

METİLEN MAVİSİNİN MODİFİYE EDİLMİŞ *Cystoseira barbata* (STACKHOUSE) C. AGARDH KULLANILARAK BİYOSORPSİYONU

Yeliz OZUDOGRU^{1*}, Melek MERDİVAN²

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Fakültesi, Çanakkale

²Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir

*Corresponding author: e-mail: yelizozudogru@hotmail.com

Alınış (Received): 24 Mart 2017, Kabul (Accepted): 26 Mayıs 2017, Erken Görünüm (Online First): 1 Haziran 2017, Basım (Published): 15 Aralık 2017

Özet: Bu çalışmada, sulu çözeltide bulunan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin modifiye edilmiş (0,1M HNO₃ ve 1M HNO₃ ile) *Cystoseira barbata* kullanılarak giderilmesine çalışılmıştır. Adsorpsiyona, pH'm, temas süresinin, farklı derişimlerde bulunan MM çözeltisinin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucunda, ilk 50dk. içerisinde sistemin dengeye geldiği ve adsorpsiyon kapasitesinin pH değişiminden pek etkilenmediği gözlemlenmiştir. Yapılan izoterm çalışmalarında ise, Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu belirlenmiş ve q_{max} değeri 0,1M HNO₃ grubunda daha yüksek (100,6mg/g) bulunmuştur. Yapılan SEM ve FTIR analizlerinde ise, MM boyar maddesinin alg yüzeyinde meydana getirdiği değişiklikler ve alg yüzeyinde hangi gruplara tutunduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Boyar madde, alg, biyosorpsiyon.

Biosorption of Methylene Blue by Modified *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh

Abstract: In this study, methylene blue (MB) dye in aqueous solution was tried to be removed by using modified *Cystoseira barbata* (with 0.1M HNO₃ and 1M HNO₃). The effects of pH, contact time and different MB concentrations on adsorption were investigated. The results showed that the system reached to equilibrium in the first 50min and pH had no significant effect on adsorption capacity. In the isotherm studies, the Freundlich isotherm model was found to be more suitable and the q_{max} value was higher in the 0,1M HNO₃ group (100.6mg/g). The changes in the algae surface caused by MB and the groups on the algae surface that the dye attached were determined in SEM and FTIR analysis.

Key words: Coloring agent, algae, biosorption.

Giriş

Artan teknolojik gelişimle birlikte çevre kirliliği de artmaktadır. Genellikle tekstil, deri, kozmetik, kâğıt ve plastik ürünler başta olmak üzere kullanılan boyar maddelerin çevreye deşarj edilmesi hem toksikolojik hem de estetik açıdan sorun teşkil etmektedir (Me'tivier-Pignon ve ark. 2003, Doğar ve ark. 2010). Su içerisinde bulunan çok az miktarlardaki (bazı boyar maddeler için 1 ppm'den daha az) boyar maddelerin arıtılmadan alıcı ortama verilmesi, atık sularda ışık geçişini azaltarak fotosentezi engellemekte ve besin zinciri transferi sonucunda insan sağlığını tehlikeye sokmaktadır (İmecik ve ark. 2014, Zazouli ve Moradi 2015).

Boyar maddelerin arıtımı için, son otuz yıldan beri çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılmaktadır. Bu yöntemler içerisinde adsorpsiyon yönteminin en iyi sonuç vermesi ve farklı boyar maddelere de uygulanabilirliğinin olması açısından kullanımı son yıllarda yaygınlaşmıştır (Padmesh ve ark. 2005, Rafatullah ve ark. 2010, Tsai ve ark. 2011, Dahri ve ark. 2015, Lim ve ark. 2015). Adsorpsiyon yönteminde kullanılan en yaygın maddelerden birisi de alglerdir.

Algere uygulanan modifikasyon işleminin alglerin adsorplama kapasitesine etki ettiği ve kullanılan kimyasallara göre de adsorplama kapasitesinin arttığı literatürde gözlenmiştir. Ortamın pH'ı, temas süresi, sıcaklık gibi özelliklerin de adsorpsiyon kapasitesine etki ettiği saptanmıştır (Rubin ve ark. 2010, Mikati ve ark. 2013).

