

Lead biosorption in polluted waters, using biomass from nostoc commune as an ecological alternative

Carmencita Lavado Meza, Mg.¹, Celinda Breña Chamorro, Ing.¹, Humberto Bonilla Mancilla, Dr.², Gregorio Cisneros Santos, Mg.³, Leonel De la Cruz Cerrón, Mg.²

¹Universidad Continental, Perú, celibrena@gmail.com

²Universidad Nacional del Centro del Perú, Perú, hbonilla@uncp.edu.pe, ldelacruz@uncp.edu.pe

³Universidad Intercultural de la Selva Central Juan Santos Atahualpa, Perú, clavado@uniscjsa.edu.pe, gcisneros@uniscjsa.edu.pe

Abstract– In this research, the biomass of a cyanobacterium, nostoc commune (BNC), has been used as a biosorbent for the elimination of Pb (II) from polluted waters. The biosorbent was characterized by spectral and elemental analysis (FTIR and SEM / EDX). The influence of variables such as pH, contact time and BNC dose on the biosorption capacity (qe) was studied. The optimal conditions for the removal of Pb (II) were 2g / L of BNC, stirring time of 60 minutes and pH of the solution equal to 5.0. The kinetic data were analyzed using two models: pseudo first and second order kinetics. Equilibrium data using Langmuir and Freundlich isotherm models. Langmuir's equation provided the best correlation, which would indicate a monolayer biosorption, with a maximum removal capacity of 149.25 mg Pb / g BNC. The variable with the most significant influence on the Pb (II) removal capacity was pH. Research carried out demonstrated that BNC is a biosorbent with good potential to remove lead from aqueous media.

Keywords: water treatment, removal, heavy metals, cyanobacteria.

Digital Object Identifier: <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.187>

ISBN: 978-958-52071-8-9 **ISSN:** 2414-6390

DO NOT REMOVE

Biosorción de plomo en aguas contaminadas, empleando biomasa del *nostoc commune* como alternativa ecológica

Carmencita Lavado Meza, Mg.¹, Celinda Breña Chamorro, Ing.¹, Humberto Bonilla Mancilla, Dr.², Gregorio Cisneros Santos, Mg.³, Leonel De la Cruz Cerrón, Mg.²

¹Universidad Continental, Perú, celibrena@gmail.com

²Universidad Nacional del Centro del Perú, Perú, hbonilla@uncp.edu.pe, ldelacruz@uncp.edu.pe

³Universidad Intercultural de la Selva Central Juan Santos Atahualpa, Perú, clavado@uniscjsa.edu.pe, gcisneros@uniscjsa.edu.pe

Resumen– En esta investigación se ha utilizado la biomasa de una cianobacteria, el *nostoc commune* (BNC), como biosorbente para la eliminación de Pb (II) de aguas contaminadas. El biosorbente se caracterizó por análisis espectral y elemental (FTIR y SEM/EDX). Se estudió la influencia de las variables como pH, tiempo de contacto y dosis de la BNC sobre la capacidad de biosorción (q_e). Las condiciones óptimas para la remoción de Pb(II) fueron 2g/L de BNC, tiempo de agitación de 60 minutos y pH de la solución igual a 5.0. Los datos cinéticos se analizaron utilizando dos modelos: cinética de pseudo primer y segundo orden. Los datos de equilibrio usando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. La ecuación de Langmuir proporcionó la mejor correlación, lo que indicaría una biosorción en monocapa, con una capacidad máxima de remoción de 149.25 mg Pb/g BNC. La variable con más influencia significativa sobre la capacidad de remoción de Pb (II) fue el pH. La investigación realizada demostró que la BNC es un biosorbente con buen potencial para eliminar el plomo de los medios acuosos.

Palabras clave: tratamiento de aguas, remoción, metales pesados, cianobacteria.

I. INTRODUCTION

El agua dulce es un requisito básico para los humanos y la vida silvestre. La demanda mundial de agua aumenta anualmente pero actualmente varias formas de contaminación han comprometido las posibles fuentes de agua, una de ellas es la contaminación por metales pesados, que causa una preocupación global [1]. Muchas técnicas de tratamiento de agua potable utilizadas actualmente como la cloración, la ebullición y la desinfección solar, no son efectivas para eliminar los contaminantes provenientes de aguas residuales no tratadas de muchas industrias como la minería, curtiembre, pesticidas, baterías, fábrica de pinturas, refinación de oro etc. [2]. En los últimos años muchos estudios han informado de la presencia de metales en el agua y los sedimentos [3,4]. Los metales pesados contaminan el agua, debido a su naturaleza tóxica, persistente y bioacumulable, afectando la salud humana y el medio ambiente

[4]. En los humanos, el envenenamiento por plomo afecta fácilmente a los niños, causando problemas en su desarrollo neurológico incluso a bajas concentraciones [6].

