



MAKÜ FEBED  
ISSN Online: 1309-2243  
<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/makufebed>

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 7(2): 125-132 (2016)  
The Journal of Graduate School of Natural and Applied Sciences of Mehmet Akif Ersoy University 7(2): 125-132 (2016)

**Araştırma Makalesi / Research Paper**

## **Naproxenin Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu**

Fatma TOMUL\*, Derya KARAKUŞ

Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Burdur

Geliş Tarihi (Received): 17.05.2016, Kabul Tarihi (Accepted): 07.06.2016

✉ Sorumlu Yazar (Corresponding author)\*: [ftomul@mehmetakif.edu.tr](mailto:ftomul@mehmetakif.edu.tr)

☎ +90 248 2133090 📠 +90 248 2133099

### **ÖZ**

Naproxen çok kullanılan non-steroidal anti-enflamatuar ağrı kesici ilaçlardan biri olduğu için, kentsel atık sularda, yüzey sularında ve aynı zamanda da içme suyu kaynaklarında bulunabilmektedir. Naproxen çok düşük dozlarda bile insan sağlığını olumsuz yönde etkilemekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle naproxen gibi toksik ilaç bileşiklerinin sulardan giderilmesi son yıllarda önemi giderek artan çevresel problemlerden biri olarak karşımıza çıkmakta ve çevrede önemli problemlere yol açan bu bileşiklerin giderimi için alternatif arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu çalışmada sulardan naproxenin giderilmesi bir ileri oksidasyon yöntemi olan katalitik ıslak peroksit oksidasyonunda incelenmiştir. Katalizör olarak, titanyum-, demir ve bakır içeren titanyum-sütunlu bentonitler kullanılmıştır. Katalitik performans çalışmaları, demir içeren titanyum sütunlu bentonit katalizörün (Fe/Ti-SB) katalitik performansının, titanyum (Ti-SB) ve bakır içeren titanyum sütunlu bentonit (Cu/Ti-SB) katalizörlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Katalitik performans çalışmaları ayrıca katalitik performansın, katalizör derişimi, naproxen derişimi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/naproxen molar oranına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ti-, Fe/Ti-, Cu/Ti-Sütunlu Bentonit, Naproxen, Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu

## **Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Naproxen**

### **ABSTRACT**

Naproxen is found in municipal sewage, surface waters, and drinking waters because it is one of the widely used non-steroidal, anti-inflammatory painkillers. Naproxen affects human health even at very low dosages and causes environmental pollution. Therefore, the elimination of toxic drug compounds like naproxen has been a significant environmental problem in recent years; development of alternative refinement methods for these compounds has become prominent. In this study, elimination of naproxen from waters was investigated in the catalytic wet peroxide oxidation. Titanium-pillared bentonites including iron and copper were used as the catalyzer. Catalytic performance studies revealed that the catalytic performance of the Titanium-pillared bentonite catalyzer with iron (Fe/Ti-PB) was higher than that of Ti-PB and Titanium-pillared bentonite with copper (Cu/Ti-PB). Catalytic performance studies also showed that catalytic performance changed depending on catalyzer concentration, naproxen concentration, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/naproxen molar ratio.

**Keywords:** Ti-, Fe/Ti-, Cu/Ti-Pillared Bentonite, Naproxen, Catalytic Wet Peroxide Oxidation

## GİRİŞ

Günümüzde, canlı organizmalar ve ekolojik sistemler için oldukça olumsuz etkilere yol açabilecek non-steroidal anti-enflamatuar ilaçların sularda artan derişimlerde bulunması, bu mikro-kirleticilerin giderilmesine yönelik çalışmaların gün geçtikçe önem kazanmasına neden olmaktadır (Kaur ve ark., 2016). Naproksen yaygın olarak kullanılan non-steroidal anti-enflamatuar ilaçlardan biridir ve kentsel atık sularda 0.5-7.84 µg/L derişim aralığında (Klavarioti ve ark., 2009; Marotta ve ark., 2013; Jácome-Acatitla ve ark., 2014; Czech and Oleszczuk, 2016), doğal sularda ise 1,5 µg/L'ye ulaşan derişimlerde (Arany ve ark., 2013) bulunması konvansiyonel atıksu arıtma yöntemlerinin organik kirleticilerin bozunması ve mineralizasyonu için etkin olmadığını göstermesi açısından önemlidir. Bu nedenle son yıllarda toksik ve biyolojik olarak parçalanamayan kirleticileri içeren atıksu arıtım aşamalarında ilgi alternatif bir arıtım yöntemi olan ileri oksidasyon prosesleri üzerine yoğunlaşmıştır. İleri oksidasyon prosesleri, birçok organik kirleticiyi hızlı bir şekilde ve ayırım yapmaksızın oksitleyen hidroksil radikallerinin üretimi temeline dayanmaktadır (Ribeiro ve ark., 2016). Yüksek oksidasyon potansiyelinden dolayı hidroksil radikali birçok organik bileşiği oksitleyerek daha az zararlı ara ürünlere dönüştürebilmektedir (Çokay ve Şengül, 2006). Ayrıca, uygun oksidasyon koşulları sağlandığında ileri oksidasyon prosesleri ile tam mineralizasyonun bile sağlanabileceği belirtilmektedir (Sönmez ve Işık, 2013, Zupanc ve ark., 2013). Diğer taraftan, geleneksel atıksu arıtma yöntemlerine göre ileri oksidasyon proseslerinin en önemli üstünlüğü, geleneksel yöntemlerde olduğu gibi kirleticiyi başka bir faza aktararak veya tehlikeli çamur oluşturarak giderim olmadığı için çevre dostu ve yeşil teknoloji uygulamaları olmalarıdır.

