

## *Performance of Catalytic Ozonation by Fe/MgO Nanoparticle for Degradation of Cefazolin from Aqueous Environments*

Mohammadreza Samarghandi<sup>1</sup>,  
Ghorban Asgari<sup>2</sup>,  
Sona Chavoshi<sup>3</sup>,  
Zhila Ghavami<sup>3</sup>,  
Jamal Mehralipour<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Research Center for Health Sciences, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>3</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

<sup>4</sup> MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran

(Received June 10, 2015 ; Accepted August 12, 2015)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Conventional treatment processes do not have good efficiency in degradation and removal of antibiotics from aqueous environments, therefore, using advanced oxidation processes seems to be necessary. The aim of this study was to evaluate the performance of catalytic ozonation for degradation of cefazolin from aqueous environments and the effect of various parameters on the performance of this process.

**Materials and methods:** In this experimental study after applying the process, the effect of different parameters were measured including pH (2-10), initial concentration of cefazolin (5-45 mg/L), catalyst dose (0.25-1 gr/L), ozone concentrations (1-5 mg/L.min), TBA concentration (0. 2mg/L) as a radical scavenger, the synergistic effect of the parameters, and reducing COD and TOC. Cefazolin concentrations and COD levels were measured by a spectrophotometer after the process and TOC was measured by TOC analyzer. Then the SEM images, BET analysis of nanoparticles, and XRD were prepared.

**Results:** The optimum condition for the highest efficacy of the process was found to be pH 8, catalyst dose 0.5 gr/L, O<sub>3</sub> concentration 5 mg/L.min and cefazolin concentration 5 mg/L. At this optimal condition the efficiency of process was 92.01%. In presence of TBA, the efficiency of process reduced. The efficiency of process in COD and TOC removal was 55% and 42%, respectively.

**Conclusion:** The results showed that the process conducted in this study was useful in degradation and mineralization of cefazolin, and can be used in treatment of wastewater containing pollutants. One of the main features of this process is that it does not produce sludge and by-products. Removal of COD and TOC needs more reaction time.

**Keywords:** Catalytic ozonation, Fe/MgO nanoparticle, cefazolin, aqueous environments

# بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات Fe/MgO در تخریب آنتی بیوتیک سفازولین از محیط های آبی

محمد رضا سمرقندی<sup>۱</sup>

قربان عسگری<sup>۲</sup>

سونا چاوشی<sup>۳</sup>

ژیلا قوامی<sup>۳</sup>

جمال مهر علی پور<sup>۴</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** از آن جایی که روش های تصفیه متداول، توانایی پایینی در تخریب و حذف آنتی بیوتیک ها از محیط های آبی دارند، استفاده از روش های اکسیداسیون پیشرفته امری ضروری به نظر می رسد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در تخریب آنتی بیوتیک سفازولین از محیط های آبی و تعیین تاثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرایند بود.

**مواد و روش ها:** در این مطالعه تجربی، تاثیر پارامتر (pH (۱۰-۲؛ غلظت اولیه سفازولین (۴۵-۵ mg/L)؛ دوز کاتالیزور (۰/۲۵-۱ mg/L)، غلظت گاز ازن (۵-۱ mg/L.min) و ترت بوتانول (۲/۰ mg/L)، تاثیر هم افزایی پارامترها و کاهش COD و TOC پس از انجام فرایند مورد سنجش قرار گرفت. غلظت سفازولین و مقادیر COD توسط دستگاه اسپکتروفتومتر و مقدار TOC توسط TOC آنالیزر تعیین شد. تصاویر SEM، آنالیز BET و پراش اشعه X از نانوذره تهیه شد.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که بالاترین کارایی فرایند، در شرایط بهینه به دست آمده pH برابر ۸، دوز کاتالیزور برابر ۰/۵ گرم در لیتر، دبی ورودی ازن برابر ۵ میلی گرم در لیتر در دقیقه و غلظت اولیه سفازولین برابر ۵ میلی گرم بر لیتر، برابر ۹۲/۰۱ درصد مشاهده شد. حضور ترت بوتانول باعث کاهش کارایی فرایند شد. هم چنین میزان حذف COD برابر ۵۵ درصد و میزان حذف TOC برابر ۴۲ درصد گزارش شد.

**استنتاج:** نتایج مطالعه نشان داد که فرایند، کارایی مناسبی در تخریب و معدنی سازی سفازولین دارد و می توان از این روش برای تصفیه پساب های حاوی این آلاینده استفاده نمود. عدم تولید لجن و محصولات جانبی از ویژگی های بارز این فرایند است. فرایند برای حذف شاخص COD و TOC به مدت زمان بالاتری نیاز خواهد بود.

**واژه های کلیدی:** ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات Fe/MgO، آنتی بیوتیک سفازولین، محیط های آبی

## مقدمه

آنتی بیوتیک ها جهت درمان بیماری یا به عنوان محرک رشد، مصرف می شوند. حضور ترکیبات دارویی به شکل اصلی یا متابولیزه شده در محیط های آبی، به دلیل ایجاد مقاومت باکتریایی باعث افزایش

E-mail: jamalmehralipour@yahoo.com

مؤلف مسئول: جمال مهرعلی پور - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۳/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۱۱/۲۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۴/۵/۲۱

