



Pektin-nano manyetit kompozit (Pektin-Fe₃O₄) kullanılarak sulardan nonilfenol etoksilatların giderilmesi

Removal of nonylphenol ethoxylates from water by using pectin coated nano magnetite composite (Pectin-Fe₃O₄)

Yağmur UYSAL^{1*}, Pınar BELİBAĞLI²

^{1,2}Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Mersin Üniversitesi, Mersin, Türkiye.
yuysal@mersin.edu.tr; pinarbelibagli@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 23.04.2019, Kabul Tarihi/Accepted: 31.07.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.98364

* Yazışılan yazar/Corresponding author

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

Birçok endüstriyel alanlarda kullanılan Nonilfenol Etoksilatlar (NFE), su ortamlarında ksenojen-östrojenik mikro kirlenimler oluşturmakta, insan sağlığı ve ekolojik hayat üzerinde önemli riskler doğurmaktadır. NFE; su, hava, sediment ve toprak gibi ortamlarda bulunabilen, konsantrasyonları ve yarılanma ömürleri buldukları ortama göre değişebilen kimyasal kirlenimlerdir. Organik kirlenimlerin sulardan uzaklaştırılması amacıyla geliştirilmiş yöntemlerden biri olan adsorpsiyon tekniği, kullanım kolaylığı, nispeten düşük maliyeti ve çamur oluşturmaması nedeniyle yaygın kullanılan uygulamalardan biridir. Bu çalışmada, pektin ile kaplanmış demir oksit nanokompozitler (Pektin-Fe₃O₄), adsorbent madde olarak sentezlenmiş ve NFE adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Sentezlenen Pektin-Fe₃O₄ adsorbentlerin karakterizasyonunu belirlemek için SEM ve FTIR analizleri yapılmış ve adsorpsiyon prosesine pH, temas süresi, adsorbent dozu ve NFE başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyonun hangi mekanizmaya uyumlu olduğunu belirlemek için izoterm ve kinetik hesaplamaları yapılmış ve elde edilen sonuçlarda Pektin-Fe₃O₄'ün NFE adsorpsiyonunun D-R izotermine ve adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullar altında (pH 7.0, 4 g/L Pektin-Fe₃O₄ derişimi) %62 oranında NFE giderim verimi elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Arıtım, Manyetit, Nanokompozit, Nonilfenol Etoksilat, Pektin

Abstract

Nonylphenol ethoxylates (NPEO) are used in many industries, and caused to xenogenic-estrogenic micro contamination in aquatic medium. Thus, these pollutants have risks on human health and ecological life. NPEO can be detected in the environments such as water, air, sediment and soil, and their concentrations and half-life may vary depending on the characterization of medium. Adsorption technique, one of the methods developed for the removal of organic pollutants from water, is one of the widely used applications because of its ease of use, relatively low cost and not forming sludge. In this study, iron oxide nanocomposites coated with pectin (Pectin-Fe₃O₄) were synthesized as adsorbent material and their effects in NPEO adsorption were investigated. SEM and FTIR analyses were performed for pectin-Fe₃O₄ characterization and the effects of pH, contact time, adsorbent dose and initial concentration of NPEO were investigated on the adsorption process. The isotherms and kinetics were calculated to determine the mechanism of adsorption, and the results showed that NPEO adsorption of Pectin-Fe₃O₄ was more suitable for D-R isotherm and pseudo second order kinetic model. The maximum adsorption efficiency of NPEO in 20 ppm (62 %) was obtained at pH 7.0 and adsorbent dosage of 4 g/L.

Keywords: Magnetite, Nanocomposite, Nonylphenol ethoxylate, Pectin, Removal

1 Giriş

Nonilfenoller (NF); nonilfenol etoksilatlar (NFE) ve alkil fenol etoksilatların (AFE) biyodegradasyonlarından kaynaklanan endokrin bozucu toksik ksenobiyotik bileşiklerdir. Bu bileşikler, toksik özellikleri nedeniyle EPA ve Avrupa Su Çerçeve Direktifi çalışmalarında 'öncelikli maddeler' listesinde yer almaktadır [1]. Nonilfenol etoksilat (NFE) noniyonik yüzey aktif maddeleri, farklı endüstriyelde, ticari ve evsel uygulamalarda giderek daha fazla kullanılmaktadır [2]. NFE'lerin yıllık üretimi Avrupa'da 73,500; Japonya'da 40,000 ve Amerika'da 145,000 tona ulaşmıştır. Bu sebeple, yeraltı ve yüzey sularında, atmosferde, kanalizasyon çamuru eklenen topraklarda ve gıdalarda NFE varlığına yaygın olarak rastlanmıştır [1]. NFE'ler, tüm bu özelliklerinden dolayı birçok ortamda kolaylıkla bulunabilmektedir. Çevre ve insan sağlığı üzerinde belirlenen muhtemel toksik etkilerinden dolayı, Nonilfenol ve türevlerinin üretimi ve kullanımı birçok ülke tarafından yasaklanmış veya kısıtlanmıştır [3]. 2005 yılında Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından bildirilen su kalitesi kriterlerine göre, limit NF

konsantrasyonu tatlı suda <6.6 µg/L, tuzlu suda <1.7 µg/L olarak verilmektedir [3]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), sınır değeri 0.001 mg/L, izin verilebilecek maksimum konsantrasyonu 0.002 mg/L olarak bildirmiş ve tekstil ürünlerinde kilogram başına en fazla 1 gram NFE kullanımına izin vermiştir. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik'te NFE için sınır değer 50 mg/kg'dır. Yüzey suları, okyanus ve sedimentlerde tespit edilen NFE'lerin ana kaynağı; atıksu deşarjları, sanayi/kentsel alanların yakınlığı, yağmursuyu deşarjları ve diğer antropojenik faaliyetlerdir [4]-[6]. Çevredeki NFE'nin asıl kaynağı atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarıdır ve konvensiyonel arıtma üniteleri ile NFE'lerin giderimi nadiren gerçekleşmektedir [7]. NFE'ler; hidrofobik olmaları ve doğal su ortamında düşük çözünürlük göstermelerinden dolayı kolayca parçalanamamakta ve bu sebeple atıldıkları ortamda kalıcı özellik göstererek organizmaların dokusunda birikme eğilimindedirler [8],[9]. NFE'ler, dünya çapında önemli bir halk sağlığı sorunudur [10]. Sucul organizmalar, bu organik kirleniciye maruz kaldıklarında akut ve kronik olarak toksite göstermişlerdir [11]. NFE'ler düşük konsantrasyonlarda dahi

olsa canlılarda iskelet sisteminde hasara neden olurken, yüksek konsantrasyonlarda embriyoların gelişimini inhibe edebilmekte ve hatta bitkilerde kök, kloroplast ve endoplazmik retikulumun yapısını değiştirebilmektedir [1]. İnsan vücudunda, bu bileşikler cinsel hormonlarla aynı işlevi görerek erken ergenlik ve erkeklerde jinekomasti'ye neden olmaktadır [10]. NFE'ler, amfililik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler. Bu sebeple, bu kirleticilerin alıcı ortamdaki varlığını tespit etmek üzere yapılan çalışmalar genellikle atık çamurlar üzerinde yürütülmüştür. Araştırmalar sonucunda NFE'lerin aerobik, anaerobik, UV, ozonlama, aktif karbon ve aerobik kompostlama gibi yöntemler ile giderilebildiği belirlenmekle beraber, bu yöntemlerin ortak özelliği pahalı olmaları ve CO₂ salınımını arttırmalarıdır. Adsorpsiyon, son yıllarda NF ve NFE'lerin sudan ve atık çamurdan gideriminde kullanılan etkili ve ucuz bir yöntemdir.

