

Çeşitli Adsorbanlar Kullanılarak Lineer Alkilbenzen Sülfonatin Analitik Doğrulaması ve LABS Atıklarından Geri Kazanımın Değerlendirilmesi

İlgım Özdemir¹

Cemile Bal Özcan²

Özet

Endüstriyel ilerlemeler ve artan nüfus yoğunluğuyla birlikte ortaya çıkan ihtiyaçlar ve temizlik ürünlerinde yaygın olarak tercih edilen anyonik yüzey aktif olan Lineer alkil benzen sülfonatin (LABS) doğru ve güvenilir metotlarla geri kazanımı ve tayini oldukça önem taşımaktadır. Bu sebeple çalışma kapsamında LABS bileşeninin adsorbanlar (silikajel, aktif karbon, reçine ve XAD-7) ile geri kazanımı araştırılmıştır. Aktif karbonun LABS geri kazanımında en iyi performansı gösterdiği tespit edildi ve çalışmalar aktif karbon üzerinde gerçekleştirildi. Optimum koşulları belirlemek için pH, adsorban miktarı ve süre gibi kritik adsorpsiyon parametrelerinin etkileri değerlendirilmiştir. LABS geri kazanım ölçümleri, aktif karbon, UV ve HPLC yöntemleri kullanılarak optimum koşullar altında gerçekleştirildi ve sırasıyla %95–97 geri kazanım oranları elde edildi. Bu çalışma, LABS geri kazanımı için aktif karbonun adsorpsiyon sürecini kontrol eden faktörler hakkında önemli yeni bilgiler sunmaktadır. Bu bilgiler, uygulanabilir ve verimli adsorpsiyon tabanlı atık su arıtma tekniklerinin geliştirilmesinde faydalı olacaktır.

- 1 Kırklareli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırklareli/Türkiye. ilgmozdmr@hotmail.com.tr, 0000-0001-6782-3499
- 2 Prof. Dr., Kırklareli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırklareli/Türkiye; Advanced Technologies Application and Research Center (ITUAM), Kırklareli University, Kırklareli/Türkiye, *cemilebal.ozcan@klu.edu.tr, 0000-0002-2954-0612

1. Giriş

Anyonik aktif maddeler, iyi köpük oluşturunucu maddeler oldukları için deterjan endüstrisinde en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerden biridir [1-3]. Yüzey aktif özelliklere sahip deterjanlar, sıvılar arasındaki yüzey gerilimini değiştirir ve çoğunlukla onu azaltma yönünde etki eder, böylece yüzey gerilimini azaltarak kiri giderir [4-10]. Lineer alkil benzen sülfonat (LABS), özellikle temizlik sektöründe kullanılan leke çıkarma gücünde etkili ana hammaddelerden biridir [10-21]. LABS, LAB'nin (lineer alkil benzen) sülfonlanmasıyla oluşur [11]. Sülfonasyon tesislerinde LABS oluşum reaksiyonu, çok tüplü bir film reaktöründe gerçekleşir [12]. LAB, film reaktör tüpünün duvarları içinde ince bir film halinde akarken sürekli olarak SO_3 gazına maruz kalır [7]. Film reaktöründe SO_3 gazına maruz kalan LAB'nin viskozitesi, reaksiyon ilerledikçe artar. Reaktiflerin azalması, reaksiyonun yavaşlamasına neden olur ve viskoziteyi artırarak fazlar arasındaki taşınma hızını sınırlandırır [12]. Dolayısıyla yan ürünlerin artmasına ve istenmeyen renk oluşumuna yol açar. LABS, temizlik ürünlerinde yaygın olarak kullanılması nedeniyle konsantrasyonları 0,1-100 g/L (algler üzerinde su toksisitesi EC_{50} değeri) arasında değişen yaygın bir su kirleticisidir [13-17].

Nüfus yoğunluğunun artması ve sanayileşmenin gelişmesiyle beraber, evsel atıklar zamanla belirgin şekilde artmaktadır, bu da LABS bileşeninin izlenmesi, tanımlanması ve arıtılmasının önemini artırmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada, sülfonasyon tesislerinde LABS üretimi sırasında reaksiyon sonucu ortaya çıkan koyu renkli atık olarak tanımlanan yan ürünün geri kazanımı sağlanmıştır. Bu kapsamda aktif karbon, XAD-7, silikajel ve reçine adsorbanları kullanılarak lineer alkil benzen sülfonatın analitik yöntem doğrulaması ve geri kazanım performansı incelenmiştir. Lineer alkil benzen sülfonatın yöntem doğrulaması, ultraviyole-görünür spektroskopisi ve HPLC-DAD teknikleri kullanılarak yapılmış; böylece bertaraf edilen aktif bileşenin geri kazanılarak tekrar kullanıma kazandırılması hedeflenmiştir.

2. Materyal Metot

HPLC-DAD (Agilent 1260 Infinity), UV-Vis (Shimadzu UV2600), santrifüj (Hettich Universal 320 R), ultrasonik banyo (Isolab 621.05. 022) vb. tüm deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Ayrıca, deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar HPLC saflıkta idi.

LABS geri kazanımı için silikajel (Merck 2-5 mm), reçine (Sigma-Aldrich Dowex 50WX8 hidrojen formu), amberlite XAD-7 (Sigma-Aldrich polimerik reçine) ve aktif karbon (Sigma-Aldrich Toz) adsorbanlar olarak kullanılmıştır.

