

REMOCIÓN DEL COLORANTE INDUSTRIAL AZUL DE METILENO UTILIZANDO EL ALGA PARDA *FUCUS VESICULOSUS*

REMOVAL OF INDUSTRIAL DYE METHYLENE BLUE USING THE BROWN ALGAE *FUCUS VESICULOSUS*

Polanco-Gamboa D.M.^{1*}, Olguín-Gutiérrez M.T.², Abatal M.¹

¹Universidad Autónoma del Carmen, Av. Aviación por 56, Campus "José Ortiz Ávila", Col. Benito Juárez. CP 24180, Cd. del Carmen, Campeche, México

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

*100631@mail.unacar.mx

Artículo Científico

Publicado: 30 abril 2024

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivo evaluar la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno (AM), utilizando como biosorbente alga parda *Fucus vesiculosus* (sargazo vesiculoso). Se caracterizó el alga mediante la determinación del punto cero de carga. Se consideraron los efectos de los siguientes parámetros sobre la eficiencia de remoción del colorante: pH y temperatura del medio acuoso, concentración del colorante, tiempo de contacto, así como la dosis de biomasa. Se encontró que las condiciones óptimas de remoción del colorante fueron para los valores de pH entre 8 y 12. Se obtuvo una eficiencia de remoción del 92.8% a un pH de 12. El alga parda removió mejor el AM conforme aumentó la temperatura. A una temperatura de 60 °C se logró una eficiencia de remoción del 72.5%. Los resultados mostraron que el comportamiento de adsorción fue mejor descrito por el modelo de Langmuir. El alga *Fucus vesiculosus* presentó una capacidad máxima de adsorción de

555.56 mg/g del colorante. Con respecto a la cinética de adsorción, los datos obtenidos mostraron un buen ajuste a ambos modelos (pseudo primer y segundo orden). La cantidad óptima de biomasa fue de 0.1g y con ella se logró remover el 99.1% de AM.

Palabras clave: Alga parda; Biosorción; Colorantes.

ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the removal efficiency of methylene blue dye, using the brown alga *Fucus vesiculosus* as a biosorbent. The algae was characterized by determining the point of zero charge. The effects of the following parameters on dye removal efficiency were considered: pH and temperature of the aqueous medium, dye concentration, contact time and biomass dose. It was found that the optimum dye removal conditions were for pH values between 8 and 12. A removal efficiency of 92.8% was achieved at a pH of 12. At a temperature of 60 °C, a removal efficiency of 72.5% was achieved. The results

showed that the adsorption behavior was best fitted to the Langmuir model. The brown algae *Fucus vesiculosus* presented a maximum adsorption capacity of 555.56 mg/g of the dye. Kinetic data were best fitted to both models (pseudo first and second order). The optimum amount of biomass was 0.1 g and with it 99.1% of methylene blue was removed.

Keywords: Biosorption; Brown algae; Dyes.

INTRODUCCION

Los colorantes son muy utilizados en diferentes industrias tanto así que, en los últimos años, la obtención de colorantes ha crecido mucho, produciendo a nivel mundial 700 000 toneladas de éstos al año [1]. El impacto ambiental que causa el sector industrial textil es variado, pero el color es el primer signo contaminante que se observa en sus aguas residuales, provocando la reducción de la transparencia lo que dificulta la función fotosintética de las plantas y la disminución del oxígeno disuelto disponible para la fauna marina [2]. Se han reportado diferentes estudios para la remoción de colorantes utilizando técnicas avanzadas de oxidación como: fotocatalisis [3,4] y ozono [5], Otras técnicas como adsorción con carbón activado [6-8]. Las técnicas mencionadas anteriormente, tienen como principal desventaja que son procedimientos poco económicos por lo que recurrir a técnicas de biosorción es una opción económica y amigable con el medio ambiente. La acumulación de algas marinas en las costas nos habla de su abundancia, así

que es una opción viable para usarlas en procedimientos de remoción de contaminantes. Diferentes especies de algas marinas han sido utilizadas para remoción de contaminantes, *Cystoseria indica* se utilizó para eliminar Ni y Cd [9], *Sargassum muticum* para remover azul de metileno [10]. En lo que respecta al alga parda *Fucus vesiculosus* se ha utilizado para remover Zn [11] y el colorante negro de eriocromo T [12]. Acorde a lo anterior, las algas son una muy buena opción para usarlas en la adsorción de contaminantes. En este estudio se utilizó *Fucus vesiculosus* deshidratada para remover el colorante azul de metileno en solución acuosa. Se evaluaron los efectos de los siguientes parámetros en la eficiencia de la remoción: tiempo de contacto, concentración del colorante, temperatura y el pH del medio acuoso, así como la dosis de biomasa.

METODOLOGÍA

Materiales. En este trabajo se utilizó el colorante azul de metileno (**Figura 1**) de la marca Merck. Se adquirió de manera comercial a la planta deshidratada llamada *Fucus vesiculosus* de la marca TENANGO.