نگرانی شده است (۱). حضور آنتی بیوتیک ها در محیط می تواند باعث اثر گذاری بر روی پاتوژن های غیر هدف، تغییر ساختار، غنای جلبک های موجود در منابع آبی، مداخله بر فوتوستز گیاهان و ایجاد ناهنجاری های مرفولوژی در گیاهان شود (۲). فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب توانایی حذف کامل این آلاینده ها را ندارند (۳). از آنتی بیوتیک های پرمصرف، خانواده سفالوسپورین ها هستند. نتایج بررسی های نشان می دهد که ۵۰ تا ۷۰ درصد از آنتی بیوتیک های مصرفی در اکثر کشورها مربوط به این خانواده است (۴) سفازولین آنتی بیوتیک نیمه سنتز شده است که در درمان بیماری های باکتریایی مانند درمان عفونت های ریوی، استخوان، معده، قلب و مجاری ادراری به کار می رود. غلظت این آنتی بیوتیک در محیط بر اساس منبع انتشار می تواند در حد چند نانو گرم در لیتر تا چند میلی گرم در لیتر باشد (۵، ۶). به عنوان نمونه وار مقدار سفازولین در منابع آبی کشور چین ۸۸۰-۲۸۲۰ میکروگرم در لیتر تعیین شده است (۷). هم چنین طی مطالعه مروری که توسط Santos و Homem در سال ۲۰۱۱ انجام شده است، غلظت آنتی بیوتیک خانواده سفاسپورین ها را در منابع مختلف تا ۵۰ میلی گرم در لیتر اشاره کرده اند که مربوط به صنعت داورسازی می باشد (۸).

از روش های مورد استفاده در حذف آنتی بیوتیک ها یا تغییر به ساختار کم خطرتر می توان به فرایند سونولیز (۹)، فوتوفنتون (۱۰)، فوتوکاتالیز (۱۱) و نانوفیلتراسیون (۱۲، ۱۳) اشاره نمود. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بر پایه تولید رادیکال های اکسید کننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سولفات، رادیکال سوپراکسید و رادیکال هیدروپراکسیل استوار هستند که تمایل بالایی در تخریب آلاینده دارند (۱۴، ۱۵). ازن زنی یکی از روش های AOPs است که از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توام از ازن و هیدروژن پراکساید، ازن و اشعه فرابنفش فرایند ازن زنی توام با فرایند فنتون و فرایند ازن زنی کاتالیزوری

استفاده شده است (۱۶). فرایند ازن زنی کاتالیزوری دارای دو مکانیسم اکسیداسیون مستقیم آلاینده توسط مولکول ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل از تجزیه مولکول ازن و اکسیداسیون غیر مستقیم توسط این رادیکال آزاد است که در نهایت محصولات این فرایند کربن دی اکسید، اسیدهای چرب با زنجیره کوتاه، ترکیبات معدنی و ترکیبات با قابلیت تجزیه بیولوژیکی می باشند (۱۷). از جمله کاتالیزورهای به کار رفته در فرایند هتروژن می توان به اکسیدهای فلزی، یون های فلزی بر روی اکسید کننده ها، مواد معدنی و کربن فعال اشاره نمود (۱۸). یون های آهن به دلیل ویژگی های مناسب مانند ارزان قیمت بودن، خاصیت فعال سازی بالا و احیای آسان یون های سه ظرفیتی به یون های دو ظرفیتی دارای کاربرد گسترده ای هستند (۱۹). هم چنین حضور منیزیم اکسید در محیط باعث ایجاد رادیکال های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل منیزیم اکسید خواهد شد که باعث افزایش کارایی فرایند ازن زنی خواهد شد (۲۰). Pocostales و همکارانش در سال ۲۰۱۱ از فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف سه ترکیب دارویی دیکلوفناک، سولفامتازول و اتیلن استروئیدل استفاده نمودند. در این مطالعه، کارایی فرایند در حذف فرایند ازن زنی در حضور و عدم حضور کاتالیزور با پایه آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. شاخص های COD و TOC در طی فرایند مورد سنجش قرار گرفت. نتایج ارایه شده در این مطالعه مشخص نمود که کارایی فرایند در حذف این ترکیبات بسیار بالاست و حضور کاتالیزور در طی فرایند باعث افزایش سرعت معدنی سازی فرایند می شود (۲۱).

Yelda Gurkan و همکارانش در سال ۲۰۱۲ کارایی فرایندهای مختلف فوتوکاتالیستی را در تخریب آنتی بیوتیک سفازولین مورد بررسی قرار دادند. نتایج ارایه شده نشان داد که فرایندهای فوتوکاتالیستی دارای کارایی بالایی در حذف سفازولین هستند و بیش تر ترکیبات حاصل از فرایند شامل حلقه های بتا لاکتام،

تیودیازون، تترازول و دی هیدروتیازون هستند (۵). هدف از این مطالعه سنتز نانوذرات Fe/MgO و بررسی تاثیر پارامترهای pH اولیه محیط، دوز کاتالیزور، غلظت ازن ورودی، غلظت اولیه آنتی بیوتیک و حضور تریت بوتانول در محیط بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در تخریب آنتی بیوتیک سفازولین و هم چنین تعیین اثرات هم افزایی پارامترها و میزان کارایی فرایند بر کاهش شاخص COD و TOC می باشد.

## مواد و روش ها

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی بود که در یک راکتور نیمه پیوسته ازن زنی به حجم یک لیتر انجام پذیرفت.

مواد و وسایل مورد استفاده: آنتی بیوتیک سفازولین (سفازولین سدیم با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد) از شرکت داروسازی البرز دارو قزوین، نانوذرات منیزیم اکسید (به عنوان پایه برای نشان دادن یون های آهن)، نیترات آهن با درجه خلوص ۹۸ درصد، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید از شرکت های مرک و سیگما آلد ریچ خریداری شد. نانوذرات Fe/MgO بر اساس روش سنتز سل ژل تهیه شد (۲۲). تصاویر SEM توسط دستگاه Stereo Scan 360 و آنالیز BET بر اساس تئوری BET (Brunauer-Emmett-Teller) توسط دستگاه Sorptometer Kelvin 1042 ساخت شرکت Costech) و پراش اشعه X توسط دستگاه X'Pert Pro MPD ساخت شرکت PANalytical انجام شد. هم چنین در این مطالعه از پایلوت در مقیاس آزمایشگاهی که شامل دستگاه اکسیژن ساز مدل p۳۳۰، ساخت شرکت ایران نوین و ازن ساز با توان تولید حداکثری ۵ میلی گرم در دقیقه گاز ازن ساخت شرکت HACH، pH متر ساخت شرکت HACH، دستگاه سانتریفوژ ساخت شرکت Sigma و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR6000 ساخت شرکت HACH

مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات سفازولین در جدول شماره ۱ ارایه شده است.

