



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Sulu Çözeltilerden Organik Boyaların Giderimi İçin Selüloz Nanokristal Katkılı Aljinat Adsorbanın Üretilmesi ve Boya Giderim Veriminin Araştırılması

 Çiğdem BALÇIK^{a,*},  Bahar ÖZBEY ÜNAL^{a,b}

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, TÜRKİYE

^b Yer ve Deniz Bilimleri Enstitüsü, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: cigdembalcik@gtu.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.801179

ÖZ

Hızlı nüfus artışı ve endüstriyelleşme ile her geçen gün artan su ihtiyacı ve atıksuların su kaynaklarına verdiği zararlar göz önüne alındığında, özellikle endüstriyel atıksuların deşarj öncesi arıtılması büyük önem taşımaktadır. Bu endüstriyel atıksuların başında yüksek su tüketimi ve boyar madde konsantrasyonu ile tekstil endüstrisi gelmektedir. Boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılması için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında hem işletme hem performans açısından en kolay ve verimli yöntem adsorpsiyon olarak bilinmektedir. Ancak adsorbanın üretilmesi ve rejenerasyonu, yüksek maliyet ve enerji gerektirdiğinden, adsorpsiyon prosesinde sürdürülebilir malzemeye dayalı alternatif düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada yenilikçi ve çevre dostu selüloz nanokristal (SNK) katkı aljinat adsorbanının üretilmesi ve metilen mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Bu amaçla SNK katkı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim performansının belirlenmesi için farklı adsorban konsantrasyonu ve farklı boyar madde konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek metilen mavisi giderim verimi, 100 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 0,5 g adsorban/50 mL boyar madde çözeltisi şartlarında gerçekleştirilen çalışma ile %35 olarak bulunmuştur. Ayrıca üretilen adsorbanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boya Giderimi, Adsorban, Selüloz Nanokristal, Aljinat.

Production of Cellulose Nanocrystalline Additive Alginate Adsorbent for the Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions and Investigation of Dye Removal Efficiency

ABSTRACT

Considering increasing water demand with rapid population growth and industrialization and the damage caused by wastewater to water resources, it is of great importance to treat industrial wastewater before discharge. The textile industry with high water consumption and dye concentration is one of these industrial wastewaters. Various physical, chemical, and biological treatment methods are used to treat dyes from wastewater. Among these methods, the easiest and most efficient method in terms of both operation and performance is known as adsorption. However, since the production and regeneration of the adsorbent requires high cost and energy, it is of great importance to develop alternative low-cost adsorbents based on sustainable materials in the adsorption process. In this study, the production of an innovative and environmentally friendly cellulose nanocrystal (CNC) blended with alginate adsorbent and its use in methylene blue removal were investigated. For this purpose, batch adsorption experiments at different adsorbent concentrations and different dye concentrations were performed to determine the methylene blue removal performance of CNC-added alginate beads. The highest methylene blue removal efficiency was found to be 35% with the study performed under 100 mg/L dye concentration and 0.5 g adsorbent/50 mL dye solution. In addition, a series of adsorption-desorption studies were carried out to investigate the reusability of the adsorbent and the regeneration of the adsorbent was investigated.

Keywords: Dye Removal, Adsorbent, Cellulose Nanocrystal, Alginate.

I. GİRİŞ

Su kaynakları, gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin sürekli refahı için büyük önem taşımaktadır. Hızlı nüfus artışı ve endüstriyelleşme nedeniyle temiz suya olan talep her geçen gün artmaktadır. Hem yeraltı hem de yüzeysel su kaynakları endüstriyel, kentsel ve tarımsal kaynaklardan gelen atıksular ile kirlenmektedir [1]. Endüstriyel kaynaklı atıksuların en başında yüksek kirliliğe sahip tekstil atıksuları gelmektedir. Tekstil atıksuları yüksek konsantrasyonlarda boya içermekte olup, su kaynaklarına deşarjları hem toksikolojik hem de estetik açıdan endişe vericidir [2]. Metilen mavisi (MB) tekstil endüstrisinde oldukça yaygın kullanılmakta olup maruz kalınma durumunda, göz yanıklarına, solunum komplikasyonlarına, mide bulantısına, kusmaya, aşırı terlemeye, zihinsel karışıklığa ve methemoglobinemiye neden olabilmektedir [3].