Nanoteknoloji, nanometre ölçekli uygulamaları kapsayan bir bilim dalıdır ve nano malzemeler, insanların geliştirdikleri ve boyutu en az 100 nanometreden daha az olan en küçük yapılardır [12]. Nanopartiküller, boyutları nedeniyle benzersiz yapısal özelliklere sahip olan maddelerdir ve bu benzersiz özellikleri nanopartikülleri endüstride kullanılabilirliği için avantajlı duruma getirmektedir. Yapısal özelliklerinin yanı sıra az atık oluşturma ve ekonomik olma özelliklerine de sahip olan nanopartiküller, günlük kişisel ihtiyaçlarımızdan, uzun ömürlü tüketim malzemelerine kadar pek çok üründe kullanılmaktadır [13]. Küçük boyutları nedeniyle nanopartiküller, benzersiz fizikokimyasal ve morfolojik özelliklere sahiptir ve bu özellikleri nanomateryalleri diğer ticari malzemelere göre daha önemli kılmaktadır. Herhangi bir maddeye dışarıdan mekaniksel ya da kimyasal uygulamalarla enerji verilerek maddenin nano boyuta parçalanması sağlanabilmekte olup, nanopartikül sentezi için pek çok farklı yöntem geliştirilmiştir [14],[15]. Yapılan araştırmalarda, atıksu arıtma tesisleri, endüstriyel atıklar, yüzey suyu, yeraltı suyu ve içme suyunun dezenfeksiyonu ve arıtımı için çevre dostu ve uygun maliyetli nano malzemeler sentezlenmektedir [16].

Nanoteknoloji; nano-materyaller, nano-adsorbentler, nano-katalizörler ve nano-membranlar olmak üzere üç ana kategoriye göre sınıflandırılabilir. Nano-adsorbent maddeler, kimyasal olarak aktif olan ve nano-materyalin yüzeyinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan elementlerin atomları kullanılarak üretilmektedir [17]. Nano-adsorbentlerin geliştirilmesi için kullanılan malzemeler, aktif karbon, silika, kil, metal oksitler ve modifiye edilmiş bileşik kompozitleri içerir [18]. Manyetit; Fe₃O₄ formülüyle gösterilen manyetik demir mineralidir. Nano manyetitler, 50-200 nm boyutunda olan [19] ve çoğunlukla demir, nikel ve kobalt gibi manyetik bir malzeme ve işlevselliği olan bir kimyasal bileşenden oluşan partiküllerdir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda nano-parçacık malzemelerin adsorbent potansiyelleri incelenmiştir. Nano-parçacıkların yüzey alanlarının büyük olması, metal yüzeylerinin adsorpsiyonunu, kimyasal etkinliğini ve adsorpsiyon kapasitesini arttıran en önemli özelliktir [20]. Süperparamanyetik nano-parçacıkların biyolojik uyumluluğunu artırmak için yüzey modifikasyonu ve kaplama gibi çeşitli yöntemler mevcuttur [21]. Bu çalışmada, çevre ve insan sağlığı için toksik etkilere neden olan NFE'lerin suların pektin nanokompozit (Pektin-Fe₃O₄) adsorbent materyali kullanılarak giderimi amaçlanmıştır. Manyetit nanopartiküller, adsorpsiyon özelliklerini arttırmak için turuncğillerin ekstraktlarından elde edilen pektin ile kaplanmış ve adsorbent prosesine pH, nano-manyetit dozu ve NFE

konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterm tipine uygun olduğunu belirlemek için elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve D-R izotermi açısından incelenmiştir. Adsorpsiyon hızını belirlemek ve kullanılan adsorbent NFE gideriminde en iyi sonuçları veren kinetik modelini bulmak için üç farklı (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon) kinetik model kullanılmış ve katsayı hesaplamaları yapılmıştır.

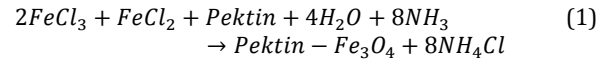
2 Materyal metot

2.1 Kimyasallar

NFE stok çözeltisi (1000 mg/L) Nonilfenol Etoksilat'tan (Acar Kimya) hazırlanmıştır. Manyetit nano-kompozit sentezinde gerekli olan Pektin (Sigma-Aldrich), NH₄OH, FeCl₃.6H₂O ve FeCl₂.4H₂O (Merck) analitik saflıktadır. pH ayarlamaları için 0.1M HCl ve NaOH kullanılmıştır.

2.2 Pektin-Fe₃O₄ sentezi

Fe₃O₄ yüzey etkileşim alanını artırmak amacıyla pektin polimeri ile birlikte sentezlenmiştir. %1'lik 3 g pektin polimeri 300 mL ultra saf su içerisinde çözünmüş, oda sıcaklığında 1 gün süresince karıştırılarak homojen bir şekilde dağılımı sağlanmıştır. 18.3834 g FeCl₃.6H₂O ve 9.0363 g FeCl₂.4H₂O 300 mL ultra saf su içerisinde azot atmosferi altında çözülür. Termometre yardımıyla ölçülen beher içerisindeki çözelti sıcaklığı 85°C'e ulaştırıldığında 25 mL %25 saflıkta amonyak (NH₃) solüsyonu ve 300 mL pektin çözeltisi ilave edilmiştir. 30 dakika süresince azot ortamında 85°C sıcaklık sağlanana kadar reaksiyon gerçekleştirilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen siyah renkli pektin-Fe₃O₄ partikülleri 50 mL'lik ultra saf su ile neodyum mıknatısları yardımıyla üç kez yıkanarak reaksiyon çözeltisinden ayrılmıştır. Her yıkama işlemi sonrası pH ölçümü yapılmış ve sulu fazdaki karışım nötr pH'a ulaşana kadar işleme devam edilmiştir. İşlem sonrası pektin-Fe₃O₄ 45°C'de etüvde 1 gün boyunca kurutulmuş ve muhafaza edilmiştir. Pektin nanokompozit sentez reaksiyonu aşağıda Denklem (1)'de verilmiştir:



2.3 Kesikli (batch) adsorpsiyon deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri, orbital karıştırıcıda 200 rpm hızında ve oda sıcaklığında (25±1°C) yürütülmüştür. Örnekler 100 mL erlenlerde 90 dakika karıştırma süresi sabit tutularak yürütülmüş ve her deney seti için optimum değerler belirlenmiştir. Bütün deney setlerinde 90 dakika sonunda numuneler 4000 rpm hızında 3 dakika boyunca santrifüj işlemine tabi tutulup Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi'nde (HPLC-Shimadzu LC-20AD) NFE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 1'de NFE gideriminde uygulanan deney setleri hakkında açıklamalı bilgi verilmiştir. Dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve NFE giderim verimi (%) denklemler (2 ve 3) yardımı ile hesaplanmıştır. Denklemlerde V; çözelti hacmi (L), M; adsorbent dozu (g), C₀ ve C_e sırasıyla NFE başlangıç konsantrasyonu ve son konsantrasyonu (mg/L) ifade etmektedir.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{V} \times M \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Tablo 1: Deneysel şartlar.

