

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 10-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 11-10-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.291281	

Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin karakterizasyonu ve sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının uzaklaştırılmasında optimum şartların belirlenmesi

Kader Terzioğlu¹, Hasan Türe*¹, Evren Tunca¹

ÖZ

Sunulan çalışmanın amacı manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve sentezlenen mikrokürelerin sulu çözeltiden kurşun ve nikel ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Mikrokürelerin ağır metal adsorpsiyon kapasitesi üzerine perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri araştırılmıştır. Demir oksit partikülleri basit çöktürme yöntemiyle, mikrokürelerin sentezinde iyonik jelasyon yöntemi kullanılmıştır. Demir oksit içeren mikrokürelere perlit eklenmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasiteleri azalmıştır. SEM analizi mikrokürelerin küresel yapıda ve yüzeyinin pürüzlü olduğunu göstermiştir. SEM-EDX analizi manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe içerdiğini ortaya koymuştur. XRD analizi sentezlenen demir oksit tozunun Fe₃O₄ olduğunu belirtmiştir. TGA analizi perlit ilavesi ile mikrokürelerin termal dayanıklılıklarının arttığını ortaya koymuştur. Perlit/aljinat oranı=2 (a/a) olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmış fakat bu orandan fazla perlit ilavesi mikrokürelerin adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olmuştur.

Anahtar Kelimeler: aljinat, mikroküre, ağır metal, demir oksit

Characterization of magnetic alginate/perlite composite microspheres and determination of optimum conditions for the removal of Pb (II) and Ni (II) ions from aqueous solution

ABSTRACT

The goal of present study is preparation, characterization of magnetic alginate/perlite composite microspheres and to investigate the usability of produced microspheres for the removal of lead and nickel ions from aqueous solution. The effect of perlite concentration, initial metal ion level and the pH of the solution on the heavy metal adsorption capacity of microspheres were investigated. Iron oxide particles were prepared by simple precipitation method. Ionic gelation method was utilized to synthesize the microspheres. Swelling studies showed that addition of perlite to iron oxide-containing microspheres decreased the swelling degree of the microspheres. SEM analysis indicated that microspheres were almost

* Sorumlu yazar/Corresponding Author

¹ Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi, Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği, Ordu - kaderterzioglu@hotmail.com

¹Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği, Ordu- hasanture@odu.edu.tr

¹Ordu Üniversitesi Fatsa Deniz Bilimleri Fakültesi Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Mühendisliği, Ordu- evren_tunca@yahoo.com

spherical with rough surface. SEM-EDX showed that alginate/perlite microspheres composed of C, O, Na, Al, Si, K, Cl and Fe. TGA analysis indicated that incorporation of perlite improved the thermal properties of microspheres. Adsorption capacity of microspheres reached the maximum value when the perlite/alginate ratio=2 (wt./wt.), but then adding more than this value significantly decreased the adsorption capacity of microspheres.

Keywords: alginate, microspheres, heavy metal, iron oxide

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Hızla gelişen teknoloji ve sanayileşme sonucunda meydana gelen çeşitli atıklar deniz, göl nehir gibi su kaynaklarının her geçen gün kirlenmesine neden olmaktadır. Endüstriyel atıklar arasında özellikle ağır metal iyonları biyobozunur olmamaları, canlı dokularda birikme potansiyelleri ve çok düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etki gösterebilmelerinden ötürü insan sağlığı ve ekosistemdeki diğer canlılar için önemli bir tehdit unsurudur [1, 2]. Ağır metaller arasında yer alan kurşun ve nikel en tehlikeli çevre kirleticileri arasında gösterilmektedir. İnsanda yüksek miktarda kurşun birikimi sindirim sistemi bozukluklarına, çeşitli kronik semptomlara, beyinsel bozukluklara, karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına neden olmaktadır [3]. Nikel aşırı miktarda vücuda alındığında kanser riskini artırmasının yanı sıra, akciğerlerde tıkanmaya, solunum yetersizliğine, astım, kronik bronşit gibi hastalıklara neden olmaktadır [4]. Dolayısıyla, hem çevre kirliliğine neden olan hem de canlılar için önemli bir tehdit unsuru olan ağır metal iyonlarının su kaynaklarından uzaklaştırılması çözülmesi gereken en önemli sorunlardan bir tanesidir.

Sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, kimyasal çöktürme [5], elektrokimyasal yöntemler [6], iyon değişimi [7], ters ozmos [8], biyosorpsiyon [9] ve fitoremediasyon [10] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Fakat bu yöntemlerin maliyetinin yüksek olması, düşük metal iyonu konsantrasyonlarında arıtma verimlerinin az olması, yeni kirleticilerin oluşmasına neden olması ve işlem süresinin uzunluğundan dolayı daha pratik ve ekonomik yöntemlere gereksinim vardır [2, 11, 12, 13]. Son yıllarda ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılan en ekonomik yöntemlerden biri de biyopolimerden elde edilen

mikrokürelerin adsorbent olarak kullanıldığı adsorbsiyondur [14, 15, 16,17, 18,19].

Aljinat esaslı mikroküreler/boncuklar ağır metal iyonlarını adsorplama kapasitesine sahip olmalarına karşın bu mikrokürelerin ortamdaki hızlı ve kolay bir şekilde uzaklaştırılmasında yaşanan zorluklar, kullanılan biyopolimerlerin zayıf mekanik ve kimyasal dirençleri mikrokürelerin büyük ölçekte endüstriyel olarak kullanımını sınırlamaktadır [20]. Bu problemin çözümü için kullanılan yeni yaklaşımlardan biri de manyetik özelliğe sahip kompozit mikrokürelerin biyoadsorbent olarak kullanılmasıdır [21, 22, 23].

Kompozit mikrokürelerin eldesinde özellikle zeolit, bentonit, kaolinit gibi doğal mineraller sıklıkla biyopolimerlerin yapısına katılmaktadır [24, 25]. Bu kapsamda perlit; gözenekli yapısı, termal dayanıklılığı, geniş yüzey alanı, ağır metal adsorpsiyon kapasitesi ve ucuz olması gibi özelliklerinden ötürü kompozit mikrokürelerin yapımı için ideal bir mineraldir [26, 27, 28]. Ayrıca, dünya perlit rezervlerinin yaklaşık %70'nin ülkemizde bulunduğu göz önüne alındığında bu mineralin ekonomiye farklı bir yolla kazandırılması önem arz etmektedir [29]. Bu çalışmanın temel konusunu oluşturan aljinat mikrokürelerin ve perlit mineralinin sulardan ağır metallerin gideriminde kullanımına ilişkin çalışmalar bulunmasına rağmen, manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin sentezlendiği, karakterizasyonunun yapıldığı ve sulardan kurşun ve nikel iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır.

Bu çalışmada ağır metal iyonlarının sulardan uzaklaştırılmasında kullanılmak üzere manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin sentezini gerçekleştirilmiştir. İyonik jelyasyon yöntemi ile elde edilen mikrokürelerin karakterizasyonunda optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu

(SEM), X-ışını kırınım yöntemi (XRD), termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. Mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) metal iyonları adsorpsiyon kapasitesine, perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve çözeltinin pH'nın etkileri kesikli sistemde incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METHOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Genleşmiş perlit (P) Siteper, Ordu, Türkiye'den temin edilmiştir. Sodyum aljinat (SA), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Sigma Aldrich, Almanya'dan satın alınmıştır. $Pb(NO_3)_2$ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ $CaCl_2$, NaOH ve HCl (% 35) Tekkim, Türkiye'den temin edilmiştir.