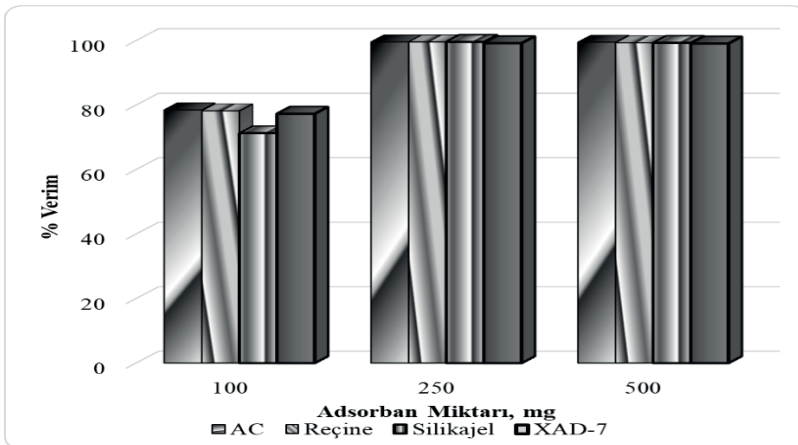
2.1. Yöntem Doğrulaması Prosedürü: Silikajel, reçine, XAD-7 ve aktif karbon gibi farklı adsorbanların kullanılmasıyla atık LABS'nin uzaklaştırılması üzerine deneysel araştırmalar gerçekleştirilmiş ve ölçümler UV-Vis yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Bu amaçla, 1000 mL saf suya 0,5 mg/L LABS standardı ilave edilmiştir. Farklı pH parametrelerinde, LABS içeren çözeltilere 100 mg, 250 mg ve 500 mg adsorban (silica gel, resin, XAD-7, aktif karbon) miktarları eklenmiş ve ultrasonik banyo cihazında ekstrakte edilmiştir ve UV-Vis cihazı ile ölçümleri alınmıştır. Elde edilen veriler “Bulgular” bölümünde sunulmuştur. LABS geri kazanımı aşağıdaki parametrelere göre sırasıyla yapılmıştır: pH taraması→Elüent türü ve derişimi taraması→Adsorban miktarı Numune hacmi→Ekstraksiyon süresi [21-23].

3. Bulgular

Uygun geri kazanım koşullarının prosedür seçiminde, spektroskopik ve kromatografik teknikler kullanılarak LABS'ın maksimum geri kazanılabilirliği için en kritik adımlardan biridir bu nedenle çalışmada öncelikle maksimum adsorbanın hangisi olduğu ve geri kazanımı için en uygun metot belirlenmeye çalışılmıştır.

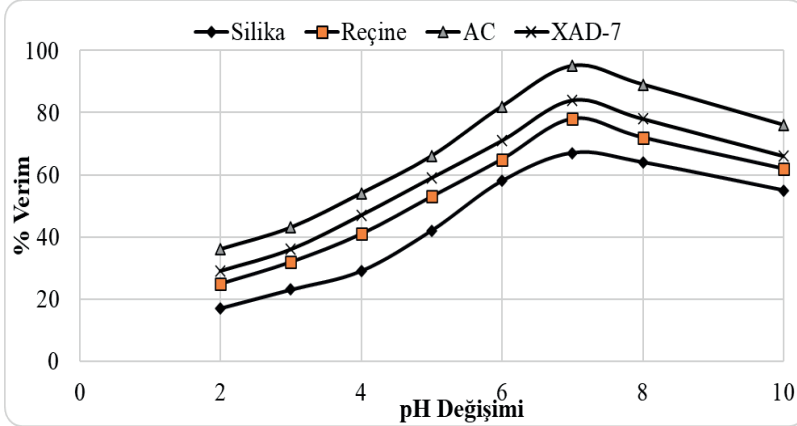
3.1. UV-Vis Prosedürü

Öncelikle farklı pH parametrelerinde, LABS içeren çözeltilere 100 mg, 250 mg ve 500 mg adsorban (silica gel, resin, XAD-7, aktif karbon) miktarları eklenmiş ve ultrasonik banyo cihazında ekstrakte edilmiştir (Şekil 3.1).



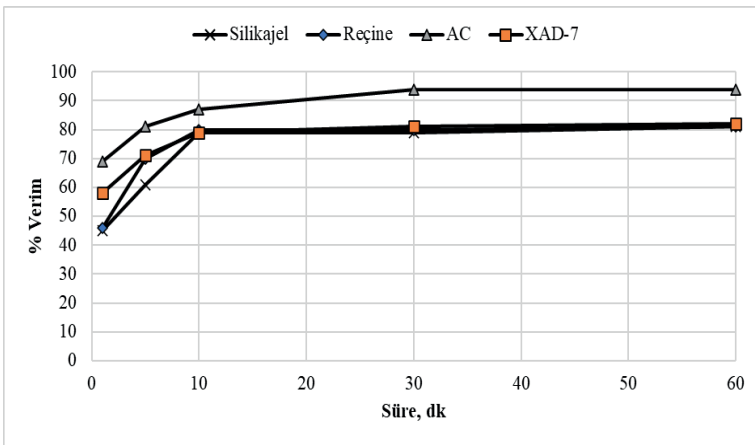
Şekil 3.1. LABS yönteminin geçerliliğini doğrulamak için kullanılan farklı adsorbanların karşılaştırması (n=6).

Yöntem doğrulama çalışmasında adsorban miktarı taramasında UV-Vis'de maksimum absorbans vermiş ve maksimum geri kazanım sonuçlarına göre 250 mg seçilmiştir. Adsorban miktarı belirlendikten sonra 2-10 aralığında pH taraması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.2'de verilmiştir.



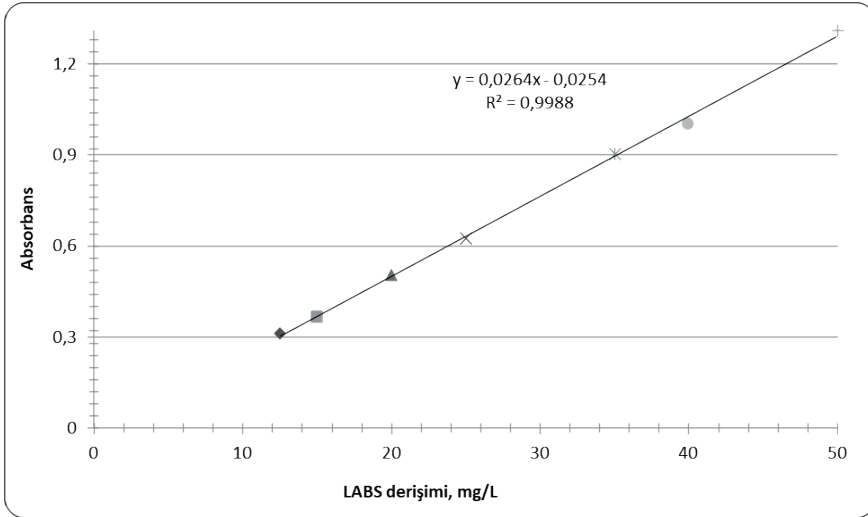
Şekil 3.2. LABS geri kazanımında pH taraması (n=6).

