



**Makale / Research Paper**

**Diklofenak'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması**

Sevda HATUN ALTIN<sup>1a</sup>, Sevde ÜSTÜN ODABAŞI<sup>1b\*</sup>, Hanife BÜYÜKGÜNGÖR<sup>1c</sup>

<sup>1</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 55200 Samsun, Türkiye  
[sevde.ustun@omu.edu.tr](mailto:sevde.ustun@omu.edu.tr)

Received/Geliş: 13.05.2020

Accepted/Kabul: 29.06.2020

**Öz:** Bu çalışmada seçilen ilaç, antiinflamatuvar yapıya sahip ilaçlar içerisinde en yüksek akut toksisitesi bulunan diklofenak ilacıdır. Arıtım yöntemlerinden UV ve kombinasyonları (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) çalışılmıştır. Diklofenak içeren sentetik suyun UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO yöntemleri ile 0-10-20-30-40-50-60 dakikalarda numune alınarak giderimi incelenmiştir. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için 50, 100, 200, 400, 800 mg/L konsantrasyonlarında, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesleri için ise 40, 80, 160, 240, 320 mg/L konsantrasyonlarında farklı diklofenak çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışmada diklofenak konsantrasyonları Sıvı Kromatografi Tandem Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) ve organik kirlilik ise Toplam Organik Karbon (TOK) cihazları ile ölçülmüştür. Tüm proseslerde çalışma koşulları aynı kalmıştır. LCMS/MS analizinde UV prosesi için diklofenak giderim verimi %55,23, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile diklofenak giderimi ise 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda >99,99 bulunmuştur. TOK giderimi UV proste %30,71, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinde ise en yüksek verim 800 mg/L'de %97 olarak bulunmuştur. UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesi sonucunda TOK giderimi 320 mg/L'de sırasıyla %93,23 ve %96,10 bulunmuştur. LC-MS/MS analiz sonuçlarında ise 240 mg/L TiO<sub>2</sub> ve ZnO konsantrasyonlarında diklofenak giderimi >99,99 olarak bulunmuştur. Sonuçlara göre UV prosesinin tek başına etkinliği %10-30 iken UV/ZnO, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi kombinasyonlarında daha etkili giderim verimi (%60->99,99) elde edilmiştir. Maliyet açısından ise optimum proses UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 mg/L) prosesi bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Atıksu; Diklofenak, İleri oksidasyon prosesleri; LCMS/MS; TOK.

**Investigation of The Treatability of Diclofenac by Photochemical Advanced Oxidation Processes**

**Abstract:** The drug selected in this study is diclofenac which has the highest acute toxicity among all of the anti-inflammatory drugs. In this study, UV was integrated with different oxidants (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO), to study the removal efficiency of diclofenac. Synthetic wastewater containing diclofenac drug were treated with the help of UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> and UV/ZnO methods by taking samples at different time intervals of 0-10-20-30-40-50-60 minutes. Different solutions of diclofenac were prepared with concentrations of, 50mg/L, >99.99mg/l, 200mg/L, 400mg/L and 800mg/L for treated with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for UV/TiO<sub>2</sub> and UV/ZnO solutions were prepared with concentrations 40, 80, 160, 240 and 320mg/L. Diclofenac concentration was analyzed by Liquid Chromatography Mass Spectrometry (LCMS/MS) and organic pollutants were analyzed by Total Organic Carbon (TOK) device. The other operating conditions remained the same in all systems. In case of 200 mg/L, LC-MS/MS analysis showed UV removal efficiency was 55.23% and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removal was >99.99%. TOC results showed that 30.71% diclofenac removal with UV and 97% with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> removal, in case of 800 mg/L concentration. In case of 320mg/L, TOC analysis showed that UV/TiO<sub>2</sub> and UV/ZnO processes removal efficiency were respectively 93.23% and 96.10%. LC-MS/MS analysis results showed that >99.99% removal efficiency at 240 mg/L in both of TiO<sub>2</sub> and ZnO concentrations. According to the results, while the effectiveness of the UV process alone is 10-30%, more effective removal efficiency (%60->99.99) was obtained in combinations such as UV/ZnO, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In terms of cost, optimum process UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200 mg/L) process was found.

**Keywords:** Wastewater; Diclofenac; Advanced oxidation processes; LCMS-MS, TOC.

*Bu makaleye atıf yapmak için*

Altın, S.H., Üstün Odabaşı S., Büyükgüngör H., "Diklofenak'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2020, 7(3); 1110-1121.

*How to cite this article*

Altın, S.H., Üstün Odabaşı S., Büyükgüngör H., "Investigation of The Treatability of Diclofenac by Photochemical Advanced Oxidation Processes" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2020, 7(3); 1110-1121.

ORCID: <sup>a</sup> 0000-0002-7828-8775, <sup>b</sup> 0000-0003-3533-4089, <sup>c</sup> 0000-0003-1201-6862

## 1. Giriş

Diklofenak, kullanımı yaygın olan non-steroidal anti-inflamatuar ağrı kesici grubunda bulunmaktadır [1]. Bu farmasötik; oral yoldan, enjeksiyon şeklinde ve krem olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Diklofenak vücuda alındıktan sonra biyotransformasyon sonucu, oluşan metabolitleri ve % 1'den az miktarı değişmeyen molekül biçimiyle idrarla atılır. Geri kalan kısım ise dışkıyla atılmaktadır [2].

Diklofenak anti-inflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut etkiye sahip kimyasal olması nedeniyle çevresel risk açısından büyük önem taşımaktadır [3]. Yapılan çalışmalarda, balıklarda gözlemlenen en düşük etki konsantrasyonu (LOEC) değeri; 1 µg/L diklofenak konsantrasyonu olduğunda karaciğer, böbrek ve solungaç hücrelerinde değişimler ve LOEC değeri 5 µg/L olduğunda böbrek dokusunda bozulmalar ve solungaç yapılarında değişimler rapor edilmiştir [4]. 0,01-10 mg/L diklofenak konsantrasyonuna maruz kalan balıklarda yumurtadan çıkma sürecinde gecikme ve başarısızlık gözlenmiştir [5].