Denemede kullanılan *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh esmer alglerden olup, algin hücre çeperinde bulunan karboksil, hidroksil, sülfat ve amino grupları biyosorpsiyon işleminden sorumludur (Lesmana ve ark. 2009, Abd-El-Kareem ve Taha 2013). Katyonik bir boyar madde olan MM ise; genellikle tekstil ürünlerinde kullanılmaktadır. İnsanların MM boyar maddesine maruz kalması sonucunda, kan yoluyla beyne gitmekte ve tahribata neden olmaktadır (Rubin ve ark. 2010, Daneshvar ve ark. 2017).

Bu çalışmanın amacı, atık sularda bulunan metilen mavisi boyar maddesinin modifiye edilmiş *C. barbata* kullanılarak giderilmesidir. Biyokütleyle uygulanan modifiye işleminin adsorplama kapasitesine etkisi

incelenmiştir. Denemeler süresince, biyokütle farklı derişimlerde bulunan HNO₃ ile modifiye edilerek, farklı pH, süre ve derişimlerde denemeler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Yapılan FTIR ve SEM analizleri ile ham *C. barbata*, modifiye edilmiş *C. barbata* ve MM adsorpsiyonu sonrası *C. barbata* arasındaki fark incelenmiştir.

Materyal ve Metot

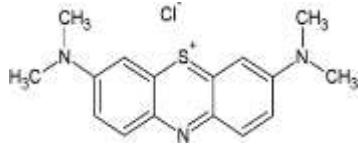
Biyokütle ve Biyokütlenin Modifikasyonu

Kahverengi alglerden olan *C. barbata* (Stackhouse) Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nin Dardanos Kampüsünden toplanmıştır. Biyokütle, temizlenmiş, yıkanmış ve 60°C'de etüvde kurutulmuştur. Biyokütlenin modifikasyonunda Mikati ve El Jamal (2013)'ün yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem göre; kurutulan biyokütlenin 5 gramına 50ml HNO₃ (0,1M) ilave edilerek karışım 4 saat çalkalanmıştır. Yıkayıp süzöldükten sonra 110°C'deki etüvde 4 saat kuruması beklenmiş, 500mL saf su ile yıkayıp filtre edilip 110°C'deki etüvde 16 saat tekrar kurumaya bırakılmıştır. Aynı işlem 1M HNO₃ için de tekrarlanmıştır.

Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Kullanılan tüm kimyasallar, analitik hassasiyette olup, Merck firmasından temin edilmiştir. Denemelerde kullanılan tüm çözeltiler saf su ile hazırlanmıştır. Biyosorpsiyon denemelerinde kullanılan metilen mavisinin (MM) özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. MM'nin özellikleri.

Kimyasal yapısı	
Kimyasal formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Moleküler ağırlığı	319,85
C.I. numarası	52015
Dalga boyu (nm)	665

Stok MM çözeltisinden (1000mg/L) saf su ile farklı derişimlerdeki çözeltiler (5-10-20-50-100-150-200-300-350-400-450 ve 500mg/L) hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlanması için 0,1M HCl ve 0,1M NaOH kullanılmıştır. Biyosorpsiyon denemelerinde Wise Bath WSB-30 model sıcaklık ayarlamalı çalkalayıcı su banyosu kullanılmıştır. Biyosorpsiyon denemeleri sonucunda örnekler, Millipore Millex-HV hidrofilik PVDF 0,45µm şırınga filtre ile süzölmüş ve örneklerdeki MM miktarı Rayleigh Vis-7220 G marka spektrofotometre ile 665nm.'de ölçölmüştür. Örneklerin karakterizasyonunda, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) için, Perkin-Elmer FTIR Spektroskopisi (Spectrum BX-II) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM, Jeol JSM 7100F) cihazları kullanılmıştır.

Biyosorpsiyon Denemeleri

Biyosorpsiyon yöntemi olarak kesikli ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. 100mg *C. barbata* (0,1 MHNO₃ ve 1MHNO₃ grubu olmak üzere 2 grup) 50mL'lik falkon tüplerine konularak 10 mL'lik MM çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan örneklerin farklı pH'larda (2-3-5-7-9), farklı sürelerde (10-25-50-100-150-200 ve 300dk.) ve farklı derişimlerde (5-10-20-50-100-150-200-300-350-400-450 ve 500mg/L) denemeleri yapılmıştır. Tüm denemeler oda koşullarında, 250rpm hızındaki çalkalamalı su banyosunda ve üç tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır.

pH Denemeleri

100mg biyokütle (her iki grup için de) farklı pH'larda (2-3-5-7-9) bulunan 10mL'lik MM çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan örnekler, oda koşullarında 250rpm hızındaki çalkalamalı su banyosuna konmuştur. Örnekler şırınga filtre ile süzölüp spektrofotometrede ölçölmüştür.

