



# Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solutions with Natural Limonitic Laterite

## Metilen Mavisini Boyar Maddesinin Sulu Çözeltilerden Doğal Limonitik Laterit ile Uzaklaştırılması

Feray Bayça<sup>1\*</sup>

Manisa Celal Bayar University, Faculty of Art and Science, Chemistry Department, Manisa, Türkiye.

*Başvuru/Received:* 12/10/2023

*Kabul / Accepted:* 28/12/2023

*Çevrimiçi Basım / Published Online:* 31/01/2024

*Son Versiyon/Final Version:* 31/01/2024

### Öz

Bu çalışmanın amacı doğal limonitik laterit kullanılarak atık sulardan metilen mavisinin giderimi araştırmaktır. Bu amaçla adsorpsiyon yöntemi ile metilen mavisini sulu çözeltiden ayırmayı etkileyen faktörler incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki temas süresinin artması ile adsorpsiyon kapasitesi yavaşça artmış, adsorbent miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi azalmış ve metilen mavisinin başlangıç derişiminin artması sonucu limonitik lateritin adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Langmuir izoterm, Freundlich izoterm ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeli deneysel verilere uygulanmıştır. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonuna en iyi uyan Dubinin-Radushkevich izoterm modeli olduğu bulunmuştur. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olduğu Dubinin-Radushkevich izoterminden belirlenmiştir.

### Anahtar Kelimeler

*“Metilen mavisini, Doğal limonitik laterit, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon izotermi”*

### Abstract

The aim of this study is to investigate the removal of methylene blue from wastewater using natural limonitic laterite. For this purpose, the factors affecting the separation of methylene blue from aqueous solution by the adsorption method were examined. The results showed that the adsorption capacity increased slowly with the increase of contact time, the adsorption capacity decreased with the increase of the adsorbent dosage, and the adsorption capacity of limonitic laterite increased as a result of the increase in the initial concentration of methylene blue. Langmuir isotherm, Freundlich isotherm and Dubinin-Radushkevich isotherm model were applied to experimental data. It was found that the Dubinin-Radushkevich isotherm model best fits the adsorption of methylene blue onto natural limonitic laterite. The adsorption of methylene blue onto natural limonitic laterite was determined to be physical adsorption from the Dubinin-Radushkevich isotherm.

### Key Words

*“Methylene blue, Natural limonitic laterite, Adsorption, Adsorption isotherms”*

## 1. Introduction

Boyalar tekstil, kağıt hamuru, gıda, plastik, kozmetik, kauçuk gibi çeşitli endüstriler tarafından kullanılmaktadır (Rehman vd., 2012; Rafatullah vd., 2010). Bu endüstriler büyük miktarlarda boya kullanmakta ve sonuçta doğrudan çevreye salınan boya yüklü atık su üretmektedir. Bu tür boya yüklü atık sular, boyaların toksik ve tahriş edici doğasından dolayı çevre için ciddi sorunlar oluşturmaktadır. Boyalar ayrıca su bitkilerinin fotosentetik aktivitelerini azaltır. Buna ek olarak boyalar ve boyaların bozunma ürünleri sıklıkla zararlı, hatta kanserojendir (Yagub vd., 2014).

Metilen mavisi (MB), tekstil endüstrisinde indikatör ve ilaç olarak yaygın olarak kullanılan katyonik bazlı bir boyadır. Doğrudan temas halinde insan ve hayvanların derisinde ve gözlerinde geçici hasara veya solunması halinde nefes darlığına neden olabilir. Mide bulantısı ve baş dönmesi belirtileriyle mide-bağırsak sistemine girdiğinde tehlikeli hale gelir. Çevresel açıdan bakıldığında metilen mavisi biyolojik olarak parçalanamayan bir atık olup, su kaynaklarına boşaltıldığında üretimi ve günlük yaşamı olumsuz etkilemektedir (Do vd., 2021).

Adsorpsiyon yöntemi düşük maliyeti, kullanım kolaylığı, düşük enerji tüketimi, basit kurulumu, toksik kirleticilere karşı duyarsızlığı, her türlü boyayı giderebilmesi ve mükemmel verimliliği nedeniyle en çok tercih edilen yöntemlerden biridir (Tara vd., 2020; Mashkoor vd., 2019).

Limonitik laterit çoğunluğu goetit (FeO.OH) ve kuvars (SiO<sub>2</sub>) minerallerinden oluşmaktadır. Bu cevher % 47 – 52 Fe ve %30 – 35 Si ve %13 – 15 Al elementleri içermektedir. Doğada limonitik laterit cevheri olarak bulunmaktadır (Maiti et al., 2012). Limonitik laterit ucuzdur ve ton başına yalnızca birkaç on dolara mal olur. Ana faz, limonitik lateritin %68'ini oluşturan goetittir (Ma vd., 2013).