Kanalizasyon sistemine ulaşan ilaç kalıntılarının, özellikle diklofenagin, klasik atıksu arıtma tesislerinde giderimi tam olarak gerçekleşmemektedir [6,7]. Ülkemizde diklofenagin Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği'ne göre nehirler, göller, kıyı ve geçiş sularında 100 µg/L altında olması gerekmektedir [8]. Bu nedenle diklofenak kalıntılarının atıksu arıtma tesislerinden alıcı ortama deşarjlarında belirlenen limit değerinin altına düşürülmesi gereklidir. Bu tür kirleticilerin gideriminde konvansiyonel metotlar yetersiz kalacağı için ileri arıtım proseslerinden (İOP) yardım alınması gerekmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda farmasötiklerin İOP'leri ile giderimi artış göstermektedir [9,10] Bunun en önemli sebebi; farmasötiklerin arıtılırken parçalanması, bazı durumlarda bozunma yan ürünlerinin orijinal üründen daha fazla biyolojik olarak bozunması ve daha az toksik olmasıdır. Bu nedenle İOP'leri biyolojik bir işlem sonrasında rahatça uygulanabilmektedir [11]. Kimyasal ve biyolojik proseslere göre İOP'lerinin en önemli avantajı; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma gibi işlemlerle kirleticiyi başka bir faza aktarmaması aksine kirleticiyi tamamen mineralizasyona uğratarak, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi son ürünlere dönüştürmesidir [12]. Farmasötiklerin giderimde yaygın olarak kullanılan İOP'ler arasında, Ozon/Hidrojen peroksit, Ozon/Ultraviyole, Hidrojen peroksit/Ultraviyole, Ozon/Hidrojen peroksit/Ultraviyole prosesleri, Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi, heterojen Fenton sistemleri, fotokataliz yöntemleri bulunmaktadır [13].

Bu çalışmanın amacı, konvansiyonel sistemlerle tam olarak giderimi gerçekleşmeyen diklofenagin ileri oksidasyon proseslerinden sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesleri ile giderim verimlerini karşılaştırmaktır. Giderim verimleri Sıvı Kromatografi Tandem Kütle Spektrometresi (LCMS/MS) ve Toplam Organik Karbon (TOK) cihazları ile belirlenmiştir. Ayrıca diklofenagin bu proseslerle bozunmasına ilişkin kinetik hesaplamalar yapılmış ve optimum prosesin tespiti için maliyet hesaplamaları da yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Analizde Kullanılan Kimyasallar

Diklofenak sodyum tuzu (saflık ≥98,5) Sigma-Aldrich firmasından ve hidrojen peroksit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%35 saflıkta) Merck, Titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) (%99 saflıkta) Merck ve Çinko oksit (ZnO) (%99 saflıkta) Carlo Erba Reagents firmasından temin edilmiştir. Sentetik su için kullanılan diklofenak ise piyasadan 25 mg/ml diklofenak konsantrasyonu içeren ampül ilaçtan temin edilmiştir. Diklofenagin ana özellikleri ve yapısı Tablo 1'de verilmiştir. Tüm stok çözeltiler 100 mg/L konsantrasyonunda saf su ile hazırlanmış ve karanlıkta +4 °C'de muhafaza edilmiştir.

**Tablo 1.** Diklofenak'ın fizikokimyasal özellikleri [10, 11]

İlaç	Diklofenak Sodyum Tuzu
CAS No. Kullanım	15307-79-6
Molekül Formülü	Analjezik, antienflamatuar
Molekül Ağırlığı	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Suda Çözünürlük	318,13 g/mol-1
Log Kow	2425 mg/L (25 °C)
Buhar Basıncı	0,7- 4,5 (pH'a bağlı)
pKa	$4.75 * 10^{-14}$ mm Hg
Henry Sabiti	4.15

## 2.2. Analizde Kullanılan Çeşme Suyunun Özellikleri

Tüm giderim çalışmalarında ilaç çözeltileri hazırlamakta kullanılan çeşme suyunun analizleri yapılmıştır. Çeşme suyunun yapılan ilk analiz sonuçları ise Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 2.** Çalışmada kullanılan çeşme suyunun özellikleri

Parametreler	Birim	Değerler
pH	pH birimi	6,98
Toplam çözünmüş madde	$\mu$ S/cm	329
Bulanıklık	NTU	1,2
Sıcaklık	°C	19,8
Çözünmüş oksijen	mg/L	7,02
Toplam organik karbon	mg/L	2,02
Toplam azot	mg/L	0,75
Toplam fosfor	mg/L	0,28

## 2.3. Deneysel Prosedür ve Hesaplama

Çalışmada UV reaktörü olarak 50 Hz, 220 v, 254 nm (UV-C) dalga boyunda ışık yayan Tetra marka UV reaktörü kullanılmıştır. UV reaktör içerisine, hazırlanan ilaç çözeltileri Watson Marlow marka peristaltik pompa ile iletilmiştir. UV reaktörünün hacmi  $500 \text{ cm}^3$  olup hidrolik alıkonma süresi 60 dakikadır. Çalışmada sabit 10 rpm hız ve 8,3 ml/dk debisi ile çözelti UV reaktörüne verilmiştir. İşlem manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleşmiş ve sistem sürekli olarak 60 dakika boyunca işletilmiştir. Çalışma boyunca pH ile ilgili bir ayarlama yapılmamış, çözeltilerin kendi pH değerinde çalışılmıştır. Ancak prosesin başında ve sonunda düzenli olarak pH ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen veriler pH değerlerinde önemli bir değişim olmadığını göstermiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında; UV reaktörünün tek başına kullanılması ile ilaç giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. UV reaktör içerisine 500 ml hacmindeki 5 mg/L diklofenak içeren ilaç çözeltisi 60 dakika süre ile çalıştırılarak UV ışığına tabi tutulmuştur. Bu süre içerisinde daha önceden belirlenen sürelerde (10-20-30-40-50-60 dk), reaktör çıkışından düzenli olarak örnekler alınmıştır. Bu işlemlerin hepsi manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi denenmiştir. Çalışma koşulları sadece UV prosesi ile aynı şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan ilaç çözeltilerine derişimleri 50, 100, 200, 400, 800 mg/L olan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1000 mg/L stok çözeltisinden ilave edilmiştir. Bu işlemlerin hepsi manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesleri denemiştir. Çalışma koşulları UV prosesi ile aynı kalmak şartıyla çözeltilere 40, 80, 160, 240, 320mg/L derişimlerini sağlayacak şekilde TiO<sub>2</sub> ve ZnO, 1000 mg/L stok çözeltileri kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Bu işlemlerin hepsi manyetik karıştırıcı eşliğinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm analizler sonucunda Denklem (1)'e göre diklofenak giderim verimleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{Verim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Analizi yapılan tüm numunelerin giriş ve çıkış değerleri LC-MS/MS ve TOK cihazları ile ölçülmüş her biri için ayrı ayrı kinetik hesaplaması ve maliyet hesaplamaları yapılmıştır.