Uygun pH aralığını belirlemek amacıyla, 0,5 mg/L LABS derişimine sahip model çözeltilere adsorbanlar eklenmiştir. Çözeltilerin pH'ı seyreltik NaOH ve seyreltik HCl ile istenen değerlere ayarlanmıştır. Şekil 3.2' de görülebileceği gibi, aktif karbon üzerinde LABS için en iyi adsorpsiyon verimliliği pH 7'de elde edilmiştir.



Şekil 3.3. LABS geri kazanımında ekstraksiyon süresi taraması (n=6).

pH ayarlamasından sonra farklı ekstraksiyon süreleri (2, 5, 10, 30, 60 dk) incelenmiş ve optimum bekleme süresi 30 dk olarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.3'te verilmiştir. UV-Vis'de çizilen LABS kalibrasyon grafiği Şekil 3.4'te, LABS geri kazanımında adsorbanların nicel verileri ise Tablo 3.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.4. Farklı konsantrasyonlarda LABS bileşeninin UV-Vis absorbens-konsantrasyon grafiği (n=6).

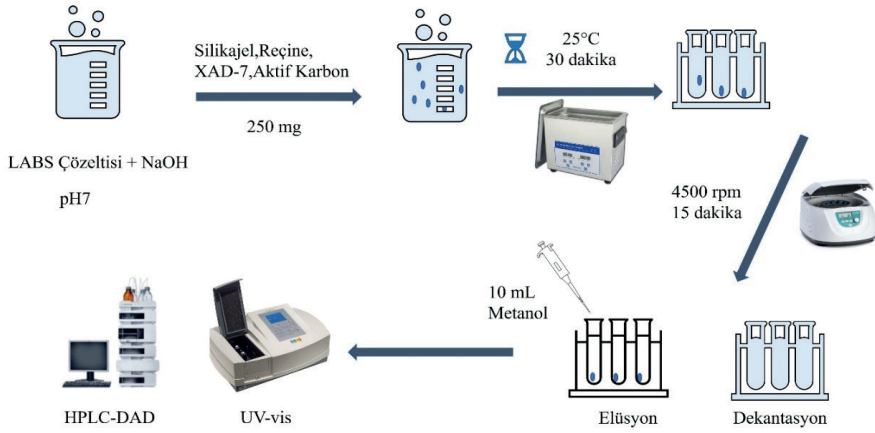
Tablo 3.1. LABS geri kazanımında farklı adsorbanların nicel analizi (n=6).

Adsorban miktarı, mg	Geri kazanım, %			
	Aktif karbon	Reçine	Silikajel	XAD-7
100	77,5 ± 1,2	78,5 ± 0,9	72,3 ± 0,9	77,6 ± 1,1
250	99,6 ± 0,3	99,5 ± 0,2	99,5 ± 0,5	99,1 ± 0,2
500	99,5 ± 0,2	99,3 ± 0,2	99,4 ± 0,2	99,1 ± 0,2

UV-Vis analizlerinden elde edilen bulgular, kullanılan adsorbanlar arasında en yüksek verimin aktif karbon ile elde edildiğini göstermiştir; bu bağlamda, kromatografik tayinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC-DAD) ve geri kazanım çalışmasında ise adsorban olarak aktif karbon kullanılmasına karar verilmiştir.

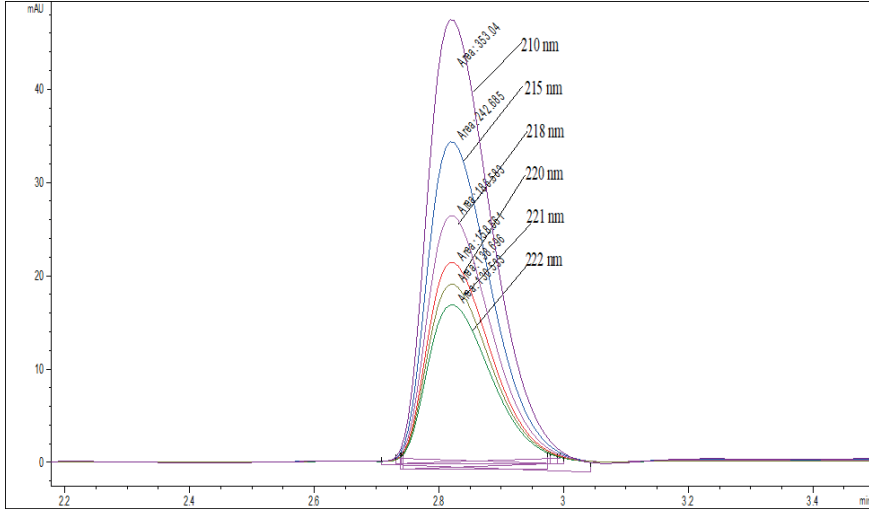
3.2. HPLC-DAD Yöntem Doğrulama Çalışmaları

LABSA standardı (%95 saflıkta), ultra saf su içerisinde çözündürülerek 1000 mg/L'lik ana stok çözelti oluşturulmuştur. Bundan saf su içerisinde 10 mg/L'lik ara stok çözeltisi hazırlanmış ve HPLC-DAD cihaz parametrelerinin optimize edilmesi sırasında kullanılmıştır. LABS için geri kazanım ve doğrulama çalışmalarında Şekil 3.5'teki şematik diyagram çalışmanın ekstraksiyon prensibi hakkında bilgi vermektedir. HPLC'de çalışılırken dalga boyu, akış hızı, kolon sıcaklığı gibi parametrelerin de taranması oldukça önemlidir [24-28]. Bu nedenle Şekil 3.5'te açıklanan prosedür uygulanmıştır.



