



# PAMPSA Yüklenmiş Polianilin Kullanılarak Sulu Ortamdan Naproksen Giderimi

Adem Sarihan<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Kimya Teknolojisi Bölümü, Bilecik, Türkiye, (ORCID: 0000-0003-1809-7034),  
[adem.sarihan@bilecik.edu.tr](mailto:adem.sarihan@bilecik.edu.tr)

(İlk Geliş Tarihi 8 Haziran 2021 ve Kabul Tarihi 21 Ağustos 2021)

(DOI: 10.31590/ejosat.949645)

**ATIF/REFERENCE:** Sarihan, A. (2021). PAMPSA Yüklenmiş Polianilin Sulu Ortamdan Naproksen Giderimine Etkisi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (27), 177-185.

## Öz

Bu çalışmada adsorban olarak 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit (PAMPSA) yüklenmiş polianilin kullanılarak sulu ortamdan naproksen giderimi incelenmiştir. Adsorban miktarı (0.025-0.3 g/50 ml), pH(3-9), temas süresi (1-1440 dk), başlangıç konsantrasyonu (20-150 ppm) ve sıcaklık (25-50 °C) parametreler olarak seçilmiştir. Adsorbanın morfolojik yapıları SEM, fonksiyonel grup analizleri FT-IR, minerolojik içerikleri XRD teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. pH 7, 25°C sıcaklık, 30 dk temas süresi, 0.05 g/50 ml adsorban miktarı ve 150 ppm en uygun koşullar için adsorpsiyon prosesi maksimum giderim veriminin %68.99 olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullardaki adsorpsiyon kapasitesi 103,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı II. derece kinetik modelle eşleştiği belirlenmiştir. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Temkin  $R^2=0.99 > Freundlich R^2=0.97 > Langmuir R^2=0.95 > Harkins-Jura R^2=0.86$  dir. NPX adsorpsiyonunun en iyi Temkin izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu, pozitif  $\Delta S^\circ$  değerinin katı/çözelti arayüzünde adsorpsiyon işlemi sırasında rastgele bir artış olduğunu ve pozitif  $\Delta G^\circ$  değeri ise adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelmediğini göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Naproksen, Polianilin, PAMPSA, Adsorpsiyon

## The Removal of Naproxen from Aqueous Media by Using PAMPSA Doped Polyaniline

### Abstract

In this study, the removal of naproxen from aqueous media was investigated using PAMPSA doped Polyaniline as adsorbent. Adsorbent amount (0.025-0.3 g / 50 ml), pH (3-9), contact time (1-1440 min), initial concentration (20-150 ppm) and temperature (25-50 ° C) were selected as parameters. The characterization of the adsorbent performed by using SEM (morphological analysis), FT-IR (functional group analysis) and XRD (minerological contents) techniques. The maximum removal efficiency of the adsorption process was found to be 68.99% for pH 7, 25 ° C temperature, 30 min contact time, 0.05 g / 50 ml adsorbent amount and 150 ppm optimum conditions. The adsorption capacity under optimum conditions is calculated as 103.5 mg/g. It was determined that the adsorption kinetics matched with the pseudo-second order kinetic model. It has been determined that NPX adsorption on PAMPSA doped Polyaniline fits the isotherm models of Langmuir, Freundlich, Temkin and Harkins-Jura. Temkin  $R^2 = 0.99 > Freundlich R^2 = 0.97 > Langmuir R^2 = 0.95 > Harkins-Jura R^2 = 0.86$ . It was determined that NPX adsorption best fit the Temkin isotherm model. The negative  $\Delta H^\circ$  value indicates that the adsorption process is exothermic, the positive  $\Delta S^\circ$  value indicates a random increase during the adsorption process at the solid/solution interface, and the positive  $\Delta G^\circ$  value indicates that the adsorption process does not occur spontaneously.

**Keywords:** Naproxen, Polyaniline, PAMPSA, Adsorption

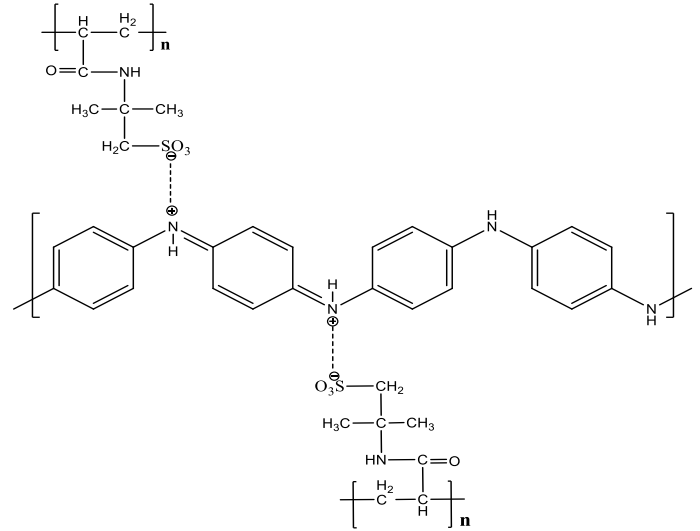
\* Sorumlu Yazar: [adem.sarihan@bilecik.edu.tr](mailto:adem.sarihan@bilecik.edu.tr)