Çözeltide bulunan MM miktarının % tutunma değeri Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Denklemdaki C_o değeri başlangıç MM derişimini (mg/L) ve C_e ise dengedeki MM derişimini (mg/L) vermektedir.

Süre Denemeleri

Kuru biyokütle (her iki grup için de, 100mg) falkon tüplerinde bulunan 10mL'lik MM çözeltisine ilave edilerek oda koşullarındaki çalkalamalı su banyosunda 250rpm hızında farklı sürelerde (10-25-50-100-150-200 ve 300dk) çalkalanmıştır. Örnekler şırınga filtre ile süzölüp spektrofotometrede ölçölmüştür.

MM miktarı q_t (mg/g), Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_t = \frac{(C_o - C_e)}{M} \times V \quad (2)$$

Denklemdaki C_o değeri başlangıç MM derişimini (mg/L), C_e ise dengedeki MM derişimini (mg/L), V ise MM çözeltisinin hacmini (L), M ise biyokütlenin kütlesini (g) vermektedir.

Adsorpsiyon İzotermeleri

Farklı derişimlerde (5-10-20-50-100-150-200-300-350-400-450 ve 500mg/L) bulunan MM çözeltileri 100 mg biyokütle (her iki grup için de) ilave edilerek oda koşullarında çalkalanmıştır. MM miktarı (mg/g) Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Adsorbent yüzeyinde oluşan adsorpsiyon olayı, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile açıklanmıştır. Langmuir izoterm modeli Eşitlik (3)' de gösterilmiştir: (Langmuir 1918):

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

Burada q_e , adsorplanan MM miktarını (mg/g), C_e dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan MM derişimini (mg/L), q_m maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve a_L de adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabitini göstermektedir. Lineer regresyon analizine göre C_e/q_e değerinin C_e değerine karşı çizilen grafikteki doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini, doğrunun kesim noktası ise $1/q_m a_L$ değerini vermektedir.

Çok tabakalı adsorpsiyon modelinden üretilerek heterojen yüzeyler için uygulanan Freundlich izoterm modeli Eşitlik (4)'de gösterilmiştir (Freundlich 1906).

$$q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Burada, q_e denge anında biyokütle üzerine adsorplanan MM miktarını (mg/g), K_f adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), n_f Freundlich izoterm sabitini, C_e denge halinde çözeltide kalan MM konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.

Eşitlik (4)'de her iki tarafın logaritmasının alınması ile lineer hale gelen yeni denklem Eşitlik (5)'de gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + 1/n_f \log C_e \quad (5)$$

Bu eşitlikte, $\log q_e$ değerlerine karşı çizilen $\log C_e$ değerlerinin oluşturduğu grafikteki doğrunun eğimi $1/n_f$ değerini ve doğrunun y eksenini kestiği nokta da $\log K_f$ değerini vermektedir. $1/n_f$ değeri sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojen demektir.

Biyokütlenin Karakterizasyonu

FTIR analizi için, *C. barbata* 60°C'de ağırlığı sabit kalıncaya kadar kurutulmuş, 1mg biyokütle, 100mg KBr ile pelet haline getirilmiştir. Biyokütlenin karakterizasyonunda dalga sayısı aralığı olarak 400-4000cm⁻¹ kullanılmıştır.

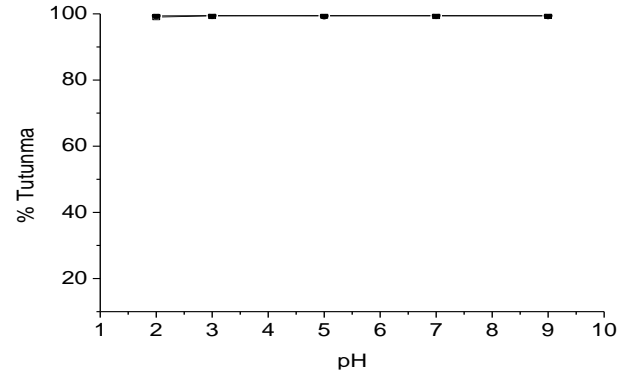
MM'nin adsorpsiyon öncesi ve sonrası alg yüzeyinde meydana gelen değişiklikleri gözlemleyebilmek için voltaj aralığı 5 ve 7kV ayarlanmış Taramalı Elektron Mikroskopu kullanılmıştır. Analiz öncesi, örnekler kurutulmuş altın ile kaplanmıştır.