Literatürde, Naproksenin ileri oksidasyon prosesleri ile giderimine yönelik çalışmaların önemli bir kısmını homojen ileri oksidasyon yöntemleri oluşturmaktadır (Klavarioti ve ark., 2009; Arany ve ark., 2013; Zupanc ve ark., 2013; Ghauch ve ark., 2015). Ancak, homojen ileri oksidasyon yöntemleri etkin ve ekonomik olmasına rağmen, pH aralığının sınırlı olması ve katalizörün geri kazanımının güçlüğü bu teknolojinin endüstriyel uygulamalarını sınırlandıran dezavantajlarıdır (Catrinescu ve ark., 2011). Bu problemler heterojen ileri oksidasyon yöntemleri ile giderilmektedir. Bu kapsamda değerlendirildiğinde Naproksenin heterojen ileri oksidasyon prosesleri ile giderimine yönelik çok az çalışmaya rastlanmıştır. Karaca ve ark. (2016) destek malzeme olarak montmorillonitin kullanıldığı ZnO katalizörler ile naproksenin sonokatalitik oksidasyonunu incelemiştir. Jácome-Acatitla ve ark. (2014) Mg-Al-kalsine edilmiş hidrotalsit katalizörler ile

Jallouli ve ark. (2016) TiO<sub>2</sub> katalizör ile naproksenin foto-katalitik oksidasyonunu incelemiştir. Diğer taraftan, bir katalizör ile hidrojen peroksitin birlikte kullanıldığı Heterojen Katalitik Islak Peroksit Oksidasyonu, heterojen ileri oksidasyon teknolojileri arasında günümüzde en çok kullanılanlar arasında yer almaktadır. Sütunlu killer kontrollü gözenek yapısı ve kendilerine özgü katalitik özelliklerinden dolayı oksidasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilir potansiyel gözenekli malzemeler arasında yer almaktadır (Guo ve Al-Dahhan, 2006). Demir, bakır ve titanyum gibi geçiş elementlerini içeren sütunlu killer ise, kimyasal dayanıklılık, ekonomik ve çevre dostu ve güçlü redoks özelliklerinden dolayı organik kirleticileri içeren su ve atıksu arıtım işlemlerinde oldukça yüksek katalitik performans sergilemektedir (Carriazo ve ark., 2010; Galeano ve ark., 2010, 2011; Tomul, 2012, 2016; Khankhasaeva ve ark. 2015; Sahel ve ark., 2014; Sasai ve ark., 2014). Çalışma grubumuz tarafından yapılan önceki çalışmamızda demir, bakır ve gümüş içeren titanyum-sütunlu bentonitler ile Bisfenol A'nın (BFA) adsorpsiyon ve katalitik ıslak peroksit ile giderimi incelenmiştir. Bahsedilen çalışma, farklı titanyum kaynakları kullanılarak sentezlenen Cu, Fe veya Ag içeren Ti-sütunlu bentonitlerin hazırlanmasını ve SEM/EDS, XPS, XRD, TGA, N<sub>2</sub>-adsorpsiyon/desorpsiyon ve amonyak adsorpsiyonundan önce ve sonra FTIR analizleri ile karakterizasyonunu ve adsorpsiyon ve katalitik ıslak peroksit oksidasyon yöntemleri ile sulardan BFA giderme performanslarının belirlenmesini içermektedir. Adsorpsiyon ve katalitik performans çalışmaları, BFA gideriminde Katalitik Islak Peroksit Oksidasyon yönteminin adsorpsiyon yönteminden çok daha etkin olduğunu göstermiştir. Katalitik performans çalışmaları ayrıca, demir ve bakır içeren titanyum sütunlu killerin katalitik performansının diğer örneklerden daha yüksek olduğunu göstermiş ve bu katalizörler ile BFA=20 mg/L, T=25°C, pH=4 ve m<sub>kat</sub>=5 g/L deneysel koşullarda 30 dakikada tam dönüşüme yakın dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Foton kaynağı kullanılmadan BFA oksidasyonunda yüksek katalitik performans değerleri elde edilmesi bahsedilen çalışmanın ekonomik açıdan değerlendirildiğinde diğer önemli sonuçlarından biridir. Ayrıca literatürde sütunlu killerin katalizör olarak kullanıldığı naproksenin katalitik ıslak peroksit oksidasyonu ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle bu çalışmada titanyum(IV)propoksit kullanılarak sentezlenen Ti-sütunlu kil ve doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanan Cu/Ti- ve Fe/Ti-karışık sütunlu bentonit katalizörlerin katalitik performansları naproksenin katalitik ıslak peroksit oksidasyonunda incelenmiştir. Katalizör türü, katalizör derişimi, başlangıç derişimi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/naproksen oranı gibi parametrelerin katalitik performans üzerine etkisini belirlemek için oksidasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin kimyasal kararlılığını belirlemek için iki saatlik reaksiyon süresinde reaksiyon karışımına geçen demir ve bakır iyonları da incelenmiştir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