## 1. Giriş

Dünya nüfusunun hızlı artışı ve kısıtlı kaynaklar endüstriyelleşmenin büyümesini kaçınılmaz hale getirmiştir (Zhou, 2009). Buna bağlı olarak yaşam alanlarının endüstriyel alanlar haline gelmesi, sağlıklı gıdaların yetersizliği ve bu gıdalara ulaşabilmenin zorlukları, hızlı ve stresli yaşam gibi birçok sebepten dolayı insanlarda hastalanma oranları sürekli yükselmektedir (Szreter, 2004). Öte yandan olağan süreçlerin yanı sıra olağan dışı (bir yıldan fazla süredir devam eden Covid-19 salgını gibi) pandemi durumları da hastalanma süreçlerinde ani ve çok önemli oranlarda artışa sebep olmaktadır. Hastalanma oranlarındaki artış sebebiyle, artan küresel ilaç üretimi ve yüksek miktarda ilaç tüketimi ise doğal su kaynaklarının, içme sularının ve atık suların farmasötik bileşenler tarafından kirlenmesine sebep olmakta ve bu durumu önemli bir çevre sorunu haline getirmektedir (Zhou, 2009; Szreter, 2004). Farmasötik bileşenler içerisinde ağrı kesici ve ateş düşürücü etkisi olan “nonsteroid antiinflamatuar” ilaçlar en yaygın olarak kullanılan ve en yüksek çevre kirliliği riskine sahip ilaç grubudur (Lach & Szymonik, 2019). Naproksen sodyum ( $C_{14}H_{13}NaO_3$ ), bu grup içerisinde en çok tüketilen ilaç aktif maddesinden birisidir (Boyd, Zhang & Grimm, 2005; Qurie et al., 2013). Canlılar üzerinde yapılan çalışmalar, naproksen sodyumun özellikle su canlılarını olumsuz etkilediği, embriyo ve larvalar için düşük dozların bile ölümcül olabildiği (Górny, Guzik, Hupert-Kocurek & Wojcieszynska, 2019); Ding et al., 2017) ve hatta canlıların genetik yapılarına zarar verebilme riskinin de olduğu belirlenmiştir (Ahmad, Fatima, Hossain & Mondal, 2018). Dolayısıyla naproksen sodyumunun canlı organizmalarını olumsuz yönde etkileyebilme ve doğal çevrede bulunan canlılar için bir tehdit oluşturabilme potansiyeli bakımından etkili bir çevre kirlenme ajanı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı naproksen sodyumun sulu ortamlardan giderimi oldukça önemli ve dikkat çekicidir. Naproksen sodyumun sulu ortamlardan giderimi için literatürde, klorinasyon (Noutsopoulos et al., 2015), elektrokimyasal oksidasyon (Feng, van Hullebusch, Rodrigo, Esposito & Oturan, 2013), biyo-filtrasyon (Binelli et al., 2014) ve adsorpsiyon (Kucuk & Sarısakal, 2020) gibi birçok teknik kullanılmıştır. Bu metotlar içerisinde adsorpsiyon, kolay uygulanabilir, ekonomik ve etkili giderim potansiyeli avantajları ile önemli bir yere sahiptir (Kızıltaş, 2021).

Polianilin (PANI) nispeten ucuz bir monomerden kolayca sentezlenebilir ve düşük maliyetli olma gibi özelliklere sahip önemli bir polimerik materyaldir. Polianilin, çeşitli asitlerle yüklenerek iletken özellik kazanmakta ve bu sayede daha fonksiyonel hale gelmektedir. Özellikle büyük moleküllü organik veya polimerik asitlerle yüklenen Polianilin iletken özelliğinin yanı sıra yüksek kimyasal ve morfolojik kararlılık da kazanarak daha da işlevsel özellikler kazanmaktadır (Sarihan et al., 2019). 2-akrilamido 2-metil 1-propan sülfonik asit (PAMPSA), yapısındaki sülfü grupları sayesinde Polianilin ile kuvvetli etkileşimler kurabilme potansiyeline sahiptir ve bu nedenle Polianilin yüklenmesi için ideal bir polimer asittir (Sarihan, 2020). PAMPSA yüklenmiş Polianilin, yapısında bulunan çok sayıda amin, imin, sülfü, karbonil gibi fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu fonksiyonel gruplar sayesinde asit yüklenmiş Polianilin ilaç aktif maddeler gibi birçok organik bileşik ile etkileşim kurabilme potansiyeline sahip bir polimerik yapıdır (Bajpai & Bhowmik, 2010) (PAMPSA yüklenmiş Polianilin polimerinin kimyasal yapısı Şekil 1’de verilmiştir).

PAMPSA yüklenmiş Polianilin, iletken yapısı ve yapısındaki fonksiyonel gruplar sayesinde naproksen sodyumun sulu ortamdan gideriminde kullanılabilir potansiyel bir adsorban olarak görülmektedir. Literatürde naproksen sodyum veya herhangi bir ilaç aktif maddesinin gideriminde PAMPSA yüklenmiş Polianilin yapısının kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada PAMPSA yüklenmiş Polianilin naproksen sodyumun sulu ortamlardan giderilmesine etkisi incelenmiştir.



Şekil 1. PAMPSA yüklenmiş Polianilin kimyasal yapısı

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Monomer, yükleme asidi ve yükseltgen olarak PAMPSA yüklenmiş Polianilin sentezinde kullanılan Anilin, PAMPSA ve Amonyum persülfat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Naproksen sodyum (NPX) Abdi İbrahim ilaç firmasından tedarik edilmiştir. pH çalışmaları için NaOH ve HCl kimyasalları kullanılmış ve pH ölçümleri standart bir pH metre (HANNA HI 991001) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik derecedir ve tüm çalışmalar ultra saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 2.2. Metot

PAMPSA yüklenmiş Polianilin sentezinde oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılmıştır ve polimerizasyon sürecinin ayrıntıları önceki çalışmamızda verilmiştir (Sarihan et al., 2019).

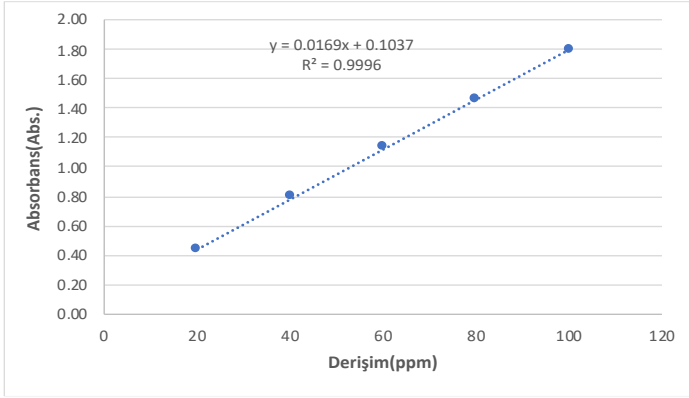
1000 ppm Naproksen sodyum standart stok çözeltisi, istenilen konsantrasyonlara seyreltilerek kullanılmıştır. Adsorpsiyon kinetikleri, 25 °C’de 50 ppm başlangıç NPX konsantrasyonunda farklı pH (3, 5, 7, 9), temas süresi (1,5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 300, 1440 dk) ve adsorban miktarı (0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 g/50 ml) incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda (25°C, 35°C ve 50°C) ve başlangıç naproksen konsantrasyonları (20, 50, 100 ve 150 mg/L) çalışılarak adsorpsiyon izotermeleri araştırılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 300 rpm ve 25 °C ± 1 °C’de, istenilen konsantrasyonda hazırlanan NPX çözeltisi ve adsorant içeren 50 ml’lik santrifüj tüpünde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra solüsyonlar falkon tüplerine alınarak 3000 rpm’de 4 dakika santrifüjlenmiştir. Süzüntü bir şırınga yardımıyla alınarak UV spektrofotometre (Cary 60) yardımıyla 272 nm’de NPX konsantrasyonu belirlenmiştir. Tüm deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