### 2.3. Analitik Yöntemler

Bu çalışmada kullanılan LCMS/MS cihazı (Liquid chromatography-tandem mass spectrometry/mass spectrometry), Shimadzu LCMS-8040 markadır. Metot belirleme çalışmalarında mobil fazları hazırlamakta metanol, amonyum hidroksit ve ultra saf su kullanılmıştır. Diklofenak için standart maddeden ilk olarak 1000 µg/L derişimlerde stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden ise gerekli seyrelmeler yapılarak LCMS/MS cihazının ölçüm limitlerine uygun olacak şekilde hazırlanmıştır. Kalibrasyon eğrileri 10-25-50-75-100-150 µg/L arasında hazırlanmıştır. Kalibrasyonu eğrisinin korelasyon katsayısı 0,99'dan büyük ( $R^2 > 0,99$ ) olarak hesaplanmıştır. Analizi yapılacak numuneler 0,45 µm membran uçlu şırınga filtrelerden geçirilerek LCMS/MS cihazında ölçümleri yapılmıştır.

**Tablo 3.** Metot doğrulama değerleri

Metot Doğrulama Değerleri	Diklofenak
Regresyon katsayısı ( $R^2$ )	0,9982
LOD (tespit limiti-µg/L)	0,1612
LOQ (ölçüm limiti-µg/L)	0,5376
Alıkonma süresi (dk)	2,452

Diklofenak standardı için LCMS/MS çalışma prensibi: Pozitif modda elektrosprey iyonizasyonlu (ESI) kütle spektrometresinde ölçülmüş kolon olarak ise C18 analitik kolon (50mmx30mmx2,7µm) kullanılmıştır. Gaz sıcaklığı (Ar) 350°C'de 3 L/dk akışta ve 660 bar basınçtır. Taşıyıcı gaz (N<sub>2</sub>) sıcaklığı ise 250°C ve 15L/dk akıştır. Kapiler voltaj ise 4500 volt'tur. Fırın sıcaklığı 40 °C ve enjeksiyon hacmi ise 20 µL'dir. İyonizasyon modu ESI (+) ve alıkonma süresi 2,452 dk'dır.

**Tablo 4.** Gradient programı

Mikrokirletici	Zaman (dk)	Mobil Faz A (%)	Mobil Faz B (%)
<b>Diklofenak</b> (%A 0,0025 NH <sub>4</sub> OH %B CH <sub>3</sub> OH)	T=0	70	30
	T=1	70	30
	T=1,5	5	95
	T=4,5	5	95
	T=4,51	70	30
	T=6	70	30

UPLC sistem gradient modda A fazı için ultra saf su ve %0,0025'lik amonyum hidroksit (NH<sub>4</sub>OH) (v:v: 70:30), B fazı için HPLC derecesinde metanol (CH<sub>3</sub>OH) (v:v: 70:30) kullanılmıştır. Program B fazı %30 hacim A fazı %70 hacim 10 dakika farklı çalıştırma süresi ile 0-1 dk %70 ultra saf su+0,0025 amonyum hidroksit %30 hacim metanol, 1-4,5 dk %5 ultra saf su+0,0025 amonyum

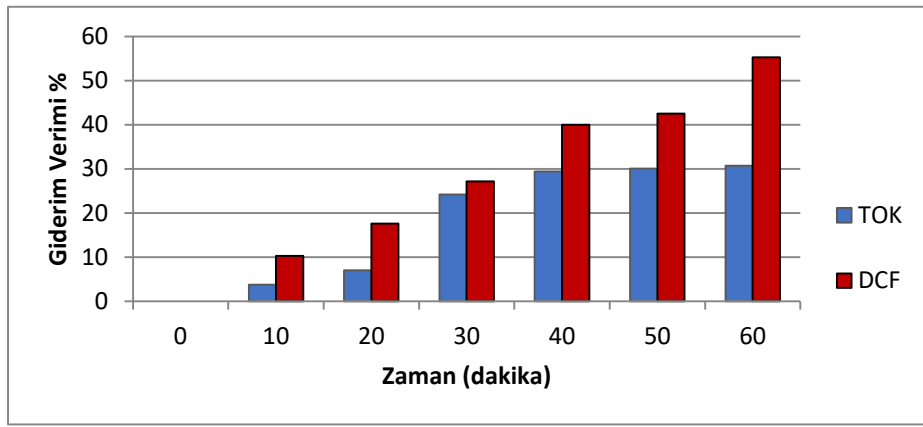
hidroksit ve %95 hacim metanol, 4,5-10 dk %70 hacim ultra saf su+0,0025 amonyum hidroksit ve %30 hacim metanol verilerek 1,5 ml enjeksiyon hacmi seçilmiştir. Metot doğrulama değerleri Tablo 3’de, Gradient program Tablo 4’te verilmiştir.

TOK ölçümlerinde, Shimadzu TOC V-CPN marka cihazı kullanılmıştır. Analiz metodu ise SM 5310 B seçilmiştir. Seçilen metodun LOD (algılama sınırı) 0,411 mg/L, LOQ (tayin sınırı) 1,37 mg/L’dir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Sadece UV Proses ile Diklofenak Giderimi

İlk olarak diklofenanın sadece UV reaktörü kullanılarak giderim verimi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmada 60 dakikalık işlem süresince farklı çalışma sürelerinde çıkış numuneleri alınarak bu sürelerdeki giderim verimleri değerlendirilmiştir. Sonuçlar Şekil 1’de gösterilmiştir.



Şekil 1. UV proses ile farklı sürelerde LCMS/MS ve TOK giderimi

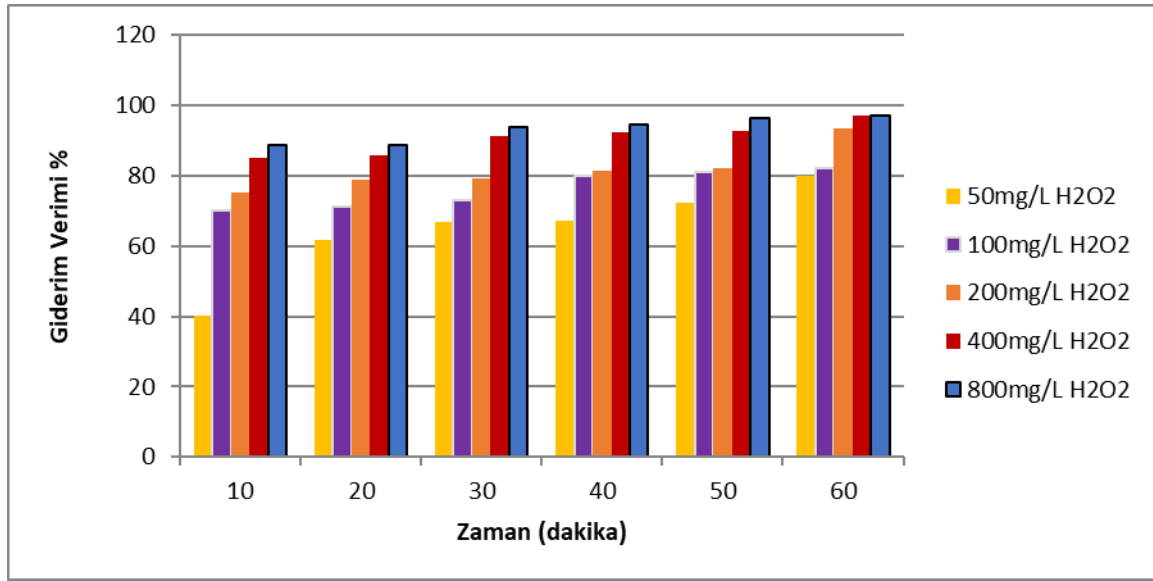
Şekil 1’de görüldüğü gibi zamana bağlı olarak giderim verimleri artmaktadır. TOK giderimi %30,71, diklofenak giderimi ise %55,22 bulunmuştur. UV ışığı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların en önemli dezavantajı elektrik tüketiminin fazla olmasıdır [16]. Bu durumda ekonomik açıdan uygun bir işletme koşulu olarak görülmemektedir. Bu bilgiler doğrultusunda tek başına UV kullanımının diklofenak giderimde yeterli olmadığı veya daha uzun proses sürelerine ihtiyaç duyulduğu düşünülmektedir.