Deney Seti	Uygulanan Parametreler	Ortam Şartları
pH	3-5-7-9 ve 11	T: 25 °C
		Pektin-Fe ₃ O ₄ (g/L): 2
		NFE Kons. (mg/L): 20
		Temas Süresi (dk): 90
Karıştırma Hızı (rpm): 200		
Adsorbent Dozu (g/L)	1-2-4-6 ve 8	T: 25 °C
		pH: 7.0
		NFE Kons. (mg/L): 20
		Temas Süresi (dk): 90
Karıştırma Hızı (rpm): 200		
NFE Kons. (mg/L)	10-20-40-60 ve 80	T: 25 °C
		pH: 7.0
		Pektin-Fe ₃ O ₄ (g/L) : 4
		Temas Süresi (dk): 90
Karıştırma Hızı (rpm): 200		

2.4 Adsorpsiyon izoterm çalışmaları

Adsorpsiyon genel olarak izotermier aracılığıyla, adsorbent üzerinde basınç (gazlar için) veya konsantrasyon (sıvılar için) fonksiyonu olarak sabit bir sıcaklıkta adsorplanan madde miktarıyla tarif edilir (Aksu, 2002). Freundlich, Langmuir ve Dubinin-Raushkevich (D-R) bu izotermierden birkaçıdır.

Freundlich izotermi adsorbentın yüzeyindeki çözünmüş madde konsantrasyonunu, temas halinde olduğu sıvı içindeki çözünenin konsantrasyonuna bağlayan bir adsorpsiyon izotermidir. Bu model, adsorpsiyonun heterojen yüzeyde gerçekleştiğini varsayar [22]. Adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki ilişki K_f ; (mg/g)(L/mg^{1/n}), q_m ; adsorplayıcının birim kütlede adsorplanan madde miktarı (mg/g), b ; entalpi sabiti olmak üzere verilen denklemler (4 ve 5) yardımı ile izotermier hesaplanmıştır;

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Langmuir izotermi katı bir yüzey üzerindeki moleküllerin adsorpsiyonunun gaz basıncı veya sabit bir sıcaklıkta katı yüzey üzerindeki adsorplanan maddenin konsantrasyonuyla ilişkili olduğunu ifade eder ve mono katmanlarda adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği gerçeğine dayanır [22].

Aşağıdaki denklemle (6) ifade edilir.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (6)$$

Bu eşitliğin doğrusal denklemi (7) ise;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti aşağıdaki denklemden (8) hesaplanır ve $R_L > 1$ olduğunda adsorbent adsorpsiyon için uygundur. $R_L = 1$ ise lineerdir. $0 < R_L < 1$ olduğunda adsorpsiyona uygundur ve $R_L = 0$ ise tersinmezdir [23].

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8)$$

Dubinin-Raushkevich (D-R) adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. İzoterm grafiğinin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur ve bu enerji değeri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözüldüden adsorbent tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. İlk defa Polanyi tarafından ileri sürülmüş, ardından Dubinin-Raushkevich tarafından adsorpsiyon potansiyeli ile uyumlu olan ampirik bir eşitlik (9 ve 10) geliştirilmiştir [24].

$$E = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (9)$$

$$\ln q_e = \ln Q_s - BE^2 \quad (10)$$

q_e : Birim adsorbent üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g), Q_s : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), B: D-R izoterm sabiti, E: Polanyi potansiyeli (kJ/mol), R: Evrensel gaz sabiti (8,314 j) T: Sıcaklık (K). Bu çalışmada adsorpsiyon izotermierinin belirlenmesi için sabit sıcaklıkta, pH 7.0'de, 4 g/L adsorbent dozu ve farklı NFE konsantrasyonları için 90 dakika süresince deneyler yürütülmüş ve sulu çözüldüdeki NFE konsantrasyonları ölçülmüştür.

2.5 Adsorpsiyon kinetik çalışmaları

Kinetik, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek ve işlem hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Kinetik çalışmalar neticesinde adsorpsiyon hızını belirlemek mümkün olup, kullanılan adsorbentın kirlenici giderimini gerçekleştirilmesi için gereken alıkonma süresi saptanabilmektedir. Adsorpsiyon prosesinde en uygun adsorplayıcı seçiminde, adsorplama hızı önemli bir parametredir. Adsorpsiyon hızının ve hız sabitinin belirlenmesinde, deneysel verilere yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden ve partikül difüzyonu gibi kinetik modeller uygulanmakta ve deneysel verilerle en iyi uyum gösteren kinetik model tespit edilmektedir [25]. Bu çalışmada, NFE adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerle uyumlu kinetik modeli bulmak için üç farklı (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon) kinetik model kullanılmış ve katsayı hesaplamaları yapılmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri, t; zaman, k_1 ; Langergren adsorpsiyon hız sabiti (dk⁻¹), q_t ; t zamanında birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g) ve k_2 ; yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dk) olmak üzere verilen denklemlere (11 ve 12) göre hesaplanmıştır [25].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından geliştirilmiştir ve aşağıdaki denklem (13) ile ifade edilir [25],[26].

$$q_e = k_p t^{0.5} + C \quad (13)$$

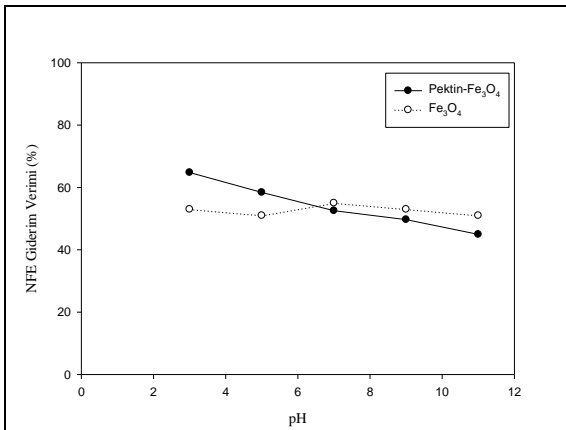
q_e : t zamanı süresince adsorplanan madde miktarı (mg/g) k_p : Partikül içi difüzyon modeli için hız sabiti mg/(g.dk^{0.5}), $t^{0.5}$: Yarı zaman (dak^{1/2}), C (mg/g): Partikül içi difüzyon modeli için denge oran sabiti.

3 Sonuçlar

3.1 NFE gideriminde pH'ın etkisi

Sulu çözeltinin pH'ındaki değişim, adsorbent yüzey yükünü, iyonlaşma derecesini ve adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşimleri değiştirebildiği için, NFE adsorpsiyonunu etkileyen önemli bir parametredir [27],[28]. Bu çalışmada, Pektin-Fe₃O₄ manyetit kompoziti kullanılarak NFE adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, 20 ppm'lik başlangıç konsantrasyonu ve 0.2 g/100mL nanokompozit dozu kullanılarak belirlenmiştir. NFE'nin farklı pH (3.0-11.0) değerlerindeki adsorplanan NFE konsantrasyonları, yüzde giderim verimi olarak Şekil 1'de gösterilmiştir.

Şekil 1'de pH 3.0'te en yüksek NFE giderim verimi % 65 olarak elde edilmiştir. Pektin-Fe₃O₄ manyetitin düşük pH'da NFE giderim veriminin arttığı, pH'ın artmasıyla giderim veriminin düştüğü belirlenmiştir. pH 3.0'deki yüksek adsorpsiyon etkinliği, NFE'deki fenol fonksiyonel grubunun dipolü ile pozitif yüklü Pektin-Fe₃O₄ yüzeyleri arasındaki etkileşimden kaynaklandığı ileri sürülebilir. [29]. Ayrıca düşük pH'da, çözelti hidrojen iyonları ile doludur ve yoğun aromatik bağların (π - π) itici gücü etkisi ile hidrojen bağı adsorpsiyon veriminde artışa yol açmıştır [30]. Bununla birlikte, alkali koşullarda, adsorbent yüzeyi negatiftir ve adsorbent ile NFE molekülleri arasında elektrostatik bir itme meydana gelmekte ve adsorpsiyon verimi düşmektedir [31].