Boya giderimi için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yöntemleri kullanılabilir [4]. Bu yöntemler arasında en etkililerden birisi, işletme kolaylığı, düşük başlangıç yatırım maliyeti, yüksek verim ve toksik maddelere karşı hassasiyetinin olmaması gibi avantajları nedeniyle adsorpsiyondur [4-6]. Aktif karbon, su ve atıksu arıtımında en yaygın kullanılan adsorban olarak kabul edilmektedir. Ancak adsorbanın üretilmesi ve rejenerasyonu, yüksek maliyet ve enerji gerektirdiğinden çalışmalar sürdürülebilir malzemeye dayalı alternatif düşük maliyetli adsorbanların geliştirilmesine yönelmiştir [3, 7].

Boyaların sudan adsorpsiyonu için SNK'ler gibi sürdürülebilir nanomalzemelerin kullanımı yakın zamanda çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir [8, 9]. Bu nanomalzemelerin, gelişmekte olan ülkelerde yaygın olarak kullanılan çeşitli geleneksel adsorbanlardan daha iyi performans gösterdiği bildirilmiştir [9]. SNK'ler, 5 ila 20 nm arasında değişen çaplara ve birkaç yüz nanometreye kadar uzunluklara sahip selülozdan elde edilen çubuk benzeri nanopartiküllerdir. Hamur liflerinin asit hidrolizi ile endüstriyel ölçekte üretilebilmektedirler. Yüksek özgül yüzey alanları, iyi mekanik dayanımları, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri ve yüksek işlevsellikleri nedeniyle [10], bu nanomalzemelere dayalı adsorbanlar, atık sudan çok çeşitli kirletici maddeleri uzaklaştırma kapasitesine sahiptir. Ancak, nanomalzemelerin adsorpsiyondan sonra ayrılması, pıhtılaşma veya yüksek hızda santrifüj gerektirmesi büyük ölçekli su arıtma proseslerinde uygulamalarını sınırlamaktadır [9].

Hidrojeller, büyük miktarlarda suyu çözünmeden şişebilen ve emebilen çapraz bağlı polimer ağ yapılarıdır. Yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, geri dönüştürülebilirlikleri ve sürekli prosesler için yeniden kullanılabilir olmaları nedeniyle, bu hidrojeller atık su arıtımı için özel bir ilgi kazanmıştır [11]. Aljinat, hidrojellerin hazırlanmasında popüler bir doğal polisakarittir. Aljinat, biyolojik olarak parçalanabilir, kolayca elde edilebilir, ucuz ve toksik olmayan bir maddedir [12]. Polimerik zincirler boyunca karboksilat gruplarının varlığından dolayı boyalar, metal iyonları vb. için biyosorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar [13, 14].

Bu çalışmada yenilikçi ve çevre dostu SNK katkılı aljinat adsorbanının üretilmesi ve metilen mavisi gideriminde kullanılması araştırılmıştır. Bu amaçla SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim performansının belirlenmesi için farklı adsorban konsantrasyonu ve farklı boyar madde konsantrasyonlarında kesikli adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen adsorbanın yeniden kullanılabilirliğinin araştırılması için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiş ve adsorbanın rejenerasyonu incelenmiştir.

II. MATERYAL ve METOT

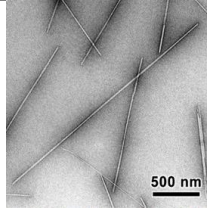
A. MATERYAL

Sodyum aljinat Sigma Aldrich'ten, kalsiyum klorür ve metilen mavisi ise Merck firmasından satın alınmıştır. 300–900 nm partikül uzunluğu ve 10–20 nm çapındaki SNK nanomalzemesi NANOGRAFI (Türkiye) firmasından temin edilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Kullanılan SNK'in özellikleri.