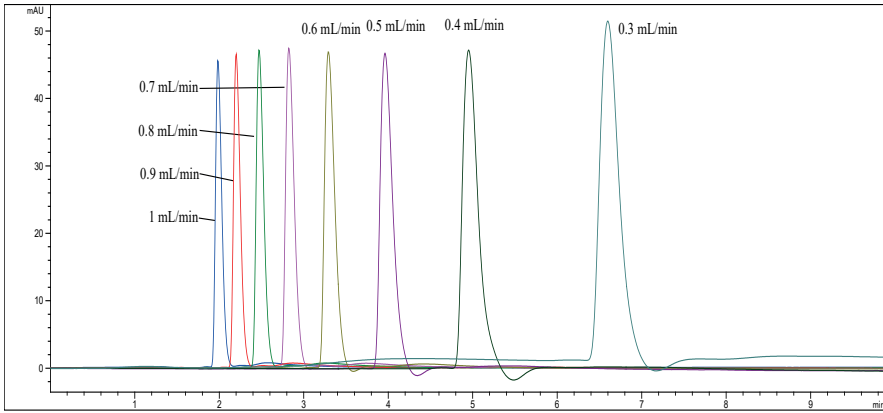
Şekil 3.5. LABS yöntemi geri kazanım ve doğrulama çalışmaları şematik gösterimi.

Doğrulama çalışması yapılırken HPLC-UV-DAD sisteminde dalga boyu taraması oldukça önemlidir [24-35]. Dalga boyu taramasında elde edilen veriler Şekil 3.6'da sunulmuştur. Dalga boyu taramasında akış hızı 0,7 mL/dk, kolon sıcaklığı 30 °C, enjeksiyon hacmi 20 μ L, izokratik elüsyon çözücüsü ACN:su: KH_2PO_4 (60:40 (h:h) + 0,5 g KH_2PO_4) olarak optimum dalga boyu 210 nm olarak belirlenmiştir.

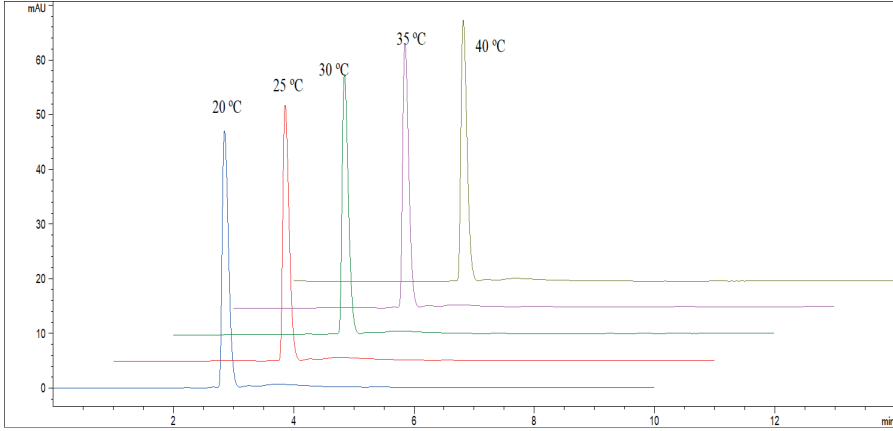


Şekil 3.6. HPLC-DAD ile elde edilen LABS bileşeninin dalga boyu tarama kromatogramı (akış hızı 0,7 mL/dk; kolon sıcaklığı 30 °C; enjeksiyon hacmi 20 µL; çözücü ACN:su: KH_2PO_4) ($n=6$).

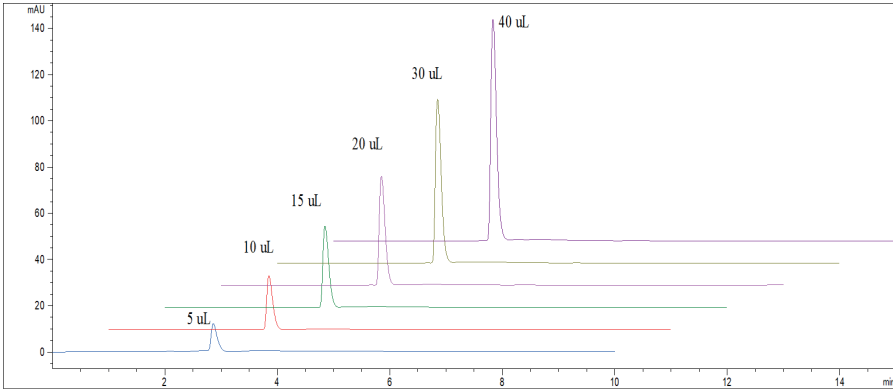
Optimum akış hızı belirlenirken de sabit parametrelerin yanında sırasıyla değişken akış hızı kolon sıcaklığı ve enjeksiyon hacmi taraması yapılmıştır.



Şekil 3.7. HPLC-DAD ile elde edilen LABS'nin akış hızı tarama kromatogramı (dalga boyu 210 nm; kolon sıcaklığı 30 °C; enjeksiyon hacmi 20 µL; çözücü ACN:su: KH_2PO_4) ($n=6$).

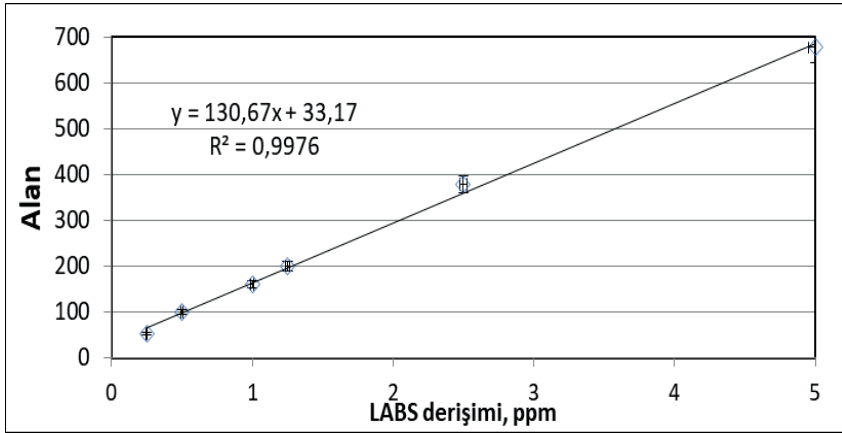


Şekil 3.8. HPLC-DAD ile elde edilen LABS'nin kolon sıcaklığı tarama kromatogramı
(dalga boyu 210 nm; akış hızı 0,7 mL/dk; enjeksiyon hacmi 20 µL; çözücü ACN:su: KH_2PO_4) ($n=6$).