Katalizör olarak, titanyum-, demir veya bakır içeren titanyum-sütunlu bentonit katalizörler kullanılmıştır. Titanyum-sütunlu bentonit (Ti-SB), demir/titanyum ve bakır/titanyum molar oranı 1 olan demir/titanyum-sütunlu bentonit (Fe/Ti-SB) ve bakır/titanyum-sütunlu

bentonit (Cu/Ti-SB) katalizörlerin hazırlanması önceki makalede (Tomul ve ark., 2016) karakterizasyon çalışmaları ile birlikte ayrıntılı olarak rapor edilmiştir. Katalizörlerin kimyasal bileşimi enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), yüzey özellikleri azot-adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Katalizörlerin fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1'de özetlenmiştir.

**Tablo 1.** Ti-SB, Cu/Ti-SB ve Fe/Ti-SB katalizörlerin kimyasal ve yüzey özellikleri (Tomul ve ark., 2016)

| Katalizör | Metal oksitler (% m/m) |                                |                                |      |      |                   |                  |                  |      | Yüzey özellikleri                                 |  |  |                           |
|-----------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|------------------|------------------|------|---|--|--|---------------------------|
|           | SiO <sub>2</sub>       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CuO  | S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | V <sub>t</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | V <sub>μ,t</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | d <sub>gözenek</sub> , nm |
| Ti-SB     | 46,08                  | 21,52                          | 3,53                           | 1,70 | 0,16 | 0,43              | 0,13             | 26,45            | -    | 201   | 0,188  | 0,050  | 3,74                      |
| Cu/Ti-SB  | 49,03                  | 11,78                          | 3,59                           | 1,76 | 0,50 | 0,62              | 1,07             | 29,88            | 1,77 | 179   | 0,313  | 0,006  | 6,99                      |
| Fe/Ti-SB  | 52,22                  | 14,04                          | 6,57                           | 1,81 | 0,42 | 0,73              | 0,57             | 23,64            | -    | 143   | 0,228  | 0,006  | 6,38                      |

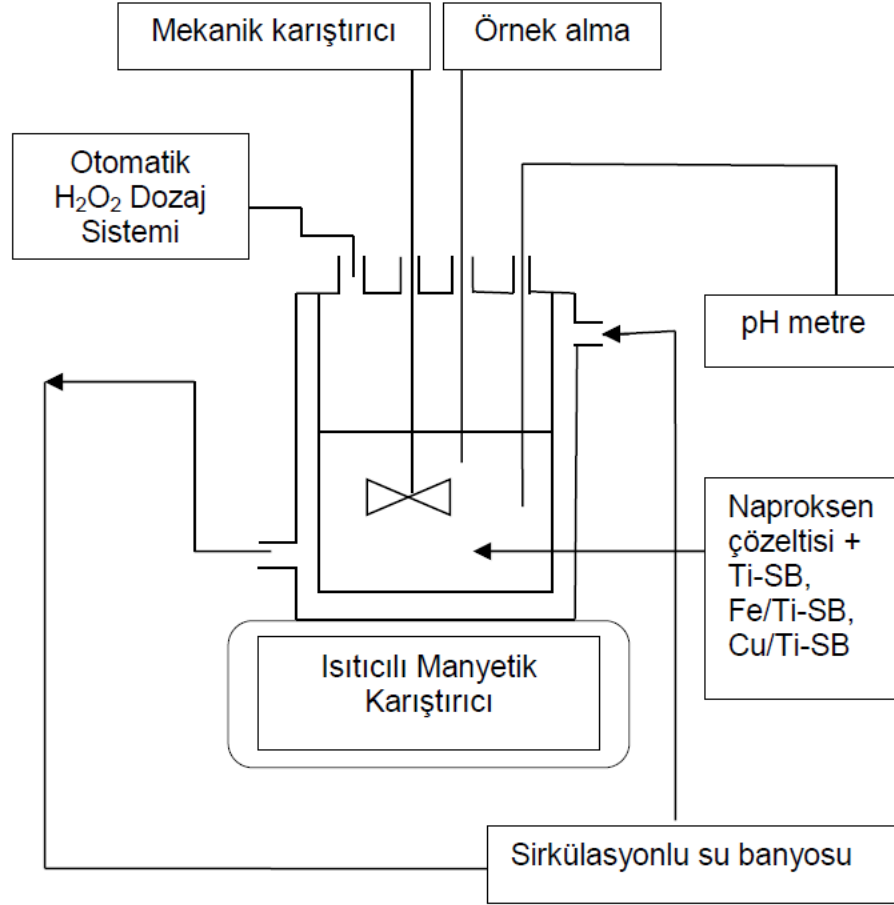
Deneysel çalışmalarda kromatografik saflıkta, naproksen (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Sigma Aldrich), asetonitril (CH<sub>3</sub>CN, Sigma-Aldrich) ve analitik saflıkta hidrojen peroksit (% 35 m/m, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Merck) herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Bütün çözeltiler ultra saf su ile hazırlanmıştır.