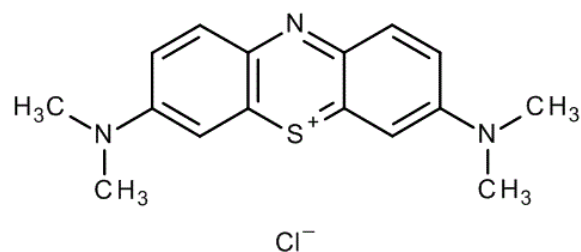


Figura 1. Estructura molecular azul de metileno

Caracterización del alga. Se determinó el punto cero de carga del alga utilizando una solución electrolítica de base de NaCl 0.1 M en el intervalo de pH de 1 a 12. El pH de la solución se ajustó con HCl 0.1 M o NaOH 0.1 M y se midió el pH inicial con un potenciómetro marca HANNA modelo HI 98107 previamente calibrado. Posteriormente, se puso en contacto con el alga durante 24 horas y pasado el tiempo, se decantaron las soluciones y se midieron los valores del pH de cada solución.

Efecto de la concentración del colorante. Para estudiar el efecto de la concentración inicial de azul de metileno sobre la capacidad de adsorción del alga, se prepararon diferentes soluciones en un rango de 80 a 1000 mg/L (80, 90, 100, 110, 200, 350, 450, 550, 650, 800, 900, 1000 mg/L). En tubos de centrífuga, se agregaron 0.01g del alga *Fucus vesiculosus* a 10 mL de la solución de azul de metileno y se mantuvieron en contacto hasta el equilibrio por un tiempo de 24 horas en una incubadora rotatoria a 150 rpm a una temperatura constante de 25 °C y un pH = 4. Pasado el tiempo, las muestras se centrifugaron y analizaron por espectrofotometría UV-Vis en espectrofotómetro marca Thermo Scientific modelo EVOLUTION 220, a través de una curva de calibración cuyo intervalo de trabajo establecido fue de 2-20 mg/L a una longitud de onda de 664 nm. Es importante mencionar que para medir concentraciones de colorante mayores a 20 mg/L se realizaron diluciones y se consideraron sus respectivos factores de dilución.

Se calculó la capacidad de adsorción mediante la ecuación (1)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)v}{m} \quad (1)$$

Donde C_o (mg/L) es la concentración inicial, C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción, v (L) es el volumen y m (g) es la masa del adsorbente.

Los datos experimentales se ajustaron a dos diferentes isothermas de adsorción. La primera fue la isoterma de Langmuir cuya ecuación (2) corresponde al modelo no lineal, mientras que la ecuación (3) es la forma linealizada.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Donde q_m (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción y K_L (L/mg) es la constante de equilibrio de Langmuir.

El factor R_L , es el factor de separación y se calcula mediante la ecuación (4)

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)} \quad (4)$$

La segunda isoterma considerada para el ajuste de los datos experimentales, fue la isoterma de Freundlich, cuya forma no lineal corresponde a la ecuación (5) y la forma linealizada, a la ecuación (6).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

Donde K_F (mg/g) y n son las constantes de equilibrio de Freundlich.

Efecto del tiempo de contacto. Una solución de azul de metileno de 1000 mg/L

y se puso en contacto con el alga, durante los siguientes tiempos: 5, 15, 30, 60, 120, 180, 360, 1440 minutos en una incubadora rotatoria a 150 rpm a una temperatura constante de 25 °C y un pH = 4.

Se calculó la capacidad de adsorción, q_t (mg/g) para cada tiempo mediante la ecuación (7):

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)v}{m} \quad (7)$$

Donde C_t (mg/L) es la concentración de azul de metileno para un tiempo t .

Los datos obtenidos se evaluaron mediante las ecuaciones (8) y (9) correspondientes al modelo de pseudo primer orden no lineal y lineal, respectivamente, adicionalmente las ecuaciones (10) y (11) correspondientes al modelo de pseudo segundo orden no lineal y lineal, respectivamente.

$$q_t = q_{ecalc}(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (8)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_{ecalc}) - k_1 t \quad (9)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_{ecalc}^2} + \frac{t}{q_{ecalc}}} \quad (10)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{ecalc}^2} + \frac{1}{q_{ecalc}} t \quad (11)$$

Donde q_{ecalc} es la capacidad de adsorción teórica (mg/g), k_1 (min^{-1}) y k_2 (g/mgmin) son las constantes de velocidad de pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente.

Efecto pH. Para evaluar la influencia del pH en la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno se preparó una solución de 1000 mg/L y se ajustó el pH a los siguientes valores: 2, 4, 7, 8, 10 y 12 agregando HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. La

determinación del valor de pH, se realizó con un potenciómetro marca HANNA modelo HI 98107. Las condiciones de temperatura, agitación y tiempos fueron los mismos que para la cinética.

Efecto temperatura. Se puso en contacto un volumen de 30 mL del colorante a una concentración de 1000 mg/L, con 0.03 g de biomasa durante 30, 60, 120, 180 y 360 minutos a las siguientes temperaturas: 25, 40 y 60 °C.