Şekil 3.9. HPLC-DAD ile elde edilen LABS enjeksiyon hacmi tarama kromatogramı
(dalga boyu 210 nm; akış hızı 0,7 mL/dk; sıcaklık 25°C; çözücü ACN:su KH_2PO_4)
($n=6$).

Elde edilen kromatogramlar çalıştırılarak Şekil 3.7, 3.8 ve 3.9'da sunulmuştur. Optimum akış hızı 0,7 mL/dk, kolon sıcaklığı 25 °C ve enjeksiyon hacmi ise 20 µL olarak belirlenmiştir. Tarama işleminden sonra, optimum koşullar belirlenmiş ve kalibrasyon grafiği oluşturularak Şekil 3.10'da, validasyon sonuçları ise Tablo 3.1'de sunulmuştur. HPLC'de %95'in üzerinde geri kazanım elde edilmiş ve LABS için LOQ ve LOD değerleri sırasıyla 0,48 ppm ve 0,14 mg/L olarak belirlenmiştir. Ayrıca relatif standart sapma (%RSD) değeri 5'ten küçük belirlenmiştir.



Şekil 3.10. LABS için çalışma grafiğı (HPLC-DAD) (n=6)

Analitik prosedürlerin geçerliliğı sonuçları Tablo 3.1’de sunulmuş olup yöntemin geçerliliğı güncel klavuzlar referans alınarak kanıtlanmıştır [36-38]. ICH kılavuzlarına göre doğrusallık, doğruluk, hassasiyet, ve tespit limitleri gibi özellikler dahil olmak üzere kapsamlı doğrulama yapılmış [38] ve gerçek örneklere uygulaması yapılmıştır.

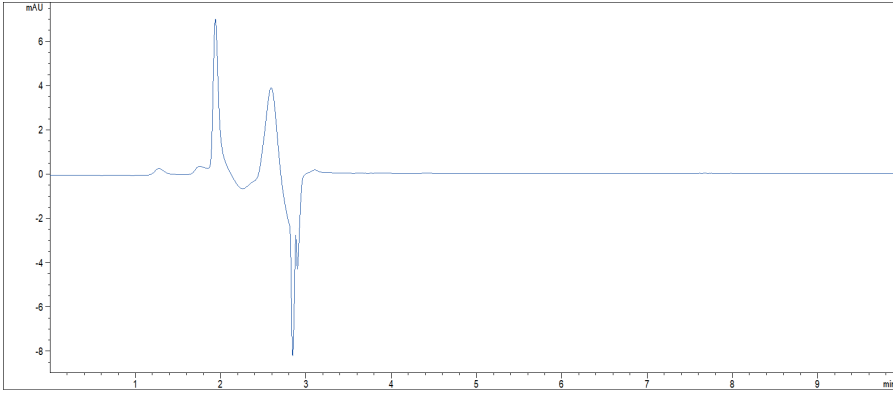
Tablo 3.1. LABS’ın HPLC metod validasyon parametreleri [36-38]

Parametreler	Optimum Değerler
Dalga Boyu, nm	210 ± 2
Akış Hızı, mL/dk	0,700 ± 0,001
Kolon Sıcaklığı, °C	25,0 ± 0,2
Enjeksiyon Hacmi, µL	20,0 ± 0,0
Lineerite, y=mx+n	130,67x + 33,17
Korelasyon Katsayısı, R ²	0,9976 ≈ 0,998
Tespit Sınırı (LOD), mg/L	0,14
Tayin Sınırı (LOQ), mg/L	0,48
Relatif Standart Sapma (RSD), %	0,2 - 4,8

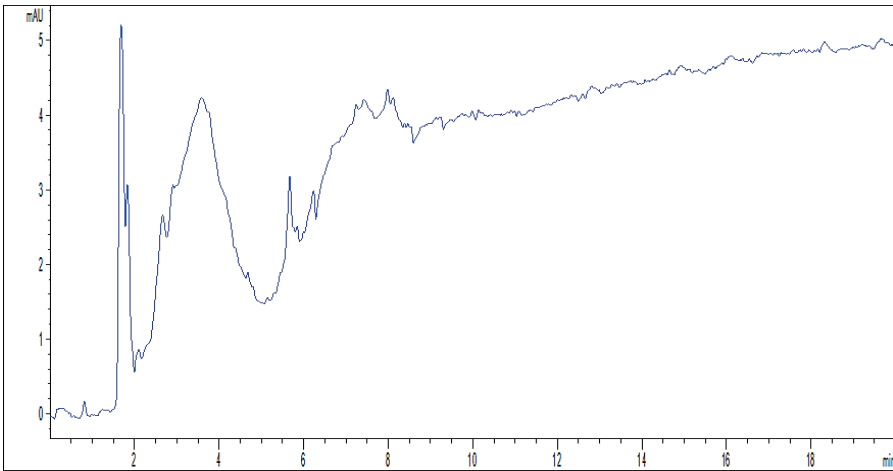
3.3. Optimum Koşulların Gerçek Örnekler Uygulanması

Gerçek LABS atığının geri kazanımında UV-Vis yöntem doğrulama çalışmasında ve HPLC-DAD çalışmalarında belirlenen en iyi şartlar kullanılarak analizler yapılmıştır. Aktif karbonun LABS adsorpsiyon oranının pH değerinin artmasıyla arttığı belirlenmiştir. Bu durum, LABS’nin anyonik özelliğı, elektrostatik etkileşime ilaveten moleköl boyutuyla tarif edilebilir

[30-33]. Yüksek pH koşullarında, LABS iyonlarının taşıdığı negatif yük ile adsorban yüzeyinin yükü arasında elektrostatik itme oluşmaktadır. Ayrıca, molekül büyüklüğü ve zincir uzunluğunun artması, LABS türlerinin çözünürlüğünü azaltarak van der Waals etkileşimlerinin güçlenmesine ve buna bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin yükselmesine katkı sağlayabilmektedir [31]. Burada, hidrofobik yapının daha baskın olması da belirleyicidir. HPLC-DAD yönteminin geçerliliği doğrulandıktan sonra, aktif karbon adsorpsiyonu ile analizler gerçek numuneler üzerinde uygulanmıştır. Uzunköprü Ergene bölgesinden alınan nehir suyu numunesine ve deniz suyuna HPLC-DAD için optimize edilmiş koşullar uygulanarak LABS tayin çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kromatogramlar Şekil 3.11 ve 3.12’de sunulmuştur. Standart LABS örneklerine göre, nehir suyu ve deniz suyunda LABS tespit edilmemiştir.