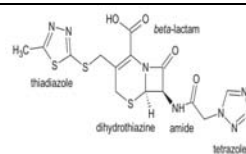
پایلوت و روش کار: پایلوت مورد استفاده در زیر هود مورد بهره برداری قرار گرفت و از محلول پتاسیم یدید برای حذف گاز ازن خروجی از محفظه واکنش استفاده شد. در ابتدای مطالعه غلظت ۱ گرم در لیتر از آنتی بیوتیک سفازولین به عنوان محلول مادر تهیه شد. غلظت های ۴۵-۵ mg/L از آنتی بیوتیک در محدوده pH ۲-۱۰ در حضور نانوذرات Fe/MgO در محدوده وزنی ۲۵/۱-۰ گرم در لیتر و غلظت گاز ازن ورودی در محدوده ۵-۱ mg/L.min در زمان های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف این آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه تنظیم pH محیط با استفاده از اسید سولفوریک ۱ مولار و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال صورت گرفت. در ادامه جهت رسم منحنی کالیبراسیون و اندازه گیری غلظت اولیه و غلظت باقی مانده سفازولین از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۶۲ نانومتر استفاده شد (۵). هم چنین میزان COD با روش Close و TOC توسط دستگاه ANATOC™ Series II ساخت شرکت SGE استرالیا با حدود تشخیصی ۰/۵-۵۰۰۰ ppm در شرایط بهینه با استفاده از دستورالعمل ارایه شده در کتاب مرجع آزمایشات آب و فاضلاب (۲۳) صورت گرفت و در نهایت میزان غلظت سفازولین، COD و TOC به دست آمد. پس از تعیین کارایی فرایند تاثیر حضور رابانده رادیکال، تاثیر اثرات هم افزایی پارامترها در طی انجام فرایند در شرایط بهینه تعیین شد. در این مطالعه از روش کلاسیک آماری OFAT<sup>۱</sup> (یک متغیر در هر آزمایش) استفاده شد که تعداد ۲۵ مرحله آزمایش با تعداد مختلف نمونه برداری انجام گرفت و در نهایت تجزیه و تحلیل نتایج با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۳ و آزمون های آماری Student-t و ANOVA با سطح معنی داری ۰/۰۵ انجام گرفت.

1. One factor at the time

## جدول شماره ۱: خصوصیات آنتی بیوتیک سفازولین

فرمول شیمیایی و نام تجاری (Ancef, Kefzol)  $C_{14}H_{14}N_8O_4S_3$ 

ساختار شیمیایی



pKa = 3.6 (carboxylic acid)

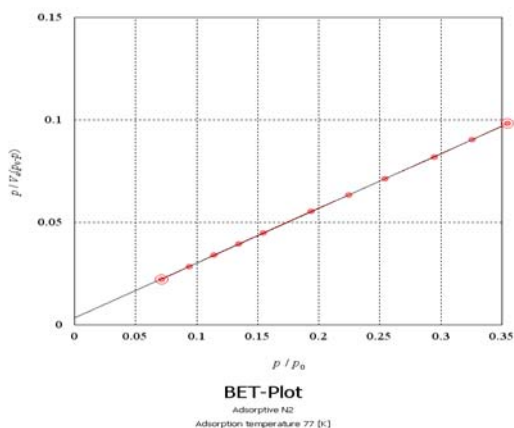
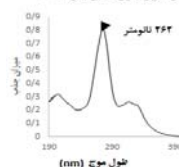
ثابت تفکیک اسیدی سفازولین

جرم مولی ۴۵۴/۵۴ گرم در مول

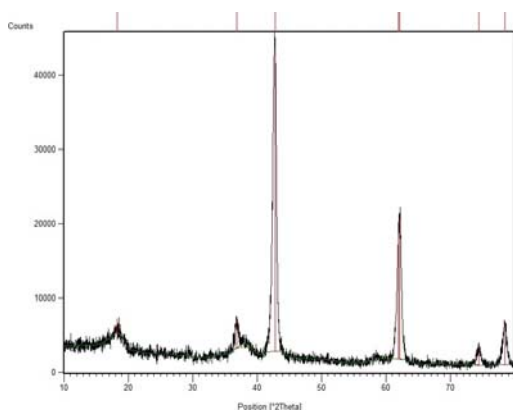
جرم مولی

اسکن طول موج آنتی بیوتیک

UV-Vis اسکن طیف



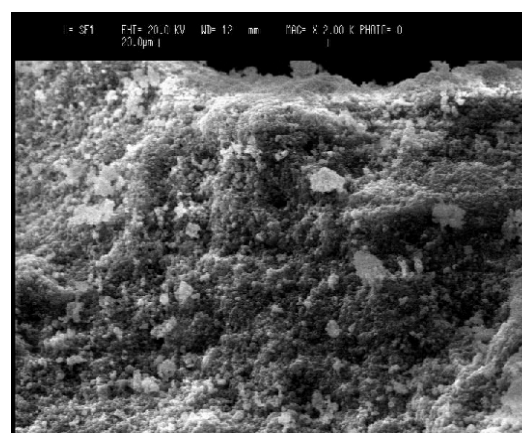
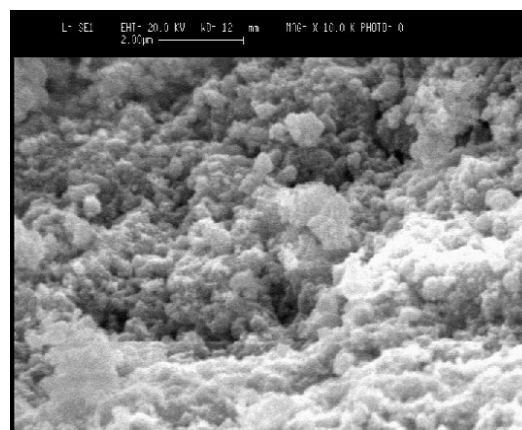
تصویر شماره ۲: آنالیز BET نانوذرات Fe/MgO