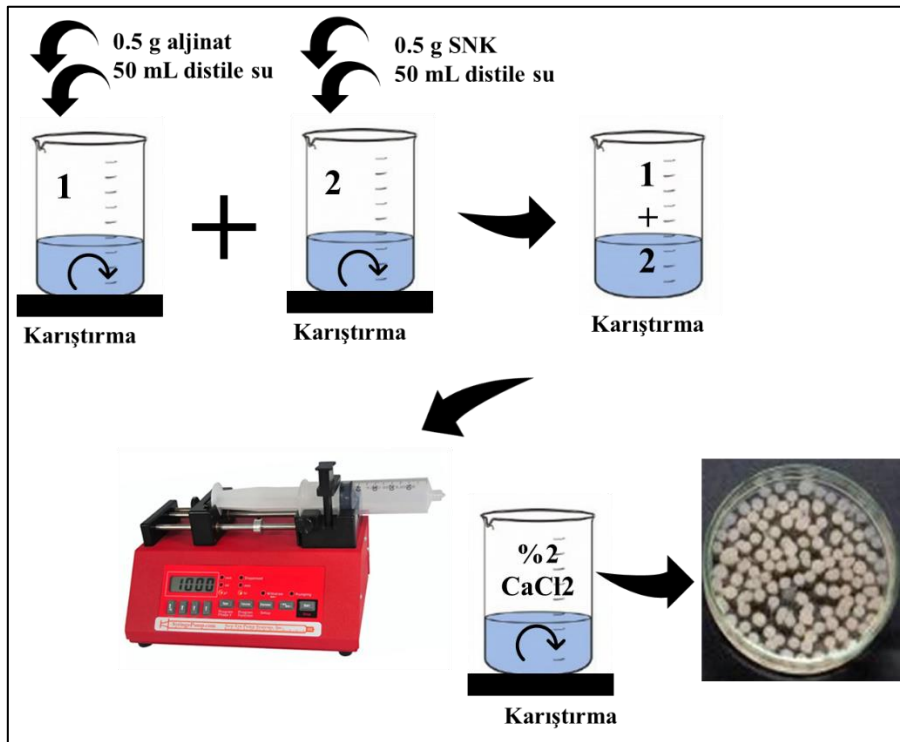
SNK özellikleri	Değer
Renk	Beyaz
Form	Kuru toz
Ortalama partikül boyutu	10-20 nm genişlik, 300-900 nm uzunluk
Yoğunluk	1.49 g/cm ³
Kristal nanoselülozun bozunma sıcaklığı (TGA)	349°C

Taramalı elektron mikroskop görüntüsü



B. METOT

Çalışmada kullanılan SNK içerikli aljinat adsorbantı Şekil 1'de verilen akım şemasına göre bilye şeklinde üretilmiştir. Öncelikle 0,5 g sodyum aljinat tozu 50 mL distile su içerisinde çözülerek ağırlıkça %1'lik bir aljinat çözeltisi elde edilmiştir. Benzer şekilde 0,5 g SNK 50 mL distile suda çözülmüş ve ağırlıkça %1'lik bir SNK çözeltisi elde edilmiştir. Bu iki çözelti eşit miktarlarda 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım, ağırlıkça %2'lik CaCl₂ çözeltisine şırınga pompası ile damla damla ilave edilmiştir. Üretilen bilyelerin çapraz bağlanması için yeterli süreyi sağlamak için CaCl₂ çözeltisinde en az 2 saat kalması sağlanmıştır. Daha sonra fazla Ca²⁺ iyonlarının giderilmesi için distile su ile yıkanmış ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmaya hazır hale getirilmiştir.



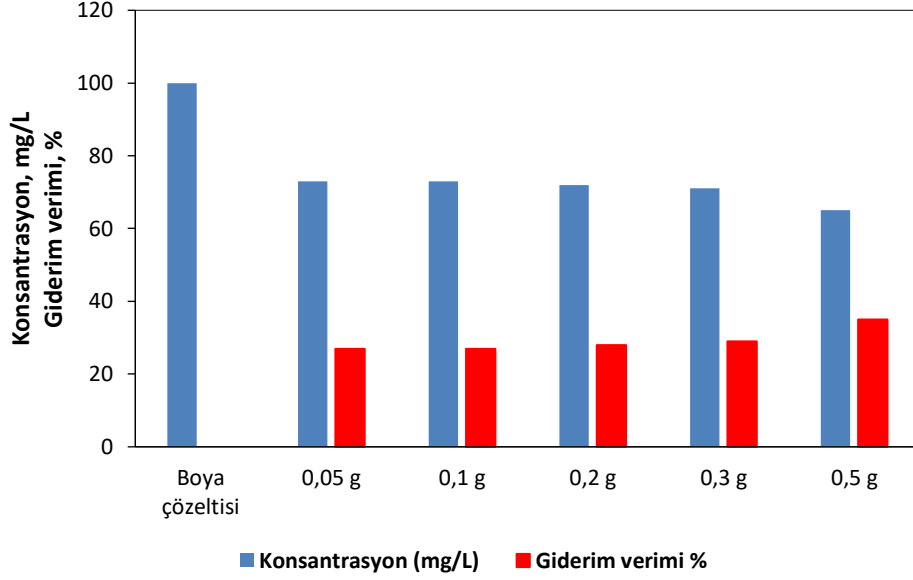
Şekil 1. SNK katkıli aljinat bilyenin üretimi akım şeması.