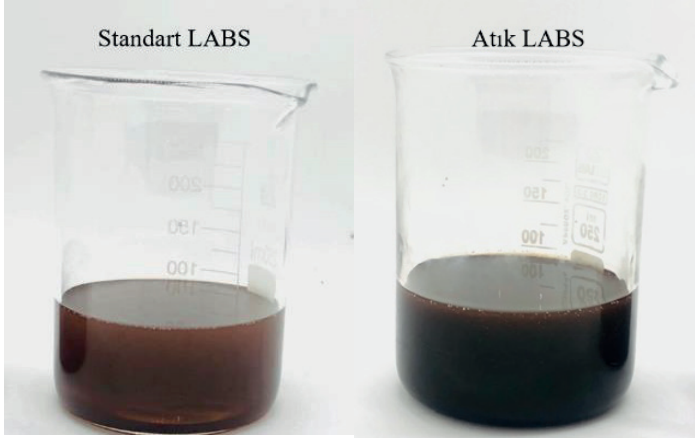


Şekil 3.11. HPLC-DAD ile nehir suyunda LABS tayini



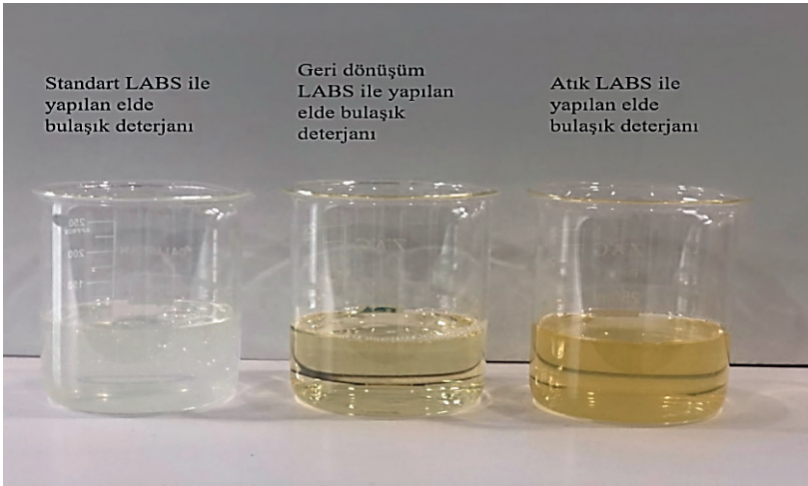
Şekil 3.12. HPLC-DAD tekniği ile deniz suyunda LABS analizi

Renk çalışması, sülfonasyon reaksiyonundan sonra proses çıkışından toplanan atık LABS ile gerçekleştirilmiştir. Sürekli SO_3 gazına maruz kalan ve bir yan ürün haline gelen LABS, standart LABS'ye göre daha koyu renklidir (Şekil 3.13). Ticari ürünlerde bu koyu renkli yan ürünün kullanılması, renk uyumsuzluğu açısından nihai üründe stabilite sorunlarına neden olmaktadır.



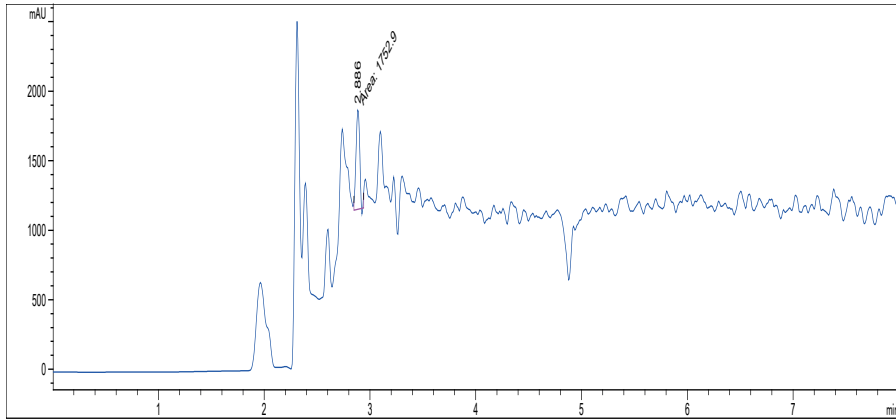
Şekil 3.13. Standart ve atık LABS'in görsel karşılaştırması.

UV-Vis ile belirlenen en iyi şartlar atık LABS'a uygulanmıştır. Bu sayede, standart ve atık LABS ve geri dönüştürülmüş LABS ile uygun standardizasyona sahip el bulaşık deterjanı ürünü eldesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. El bulaşık deterjanının görsel karşılaştırması.

Standart LABS kullanımı sonucunda üretilen bulaşık deterjanı saydam görünümüne sahiptir. Atık LABS ile üretilen bulaşık deterjanında, atığın renk yapısından kaynaklanan bir sararma meydana gelmiştir. Geri dönüştürülmüş LABS, atık LABS'ye göre daha açık sarı bir renk vermiş ve atık LABS kullanılarak üretilen el bulaşık deterjanı, titrasyon yöntemiyle anyonik aktif madde açısından analiz edilmiştir. Böylece atık LABS'daki aktif LABS oranı %18 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca atık LABS için HPLC'de optimize edilen koşullar geri kazanılmış LABS'a uygulanmış ve elde edilen kromatogram Şekil 3.15'te sunulmuştur.



Şekil 3.15. HPLC-DAD analizinden elde edilen geri kazanılmış LABS kromatogramı

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışma, insanlar tarafından temizlik amacıyla kullanılan LABS anyonik yüzey aktif maddenin aktif karbon, reçine, silika jel ve XAD-7 üzerinde belirlenmesi ve geri kazanılmasını kapsamaktadır. Bu çalışmada LABS tayini için HPLC-DAD ve UV-Vis cihazları kullanılmıştır.