2.2. Manyetik demir oksit partiküllerin hazırlanması (Preparation of magnetic iron oxide particules)

Bu çalışmada demir oksit partiküllerinin sentezinde basit çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Demir II klorür ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) ve Demir III klorür ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) mol oranı 1:2 olacak şekilde hazırlanarak 40 mL deiyonize su içerisinde çözündükten sonra elde edilen karışım 80 ± 2 °C'de yaklaşık 1 sa. manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır. Daha sonra 5 mL NH_4OH (25% a/a) çözeltiye ilave edilmiştir. Çözelti, 80 ± 2 °C'de yaklaşık 1 sa. daha karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve çökelen parçacıklar bir mknatis yardımıyla toplanmıştır. Elde edilen partiküller üç kez su ile yıkandıktan sonra 40 °C'de etüvde 24 sa. süre ile kurumaya bırakılmıştır. Bu yöntemin uygulamasının kolay, veriminin yüksek ve hızlı bir yöntem olması sebebiyle tercih edilmiştir.

2.3. Manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin hazırlanması (Preparation of magnetic alginate/perlite composite microspheres)

Perlit içeren manyetik aljinat küreler iyonik jelasyon veya diğer ifade ile süspansiyon çapraz bağlama yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu amaçla 1 g sodyum aljinat 100 mL deiyonize su içerisinde çözüldükten sonra elde edilen jel içerisine 0.2 g Fe_3O_4 ve farklı oranlarda (1-5 g) perlit ilave edilmiştir. Karışım oda sıcaklığında 2000 rpm'de homojenizatör (WVR VDI25, Almanya) ile

yaklaşık 20 dk. karıştırıldıktan sonra mikroküreler elde edilen karışımın bir mikropipet (1000 µl) vasıtasıyla 100 mL %20 (a/h) $CaCl_2$ çözeltisi içerisine damla damla eklenmesi ile sentezlenmiştir.

2.4. Mikrokürelerin karakterizasyonu (Characterization of microspheres)

2.4.1. Optik mikroskop (Optical microscope)

Mikrokürelerin ortalama boy ve boy dağılım değerlerinin belirlenmesinde optik mikroskop (Nikon SMZ 800, Japonya) kullanılmıştır. Bunun için mikroküreler cam lamel üzerine yerleştirildikten sonra optik mikroskopta bulunan bir kamera ve yazılım (Nikon NIS Elements 4.5, Japonya) sayesinde gerekli ölçümler yapılmıştır. Bu kapsamda her bir örnek için 10-15 adet mikroküre test edilmiştir.

2.4.2. Mikrokürelerin su tutma kapasitesi (Water retention capacity of microspheres)

Mikrokürelerin su tutma kapasitesini (şişme oranını) gözlemlmek için başlangıçta kurutulan mikroküreler tartıldıktan sonra 50 mL deiyonize su içeren petri kaplarına eklenmiştir. Mikroküreler su içerisinde oda sıcaklığında 0, 1, 3, 6, 24 ve 48 sa. bekletildikten sonra su içerisinden uzaklaştırılarak ağırlıkları tekrar ölçülmüştür. Saf su cihazından (GFL 2202, Almanya) elde edilen ve tüm deneylerde kullanılan deionize suyun özellikleri şu şekildedir: pH=6.3, sıcaklık=23.83 °C, iletkenlik=0.037 mS/cm, toplam çözünmüş katı madde=0.024 (g/L), tuzluluk=0 ppt, bulanıklık=0 NTU

Mikrokürelerin su içeriğinin hesaplamasında aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$S(\%) = \frac{W_s - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

W_o , mikrokürelerin kuru ağırlığı (oda sıcaklığında 12 sa. kurutulduktan sonra); W_s , mikrokürelerin deiyonize su (50 mL) ile muamele edildikten sonraki ağırlığı

2.4.3. SEM analizi (SEM analysis)

Mikrokürelerin kesit yapısı ve yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Philips XL 30S FEG, Hollanda) ile incelenmiştir. Örnekler numune tutucu tabla üzerine çift taraflı bant ile sabitlenerek ve 60 sn. boyunca vakum altında uygun kalınlıkta altın ile kaplandıktan sonra görüntüleri alınmıştır.

2.4.4. Elemental analiz (Elemental analysis)

Mikrokürelere ve perlit mineralinin elemental kompozisyonunun belirlenmesinde SEM-EDX (Enerji dağılımlı X ışını analizi) (Philips XL 30S FEG, Hollanda) kullanılmıştır. Örnekler SEM analizinde belirtildiği gibi hazırlanmıştır.

2.4.5. XRD analizi (XRD analysis)

Örneklerin X-ışını kırınım desenleri (XRD) CuK α ışınması (Philips X'Pert Pro, Hollanda), $\lambda=0.154$ nm kullanılarak $2\theta=2-80^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dk.}$ tarama hızında kaydedilmiştir.

2.4.6. TGA analizi (TGA analysis)

Çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) cihazı (Perkin Elmer Diomand TG/DTA, USA) ile elde edilen termogramlar kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 5 mg örnek $25-800^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk.}$ 'lik sıcaklık artışı programında, dinamik N₂ gaz akışı ($50\text{ mL}/\text{dk.}$) altında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar her deneyin 3 kez tekrarlanması ve alınan değerlerin ortalaması şeklinde verilmiştir.

2.5. Ağır metal adsorpsiyon çalışmaları (Heavy metal adsorption study)

2.5.1. Stok çözeltilerin hazırlanması (Preparation of stock solution)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Pb (II) ve Ni (II) çözeltileri sırasıyla Pb(NO₃)₂ ve NiSO₄.6H₂O'nin deiyonize suda çözünmesi ile hazırlanan $1000\text{ mg}/\text{L}$ 'lik ana stok çözeltisinden uygun seyretmeler yapılarak hazırlanmıştır.

2.5.2. Adsorpsiyon işlemi (Adsorption process)

Sentezlenen mikrokürelere sulu çözeltide ağır metal iyonlarını tek tek adsorplama kapasitesi kesikli sistemde incelenmiştir. Çözeltideki ağır metal konsantrasyonları İndüktif Eşlenik Plazma-Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS) (Bruker 820-MS ICP-MS, USA) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm deneyler toplam 25 mL çözelti hacminde ve $25\pm 2\text{ mg}$ adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 3 sa. süre ile, $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de çalkalamalı inkübatörde (Wisecube WIS-20, Kore) gerçekleştirilmiştir. Birim kütle başına mikrokürelere adsorplanan metal iyon miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

q_e ; mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı (mg/g), C_o ve C_e ; sulu çözeltideki metal iyonunun başlangıç ve son derişim değerleri (mg/L), V ; sulu çözeltinin hacmi (L), m ; adsorbent miktarı (g)

Adsorpsiyon kapasitesine kullanılan perlit konsantrasyonunun, başlangıç metal iyon derişiminin ve pH'ın etkileri kesikli sistemde incelenmiştir. Deney sonuçları Excel 15.25 (Microsoft, USA) ve KaleidaGraph 4.1.3 (Synergy Software, USA) programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

2.5.3. pH'ın etkisi (Effect of pH)

Metal iyonlarının mikrokürelere adsorpsiyonunda başlangıç pH'ın etkisi $25\text{ mg}/\text{L}$ başlangıç metal konsantrasyonunda, $\text{pH}=2-9$ aralığında incelenmiştir. 25 mL 'lik metal iyon çözeltisi, $25\pm 2\text{ mg}$ adsorbent ile $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de, 150 rpm 'de 3 sa. çalkalanmıştır. pH değerleri NaOH ve HCl kullanılarak ayarlanmıştır.