C. DENEYSEL ÇALIŞMA

SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim çalışmaları kesikli deneyler ile irdelenmiştir. Bu amaçla öncelikle sabit boyar madde konsantrasyonunda 0,05-0,5 g adsorban (50 mL boyar çözeltisi) konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmış ve SNK katkılı aljinat adsorbanının performansı belirlenmiştir. Daha sonra farklı boyar madde konsantrasyonlarında (100-400-800 mg/L metilen mavisi çözeltisi) çalışmalar yapılmış ve farklı konsantrasyonların üretilen adsorbana etkisi araştırılmıştır. Son olarak adsorpsiyon prosesinde önemli bir parametre olan adsorban rejenerasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon çalışmaları, 100 mg/L boyar madde çözeltisinde adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş olan adsorbanın 1 N HCl ve %98'lik etanol çözeltisinde (hacimce 1:1) 30 dakika desorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Desorbe edilen adsorban tekrar boyar madde çözeltisi ile adsorpsiyon işlemine tabi tutularak rejenerasyon verimi ve rejenerasyon sonrası adsorbanın performans kayıpları belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları nötr pH değerinde ve oda sıcaklığında, 50 mL hacimde 1 saat gerçekleştirilmiştir. Giriş ve çıkış boyar madde konsantrasyonları Hach Lange marka spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

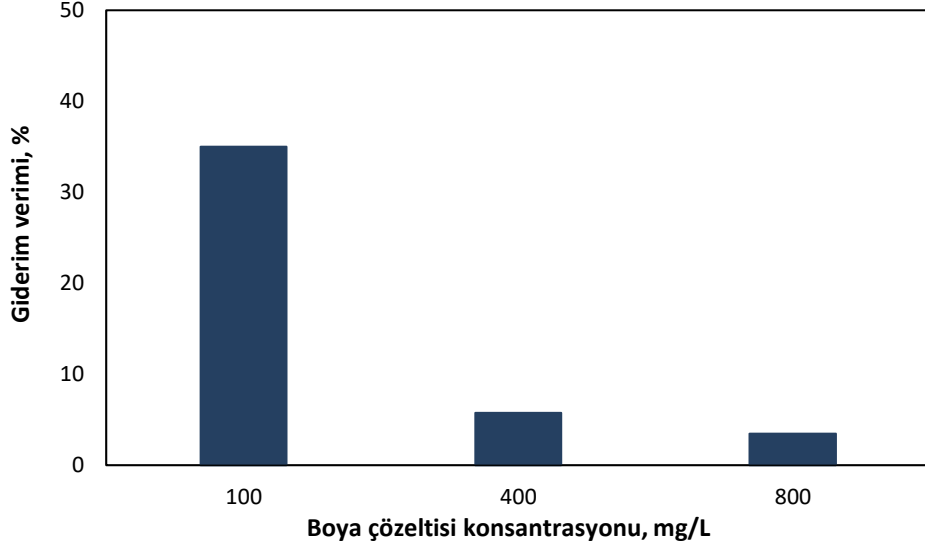
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