Maksimum absorbans ( $\lambda_{max} = 272 \text{ nm}$ ) değerleri, farklı dalga boylarında (200-1000 nm) standart NPX solüsyonlarının absorbansı taranarak belirlenmiş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 2). NPX' in giderim verimliliği ve adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 1 ve 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$q_e = ((C_i - C_e) * V) / m \quad (1)$$

$$\text{Giderim (\%)} = (C_i - C_e) / C_i \times 100 \quad (2)$$

Eşitlik 1 ve 2 'de,  $q_e$ (mg/g): Denge anında adsorpsiyon kapasitesi, V(L): naproksen solüsyonu hacmi, m(g): adsorban miktarı,  $C_i$ (mg/L): NPX' in başlangıç konsantrasyonu,  $C_e$ (mg/L): NPX' in denge konsantrasyonu

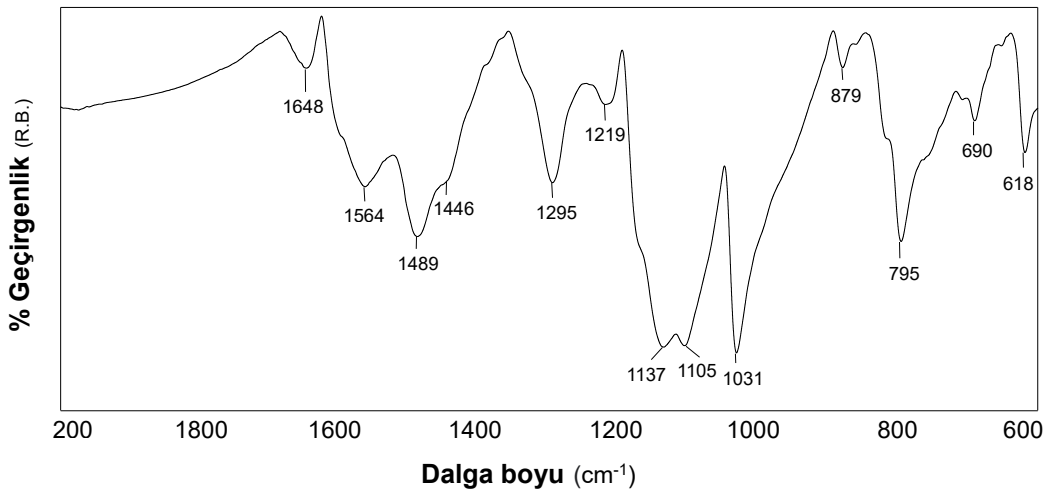


Şekil 2. NPX'in kalibrasyon eğrisi

PAMPSA yüklenmiş Polianilin yapısının karakterizasyonu için FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 100), SEM (ZEISS Supra 40VP), XRD (Panalytical- Empyrean) teknikleri kullanılmıştır. Bu tekniklerden elde edilen sonuçlar yardımıyla adsorban yapısının morfolojik özellikleri, kimyasal fonksiyonel grup analizleri ve minerolojik içerikleri incelenmiştir

### 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

#### 3.1. Pampsa Yüklenmiş Polianilin Karakterizasyonu

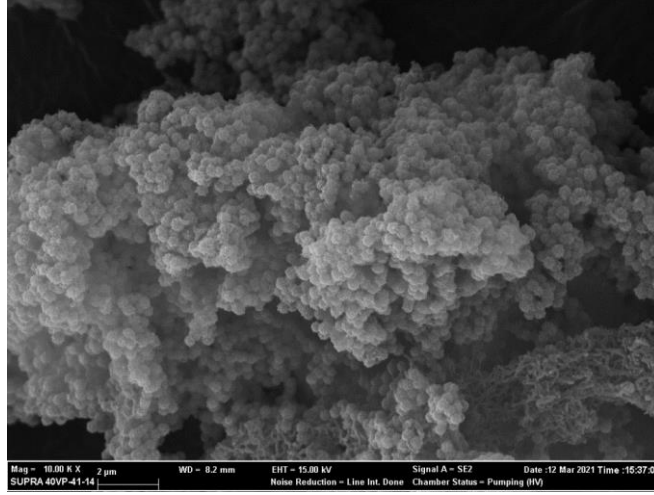


Şekil 3. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin FT-IR spektrumu

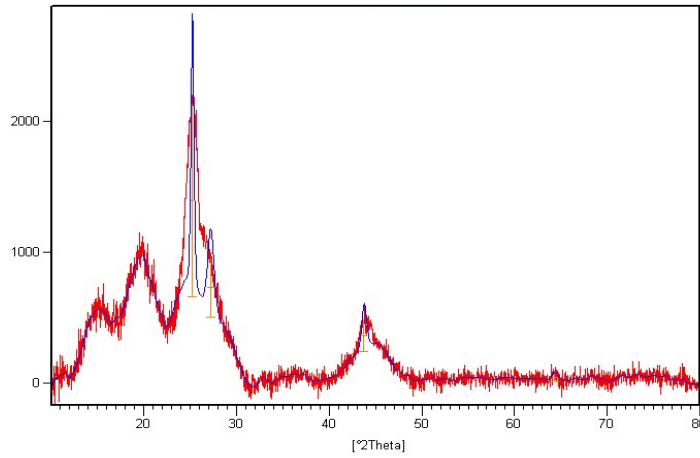
Şekil 3' te PAMPSA yüklenmiş Polianilin yapısına ait FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda, 1564 ve 1489  $\text{cm}^{-1}$ ' de gözlemlenen tipik pikler, aromatik C=C bağlarının gerilme titreşimlerine aittir (Shen, Shahid, Sarihan, Patterson & Emanuelsson, 2018). 1295 ve 1137  $\text{cm}^{-1}$  de ortaya çıkan pikleri ise sırasıyla aromatik amin ve imin bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Zhu et al., 2015; Kawashima and Goto, 2011). 1031 ve 1645  $\text{cm}^{-1}$  deki pikler ise sırasıyla PAMPSA yapısındaki O=S=O ve C=O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir (Gribkova et al., 2011). FT-IR spektrumunda gözlemlenen pikler, sentezlenen polimerik yapının Polianilin olduğu göstermiştir. Öte yandan PAMPSA yapısındaki gruplarla ilgili piklerin de spektrumda görülmesi, Polianilin yapısına PAMPSA yüklenmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilebildiğini doğrulamıştır.