Şekil 1: NFE gideriminde pH'ın etkisi.

NFE giderimi için yapılmış olan literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, benzer sonuçların var olduğu gözlenmiştir. Pan ve diğ. [30] uçucu kül adsorbenti ile NFE giderimi çalışmasında adsorpsiyon veriminin pH'ın artması ile azaldığını ve en iyi verimin pH 3.0'te olduğunu belirtmiştir. Aynı zamanda, Kakavandi ve diğ. [31] yapmış oldukları çalışmada, yapay sinir ağlarından elde ettikleri manyetik kompozitler ile kontamine olmuş sularda NFE giderimini araştırmış ve optimum giderimin pH 3.0'te olduğunu bildirmişlerdir.

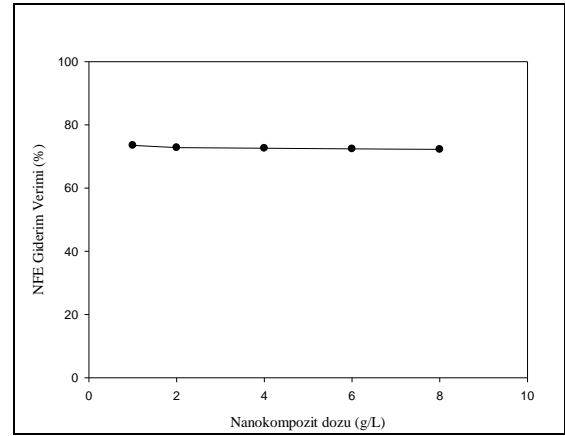
Pektin'in Fe₃O₄'e olan katkısını değerlendirmek için Saf-Fe₃O₄ adsorbentleri ile beraber pH çalışmaları yürütülmüştür. Şekil 1'de Saf-Fe₃O₄'de pH değişimi ile NFE giderim veriminde (%51-%55) önemli değişimler olmadığı ve giderimin ortam pH'dan bağımsız gerçekleştiği görülmektedir. Pektin-Fe₃O₄ için giderim değerleri incelendiğinde, ortam pH'ı ile giderim verimi arasında değişimler olduğu ve Pektin katkılı adsorbent kullanıldığında giderim veriminin arttığı görülmüştür. Bu durumda pektin ile kaplanan Fe₃O₄'ün adsorbent kapasitesini arttırdığı söylenebilir. Dai ve diğ. [32], yapmış oldukları

çalışmada, pektin bitki hücre duvarında bulunan suda çözünür bir polisakkarit olduğu için, süper paramanyetik Fe₃O₄ parçacıkların yüzeyini kaplamada kullanmışlar ve pektinin nano-manyetik parçacıklar ile mekanik olarak karıştırıldığında kayda değer bir adsorbent materyali olduğunu bildirmişlerdir.

Elde edilen pH sonuçları değerlendirildiğinde, düşük pH'larda adsorbent yapısının bozulabileceği [33], tekstil atıksularının genellikle bazik karakter sergilemesi ve deşarj kriterlerinde atıksu pH'ının 6.0-9.0 aralığında olması gerektiği için NFE gideriminde optimum pH 3.0 yerine 7.0 seçilerek deneylere devam edilmiştir.

3.2 NFE gideriminde nano-kompozit dozunun etkisi

Pektin-Fe₃O₄ nanomanyetitleri kullanılarak NFE adsorpsiyonunda nanokompozit etkisi, 20 ppm'lik başlangıç konsantrasyonu ve pH 7.0'de ve 25 °C ortam sıcaklığı baz alınarak incelenmiştir. NFE'nin farklı nanokompozit dozlarında (0.1-0.8 mg/100 mL) adsorplanan NFE konsantrasyonları yüzde giderim verimi şeklinde Şekil 2'de gösterilmiştir.



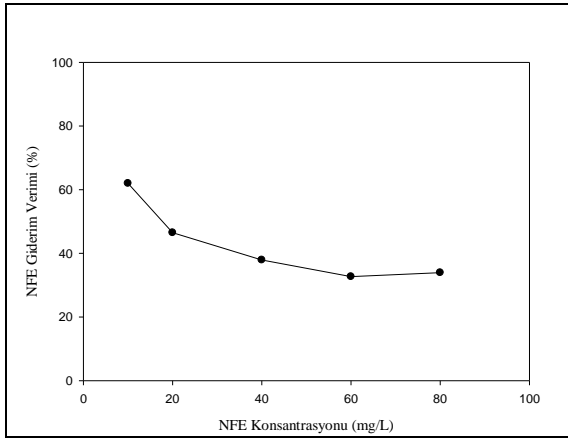
Şekil 2: NFE gideriminde nano-manyetit dozunun etkisi.

Şekil 2'de görüldüğü gibi 1 g/L Pektin-Fe₃O₄ dozunda en iyi giderim verimi %73.5 olarak, 8 g/L Pektin-Fe₃O₄ dozunda bu değer %72.3 olarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler, doz arttıkça giderim veriminde önemli bir değişimin olmadığını ve NFE gideriminin nanokompozit dozundan bağımsız gerçekleştiğini göstermiştir.

3.3 NFE gideriminde NFE konsantrasyonunun etkisi

Pektin-Fe₃O₄ manyetitleri ile NFE'nin gideriminde başlangıç konsantrasyonunun etkisi, pH 7.0'de ve 0.4 mg/100 mL nanokompozit dozu kullanılarak incelenmiştir. Farklı başlangıç NFE konsantrasyonları için (10-80 mg/L) yüzde giderim verimleri Şekil 3'te gösterilmiştir.

Birçok araştırmacı tarafından gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda, kirletici başlangıç konsantrasyonunun artmasının verimde negatif yönde etki yaptığı ortaya konmuştur [34]-[36]. Benzer şekilde, Şekil 3'te Pektin-Fe₃O₄ için NFE konsantrasyonu arttıkça verimin düştüğü ve farklı NFE konsantrasyonları için en yüksek verimin 10 ppm'de %62 olarak elde edildiği görülmüştür. Bu durumun muhtemel sebebi, NFE'nin başlangıç konsantrasyon artmasıyla adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar üzerinde bulunan aktif bölgelerin dolmasından ve çözeltideki aşırı NFE derişimi için serbest mevcut bölgelerin tükenmiş olmasından kaynaklandığı ileri sürülebilir [37].

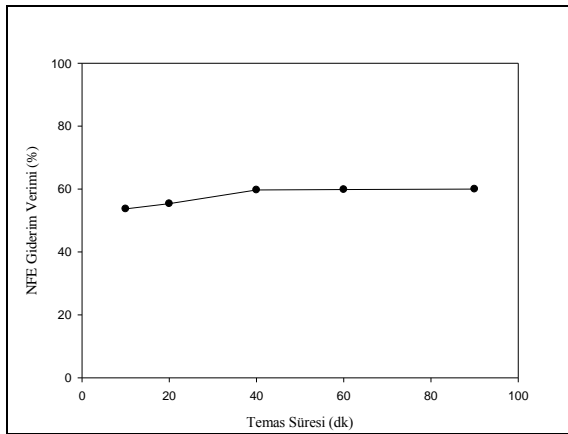


Şekil 3: NFE gideriminde başlangıç NFE konsantrasyonunun etkisi.

3.4 NFE gideriminde temas süresinin etkisi

Pektin-Fe₃O₄ nanomanyetitleri kullanılarak NFE'nin adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi optimum şartlar altında incelenmiş ve ilk 40 dk'da giderim veriminin sabitlendiği görülmüştür (Şekil 4).