Existen muchos tratamientos para remover metales pesados del agua como la filtración por membrana, electrodiálisis, osmosis inversa, nanofiltración, etc. Sin embargo, el empleo de estos métodos requiere una alta inversión y mantenimiento pues requieren equipamiento adecuado y consumo de energía. La biosorción se usa para la remoción o recuperación de sustancias de soluciones, usando biosorbentes microbianos no vivos como bacterias, hongos, levaduras, algas y cianobacterias [7] así como materiales vegetales, desechos industriales y agrícolas [8]. La tecnología de biosorción basada en la utilización de biomasa muerta ofrece ciertas ventajas importantes, como la falta de restricciones de toxicidad y la no necesidad de suministro de nutrientes. Según Šoštarić et al. (2018) [9] los grupos funcionales (hidroxilo, carbonilo, fosfato, amino y tiol) localizados en la superficie de la biomasa desempeñan un rol muy importante en el mecanismo de la biosorción de metales pesados, estos grupos funcionales están presentes en las algas y las cianobacterias ya que está comprobado que estas, producen grandes cantidades de sustancias poliméricas extracelulares [10]. En el presente trabajo de investigación informamos la capacidad de eliminación de plomo de soluciones acuosas por el *Nostoc Commune* que es una cianobacteria o alga verde azulada que tiene materia gelatinosa en su superficie y se produce en estanques, zanjas y lugares saturados con agua, en las zonas altas del Valle del Mantaro por lo que se constituye como un recurso renovable de la Región Junín en Perú.

Esta investigación tuvo por objetivos estudiar los factores que afectan a la capacidad de biosorción (pH, dosis de la biomasa y tiempo de contacto) y el mecanismo de la biosorción del Pb sobre la biomasa que proviene del *Nostoc Commune*.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Preparación de biosorbente

La biomasa utilizada en este estudio se preparó a partir del *nostoc commune*, estas colonias gelatinosas fueron recolectadas

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

DO NOT REMOVE

en el poblado de Pampa Cruz en la región Junín, Perú. Se eliminaron manualmente los residuos de paja, espinas y partículas de tierra para luego lavar con agua abundante agua destilada y posteriormente se llevó al horno a una temperatura de 60°C durante 48 h, el material obtenido se molió y pasó por con un tamiz certificado ASTM de acero (malla 70 µm) de esta manera se obtuvo la biomasa del Nostoc Commune (BNC).

B. Caracterización de la biomasa:

El estudio del Punto de Carga Cero (pH_{PCC}), se basó en la metodología reportada por Mezquita et al. (2019) [11]. El procedimiento consistió en mezclar 0.05 g de biomasa con 50 ml de solución acuosa en diferentes condiciones de pH inicial que varían de 1 a 8 y determinar el pH después de 24 horas de agitación continua. Las soluciones con pH en el rango ácido se hicieron a partir de diluciones de HCl a 1 mol/L y las de pH básico a partir de diluciones de la solución de NaOH a 1 mol/L, transcurrido este tiempo se midieron los valores del pH final (pH_f). Se graficaron los valores de ΔpH (ΔpH = pH_o - pH_f) versus pH inicial (pH_o), el punto de carga cero (pH_{PCC}) se obtuvo de la gráfica cuando ΔpH= 0.

Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR): Se identificaron los grupos funcionales presentes en la superficie de la BNCM por espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), para lo cual se tomó 0.002 gr de biosorbente y se agregó 0.2 gr de KBr, la mezcla se pulverizó y homogenizó, para finalmente ser evaluadas en un rango espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, en un espectrofotómetro SHIMADZU FTIR- 8700.

Características morfológicas de la superficie: Las características morfológicas de la superficie de la biomasa de Nostoc Commune (BNC) antes y después de estar en contacto con la solución de plomo, se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (EDS) y un sistema de Microanálisis Dispersivo en Energía (EDS) usando un Microscopio Electrónico de Barrido de Efecto de Campo, marca Hitachi modelo SU8230 con un detector de marca Bruker.