2.5.4. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (Effect of the initial metal ion concentration)

Başlangıç metal konsantrasyonunun mikrokürelere adsorpsiyon kapasitelerine olan etkisini incelemek için başlangıç metal iyon derişimi 5 ile $300\text{ mg}/\text{L}$ aralığında değiştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemi $\text{pH}=4$ 'te, 25 mL 'lik metal çözeltisi ve $25\pm 2\text{ mg}$ adsorbent ile $30\pm 2^\circ\text{C}$ 'de, 150 rpm 'de 3 sa. çalkalanarak gerçekleştirilmiştir.

2.5.5. Perlit Konsantrasyonunun etkisi (Effect of perlite concentration)

Bu çalışmada mikrokürelere yapısına katılan perlit miktarının, mikrokürelere metal iyonları adsorplama potansiyellerine olan etkisi $25\text{ mg}/\text{L}$

metal iyon konsantrasyonu ve 25 ± 2 mg adsorbent ile 30 ± 2 °C'de pH=4'te, 150 rpm'de 3 sa. karıştırma süresinde incelenmiştir.

2.5.6 Adsorpsiyon İzotermlerinin Oluşturulması

Mikroküreler kullanılarak 5-300 mg/L konsantrasyon aralığında, optimum koşullarda sulu çözeltiden adsorplanan metal iyonlarının deneysel verileri Langmuir ve Freundlich izoterm eğrilerine uygunluğu incelenmiştir.

Langmuir modeli şu denklemlerle ifade edilebilir:

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

C_e ; Dengedeki adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyon miktarı (mg/L)
 q_e ; dengede, birim ağırlıktaki adsorbent adsorpladığı metal iyon miktarı (mg/g)
 q_m ; (mg/g) ve b adsorpsiyon kapasitesi ve enerji ile ilişkili Langmuir sabitleri
 q_m ve b sabitleri $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğindeki doğrunun kesim noktası ve eğiminden bulunmuştur.

Freundlich modeli ise genellikle şu şekilde ifade edilmektedir;

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

Denklemdaki q_e ve C_e Langmuir modelindeki q_e ve C_e 'ye eşdeğer olmaktadır ve K (mg/g) ve n adsorpsiyon kapasitesi ve yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabitlerdir. K ve n sabitleri $\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğindeki doğrunun kesim noktası ve eğiminden bulunmuştur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Mikrokürelerin karakterizasyonu (Characterization of microspheres)

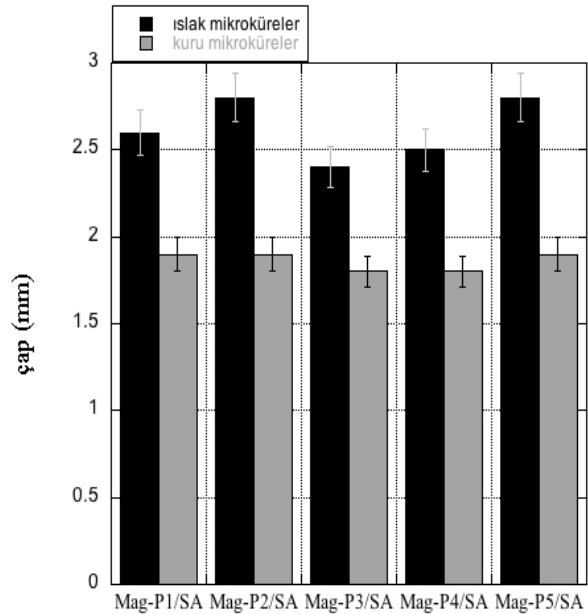
Bu çalışmada sentezlenen mikrokürelerin daha kolay anlaşılabilir olması için isimleri ve kısa gösterimleri Tablo 1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1. Mikrokürelerin kısa gösterimi (Short display of microspheres)

Mikroküre	Kısa Gösterim
Sodyum aljinat	SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=1	Mag-P1/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı =2	Mag-P2/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=3	Mag-P3/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=4	Mag-P4/SA
Fe ₃ O ₄ -Perlite/SA oranı=5	Mag-P5/SA

3.1.1. Optik mikroskop (Optical microscope)

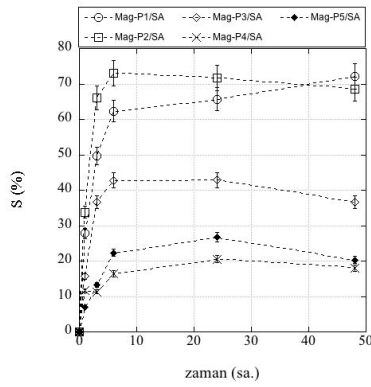
Mikrokürelerin optik mikroskop kullanılarak ölçülen uzunlukları (çap) Şekil 1'de gösterilmiştir. Islak mikrokürelerin çapları 2.4-2.8 mm arasında değişirken kuru mikrokürelerin çapları 1.8-1.9 mm arasında değişkenlik göstermektedir. Zhu vd. manyetik γ Fe₂O₃ partikülleri içeren aljinat küreleri iyonik jelyasyon yöntemi ile sentezlemişler ve sentezlenen ıslak kürelerin ortalama çaplarını 3.4 mm ve kuru çaplarını ise 1 mm olarak belirtmişlerdir [30].



Şekil 1. Islak ve kuru mikrokürelerin çapları (Diameter of wet and dry microspheres)

3.1.2. Mikrokürelerin su tutma kapasitesi (Water retention capacity of microspheres)

Şekil 2.'de farklı oranda perlit içeren manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin şişme oranları gösterilmiştir.



Şekil 2. Mikrokürelerin 48 saat sonundaki su tutma kapasiteleri (Water retention capacity of microspheres at the end of 48 hours)

Şekil 2.'de görüldüğü üzere manyetik aljinat/perlit kompozit mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24. saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Manyetik mikroküreler içerisinde perlit miktarı arttıkça, mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA örneklerinde ise 48 saat sonunda belirgin bir fark görülmemiştir. Mahdavinia vd. κ -karagenan/sodyum aljinat boncuklara Fe_3O_4 ilave edilmesiyle mikrokürelerin su tutma kapasitelerinin ~%60 oranında azaldığını belirtmişlerdir [31]. Mikrokürelere perlit ve demir oksit partikülleri ilave edilmesiyle su tutma kapasitelerinde gözlemlenen azalış; i) mikrokürelere bulunan hidrofilik grupların perlit ve demir oksit partiküllerinin eklenmesi ile azalması ii) manyetik demir oksit partikülleri ve perlit mineralinin aljinat polimer zincirleri ile ilişkiye girerek mikrokürelerin çapraz bağ yoğunluğunun artması ve böylelikle su tutma kapasitelerinin azalması ile açıklanabilir [31, 32].