NFE giderimi için literatür verileri incelendiğinde, Khatibikamal ve diğ. [38], Norimatlagh ve diğ. [39] yapmış oldukları çalışmada temas süresinin 30 ve 60 dk olduğunu bildirmişlerdir.



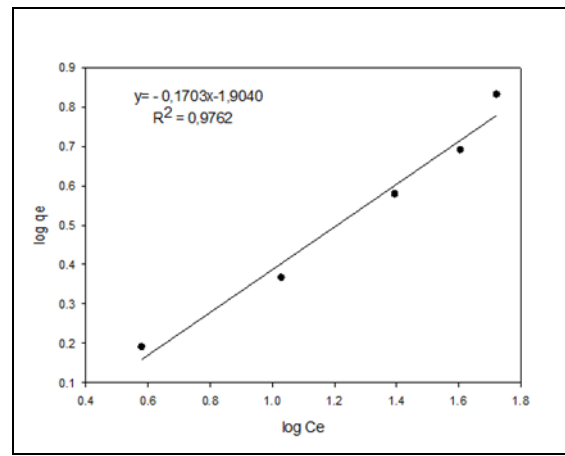
Şekil 4: NFE gideriminde temas süresinin etkisi.

3.5 Adsorpsiyon izotermi

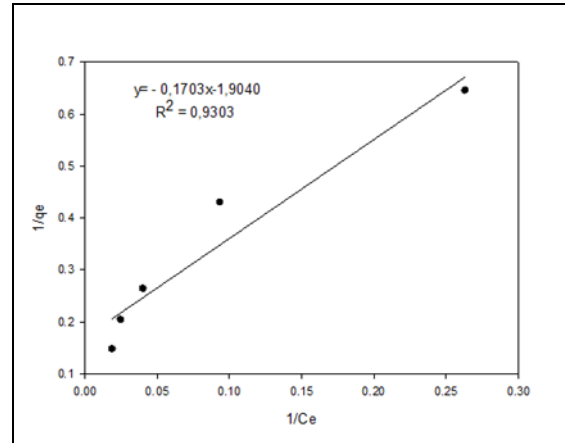
Adsorpsiyon proseslerinde adsorbent materyalinin maksimum tutma kapasitesini belirlemek için adsorpsiyon izotermine başvurulur. İzoterm sonuçlarına göre istenilen giderimi gerçekleştirmek için gereken adsorbent dozu da belirlenmiş olur. Çalışmada, Nonilfenolün pektin-nanomanyetit kompoziti ile adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterm tipine uygun olduğunu belirlemek için elde edilen veriler, Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerine göre farklı başlangıç NFE konsantrasyonları (10-80 mg/L), 25 °C ve pH 7.0'de incelenmiştir. Şekil 5'de NFE'nin Pektin-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda Freundlich izotermi grafiği gösterilmiştir. Freundlich izotermi için 0.9762'lik bir korelasyon (R²) değeri elde edilmiş ve adsorpsiyon şiddetinin bir göstergesi olan n değeri 1.84 olarak bulunmuştur. 1/n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Genellikle n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunun bir göstergesidir. Aynı zamanda n değeri 1'den

küçük ise adsorpsiyon kimyasaldır. Tam tersi durumda fizikseldir denebilir. Çalışmamızda n değerinin 1-10 g/L arasında olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir.

Şekil 6'da NFE'nin Pektin-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermi için elde edilen grafik verilmiştir. Veriler Langmuir izotermine göre değerlendirildiğinde, 0.9303'lik bir korelasyon değeri ile izoterm uygunluğu görülebilmektedir. Adsorbent seçiminde b değerlerinin yüksek olması istenen bir durumdur ve Pektin-Fe₃O₄'ün iyi bir adsorbent olduğunu gösterir. Bu çalışmada, b değeri 11.29 mg/L bulunmuştur. Langmuir sabitlerinden adsorpsiyon kapasitesini ifade eden q_{max} değeri ise 0.52 mg/g olarak bulunmuştur. Hesaplamalara göre elde edilen R_L değeri (0.0024) 0-1 arasında bir değer olduğu için bu değere bakılarak pektin kaplı nanomanyetit NFE adsorpsiyonu için elverişli olduğu söylenebilmektedir.

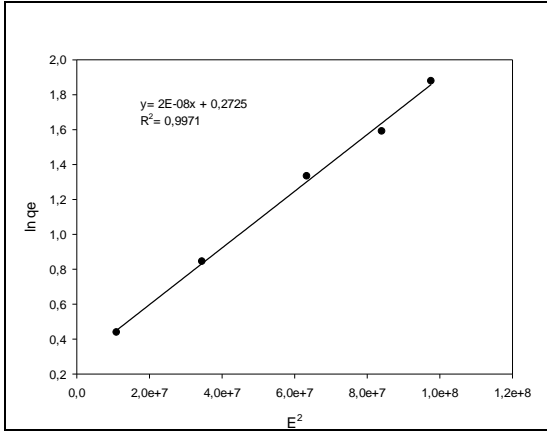


Şekil 5: Pektin-Fe₃O₄ ile NFE gideriminin Freundlich izotermi ile ifadesi.



Şekil 6: Pektin-Fe₃O₄ ile NFE gideriminin Langmuir izotermi ile ifadesi.

Şekil 7'de NFE'nin Pektin-Fe₃O₄ üzerine adsorpsiyonunda D-R izotermi için 0.9971'lik bir korelasyon değeri elde edilmiştir. Polanyi potansiyeli olarak ifade edilen E değeri 8 kJ/mol'ün altında bir değer ise adsorpsiyon fiziksel, 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon kimyasaldır. Bu çalışmada E değeri 0.2211 kJ/mol'dür ve E değeri 8 kJ/mol'ün altında olduğu için adsorpsiyon fiziksel özellikte olduğu söylenebilir [40]. Aynı zamanda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1.9293 mg/g ve D-R izoterm sabiti 2x10⁻⁸ olarak bulunmuştur.



Şekil 7: Pektin-Fe₃O₄ ile NFE gideriminin D-R izotermi ile ifadesi.

Tablo 2’de Pektin-Fe₃O₄’ün izoterm sabitleri verilmektedir. Bir adsorpsiyonun hangi izoterme uygun olduğunun bulunması için elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu korelasyon katsayısı R²’nin 0.95’ten büyük olduğu izoterm çeşidi, o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Çizelgeden korelasyon değerlerine bakıldığında NFE giderimi için Pektin-Fe₃O₄’ün hem Freundlich (R²=0.9762) hem de D-R (R²=0.9971) izotermine uyduğu ancak D-R izotermi ile daha çok uyduğu gözlenmiştir.

Tablo 2: İzoterm sabitleri ve istatistiksel katsayılar.

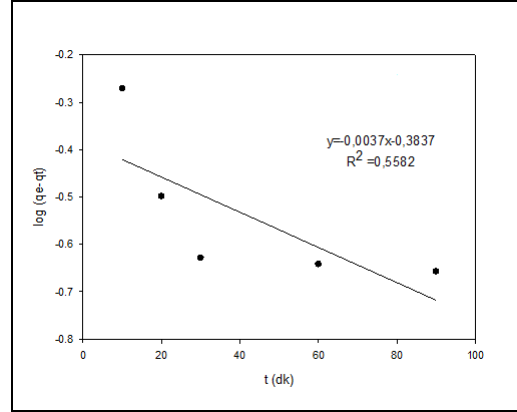
Langmuir İzotermi	Değer
q _{max} (mg/g)	0.52
b (L/mg)	11.29
R _L	0.0024
R ²	0.9303
SS	0.1514
F	40.06
P	0.0080
Freundlich İzotermi	Değer
K _f (mg/g)(L/mg ^{1/n})	1.42
n	1.84
R ²	0.9762
SS	0.8475
F	123.3066
P	00.016
D-R İzotermi	Değer
B	2x10 ⁻⁸
Q _s (mg/g)	1.9293
R ²	0.9971
SS	0.5512.
F	75.892
p	0.0010

SS: Kareler Toplamı; F: Kareler Ortalaması; (p <0.05).