Efecto dosis de biomasa. Para evaluar la influencia de la dosis del alga *Fucus vesiculosus* sobre la sorción del colorante, se puso en contacto un volumen de 10 mL del colorante a una concentración de 1000 mg/L, con las siguientes cantidades de biomasa: 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.08 y 0.1 g durante 1440 minutos, una temperatura de 25 °C y pH 4.

RESULTADOS

pH del punto cero de carga. De acuerdo con la **Figura 2**, se obtuvo un pH_{PZC} del alga *Fucus vesiculosus* de 5.6, el cual es muy cercano a otros valores de pH_{PZC} reportados en la literatura, Yadav y colaboradores en 2022 reportaron un pH_{PZC} de 5.2 [13]. El pH_{PZC} es un parámetro importante que ayuda a comprender el comportamiento de la adsorción del colorante por el alga, valores de pH por debajo del pH_{PZC} indican una superficie del alga cargada positivamente favoreciendo la adsorción de iones con carga negativa, mientras que a valores de pH por arriba del pH_{PZC} la superficie del alga se carga negativamente, favoreciendo la adsorción de iones positivos.

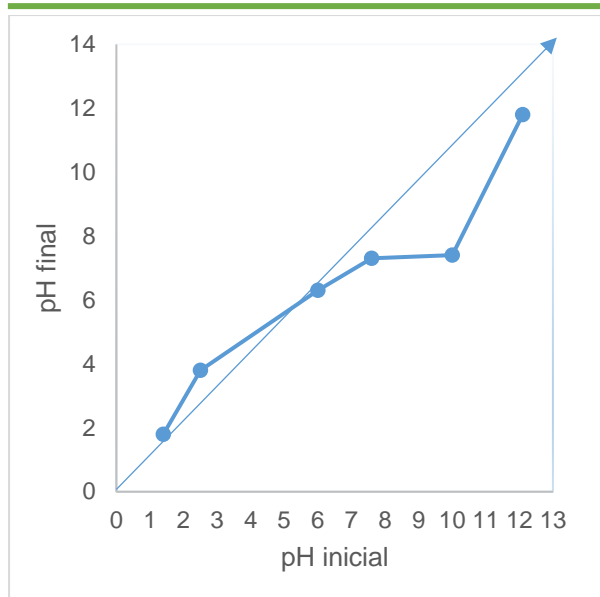


Figura 2. Punto cero de carga del alga *Fucus vesiculosus*.

Adsorción. La **Figura 3** muestra la isoterma de adsorción del colorante azul de metileno, en la que se observa que a bajas concentraciones (80, 90, 100, 110, 200, 350 mg/L) se obtiene un comportamiento definido, este comportamiento a bajas concentraciones se da cuando el adsorbente presenta gran afinidad por el adsorbato pero limitados sitios, sin embargo, la gráfica muestra otro comportamiento definido a concentraciones medias y altas (450, 550, 650, 800, 900, 1000 mg/L), ese comportamiento, es común ya que en ocasiones se tienen isotermas que presentan dos comportamientos definidos a la vez [14]. Lo anterior justifica el uso de concentraciones altas. Adicionalmente, se observa que la concentración de equilibrio está alrededor de 565 mg/L, considerándose como la concentración idónea del colorante.

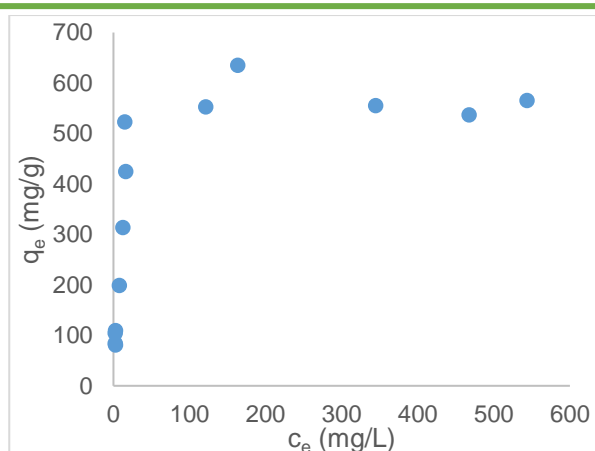


Figura 3. Isoterma de adsorción del colorante azul de metileno por el alga parda *Fucus vesiculosus*.

En la **Figura 4** se tiene la solución de azul de metileno a una concentración inicial de 1000 mg/L (antes de la adsorción) y después de la adsorción observándose una eficiencia de remoción del 50.63 %.