Şekil 4' te hazırlanan polimerik yapıya (adsorban) ait 10.000 X büyütme ile elde edilmiş örnek bir SEM görüntüsü verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde PAMPSA yüklenmiş Polianilin nanopartiküllerinin ortalama boyutlarının 200-300 nm seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Partiküllerin pürüzlü yapısı ve dolayısıyla geniş yüzey alanları yüksek adsorpsiyon eldesinde (~%70 seviyesinde) en önemli etkenlerden biridir.

XRD analizi sentezlenen Polianilin türevi yapının kristal-amorf özelliklerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir (Amura et al., 2021). Polianilin ve türevleri genellikle yarı kristalin, PAMPSA ise amorf yapıda bir polimerdir (Shen et al., 2018). PAMPSA yüklenmiş Polianilin türevi için elde edilen XRD izleri (Şekil 5) incelendiğinde 25.2 ve 27.21° de ortaya çıkan spesifik piklerin PAMPSA yapısı ile yüklenme sonrasındaki etkileşimler sebebiyle Polianilin zincirlerinin yeniden düzenlenmesi ile ilgili pikler olduğu düşünülmektedir (Gribkova et al., 2011). Pik şiddetlerinin düşük olmasının ise PAMPSA' nın amorf bir polimer olması ve Polianilin yapısında yüksek oranda katılması sonucunda polimerin kristalinitesini azaltması ve dolayısıyla Polianilin zincirlerinin sıralanmasında zorlaştırılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Shen et al., 2018).



Şekil 4. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin SEM görüntüsü (10.000X)



Şekil 5. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin XRD spektrumu

### 3.2. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin NPX Adsorpsiyon Davranışı

Adsorban miktarı 0.1 g/50ml, 50 ppm NPX derişimi, pH 7, 25° C ve 30 dk' da dinamik dengeye ulaşan NPX, hızlı adsorpsiyon kinetiği göstermiştir (Şekil 6a). NPX' in adsorpsiyon verimliliğine pH' ın etkisi incelendiğinde NPX' in doğal pH' ında (pH=7) maksimum giderim verimliliği elde edildiği belirlenmiştir (Şekil 6b). 50 ppm NPX derişimi, pH 7, 25°C ve 30 dk' da sulu çözeltiden maksimum %54.65 NPX gideriminin 0.05g/50 ml adsorban miktarında gözlenmiştir (Şekil 6c). NPX' in başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon prosesi verimi üzerine etkisi incelendiğinde maksimum giderim veriminin 150 ppm için %68.99 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6d). Adsorpsiyon sürecinde maksimum adsorplanmanın elde edildiği 30 dk sonrasında meydana gelen desorpsiyon, bu süreçte sistem içerisindeki elektriksel çekim kuvvet dengesindeki değişime atfedilmektedir. Adsorbanın aktif kısımlarının ilk 30 dakikada tamamen adsorsiyona katılması ile birlikte adsorplanmış ve çözelti ortamında bulunan naproksen yapılarının birbirleri arasındaki elektriksel çekim kuvvetlerinin, adsorban-naproksen arasındaki çekim kuvvetinden daha etkili hale gelmesi ve bu sayede adsorplanmış naproksen yapılarının tekrar çözelti ortamına çekilmelerinin bu süreçteki temel sebep olabileceği düşünülmektedir. Aynı zamanda naproksenin polar yapısı sayesinde su molekülleri arasındaki yüksek çekim kuvvetlerinin

de zamanla meydana gelen desorpsiyonda etkili olduğu öngörülmektedir.

Literatürde naproksen gideriminde kullanılmış olan bazı adsorbanlar ve bu adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 1' de verilmiştir. Tablo incelendiğinde çalışmada kullanılan adsorbanın nispeten yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile dikkat çekici ve naproksen gideriminde kullanılabilecek etkili bir materyal olabileceği görülmektedir.

### 3.3. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin Üzerine NPX Adsorpsiyonu Kinetik Çalışmaları

PAMPSA yüklenmiş Polianilin üzerine NPX için kinetik çalışmaları Yalancı I. derece kinetik modeli (Eşitlik 3), Yalancı II. derece kinetik modeli (Eşitlik 4) ve Partikül içi difüzyon modeli (Eşitlik 5) metotlarıyla belirlenmiştir.

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 * t \quad (3)$$

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2} qe^2 + \frac{t}{qe} \quad (4)$$