Bu çalışmanın amacı metilen mavisinin atık sulardan doğal limonitik laterit kullanılarak gideriminin araştırılmasıdır. Bu amaçla metilen mavisinin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle ayrılmasını etkileyen faktörler ve adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Deneysel veriler kullanılarak Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri analiz edilmiştir.

## 2. Malzeme ve yöntem

Limonitik laterit, çok yüksek demir içeriğine sahip bir cevher olup ana minerali goetittir (FeO.OH). Limonitik laterit cevheri Manisa Gördes Nikel madeninden elde edilmiştir. Formülü C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> olan ve molekül ağırlığı 319,85 g/mol olan metilen mavisi Isolab'tan temin edilmiştir. Metilen mavisi solüsyonları ultra saf su ile hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon deneyleri 50 mL metilen mavisi çözeltisi ile hazırlanmıştır. Tüm deneylerde metilen mavisinin pH değeri (6,28) sabit tutuldu. Adsorpsiyon deneylerinde absorbans değerleri UV-Vis spektrometre kullanılarak 665 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Denge adsorpsiyon miktarı veya adsorpsiyon kapasitesi q<sub>e</sub> (mg/g), denklem 1 ile hesaplanmıştır.

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

Burada q<sub>e</sub> adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g), C<sub>o</sub> metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonudur (mg/L), C<sub>e</sub> metilen mavisinin denge konsantrasyonudur (mg/L), V metilen mavisi çözeltisinin hacmidir (L) ve m, konsantre lateritin (g) ağırlığıdır. Giderme verimliliği denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim verimi} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Adsorpsiyon süresinin sonunda elde edilen çözelti Hettich marka santrifüj ile santrifüjlenmiştir. Çözeltilerin absorbans değerleri Shimadzu UV-VIS spektrometresi kullanılarak ölçülmüştür.

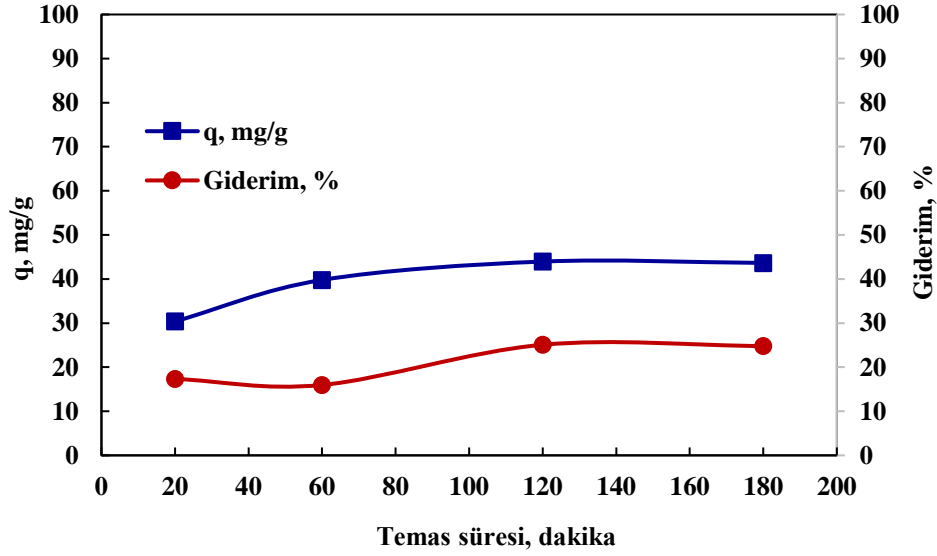
## 3. Sonuçlar ve tartışma

### 3.1. Temas süresinin etkisi

Bu çalışmada 0,02 g'lık adsorban miktarı ve 75 mg/L'lik başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu sabit olarak alınmıştır. Temas süresinin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi 20, 60, 120 ve 180 dakikalık değişken sürelerle incelenmiştir. Temas süresinin MB'nin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi, temas süresinin 20 dakikadan 180 dakikaya artmasıyla yavaşça artmıştır. Adsorpsiyon 120 dakikada 43,96 mg/g adsorpsiyon kapasitesiyle dengeye ulaşmıştır. Limonitik laterit kullanılarak metilen mavisinin giderim verimi 120 dakikada maksimuma ulaşmış ve %25 giderim verimi elde edilmiştir. Bu artış, adsorpsiyonun başlangıcında metilen mavisi iyonlarının limonitik laterit yüzeyine hızlı bir şekilde difüzyonu ile açıklanabilir. Bunun nedeni limonitik laterit üzerindeki aktif alanların boş olmasıdır.