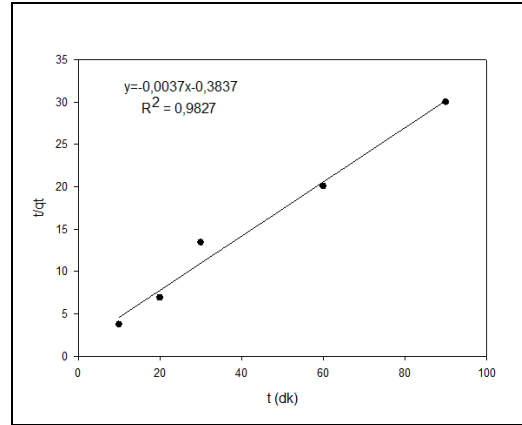
3.6 Adsorpsiyon kinetiği

Nonilfenolün Pektin-Fe₃O₄ nanokompoziti ile adsorpsiyonunun kinetik hesaplamaları denge durumunda, farklı başlangıç NFE konsantrasyonları (10-80 mg/L) ve pH 7.0 için hesaplanmış ve yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modellerine göre uyumu grafiksel olarak sırası

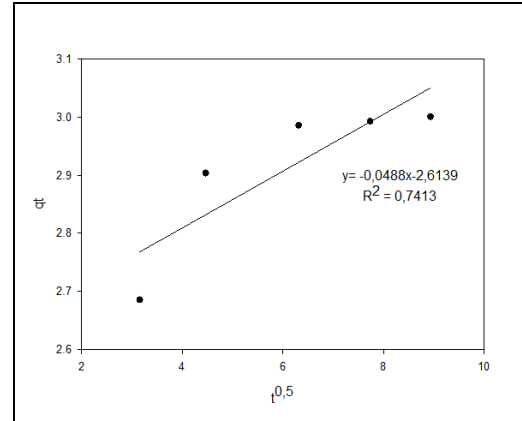
ile Şekil 8, 9 ve 10’da verilmiş ve bu kinetik modeller için elde edilen sabitler Tablo 3’te gösterilmiştir.



Şekil 8: Pektin-Fe₃O₄ için yalancı birinci derece kinetik grafiği.



Şekil 9: Pektin-Fe₃O₄ için yalancı ikinci derece kinetik grafiği.



Şekil 10: Pektin-Fe₃O₄ için partikül içi difüzyon grafiği.

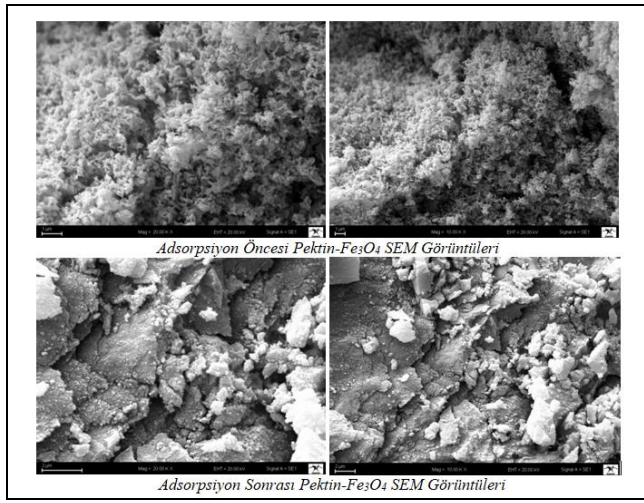
Tablo 3: Kinetik sabitleri.

Yalancı Birinci Derece Kinetik	Değer
k ₁ (l/dk)	0.02
q _e (mg/g)	3.220
R ²	0.5582
Yalancı İkinci Derece Kinetik	Değer
k ₂ g/(mg.dk)	7.68
q _e (mg/g)	3.125
R ²	0.9827
Partikül İçi Difüzyon	Değer
k _p mg/(g.dk ^{0.5})	0.048
C (mg/g)	2.613
R ²	0.714

Pektin-Fe₃O₄ ile NFE gideriminin kinetik modeller ile ifadesinde, korelasyon katsayısı (R²) değerleri kinetik modele uyumunu göstermektedir. Bu çalışmada uygulanan kinetik modellerine ait R² değerleri yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri için sırası ile 0.5582, 0.9827 ve 0.7413 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Pektin-Fe₃O₄ nano kompoziti ile NFE adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik modele uygun olduğunu (R²=0.9827) göstermektedir. Adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyması Pektin-Fe₃O₄ ile NFE arasında kimyasal bir aktivasyon olabileceğine işaret eder.

3.7 Adsorbentin yüzey alanı karakterizasyonu

SEM fotoğrafları adsorbent yüzeyinin fiziksel morfolojisi hakkında bilgiler vermektedir. Şekil 11'de 20000 ve 10000 kat oranlarında büyütülmüş olarak Pektin-Fe₃O₄ nano kompozitin sırasıyla adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 11: Pektin-Fe₃O₄ SEM görüntüleri.

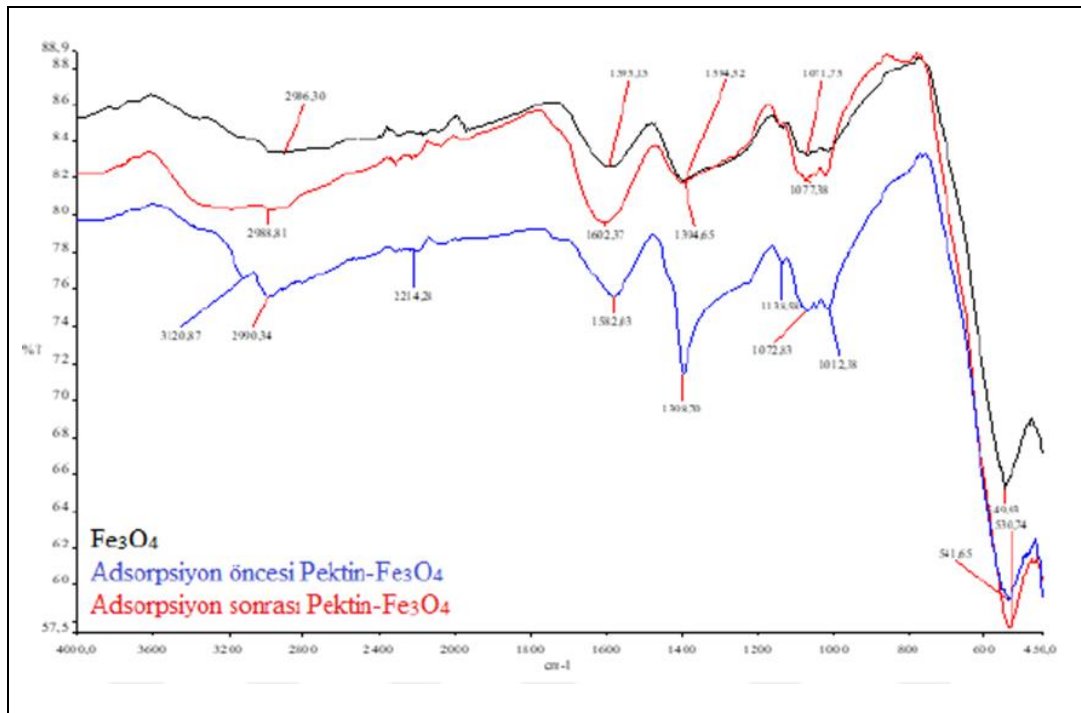
SEM analizlerinde nanokompozit boyutlarının yaklaşık 200 µm olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon öncesi nano parçacıkların gözenekli bir yüzeye sahip olduğu ve dış yüzeylerinin daha çok girintili çıkıntılı olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrası Pektin-Fe₃O₄'de NFE'nin hem partikül içlerine hem de partikül yüzeyine nüfuz ettiği, ayrıca homojen boyutta bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Adsorpsiyondan önce küçük partikül boyutuna sahip olan nanopartiküllerde, adsorpsiyondan sonra yumaklaşma olduğu gözlemlenmiştir.