C. Ensayos biosorción

La biosorción de los iones de Pb(II) de soluciones acuosas se llevó a cabo en un sistema batch, utilizando 25 mL de muestra de solución de Pb(II); los parámetros de velocidad de agitación (150 rpm) y temperatura (20 °C) se mantuvieron constantes. Se estableció la dosis del biosorbente, utilizando cantidades diferentes de BNC (0.5- 4 g/L). Para determinar el equilibrio cinético, se trabajó a diferentes intervalos de tiempo en un rango de 1-180 min. El equilibrio de sorción se evaluó a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato en un rango de 55-484 mg/L de Pb(II). El estudio de la influencia del pH se realizó ajustando pH de la solución inicial en un rango de 2-6 utilizando soluciones 0.1 M NaOH y HNO₃. En cada uno de los casos luego del experimento, las fases se separaron por filtración utilizando papel filtro Wattman N° 40. La concentración final

del plomo en la solución en equilibrio (C_e) se determinó por absorción atómica con un espectrofotómetro marca SHIMADZU modelo AAS 6800 a una longitud de onda de 283.3nm. Todos los ensayos experimentales se realizaron por triplicado y se reportaron las medias correspondientes. La cantidad de iones de plomo retenidos por el biosorbente (q_e, mg/g) y el porcentaje de biosorción se calcularon mediante las ecuaciones 01 y 02 respectivamente

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (1)$$

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Dónde: C₀ y C_e son la concentración inicial y final de la solución de los iones de plomo (mg/L) antes y después de la biosorción respectivamente, M es la masa del biosorbente (g), y V es el volumen de la solución (L)

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de la biomasa:

El punto de Carga cero (pH_{PCC}) se obtuvo a partir de la Figura 1, como se puede observar la curva intercepta el eje pH_i a pH 1,5 (pH_{PCC} = 1.5) esto indica que la superficie de la BNC se carga positivamente a pH < 1.5 y negativamente a pH > 1.5. Por lo tanto, con una solución de pH > pH_{PCC}, se favorecería la atracción electrostática de los iones Pb²⁺ por la BNC [12]

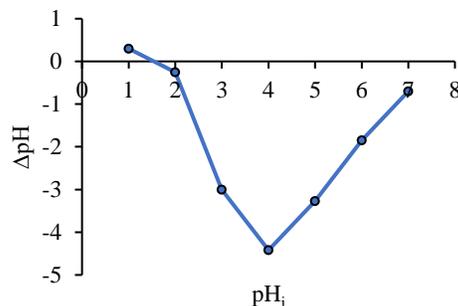


Fig. 1 Determinación del pH_{PCC} de la BNC.

Los grupos funcionales que se encuentran presentes en la superficie del biosorbente (BNC), se determinaron por espectroscopía con transformadas de Fourier (FTIR), estos grupos funcionales desempeñan un papel importante en la remoción de los contaminantes inorgánicos. La figura 2 ilustra la naturaleza compleja de este material, al revelar una gran cantidad de picos característicos.

Se observa una banda ancha a 3427.4 cm⁻¹ la cual se atribuye al estiramiento del enlace O-H que caracteriza al hidroxilo, después otras bandas a 2921.9 cm⁻¹ y 1388.7 cm⁻¹ que confirman la presencia de cadenas de alquilo, las bandas a 1546.8 cm⁻¹, las bandas a 1643.2 cm⁻¹ y 1546.8 cm⁻¹ se le atribuye al estiramiento de los enlaces del grupo carbonilo y a

la presencia de carboxilatos respectivamente [7]. Las bandas de absorción a 1026.1 y 1421.4 cm^{-1} son debidas al estiramiento de los enlaces C-OH y C-H respectivamente [10]. El espectro aquí presentado es característico de los materiales que contienen exopolisacáridos los cuales contienen grupos químicos a los que se le pueden atribuir la captación del Pb(II) [13].

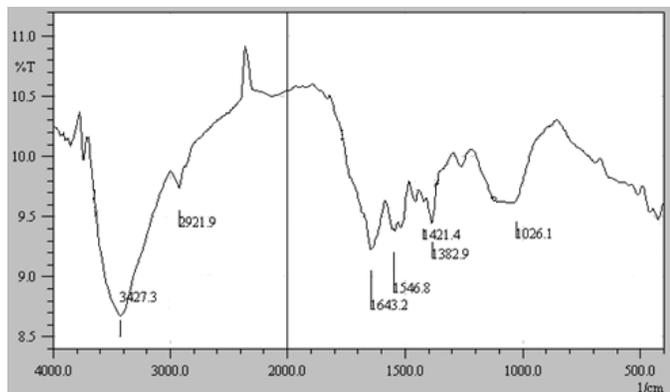


Fig. 2 Espectro FTIR de la BNC.