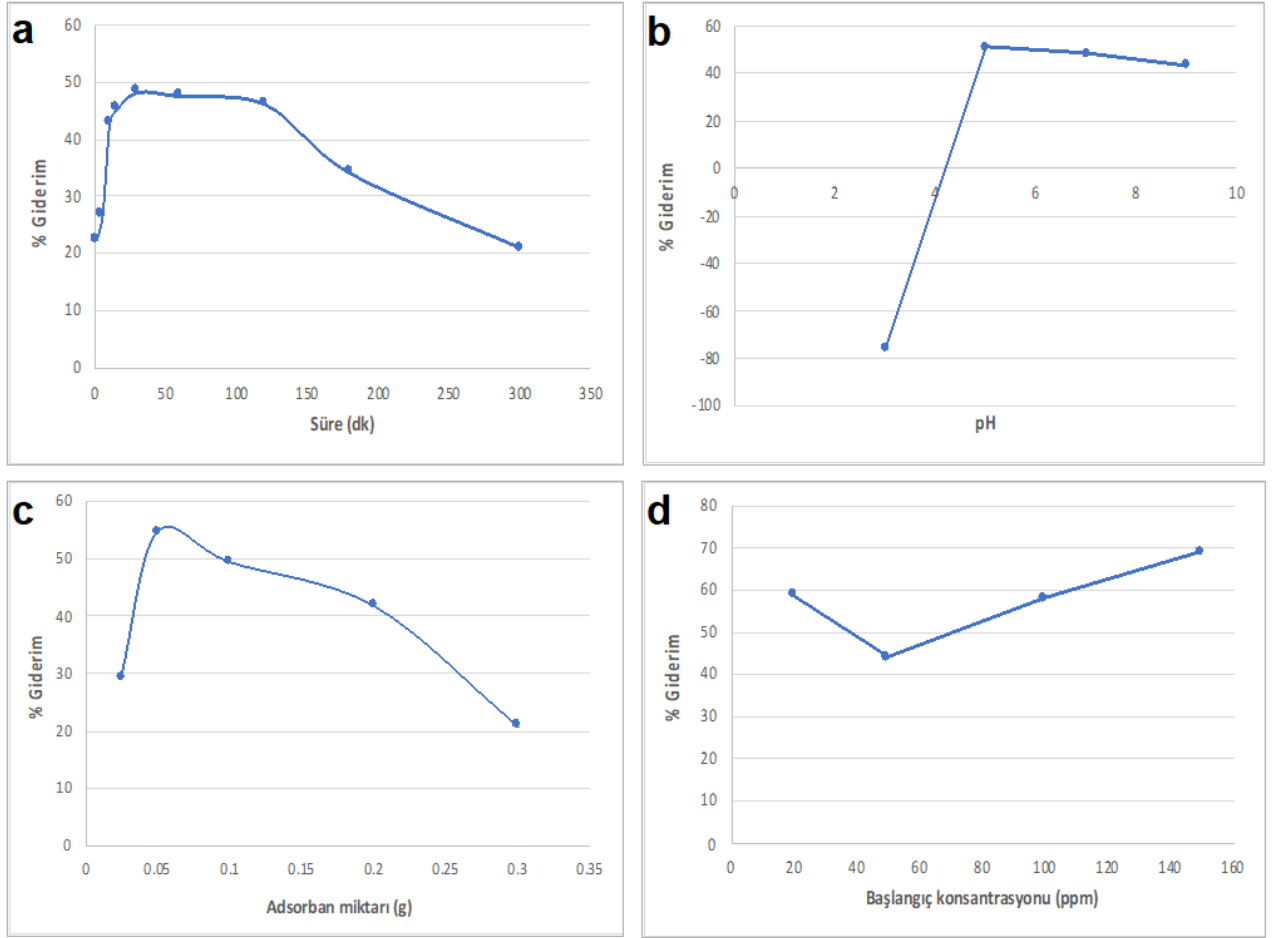
$$qe = K_i * t^{0.5} + C \quad (5)$$

Eşitliklerde, qt (mg/g)= t anında adsorpsiyon kapasitesi, qe (mg/g) = denge anındaki adsorpsiyon kapasitesi, k1 ve k2; sırasıyla yalancı I. derece kinetik modeli ve yalancı II. derece kinetik

modeli için hız sabitleri,  $t$ =zaman (dk),  $K_i$ : parçacık içi taşınmanın hız sabiti ( $g/mg \cdot min$ ),  $C$ : Sabit.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili analiz sonuçları, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı II. derece kinetik modelle eşleştiğini göstermiştir (Şekil 7). Tüm süreler için elde edilen düşük

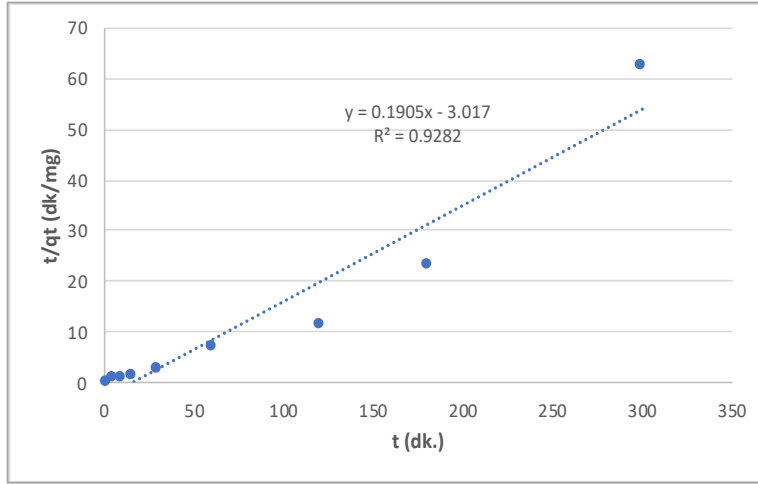
korelasyon değerleri nedeniyle partikül içi difüzyon oluşmamıştır (Şekil 8).



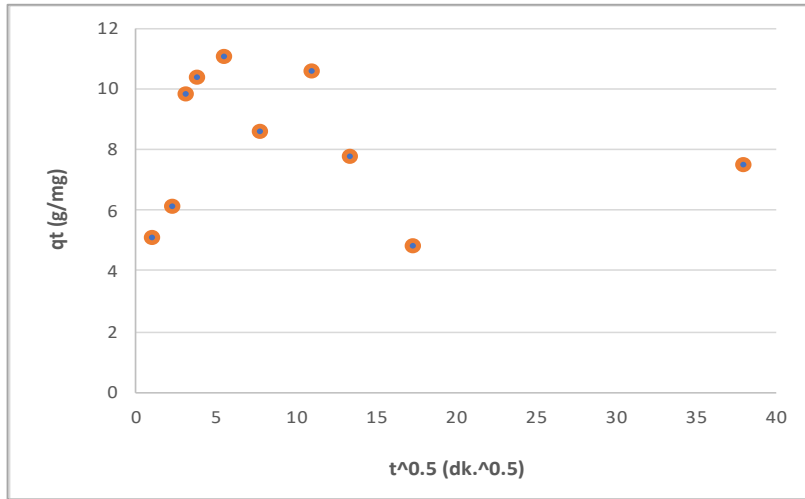
Şekil 6. PAMPSA Yüklü Polianilin üzerine NPX adsorpsiyon davranışı (a: Temas süresi, b: pH, c: adsorban miktarı, d: başlangıç konsantrasyonu) ( $T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ , hız = 300 rpm,  $V = 50 \text{ ml}$ )

Tablo 1. Literatürde naproxen gideriminde kullanılmış olan bazı adsorbanlar ve adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Kitosan modifiyeli atık lastik	2,3	Phasuphan et al., 2019
Aljinat kompozitleri	3,5	Özcan ve Saloğlu, 2019
PAMAM dendrimer	5,96	Kurczewska et al., 2020
Zeolitçe zengin kompozit	16,1	Smiljanić et al., 2021
Doğal kil	37	Khazri et al., 2017
Fıstık kabuğu	55,1	Tomul vd., 2020
Aktif karbon	100	Harputluğil, 2018
PAMPSA Yüklü PANI	103,5	Bu çalışmada



Şekil 7. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyonunun yalancı II. derece kinetik modeli



Şekil 8. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyonunun partikül içi difüzyon modeli

### 3.4. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin Üzerine NPX Adsorpsiyonu İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sisteminin verimliliği hakkında bilgi verir. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyon verimliliği Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modellerine göre incelenmiştir. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşimin olmadığı ve adsorban yüzeyinin homojen yapısı hakkında bilgiyi Langmuir izoterm modeli (Langmuir, 1918), adsorban yüzeyindeki tüm adsorpsiyon alanlarının heterojen yapısı hakkında bilgiyi Freundlich izoterm modeli (Freundlich, 1907) açıklamaktadır. Ayrıca heterojen yüzey enerji sistemleri hakkında bilgi ve heterojen gözenek dağılımının varlığında çok katmanlı adsorpsiyon hakkında bilgi sırasıyla Temkin izoterm modeli ve Harkins-Jura izoterm modelleri ile açıklanmaktadır (Erhayem, Al-Tohami, Mohamed and Ahmida, 2015; Kar, Yılgin and Duranay, 2019).

Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, Temkin izotermi ve Harkins-Jura izotermi modelleri sırasıyla Eşitlik 6, 7, 8 ve 9' a göre verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{KL \cdot q_{max}} \quad (6)$$

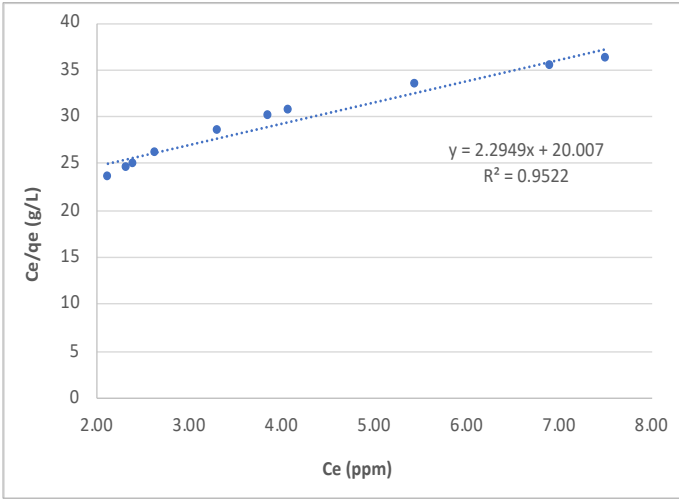
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (8)$$

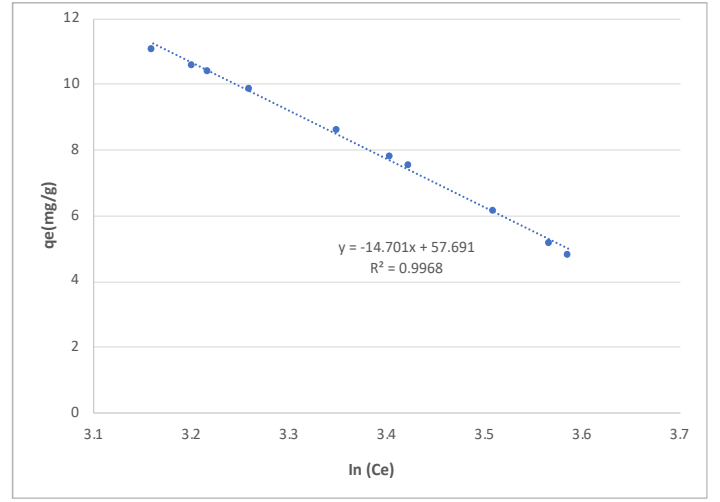
$$\frac{1}{q_e \cdot A^2} = \frac{B_2}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (9)$$

Eşitliklerde, q<sub>e</sub>: Adsorbanın her bir kütlesi için NPX' in miktarı (mg/g), C<sub>e</sub>: Dengedeki konsantrasyon (mg/L), q<sub>max</sub>: Maksimum teorik NPX adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), KL: Langmuir afinite sabiti (L/mg), K<sub>f</sub> ve n: Freundlich sabitleri, A(eğim): Temkin izotermi dengede bağlama sabiti (L/g), b: Temkin izoterm sabiti, R: Genel gaz sabiti (8.314 J/mol\*K), T: Sıcaklık (K), B<sub>2</sub> ve A: Harkins-Jura izoterm sabitleri.

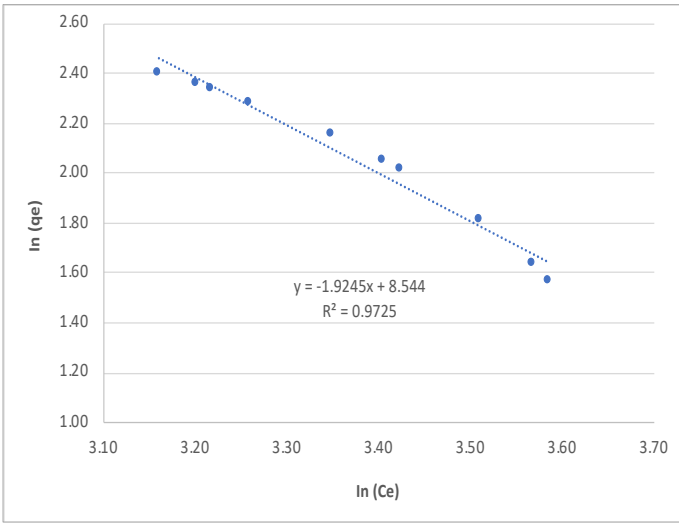
PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyonunun her dört modele (Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modelleri) uyduğu belirlenmiş ve izoterm modelleri sırasıyla Şekil, 9, 10, 11 ve 12 de verilmiştir. Temkin R<sup>2</sup>=0.99 > Freundlich R<sup>2</sup>=0.97 > Langmuir R<sup>2</sup>=0.95 > Harkins-Jura R<sup>2</sup>=0.86 olarak tespit edilmiştir. NPX adsorpsiyonunun en iyi Temkin izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir.



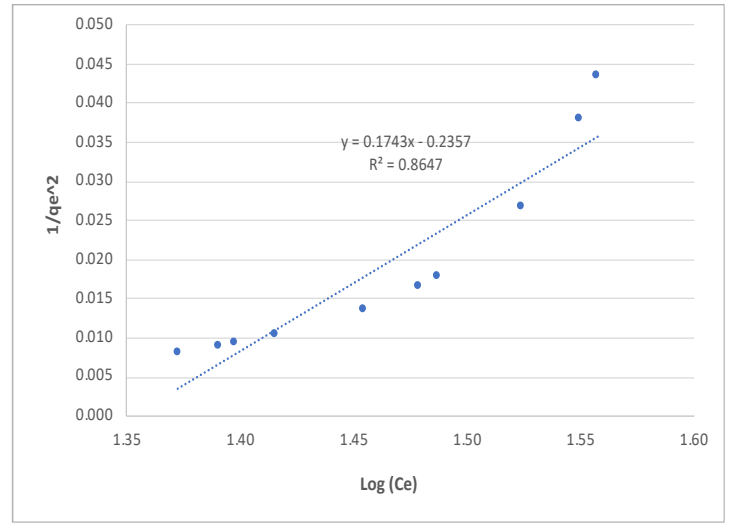
Şekil 9. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeli



Şekil 11. Adsorpsiyonun Temkin izoterm modeli



Şekil 10. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeli



Şekil 12. Adsorpsiyonun Harkins-Jura izoterm modeli

### 3.5. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin Üzerine NPX Adsorpsiyonu Termodinamik Çalışmaları

Adsorpsiyon prosesinin Gibbs serbest enerji farklılığı ( $\Delta G^\circ$ ), Van't Hoff eşitliğinin denge sabiti (Eşitlik 10) ve termodinamiğe göre Gibbs serbest enerji farklılığı ( $\Delta G^\circ$ ) da sabit sıcaklıkta entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) ve adsorpsiyon ısısı ( $\Delta H^\circ$ ) ile ilişkilidir (Eşitlik 11).