SNK katkılı aljinat bilyelerin metilen mavisi giderim çalışmalarında, öncelikle sabit boyar madde konsantrasyonunda adsorban olarak eklenen SNK katkılı aljinat bilyelerinin konsantrasyonunun boyar madde giderim verimine olan etkisi incelenmiştir. Şekil 2'de 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözelti ile 0,05g ile 0,5g arasında değişen miktarlarda eklenen SNK katkılı aljinatın adsorpsiyon sonuçları yer almaktadır. Şekil 1'den de görüldüğü üzere artan adsorban konsantrasyonlarında metilen mavisi giderim verimlerinde de artış gözlenmiştir. 50 mL hacmindeki 100 mg/L konsantrasyona sahip metilen mavisi çözeltisine 0,05 g SNK katkılı aljinat ilavesi ile adsorpsiyon sonrası boya giderim verimi %27 iken 0,5 g SNK katkılı aljinat ilavesi sonrası giderim verimi %35 olmuştur. Boya giderim verimi adsorban dozajı 0,05 g'dan 0,3 g'a kadar arttırılana kadar boya giderim veriminde gözle görülür bir artış gözlenmemiştir. Ancak SNK katkılı aljinat ilavesi 0,5 g'a yükseltildiğinde boya giderim verimi %8 artmıştır. En yüksek boya giderim veriminin gerçekleştiği 0,5 g adsorban/50 mL çalışma şartında boyar madde konsantrasyonu 100 mg/L'den 65 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu çalışmada sulu çözeltiden metilen mavisi boyasının uzaklaştırılması üzerindeki adsorban doz etkisini incelemek için, farklı adsorban dozları üzerinde bir dizi deney yapılmıştır. Bu adsorban dozajları belirlenirken benzer çalışmalar literatürde incelenmiş ve genel aralığın 0.05gr ila 0.5 gr arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada adsorban dozajı belirlenirken diğer çalışmalarla mukayese edileceği düşünülerek bu aralıkta çalışılmıştır. Daha yüksek adsorban dozunda, adsorban üzerinde MB boya molekülünün ilk absorpsiyonu oldukça hızlı olduğu ve aniden konsantrasyon gradyanı veya itici gücün azaldığı ve bunun da kütle akışının azalmasına veya kütle akışının parçalanmasına yol açtığı daha önceki çalışmalarda rapor edilmiştir. Ayrıca, daha yüksek adsorban dozunda, adsorbanlar arasında daha büyük boyut nedeniyle mevcut aktif alanı azaltan ve daha az adsorpsiyonla sonuçlanan etkileşim şansı olduğu bildirilmiştir [15].



Şekil 2. Farklı SNK katkılı aljinat adsorban konsantrasyonlarında metilen mavisi (100 mg/L, 50 ml çalışma hacmi) giderim verimleri ve çıkış boya konsantrasyonları.

Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının SNK katkılı aljinat madde ile adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. 100 mg/L, 400 mg/L ve 800 mg/L başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarında yapılan adsorpsiyon çalışmalarına ait metilen mavisi giderim sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu artırıldığında, toplam verimde bir artış olmadığı hatta 100 mg/L giriş konsantrasyona göre daha düşük verimlere ulaşıldığı gözlenmiştir. Her üç konsantrasyon denemesinde de adsorban olarak ilave edilen SNK katkılı aljinat miktarı eşit olduğundan bu sonuçlara g giderilen boya/g adsorban olarak bakıldığında her üç konsantrasyonda da benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Yani başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun artırılmasının toplam verim olarak bir artış sağlamadığı aynı zamanda SNK katkılı aljinatı daha yüksek konsantrasyonda boyar madde tutma kapasitesinde de bir artışa neden olmadığı görülmüştür. Yapılan benzer çalışmalarda artan boyar madde konsantrasyonlarında boya giderim verimlerinin arttığı ve belli bir konsantrasyon değerinden sonra dengeye ulaştığı görülmüştür. Kim vd. 2021, yaptıkları çalışmada kimyasal olarak modifiye edilmiş lignin ve aljinat ile küresel adsorban üretmiş ve metilen mavisi giderim performansını incelemişlerdir. Elde ettiklere sonuçlara göre başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu 100 mg/L'den 400 mg/L'ye yükseltildiğinde adsorban ve metilen mavisi arasındaki etkileşim sıklığı arttığından, adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Öte yandan, metilen mavisi konsantrasyonu 400 mg/L'den 1000 mg/L'ye yükseltildiğinde, MB molekülü ile adsorban boncuklarının bağlanma bölgesi arasındaki etkileşim yavaş yavaş dengeye ulaşma eğilimine geldiğinde giderim verimlerinde artış gözlenmemiştir [16]. Bizim çalışmamızda da 100 mg/L'den yüksek metilen mavisi konsantrasyonlarında giderim verimlerinde artış gözlenmemesinin sebebinin çok daha düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonun dengeye ulaşmış olmasıdır.