#### 3.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Proses ile Diklofenak Giderimi

Diklofenak giderimi için çalışmanın ikinci aşamasında UV reaktörüne ilave olarak OH• radikali oluşumunu arttırmak ve dolayısıyla da daha fazla giderim verimi elde etmek için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. TOK giderim verimleri Şekil 2 ve diklofenak giderim verimleri Şekil 3’te verilmiştir.

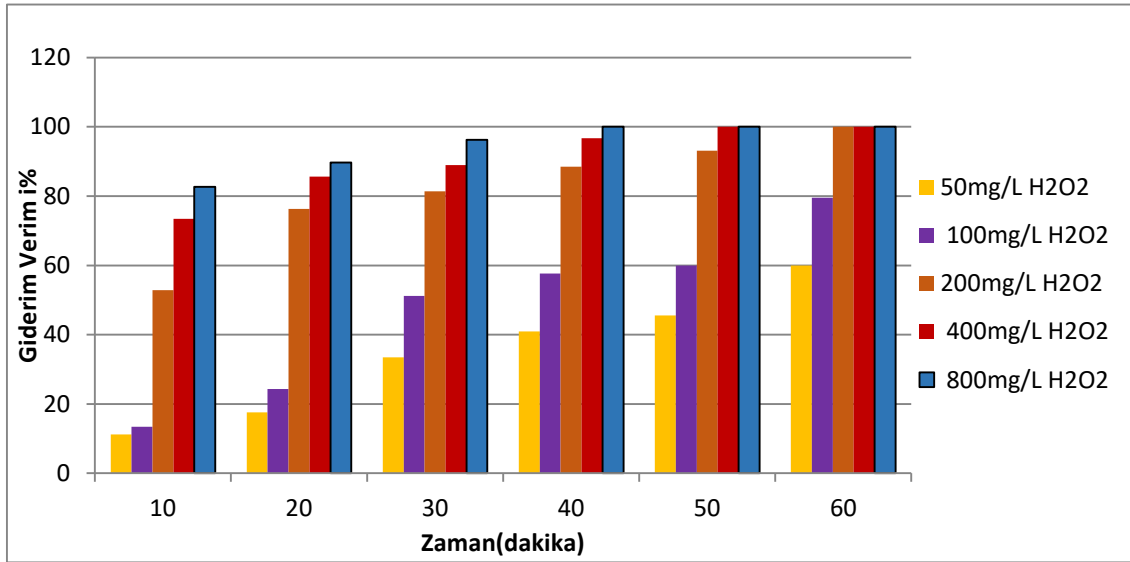
TOK giderim sonuçlarına göre UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesinin etkinliği 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında ortaya çıkmaktadır. Yalnızca UV ile giderimde 60. dakikanın sonunda verim %30,71 iken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile 10. dakikada bu değer %40 oranına ulaşmıştır. 50 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi sonucu 60. dakikada verim %80’e tekâmül etmektedir. 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında tüm süre sonunda verim %93,57’e ulaşmıştır. 400 ve 800 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde yaklaşık %98 oranında TOK giderim verimleri elde edilmiştir. TOK giderim çalışması ile diklofenak ilacı dışında organik maddelerin ne kadar giderildiği de tespit edilmiştir. Giri ve ark. [17], laboratuvar ortamında yaptıkları çalışmada, analiz sonuçlarında

diklofenak için  $H_2O_2$  ilavesiyle kısa reaksiyon sürelerinde çok verimli bir şekilde bozunma sağladıklarını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2. UV/ $H_2O_2$  proses ile farklı sürelerde TOK giderimi

Şekil 3'te görüldüğü üzere UV/ $H_2O_2$  proseslerinde  $H_2O_2$  derişimi arttıkça diklofenak giderim verimi de daha kısa sürede daha yüksek değerler almaktadır. Analiz sonuçları incelendiğinde tüm reaksiyon süresi sonunda 50 ve 100 mg/L  $H_2O_2$  derişimleri ile diklofenakın tamamen giderilemediği tespit edilmiştir.