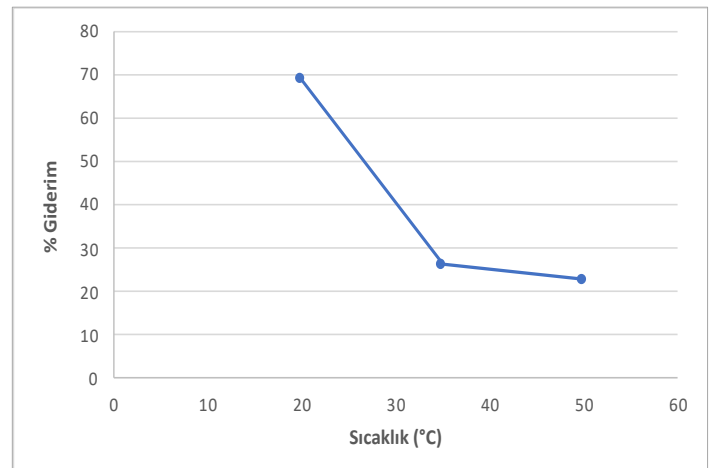
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (11)$$

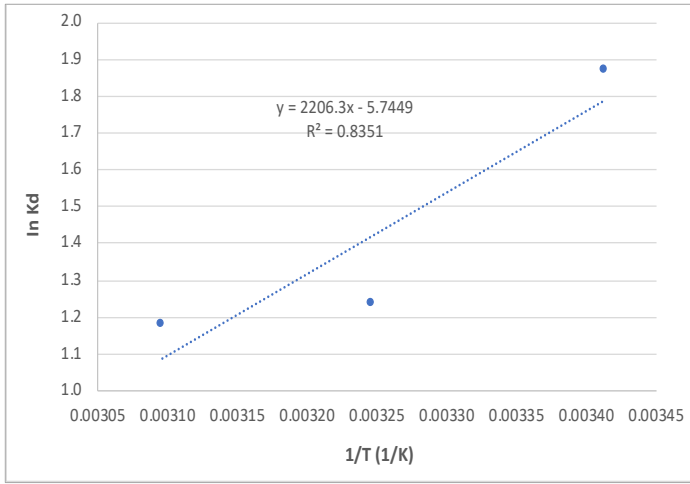
Eşitliklerde, T: Sıcaklık (K), R: İdeal gaz sabiti (8.314 J/mol\*K).

Sıcaklığın artmasına bağlı olarak adsorbantın adsorplama kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 13).  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$ , Van't Hoff eğrisi yardımıyla  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  çizilerek hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) değeri -18.43,  $\Delta S^\circ$ (kJ/mol) değeri 47.76 olarak hesaplanmıştır. 293K, 308 K ve 323K sıcaklık değerleri için sırasıyla  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) değerleri 4.55, 3.17, 3.16'dır (Şekil 14). Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu, pozitif  $\Delta S^\circ$  değerinin katı/çözelti arayüzünde adsorpsiyon işlemi sırasında rastgele bir artış olduğunu ve pozitif  $\Delta G^\circ$  değeri ise

adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelmediğini göstermektedir.



Şekil 13. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX'in adsorpsiyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisi



Şekil 14. Termodinamik parametrelerinin tahmini için lnKd – 1/T grafiği

## 4. Sonuç

Çalışmada PAMPSA yüklenmiş polianilin kullanılarak sulu ortamdan naproksen giderimi incelenmiştir. pH 7, 25°C sıcaklık, 30 dk temas süresi, 0.05g/50 ml adsorban miktarı ve 150 ppm en optimum koşullar için adsorpsiyon prosesi maksimum giderim veriminin %68.99 olduğu tespit edilmiştir. Optimum koşullardaki adsorpsiyon kapasitesi ise 103,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğinin yalnızca II. derece kinetik modelle eşleşmiştir. PAMPSA Yüklenmiş Polianilin üzerine NPX adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, Temkin ve Harkins-Jura izoterm modellerine uyduğu belirlenmiştir. Temkin R2=0.99 > Freundlich R2=0.97 > Langmuir R2=0.95 > Harkins-Jura R2=0.86'dir. NPX adsorpsiyonunun en iyi Temkin izoterm modeline uyduğu belirlenmiştir. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri (-18.43 kJ/mol) adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu, pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri (47.76 kJ/mol) katı/çözümlü arayüzünde adsorpsiyon işlemi sırasında rastgele bir artış olduğunu ve pozitif  $\Delta G^\circ$  değeri ise adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden meydana gelmediğini göstermektedir.

## 5. Teşekkür

Naproksen sodyumun (NPX) tedarikindeki destekleri sebebiyle Abdi İbrahim ilaç firmasına teşekkür ederim.

## Kaynakça

- Ahmad, M., Fatima, M., Hossain, M., & Mondal, A. (2018). Evaluation of naproxen-induced oxidative stress, hepatotoxicity and in-vivo genotoxicity in male Wistar rats. *Journal Of Pharmaceutical Analysis*, 8(6), 400-406. doi: 10.1016/j.jpha.2018.04.002
- Amura, I., Shahid, S., Sarihan, A., Shen, J., Patterson, D. and Emanuelsson, E., (2021). Fabrication of self-doped sulfonated polyaniline membranes with enhanced antifouling ability and improved solvent resistance. *Journal of Membrane Science*, 620, p.117712.
- Bajpai, S., & Bhowmik, M. (2010). Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. Kinetic studies. *Journal Of Applied Polymer Science*, n/a-n/a. doi: 10.1002/app.32263