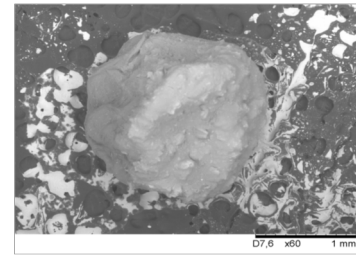
3.1.3. SEM ve SEM-EDX analizi (SEM and SEM-EDX analysis)

Perlit ve demir oksit içeren mikrokürelerin küresel yapıda ve yüzeylerinin pürüzlü olduğu görülmektedir (Şekil 3). Mikrokürelerin kesit yapısı ve elemental kompozisyonları SEM ve SEM-EDX analizi ile belirlenmiştir. Mag-P1/SA mikrokürelerin kesit yapısına bakıldığında plaka şeklindeki perlit minerali ve demir oksit partikülleri görülmektedir (Şekil 4a).SEM-EDX analizine göre mikroküreler; C (%44.84, a/a), O (%38.17, a/a), Na (%7.60, a/a), Al (%1.01, a/a), Si (%4.31, a/a), Cl (%3.01, a/a) ve Fe (%1.07, a/a) içermektedir (Şekil 4b). SEM-EDX analizine göre

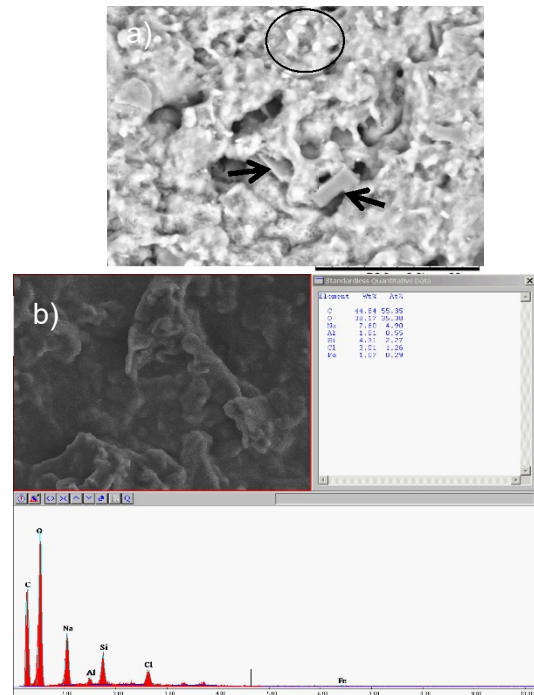
mikrokürelerin elemental kompozisyonları Tablo 2.'de gösterilmiştir.

3.1.4. XRD analizi (XRD analysis)

Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelerin XRD desenleri Şekil 5.'de gösterilmiştir. Şekil 5 incelendiğinde; sentezlenen demir oksit partiküllerin kristal yapı gösteren Fe_3O_4 için karakteristik olan $2\theta=30.4^\circ$, 35.5° , 43.5° , 53.7° , 57.4° ve 62.6° piklerini göstermektedir. Fe_3O_4 için karakteristik pik değerleri diğer araştırmacılar tarafında da rapor edilmiştir [2, 33]. SA mikroküreleri hariç karakteristik bazı Fe_3O_4 pikleri şiddetleri farklı olmakla birlikte diğer örneklerde de görülmektedir.



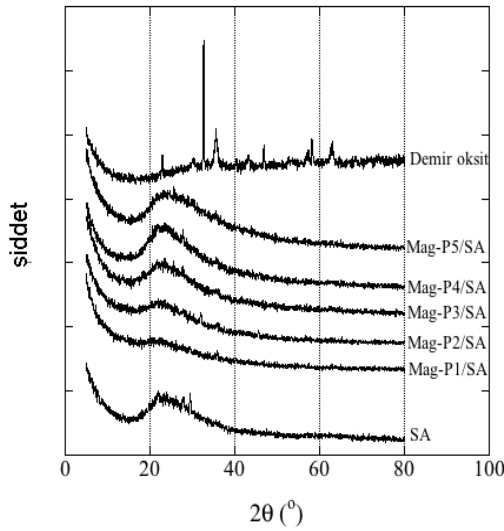
Şekil 3. Manyetik aljinat /perlit (Mag-P1/SA) mikrokürelerinin SEM görüntüleri (The SEM photograph of magnetic alginate/perlite (Mag-P1/SA) microspheres)



Şekil 4. Manyetik aljinat /perlit (Mag-P1/SA) mikrokürelerinin a) kesit yapısı b) elemental analizleri. Şekil üzerindeki çember demir oksit partiküllerini, ok ise perlit mineralini göstermektedir. (Magnetic alginate/perlite (Mag-P1/SA) microspheres a) Cross-section b) Elemental analysis)

Tablo 2. Mikrokürelere elemental kompozisyonları (Elemental composition of microspheres)

Örnek	C (%a/a)	O (%a/a)	Na (%a/a)	Al (%a/a)	Si (%a/a)	Cl (%a/a)	K (%a/a)	Fe (%a/a)
Mag-P1/SA	44.84	38.17	7.60	1.01	4.31	3.01	-	1.07
Mag-P2/SA	42.96	36.53	1.52	1.58	4.29	10.74	1.42	0.97
Mag-P3/SA	27.29	43.20	2.04	2.64	8.14	12.93	2.03	1.22
Mag-P4/SA	31.36	44.98	1.40	2.66	9.72	6.26	1.93	1.71
Mag-P5/SA	25.64	44.49	1.85	3.09	11.24	9.86	2.61	1.21

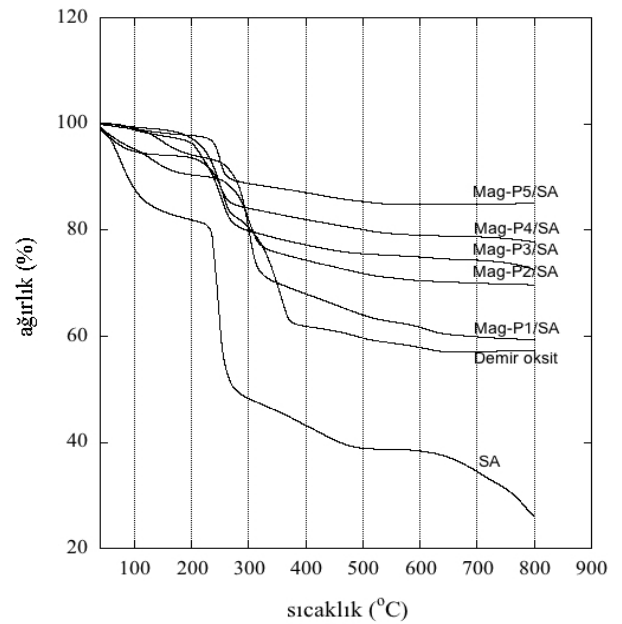


Şekil 5. Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelere XRD desenleri (XRD patterns of iron oxide, alginate and magnetic alginate/perlite microspheres)