Şekil 3. UV/ $H_2O_2$  proses ile farklı sürelerde Diklofenak giderim verimleri

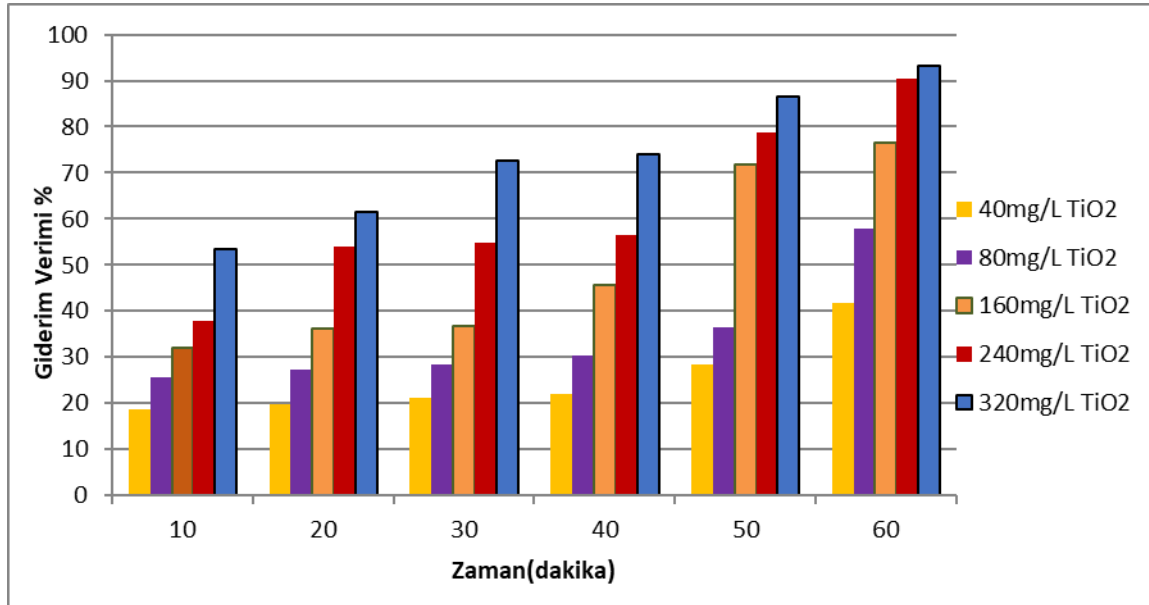
50 mg/L  $H_2O_2$  varlığında verim %60'a, 100 mg/L'de ise %80'e yaklaştığı görülmektedir. Ancak 200mg/L  $H_2O_2$  varlığında 60.dakikada, 400 mg/L  $H_2O_2$  varlığında 50. dakikada, 800 mg/L'de ise 40.dakikada diklofenakın tamamının giderildiği görülmektedir. Buradaki amaç, olabildiğince az kimyasal madde kullanıp kısa sürede yüksek giderim verimi elde etmektir.

Kim ve ark. [18], yaptıkları bir çalışmada; UV yöntemiyle arıtım sırasında farmasötiklerin foto bozunması ile ilgili  $H_2O_2$  ilavesinin etkisini araştırmışlardır. UV arıtımına  $H_2O_2$  ilave etmek

suretiyle farmasötiklerin bozunmasının arttığı tespit edilmiştir. Yine Vogna ve ark. [1], yaptıkları bir başka çalışmada,  $H_2O_2/UV$  sistemlerinin diklofenak parçalanmasının başlamasında etkili olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmamızın analiz sonuçları, bu çalışmalarla benzerlik göstermiş olup UV sistemine  $H_2O_2$  ilave edilmesi hem TOK hem de diklofenak giderim verimlerini olumlu etkilemiştir.

### 3.3. UV/ $TiO_2$ Proses ile Diklofenak Giderimi

Çalışmanın bu bölümündeki amaç, UV ışığı kombinasyonu ile  $TiO_2$  fotokatalizörünün Diklofenak giderimi üzerindeki etkinliğini belirlemektir. TOK giderimi Şekil 4 ve Diklofenak giderimi Şekil 5'te verilmiştir.



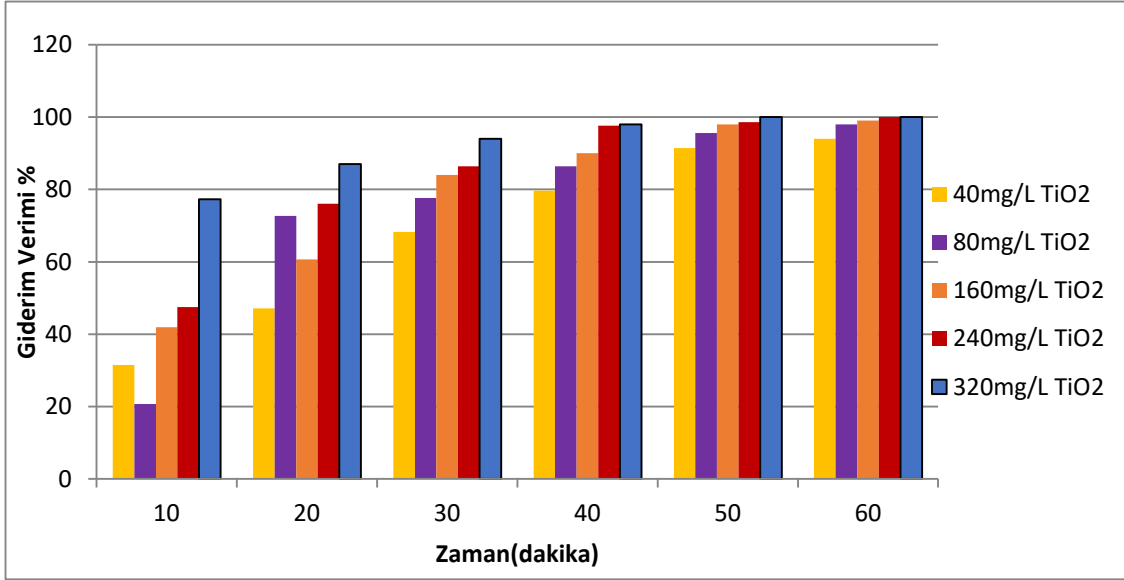
Şekil 4. UV/ $TiO_2$  proses ile farklı sürelerde TOK giderimi

Şekilde gösterildiği gibi yapılan deneyde  $TiO_2$  konsantrasyonu arttığında giderim TOK giderim verimi artış göstermektedir. 40 mg/L ile başlanan  $TiO_2$  ilavesi 320 mg/L ye kadar çıkarılmıştır ve orantılı olarak TOK gideriminin de arttığı gözlenmiştir. TOK gideriminde en yüksek değer 320 mg/L  $TiO_2$  konsantrasyonunda 60 dakika süre sonunda %93 olarak gözlenmiştir. Pérez-Estrada ve ark. [19], yaptıkları çalışmada diklofenanın pH 3'te yapılan analiz sonuçlarında 3 saat içinde TOK giderimini %90 olarak tespit etmişlerdir. Analiz sonuçları TOK giderimine,  $TiO_2$  konsantrasyonun etki ettiği ve konsantrasyon arttıkça giderim veriminin de arttığını göstermektedir.

Şekil 5'te 60 dakikalık süre sonunda tüm değerler için diklofenak giderim verimleri %90'ın üzerinde olduğu görülmektedir. 240 mg/L  $TiO_2$  konsantrasyonu ile 60. dakika sonunda ve 320 mg/L  $TiO_2$  konsantrasyonu kullanımı ile 50. dakika sonunda diklofenanın tamamen giderimi gerçekleşmiştir. Ekonomik açıdan sürenin mi yoksa  $TiO_2$  konsantrasyonun mu fazla kullanması daha faydalı olacağını tespiti için maliyet analizi yapılmıştır. Maliyet analizi sonucuna göre 240mg/L'den daha fazla  $TiO_2$  kullanılmasının giderim verimi açısından daha fazla bir yarar sağlamayacağı da tespit edilmiş ve cihazın 10 dakika daha fazla çalıştırılmasının uygun olacağına karar verilmiştir.