3.8 Adsorbentin FTIR yapı analizi

Nano-materyallerin içeriğindeki organik bileşiklerin tanımlanması amacıyla FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 12'de saf ve pektin ile kaplanmamış Fe₃O₄ ve Pektin-Fe₃O₄ partiküllerinin adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu verilmiştir.

Saf Fe₃O₄ partiküllerinin FTIR spektrumuna göre, 2906.30 cm⁻¹'daki bant alifatik C-H gruplarının varlığını göstermektedir. 1593.15 cm⁻¹ titreşimi C=C gerilmesine, 1394.32 cm⁻¹ titreşimi C-N gerilmesine, 1074.13 cm⁻¹ C-O (karboksilik asit) gerilme piklerine karşılık gelir. En yüksek yoğunluklu pik 549.93 cm⁻¹'de görülmüştür. Bu pik Fe₃O₄ kristal yapısındaki Fe-O bağlarına karşılık gelmektedir. Fe-O bağları metal oksitler için karakteristik olarak kristal yapısında bulunan metalin verdiği titreşimden kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon öncesi manyetit pektin nanokompozitinin FTIR spektrumunda, 3000-2850 cm⁻¹ arasındaki bant alifatik C-H gruplarının varlığını gösterir. 2214.28 cm⁻¹'de C≡C gerilmesi, 1582.03 cm⁻¹'de C=C gerilmesi, 1398.70 cm⁻¹'de CN kuvvetli gerilme pikleri gözlemlenmiştir. En yüksek yoğunluklu pik 541.65 cm⁻¹'de görülmüştür. 1012 cm⁻¹'de görülen titreşim, pektinin yapısında bulunan şekerin varlığı ile ilişkilidir. Aynı zamanda, 1138.58 cm⁻¹ ve 1072.83 cm⁻¹ titreşimleri kuvvetli C-O karboksilik asit ve ester gerilmelerine karşılık gelir ve bu gerilmeler manyetit nano-kompozitin pektin ile kaplandığını göstermektedir.



Şekil 12: Pektin-Fe₃O₄ partiküllerinin FTIR spektrumu.

3.9 NFE ve Pektin-Fe₃O₄ materyal konsantrasyonları ve pH'nın adsorpsiyon verimine etkilerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Önerilen modelin güvenilirliğini değerlendirmek, bağımsız değişkenlerin ve etkileşimlerinin önemini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmaktadır [41]. Bu çalışmada belirli dozajlarda ve farklı karışım konsantrasyonlarında NFE'nin pektin-Fe₃O₄ materyallerinin adsorpsiyon verimine ait veriler SPSS istatistik programı kullanılarak tek yönlü varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuş ve ortalamalar arasındaki farklar belirlenmiştir. Modelin anlamlılık P değerinin 0.05'ten küçük olarak elde edilmesi, regresyonunun istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve 0.1'den büyük değerler ise model terimlerinin anlamlı olmadığını ifade etmektedir [42]. Tablo 4'te adsorbent dozu ile pH arasındaki etkileşimin önemli ve istatistiksel olarak anlamlı (P<0.05) olduğu ve bu parametrelerde değişiklik yapıldığında NFE giderim veriminin değişeceği görülmektedir. Bununla birlikte, NFE konsantrasyonu ile pH ve nanodozu arasındaki etkileşiminin istatistiksel olarak anlamlı olmadığı (P>0.1) ortaya konmuştur.

Bu çalışmada, Pektin-Fe₃O₄ nanopartiküllerinin sulardan NFE'nin giderimindeki performansını değerlendirmek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Optimum koşullar, 7.0 ve 40 dk. temas süresi olarak tespit edilmiştir. NFE gideriminin nano adsorbent dozundan bağımsız gerçekleştiği ve NFE konsantrasyonu arttıkça verimin azaldığı gözlemlenmiştir. Pektin-Fe₃O₄ adsorbenti üzerine NFE'nin başarılı bir şekilde adsorbe olduğu yapılan SEM ve FTIR analizleri ile doğrulanmıştır. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik hesaplamaları sonucunda NFE'nin Pektin-Fe₃O₄ adsorbenti ile gideriminin D-R izotermi ve yalancı ikinci derece kinetik modeli ile ifade edilebileceği bulunmuştur.

One Way ANOVA varyans analizleri, adsorbent dozu ile pH arasındaki etkileşimin önemli olduğunu ve bu parametrelerde değişiklik yapıldığında NFE giderim veriminin değişeceğini istatistiksel olarak göstermiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen Pektin-Fe₃O₄ nanokompozitinin sulardan NFE gideriminde gösterdiği verim ve miknatis özelliği ile sudan kolayca ayrılma özelliği, Pektin-Fe₃O₄ nanokompozitinin atıksu arıtım uygulamaları açısından ümit verici bir adsorbent olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

4 Kaynaklar

[1] Belibağlı P, Uysal Y. "Çevrede nonilfenol; oluşumu, akıbeti, toksisitesi ve atıksularda arıtımı". *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 20(4), 125-133, 2017.

- [2] Carotenuto M, Libralato G, Gürses H, Siciliano A, Rizzo L, Guida M, Lofrano G. "Nonylphenol deca-ethoxylate removal from wastewater by UV/H₂O₂: Degradation kinetics and toxicity effects". *Process Safety and Environmental Protection*, 124, 1-7, 2019.
- [3] US Environmental Protection Agency (USEPA). "Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria: Nonylphenol". Washington, America, 2005.
- [4] Ahel M, Giger W, Koch M. "Behavior of alkyphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment, occurrence and transformation in sewage treatment". *Water Research*, 28, 1131-1142, 1994.
- [5] Corsi SR, Zitomer DH, Field JA, Cancilla DA. "Nonylphenol ethoxylates and other additives in aircraft deicers, anti-icers, and waters receiving airport runoff". *Environmental Science and Technology*, 37(1), 4031-4037, 2003.
- [6] Hale RC, Smith CL, de Fur PO, Harvey E, Bush EO. "Nonylphenols in sediments and effluents associated with diverse wastewater outfalls". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(4), 946-952, 2000.
- [7] Lu Z, Gan J. "Isomer-specific biodegradation of nonylphenol in river sediments and structure-biodegradability relationship". *Environmental Science and Technology*, 48(2), 1008-1014, 2014.
- [8] Brix R, Hvid S, Carlsen L, "Solubility of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates. On the possible role of micelles". *Chemosphere*, 44(4), 759-763, 2001.
- [9] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN. "Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate toxicity and treatment in wastewaters". *Environment International*, 34(7), 1033-1049, 2008.
- [10] Kim R, Ha R, Jung P, Kim SH, Yoon MY. "Development of a ssDNA aptamer system with reduced graphene oxide (rGO) to detect nonylphenol ethoxylate in domestic detergent". *Journal of Molecular Recognition*, 1-8, 2019.
- [11] Barrera-Diaz CE, Frontana-Urbe BA, Rodriguez-Pena M, Gomez-Palma JC, Bilyeu B. "Integrated advanced oxidation process, ozonation-electrodegradation treatments, for nonylphenol removal in batch and continuous reactor". *Catalysis Today*, 305, 108-116, 2018.
- [12] Chaturvedi S, Dave PN, Shah NK. "Applications of nanocatalyst in new era". *Journal of Saudi Chemical Society*, 16(3), 307-325, 2012.
- [13] Peralta VJ, Zhao L, Lopez-Moreno ML, De La Rosa G, Hong J, Gardea-Torresdey JL. "Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008-2010". *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 1-15, 2011.