3.1.5. TGA analizi (TGA analysis)

Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit mikrokürelere TGA termogramları Şekil 6.'da gösterilmiştir. Aljinat mikrokürelere termal davranışları incelendiğinde 200 °C'nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-500 °C aralığında gerçekleşen ve giderek azalan ağırlık kaybı aljinat biyopolimerinin depolimerizasyonu ve yaklaşık 500 °C'in üzerinde meydana gelen ağırlık kaybı ise Na₂CO₃'ün degradasyonundan kaynaklanmaktadır [34, 35]. Demir oksit partiküllerin TGA termogramı incelendiğinde, 200 °C'nin altındaki sıcaklıkta meydana gelen ağırlık kaybı serbest halde/bağlı halde bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 200-400 °C arasında meydana gelen ağırlık kaybı örneğin dehidroksilasyonu ve 400-700 °C'deki ağırlık kaybı ise örnekte meydana gelen faz transformasyonunda kaynaklanabilmektedir [36]. Manyetik aljinat mikrokürelere içerisindeki perlit miktarı arttıkça örneklerin termal stabilitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. (Şekil 6). 800 °C

sonunda SA, Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA, Mag-P5/SA ve demiroksit partikülünde gözlemlenen ağırlık kaybı sırasıyla %73.9, 40.7, 30.3, 27.5, 22.2, 14.9 ve %42.7'dir.



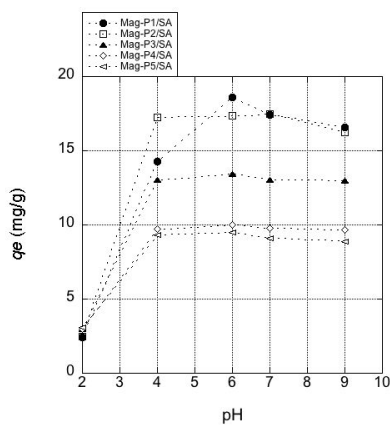
Şekil 6. Demir oksit, aljinat ve manyetik aljinat/perlit içeren mikrokürelere TGA termogramları (TGA thermogram of iron oxide, alginate and magnetic alginate/perlite microspheres)

3.2. Kurşun ve nikel ağır metal iyonlarının mikrokürelere giderimi (Removal of lead and nickel heavy metal ions by microspheres)

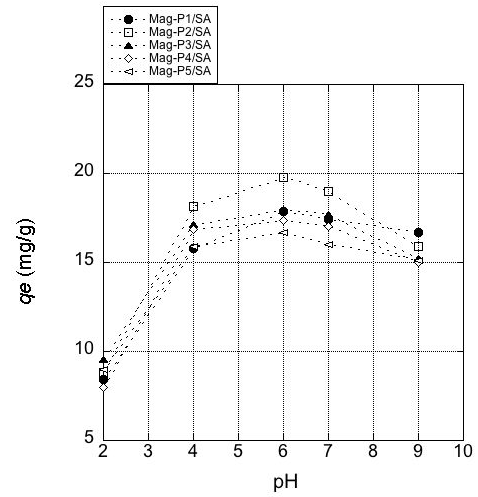
3.2.1. pH'in etkisi (Effect of pH)

Mikrokürelere metal iyonları adsorplama kapasitesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi çözeltilere başlangıç pH'dır. Pb (II) ve Ni (II) metal iyonlarının sentezlenen mikrokürelere adsorpsiyonu pH=2-9 aralığında incelenmiştir (Şekil 7 ve 8). Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun miktarı pH arttıkça artmış ve pH=6'da maksimuma ulaşmış ve daha sonra azalmıştır. pH=6'da Mag-P1/SA, Mag-P2/SA,

Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan kurşun miktarı sırasıyla 17.4, 18.4, 13.4, 10.0 ve 9.5 mg/g olarak bulunmuştur. Ağır metal gideriminin maksimum olduğu pH=6'da Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikrokürelere adsorplanan Ni (II) miktarı sırasıyla 12.7, 18.3, 20.2, 19.3, 18.9, 18.1 ve 17.9, 19.8, 18.0, 17.3, 16.7 mg/g olarak bulunmuştur. Ngomsik vd. yapmış oldukları çalışmada asidik ortamda mikrokürelerin adsorpsiyon veriminin az olmasını düşük pH değerlerinde daha fazla H⁺ bulunması ve bunların aljinat mikrokürelerdeki metal iyonlarını tutacak bölgeleri (muhtemel karboksil grupları) azaltmasından kaynaklandığını açıklamışlardır. Ayrıca aynı araştırmacılar alkali ortamdaki adsorpsiyon azalışının nedenini ise metal iyonlarının yüksek pH değerlerinde çökmesinden dolayı olduğunu rapor etmişlerdir [37]. pH aynı zamanda iyonlardaki yükün büyüklüğünü ve işaretini belirlediğinden metal iyonlarının adsorpsiyon sürecini etkiler [38]. Düşük pH değerlerinde Ni²⁺, Ni(OH)⁺ ve Pb²⁺ türleri sulu çözeltide baskın türlerdir. Düşük pH değerlerinde bu yüzden iyonların sulu çözeltiden uzaklaştırılması pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ve metal iyonları arasında oluşan elektrostatik itmeden dolayı zordur. Yüksek pH değerlerinde ise Ni (OH)², Ni(OH)₃⁻, Ni(OH)₄⁻², Pb(OH)₂ ve PbOH⁺ türleri baskın türlerdir ve negatif yüklü adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü iyonlar arasında oluşabilecek etkileşimden veya metal iyonlarının çökmesinden dolayı adsorpsiyon verimi yüksek olabilmektedir [38, 39].



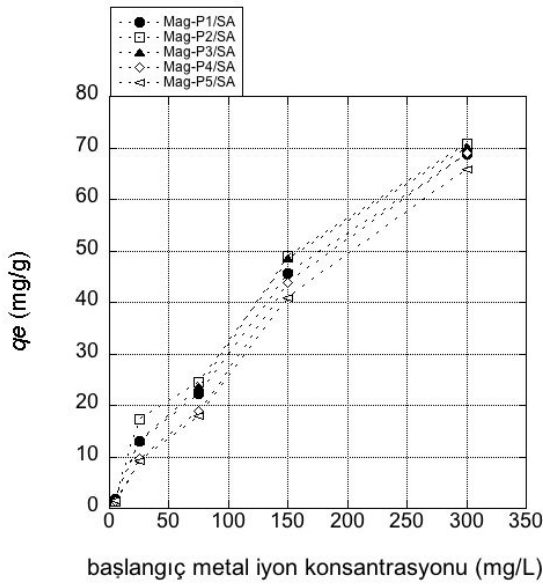
Şekil 7. Mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25 mg/L, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Pb (II) (initial metal ionconcentration=25 mg/l, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)



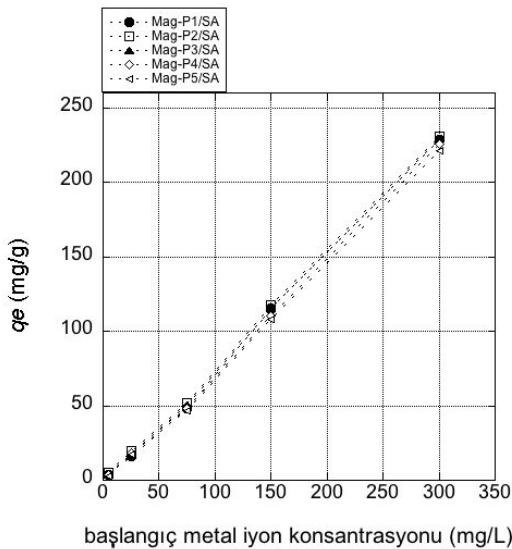
Şekil 8. Mikrokürelerin Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine pH'nin etkisi (başlangıç metal konsantrasyonu=25 mg/L, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Ni (II) (initial metal ionconcentration=25 mg/l, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