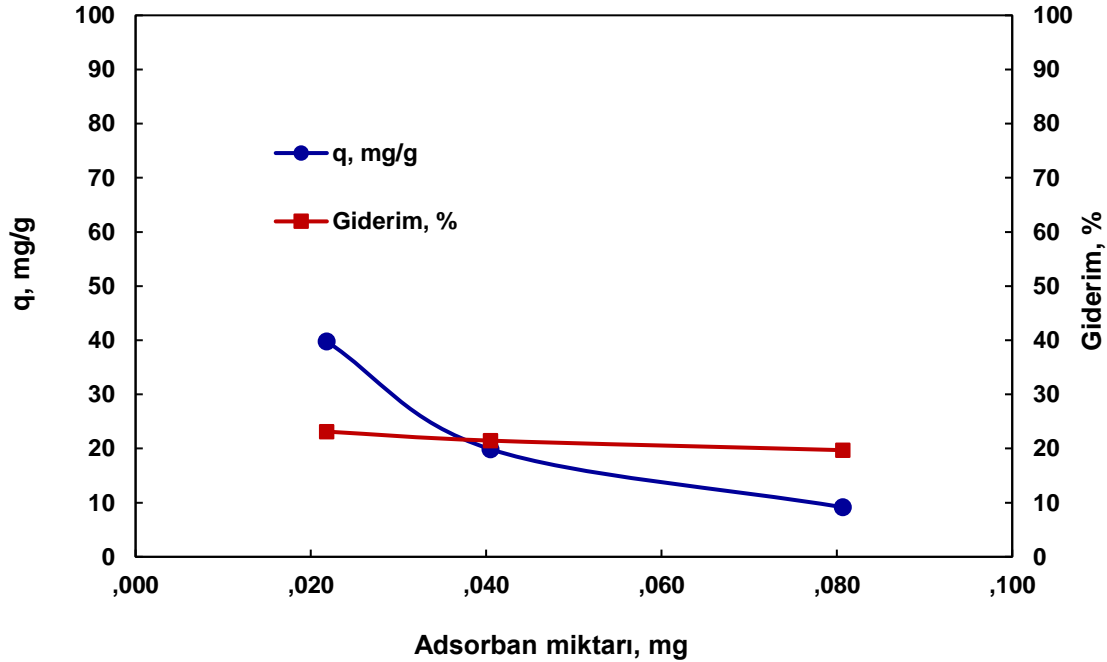
Temas süresi arttıkça MB'nin limonitik laterit yüzeyine difüzyonu bu aktif alanların doldurulmasıyla orantılı olarak yavaşlar. Dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir değişiklik olmaz. Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Nwodika ve Onukwuli, 2017).



Şekil 1. Temas süresinin metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkileri

### 3.2. Adsorban miktarının etkisi

Metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu 50 mL metilen mavisi çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiş ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 75 mg/L ve temas süresi 60 dakikada sabit tutulmuştur.



Şekil 2. Adsorban miktarının metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkileri

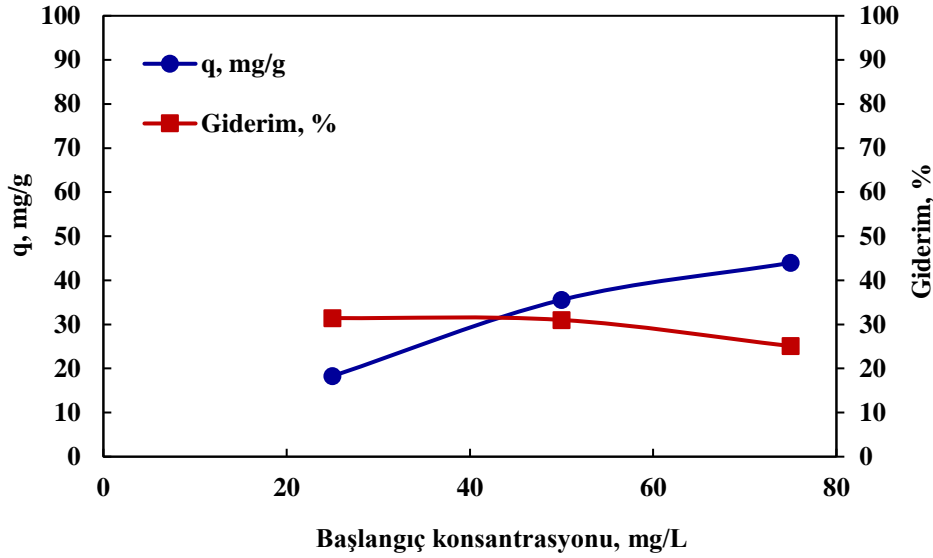
Adsorban miktarı 0,02, 0,04 ve 0,08 g arasında değişen miktarlarda incelenmiştir. Adsorban miktarının metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin sonuçları Şekil 2'de verilmiştir. Adsorban miktarı 0,02 g/50 mL'den 0,08 g/50 mL'ye arttıkça metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Adsorpsiyon kapasitesindeki bu azalma, doymamış adsorpsiyon bölgelerinin artmasından kaynaklanmaktadır. Adsorban miktarı arttıkça yüzey alanı da artar. Birim yüzey alanı