Benitez ve ark. [20], ilaçların farklı kimyasal arıtım yöntemleri ile bozunmalarını inceledikleri çalışmada UV/ $TiO_2$  prosesi ile en yüksek giderim verimleri tespit etmişlerdir [20]. Yine Sarasidis ve ark. [21] yaptıkları başka bir çalışmada, diklofenak gideriminde UV/ $TiO_2$  prosesi ile 500 mg/L  $TiO_2$  konsantrasyonu ilavesi ile diklofenanın giderim veriminin %99 olarak tespit etmişlerdir.

Ahmed ve ark. [22], yaptıkları bir diğer çalışmada ise, diklofenagin de içinde bulunduğu üç ilacın UV/TiO<sub>2</sub> oksidasyonu ile arıtımını araştırmışlardır. İncelenen tüm bileşikler için % 50 TOK giderim veriminin elde edildiğini bildirmişlerdir. Tokumura ve ark. [23] yaptıkları çalışmada ise UV/TiO<sub>2</sub> kombinasyonu ile atık su matrisindeki ilaçların önemli ölçüde giderildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, diklofenak giderim veriminin %55,6-94,4 arasında olduğunu tespit etmişlerdir.

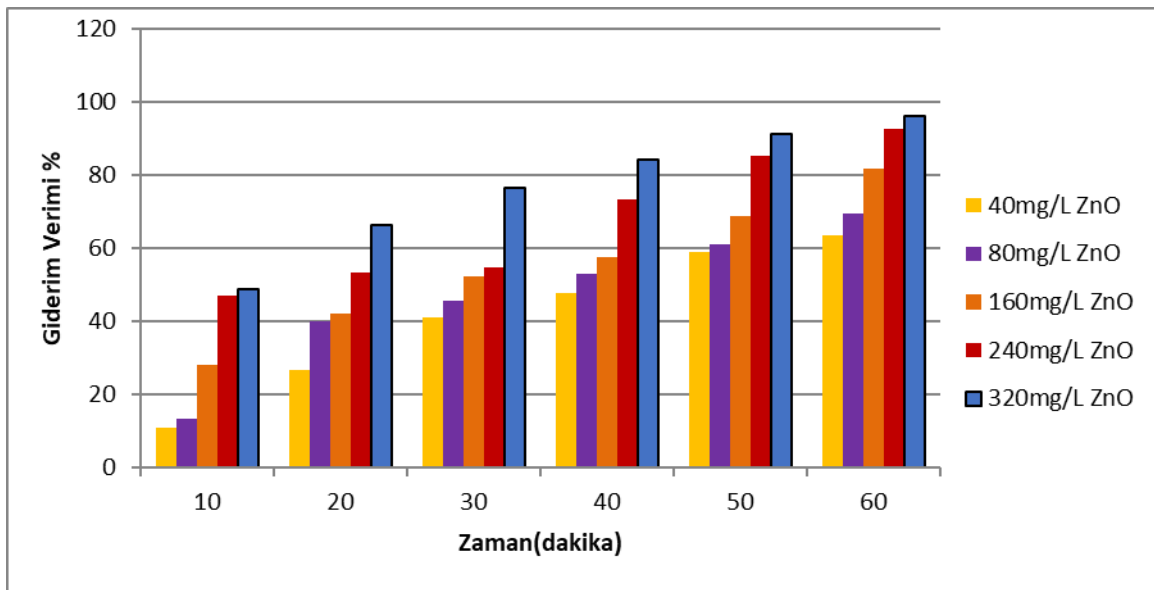


Şekil 5. UV/TiO<sub>2</sub> proses ile farklı sürelerde Diklofenak giderim verimleri

Tokumura *et al.* (2016) yaptıkları çalışmada ise UV/TiO<sub>2</sub> kombinasyonu ile atık su matrisindeki ilaçların önemli giderildiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, Diklofenak giderim veriminin %55,6-94,4 arasında olduğunu tespit etmişlerdir [19].

### 3.4. UV/ZnO Proses ile Diklofenak Giderimi

Çalışmanın bu bölümde ise bir başka fotokatalizör olan ZnO ile UV kombinasyonu denenmiş ve diklofenagin giderim verimi belirlenmiştir. TOK giderimi Şekil 6 ve DCF giderimi Şekil 7'de verilmiştir.

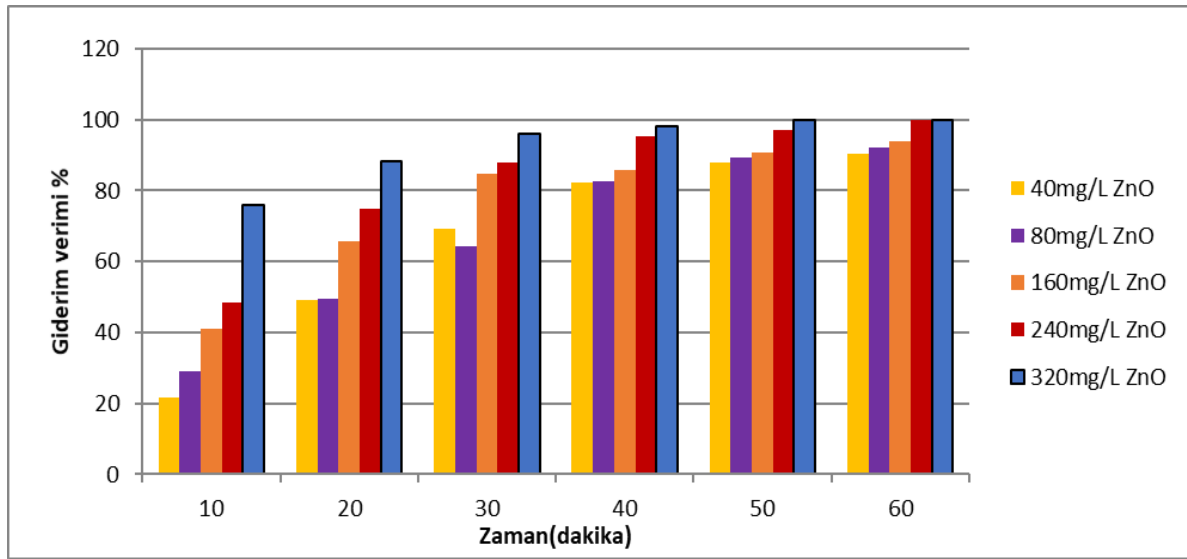


Şekil 6. UV/ZnO proses ile farklı sürelerde TOK giderimi



Çalışmada ilk olarak TOK giderim verimleri incelenmiş ve ZnO konsantrasyonu arttıkça giderim veriminin de artış gösterdiği tespit edilmiştir. 40, 80, 160, 240 ve 320 mg/L ZnO konsantrasyonları için 60 dakika sonundaki giderim verimleri sırasıyla; % 63,33, 69,52, 81,74, 92,41 ve 96,10 olarak bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde en yüksek TOK giderim verimi 320 mg/L konsantrasyonu ile elde edilmiştir.