### Katalitik ıslak peroksit oksidasyon deneyleri

Katalitik performans çalışmaları, 250 mL kapasiteli çift cidarlı, ısıtıcı manyetik karıştırıcı, mekanik karıştırıcı, pH metre, otomatik hidrojen peroksit çözeltisi dozaj sistemi ve sirkülasyonlu su banyosu ile donanımlı bir reaksiyon sisteminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Reaktör belirli derişimdeki 100 mL naproxen çözeltisi ile doldurulduktan sonra başlangıç pH'sı nitrik asit (0,1 M) veya sodyum hidroksit (0,1 M) çözeltisi ile istenen pH değerine (pH 3) ayarlanmıştır ve reaksiyon karışımının pH'sı izlenmiş ve reaksiyon süresince sabit tutulmuştur. pH değeri literatür çalışmaları göz önünde bulundurularak belirlenmiştir (Im ve ark., 2013, 2015). Sistem tepkimenin gerçekleştirilmesi istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra (25±1°C) istenen katalizör derişimini sağlayacak miktarda (1-3 g/L) katalizör ilave edilmiştir. Tepkimenin gerçekleştirileceği sıcaklık ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanılarak sağlanmıştır. Reaksiyon süresince reaksiyon karışımının

sıcaklığı otomatik sıcaklık kontrollü pH metre ile izlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için soğutma sistemi olarak sirkülasyonlu su banyosu kullanılmıştır. Hidrojen peroksit çözeltisi (0,1 mol/L) naproksen içeren çözeltiye tepkime başlangıcında tek basamakta ve istenen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/naproksen mol oranını sağlayacak miktarda (32, 48 ve 64) ilave edilmiştir. Örnekler belirli zaman aralıklarında alınmış ve analize kadar buzdolabında (4±1°C) bekletilmiştir. Ayrıca katalizör ve naproksen, katalizörsüz naproksen ve peroksit varlığında ön testler yapılmıştır.

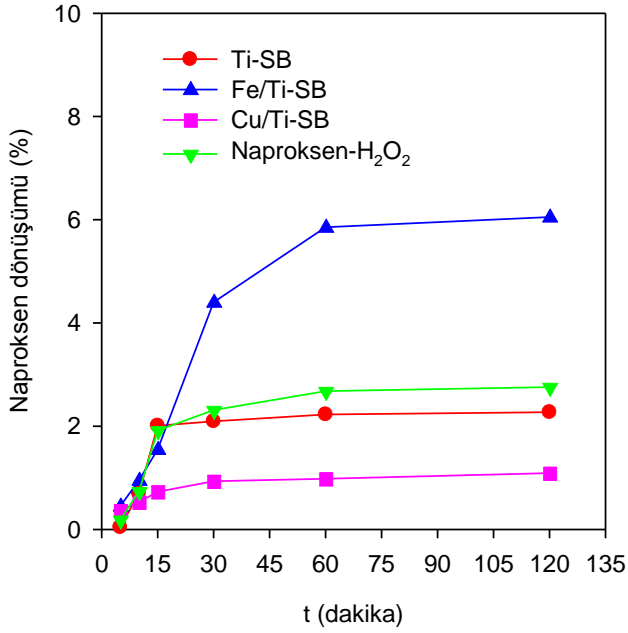
Yukarıda belirtilen deneysel koşullarda gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda çözeltide kalan naproksenin analizleri SHIMADZU marka yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. HPLC ölçümlerinde ters faz olarak, 150×4,6 mm boyutlarına sahip, C-18, 5µm çaplı Kromasil 100 kolonu kullanılmıştır. Mobil faz olarak, 40/60 (hacim/hacim) oranında asetonitril/su kullanılmıştır. Mobil faz debisi 1,0 mL/dak olarak seçilmiş ve ölçümler 190 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı örneklerde deneyler sırasında katalizör olarak kullanılan demir/titanyum ve bakır/titanyum-sütunlu bentonitlerden çözeltiye demir ve bakır özütleme olup olmadığını belirlemek için demir ve bakır analizleri gerçekleştirilmiştir. Demir ve bakır analizleri UNICAM 939 Model AAS ile belirlenmiştir.



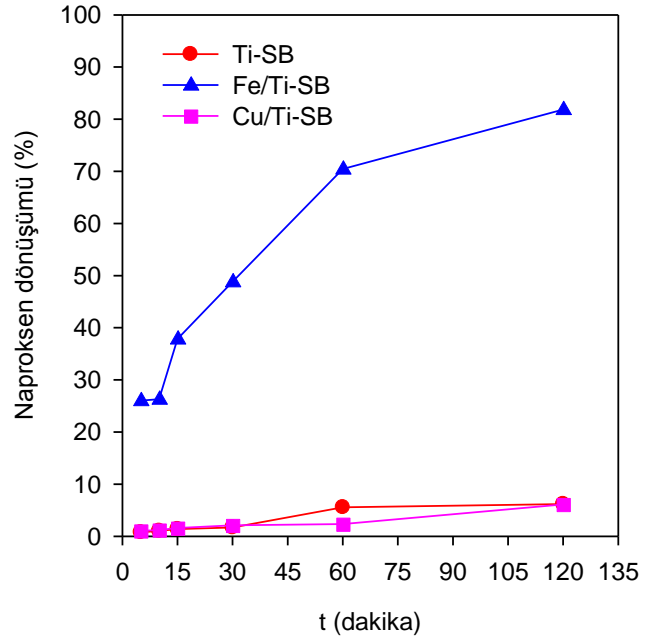
Şekil 1. Naproksenin katalitik ıslak peroksit oksidasyon reaksiyon sistemi