El análisis EDS es una herramienta útil utilizada para la caracterización química o el análisis elemental de biosorbentes [14]. En la figura 3 se observa la presencia de elementos como el C, O, N, Al y Si.

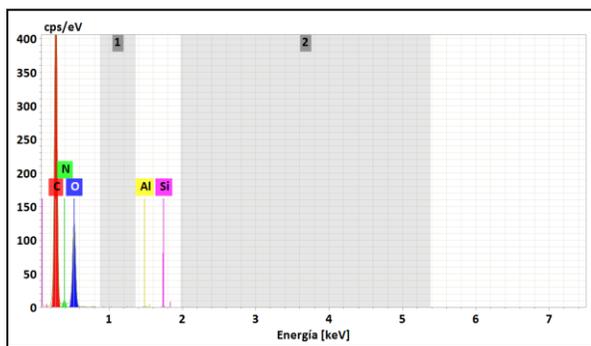


Fig. 3 EDS de la BCN antes de la biosorción.

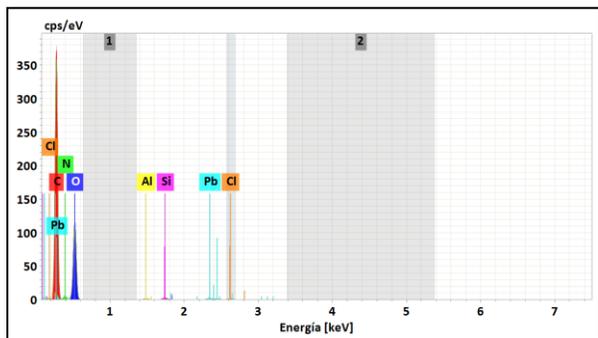


Fig. 4 EDS de la BCN después de la biosorción.

La figura 4 el espectro EDX después de la biosorción, muestra un pico de absorción óptico adicional correspondiente al Pb^{2+} , lo que confirma la participación de la BNC en la adsorción de iones Pb^{2+} de la solución acuosa, El-Naggar et al. (2018) [14] y Morosanu et al. (2017) [15] informaron un comportamiento similar, después del contacto con la solución de plomo con la biomasa en estudio, apareció el pico óptico de plomo característico.

B. Ensayos de biosorción:

Se evaluó la influencia de la dosis de la BNC sobre la cantidad de plomo en la fase sólida (q_e) y porcentaje de remoción (%R), se alimentaron diferentes cantidades de BNC (0.5 – 4 g/L) en soluciones de plomo cuya concentración varió en 127.3 y 214.89 mg/L, mientras se mantuvieron constantes todas las demás variables (pH, tiempo de contacto y temperatura), los datos se visualizan en la figura 5.

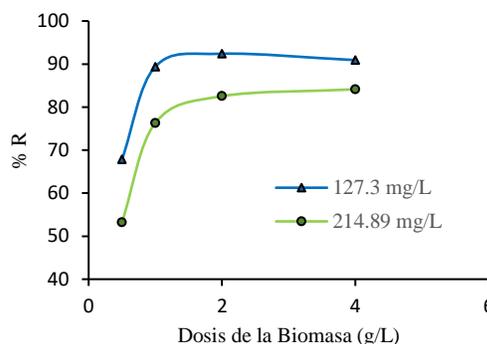


Fig. 5 Influencia de la dosis de la BNC sobre el % de Remoción (%R), pH = 4; tiempo de agitación = 60 min.

Para todas las dos concentraciones iniciales de plomo, se observa la misma tendencia, el %R aumenta considerablemente hasta 2 g/L este comportamiento se debería al incremento del área de contacto y por lo tanto el aumento de los sitios disponibles, pero cuando la dosis es mayor a 2 g/L la tendencia de incremento disminuye considerablemente esto se debería según Gupta & Rastogi (2008) [7] a que la disponibilidad de los sitios de biosorción disminuye debido al aglomeración de las partículas de la biomasa en la solución, por lo que, los sitios activos disminuyen, pese al incremento de la biomasa lo que resulta en un porcentaje de remoción menor.