Tablo 4: ANOVA varyans analiz tablosu

Varyans Kayn.		Kareler Toplamı	Serb Derece	Kareler Ort.	F	Sig.
pH	GrupArası	651.283	1	651.28	1217.32	.000
	Grupİçi	9.630	18			
	Top.	660.913	19			
Nanodoz	GrupArası	1053.07	1	1053.07	154558.29	.000
	Grupİçi	.123	18	.007		
	Top.	1053.20	19			
Kons.	GrupArası	1453.10	1	1453.10	2 .65	.120
	Grupİçi	9844.07	18	546.89		
	Top.	11297.17	19			

- [14] Tunca, ÜE. "Nanoteknolojinin temeli nanopartiküller ve nanopartiküllerin fitoremediasyonu". *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(2), 23-34, 2015.
- [15] Gupta VK, Tyagi I, Sadegh H, Shahryari-Ghoshekand R, Makhoulf ASH, Maazinejad B. "Nanoparticles as adsorbent; a positive approach for removal of noxious metal ions: A review". *Science Technology Development*, 34(3), 195-214, 2015.
- [16] Kyzas GZ, Matis KA. "Nano-adsorbents for pollutants removal: A review". *Journal of Molecular Liquids*, 203(1), 159-168, 2015.
- [17] El Saliby SH, Kandasamy I, Vigneswaran S. "Nanotechnology for wastewater treatment: In brief". *Water and Waste Water Treatment Technologies*, 3(1), 1-21, 2008.
- [18] Tadic M, Kralj S, Jagodic M, Hanzel D, Makovec D, "Magnetic properties of novel super paramagnetic iron oxide nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment". *Applied Surface Science*, 322(1), 255-264, 2014.
- [19] Kalfa OM, Yalçınkaya O, Türker AR. "Synthesis of nano B₂O₃/TiO₂ composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium". *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 455-461, 2009.
- [20] Mikhaylova M, Kim DK, Bobrysheva N, Osmolowsky M, Semenov V, Tsakalagos T, Muhammed M. "Superparamagnetism of magnetite nanoparticles: dependence on surface modification". *Langmuir*, 20, 2472-2477, 2004.
- [21] Dai J, Wu S, Jiang W, Li P, Chen X, Liu L, Liu J, Sun D, Chen W, Chen B, Li F. "Facile synthesis of pectin coated Fe₃O₄ nanospheres by the sonochemical method". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331, 62-66, 2013.
- [22] Mishra M, Huang J, Balasubramanian MK. "The yeast actin cytoskeleton". *Microbiology Reviews*, 38(2), 213-227, 2014.
- [23] Bayat B. "Comparative study of adsorption properties of turkish fly ashes: the case of nickel(II), copper(II) and zinc(II)". *Journal of Hazardous Materials*, 95(3), 251-273, 2002.
- [24] Öztürk M. Kitosanların Metal Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, 2014.
- [25] Doğan M, Alkan M. "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite". *Chemosphere*, 50(4), 517-528, 2003.
- [26] Weber WJ, Morris JC. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89; 31-60, 1963.
- [27] Iqbal M, Iqbal N, Bhatti IA, Ahmad N, Zahid M. "Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste". *Ecological Engineering*, 88, 265-275, 2016.
- [28] Liu Z, Tyo KEJ, Martínez JL, Petranovic D, Nielsen J. "Different expression systems for production of recombinant proteins in *Saccharomyces cerevisiae*". *Biotechnology Bioengineering*, 109(5), 1259-1268, 2012.
- [29] Babaei AA, Mesdaghinia AR, Haghighi NJ, Nabizadeh R, Mahvi AH. "Modeling of nonylphenol degradation by photo-nanocatalytic process via multivariate approach". *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2-3), 1273-1279, 2011.
- [30] Pan J, Li L, Hang H, Ou H, Zhang L, Yan Y, Shi W. "Study on the nonylphenol removal from aqueous solution using magnetic molecularly imprinted polymers based on fly-ash-cenospheres". *Chemical Engineering Journal*, 223, 824-832, 2013.
- [31] Kakavandi B, Salimi J, Babaei AA, Takdastan A, Alavi N, Neisi A, Ayoubi-Feiz B. "Modeling and optimization of nonylphenol removal from contaminated water media using a magnetic recoverable composite by artificial neural networks". *Water Science & Technology*, 1-15, 2016.
- [32] Dai J, Wu S, Jiang W, Li P, Chen X, Liu L, Liu J, Sun D, Chen W, Chen B, Li F. "Facile synthesis of pectin coated Fe₃O₄ nanospheres by the sonochemical method". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 331, 62-66, 2013.
- [33] Shu HY, Chang MC, Chen CC, Chen PE. "Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of acid blue 133 azo dye solution". *Journal of Hazardous Materials*, 184, 499-505, 2010.
- [34] You X, He M, Cao X, Wang P, Wang J, Li L. "Molecular dynamics simulations of removal of nonylphenol pollutants by graphene oxide: experimental study and modelling". *Applied Surface Science*, 475, 621-626, 2019.
- [35] Zhao Y, Song J, Wu D, Tang T, Sun Y. "One-step synthesis of hydrophobic mesoporous silica and its application in nonylphenol adsorption". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 86, 1-4, 2015.
- [36] Rachna, Rani M, Shanker U. "Sunlight active ZnO@FeHCF nanocomposite for the degradation of bisphenol A and nonylphenol". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103-153, 2019.
- [37] Soltani R, Khorramabadi GS, Khataee A, Jorfi S. "Silica nanopowders/alginate composite for adsorption of lead (II) ions in aqueous solutions". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (3), 973-980, 2014.
- [38] Khatibikamal V, Panahi HA, Torabiana A, Baghdadi M. "Optimized poly(amidoamine) coated magnetic nanoparticles as adsorbent for the removal of nonylphenol from water". *Microchemical Journal*, 145, 508-516, 2019.
- [39] Norimotlagh Z, Kazeminezhad I, Jaafarzadeh N, Ahmadi M, Ramezani Z, Martinez SS. "The visible-light photodegradation of nonylphenol in the presence of carbon-doped TiO₂ with rutile/anatase ratio coated on GAC: Effect of parameters and degradation mechanism". *Journal of Hazardous Materials*, 350, 108-120, 2018.
- [40] Şencan, A. Sulu Çözelti ve Deri Endüstrisi Atıksuyundan Cr⁺⁶ İyonunun Aktif Çamur Biyokütlesi ile Biyosorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2006.
- [41] Tanyol M. "Malaşit yeşili içeren atıksuların fenton oksidasyon prosesi ile renk gideriminde işletme parametrelerinin optimizasyonu". *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 29 (1), 183-191, 2017.
- [42] Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. "Treatment of azo dye production wastewater using photo-fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 202, 142-153, 2009.