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalitik testlerden önce, katalitik reaksiyonda uygulanan deneysel koşullarda naproksenin adsorpsiyon ve  $H_2O_2$  ile oksidasyonu incelenmiş ve sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. 120 dakikalık adsorpsiyondan sonra en yüksek naproksen giderimi (% 6) Fe/Ti-SB örneği ile elde edilmiştir. Buna karşın, Ti-, Fe/Ti- ve Cu/Ti-sütunlu bentonitlerin yokluğunda  $H_2O_2$  ile 120 dakika sonunda % 2,7 düzeyinde naproksen dönüşümü elde edilmiştir. Bu sonuçlar çalışılan deneysel koşullarda, naproksenin hem adsorpsiyon ile gideriminin, hem de katalizör yokluğunda peroksit ile oksidasyonunun etkin olmadığını göstermektedir (Şekil 2).



**Şekil 2.** Ti-SB, Fe/Ti-SB ve Cu/Ti-SB örnekleri ile adsorpsiyon ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu ile naproxen dönüşümü (pH=3,0, T=25°C, [Naproxen]= 5 mg/L, [Katalizör] =1 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen mol oranı=32)



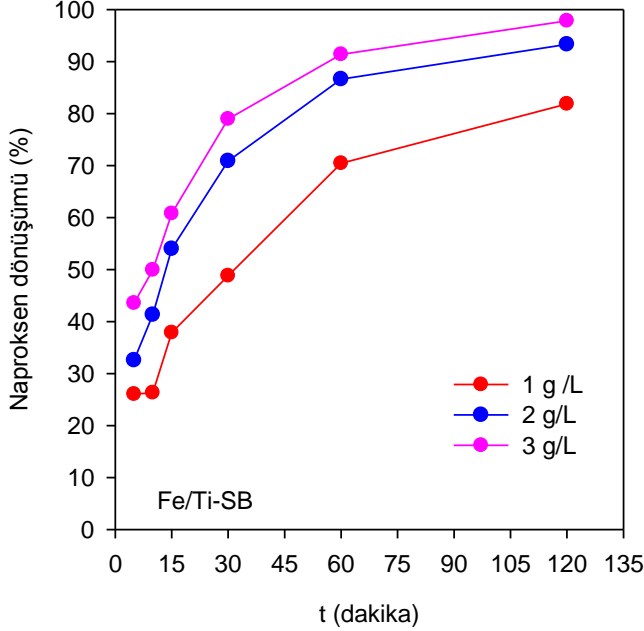
**Şekil 3.** Naproxen dönüşümü üzerine katalizör türünün etkisi. Deneysel koşullar: pH=3,0, T=25°C, [Naproxen]= 5 mg/L, [Katalizör] =1 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen mol oranı=32

Ti-SB, Fe/Ti-SB ve Cu/Ti-SB katalizörlerin katalitik ıslak peroksit oksidasyonundaki katalitik performanslarını belirlemek için, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen=32, T=25°C, pH=3, 5 mg/L naproxen derişimi ve 1 g/L katalizör derişimi koşullarında ve 120 dakikalık oksidasyon süresi için gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 3'te gösterilmiştir. Fe/Ti-SB örneği ile 120 dakika sonunda yaklaşık % 82 düzeyinde naproxen dönüşümü elde edilmişken, aynı reaksiyon süresinde Ti-SB ve Cu/Ti-SB örnekleri ile naproxen dönüşümünün % 6 düzeyinde kaldığı gözlenmiştir (Şekil 3). Katalitik performans sonuçları, Fe/Ti-SB örneği ile çalışılan deneysel koşullarda % 100 naproxen dönüşümü için 120 dakikadan daha fazla süreye gereksinim olduğunu, naproxen'in katalitik ıslak peroksit oksidasyon reaksiyonunda titanyum ve bakır/titanyum parçacıklarının aktif olmadığını, Ti-SB örneğinde Naproxen oksidasyonu için elverişli katalitik merkezlerin demir ilavesi ile arttığını, bakır ilavesi ile değişmediğini göstermektedir. Ayrıca, bu sonuçlar katalizörlerin yüzey alanları ile değerlendirildiğinde, en yüksek yüzey alanlı katalizörlerin (Tablo 1) çok düşük katalitik performansa sahip olması, sütunlu bentonitlerin katalitik özellikleri üzerinde, yüzey özelliklerinden daha çok aktif metalin etkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle bundan sonra yürütülen oksidasyon deneylerinde katalizör olarak Fe/Ti-SB örneği kullanılmıştır.