başına adsorbe edilen metilen mavisi miktarı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesi azalır (Noorimotlagh vd., 2014). Literatürde de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Patil vd., 2010).

Adsorban miktarının artması sonucunda metilen mavisinin limonitik laterit ile giderim etkinliğinde yavaşça bir azalma gözlenmiştir. Adsorban miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, adsorpsiyon reaksiyonu boyunca doymamış adsorpsiyon bölgelerindeki artıştan kaynaklanabilir. Bu yüksek adsorbent miktarından kaynaklanan birikmeye neden olabilir. Bu birikimler adsorbentın toplam aktif yüzey bölgelerinde azalmaya yol açabilmektedir (Yildiz ve Sevinç, 2018). Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir (Afroze vd., 2016; Munir vd., 2020; Bounaas vd., 2021; Tran vd., 2020).

### 3.3. Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu, 60 dakikalık temas süresi ve 0,02 g adsorban miktarı sabit değerler olarak alınmıştır. Metilen mavisi 25, 50 ve 75 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu değişen miktarlarda incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyonu üzerindeki etkilerinin sonuçları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu üzerindeki etkileri

Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun artması sonucunda limonitik lateritin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Limonitik laterit yüzeyindeki aktif noktaların adsorpsiyon kapasitesi, metilen mavisi madde konsantrasyonunun artmasıyla aktif noktaların dolmasıyla reaksiyonun dengeye gelmesiyle açıklanabilir. Ancak metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu arttıkça limonitik lateritin giderim verimi yavaşça azalmıştır.

Düşük metilen mavisi konsantrasyonda adsorpsiyon hızı yüksektir. Bu durum adsorbanda daha fazla sayıda mevcut boş aktif bölgeye atfedilebilir. Bununla birlikte, yüksek başlangıç konsantrasyonunda, adsorpsiyon kapasitesindeki azalma muhtemelen adsorbent yüzeyindeki aktif adsorpsiyon bölgelerindeki azalmaya bağlı olabilir (Khan et al., 2015).

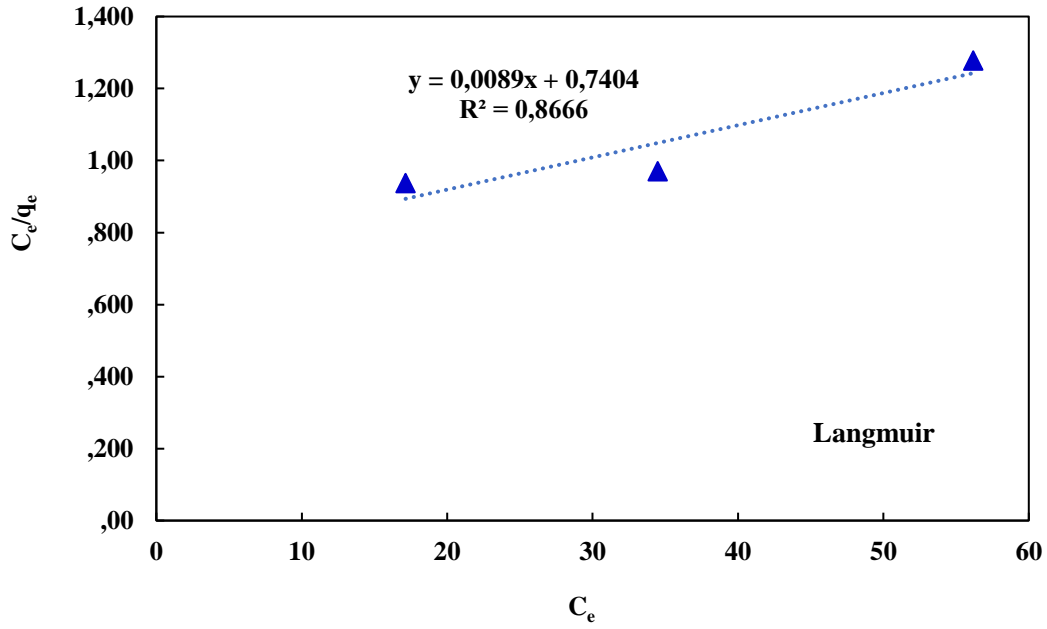
### 3.4. Adsorpsiyon izotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi, katı yüzeyin homojen noktalardan oluştuğunu varsayar. Langmuir adsorpsiyon izotermi, boyarmadde moleküllerinin katının yüzeyinde tek bir tabaka halinde adsorbe edildiğini varsayar. Yüzeydeki tüm noktalar boya molekülleri ile dolduğunda dengeye ulaşır. Langmuir adsorpsiyon izotermi doğrusal formu denklem 3'te verilmiştir.