Çalışmada, en iyi verimliliği sağlayan adsorban UV-Vis cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, önemli adsorpsiyon parametreleri (pH, adsorban dozu, temas süresi vb.) sistematik olarak incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Literatür incelemesinde, adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden birinin adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamı olduğu görülmüştür. pH etkisi, liganın türüne, adsorban türüne, matriksteki davranışına, adsorbe edilen iyonların çeşidine vb. değişir. pH 7'de LABS %90'ın üzerinde verimlilikle geri kazanılmıştır. Geriye kalan değişkenler uygun koşullarda tutulduğunda ve farklı karıştırma süreleri uygulanmış ve 30 dakikadan uzun tutulsa bile, verimlilikte kayda değer bir artış

meydana gelmediği görülmüştür. Bu nedenle, diğer tüm değişkenlerde 30 dk kullanılmıştır. Çalışmanın sulu çözelti bölümünde, adsorban miktarı, temas süresi, sıcaklık, çözeltinin başlangıç pH'ı ve çözeltinin başlangıç konsantrasyonunun LABS giderimi üzerindeki etkisi araştırılmış ve metanol ile elüsyon gerçekleştirilmiştir. XAD-7, silika jel, reçine ve aktif karbon adsorbanlarının uygulaması neticesinde alınan ölçümler sonucunda en yüksek geri kazanımın aktif karbon ile elde edildiği belirlenmiştir.

HPLC-DAD yöntem doğrulamasında, UV-Vis analizlerinde en verimli adsorban olarak belirlenen aktif karbon tercih edilmiştir. Validasyon kapsamında gerçekleştirilen dalga boyu taramalarında maksimum absorbansın 210 nm'de olduğu saptanmıştır. Ramcharan ve Bissessur (2016) HPLC-UV ve UV-vis spektrofotometrisi ile çamaşır atık suyunda lineer alkilbenzen sülfonat analizini 653 nm dalga boyunda ve LAS seviyeleri 116 ile 454 mg/L arasında değiştiğini belirlemişler. Yapılan çalışmada izokratik elüsyon tekniği aynı yaptığımız çalışma ile aynı olmakla birlikte mobil faz olarak %95 ACN ve %5 0,7 M asetik asit mobil faz kullanılmış [34]. Yapmış olduğumuz çalışmada ise mobil faz olarak ACN:su: KH_2PO_4 (60:40 (h:h) + 0,5 g KH_2PO_4) belirlenmiştir.

de Sousa ve ark. (2025) ve yapmış olduğumuz çalışmada korelasyon değerleri birbirine çok yakın bulunmuş ($R^2=0,998$) ve yapmış olduğumuz validasyon yöntemi ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Akış hızı, kolon sıcaklığı ve enjeksiyon hacmi gibi yöntem parametreleri optimize edilerek elde edilen ideal koşullar gerçek numunelerin analizinde kullanılmıştır. HPLC ölçümlerinden hesaplanan geri kazanım değerleri %97-102 arasında değişmiş; yöntemin LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 0,14 mg/L ve 0,48 mg/L olarak belirlenmiştir.

Deterjan üretim tesisleri şu anda normal ortam LABS konsantrasyon aralığının üst sınırında bulunmaktadır, bu nedenle çalışmada %97'nin üzerinde geri kazanım elde edilmiştir. Geri kazanım ve ürün çalışmaları, sülfonasyon işleminin sonucunda atık olarak üretilen LABS için UV-Vis ve HPLC-DAD'la en iyi şartlarda gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında aktif karbonun, atık LABS'nin hem geri kazanılmasında hem de renk azaltımında etkili olduğu tespit edilmiştir. Geri kazanılan LABS'nin renginin açılması, atığın ticari kullanımına katkıda bulunmuş ve atıkla yapılacak ürünün nihai renginin müşteri beklentilerine uygun olarak pazarlanabilir hale gelmesini sağlamıştır. Geri kazanılan LABS'nin, formüllerdeki diğer bileşenlerle birlikte toplam aktif madde miktarını yükseltmek amacıyla yardımcı aktif bileşen olarak değerlendirilebileceğine olanak sağlamıştır. Ayrıca, gelecekte de, geri

kazanılmış LABS çözeltisi, rengi ayarlamak için peroksit ile işlenebilir ve farklı sektörlerde kullanılabilir.

Sonuç olarak; aktif karbon, atık sudan LAB'lerin geri kazanılmasında en etkili adsorbanlardan biridir. Yüksek yüzey alanı, kimyasal direnci ve uygun koşullar altında yüksek geri kazanım oranları ile çevre dostu ve uygulanabilir bir çözüm sunar.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kırklareli Üniversitesi tarafından (Proje Numarası: KLÜBAP-198 ve -235; DPT 2010K121120) desteklenmiştir. Ayrıca, Kırklareli Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezine (İTUAM) sağladığı imkanlar için teşekkür ederiz.

5. Kaynakça

- [1] Abrahart, R. J. ve See, L. (1998). Neural Network vs. ARMA Modelling: Constructing Benchmark Case Studies of River Flow Prediction. In GeoComputation 98. Proceedings of the Third International Conference on GeoComputation, University of Bristol, United Kingdom, 17–19 Eylül (CD-ROM).
- [2] Turkes, E., Orak, S., Neşeli, S., Sahin, M., Selvi, S. (2017). Modelling of Dynamic Cutting Force Coefficients and Chatter Stability Dependent on Shear Angle Oscillation, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 91, 679–686..
- [3] **Minareci, O.** (2007). Gediz Nehrinde Deterjan Kirliliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı Hidrobiyoloji, Manisa.
- [4] **Schmitt, T.M.** (2001). Analysis of surfactants. 2nd edition. New York. Marcel Dekker, Inc.
- [5] Bektaş, A. (1998). Deniz suyunda LAS'ın nil mavisi, Azur I ve metilen mavisi ile tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Deniz bilimleri ve işletmeciliği Enstitüsü, İstanbul.
- [6] Ortega, J.A.T. (2012). Sulfonation/Sulfation Processing Technology for Anionic Surfactant Manufacture March. In book: Advances in Chemical Engineering Universidad de La Salle.
- [7] de Sousa, H. S., Arruda-Santos, R. H., Souza, J. R., Dos Santos, V. B., & Zanardi-Lamardo, E. (2025). Linear alkylbenzene sulfonate pollution investigation along the Capibaribe River Estuarine System (Northeast Brazil) using a digital imaging-based methodology. *Marine Pollution Bulletin*, 218, 118164.
- [8] David W. Roberts (2003). Unilever Research and Development, Port Sunlight, Quarry Road East, Bebington, Wirral CH63 3JW, UK Optimisation of the Linear Alkyl Benzene Sulfonation Process for Surfactant Manufacture Organic Process Research & Development, 7, 172–184.
- [9] Khan, M.N. & Zareen, U. (2006). Sand sorption process for the removal of Sodium dodecyl sulfate (anionic surfactant) from water. *Journal of Hazardous Materials*, B133, 269–275.
- [10] Marsalek, R. (2011). The Adsorption of SDS on Ferro-Precipitates. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 5, 10-28.
- [11] Villar, M., Callejon, M., Jimenez, J.C., Alonso, E. and Guiraum, A. (2007). Optimization and validation of a new method for analysis of linear alkylbenzene Sulfonates in sewage sludge by liquid chromatography after microwave-assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 599, 92–97.
- [12] Bozetya, A., Bawab, A.A., Fayyad, M.K. Method development for analysis of linear and branched alkyl benzene sulfonates. Article in *Fresenius Environmental Bulletin* January 2009.