تصویر شماره ۳: پراش اشعه X از نانو ذره

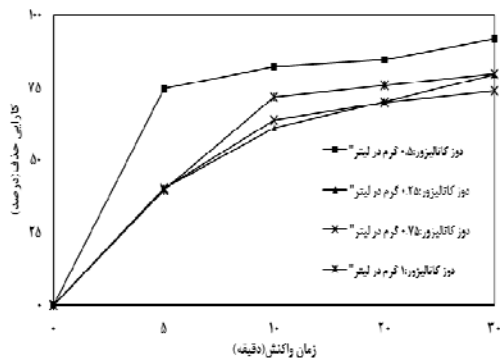
## یافته ها

سنتر نانوذرات Fe/MgO: نتایج حاصل از سنتر نانوذرات توسط پراش اشعه X، تصاویر SEM و آنالیز BET در تصاویر شماره ۱، ۲، و ۳ جدول نشان داده شده است.



تصویر شماره ۱: SEM با ابعاد ۲۰ و ۲ میکرومتر از سطح نانو کاتالیست Fe/MgO

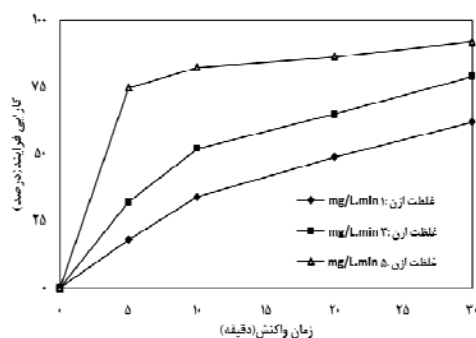
بررسی تاثیر pH محیط و زمان واکنش بر کارایی فرایند: در این بخش، کارایی فرایند در شرایطی که غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفازولین برابر ۵ میلی گرم در لیتر، میزان دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر، دبی ورودی گاز از ۵ برابر ۵ میلی گرم بر دقیقه در لیتر و در pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ در نظر گرفته شده بود، مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله در محدوده زمانی صفر تا ثابت شده کارایی فرایند، در بازه های زمانی تعیین شده نمونه برداری و قرائت غلظت باقی مانده آنتی بیوتیک صورت پذیرفت و در نهایت، زمانی که کارایی فرایند ثابت شد، نمونه برداری خاتمه یافت. نمودار شماره ۱، نتایج به دست آمده از مطالعات و تاثیر pH اولیه محیط را نمایش می دهد. نتایج حاکی از تاثیر pH بر کارایی فرآیند بود. بعد از ۳۰ دقیقه از فرآیند و در pH برابر ۸



نمودار شماره ۲: تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور بر کارایی فرایند (غلظت اولیه Cefazolin=5 mg/lit؛ pH=8؛ غلظت گاز ازن 5mg/min.L و زمان واکنش ۳۰ دقیقه)

بررسی تاثیر غلظت گاز ازن ورودی به محفظه واکنش بر کارایی فرایند:

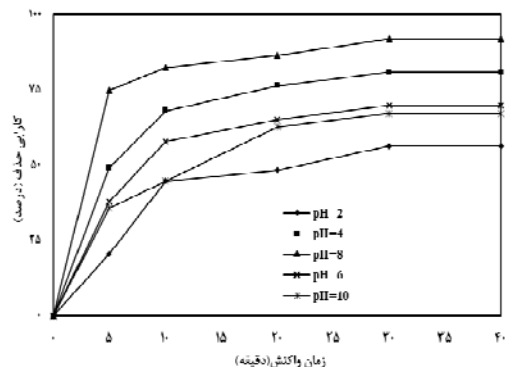
در این مرحله تاثیر تغییر غلظت گاز ازن ورودی در مقادیر ۱، ۳ و ۵ mg/L.min بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش غلظت آنتی بیوتیک سفازولین برابر ۵ mg/L، دوز کاتالیزور برابر ۰/۵ میلی گرم در لیتر و pH محیط برابر ۸ در نظر گرفته شد. نتایج این بخش در نمودار شماره ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت ازن ورودی به محفظه واکنش، باعث افزایش کارایی فرایند از ۶۲ درصد به ۹۲ درصد در حذف آنتی بیوتیک می شود. نتایج آنالیز آماری تاثیر غلظت گاز ازن بر کارایی فرایند بیانگر معنی دار بودن اثر این پارامتر در حذف سفازولین بود ( $F=0/14$ ،  $p=0/19$ ).



نمودار شماره ۳: تاثیر غلظت ازن ورودی بر کارایی فرایند (غلظت اولیه Cefazolin=5 mg/lit؛ pH=8؛ دوز کاتالیزور ۰/۵ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۰ دقیقه)

حداکثر کارایی حذف آنتی بیوتیک ۹۲/۰۱ درصد مشاهده شد. با تغییر pH از حالت بهینه، کارایی فرایند تغییر چشم گیری داشت، به طوری که در pH برابر ۳ و pH برابر ۱۰ بعد از ۳۰ دقیقه از فرآیند، حداکثر کارایی به ترتیب به ۸۰/۸۱ و ۷۷/۱۷ درصد رسید. نتایج آنالیز آماری تاثیر pH بر کارایی فرایند بیانگر معنی دار بودن اثر این پارامتر در حذف سفازولین بود ( $F=3/47$ ،  $p=0/17$ ).