Yapılan benzer literatür çalışmalarında ise ilaç kalıntı üzerinde ZnO yarı katalizörünün TOK giderim verimi incelendiğinde verime olumlu yönde etki ettiği tespit edilmiştir. Ong ve ark. [24] kalıcı organik kirleticiler üzerine yaptığı çalışmada, en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan ZnO'nun en yüksek giderim verimi sağladığını bildirmişlerdir. Karaca ve ark. [25], tarafından yapılan başka bir çalışmada ise montmorillonit destekli ZnO katalizör ile gerçekleştirilen naproksenin katalitik oksidasyon reaksiyonunda da gözlenmiş, TOK gideriminin ZnO derişimi ile arttığını tespit etmişlerdir.



Şekil 7. UV/ZnO proses ile farklı sürelerde DCF giderim verimleri

Çalışma diklofenak giderim verimi incelendiğinde, 40 mg/L ZnO konsantrasyonunda %90,32 ve 160 mg/L ZnO konsantrasyonunda ise 50. dakikada %90,86 giderim verimi tespit edilmiştir. 240mg/L ZnO konsantrasyonu ile 60. dakikada ve 320 mg/L ZnO konsantrasyonu ile ise 50. dakikada diklofenanın tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Madhavan ve ark. [26] yaptıkları benzer bir çalışmada, sulu ortamda bulunan diklofenanın bozunmasını üç fotokatalist (TiO<sub>2</sub>, ZnO ve Fe-ZnO) kullanarak incelemişler ve UV/ZnO kombinasyonun diklofenak DCF giderimde etkili olduğunu belirtmişlerdir.

### 3.5. Kinetik Çalışmalar

Diklofenak ilacının sadece UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> ve UV/ZnO prosesleri ile giderim verimleri belirlenmiş ve tüm konsantrasyon değerleri için sıfırıncı, birinci ve ikinci derece reaksiyon

Tablo 5. Diklofenak ile ilgili optimum kinetik analiz sonuçları

Prosesler	0.derece		1. derece		2.derece	
	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k
Sadece UV	<b>0,98</b>	<b>0,06</b>	0,97	0,01	0,93	3*10 <sup>-6</sup>
UV/200 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,77	0,09	<b>0,97</b>	<b>0,05</b>	0,90	0,03
UV/320 mg/L TiO <sub>2</sub>	0,58	0,06	<b>0,97</b>	<b>0,09</b>	0,76	0,22
UV/240 mg/L ZnO	0,78	0,08	<b>0,99</b>	<b>0,07</b>	0,85	0,11

kinetikleri incelenmiştir. Kinetik çalışmasında, diklofenak için optimum sonuçlar dikkate alınmıştır. Tablo 5'te kinetik sonuçları kalın punto ile yazılmıştır. Bu sonuçlara göre, sadece UV prosesi sıfırıncı dereceden, diğer prosesler ise birinci dereceden kinetik modeline uygun olduğu tespit edilmiştir.

### 3.6. Maliyet Analizi

Çalışma sonucunda her prosesin optimum değerlerini belirlemek için maliyet hesaplaması yapılmıştır. Hesaplamalar yapılırken, proseslerde kullanılan UV reaktörünün elektrik tüketimi ve kullanılan kimyasalların sarfiyatları göz önüne alınmıştır. Maliyet hesabı ile ilgili cihaz verileri: reaktördeki UV lambasının saatlik elektrik enerjisi sarfiyatı 16 watt, peristaltik pompanın sarfiyatı ise 100 watt'tır. Elektrik birim fiyat 1kWh'yi 53,57 kuruştur [27]. Kimyasalların fiyatları ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kimyasalının litre fiyatı 43,00 TL, TiO<sub>2</sub> kimyasalının kilogram fiyatı 1.470,00 TL ve ZnO kimyasalının kilogram fiyatı 280,00 TL olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar, sistemin atıksu arıtma tesislerine uygulanması planlandığı için metreküp (m<sup>3</sup>) cinsinden yapılmıştır. Maliyet analizi sonuçları Tablo 6'da verilmiştir.

**Tablo 6.** Diklofenak maliyet analizleri

Prosesler	Optimum Giderim verimi %	Optimum Süre dk	Maliyet TL ₺	Dolar \$	Euro €
Sadece UV	55,23	60	124	21,64	19,43
UV/200 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>99,99	60	168	29,31	26,33
UV/400 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>99,99	50	190	33,15	29,78
UV/800 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	>99,99	40	254,80	44,46	39,93
UV/240 mg/L TiO <sub>2</sub>	>99,99	60	828	144,50	129,80
UV/320 mg/L TiO <sub>2</sub>	>99,99	50	1043,8	182,16	163,60
UV/240 mg/L ZnO	>99,99	60	258,40	45,09	40,50
UV/320 mg/L ZnO	>99,99	50	283	49,38	44,35

Maliyet analizi sonucuna göre UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi için 200 mg/L, UV/TiO<sub>2</sub> prosesi için 240 mg/L ve UV/ZnO prosesi için ise 240 mg/L konsantrasyonları optimum olarak bulunmuştur. Optimum proses seçimi ise sadece UV prosesinde diklofenanın tamamı giderilemediği için UV kombinasyonları (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> ve ZnO) arasında belirlenmiştir. Maliyet hesaplamasına göre optimum proses UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi seçilmiştir.

### 4. Sonuçlar

İlaç kalıntılarının sucul ortamlarda bulunması hem canlılar hem de çevre için endişe verici bir çevre sorunu haline gelmektedir. Çalışmada günümüzde içme sularına kadar ulaşmış olan ve konvansiyonel arıtma yöntemleri ile giderimi gerçekleştirilemeyen diklofenak mikrokirleticisinin ileri oksidasyon yöntemlerinden ultraviyole sistemler ile giderimi incelenmiştir.