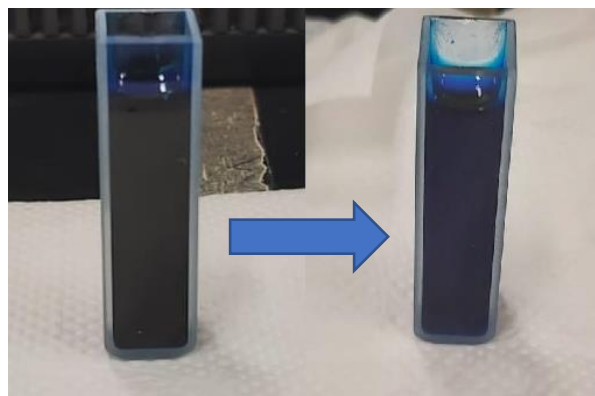


Figura 4. Azul de metileno antes ($C_0=1000$ mg/L) y después de la adsorción por el alga *Fucus vesiculosus*.

Los datos experimentales obtenidos se graficaron con las formas lineales de los modelos matemáticos de isotermas de Langmuir y Freundlich como se muestran en las **Figuras 5** y **6**, respectivamente. Mediante la pendiente y la ordenada al origen se determinaron los parámetros de adsorción de cada modelo de isoterma los cuales se muestran en la **Tabla 1**.

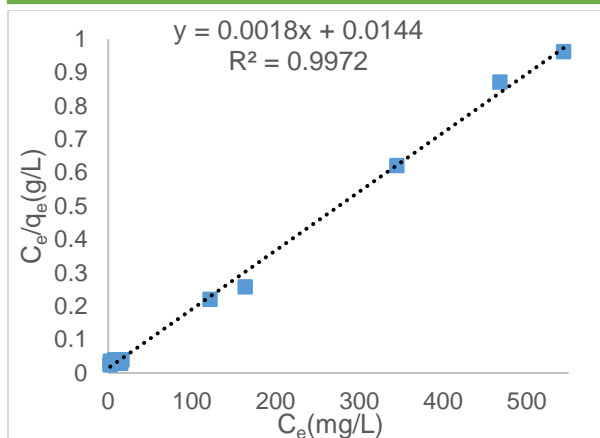


Figura 5. Representación gráfica C_e/q_e vs C_e de la isoterma de Langmuir linealizada para la adsorción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

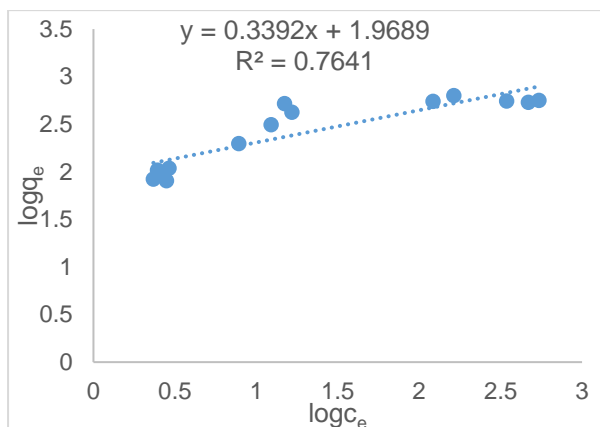


Figura 6. Representación gráfica $\log q_e$ vs $\log C_e$ de la isoterma de Freundlich linealizada para la adsorción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

Tabla 1. Parámetros obtenidos de las diferentes isotermas en su forma lineal.

Parámetro	Langmuir
R^2	0.9972
q_{mcalc} (mg/g)	555.56
q_{mexp} (mg/g)	565.25
K_L (L/mg)	0.125
R_{Lmax}	0.087
R_{Lmin}	0.007
Freundlich	
R^2	0.7641
K_F (mg/g)	93.09
n	2.94

De los dos modelos evaluados, el que mejor ajuste obtuvo fue el modelo de isoterma de Langmuir, cuyo valor de coeficiente de determinación (R^2) es mayor que el obtenido con el modelo de Freundlich. El modelo asume que la adsorción química se lleva a cabo por monocapa sobre una superficie con sitios activos limitados [15], lo cual ya se había comentado anteriormente. Con respecto a los parámetros de Langmuir, la q_{mcalc} resultó de 555.56, mientras que la q_{mexp} resultó de 565.25, estos valores muy cercanos entre si nos corrobora el buen ajuste al modelo, Los valores resultantes de R_{Lmin} y R_{Lmax} fueron de 0.007 y 0.087, respectivamente, estos valores de R_L se ubican en el intervalo de 0-1 que nos indica que la adsorción es favorable [16], por lo que el proceso de adsorción del azul de metileno es favorable. El coeficiente de determinación obtenido con el modelo lineal de Freundlich es muy bajo, por lo que la adsorción de azul de metileno por alga *Fucus vesiculosus*, no se ajusta a las condiciones de adsorción por multicapas. Sin embargo, el valor del coeficiente n de Freundlich obtenido fue de 2.94, valor que se encuentra en el intervalo de n 1-10, lo que de acuerdo con la literatura sugiere que la adsorción es favorecida [17], lo cual también coincidió con el modelo de Langmuir. Además, valores de $n > 1$ sugieren que la isoterma toma forma convexa hacia arriba, comportamiento que se aprecia en la **Figura 3** y que mientras mayor presencia del adsorbato en el adsorbente mejor ajuste se obtiene a datos experimentales [14].