3.2.2. Başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (Effect of the initial metal ionconcentration)

Sentezlenen mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) ağır metal iyonlarını uzaklaştırma kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (5-300 mg/L) 25 mL çözelti hacminde ve 25±2 mg adsorbent kullanılarak, 150 rpm çalkalama hızında, 30 °C'de, pH=4'te, 3 sa. süre ile karıştırılarak incelenmiştir. Bu konsantrasyonlarda mikroküreler tarafından adsorplanan Pb (II) ve Ni (II) miktarı Şekil 9. ve 10.'da gösterilmiştir. Şekil 9. ve 10.'da görüldüğü üzere Pb (II) ve Ni (II) miktarı arttıkça mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı da artmaktadır. Diğer araştırmacılar da kompozit aljinat boncuklara ve kitosan/polivinilalkol boncuklara adsorplanan Pb (II) ve Ni (II) iyon miktarının başlangıç metal iyon miktarı arttıkça arttığını rapor etmişlerdir [1, 40]. Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikroküreler için 300 mg/L başlangıç metal iyon konsantrasyonunda, pH=4'te elde edilen Pb (II) adsorpsiyonu sırasıyla 68.7, 70.9, 70.1, 68.9 ve 65.8 mg/g'dır. Aynı deney şartlarında Mag-P1/SA, Mag-P2/SA, Mag-P3/SA, Mag-P4/SA ve Mag-P5/SA mikroküreler tarafından adsorplanan Ni(II) adsorpsiyonu sırasıyla, 228.4, 230, 230, 225.9, 221.7 olarak bulunmuştur.



Şekil 9. Mikrokürelerin Pb (II) adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Pb (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

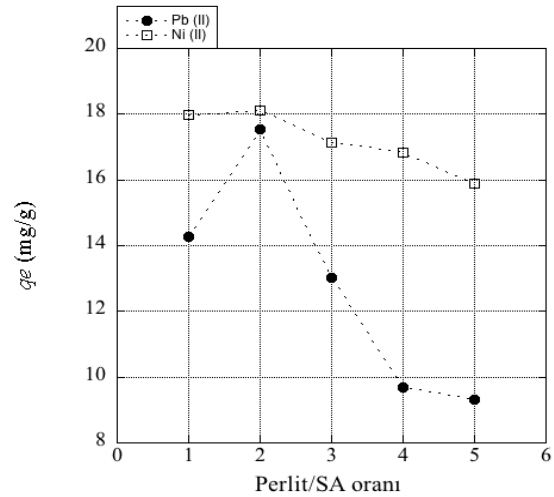


Şekil 10. Mikrokürelerin Ni (II) adsorpsiyon kapasitesine başlangıç metal iyon konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of pH on the adsorption capacity of microspheres for Ni (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

3.2.3. Perlit konsantrasyonunun etkisi (Effect of perlite concentration)

Şekil 11. Perlit miktarının mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) iyonunu adsorplama kapasitesine etkisini göstermektedir. Perlit/aljinat oranı=2 (a/a) olduğunda mikrokürelerin adsorpsiyon verimi maksimum ulaşmış fakat aljinat mikrokürelerdeki

perlit oranı arttıkça mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalma gözlemlenmiştir. Chen vd. yapmış oldukları çalışmada manyetik kitosan/montmorillonit/kompozit kürelerin sulu çözeltide Cr (VI) iyonlarını adsorplama potansiyeline montmorillonit konsantrasyonunun etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar, mikrokürelerdeki montmorillonit konsantrasyonu arttıkça (%0-110) adsorpsiyon veriminin 56.68'den 34.49 mg/g'a düştüğünü rapor etmişlerdir [21].



Şekil 11. Manyetik mikrokürelerin Pb (II) ve Ni (II) metal adsorpsiyon kapasitesine perlit konsantrasyonunun etkisi (pH=4, V=25 mL, m=25±2 mg, T=30 °C, başlangıç metal iyon konsantrasyonu=25 mg/L, karıştırma süresi=3 sa., karıştırma hızı=150 rpm) (Effect of perlite concentration on adsorption capacity of magnetic microspheres for Pb (II) ve Ni (II) (pH=4, V=25 ml, m=25±2 mg, T=30 °C, initial metal ion concentration=25 mg/l, mixing time=3 h, mixing speed=150 rpm)

3.2.4 Adsorpsiyon İzotermleri (Adsorption Isotherms)

Adsorbent ile ağır metal iyonlarının birbirleri ile olan ilişkisini açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri sıklıkla kullanılmaktadır. Langmuir modeli adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu, adsorbentteki molekül bağlama bölgelerinin eşit affinite ve enerjiye sahip olduğunu ve bu bölgeler tarafından adsorplanmış moleküllerin birbirleri ile etkileşime girmediğini varsaymaktadır. Freundlich modeli ise heterojen bir yüzey üzerine adsorpsiyonun çok tabakalı olduğunu ve adsorplanan maddenin derişimi arttıkça dengede adsorplanan miktarların arttığını varsayar [1]. Her iki model için hesaplanan parametreler Tablo 3.'da verilmiştir.

Tablo 3. Langmuir ve Freundlich modellerine ait parametreler (Parameters of Langmuir and Freundlich models)

Metal iyonu	Mikroküre	Langmuir			Freundlich		
		q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K (mg/g)	n	R^2
Pb (II)	Mag-P1/SA	86	0.0068	0.95706	1.21	1.30	0.90439
	Mag-P2/SA	161.3	0.0022	0.99968	2.48	1.00	0.98610
	Mag-P3/SA	250	0.0027	0.98608	1.11	1.23	0.94186
	Mag-P4/SA	117.6	0.0035	0.99114	1.76	1.10	0.97473
	Mag-P5/SA	238.1	0.0019	0.99482	1.68	1.08	0.92428
Ni (II)	Mag-P1/SA	238	0.0140	0.99841	3.07	1.03	0.97503
	Mag-P2/SA	129.8	0.0134	0.99927	1.52	0.84	0.99162
	Mag-P3/SA	142.8	0.0159	0.99427	2.62	0.92	0.87849
	Mag-P4/SA	283.7	0.0101	0.99907	2.65	1.02	0.98312
	Mag-P5/SA	144.9	0.0113	0.99594	1.57	0.90	0.98819

Tablo 4. Langmuir modeli kullanılarak çeşitli doğal adsorbentler için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g) (Maximum adsorption capacity q_m (mg/g) obtained for various natural adsorbents using Langmuir model)