Yapılan analizler sonucunda sadece UV prosesinin diklofenanın tamamının gideriminde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır. Hidroksil oluşumunu arttırmak için UV sistemine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi yapılarak gerçekleştirilen analizde optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu 200 mg/L bulunmuş ve bu değerde diklofenanın tamamı giderilmiştir. Çalışmada ayrıca diklofenanın fotokatalitik bozunması incelenmiş ve bu amaçla TiO<sub>2</sub> ve ZnO etkinliği araştırılmıştır. Bunun sonucunda her iki yarı iletken içinde 240 mg/L konsantrasyon optimum değer olarak bulunmuş ve bu değerde diklofenanın tamamının giderildiği tespit edilmiştir. Analizler tamamlandıktan sonra tüm proseslerin optimum değerleri için maliyet hesaplaması yapılmış ve maliyet açısından UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prosesi optimum proses olarak belirlenmiştir. Çalışma sonunda UV ışığı altında diklofenanın parçalanabilirliğinin kolay

olduğu tespit edilmiştir ve bu nedenle atıksu arıtma tesislerinin giriş kısımlarına veya dördüncül basamak olarak son kısımlarına uygulanabilmesi önerilmektedir. Bu sistemin en önemli dezavantajı ise UV lambasının ömrü ve elektrik enerjisinin oluşturacağı maliyettir. Bu nedenle paket arıtım yapan küçük ölçekli bölgelerde kullanımının ideal olduğu düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1]. Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R. and D'Ischia, M., Advanced Oxidation of The Pharmaceutical Drug Diclofenac with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Ozone. *Water Research*, 2004, 38(2), 414-422.
- [2]. Şahan, A., *Farmasötik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007, Adana, 90.
- [3]. Kümmerer, K., *Pharmaceuticals in the Environment. Annual Review of Environment and Resources*, 2010, 35, 57-75.
- [4]. Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., H. Wintermayr, H. and Negele, R.D., Toxic Effects of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug Diclofenac Part I: Histopathological Alterations and Bioaccumulation in Rainbow Trout. *Aquatic Toxicology*, 2004, 68, 141-150.
- [5]. Lee, J., Ji, K., Kho, Y. L., Kim, P. and Choi, K., Chronic Exposure to Diclofenac On Two Freshwater Cladocerans and Japanese Medaka. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74(5), 1216-1225.
- [6]. Afonso-Olivares, C., Sosa-Ferrera, Z., Santana-Rodríguez J.J., Occurrence and environmental impact of pharmaceutical residues from conventional and natural wastewater treatment plants in Gran Canaria (Spain), *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600, 934-943.
- [7]. Shraim, A., Diab, A., Alshuhami, A., Niazy, E., Metwally, M., Amad, M., Sioud, S., Dawoud, A., Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almanawarah, *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10, 719-729.
- [8]. Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği. RG Tarihi:10.8.2016, R.G. Sayısı:29797 Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- [9]. Yang, J. F., Ying, G. G., Zhao, J. L., Tao, R., Su, H. C. and Chen, F., Simultaneous Determination of Four Classes of Antibiotics in Sediments of the Pearl Rivers Using RRLC-MS/MS, *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16), 3424-3432.
- [10]. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L., Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes; A review, *Chemosphere*, 2017, 174, 665-688.
- [11]. Yang, J. F., Ying, G. G., Zhao, J. L., Tao, R., Su, H. C. and Chen, F., Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl rivers using RRLC-MS/MS, *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16), 3424-3432.
- [12]. Ince, N. H. and Apıkyan, I. G., Combination of Activated Carbon Adsorption with Light Enhanced Chemical Oxidation Via Hydrogen Peroxide. *Water Research*, 2000, 34.17, 4169-4176.
- [13]. Jiang, J., Zhou, Z. and Sharma, V. K., Occurrence, Transportation, Monitoring and Treatment of Emerging Micro-Pollutants in Wastewater. A Review from Global View, *Microchemical Journal*, 2013, 110, 292-300.
- [14]. *Environmental Health Analysis, Scientific Databases.*  
<http://esc.srcinc.com/fatepointer/search.asp>. (Erişim tarihi: 10.05.2020)
- [15]. Epold I., Dulova N., Trapido M. 2012. Degradation of Diclofenac in Aqueous Solution by Homogeneous and Heterogeneous Photolysis, *Journal of Environmental Engineering and Ecological Science*, <http://dx.doi.org/10.7243/2050-1323-1-3>.
- [16]. Çatalkaya E.Ç., Bali U., Şengül F., Fenol'ün Fotokimyasal Yöntemlerle Parçalanması ve Mineralizasyonu, *Su Kirlenmesi ve Kontrolü Dergisi*, 2004, 14(3), 31 -41.
- [17]. Giri, R. R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R. and Taniguchi, S., Degradation of Common Pharmaceuticals and Personal Care Products in Mixed Solutions by Advanced Oxidation

- Techniques. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2010, 7(2), 251-260.
- [18]. Kim, I., Yamashita, N. and Tanaka, H., Photodegradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products During UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatments. *Chemosphere*, 2009a, 77, 518-524.
- [19]. Pérez-Estrada, L. A., Maldonado, M. I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Ballesteros, M. M. and Malato, S., Decomposition of Diclofenac by Solar Driven Photocatalysis at Pilot Plant Scale. *Catalysis Today*, 2005, 101(3-4), 219-226.
- [20]. Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.R., Roldan, G. and Casas, F., Comparison of Different Chemical Oxidation Treatments for The Removal of Selected Pharmaceuticals in Water Matrices. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168, 1149-1156.
- [21]. Sarasidis, V.C., Plakas, K.V., Patsios, S.I. and Karabelas, A.J., Investigation of Diclofenac Degradation in A Continuous Photo-Catalytic Membrane Reactor. Influence of Operating Parameters. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239, 299-311.
- [22]. Ahmed, M. M., Brienza, M., Goetz, V. and Chiron, S., Solar Photo-Fenton Using Peroxymonosulfate for Organic Micropollutants Removal from Domestic Wastewater: Comparison with Heterogeneous TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. *Chemosphere*, 2014, 117, 256-261.
- [23]. Tokumura, M., Sugawara, A., Raknuzzaman, M., Habibullah-Al-Mamun, M. and Masunaga, S., Comprehensive Study on Effects of Water Matrices on Removal of Pharmaceuticals by Three Different Kinds of Advanced Oxidation Processes. *Chemosphere*, 2016, 159, 317-325.
- [24]. Ong, C.B., Ng, L.Y. and Mohammad, A.W., A Review of ZnO Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81, 536-551.
- [25]. Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A. and Karimi, A., Sonocatalytic Removal of Naproxen by Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles on Montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 31: 250-256.
- [26]. Madhavan, J., Kumar, P.S.S., Anandan, S., Zhou, M., Grieser, F. and Ashokkumar, M., Ultrasound Assisted Photocatalytic Degradation of Diclofenac in An Aqueous Environment. *Chemosphere*, 2010, 80(7), 747-752.
- [27]. <https://www.enerjiatlasi.com/elektrik-fiyatlari/> (Erişim tarihi: 10.05.2020)