Efecto del tiempo de contacto. En las **Figuras 7 y 8** se muestran las gráficas de los modelos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden, respectivamente.

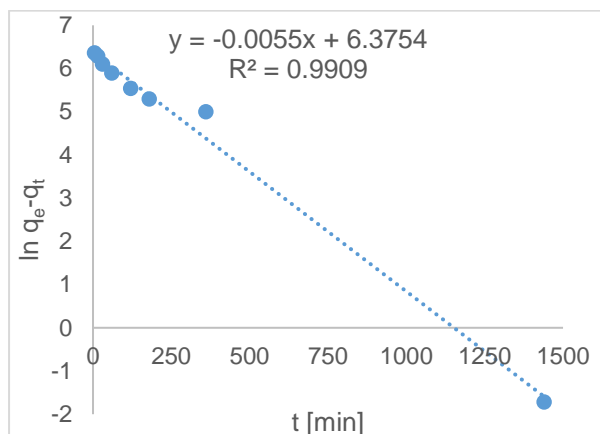


Figura 7. Representación gráfica $\ln q_e - q_t$ vs t del modelo de Lagergren de pseudo primer orden para la cinética de adsorción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

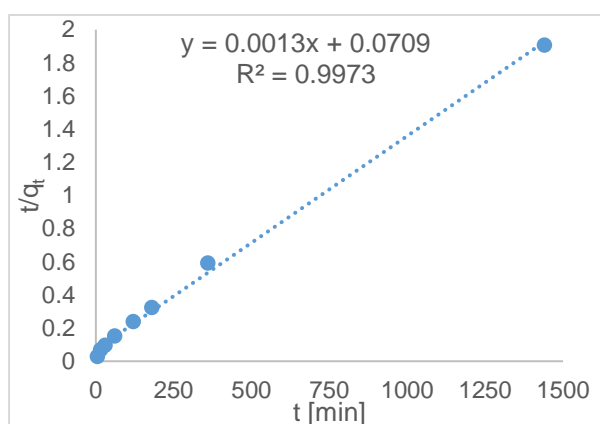


Figura 8. Representación gráfica t/q_t vs t del modelo de Ho-Mckay de pseudo segundo orden para la cinética de adsorción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

Los datos experimentales de la cinética de adsorción del colorante azul de metileno

se ajustaron a ambos modelos evaluados, obteniéndose altos valores de coeficiente de determinación, $R^2=0.9909$ y $R^2=0.9973$ para el modelo de pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente.

En la **Tabla 2**, se muestran los valores de los parámetros cinéticos obtenidos. El valor obtenido con el modelo de pseudo primer orden de $q_{e\text{calc}}$ de 587.22 mg/g, es muy cercano al valor experimental obtenido de $q_{e\text{exp}}=565.25$ mg/g confirmándonos el buen ajuste obtenido.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos para la adsorción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

Parámetro	Lagergren pseudo primer orden	Ho-Mckay pseudo segundo orden
R^2	0.9909	0.9973
$q_e, \text{ calc (mg/g)}$	587.22	769.23
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.0055	
$k_2 \text{ (g/mgmin)}$		2.38×10^{-5}

En la **Tabla 3**, se aprecian diferentes valores de la capacidad de adsorción del colorante azul de metileno por otros adsorbentes Al realizar la comparación, el alga *Fucus vesiculosus* presenta mayor capacidad de biosorción que otros biosorbentes como la semilla de girasol, cáscara de avellana y árbol de teca o adsorbentes más complejos como carbón activado con ferrita-cobalto y resinas.

Tabla 3 Comparación de la capacidad de bio- o adsorción de azul de metileno por diferentes compuestos.

Adsorbente	Q _m (mg/g)	Referencia
<i>Fucus vesiculosus</i>	565.25	Este estudio
AC/CoFe ₂ O ₄	87.48	[18]
<i>Sargassum muticum</i>	92.00	[10]
<i>Fucus vesiculosus</i> magnetica	577.00	[19]
<i>Sargassum hemiphyllum</i>	729.23	[15]
<i>F.vesiculosus</i> modificada con H ₃ PO ₄	1162.90	[17]
Resina recubierta de nanoparticulas de níquel/boruro de níquel.	66.70	[20]
Cáscara de arroz	690.00	[21]
Corteza de árbol de teca	333.30	[22]
Cáscara de semilla de girasol	45.25	[23]
Cáscara de avellana	76.90	[24]
Residuos avícolas	2.19	[25]