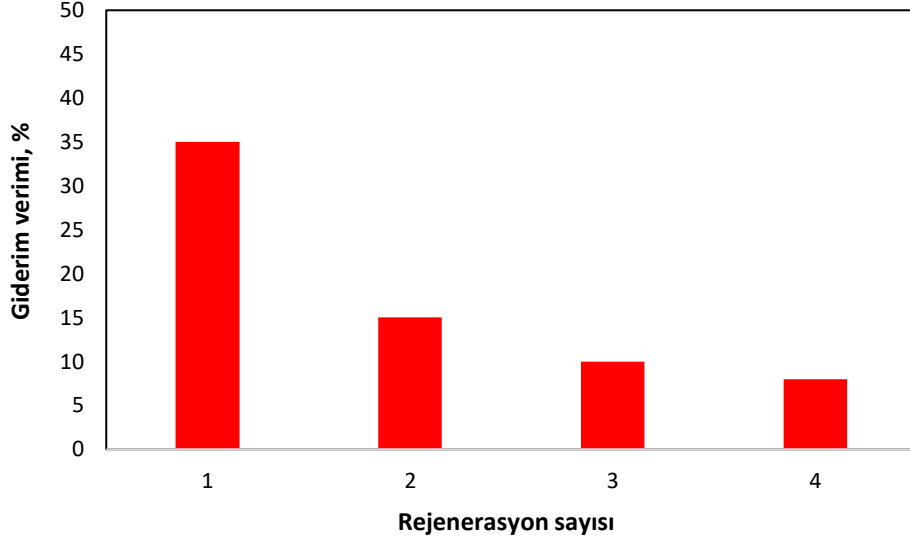
Şekil 3. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında SNK katkılı aljinat adsorbanın giderim verimleri (50 ml çalışma hacmi ve 0,5 g adsorban/50 ml metilen mavisi çözeltisi).

Şekil 4’te farklı metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile yapılan adsorpsiyon deneyine ait SNK katkılı aljinat bilyelerin fotoğrafları yer almaktadır. Beyaz renkli olan aljinat bilyelerin adsorpsiyon sonrası renkleri çözeltideki metilen mavisinin etkisi ile maviye dönmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlarda boyar madde ile çalışılması sonucu bilyelerin aldığı renkte daha koyu bir hal almaktadır.



Şekil 4. Farklı metilen mavisi konsantrasyonlarında (100, 400 ve 800 mg/L) SNK katkılı aljinat ile adsorpsiyonu sonrası aljinatların görünümü.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban olarak kullanılan malzemenin yeniden kullanılabilirliği oldukça önemlidir. Bu çalışmada, SNK katkılı aljinat bilyelerin yeniden kullanılabilirliği tekrarlanan adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası bilyeler HCL/etanol karışımında 30 dakika desorpsiyon işlemine tabi tutulmuş daha sonra bu bilyeler ile tekrar adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü 4 kez tekrar edilmiş ve her bir deney sonrası SNK katkılı aljinat adsorbanın performansı ölçülmüştür. Şekil 5’te boya giderim verimleri incelendiğinde her bir döngüde giderim verimlerinin kademeli olarak düştüğü gözlenmiştir. İlk döngüde %35 olan metilen mavisi giderim oranı 4. rejenerasyon sonrası %8 değerine düşmüştür. Bu sonuçlar bize bu çalışmada üretilen SNK katkılı aljinatın rejenerasyonun ve tekrar kullanılabilirliğinin çok yüksek olmadığını göstermiştir. Benzer çalışmalarda rejenerasyon sonrası aljinatın performansını koruduğu ya da adsorpsiyon kapasitesinde çok az kayıplar yaşadığı raporlanmıştır [17, 18]. Ancak bizim çalışmamızda adsorpsiyon kapasitesinde ciddi düşüşler olduğu gözlenmiştir. Bu durum kullanılan aljinat ve SNK malzemelerin farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5. SNK katkılı aljinat ile adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri.