بررسی تاثیر میزان دوز کاتالیزور Fe/MgO بر کارایی فرایند پس از بررسی تاثیر pH محیط و تعیین pH بهینه و زمان واکنش مطلوب، در ادامه تاثیر مقادیر مختلف دوز کاتالیزور Fe/MgO در محیط مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از مطالعه که نتایج آن در نمودار شماره ۲ ارائه شده است، در pH برابر ۸ و زمان تماس ۳۰ دقیقه مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵۰، ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر از کاتالیزور به محیط واکنش اضافه گردید و میزان تاثیر کاتالیزور بر حذف سفازولین سنجیده شد. نتایج نشان داد کارایی فرایند با افزایش مقدار کاتالیزور از ۰/۲۵ گرم در لیتر به ۰/۵ گرم در لیتر افزایش می یابد و به ۹۲/۰۱ درصد می رسد و در مقادیر ۰/۷۵ و ۱ گرم در لیتر کارایی، مجددا کاهش می یابد. نتایج آنالیز آماری تاثیر دوز کاتالیزور بر کارایی فرایند بیانگر معنی دار بودن اثر این پارامتر در حذف سفازولین بود ( $F=3/78$ ،  $p=0/26$ ).

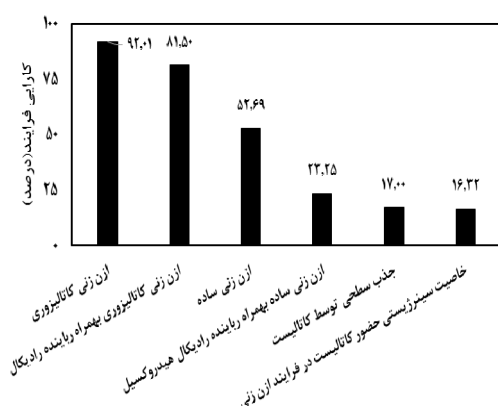


نمودار شماره ۴: تاثیر pH محیط بر کارایی فرایند (غلظت اولیه Cefazolin=5 mg/L؛ دوز کاتالیزور ۰/۵ gr/L؛ غلظت گاز ازن 5mg/min.L)

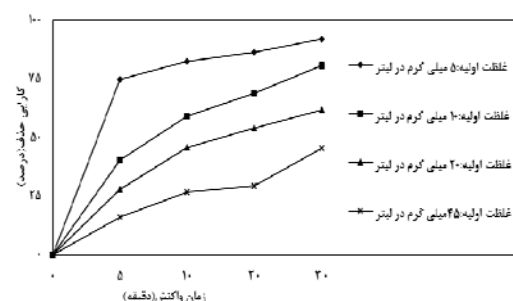
بررسی تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفازولین بر کارایی فرایند:

در این مرحله و در شرایط بهینه پارامترها، pH محیط برابر ۸ و دوز کاتالیزور برابر ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت ازن ورودی برابر ۵ میلی گرم بر لیتر در دقیقه و در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه غلظت های مختلف آنتی بیوتیک سفازولین ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۵ میلی مول در لیتر را وارد محیط نموده و کارایی فرایند بررسی شد. نتایج ارایه شده در نمودار شماره ۴ بیانگر این موضوع است که با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سفازولین، راندمان کارایی کاهش می یابد، به طوری که در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر، حداکثر کارایی حذف مشاهده شد که برابر ۹۲/۰۱ درصد است و با افزایش غلظت سفازولین به ۴۵ میلی گرم در لیتر، ۳۸/۹۶ درصد کاهش یافت. نتایج آنالیز آماری تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی فرایند بیانگر معنی دار بودن اثر این پارامتر در حذف سفازولین بود ( $p=0/018$ ,  $F=0/17$ ).

ازن زنی ساده در حضور رباینده رادیکال، ازن زنی کاتالیزوری در حضور رباینده رادیکال و فرایند جذب سطحی توسط کاتالیزور مد نظر قرار گرفت که در نمودار شماره ۵ نمایش داده شده است. در شرایط بهینه آزمایش غلظت سفازولین برابر ۵ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۸، دوز کاتالیزور برابر ۰/۵ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۰ دقیقه کارایی فرایند در حالت حداکثری است و برابر ۹۲/۰۱ درصد است. هنگامی که ازن زنی ساده صورت می گیرد، در شرایط مشابه ۵۲/۶۹ درصد از سفازولین حذف شد و در حالی که رباینده رادیکال در محیط حضور دارد، میزان تجزیه آنتی بیوتیک در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ساده به ترتیب ۸۲ و ۳۲ درصد کاهش پیدا می کند. کاتالیزور نیز توانست ۲۳ درصد از کل آنتی بیوتیک موجود در محیط را به صورت جذب سطحی حذف نماید.



نمودار شماره ۵: تعیین تاثیر پارامترهای مورد مطالعه بر کارایی حذف سفازولین از محیط



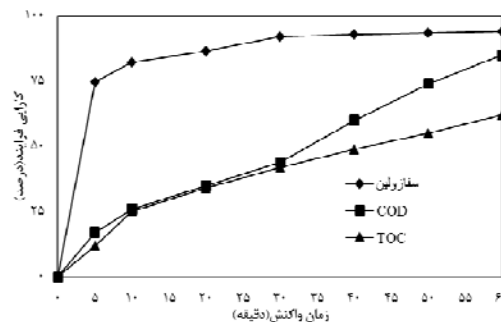
نمودار شماره ۴: تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفازولین بر کارایی فرایند ( $pH=8$ )؛ دوز کاتالیزور برابر ۰/۵ گرم در لیتر؛ غلظت گاز ازن ورودی ۵mg/min.L و زمان واکنش ۳۰ دقیقه

بررسی اثرات هم افزایی پارامترها و تاثیر حضور عوامل رباینده رادیکال هیدروکسیل بر کارایی فرایند

در این مرحله از مطالعه، پس از تعیین شرایط مطلوب حذف آنتی بیوتیک، تاثیر جز به جز هر یک از پارامترها و هم چنین تاثیر حضور ترت بوتانول به عنوان رباینده رادیکال هیدروکسیل، مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش ازن زنی ساده، ازن زنی کاتالیزوری،

میزان حذف COD و TOC در شرایط بهینه

آزمایش COD و TOC مشخص نمود که تنها ۵۵ درصد از COD اولیه و ۴۲ درصد از TOC اولیه در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف شده است و برای حذف بالاتر COD و TOC به زمان واکنش بیش تری نیاز است. نمودار شماره ۶ نشان دهنده روند فرایند در حذف سفازولین، COD و TOC می باشد.