Efecto del pH. El efecto del pH sobre la eficiencia de la remoción del colorante azul de metileno por *Fucus vesiculosus* se muestra en la **Figura 9**. Se observa una tendencia a aumento de la eficiencia de remoción conforme el pH se incrementa. Los valores más bajos en cuanto a la eficiencia de la remoción del color (17 al 30 %) se obtuvieron a un pH de 2. Con un aumento de 8 unidades de pH se obtuvieron valores por arriba del 40 %, es decir a un pH 10. El valor más alto de eficiencia de remoción fue de 92.82 % a pH=12. Por lo tanto, la eficiencia de la remoción del color se incrementa conforme se incrementa el valor de pH de

la solución. Lo anterior, se puede explicar con base en el valor del pH_{PZC} del alga *Fucus vesiculosus* (5.6), ya que la superficie del alga se encuentra cargada negativamente y se favorece la adsorción de cationes, en este caso el colorante azul de metileno es un colorante catiónico (**Figura 1**). Un comportamiento parecido se encontró en [15] para la remoción del colorante azul de metileno por otra alga parda *Sargassum hemiphyllum* en el que a pH ácido (2) se obtiene una baja capacidad de adsorción, pero aumentando el pH en un rango de 4-10, aumenta significativamente la capacidad de adsorción.

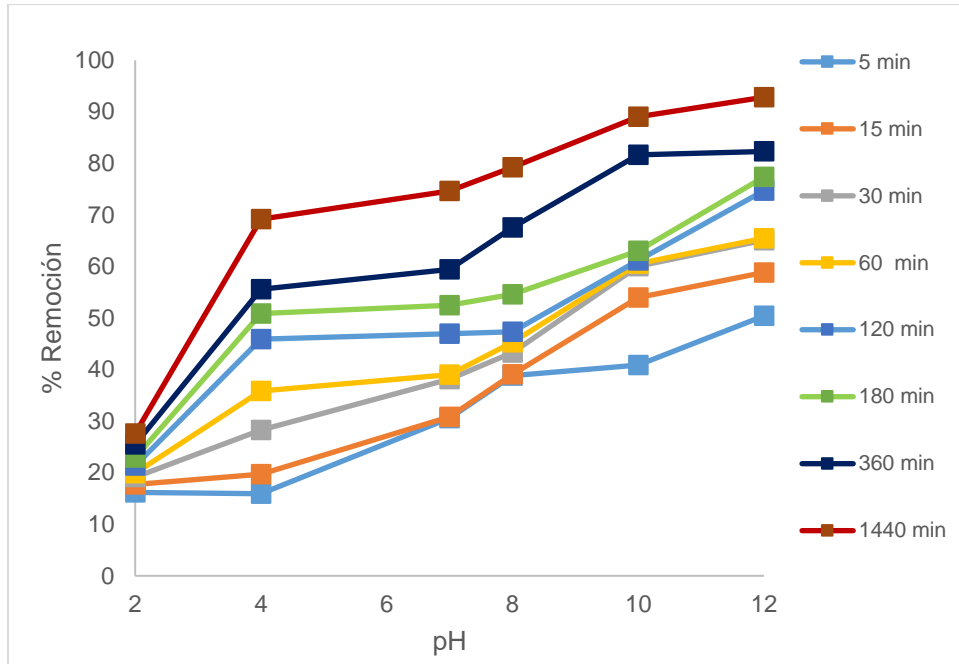


Figura 9. Influencia del pH sobre la adsorción de azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

Efecto de la temperatura. Un aumento en la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno conforme aumenta la temperatura se muestra en la **Figura 10**. A una temperatura de 25 °C y aun tiempo de 60 min se obtuvo una eficiencia de remoción de 35.89 %, mientras que, al aumentar a 40 °C, la eficiencia aumentó a 65.84 % un comportamiento parecido se obtuvo para los siguientes tiempos, en el rango de 40 a 60 °C, se observa un aumento de eficiencia de remoción, pero no es muy considerable, la eficiencia máxima de remoción es de 72.46 % a 60 °C Este comportamiento es atribuible a que el aumento de la temperatura suele aumentar la velocidad de aproximación al equilibrio [26] al igual que el aumento de la temperatura mejora la movilidad de las moléculas de adsorbato y también proporciona suficiente energía para la

interacción de las moléculas de adsorbato y superficie del adsorbente [27]. En la literatura se ha reportado un comportamiento parecido [13] y [28].

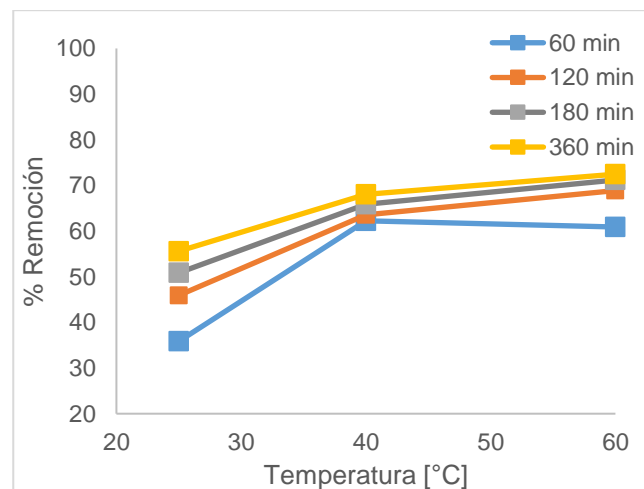


Figura 10 Influencia de la temperatura sobre la adsorción de azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