Adsorbent	Pb (II)	Ni (II)	Cr (VI)	Cu (II)	Cd (II)	Kaynakça
Mag-P1/SA	86	238				Bu çalışma
Mag-P2/SA	161.3	129.8				Bu çalışma
Mag-P3/SA	250	142.8				Bu çalışma
Mag-P4/SA	117.6	283.7				Bu çalışma
Mag-P5/SA	238.1	144.9				Bu çalışma
Kalsiyum aljinat boncuk	120		154	238		[44]
kitosan-tripolifosfat boncuk	57.3			26.1		[45]
kitosan-polivinil alkol boncuk	222.2			10	192.3	[1]
epiklohidrin çapraz bağlı kitosan-kil boncuk		32.3			72.3	[42]
montmorilonit		21.1			30	[25]
aljinat-goethite boncuk			20.5			[46]
thiourea ile modifiye edilmiş manyetik kitosan mikroküre		15.3		66.7		[2]
manyetik aljinat boncuk	50					[41]
kitosan kaplanmış perlit			153.8			[43]
kitosan-%110 montmorilonit-Fe ₃ O ₄			35.7			[21]
Aljinat-montmorilonit 1/1				47.2		[34]
perlit		2.2			1.8	[47]
perlit	13.4			8.6		[9]

Yüksek regresyon katsayısı (R^2) değerinden dolayı her iki metal iyonu için de en uygun modelin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır. Idris vd. yaptıkları çalışmada γ -Fe₂O₃ içeren manyetik aljinat mikrokürelerin Pb (II) iyon için en uygun adsorpsiyon modelini Langmuir olarak rapor etmişlerdir [41]. Tirtom vd. Ni(II) ve Cd(II) metal iyonlarının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında epiklorohidrin ile çapraz bağlanmış kitosan/bentonit kompozit küreleri kullanmışlardır. Ni (II) adsorplanmasını açıklayan en uygun modelin Langmuir olduğu belirtilmiştir [42]. Hasan vd. kitosan/perlit kürelerin Cr (VI) iyonlarını adsorplama potansiyellerini kesikli sıcaklığı, çalkalama süresi, metal iyon konsantrasyonu, ağır metallerin giderim yöntemi

sistemde araştırmışlar ve sonuçların Langmuir modeline uygun olduğunu belirtmişlerdir [43]. Langmuir modeli kullanılarak mikroküreler için elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_m (mg/g) literatürde rapor edilen çeşitli metal iyonları için kullanılan diğer adsorbentlerle karşılaştırılarak Tablo 4.'de gösterilmiştir. Tablo 4.'den görüldüğü üzere bu çalışmada elde edilen mikroküreler çeşitli ağır metallerin gideriminde potansiyel adsorbent olarak kullanılabilir. Tabi ki karşılaştırma yapılırken mikroküreler üzerinde bulunan kimyasal gruplar, mikrokürelerin/boncukların yüzey alanı, kompozisyonu, gözenekli yapısı, çözeltinin pH'ı, (kesikli veya kolon) gibi önemli parametrelerin mutlaka dikkate alınması gerekmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Elde edilen mikrokürelerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiş ve ıslak mikrokürelerin çaplarının 2.4-2.8 mm arasında, kuru mikrokürelerin çaplarının ise 1.8-1.9 mm arasında değişkenlik gösterdiği bulunmuştur. Mikrokürelerin ilk 10 saat zaman içerisinde su tutma kapasiteleri artarken, 24. saatten itibaren dengeye ulaşmaya başlamışlardır. Demiroksit içeren mikrokürelere perlit ilave edilmesi ile mikrokürelerin su tutma kapasitesi azalmıştır. SEM görüntüleri mikrokürelerin yüzeylerinin pürüzlü ve küremsi yapıda olduğunu göstermiştir. SEM-EDX analizi manyetik aljinat/perlit mikrokürelerin C, O, Na, Al, Si, K, Cl ve Fe içerdiğini ortaya koymuştur. XRD spektrumuna göre demir oksit partiküllerinin kristal yapı gösteren Fe₃O₄ olduğu sonucuna varılmıştır. TGA analizine göre perlit eklenmesi mikrokürelerin termal dayanıklılığını artırmıştır. Mikrokürelerin adsorpsiyon veriminin çözeltini pH'ı, çözeltideki başlangıç metal iyon konsantrasyonu ve perlit eklenmesiyle değiştiği görülmüştür. Çözeltideki iyon konsantrasyonu arttıkça mikroküre başına adsorplanan metal iyon miktarı da artmıştır. Yüksek oranda perlit ilave edilmesi mikrokürelerin adsorpsiyon veriminde azalmaya neden olmuştur. Tablolar incelendiğinde yüksek regresyon katsayısı (R²) değerinden dolayı Pb (II) ve Ni (II) metal iyonu içinde en uygun adsorpsiyon modelinin Langmuir olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen bulgulara göre manyetik aljinat/perlit kompozit mikroküreler sulu çözeltiden Pb (II) ve Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonunda biyosorbent olarak kullanılabilir. Çalışmada kullanılan mikrokürelerin etkinliğini gösterebilmek ve genel bir varsayım yapabilmek için diğer metal iyonlarının yanısıra perlit veya demiroksit partiküllerinin adsorpsiyon verimlerinin araştırılması önem taşımaktadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmaya (Proje no: 214Z146) destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK'a) en içten teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

[1] X. Li, Y. Li and Z. Ye, "Preparation of macroporous bead adsorbents based on poly (vinyl

alcohol)/chitosan and their adsorption properties for heavy metals from aqueous solution," *Chemical Engineering Journal*, vol. 178, pp. 60-68, 2011.

[2] L. Zhou, Y. Wang, Z. Liu, and Q. Huang, "Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg (II), Cu (II), and Ni (II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, no. 2, pp. 995-1002, 2009.

[3] N. Gray, "Drinking Water Quality-Problems and Solutions" (Second Edition). Cambridge: University Press, 1994.

[4] K. Das, S. Das, and S. Dhundasi, "Nickel, its adverse health effects & oxidative stress", *Indian Journal of Medical Research*, vol. 128, no. 4, pp. 412, 2008.

[5] L. Charentanyarak, "Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation", *Water Science and Technology*, vol. 39, no. 10, pp. 135-138, 1999.

[6] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment", *Separation and purification Technology*, vol. 38, no. 1, pp. 11-41, 2004.

[7] A. Carreon-Alvarez, A. Herrera-Gonzalez, N. Casillas, R. Prado-Ramirez, M. Estarron-Espinosa, V. Soto, W. de la Cruz, M. Barcena-Soto, and S. Gomez-Salazar, "Cu (II) removal from tequila using an ion-exchange resin", *Food Chemistry*, vol. 127, no. 14, pp. 1503-1509, 2011.

[8] M. Mohsen-Nia, P. Montazeri, and H. Modarress, "Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes", *Desalination*, vol. 217, no. 1, pp. 276-281, 2007.

[9] A. Sarı, M. Tuzen, D. Cıtaç, and M. Soylak, "Adsorption characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto expanded perlite from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 148, no. 1, pp. 387-394, 2007.

[10] T. Manios, E. Stentiford, and P. Millner, "Removal of heavy metals from a metaliferous water solution by Typha latifolia plants and sewage sludge compost", *Chemosphere*, vol. 53, no. 5, pp. 487-494, 2003.