La isoterma de biosorción, representa la cantidad de Pb (II) retenido por el biosorbente (g) y describen la manera cómo interactúa el adsorbato con la superficie del material adsorbente. Las isotermas de biosorción de plomo se estudiaron en un rango de concentraciones iniciales de plomo entre 79 y 442 mg/L y fue obtenida graficando la capacidad de adsorción (q_e) expresada en mg de Pb (II)/g de BNC versus la concentración del Pb(II) en equilibrio (C_e) y se muestran en la Figura 6.

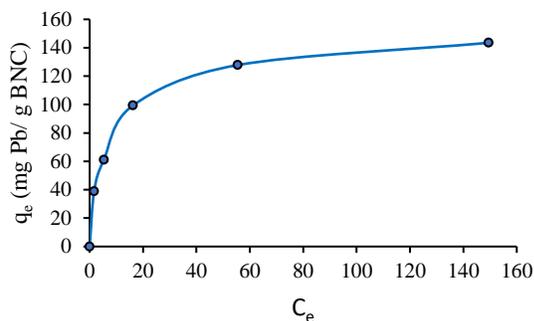


Fig. 6 Isoterma de biosorción, pH = 4, T = 20°C, dosis 2g/L, t = 60 min

La forma cóncava de la curva de la isoterma de la figura 6 indica la gran afinidad de la BNCM por el Pb (II)[16].

Los datos experimentales fueron correlacionados con dos modelos de isotermas, el modelo de Langmuir asume una sorción del soluto en monocapa con una energía de sorción homogénea [17]. Este modelo es expresado mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = q_{\max} \frac{K_0 \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Donde: q_e (mg/g) es la capacidad de sorción en el equilibrio y q_{\max} (mg/g), es la capacidad de sorción en monocapa, K_L , es una constante que representa la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, C_e (mg/L), es la concentración del adsorbato en el equilibrio. Los valores de q_{\max} , K_0 y K_L se hallaron luego de graficar C_e/q_e versus C_e (figura 7).

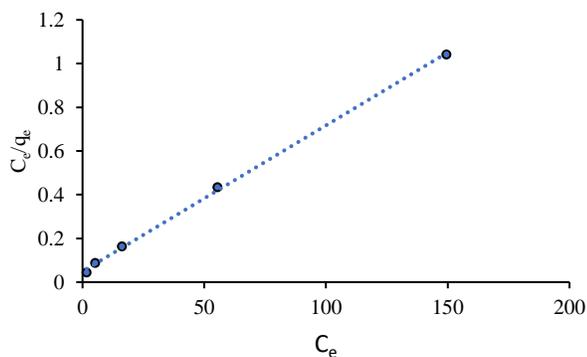


Fig. 7 Correlación de los datos experimentales con el modelo de Langmuir.

El modelo de Freundlich es una expresión empírica que asume la sorción del soluto en multicapas, considerando que las energías de sorción son heterogéneas [18]. El modelo de Freundlich es expresado mediante la ecuación 04.

$$q = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Donde: K_F (L/g) es una constante de la adsorción en equilibrio y n es una constante característica asociada al grado de

favorabilidad de la adsorción. Estos valores se hallaron luego de graficar $\log q_e$ versus $\log C_e$ (Figura 8).

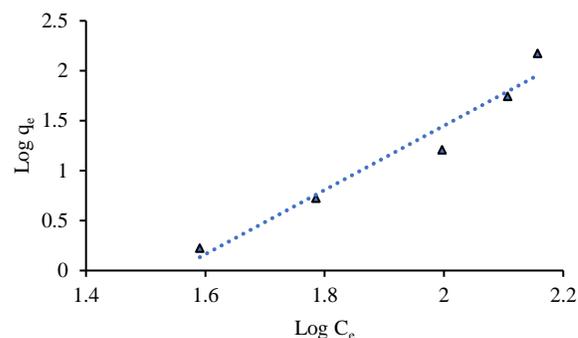


Fig. 8 Correlación de los datos experimentales con el modelo de Freundlich

En la tabla 1 se puede observar las constantes de ambos modelos, examinando las correlaciones se observa que los valores experimentales se ajustan mucho mejor al modelo de Langmuir con un valor de $R^2 = 0.9992$ la cual explica una sorción en monocapa en centros activos energéticamente homogéneos, el valor de K_L (0.014) refleja la pronunciada pendiente inicial de una isoterma de sorción, lo que indica una alta afinidad de la BNC con el ión Pb^{2+} [19].