IV. SONUC

Bu çalışmada SNK katkılı aljinat hidrojel bilyeler üretilmiş ve metilen mavisi gideriminin incelenmesi için kesikli yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen veriler aşağıda özetlenmiştir:

- Kesikli adsorpsiyon deneylerinde öncelikle 100 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözelti ile 0,05g ile 0,5g arasında değişen miktarlarda eklenen SNK katkılı aljinatın adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir.
- En yüksek adsorban dozajı olan 0,5 g adsorban/50 mL boyar madde çözeltisi'nde gözlenen maksimum metilen mavisi giderimi %35 olarak bulunmuştur.
- 100 mg/L, 400 mg/L ve 800 mg/L olmak üzere farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonlarının SNK katkılı aljinat madde ile adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. Başlangıç boyarmadde konsantrasyonundaki artış toplam boyar madde giderim veriminde herhangi bir değişime neden olmamıştır.
- Adsorpsiyon prosesinde en önemli parametrelerden biri olan adsorbanın rejenerasyonu ve yeniden kullanımının tayini için bir seri adsorpsiyon-desorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu rejenerasyon çalışmaları sonrası üretilen adsorbanın her bir döngüde kapasitesinde düşüşler gözlenmiştir.

V. KAYNAKLAR

[1] S. Ahuja, *Handbook of water purity and quality*, 1st edition, New York, USA: Elsevier, 2009, pp. 456.

[2] H. Metivier-Pignon, C. Faur-Brasquet and P. Le Cloirec, "Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat coloured wastewaters," *Separation and Purification Technology*, vol. 31, no. 1, pp. 3–11, 2003.

- [3] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim and A. Ahmad, "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review," *Journal of Hazardous Material*, vol. 177, no. 1-3, pp. 70–80, 2010.
- [4] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource Technology*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [5] Y. Ho and G. McKay, "Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents," *Process Biochemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 1047–1061, 2003.
- [6] A. Jain, V. Gupta and A. Bhatnagar, "Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes," *Journal of Hazardous Material*, vol. 101, no. 1, pp. 31–42, 2003.
- [7] P. Sharma, H. Kaur, M. Sharma and V. Sahore, "A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 183, no. 1-4, pp. 151–195, 2011.
- [8] X. He, K. B. Male, P. N. Nesterenko, D. Brabazon, B. Paull and J. H. T Luong, "Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 5, no. 17, pp. 8796–8804, 2013.
- [9] R. Batmaz, N. Mohammed, M. Zaman, G. Minhas, R. M. Berry and K. C. Tam, "Cellulose nanocrystals as promising adsorbents for the removal of cationic dyes," *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1655–1665, 2014.
- [10] B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam, "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 89, no. 5, pp. 1191–1206, 2011.
- [11] M. Kurecic and M. S. Smole, "Polymer nanocomposite hydrogels for water purification", *Nanocomposites - New Trends and Developments, Croatia, Intechopen*, 2012, pp. 161-185.
- [12] K. Y. Lee and D. J. Mooney, "Alginate: properties and biomedical applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 1, pp. 106–126, 2012.
- [13] V. Rocher, A. Bee, J.-M. Siaugue and V. Cabuil, "Dye removal from aqueous solution by magnetic alginate beads crosslinked with epichlorohydrin," *Journal of Hazardous Material*, vol. 178, no. 1-3, pp. 434–439, 2010.
- [14] J. Fan, Z. Shi, L. Min, H. Li and J. Yin, "Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 25, no. 1, pp. 7433–7443, 2013.
- [15] S. Biswas, S. S. Mohapatra, U. Kumari, B. C. Meikap, T. K. Sen, "Batch and continuous closed circuit semi-fluidized bed operation: Removal of MB dye using sugarcane bagasse biochar and alginate composite adsorbents," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 1, pp. 103637, 2020.
- [16] J.-C. Kim, J. Kim, J. Park, J.-K. Oh, I.-G. Choi, H. W. Kwak, "Highly efficient and sustainable alginate/carboxylated lignin hybrid beads as adsorbent for cationic dye removal," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 161, no. 1, pp. 104839, 2021.
- [17] N. Mohammed, N. Grishkewich, R. M. Berry and K. C. Tam, "Cellulose nanocrystal–alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions," *Cellulose*, vol. 22, no. 6, pp. 3725–3738, 2015.

[18] M. Ma, Z. Liu, L. Hui, Z. Shang, S. Yuan, L Dai, P. Liu, X. Liu and Y. Ni, "Lignin-containing cellulose nanocrystals/sodium alginate beads as highly effective adsorbents for cationic organic dyes," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 139, no. 1, pp. 640-646, 2019.