Sonuçlar ve Tartışma

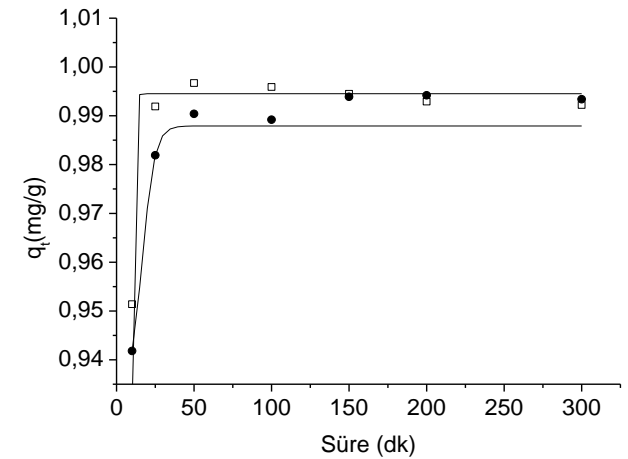
Biyosorpsiyona pH'in Etkisi

100mg biyokütle (her iki grup için de) pH3 ile pH9 arasındaki 10mg/L MM çözeltisi ilave edilerek % tutunma değerleri hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Hem 0,1M HNO₃ ile hem de 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyoküttele MM boyar maddesinin % tutunma değerinin %99 olduğu hesaplanmıştır. Biyoküttele her iki grubunun da pH değişiminden pek etkilenmediği ve tutunma miktarlarının benzer olduğu gözlenmiştir. Alglerin yüzeyi negatif yüklüdür. MM ise kationik bir boyar maddedir. Asidik durumlarda biyosorbent yüzeyi pozitif olur ve

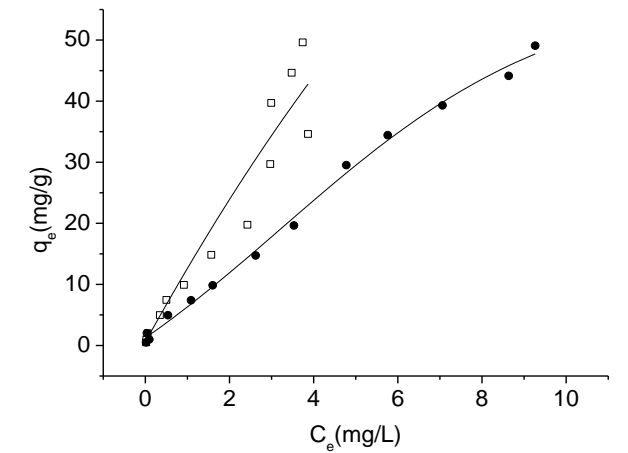
biyosorbent ile MM arasında elektrostatik çekim meydana gelir (Daneshvar ve ark. 2012, Vijayaraghavan ve ark. 2016). Biyosorpsiyon denemelerinin pH değişiminden pek etkilenmediği benzer çalışmalar da bulunmaktadır (El Sikaily ve ark. 2006, Ncibi ve ark. 2007, Ozudogru ve ark. 2017).



Şekil 1. *C. barbata* için farklı pH'larda bulunan MM'nin % tutunma değerleri, (□) 0,1M HNO₃ ve (●) 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş.



Şekil 2. *C. barbata* için MM'nin süreye bağlı biyotutunma değerleri, (□) 0,1M HNO₃ ve (●) 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş.



Şekil 3. MM'nin adsorpsiyon izotermi, 0,1M HNO₃ (□) ve 1M HNO₃ (●) ile modifiye edilmiş.

Biyosorpsiyona Sürenin Etkisi

Biyokütle, ne kadar hızlı ve yüksek derişimdeki boyar maddeyi adsorbe edebiliyorsa, o derece idealdir (Khataee ve ark. 2013). Biyokütlenin MM boyar maddesini süreye bağı adsorplama kapasitesi (q_t) Şekil 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, her iki grup için de, sistem ilk 50 dakika içerisinde dengeye ulaşmıştır. Elde edilen bulgular Ncibi ve ark. 2009, Kushwaha ve ark. 2014, ve Vijayaraghavan ve ark. 2015 ile benzerlik göstermektedir.

