lignin. *J. Environ. Sci. Health*, **A25**, 242-265.
- Young, R.N., McDonald, G., and Randall, J.M. (1979) Effect of light metal ions on the sorption of heavy metal ions on natural polymers. *J. Appl. Polymer Sci.*, **23**, 1027-1035.