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

Burada  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g),  $C_e$  metilen mavisinin denge konsantrasyonudur (mg/L),  $Q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g) ve  $K_L$  Langmuir sabitidir (L/mg).

Langmuir izoterm modeli parametrelerini ve regresyon katsayısını bulmak için deneysel veriler kullanılarak  $C_e/q_e$  ve  $C_e$  grafikleri çizildi. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Langmuir izoterm modeli Şekil 4'te verilmiştir.



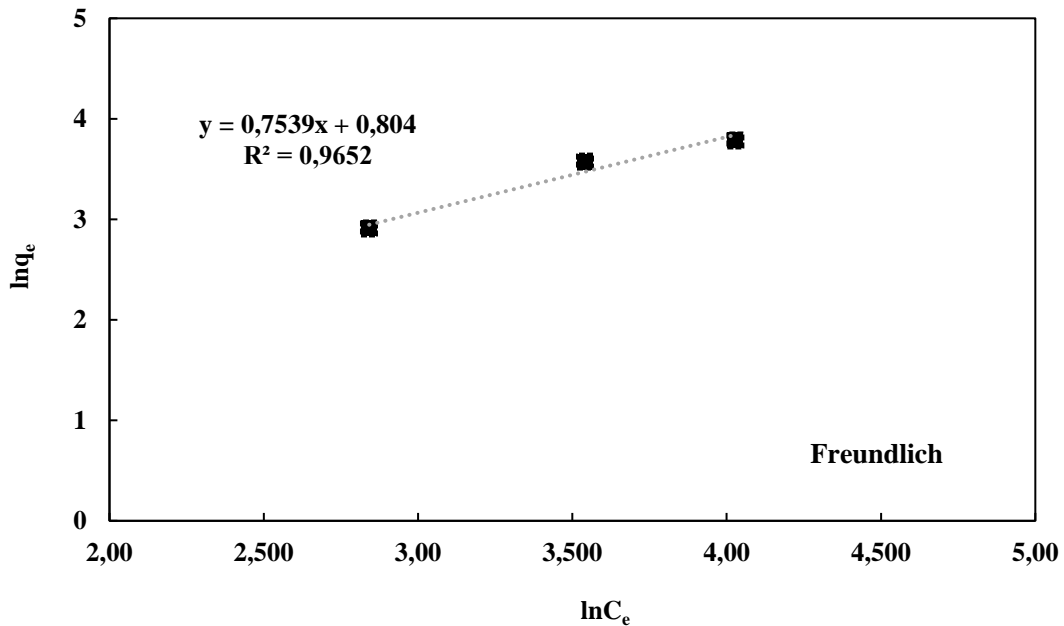
Şekil 4. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

Freundlich adsorpsiyon izotermi, katı yüzeyin birçok heterojen noktadan oluştuğunu varsayar. Freundlich adsorpsiyon izotermi, boya moleküllerinin katının yüzeyinde çok katmanlı olarak adsorbe edildiğini varsayar. Freundlich adsorpsiyon izotermine doğrusal formu denklem 4'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_m + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Burada  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),  $C_e$  metilen mavisinin denge konsantrasyonudur (mg/L),  $Q_m$  adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Freundlich sabitidir (mg/g) ve  $n$  adsorpsiyonla ilgili Freundlich izoterm sabitidir yoğunluk veya yüzey heterojenliğidir (Kalam vd., 2021).