- [11] R. Boopathy, “Factors limiting bioremediation technologies”, *Bioresource Technology*, vol. 74, no. 1, pp. 63-67, 2000.
- [12] R. Hamutoğlu, A. Dinçsoy, D. Cansaran-Duman, and S. Aras, “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, pp. 235, 2012.
- [13] A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, V. Cabuil, and G. Cote, “Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant”, *Water Research*, vol. 40, no. 9, pp. 1848-1856, 2006.
- [14] S. Babel, and T. Kurniawan, “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 97, no. 1, pp. 219-243, 2003.
- [15] G. Crini, “Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment”, *Progress in Polymer Science*, vol. 30, no. 1, pp. 38-70, 2005.
- [16] K. Vijayalakshmi, T. Gomathi, S. Latha, T. Hajeeth, and P.N. Sudha, “Removal of copper(II) from aqueous solution using nanochitosan/sodium alginate/microcrystalline cellulose beads”, *Internaional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 82, no. 1, pp. 440-452, 2016.
- [17] T. Lu, T. Xiang, X.-L. Huang, C. Li, W.-F. Zhao, Q. Zhang, and C.-S. Zhao, “Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals”, *Carbohydrate Polymers*, vol. 133, no.1 1, pp. 587-595, 2015.
- [18] M. Esmat, A.A. Farghali, M.H. Kheder, and I.M. El-Sherbiniy, “Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions”, *Internaional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 102, no. 1, pp. 272-283, 2017.
- [19] W. Jung, B.-H. Jeon, D.-W. Cho, H.-S. Roh, Y. Cho, S.-J. Kim, and D.S. Lee, “Soptive removal of heavy metald with nano-sized carbon immobilized alginate beads”, *Journal of Industrial and Enginnering Chemistry*, vol. 26, no. 1, pp. 364-369, 2015.
- [20] S. Cataldo, D. Gianguzza, D. Milea, N. Muratore, and A. Pettignano, “Pb(II) adsorption by a novel activated carbon - alginate composite material. A kinetic and equilibrium study” *Internaional Journal of Biological Macromolecules*, vol. 92, no. 1, pp. 769-778, 2016.
- [21] D. Chen, W. Li, Y. Wu, Q. Zhu, Z. Lu, and G. Du, “Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr (VI)”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 221, pp. 8-15, 2013.
- [22] M.M. Lakouraj, F. Mojerlou, and E.N. Zare, “Nanogel and superparamagnetic nanocomposite based on sodium alginate for sorption of heavy metal ions” *Carbohydrate Polymers*, vol. 106, no. 1, pp. 34-41, 2014.
- [23] H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, and G. Zeng, “Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 10, pp. 4059-4066, 2014.
- [24] M. Zamzow, and J. Murphy, “Removal of metal cations from water using zeolites”, *Separation Science and Technology*, vol. 27, no. 14, pp. 1969-1984, 1992.
- [25] K.G. Bhattacharyya, and S.S. Gupta, “Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 140, no. 2, pp. 114-131, 2008.
- [26] A. Sarı, Ş G. ahinoğlu, and M. Tüzen, “Antimony (III) adsorption from aqueous solution using raw perlite and Mn-modified perlite: equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 19, pp. 6877-6886, 2012.
- [27] M. Alkan, and M. Doğan, “Adsorption of copper (II) onto perlite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 243, no. 2, pp. 280-291, 2001.

- [28] N. Tekin, E. Kadıncı, Ö. Demirbaş, M. Alkan, A. Kara, and M. Doğan, "Surface properties of poly (vinylimidazole)-adsorbed expanded perlite", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, no. 1, pp. 125-133, 2006.
- [29] M. Doğan, M. Alkan, and Ü. Çakir, "Electrokinetic properties of perlite", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 192, no. 1, pp. 114-118, 1997.
- [30] H. Zhu, Y. Fu, R. Jiang, J. Yao, L. Xiao, and G. Zeng, "Optimization of Copper (II) Adsorption onto Novel Magnetic Calcium Alginate/Maghemite Hydrogel Beads Using Response Surface Methodology", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 10, pp. 4059-4066, 2014.
- [31] G.R. Mahdavinia, Z. Rahmani, S. Karami, and A. Pourjavadi, "Magnetic/pH-sensitive κ -carrageenan/sodium alginate hydrogel nanocomposite beads: preparation, swelling behavior, and drug delivery", *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, vol. 25, pp. 17, pp. 1891-1906, 2014.
- [32] H. Yan, Y. Feng, W. Hu, C. Cheng, R. Liu, C. Wang, J. Li, and Q. Lin, "Preparation and evaluation of alginate-chitosan-bentonite based beads for the delivery of pesticides in controlled-release formulation", *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 17, pp. 9936, 2013.
- [33] C. Yuwei, and W. Jianlong, "Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu (II) removal", *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 286-292, 2011.
- [34] A. Ely, M. Baudu, J.-P. Basly, and M.O.S.A.O. Kankou, "Copper and nitrophenol pollutants removal by Namontmorillonite/alginate microcapsules", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, no. 1, pp. 405-409, 2009.
- [35] M. Cheong, and I. Zhitomirsky, "Electrodeposition of alginic acid and composite films", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 328, no. 1, pp. 73-78, 2008.
- [36] B. Zhao, Y. Wang, H. Guo, J. Wang, Y. He, Z. Jiao, and M. Wu, "Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method", *Materials Science Poland*, vol. 25, no. 4, pp. 1143-1148, 2007.
- [37] A. Ngomsik, A. Bee, J. Siaugue, D. Talbot, V. Cabuil, and G. Cote, "Co (II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, no. 2, pp. 1043-1049, 2009.
- [38] G. Sheng, S. Yang, J. Sheng, D. Zhao, and X. Wang, "Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titante nanotubes", *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 178-182, 2011.
- [39] V.K. Gupta, S. Agarwal, and T.A. Saleh, "Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, no. 1, pp. 17-23, 2011.
- [40] H. Shawky, "Improvement of water quality using alginate/montmorillonite composite beads", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 119, no. 4, pp. 2371-2378, 2011.
- [41] A. Idris, N. Ismail, N. Hassan, E. Misran, and A. Ngomsik, "Synthesis of magnetic alginate beads based on maghemite nanoparticles for Pb (II) removal in aqueous solution", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, no. 5, pp. 1582-1589, 2012.
- [42] V. Tirtom, A. Dinçer, S. Becerik, T. Aydemir, and A. Çelik, "Comparative adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan-clay composite beads in aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, pp. 379-386, 2012.
- [43] S. Hasan, A. Krishnaiah, T. Ghosh, D. Viswanath, V. Boddu, and E. Smith, "Adsorption of chromium (VI) on chitosan coated Perlite", *Separation Science and Technology*, vol. 38, no. 15, pp. 3775-3793, 2003.
- [44] A. Pandey, D. Bera, A. Shukla, and L. Ray, "Studies on Cr (VI), Pb (II) and Cu (II) adsorption-desorption using calcium alginate as biopolymer", *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 19, no. 1, pp. 17-24, 2007.

[45] W.W. Ngah, and S. Fatinathan , “Adsorption characterization of Pb (II) and Cu (II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Environmental Management*, vol. 91, no. 4, pp. 958-969, 2010.

[46] N. Lazaridis, and C. Charalambous, “Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads”, *Water Research*, vol. 39, no. 18, pp. 4385-4396, 2005.

[47] M. Torab-Mostaedi, H. Ghassabzadeh, M. Ghannadi-Maragheh, S. Ahmadi, and H. Taheri, “Removal of cadmium and nickel from aqueous solution using expanded perlite”, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, no. 2, pp. 299-308, 2010.