Efecto de la dosis de biomasa. En la **Figura 11** se observa la tendencia de aumento de eficiencia de remoción

conforme aumenta la dosis de biomasa. Un comportamiento parecido se reportó en [15] donde la eficiencia de remoción del colorante azul de metileno aumentó conforme aumentó la dosis del alga parda *Sargassum hemiphyllum*. Lo anterior se puede atribuir al aumento de los sitios de adsorción disponibles con la elevada cantidad de biomasa. Con la mínima dosis de alga *Fucus vesiculosus* (1 g/L) se obtuvo una eficiencia de remoción de 69.48 % y aumentando a 2 g/L la eficiencia aumentó a 96.72 %. Al aumentar de 3 g/L a 1 g/L no se observa un aumento considerable de eficiencia de remoción. Por lo tanto, se establece como dosis idónea 2 g/L.

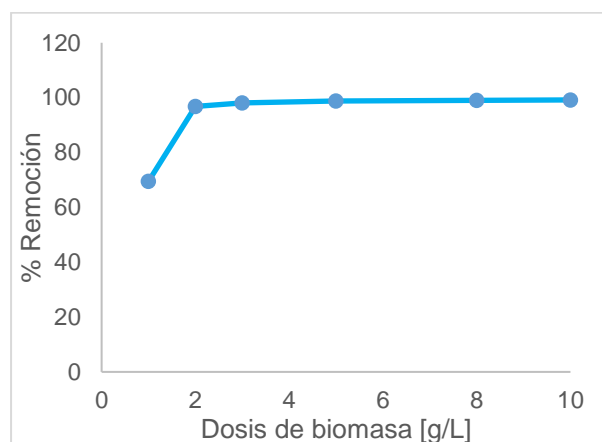


Figura 11. Influencia de la dosis de alga *Fucus vesiculosus* sobre la adsorción de azul de metileno por *Fucus vesiculosus*.

CONCLUSIONES

El alga parda *Fucus vesiculosus* mostró una alta capacidad de biosorción de 565.25 mg/g para el colorante azul de metileno, la biosorción se describe mejor por el modelo de isoterma de Langmuir, el cual nos confirmó que se trata de un mecanismo de quimisorción, además, los valores de los parámetros de Langmuir

confirman que la biosorción del colorante azul de metileno por el alga es favorable. La cinética de biosorción se ajustó a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, se obtuvo una capacidad de adsorción en el equilibrio muy cercana a la experimental con el de pseudo-primer orden. Las condiciones óptimas de remoción son a pH=12, 60 °C y con una dosis de 2 g/L de biomasa. De lo anterior podemos concluir que el alga parda *Fucus vesiculosus* es una opción económica, amigable con el ambiente y sustentable para la eliminación de colorantes catiónicos industriales.

REFERENCIAS

- [1] Bhatia D., Sharma N. R., Singh J. & Kanwar R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 20(06), 1–69. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>.
- [2] Hernández K. M., Fuentes C. E., Cano J. R., Flores J. & Cruz A. (2020). Adsorción de colorantes provenientes de los residuos acuosos de la industria textil con hidróxidos dobles laminares de MgFeAl, *Universidad Autónoma Metropolitana Revista Tendencias En Docencia e Investigación En Química*, 6(6), 1–2.
- [3] Khan A. A., Kumari S., Chowdhury A. & Hussain S. (2018). Phase tuned originated dual properties of cobalt sulfide nanostructures as photocatalyst and adsorbent for removal of dye pollutants, *ACS Applied Nano Materials*, 1(7), 3474–3485. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b00656>.