Derişim denemeleri

Alg yüzeyi ile MM arasındaki etkileşimi açıklayabilmek için uygulanan adsorpsiyon izotermi Şekil 3'de verilmiştir. Buna göre, başlangıçtaki MM derişimi arttıkça, adsorplanan MM derişiminin de arttığı gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m) 0,1M HNO₃'lu grupta 100,6mg/g ve 1M HNO₃'lu grupta ise 76,98mg/g'dır. Her iki grupta da Freundlich izoterm modelinin, Langmuir izoterm modeline göre daha uygun olduğu görülmüştür (Tablo 2). Farklı adsorbentler ile denemelerde kullanılan biyokütlenin maksimum MM adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması Tablo 3'de verilmiştir.

Biyokütlenin Karakterizasyonu

FTIR

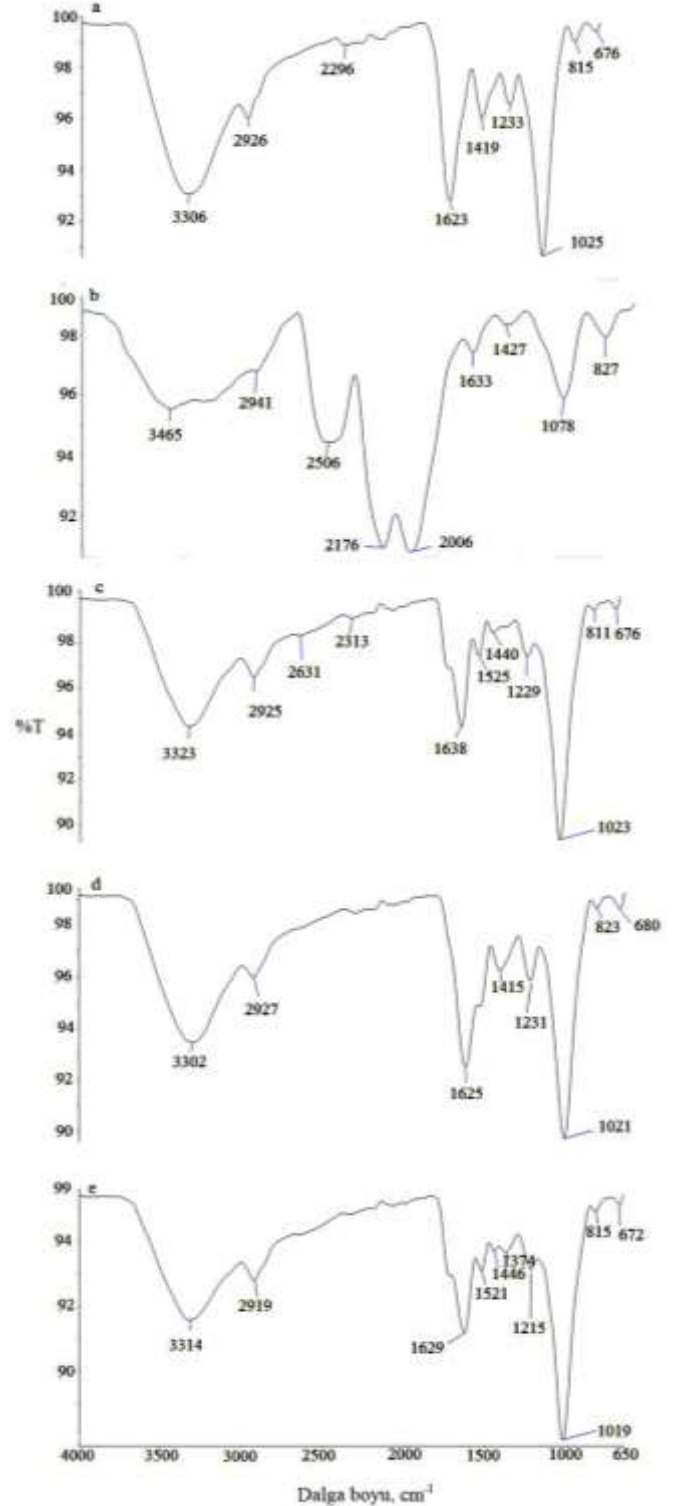
Biyokütlenin asitle modifiye işleminin ve MM boyar maddesi ile etkileşiminin açıklanması için FTIR analizi uygulanmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4'de gösterilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, alg uygulanan modifikasyon işlemi, alg yüzeyinde bulunan –OH, –NH (3306cm⁻¹'deki pik) ve –CH (2926cm⁻¹'deki pik) gerilmelerine neden olmuştur. Benzer durum C=O (1623cm⁻¹'deki pik), C-O gerilme (1419cm⁻¹'deki pik), C-O karboksil (1233cm⁻¹'deki pik), S=O (1025cm⁻¹'deki pik) ve S-O gerilmeleri (815cm⁻¹'deki pik) için de geçerlidir.