TABLA 1.
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
q_{\max} (mg/L)	K_L (L/mg)	R^2	K_F	n	R^2
149.25	0.014	0.9992	1×10^{-5}	0.31	0.9531

C. Estudio cinético:

El tiempo es un factor importante que afecta la eficiencia de la biosorción. La figura 9 muestra los resultados de los ensayos cinéticos realizados para determinar el tiempo de equilibrio requerido para la biosorción de plomo por la BCN, se estimó la capacidad de biosorción de plomo en relación al tiempo de contacto en minutos, se advierte que el valor de la q_e mejoró significativamente al aumentar el tiempo de contacto hasta 30 minutos y por encima de este tiempo se torna constante.

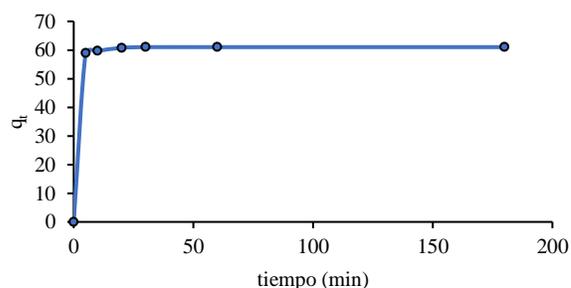


Fig. 9 Figura 6. Influencia del tiempo de contacto sobre la q_e de Pb^{2+} de la BNC, $C_0 = 127.5$ mg/L, pH=4.

Muchos estudios han informado un tiempo de contacto entre 30 y 90 min para alcanzar el equilibrio de biosorción de iones metálicos en varios tipos de algas y cianobacterias [20, 21, 22]

Los datos experimentales obtenidos del estudio cinético se correlacionaron con tres modelos diferentes:

El modelo de pseudo primer orden, el cual se puede representar de la siguiente manera [21]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Dónde:

q_t , es la cantidad de Pb (II) biosorbido por una cantidad de BNC en un tiempo t (mg/g).

q_e , es la cantidad de Pb (II) retenido por unidad de masa de sorbente en condiciones de equilibrio (mg/g).

k_1 es la constante cinética de primer orden (min^{-1}).

t es el tiempo de agitación (min).

Para evaluar los datos se usó un gráfico lineal de $\log(q_e - q_t)$ versus t , para determinar la constante de velocidad y q_e tomando en cuenta los valores de la pendiente y la intersección, respectivamente, los valores de los parámetros se visualizan en la tabla 2.

El modelo de pseudo segundo orden, se expresa del siguiente modo [23]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Dónde:

k_2 es la constante de velocidad de adsorción de Pb (II) (g/mg.min)

h es la tasa de sorción inicial (mg/g min)

Los valores experimentales y calculados de q_e , los parámetros de la ecuación de pseudo-segundo orden y los valores del coeficiente de correlación (R^2) se dan en la Tabla 2.

TABLA 2
CONSTANTES DE LOS MODELOS CINÉTICOS, T = 20 °C

pseudo primer orden			pseudo segundo orden			
k_1 (min^{-1})	q_e, cal (mg/L)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e, cal (mg/g)	h (mg/g.min)	R^2
0.23	2.75	0.9451	0.13	60.98	476.190476	1

Se puede observar que el modelo de pseudo-segundo muestra una buena correlación ($R^2 = 1$) lo que implica que este modelo describe con mayor precisión los valores de $q_{e, \text{exp}}$, por lo que se puede asumir que las reacciones de adsorción en la superficie del adsorbente (quimisorción) es la etapa que controla la velocidad de biosorción y que la capacidad de biosorción estaría relacionada con el número de sitios activos ocupados [24]. La revisión de la literatura revela la misma tendencia cinética para la biosorción de plomo con taro [18], pepa de aceituna [23], geldium amansii [14], y cáscaras de maní [16].

Se puede considerar que el pH de la solución es el parámetro más importante que influye en la capacidad de

adsorción de metales pesados de un adsorbato sobre la superficie de la biomasa, ya que influye grandemente en las interacciones electrostáticas superficiales entre la biomasa y las diferentes especies químicas puestas en contacto [18].

En la Figura 10 se muestra la influencia del pH inicial de la solución sobre la remoción de Pb (II), a diferentes concentraciones iniciales del adsorbato.