Freundlich izoterm modeli parametrelerini ve regresyon katsayısını bulmak için deneysel veriler kullanılarak  $\ln C_e$  ve  $\ln q_e$  grafikleri çizilmiştir. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Freundlich izoterm modeli Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli grafiği

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, homojen bir yüzey veya sabit adsorpsiyon potansiyeli varsayımına dayanmamaktadır. D-R izotermi, adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisini (E) tahmin etmek için kullanılır. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon mu yoksa kimyasal adsorpsiyon mu olduğu hakkında bilgi verir. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermine doğrusal formu denklem 5'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln Q_m + \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (5)$$

Burada  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g),  $Q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g),  $\beta$  ortalama adsorpsiyon enerjisine (mg/g) ilişkin aktivite katsayısıdır ve  $\varepsilon$  Polanyi potansiyelidir. Polanyi potansiyelini Denklem 6 ile hesaplanabilir.

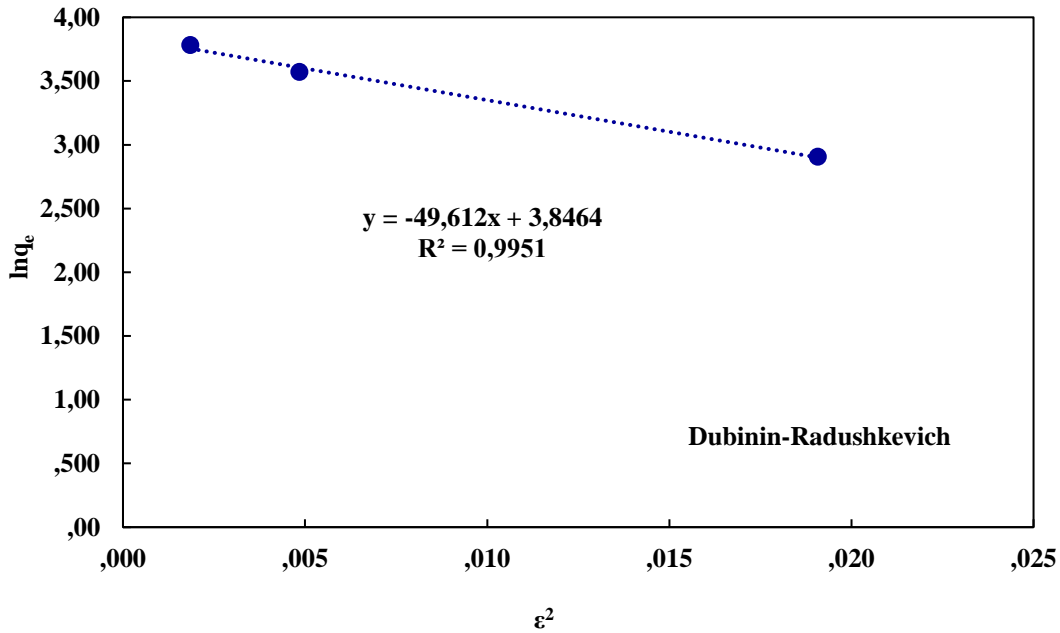
$$\varepsilon = R T \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$$

Burada R gaz sabitidir ( $8,314 \times 10^{-3}$  kJ/mol.K), T sıcaklıktır (K) ve  $C_e$  metilen mavisinin denge konsantrasyonudur (mg/L). Adsorpsiyon enerjisi Denklem 7 kullanılarak hesaplanır.

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (7)$$

Metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu işleminin adsorpsiyon enerjisi Dubinin'in Radushkevich izotermi kullanılarak 0,10 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer 8kJ/mol'den az olduğundan bu adsorpsiyon fiziksel bir adsorpsiyon işlemidir.

Dubinin Radushkevich izoterm modeli parametrelerini ve regresyon katsayısını bulmak için deneysel veriler kullanılarak  $\varepsilon^2$  ve  $\ln q_e$  grafikleri çizilmiştir. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerinde adsorpsiyonuna ilişkin Dubinin Radushkevich izoterm modeli Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu için Dubinin Radushkevich izoterm grafiği

Metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu sonuçlarından elde edilen deneysel veriler kullanılarak Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve Dubinin-Radushkevich izotermi modelleri için parametreler hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Sonuçlar, metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonuna yönelik regresyon katsayısının ( $R^2 = 0,9951$ ) en yüksek olması nedeniyle Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin en iyi uyduğunu göstermiştir. D-R izoterm modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 46,82 mg/g olarak bulunmuştur. Bu sonuç deneysel adsorpsiyon kapasitesi değeri (43,96 mg/g) ile tutarlıdır. Adsorpsiyon enerjisi D-R izoterm modelinden 0,10 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Metilen mavisinin farklı adsorbanlara adsorpsiyonu literatürde incelenmiştir. Bu çalışmalarda, adsorban tipi ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla kil ve 300 mg/g (Bagane vd., 2000), montmorillonit kili ve 289 mg/g (Almeida vd., 2009), diatomit ve 198 mg/g (Al-Ghouti vd., 2003), karboksillenmiş grafen oksit kompozit mikro boncuklar ve 183 mg/g ve (Eltaweil vd., 2020), perlit ve 162 mg/g (Doğan vd., 2000) olarak bulunmuşlardır. Diğer çalışmalarda adsorban tipi ve düşük adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla kırmızı çamur ve 2,49 mg/g (Wang vd., 2005) ve uçucu kül ise 5,57 mg/g (Kumar vd., 2005) olarak rapor edilmiştir. He vd. (2023) limonitik laterit üzerinde Pb(II) iyonları için maksimum 58,65 mg/g ve Cd(II) iyonları için 46,19 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi bulunmuşlardır. Çetintaş (2021) lateritin sülfürik asit liçi kalıntılarını adsorban olarak kullanmış ve metilen mavisinin laterit liç kalıntısı üzerindeki adsorpsiyonunun maksimum 11,81 mg/g olduğunu bildirmiştir.

**Tablo 1.** Metilen mavisinin laterit üzerindeki adsorpsiyon izoterm modellerinin parametreleri

Doğrusal izoterm modeller	Parametreler	Değerler
Langmuir	$Q_m$ (mg/g)	112
	$K_L$ (L/mg)	0,012
	$R^2$	0,8666
Freundlich	$Q_m$ (mg/g)	2,23
	1/n	0,754
	$R^2$	0,9652
Dubinin Radushkevich	$Q_m$ (mg/g)	46,82
	$\beta$	99,22
	E (kJ/mol)	0,10
	$R^2$	0,9951

Metilen mavisinin farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonu üzerine yapılan çalışmalarda adsorpsiyon kapasitesinin 2,49 – 300 mg/g arasında olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi literatürle uyumludur. Metilen mavisinin farklı adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon izoterm modelleri Tablo 2'de verilmiştir. Literatürdeki metilen mavisinin adsorpsiyon izoterm modelleri genel olarak Langmuir izoterm modeline uygun olduğu bulunmuştur. Ancak bu çalışmada metilen mavisinin adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izoterm modeline uymaktadır.

**Tablo 2.** Metilen mavisinin farklı adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon izoterm modelleri

Adsorbentler	Izoterm modelleri	Kaynaklar
Çam yaprakları	Langmuir	Dogan et al., 2000
Çam kozalağı	Langmuir	Sen, 2012
Kavak yaprağı	Langmuir	Han et al., 2012
Chitosan	Langmuir	Chang et al., 2004
Aktif karbon	Langmuir	Hameed et al., 2007
Doğal limonitik laterit	Dubinin-Radushkevich	Bu çalışma

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen metilen mavisi parametrelerinin temas süresi, adsorban miktarı ve başlangıç konsantrasyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi, temas süresinin 20 dakikadan 180 dakikaya artmasıyla yavaşça arttı. Adsorban miktarı 0,02 g/50 mL'den 0,08 g/50 mL'ye arttıkça metilen mavisinin limonitik laterit üzerindeki adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun artması sonucunda limonitik lateritin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Deneysel veriler kullanılarak Langmuir izotermi, Freundlich izotermi ve Dubinin-Radushkevich izoterm modeli parametreleri hesaplanmıştır. Metilen mavisinin doğal limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu, Dubinin-Radushkevich izoterm modeline en iyi şekilde uyduğu bulunmuştur. D-R izoterm modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi 46,82 mg/g olarak hesaplanmıştır. D – R ile hesaplanan adsorpsiyon enerji değerine göre metilen mavisinin limonitik laterit üzerine adsorpsiyonu fiziksel bir adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Metilen mavisi, doğal limonitik laterit kullanılarak atık sulardan giderilebilir.