- Binelli, A., Magni, S., Soave, C., Marazzi, F., Zuccato, E., & Castiglioni, S. et al. (2014). The biofiltration process by the bivalve *D. polymorpha* for the removal of some pharmaceuticals and drugs of abuse from civil wastewaters. *Ecological Engineering*, 71, 710-721. doi: 10.1016/j.ecoleng.2014.08.004
- Boyd, G., Zhang, S., & Grimm, D. (2005). Naproxen removal from water by chlorination and biofilm processes. *Water Research*, 39(4), 668-676. doi: 10.1016/j.watres.2004.11.013
- Ding, T., Lin, K., Yang, B., Yang, M., Li, J., Li, W., & Gan, J. (2017). Biodegradation of naproxen by freshwater algae *Cymbella* sp. and *Scenedesmus quadricauda* and the comparative toxicity. *Bioresource Technology*, 238, 164-173. doi: 10.1016/j.biortech.2017.04.018
- Erhayem, M., Al-Tohami, F., Mohamed, R. and Ahmida, K., (2015). Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies for the Sorption of Mercury (II) onto Activated Carbon from *Rosmarinus officinalis* Leaves. *American Journal of Analytical Chemistry*, 06(01), pp.1-10.
- Feng, L., van Hullebusch, E., Rodrigo, M., Esposito, G., & Oturan, M. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964. doi: 10.1016/j.cej.2013.05.061
- Freundlich, H., (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57U(1).
- Górny, D., Guzik, U., Hupert-Kocurek, K., & Wojcieszynska, D. (2019). Naproxen ecotoxicity and biodegradation by *Bacillus thuringiensis* B1(2015b) strain. *Ecotoxicology And Environmental Safety*, 167, 505-512. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.067
- Gribkova, O., Nekrasov, A., Trchova, M., Ivanov, V., Sazikov, V., Razova, A., Tverskoy, V. and Vannikov, A., (2011). Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain. *Polymer*, 52(12), pp.2474-2484.
- Kar, F., Yılgin, M. And Duranay, N., (2019). Aktifleştirilmiş zeolit ve polivinilrolidon kullanılarak sulu çözümlü metilen mavisinin giderilmesinde adsorpsiyon parametrelerinin belirlenmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*,.
- Kawashima, H. and Goto, H., (2011). Preparation and Properties of Polyaniline in the Presence of Trehalose. *Soft Nanoscience Letters*, 01(03), pp.71-75.
- Khazri, H., Ghorbel-Abid, I., Kalfat, R., & Trabelsi-Ayadi, M. (2016). Removal of ibuprofen, naproxen and carbamazepine in aqueous solution onto natural clay: equilibrium, kinetics, and thermodynamic study. *Applied Water Science*, 7(6), 3031-3040.
- Kızıldaş, H., (2021). Orange G'nin Sulu Çözümlerden Uzaklaştırılması için  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopartiküllerinin Adsorban Olarak Kullanılması; Adsorpsiyon, Kinetik ve Termodinamik Özellikleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi* (21). 43-52.
- Kucuk, İ., & Sarısakal, İ. (2020). Potansiyel Bir Adsorban Olarak Perlit İçeren Polisakkarit Esaslı Küresel Hibrit Tanecikler. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 216-222. doi: 10.31590/ejosat.774982
- Kurczewska, J., Cegłowski, M., & Schroeder, G. (2020). PAMAM-halloysite Dunino hybrid as an effective adsorbent of ibuprofen and naproxen from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 190, 105603.
- Lach, J., & Szymonik, A. (2019). Adsorption of Naproxen Sodium from Aqueous Solutions on Commercial Activated



- Carbons. *Journal Of Ecological Engineering*, 20(10), 241-251. doi: 10.12911/22998993/113419
- Langmuir, I., (1918). The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), pp.1361-1403.
- Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Mamais, D., Nika, M., Bletsou, A., & Thomaidis, N. (2015). Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. *Chemosphere*, 119, S109-S114. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.107
- Ozcan, N., Saloğlu, D., (2019). Sulu Çözümlerden Naproksen Gideriminde Aktif Karbon İçeren Aljinat Kompozitleri. *SETSCI Conference Proceedings*, 4 (6), 12-15, 2019.
- Phasuphan, W., Praphairaksit, N., & Imyim, A. (2019). Removal of ibuprofen, diclofenac, and naproxen from water using chitosan-modified waste tire crumb rubber. *Journal Of Molecular Liquids*, 294, 111554.
- Qurie, M., Khamis, M., Malek, F., Nir, S., Bufo, S., & Abbadi, J. et al. (2013). Stability and Removal of Naproxen and Its Metabolite by Advanced Membrane Wastewater Treatment Plant and Micelle-Clay Complex. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 42(5), 594-600. doi: 10.1002/clen.201300179
- Sarihan, A. (2020). Development of high-permeable PSf/PANI-PAMPSA composite membranes with superior rejection performance. *Materials Today Communications*, 24, 101104. doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101104
- Sarihan, A., Shahid, S., Shen, J., Amura, I., Patterson, D., & Emanuelsson, E. (2019). Exploiting the electrical conductivity of poly-acid doped polyaniline membranes with enhanced durability for organic solvent nanofiltration. *Journal Of Membrane Science*, 579, 11-21. doi: 10.1016/j.memsci.2019.02.030
- Shen, J., Shahid, S., Amura, I., Sarihan, A., Tian, M. and Emanuelsson, E., (2018). Enhanced adsorption of cationic and anionic dyes from aqueous solutions by polyacid doped polyaniline. *Synthetic Metals*, 245, pp.151-159.
- Shen, J., Shahid, S., Sarihan, A., Patterson, D., & Emanuelsson, E. (2018). Effect of polyacid dopants on the performance of polyaniline membranes in organic solvent nanofiltration. *Separation And Purification Technology*, 204, 336-344. doi: 10.1016/j.seppur.2018.04.034
- Smiljanić, D., de Gennaro, B., Daković, A., Galzerano, B., Germinario, C., & Izzo, F. et al. (2021). Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from water by zeolite-rich composites: The interference of inorganic anions on the ibuprofen and naproxen adsorption. *Journal Of Environmental Management*, 286, 112168.
- Szreter, S. (2004). Industrialization and health. *British Medical Bulletin*, 69(1), 75-86. doi: 10.1093/bmb/ldh005
- Tomul, F., Arslan, Y., Kabak, B., Trak, D., & Tran, H. (2021). Adsorption process of naproxen onto peanut shell-derived biosorbent: important role of n –  $\pi$  interaction and van der
- Zhou, H. (2009). Population Growth And Industrialization. *Economic Inquiry*, 47(2), 249-265. doi: 10.1111/j.1465-7295.2008.00151.x
- Zhu, S., Shi, M., Zhao, S., Wang, Z., Wang, J. and Wang, S., (2015). Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane. *RSC Advances*, 5(34), pp.27211-27223.