- [13] Ramcharan T., Bissessur A. (2016). Analysis of Linear Alkylbenzene Sulfonate in Laundry Wastewater by HPLC-UV and UV-Vis Spectrophotometry, *J Surfact Deterg*, 19, 209-218.
- [14] Bazkiaei Z.Y., Giahi M (2016). Photocatalytic degradation of an anionic surfactant by TiO₂ nanoparticle under UV radiation in aqueous solutions, *J. Phys. Theor. Chem.*, 13, 1-8.
- [15] Penteado J.C., Bruns R.E., de Carvalho L.R.F (2006). Factorial design optimization of solid phase microextraction conditions for gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of linear alkylbenzenes (LABs) in detergents, *Analytica Chimica Acta*, 562 (2), 152-157.
- [16] Balbay S., Acikgoz C. and Akın Sahbaz D. (2015). The Removal Of Linear Alkyl Benzene Sulphonic Acid (Labsa) From Aqueous Solution On Bottom Ash Obtained From Combustion Of Lower Rank Lignite Coal As Adsorbent Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece.
- [17] Alexandre, B., Barbara, G., Laure, W., Bruno, D., Adriana, G.O., Emmanuelle, V. (2016). Development of a multiple-class analytical method based on the use of synthetic matrices for the simultaneous determination of commonly used commercial surfactants in wastewater by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1450, 64-75.
- [18] Akyüz, M., Roberts, D.J. (2002). Determination of Linear Alkylbenzene Sulphonates and their Biodegradation Intermediates by Isocratic RP-HP-LC, *Türk J Chem*. 26, 669-679.
- [19] Gupta S., Pal A., Ghosh P. (2003). Performance of waste activated carbon as a low cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(2), 381-397.
- [20] Wang, X.J., Song, Y., Mai, J.S. (2008). Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate, *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 344-348.
- [21] Paria, S., Manohar, C. and Khilar, K.C. (2005). Adsorption of anionic and Nonionic surfactants on a cellulosic surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, Volume 252, Issues 2-3, Pages 221-229.
- [22] Soni, A., Rai, N. and Sar,S.K. (2012). Removal of SDS from wastewater of by using natural biosorbent. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, Vol. II/ Issue I. 76-79.
- [23] Jal, P.K., Patel, S. ve Mishra, B.K., (2004). Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions, *Talanta*, 62:1005-1028.

- [24] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Bilim Yayıncılık, 1997, vol. 206-225, 498-505, 511-525, 528, 718-720.
- [25] Snyder, L.R., Kirkland, J.J. & Glajch, J.L. (1997). Practical HPLC Method Development. Second Edition. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [26] Harold M. McNair , James M. Miller , Nicholas H. Snow. Qualitative And Quantitative Analysis. (2019). Basic Gas Chromatography, 139–155.
- [27] Schmitt, T.M. (2000). Surfactants. Liquid Chromatography. BASF Corporation, Wyandotte, MI, USA.
- [28] Traverso-Soto, J.M., González-Mazo, E. and Lara-Martín, P. A. (2012). Analysis of Surfactants in Environmental Samples by Chromatographic Techniques. In book: Chromatography-The Most Versatile Method of Chemical Analysis edited by L. Calderon.
- [29] Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., (1982). Adsorption surface area and porosity. Academic Press, 2. Baskı, ISBN: 0-12-300956-1, 297 s.
- [30] Rashidi, N. A., & Yusup, S. (2017). A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. Chemical Engineering Journal, 314, 277–290.
- [31] Morgan, I. and Fink, C.E., (1997). Activated Carbon Production. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2, 219.
- [32] Küçükgül, E.Y. (2004). Production of the commercial activated carbon and determination of the properties. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3), 41-56.
- [33] García-Delgado , R. A., Cotoruelo, L. M., Rodríguez, J. J., (1992). Adsorption of Anionic Surfactant Mixtures by Polymeric Resins, Separation Science and Technology, 27:8-9, 1065-1076.
- [34] Ramcharan, T., & Bissessur, A. (2016). Analysis of linear alkylbenzene sulfonate in laundry wastewater by HPLC–UV and UV–vis spectrophotometry. Journal of Surfactants and Detergents, 19(1), 209-218.
- [35] de Sousa, H. S., Arruda-Santos, R. H., Souza, J. R., Dos Santos, V. B., & Zanardi-Lamardo, E. (2025). Linear alkylbenzene sulfonate pollution investigation along the Capibaribe River Estuarine System (Northeast Brazil) using a digital imaging-based methodology. Marine Pollution Bulletin, 218, 118164.
- [36] Chaudhari, M., Parmar, P. K., & Dudhat, K. (2025). Comparative validation of UV-spectrophotometry and RP-HPLC methods for cefixime and moxifloxacin analysis. Analytical Biochemistry, 697, 115724.
- [37] Bas, A., Burns, N., Gulotta, A., Junker, J., Drasler, B., Lehner, R., ... & Rothen-Rutishauser, B. (2021). Understanding the development, standardization, and validation process of alternative in vitro test methods

for regulatory approval from a researcher perspective. Small, 17(15), 2006027.

- [38] Ermer, J. (2025). ICH Q2 (R2): validation of analytical procedures. Method validation in pharmaceutical analysis: a guide to best practice, 351-372.