Alg yüzeyinde bulunan –OH bağlarının pikleri (2296cm⁻¹'deki pik) MM biyosorpsiyonu sonrası kaybolmuştur. Biyokütleyle uygulanan modifikasyon işlemi, yeni piklerin oluşmasına neden olmuş, MM adsorpsiyonu ile de bu piklerin kaybolduğu görülmüştür. Genel anlamda bakıldığında, MM'nin, alg yüzeyinde bulunan hidroksil, amin, ve karboksil gruplarına bağlandığı görülmüştür. Benzer sonuçlar farklı kaynaklarda da bildirilmiştir (Marungrueng ve Pavasant 2007, El Jamal ve Ncibi 2012, Vijayaraghavan ve ark. 2016).

SEM

Ham – modifiye edilmiş biyokütlerde MM boyar maddesinin adsorpsiyon işlemi sonrasındaki morfolojik yapısının incelenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 5). Biyokütlenin asit derişimine bağı olarak yüzey yapısının da değiştiği görülmüştür. 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyokütlenin MM biyosorpsiyon sonrası

yüzeyinin 0,1M HNO₃ ile modifiye edilmiş haline göre daha engebeli olduğu saptanmıştır.



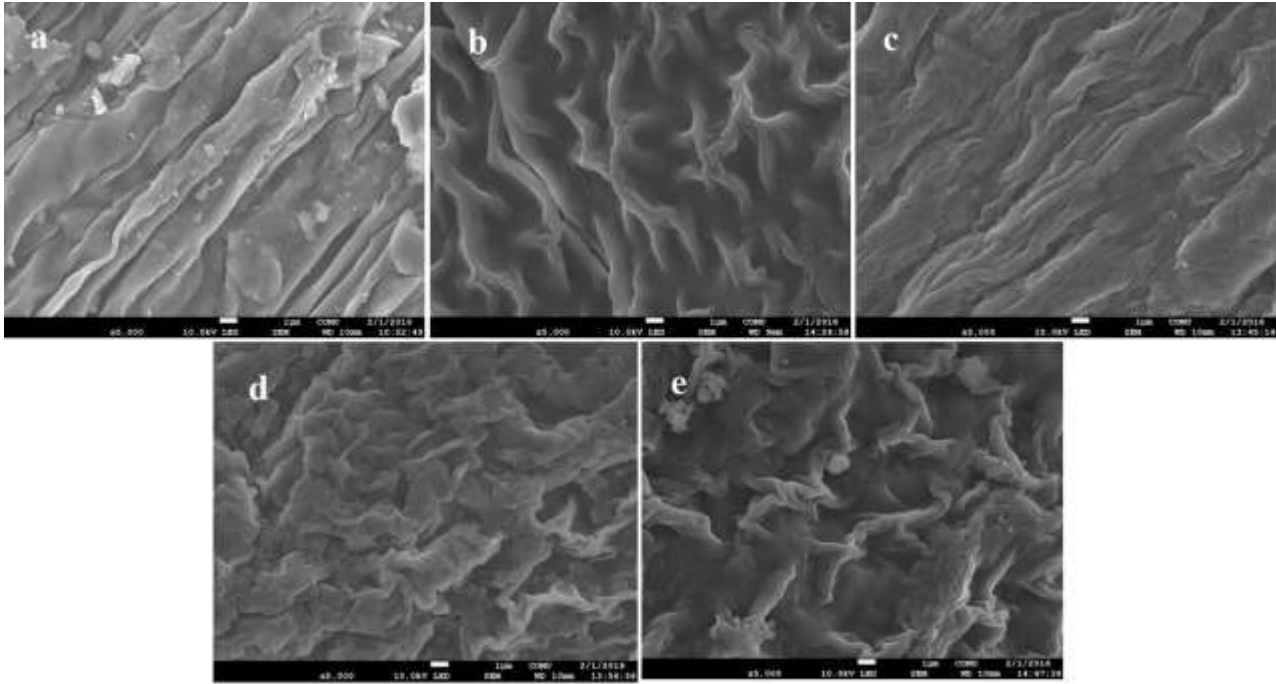
Şekil 4. Ham ve modifiye edilmiş biyokütlenin FTIR analizleri (a) ham (b) 0,1M HNO₃ ile modifiye edilmiş, (c) 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş, (d) 0,1M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyokütlenin MM biyosorpsiyon sonrası (e) 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyokütlenin MM biyosorpsiyon sonrası.