### Katalizör derişiminin etkisi

Katalizör derişiminin naproxen dönüşümü üzerine etkisini belirlemek için, oksidasyon deneyleri üç farklı (1 g/L, 2 g/L ve 3 g/L) katalizör derişiminde Fe/Ti-SB örneği ile 120 dakika sabit reaksiyon süresi, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen=32 mol oranı, T=25°C, pH 3 ve 5 mg/L naproxen derişimi reaksiyon koşullarında yürütülmüş ve sonuçlar Şekil 4'de gösterilmiştir. Beklenildiği gibi, katalizör derişiminin 1 g/L değerinden 3 g/L değerine artırılması ile naproxen dönüşümünün önemli ölçüde artarak 120 dakikalık reaksiyon süresinden sonra % 82 değerinden % 98 değerine ulaştığı görülmüştür. Naproxen dönüşüm değerindeki bu artış, katalizör derişiminin artması ile katalizördeki aktif sitelerin artmasına bağlı olarak yüzeye adsorplanan Naproxen sayısının artması ile açıklanabilir. Diğer taraftan naproxen oksidasyonu OH radikali oluşum mekanizması ile ilerler. OH radikali katalizör yüzeyindeki aktif O-türleri ve peroksit arasındaki etkileşim ile oluştuğu için katalizör derişiminin artması, OH radikali oluşumunu artırır ve naproxen dönüşümü artar (Khanikar and Bhattacharya, 2013). Benzer bir sonuç, Karaca ve ark. (2016) tarafından montmorillonit destekli ZnO katalizör ile gerçekleştirilen naproxen'in sonokatalitik oksidasyon reaksiyonunda da gözlenmiş, naproxen dönüşümünün katalizör derişimi ile arttığı bulunmuştur. Ancak, Kanakaraju ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada

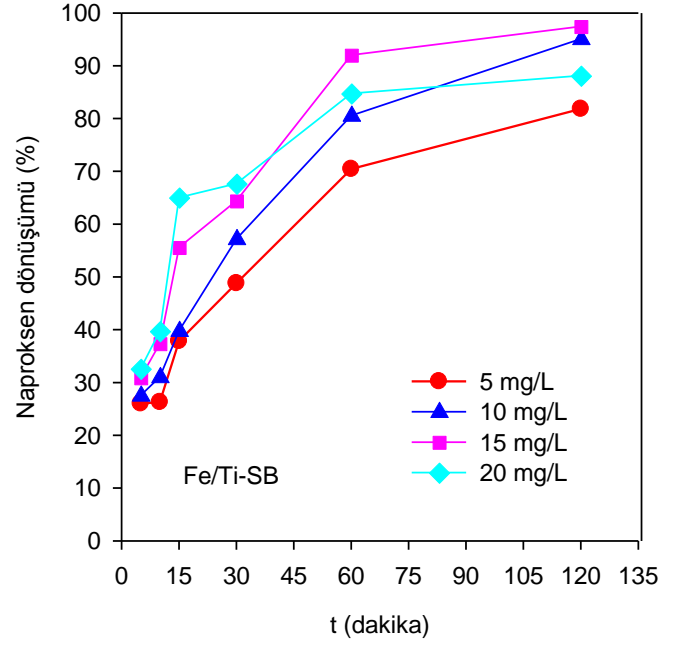
ise,  $TiO_2$  katalizör kullanılarak naproksenin fotokatalitik oksidasyon reaksiyonunda naproksen dönüşüm hızı ile katalizör derişimi arasındaki ilişkinin doğrusal olmadığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.** Naproksen dönüşümü üzerine katalizör derişiminin etkisi. Deneysel koşullar: pH=3,0, T=25°C, [Naproksen]= 5 mg/L,  $H_2O_2$ /Naproksen mol oranı=32

#### Naproksen derişiminin etkisi

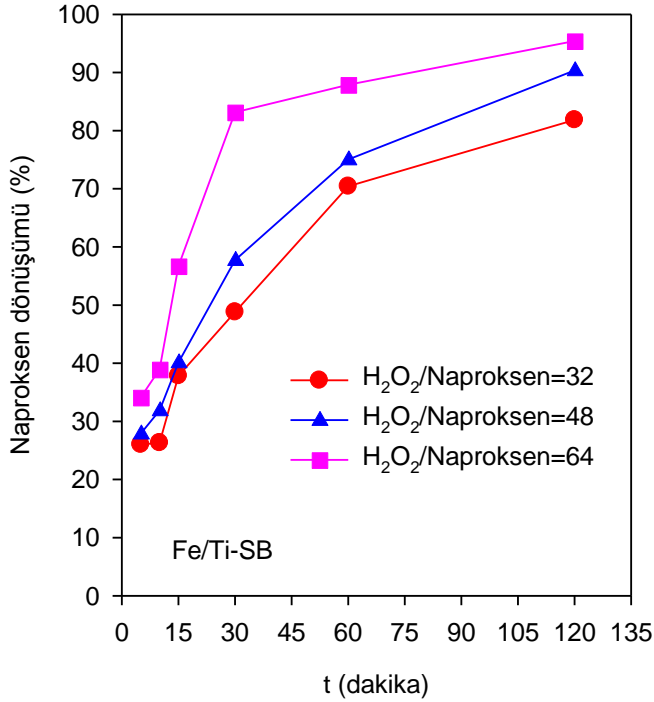
Naproksen derişiminin katalitik ıslak peroksit oksidasyonuna etkisi, 5-20 mg/L derişim aralığında naproksenin dört farklı derişimi ile pH 3 ve 25°C'de, 1 g/L Fe/Ti-SB katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Naproksen derişiminin 5 mg/L'den 15 mg/L'ye artırılması ile naproksen dönüşüm değerlerinde artış gözlenmesine rağmen, 15 mg/L'den daha yüksek naproksen derişiminde naproksen dönüşümünün 30 dakika oksidasyon süresinden sonra azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış, naproksen derişimi arttıkça katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin naproksen molekülü tarafından kaplanması, katalizörün etkinliğini engelleyerek hidroksil radikali oluşumunu azaltması ile açıklanabilir (Şekil 5). Hidroksil radikali oluşumunun azalmasına bağlı olarak naproksen dönüşümü azalmaktadır.