نمودار شماره ۶: تعیین کارایی فرایند در شرایط بهینه در حذف سفازولین، COD و TOC (pH=۸، دوز کاتالیزور=۰/۵ گرم در لیتر، غلظت گاز ازن=۵ میلی گرم در لیتر در دقیقه، غلظت سفازولین=۵ میلی گرم در لیتر)

## بحث

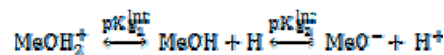
تفسیر تصاویر SEM، پراش اشعه X و BET:

نتایج حاصل از تصاویر SEM در دو مقیاس ۲۰ و ۲ میکرومتر ارایه شده است که نشان دهنده خصوصیات مرفولوژی سطحی نانوذرات می باشد. از تصاویر چنان بر می آید که با ذرات آهن (تجمع روشن) به خوبی بر روی نانوذرات منیزیم اکسید نشانده شده است. هم چنین پراش اشعه X دارای دو پیک در نمودار ارتعاشی می باشد که پیک اول در Position ۴۵-۴۰ با Counts بالای ۴۰۰۰۰ بر اساس نرم افزار Xpert HighSocor با PDF کارت های نرم افزار مطابقت دارد و نشان دهنده اکسیدهای فلزی (یون های آهن) می باشد و هم چنین پیک دوم و کوچک تر در Position ۴۴-۶۰ با Counts بالای ۲۵۰۰۰ بر اساس نرم افزار Xpert HighSocor با PDF کارت های نرم افزار مطابقت دارد و نشان دهنده اکسیدهای فلزی گروه دیگر (منیزیم اکسید) می باشد. نتایج BET نیز مشخص نمود که نانوذرات دارای میانگین قطری خلل و فرج ۵۶/۱۰ نانومتری و حجم کلی ۰/۲۲ سانتی متر مربع در گرم است.

تاثیر pH محیط بر کارایی فرایند:

در سیستم های ازن زنی کاتالیزوری همگن و ناهمگن، pH دارای دو اثر مستقیم بر فرآیند اکسیداسیون

می باشد که عبارتند از تاثیر گذاری بر روی تجزیه مولکول ازن در محلول و تعیین مشخصات سطح کاتالیزور. به عبارت دیگر، در سیستم های ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، pH تاثیر به سزایی در مشخصات سطح اکسیدهای فلزی و واکنش ازن با مولکول های آلی خواهد داشت (۲۴). همان طور که نتایج ارایه نشان داد، تاثیر pH بر عملکرد ازن زنی کاتالیزوری در زمان واکنش بهینه بسیار چشمگیر است. بیش ترین مقدار حذف آلاینده ها توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در pH محدوده قلیایی تعیین شده است. به طوری که در مدت زمان بهینه، درصد بسیار بالایی از سفازولین حذف شده اند. بهبود سرعت حذف سفازولین با افزایش pH تا محدوده قلیایی متوسط ۸-۹، ناشی از تشدید انتقال جرم ازن و سرعت تجزیه آن می باشد که متعاقباً به تولید رادیکال های بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل می انجامد. افزایش pH تا مقدار بهینه، منجر به تولید بیش تر این گونه رادیکال های فعال و در نتیجه افزایش سرعت تجزیه سفازولین خواهد شد. به عبارت دیگر حذف پایین سفازولین در ازن زنی کاتالیزوری تحت شرایط اسیدی، ناشی از فقدان یون هیدروکسیل جهت تجزیه ازن می باشد (۲۵). هم چنین با توجه به این که مقدار pKa سفازولین برابر ۳/۶ می باشد، در pH های بالاتر از این مقدار هیدروژن اسیدی از گروه کربوکسیل جدا شده و بار منفی باقی مانده بر روی اکسیژن با گروه کربونیل و پیوند دو گانه حلقه رزونانس خواهد داشت که در این حالت این بخش از مولکول بیش تر مورد حمله ترکیبات رادیکالی قرار گرفته و در pH بالاتر، ترکیب سریع تر تخریب می شود. به طور کلی می توان گفت در ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، خصوصیات سطح و چگالی گروه های هیدروکسیل سطح کاتالیست، نقش مهمی در فرآیند ازن زنی ایفا می کنند. سطح اکسیدهای فلزی به علت وجود الکترون های غیر اشباع، قادر به جذب مولکول های آب بوده که همین امر باعث تشکیل گروه های هیدروکسیل در سطح می گردد. سپس بارهای سطحی اکسیدهای فلزی طبق رابطه ۱ به تعادل پروتونی خواهند رسید (۲۶).