Tablo 2. Farklı derişimlerdeki HNO₃ ile modifiye edilmiş biyokütlenin Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri.

Asit	Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
	q_m (mg/g)	a_L	R_L^2	n_f	K_f (mg/g)	R_F^2
0,1M HNO ₃	100,6	0,22	0,6793	1,21	15,76	0,9953
1 MHNO ₃	76,98	0,14	0,7448	1,45	8,83	0,9785

Tablo 3. Farklı adsorbentlerin maksimum MM adsorpsiyon kapasitesi

Adsorbent	q_m (mg/g)	Referans
<i>Sargassum muticum</i> (0,1M HCl)	279,2	Rubin ve ark. 2005
<i>Posidonia oceanica</i> (L.) fibres	5,56	Ncibi ve ark. 2007
<i>Ulothrix</i> sp.	86,10	Doğar ve ark. 2010
<i>Chaetophora elegans</i>	143	Mikati ve ark. 2013
<i>Chaetophora elegans</i> (1M HCl)	320	Mikati ve ark. 2013
<i>Chaetophora elegans</i> (1M sitrik asit)	20	Mikati ve ark. 2013
<i>Gracilaria corticata</i>	95,41	Vijayaraghavan ve ark. 2016
<i>Cystoseira barbata</i>	12,78	Ozudogru ve ark. 2017
<i>Cystoseira barbata</i> (0,1M HNO ₃)	100,6	Bu çalışma
<i>Cystoseira barbata</i> (1M HNO ₃)	76,98	Bu çalışma

**Şekil 5.** Ham ve modifiye edilmiş biyokütlenin SEM analizleri, (a) ham, (b) 0,1M HNO₃ ile modifiye edilmiş, (c) 1 MHNO₃ ile modifiye edilmiş, (d) 0,1M HNO₃ ile modifiye edilmiş biyokütlenin MM biyosorpsiyon sonrası, (e) 1M HNO₃ ile modifiye edilmiş MM biyosorpsiyon sonrası.

Sonuç

Bu çalışmada, sulu çözeltide bulunan metilen mavisi boyar maddesinin farklı derişimlerde bulunan HNO₃ ile modifiye edilmiş *C. barbata* kullanılarak giderilmesine çalışılmıştır. Adsorpsiyona, pH'nın, temas süresinin, farklı derişimlerde bulunan MM çözeltisinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen bulgular SEM ve FTIR analizleri ile desteklenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, ortam pH'sının değişiminin adsorpsiyon kapasitesine pek etki etmediği görülmüştür. Adsorpsiyon

işleminin hem 0,1M HNO₃ grubunda, hem de 1M HNO₃ grubunda ilk 50dk içerisinde tamamlandığı belirlenmiştir. Yapılan derişim denemeleri sonucunda, 0,1M HNO₃ grupta q_{max} değeri 100,6mg/g, 1 M HNO₃ grupta ise, q_{max} değeri 76,98mg/g olarak bulunmuştur. Biyokütleye uygulanan modifiye işleminin algin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, sulu çözeltilerde bulunan MM boyar maddesinin giderilmesinde, alternatif materyal olarak *C. barbata* alginin kullanılabilirliği saptanmıştır.