**Şekil 5.** Naproksen dönüşümü üzerine naproksen derişiminin etkisi. Deneysel koşullar: pH=3,0, T=25°C, [Katalizör] =1 g/L,  $H_2O_2$ /Naproksen mol oranı=32

#### $H_2O_2$ /Naproksen mol oranının etkisi

$H_2O_2$ /Naproksen molar oranının naproksen dönüşümü üzerine etkisini incelemek için, naproksenin karbondioksit ve suya tam mineralizasyonu için gerekli teorik stokiyometrik oranla ( $C_{14}H_{14}O_3 + 32H_2O_2 \rightarrow 14CO_2 + 39H_2O$  tepkimesine göre) birlikte, teorik stokiyometrik oranının % 150 ve % 200 fazlası oranlarda oksidasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Oksidasyon hızının  $H_2O_2$ /Naproksen oranına bağlı olduğu, naproksen dönüşümünün teorik stokiyometrik orandaki artışa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Bu davranış,  $H_2O_2$ /Naproksen oranının artışı ile katalizör yüzeyinde hidrojen peroksitin hidroksil radikaline ayrışmasından dolayı hidroksil radikali derişiminin artması ile açıklanabilir.



**Şekil 6.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen molar oranının naproxen dönüşümü üzerine etkisi. Deneysel koşullar: pH=3,0, T=25°C, [Naproxen]= 5 mg/L, [Katalizör] =1 g/L

Sütunlu killerin kimyasal dayanıklılığını belirlemek için tepkime sırasında katalizörden çözeltiliye geçen bakır ve demir analizleri de gerçekleştirilmiştir. 25°C, pH=3, 5 mg/L naproxen ve 1 g/L katalizör derişimi deneysel koşullarda 120 dakikalık tepkime süresinden sonra alınan örneklerdeki bakır ve demir derişimleri Cu/Ti-SB için 0,088 mg/L Cu (% 0,3), Fe/Ti-SB için 0,083 mg/L Fe (% 0,09) olarak belirlenmiştir. Fe/Ti-SB örneği ile katalizör derişiminin oksidasyon hızına etkisini belirlemek için gerçekleştirilen deneylerde derişim artışı ile çözeltiliye geçen Fe miktarlarının 2 g/L için 0,33 mg/L (% 0,1), 3 g/L için ise 0,43 mg/L (% 0,16) değerlerine arttığı görülmüştür. Benzer şekilde hem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen molar oranının artışı hem de naproxen derişiminin artışı ile tepkime sırasında çözeltiliye geçen demir miktarlarının arttığı, en yüksek Fe geçişinin (0,83 mg/L, % 0,9) 20 mg/L naproxen derişimi ile gerçekleştirilen deneysel koşullarda olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, demir/titanyum sütun elemanlarının bakır/titanyum sütun elemanlarından daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ancak reaksiyon sırasında çözeltiliye geçen demir ve bakır miktarlarının Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde (31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı) izin verilen sınır değerlerden düşük olması, reaksiyon sırasında metal kirliliği oluşmaması, çevre kirliliğini önleme açısından önem taşımaktadır.

## SONUÇLAR

Bu çalışmada, Ti-SB, Cu/Ti-SB ve Fe/Ti-SB örneklerinin katalitik performansları naproxenin katalitik ıslak peroksit oksidasyonunda değerlendirilmiştir. Fe/Ti-SB örneğinin katalitik performansının Ti-SB ve Cu/Ti-SB örneklerinden daha yüksek olduğu, naproxen dönüşümünün katalizör derişimi ile arttığı gözlenmiştir. Fe-Ti-PB örneği ile 120 dakikalık reaksiyon süresinde % 82 düzeyinde naproxen dönüşümüne ulaşılmışken, aynı sürede Ti-SB ve Cu/Ti-SB örnekleri ile % 6 düzeyinde naproxen dönüşüm değeri elde edilmiştir. Naproxen dönüşümünün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Naproxen molar oranına ve naproxen derişimine bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Demir/titanyum sütun elemanlarının bakır/titanyum sütun elemanlarından daha kararlı olduğu gözlenmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 0198-NAP-13) ve TÜBİTAK BİDEP 2209-A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Projeleri Destek Programı kapsamında desteklenmiştir (Proje başvuru no:1919B01101007).