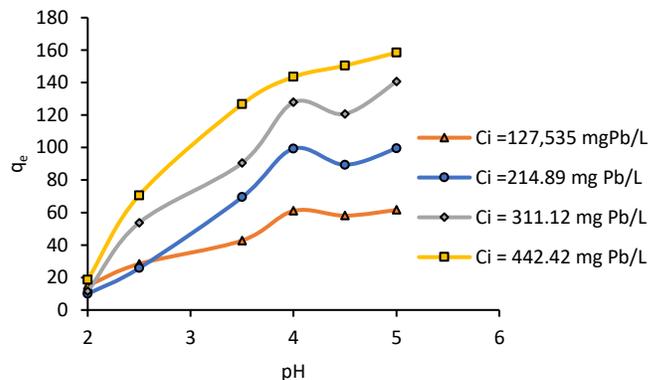


Fig. 10 Influencia del pH sobre la capacidad de remoción de Pb(II), T = 20°C, t = 60 min, dosis = 2g/L

Se observa en que para todas las concentraciones iniciales a valores bajos de pH la capacidad de remoción es bastante baja. La capacidad de adsorción de Pb(II) se incrementa con el aumento del valor del pH, alcanzándose una máxima adsorción a pH 4. Este comportamiento podría encontrar su explicación con el estudio del Punto de Carga Cero (pH_{PCC}) el cual tiene como objetivo determinar el pH en el cual ocurre la biosorción nula, la figura 1 muestra que el pH_{PCC} de la BNC es 1.5 según Mesquita do Nascimento y otros (2019) [11] en soluciones (metal + biosorbente) donde el pH es mayor que el pH_{PCC} , la superficie del biosorbente se carga negativamente, lo que estaría haciendo positiva la interacción de la BCN con el Pb^{2+} . Por otro lado el incremento de la q_e con el aumento del pH se debería al efecto competitivo entre H_3O^+ e iones Pb^{2+} , a valores bajos de pH, la concentración de H_3O^+ excede a la de los iones metálicos y, por lo tanto, ocupa los sitios de unión en la superficie del BCN, conforme el pH aumenta ese efecto competitivo entre el ión hidronio y Pb^{2+} disminuye por lo que, los iones metálicos cargados positivamente estarían ocupando los sitios de unión libres, como resultado de ello, la capacidad de biosorción del metal se incrementa, estos resultados están acorde con los reportados por Thi Tran et al. (2016) [20].

IV. CONCLUSIONES

Se caracterizó el biosorbente BNC y se determinó por FTIR la presencia de grupos funcionales como OH^- y grupos carboxílicos los cuales estarían favoreciendo el proceso de biosorción, a través de mecanismo como la interacción electrostática e intercambio iónico entre el adsorbato y superficie del biosorbente.

Se determinó las condiciones óptimas para la remoción de Pb (II) las cuales fueron de 2 g/L de biosorbente, tiempo de agitación de 60 minutos y pH 5.0.

El modelo de las isotermas que tuvo mejor ajuste fue el de Langmuir el cual indica una biosorción en monocapa con una capacidad máxima de saturación de 149.25 mg Pb/g BNC.

El modelo cinético indicó la aplicabilidad del modelo de pseudo-segundo orden para describir mejor el sistema Pb (II)/BNC, lo que indicaría que la biosorción se estaría dando por quimisorción. Los resultados de esta investigación demuestran que la BNC es un biosorbente con buen potencial para ser usado en la eliminación de plomo de aguas residuales.