Kaynaklar

1. Abd-El-Kareem, M. & Taha, H. 2013. Decolorization of malachite green and methylene blue by two microalgal species. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, 3(5): 297-302.
2. Dahri, M.K., Rahimi Kooh, M.R. & Lim, L.B.L. 2015. Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4): 1253-1263.
3. Daneshvar, E., Kousha, M., Salar Sohrabi, M., Khataee, A. & Converti, A. 2012. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, (195-196): 297-306.
4. Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Sillanpää, M. & Bhatnagar, A. 2017. A comparative study of methylene blue biosorption using different modified brown, red and green macroalgae – Effect of pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, 307(1): 435-446.
5. Doğar, Ç., Gürses, A., Açıkyıldız, M. & Özkan, E. 2010. Thermodynamics and kinetic studies of biosorption of a basic dye from aqueous solution using green algae *Ulothrix* sp. *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, 76: 279-285.
6. El Jamal, M.M. & Ncibi, M.C. 2012. Biosorption of methylene blue by *Chaetophora elegans* algae: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Acta Chimica Slovenica*, 59: 24-31.
7. El Sikaily, A., Khaled, A., El Nemr, A. & Abdelwahab, O. 2006. Removal of methylene blue from aqueous solution by marine alga *Ulva lactuca*. *Chemistry and Ecology*, 22(2): 149-157.
8. Freundlich H. 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385.
9. İmecik, Z., Dığrak, M. & Halipçi, H.N. 2014. Metilen mavisinin sulu ortamdaki *Platanus orientalis* L. biyoması kullanılarak giderimi. *Karaelmas Science and Engineering Journal*, 4(2): 64-69.
10. Khataee, A.R., Vafaei, F. & Jannatkah, M. 2013. Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83: 33-40.
11. Kushwaha, A.K., Gupta, N. & Chattopadhyaya, M.C. 2014. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18: 200-207.
12. Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40: 1361-1403.
13. Lesmana, S.O., Febriana, N., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J. & Ismadji, S. 2009. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, 44(1): 19-41.
14. Lim, L.B.L., Priyantha, N., Ing, C.H., Dahri, M.K., Tennakoon, D.T.B., Zehra, T. & Sukleung, M. 2015. *Artocarpus odoratissimus* skin as potential low-cost biosorbent for the removal of methylene blue and methyl violet 2B. *Desalination and Water Treatment*, 53(4): 964-975.
15. Marungrueng, K. & Pavasant, P. 2007. High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*) for basic dye removal. *Biorescience Technology*, 98: 1567-1572.
16. Me'tivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C. & Le Cloirec, P. 2003. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters. *Separation and Purification Technology*, 31: 3-11.
17. Mikati, F. & El Jamal, M. 2013. Biosorption of methylene blue on chemically modified *Chaetophora elegans* algae by carboxylic acids. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 72: 428-434.
18. Mikati, F.M., Saade, N.A., Slim, K.A. & El Jamal, M.M. 2013. Biosorption of methylene blue on chemically modified *Chaetophora elegans* alga by HCl and citric acid. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 48(1): 61-71.
19. Ncibi, M.C., Mahjoub, B. & Mongi, S. 2007. Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2): 280-285.
20. Ncibi, M.C., Hamissa, A.M.B., Fathallah, A., Kortas, M. H., Baklouti, T., Mahjoub, B. & Seffen, M. 2009. Biosorptive uptake of methylene blue using Mediterranean green alga *Enteromorpha* spp. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3): 1050-1055.
21. Ozudogru, Y., Merdivan, M. & Goksan, T. 2017. Removal of methylene blue from aqueous solutions by Brown alga *Cystoseira barbata*. *Desalination and Water Treatment*, 1-6.
22. Padmesh, T.V.N., Vijayaraghavan, K., Sekaran, G. & Velan, M. 2005. Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla Filiculoides*. *Journal of Hazardous Materials B*, 125: 121-129.
23. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R. & Ahmad, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 177: 70-80.
24. Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R., Cremades, J., Barbara, J. & Sastre de Vicente, M.E. 2005. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions using as biosorbent *Sargassum muticum*: an invasive macroalga in Europe. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80: 291-298.
25. Rubin, E., Rodriguez, P., Herrero, R. & Sastre de Vicente, M.E. 2010. Adsorption of Methylene Blue on Chemically Modified Algal Biomass: Equilibrium, Dynamic, and Surface Data. *Journal of Chemical Engineering Data*, 55: 5707-5714.
26. Tsai, W., Chen, H. & Kuo, K. 2011. Surface characterization of dead microalgae-based biomass using methylene blue adsorption. *Surface and Interface Analysis*, 43(6): 959-963.

27. Vijayaraghavan, J., Bhagavathi Pushpa, T., Sardhar Basha, S.J., Vijayaraghavan, K. & Jegan, J. 2015. Evaluation of red marine alga *Kappaphycus alvarezii* as biosorbents for methylene blue: isotherm, kinetic, and mechanism studies, *Separation Science and Technology*, 50: 1120-1126.
28. Vijayaraghavan, J., Bhagavathi Pushpa, T., Sardhar Basha, S.J & Jegan, J. 2016. Isotherm, kinetics and mechanistic studies of methylene blue biosorption onto red seaweed *Gracilaria corticata*. *Desalination and Water Treatment*, 57(29): 13540- 13548.
29. Zazouli, M.A. & Moradi, E. 2015. Adsorption acid red 18 dye using *Sargassum glaucescens* biomass from aqueous solutions, *Iranian Journal of Health Sciences*, 3(2): 7-13.