#### Kaynaklar

- Afroze, S., Sen, T. K., Ang, M., & Nishioka, H. (2016). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by novel biomass *Eucalyptus sheathiana* bark: equilibrium, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Desalination and water treatment*, 57(13), 5858-5878.
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of environmental management*, 69(3), 229-238.
- Almeida, C. A. P., Debacher, N. A., Downs, A. J., Cottet, L., & Mello, C. A. D. (2009). Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. *Journal of colloid and interface science*, 332(1), 46-53.
- Bagane, M., & Guiza, S. (2000). Removal of a dye from textile effluents by adsorption. In *Annales de Chimie-Science des Materiaux*, 25(8), 615-625.
- Bounaas, M., Bouguettoucha, A., Chebli, D., Gatica, J. M., & Vidal, H. (2021). Role of the wild carob as biosorbent and as precursor of a new high-surface-area activated carbon for the adsorption of methylene blue. *Arabian journal for science and engineering*, 46, 325-341.
- Çetintaş, S. (2021). An alternative application for reuse of leaching residues: Determination of adsorption behaviour for methylene blue and process optimization. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 23, 100504.
- Chang, M. Y., & Juang, R. S. (2004). Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay. *Journal of colloid and interface science*, 278(1), 18-25.
- Do, T. H., Dung, N. Q., Chu, M. N., Van Kiet, D., Ngan, T. T. K., & Van Tan, L. (2021). Study on methylene blue adsorption of activated carbon made from *Moringa oleifera* leaf. *Materials Today: Proceedings*, 38, 3405-3413.
- Doğan, M., Alkan, M., & Onganer, Y. (2000). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air, and Soil Pollution*, 120, 229-248.
- Eltaweil, A. S., Elgarhy, G. S., El-Subruiti, G. M., & Omer, A. M. (2020). Carboxymethyl cellulose/carboxylated graphene oxide composite microbeads for efficient adsorption of cationic methylene blue dye. *International journal of biological macromolecules*, 154, 307-318.
- Hameed, B. H., Din, A. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of hazardous materials*, 141(3), 819-825.
- Han, X., Niu, X., & Ma, X. (2012). Adsorption characteristics of methylene blue on poplar leaf in batch mode: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, 494-502.
- He, F., Ma, B., Wang, C., Chen, Y., & Hu, X. (2023). Adsorption of Pb (II) and Cd (II) hydrates via inexpensive limonitic laterite: Adsorption characteristics and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 310, 123234.
- Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant adsorption isotherms: A review. *ACS omega*, 6(48), 32342-32348.



- Khan, T. A., & Nazir, M. (2015). Enhanced adsorptive removal of a model acid dye bromothymol blue from aqueous solution using magnetic chitosan-bamboo sawdust composite: Batch and column studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(5), 1444-1454.
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V., & Sivanesan, S. (2005). Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of colloid and interface science*, 284(1), 14-21.
- Ma, B., Wang, C., Yang, W., Yang, B., & Zhang, Y. (2013). Selective pressure leaching of Fe (II)-rich limonitic laterite ores from Indonesia using nitric acid. *Minerals Engineering*, 45, 151-158.
- Maiti, A., Basu, J. K., & De, S. (2012). Experimental and kinetic modeling of As (V) and As (III) adsorption on treated laterite using synthetic and contaminated groundwater: Effects of phosphate, silicate and carbonate ions. *Chemical Engineering Journal*, 191, 1-12.
- Munir, M., Nazar, M. F., Zafar, M. N., Zubair, M., Ashfaq, M., Hosseini-Bandegharai, A., Khan, S., Ahmad, A. (2020). Effective adsorptive removal of methylene blue from water by didodecyldimethylammonium bromide-modified Brown clay. *ACS omega*, 5(27), 16711-16721.
- Noorimotlagh, Z., Soltani, R. D. C., Khataee, A. R., Shahriyar, S., & Nourmoradi, H. (2014). Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), 1783-1791.
- Nwodika, C., & Onukwuli, D. O. (2017). Adsorption study of kinetics and equilibrium of basic dye on kola nut pod carbon. *Gazi University Journal of Science*, 30(4), 86-102.
- Patil, A. K., & Shrivastava, V. S. (2010). Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 842-850.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.
- Rehman, M. S. U., Kim, I., & Han, J. I. (2012). Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass. *Carbohydrate polymers*, 90(3), 1314-1322.
- Sen, T. K. (2012). Agricultural by-product biomass for removal of pollutants from aqueous solution by adsorption. *Journal of Environmental Research and Development*, 6(3), 523-533.
- Tara, N., Siddiqui, S. I., Rathi, G., Chaudhry, S. A., & Asiri, A. M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16(1), 14-40.
- Tran, T. H., Le, A. H., Pham, T. H., Nguyen, D. T., Chang, S. W., Chung, W. J., & Nguyen, D. D. (2020). Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Science of the Total Environment*, 725, 138325.
- Wang, S., Boyjoo, Y., & Choueib, A. (2005). A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*, 60(10), 1401-1407.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, 172-184.
- Yildiz, S., & Sevinç, S. (2018). Heavy metal adsorption by dewatered iron-containing waste sludge. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 25(3), 431-456.