## KAYNAKLAR

- Arany, E., Szabó, R. K., Apáti, L., Alapi, T., Ilisz, I., Mazzellier, P., Dombi, A., Gajda-Schranz, K. (2013). Degradation of naproxen by UV, VUV photolysis and their combination. *Journal of Hazardous Materials*, 262: 151-157.
- Carriazo, J.G., Moreno-Forero, M., Molina, R.A., Moreno, S. (2010). Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis. *Applied Clay Science*, 50: 401-408.
- Catrinescu, C., Arsene, D., Teodosiu, C. (2011). Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of parachlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3): 451-460.
- Czech, B., Oleszczuk, P. (2016). Sorption of diclofenac and naproxen onto MWCNT in model wastewater treated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and/or UV. *Chemosphere*, 149: 272-278.
- Çokay, E. ve Şengül, F. (2006). Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleri ile artımı. *Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(2): 1-9.
- Galeano, L. A., Gil, A., Vicente, M. A. (2010). Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared

- clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1): 271-281.
- Galeano, L. A., Vicente, M. Á., Gil, A. (2011). Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 178: 146-153.
- Ghauch, A., Tuğan, A. M., Kibbi, N. (2015). Naproxen abatement by thermally activated persulfate in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*, 279: 861-873.
- Guo, J. and Al-Dahhan, M. (2006). Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol. *Applied Catalysis A: General*, 299: 175-184.
- Im, J. K., Heo, J., Boateng, L. K., Her, N., Flora, J. R., Yoon, J., Zoh, K.D., Yoon, Y. (2013). Ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 254: 284-292.
- Im, J.K., Yoon, J., Her, N., Han, J., Zoh, K.D., Yoon, Y. (2015). Sonocatalytic-TiO<sub>2</sub> nanotube, Fenton, and CCl<sub>4</sub> reactions for enhanced oxidation, and their applications to acetaminophen and naproxen degradation. *Separation and Purification Technology*, 141: 1-9.
- Jácome-Acatitla, G., Tzompantzi, F., López-González, R., García-Mendoza, C., Alvaro, J. M., Gómez, R. (2014). Photodegradation of sodium naproxen and oxytetracycline hydrochloride in aqueous medium using as photocatalysts Mg-Al calcined hydrotalcites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 277: 82-89.
- Jallouli, N., Elghniji, K., Hentati, O., Ribeiro, A.R., Silva, A.M.T., Ksib, M. (2016). UV and solar photodegradation of naproxen: TiO<sub>2</sub> catalyst effect, reaction kinetics, products identification and toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 304: 329-336.
- Kanakaraju, D., Motti, C.A., Glass, B.D., Oelgemöller, M. (2015). TiO<sub>2</sub> photocatalysis of naproxen: Effect of the water matrix, anions and diclofenac on degradation rates. *Chemosphere*, 139: 579-588.
- Karaca, M., Kıranşan, M., Karaca, S., Khataee, A., Karimi, A. (2016). Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31: 250-256.
- Kaur, A., Umar, A., Kansal, S.K. (2016). Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General*, 510: 134-155.
- Khanikar, N. and Bhattacharyya, K.G. (2013). Cu(II)-kaolinite and Cu(II)-montmorillonite as catalysts for wet oxidative degradation of 2-chlorophenol, 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 233: 88-97.
- Khankhasaeva, S. T., Dambueva, D. V., Dashinamzhi-lova, E. T., Gil, A., Vicente, M. A., & Timofeeva, M. N. (2015). Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al, Fe-pillared clay: catalytic behavior and identification of the intermediates. *Journal of hazardous materials*, 293: 21-29.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinou, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35: 402-417.
- Marotta R., Spasiano D., Di Somma I., Andreozzi R. (2013). Photodegradation of naproxen and its photoproducts in aqueous solution at 254 nm: A kinetic investigation. *Water Research* 47: 373-383.
- Ribeiro, R.S., Silva, A. M., Figueiredo, J. L., Faria, J. L., Gomes, H. T. (2016). Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 187: 428-460.
- Sahel, K., Bouhent, M., Belkhadem, F., Ferchichi, M., Dappozze, F., Guillard, C., Figueras, F. (2014). Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO<sub>2</sub> P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays, *Applied Clay Science*, 95: 205-210.
- Sasai, R., Watanabe, R., Yamada, T. (2014). Preparation and characterization of titania- and organo-pillared clay hybrid photocatalysts capable of oxidizing aqueous bisphenol A under visible light, *Applied Clay Science*, 93-94: 72-77.
- Sönmez, G. ve Işık, M. (2013). Sulardaki İlaç Kalıntılarının İleri Oksidasyon Yöntemleri İle Giderimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi* 6 (1): 68-73.
- Tomul, F. (2012). Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites. *Chemical Engineering Journal*, 185: 380-390.
- Tomul, F., Basoglu, F.T., Canbay, H. (2016). Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 360: 579-593.
- Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blažeka, Z., Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(4): 1104-1112.