REFERENCES

- [1] Joseph, L., Jun, B., Flora, J., & Park, M. (2019). Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. *Chemosphere*, 229, 142-159. doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198
- [2] Anastopoulis, I., Massas, I., & Ehaliotis, C. (2013). Composting improves biosorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. *Chemical Engineering Journal*, 231, 245-254. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.028
- [3] Barquilha, C., Cossich, E., Tavares, C., & da Silva, E. (2019). Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. *Journal of Water Process Engineering*. doi:https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100904
- [4] Kushwaha, A., Hans, N., Kumar, S., & Rani, R. (2018). A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil/microbe-plant system and bioremediation strategies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 1035-1045. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.09.049
- [5] Lee, J., Choi, H., Hwang, U., Kang, J. C., Kang, Y., Kim, K., & Kim, J. (2019). Toxic effects of lead exposure on bioaccumulation, oxidative stress, neurotoxicity, and immune responses in fish: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 68, 101-108. doi:10.1016/j.etap.2019.03.010
- [6] Lentini, P., Zanolli, L., de Cal, M., Granata, A., & Dell'Aquila, R. (2019). Lead and Heavy Metals and the Kidney. *Chapter 222- Special Kidney Problems in the Intensive Care Unit*, e1, 1324-1330. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44942-7.00222-3
- [7] Gupta, V., & Rastogi, A. (2008). Sorption and desorption studies of chromium(VI) from nonviable cyanobacterium *Nostoc muscorum* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 347-354. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.032
- [8] Fomina, M., & Gadd, M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3-14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102
- [9] Šoštarić, T., Petrović, M., Pastor, F., Lončarević, D., Petrović, J., Milojković, J., & Stojanović, M. (2018). Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated. *Journal of Molecular Liquids*, 259, 340-349. doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.055
- [10] Bhunia, B., Prasad, U., Oinam, G., Mondal, A., Bandyopadhyay, T., & Nath Tiwari, O. (2018). Characterization, genetic regulation and production of cyanobacterial exopolysaccharides and its applicability for heavy metal removal. *Carbohydrate Polymers*, 179, 228-243. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.091
- [11] Mezquita do Nascimento, J., Diniz de Oliveira, J., & Gomes Ferreira Leite, S. (2019). Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut. *Journal Pre-proof*. doi:https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100440
- [12] Moghazy, R., Labena, A., & Husien, S. (2019). Eco-friendly complementary biosorption process of methylene blue using micro-sized dried biosorbents of two macro-algal species (*Ulva fasciata* and *Sargassum dentifolium*): Full factorial design, equilibrium, and kinetic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 134, 330-343. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.207
- [13] Ohki, K., Quyen, N., Oshikawa, S., Anesaki, Y., Okajima, M., Kaneko, T., & Hang, T. (2014). Exopolysaccharide production by a unicellular freshwater cyanobacterium *Cyanothece* sp. isolated from a rice field in Vietnam. *J Appl Phycol*, 26, 265-272. doi:10.1007/s10811-013-0094-4
- [14] El-Naggar, N., Hamouda, R., Mousa, I., Abdel-Hamid, M., & Rabe, N. (2018). Biosorption optimization, characterization, immobilization and application of *Gelidium amansii* biomass for complete Pb²⁺ removal from aqueous solutions. *Scientific Reports*, 8, 156-134. doi:10.1038/s41598-018-31660-7
- [15] Morosanu, I., Teodosiu, C., Padurar, C., Ibanescu, D., & Tofan, L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnology*, 39, 110-124. doi:https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.08.002
- [16] Taşar, S., Kaya, F., & Özer, A. (2014). Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1018-1026. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.015
- [17] Elwakeel, K. Z., Elgarahy, A. M., & Mohammad, S. H. (2017). Use of beach bivalve shells located at Port Said coast (Egypt) as a green approach for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 578-587. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.032
- [18] Saha, C. G., Hoque, M. I., Miah, M. A., Holze, R., Alam, D., Khandaker, S., & Chowdhury, S. (2017). Biosorptive removal of lead from aqueous solutions onto Taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) as a low cost bioadsorbent: Characterization, equilibria, kinetics and biosorption-mechanism studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2151-2162. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.013
- [19] Mezquita do Nascimento, J., Diniz de Oliveira, J., & Gomes Ferreira Leite, S. (2019). Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut. *Journal Pre-proof*. doi:https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100440
- [20] Thi Tran, H., Dinh Vu, N., Matsukawa, M., Okajima, M., Kaneko, T., Ohki, K., & Yoshikawa, S. (2016). Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2529-2535. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.038
- [21] Fatthy, M., Sedky, H., & Mostafa, K. (2011). Biosorption of Cd(II) and Zn(II) by *Nostoc commune*: Isotherm and Kinetics Studies. *Clean – Soil, Air, Water*, 39(7), 680-687. doi:https://doi.org/10.1002/clen.201000312
- [22] Barka, N., Addennouri, M., El Makhfouk, M., & Qourzal, S. (2013). Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 144-149. doi:https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.008
- [23] Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. (2014). Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive Stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2754-2760. doi:https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.003
- [24] Albadarin, A. B., Solomon, S., Daher, M. A., & Walker, G. (2017). Efficient removal of anionic and cationic dyes from aqueous systems using spent Yerba Mate "*Ilex paraguariensis*". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 21, 1-12. doi:https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.11.012.