- [4] Singh J., Kumar V., Kim K. H. & Rawat, M. (2019). Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract and its prodigious potential for photocatalytic degradation of dyes, *Environmental Research*, 177, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108569>.
- [5] Cako E., Gunasekaran K. D., Cheshmeh Soltani R. D. & Boczkaj G. (2020). Ultrafast degradation of brilliant cresyl blue under hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes (AOPs), *Water Resources and Industry*, 24, 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2020.100134>.
- [6] Celso-Gonçalves A., Zimmermann J., Schwantes D., Tarley C. R. T., Conradi Junior E., Henrique-Dias-de Oliveira V., Campagnolo M. A. & Ziemer G. L. (2021). Renewable Eco-Friendly Activated Biochar from Tobacco: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamics Studies for Chlorpyrifos Removal, *Separation Science and Technology*, 1-21. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1890776>.
- [7] Liu Q., Yang J., Li H., Ye J., Fei Z., Chen X., Zhang Z., Tang J., Cui M. & Qiao X. (2021). Activated carbon prepared from catechol distillation residue for efficient adsorption of aromatic organic compounds from aqueous solution, *Chemosphere*, 269, 1-44. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128750>.
- [8] Rahimian R. & Zarinabadi S. (2020). A review of Studies on the Removal of Methylene Blue Dye from Industrial Wastewater Using Activated Carbon Adsorbents Made from Almond Bark, *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 3 (3), 251-268. <https://doi.org/10.33945/SAMI/PCBR.2020.3.8>.
- [9] Khajavian M., Wood D. A., Hallajani A. & Majidian N. (2019). Simultaneous biosorption of nickel and cadmium by the brown algae *Cystosera indica* characterized by isotherm and kinetic models, *Applied Biological Chemistry*, 62(1), 1-12. <https://doi.org/10.1186/s13765-019-0477-6>.
- [10] Hannachi Y. & Hafidh A. (2020). Biosorption potential of *Sargassum muticum* algal biomass for methylene blue and lead removal from aqueous medium, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(9), 3875–3890. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02742-9>.
- [11] Brinza L., Geraki K., Breaban I. G. & Neamtu M. (2019). Zn adsorption onto Irish *Fucus vesiculosus*: Biosorbent uptake capacity and atomistic mechanism insights, *Journal of Hazardous Materials*, 365, 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.009>.
- [12] Lebron Y. A. R., Moreira V. R. & de Souza Santos L. V. (2021). Biosorption of methylene blue and eriochrome black T onto the brown macroalgae *Fucus vesiculosus*: equilibrium, kinetics, thermodynamics and optimization, *Environmental Technology*, 42(2), 279–297. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1626914>.
- [13] Yadav M., Thakore S. & Jadeja R. (2022). Removal of organic dyes using *Fucus vesiculosus* seaweed bioadsorbent an ecofriendly approach: Equilibrium, kinetics and

- thermodynamic studies, Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 4, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.enceco.2021.12.003>.
- [14] Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., & Imboden D. M. (2003). environmental organic chemistry (Second, Vol. 1). John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey.
- [15] Liang J., Xia J. & Long J. (2017). Biosorption of methylene blue by nonliving biomass of the brown macroalga *Sargassum hemiphyllum*. *Water Science and Technology*, 76(6), 1574–1583. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.343>.
- [16] Shehab A. I., Abdel Basir S. M., Abdel Khalek M. A., Soliman M. H. & Elgemeie G. (2019). Dye Removal from Aqueous Solution by Regenerated Spent Bleaching Earth, *International Journal of Chemical and Materials Engineering*, 13(9), 452-461.
- [17] Moreira V. R., Lebron Y. A. R. & Santos L. V. S. (2019). *Fucus vesiculosus* surface modification for enhanced biosorption of methylene blue: equilibrium studies.
- [18] Foroutan R., Mohammadi R. & Ramavandi B. (2019). Elimination performance of methylene blue, methyl violet, and Nile blue from aqueous media using AC/CoFe₂O₄ as a recyclable magnetic composite, *Environmental Science and Pollution Research*, 26(19), 19523–19539. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05282-z>.
- [19] Jafari H., Mahdavinia G. R., Kazemi Heragh B., Javanshir S. & Alinavaz S. (2020). Basic dyes removal by adsorption process using magnetic *fucus vesiculosus* (Brown algae), *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 5(3), 256–269. <https://doi.org/10.22090/jwent.2020.03.006>.
- [20] Çinar M., İşlek Coşkun Y. & Deniz Çift Çi T. (2018). Removal of five cationic dyes using a resin coated with nickel/nickel boride nanoparticles, *Turkish Journal of Chemistry*, 42(2), 505–519. <https://doi.org/10.3906/kim-1706-63>.
- [21] Chandrasekhar S., Pramada P.N. (2006). Rice husk ash as an adsorbent for methylene blue-effect of ashing temperature, *Adsorption*, 12, 27–43. <https://doi.org/10.1007/s10450-006-0136-1>
- [22] Patil S., Renukdas S., Patil N. (2011). Removal of methylene blue, a basic dye from aqueous solution by ad-sorption using teak tree (*Tectona grandis*) bark powder, *Int. J. Environ. Sci.* 1(5) 711–725.
- [23] Ong S.T., Keng P.S., Lee S.L, Leong M.H. & Hung Y.T. (2010). Equilibrium studies for the removal of basic dye by sunflower seed husk (*Helianthus annuus*), *Int. J.hys. Sci*, 5(8) 1270–1276.
- [24] Ferrero F. (2007). Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shell in comparison with wood saw dust, *J. Hazard. Mater*, 142, 144–152.
- [25] Hormaza F. A. & Suárez-García E. (2009). Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes sobre residuos avícolas, *Rev Soc Quím Perú*, 75(3), 329-338.
- [26] Ofomaja A. E. & Ho Y. S. (2007). Equilibrium sorption of anionic dye

from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent, Dyes and Pigments, 74(1), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.014>.

[27] Aichour A., Zaghouane-boudiaf H. (2020) Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/calcium alginate composite, Int. J. Biol. Macromol.154, 1227–1236, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.277>.

[28] Munagapati A.V.S. & Kim D.S. (2016). Adsorption of anionic azo dye congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder, J. Mol. Liq. 220, 540–548, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.119>.