طبق رابطه بالا گروه‌های هیدروکسیل سطح، الگوهای متفاوتی از بار الکتریکی را در pH های مختلف ارائه می‌کنند. به همین علت pH یکی از مهم ترین فاکتورهای موثر سطحی در اکسیدهای فلزی از جمله اکسیدهای آهن می‌باشد. علاوه بر این، pH عاملی بسیار مهم در تجزیه ازن بوده، به طوری که یون‌های هیدروکسیل آغازگر واکنش های زنجیره‌ای تجزیه ازن می‌باشند (۲۷). طی مطالعه‌ای که موسوی و همکارانش در سال ۲۰۰۹ بر روی حذف غلظت‌های بالای فرمالین با استفاده از فرایند  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgO}$  انجام دادند، تاثیر پارامتر pH را در محدوده ۲-۱۲ مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه مشخص کرد که کارایی فرایند مذکور به شدت تحت تاثیر pH محیط است، به طوری که کارایی فرایند در شرایط قلیایی ( $\text{pH}=8$ ) بالاترین میزان ممکن است و فرایند توانست ۶۰ درصد فرمالین را حذف نماید (۲۸). مطالعات پیشین سایر پژوهشگران نیز بیانگر این موضوع است. موسوی و همکاران وی در سال ۲۰۰۹ در مطالعه تجزیه ماده رنگزای راکتیو رد ۱۹۸ توسط فرایند ازن‌زنی با کریستال‌های منیزیم اکسید به عنوان کاتالیزور بالاترین راندمان کارایی را در pH برابر ۱۰ و ۲ تعیین نموده‌اند (۲۰).

#### تاثیر دوز کاتالیزور بر کارایی فرایند

در فرایندهای ازن‌زنی کاتالیزوری نوع و میزان دوز کاتالیزور جز عوامل مهم و موثر محسوب می‌شود. کاتالیزور  $\text{Fe/MgO}$  با واکنش با مولکول ازن و تولید رادیکال‌های گوناگون مانند رادیکال هیدروکسیل و رادیکال هیدروکسیل منیزیم اکسید که اکسید کننده‌های قوی در تخریب و تجزیه آلاینده‌ها محسوب می‌شوند، باعث تخریب آنتی‌بیوتیک سفازولین و حذف از محیط‌های آبی می‌شوند (۲۰). همان‌گونه که از نتایج بر می‌آید، افزایش حضور کاتالیزور تا حد خاصی، به عنوان منبع تولید رادیکال هیدروکسیل، به عنوان یکی از

قوی‌ترین رادیکال اکسید کننده در محیط، باعث افزایش تولید این رادیکال شده و این رادیکال باعث تجزیه آنتی‌بیوتیک می‌گردد. اما نتایج نشان می‌دهد که تا غلظت ۰/۵ میلی گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف شده و راندمان به ۹۲/۰۱ درصد رسیده است و در ادامه با افزایش دوز کاتالیزور به ۰/۷۵ میلی گرم در لیتر راندمان به ۷۳/۹۹ درصد کاهش یافته است. این رفتار کاتالیزور را می‌توان این گونه توصیف نمود که با افزایش میزان دوز کاتالیزور، خود کاتالیزور به عنوان اسکاونجر عمل نموده و باعث جلوگیری از تولید رادیکال هیدروکسیل و مصرف رادیکال هیدروکسیل‌های تولیدی می‌شود. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش میزان کاتالیزور به میزان ۱ گرم در لیتر، مجدداً افزایش راندمان رخ داده است که می‌توان این گونه توصیف نمود که با افزایش میزان دوز کاتالیزور، کاتالیزور به عنوان جاذب عمل نموده و باعث افزایش میزان جذب فیزیکی آنتی‌بیوتیک بر روی سطح کاتالیزور می‌گردد (۲۹). مان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیزور، کارایی حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. این افزایش تجزیه در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری به علت افزایش تجزیه ازن که در سطح نانوذرات  $\text{Fe/MgO}$  اتفاق می‌افتد، می‌باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال‌های فعال در سطح و حجم مایع می‌گردد. بر اساس مطالعات انجام شده در مورد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به ویژه فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، سه مکانیزم در فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری نا همگن وجود دارد (۲۸) که شامل جذب شیمیایی مولکول ازن بر سطح کاتالیزور که منجر به تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل و متعاقباً اکسیداسیون مولکول‌های آلی جذب نشده، می‌گردد. جذب شیمیایی مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیزور، موجب اکسیداسیون بیش‌تر این مولکول‌ها توسط ازن گازی و ازن محلول خواهد شد و در نهایت جذب شیمیایی ازن و مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیزور و متعاقباً انجام واکنش‌های بعدی بین

گونه‌های جذب شده انجام می‌گردد. افزایش گروه‌های عاملی بر سطح کاتالیست، موجب تجزیه هر چه بیش تر ازن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد (۳۰). لذا با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسیل بر سطح اکسیدهای فلزی، مکانیزمی فرضی جهت فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به همراه اکسید آلومینیوم توسط Kasprzyk-Horderna و همکاران پیشنهاد شده است: ابتدا ازن محلول بر سطح کاتالیست جذب شده و به سرعت در حضور گروه‌های هیدروکسیل سطحی تجزیه می‌گردد. سپس در پی تجزیه ازن، اکسیژن اتمی فعال، تولید و با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح کاتالیزور وارد واکنش می‌گردد. بنابراین افزایش مقدار کاتالیست در محلول، موجب افزایش دانسیته گروه‌های هیدروکسیل سطحی و در نتیجه تجزیه هر چه بیش تر مولکول‌های ازن گازی در سطح کاتالیست می‌گردد. با افزایش تجزیه ازن گازی، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و متعاقباً اکسیداسیون مولکول‌های آلی نیز افزایش خواهد یافت (۱۸). حذف نیتروبنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری توسط Zhao و همکاران در سال ۲۰۰۹ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی تاثیر تغییرات میزان کاتالیست (Cu-cordierite)، نشان داد که با افزایش میزان کاتالیست، کارایی حذف نیتروبنزن نیز افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش مقدار کاتالیست، کارایی حذف ۸۰ درصد افزایش پیدا کرده است. علت این امر را افزایش تعداد رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در محلول دانستند. زیرا افزایش کاتالیست موجب افزایش تجزیه هر چه بیش تر ازن و تولید گونه‌های واسطه همانند  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^-$ ,  $\text{HO}_2$  می‌گردد که این گونه‌ها با یکدیگر و ازن وارد واکنش شده و متعاقباً رادیکال هیدروکسیل بیش تری تولید خواهد شد. در نتیجه کارایی حذف نیتروبنزن نیز افزایش پیدا خواهد کرد (۲۵).

#### تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک

همان گونه که در مقدمه اشاره شده است،

آنتی بیوتیک‌ها بر حسب منبع انتشار به محیط زیست در غلظت‌های مختلف در محیط یافت می‌شوند و در اکثر مطالعات ازن زنی کاتالیزوری تاثیر غلظت آلاینده‌ها سنجیده می‌شود. بنابراین تعیین تاثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی این فرایند نیز مورد مطالعه قرار گرفت (۲۰). بدیهی است که با افزایش غلظت آلاینده در محیط باعث مصرف بیش تر مواد اکسیدان مانند رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن می‌شود. کاهش راندمان حذف را می‌توان این گونه تفسیر نمود که در شرایطی که تمامی پارامترها از قبیل میزان غلظت گاز ازن ورودی، دوز کاتالیزور و زمان واکنش ثابت است و میزان یکسانی از اکسید کننده تولید می‌شود، غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد. در نتیجه فرایند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا به صورت کامل انجام نمی‌گیرد و باعث کاهش راندمان و تولید محصولات حد واسط می‌گردد. بنابراین جهت دسترسی به راندمان‌های بالاتر تجزیه، در غلظت‌های بالای آنتی بیوتیک می‌توان با افزایش غلظت گاز ازن، جریان ازن ورودی و افزایش زمان ازن زنی به این هدف دست یافت. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه دریان و همکارانش در سال ۲۰۱۱ و هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی حذف سیپروفلوکساسین با فرایند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی دارد و در این مطالعات نیز بالاترین کارایی فرایندها در پایین ترین مقدار سیپروفلوکساسین مشاهده شد (۳۱، ۳۲). تاثیر غلظت گاز ازن ورودی: نتایج مربوط به غلظت ازن ورودی بر کارایی فرایند ارایه شده است. بر اساس نتایج به دست آمده کاملاً پرواضح است که کارایی فرایند رابطه مستقیمی با غلظت ازن دارد. بر اساس تئوری انتقال جرم، افزایش میزان دبی ورودی ازن به محفظه واکنش باعث افزایش غلظت ازن محلول در محیط می‌گردد و از آن جایی که ازن دارای نقش دو گانه به عنوان عامل تولید کننده رادیکال‌های اکسید کننده هیدروکسیل و اکسیداسیون مستقیم توسط خود مولکول ازن می‌باشد،

انتظار می‌رود با افزایش غلظت ازن ورودی باعث افزایش کارایی فرایند شد (۳۳). مطالعه‌ای که توسط Bakheet همکارانش در سال ۲۰۱۳ بر روی رنگبری رنگ اسید نارنجی ۲ صورت گرفته است، مشخص نمود که با افزایش دبی ازن از ۳۵ به ۱۱۸ میلی گرم در لیتر باعث افزایش کارایی حذف از ۸۰ به ۹۸ درصد شد (۳۴). هم‌چنین نتایج مطالعه Li و همکارانش در سال ۲۰۱۴ بر روی حذف ایوبروفن با فرایند الکتروپراکسون مشخص کرد که افزایش غلظت ازن از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم در لیتر، باعث افزایش کارایی حذف و افزایش کارایی حذف TOC شده است (۳۵).

#### تاثیر/اثر هم‌افزایی

بررسی جداگانه پارامترهای دخیل در این مطالعه می‌تواند به خوبی رابطه و واکنش بین پارامترها را مشخص نماید. در محیط‌های آبی، تجزیه مولکول ازن به دلیل حضور رباینده‌های رادیکال هیدروکسیل می‌تواند کاهش چشمگیری پیدا کند. ترکیبات رباینده رادیکال مانند کربنات، سولفات، ترت بوتانول و غیره می‌باشند که توانایی کنترل فرایندهای واکنش زنجیره‌ای رادیکال را دارد. واکنش‌های بین ترت بوتانول و مولکول ازن به دلیل ثبات سرعت واکنش بالاتر نسبت به واکنش بین مولکول ازن با آلاینده ( $5 \times 10^8$  به  $3 \times 10^{-1}$ ) عکس مول بر ثانیه نسبت) باعث ایجاد اختلال در فرایند ازن‌زنی ساده می‌شود. ولی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به دلیل حضور کاتالیزور رباینده‌های رادیکال اختلال کم‌تری بر فرایند ایجاد نموده و بنابراین کاهش راندمان چشمگیر نخواهد بود (۳۶). از سویی دیگر در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژن به دلیل حضور کاتالیزور در فاز جامد انتظار می‌رود که بخشی از آلاینده بر روی سایت‌های موجود بر سطح کاتالیزور جذب سطحی شوند، بنابراین فرایند جذب نیز امکان‌پذیر است که مورد مطالعه قرار گرفت. طی مطالعه‌ای که توسط Gonçalves در حذف آنتی‌بیوتیک

سولفامتوزول با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با نانولوله‌های کربنی و کربن فعال انجام داده است، تاثیر گذاری پارامترهای ازن‌زنی ساده، ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن نانولوله‌ها و کربن فعال، حضور ترت بوتانول در محیط در فرایند ازن‌زنی ساده و کاتالیزوری در حضور کربن نانولوله‌ها و کربن فعال را مورد مطالعه قرار داده است و نتایج مطالعه وی نشان می‌دهد که در هر مرحله از آزمایشات نتایج مختلفی به دست آمده است که بیانگر تاثیر گذار بودن هر یک از پارامترهای مورد مطالعه است (۳۷). کارایی فرایند در معدنی سازی: در بحث به کارگیری فرایندها در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مدنظر، کارایی فرایند در کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایشات مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی‌سازی فرایند می‌باشد. از آزمایشات سریع، ارزان و نسبتاً دقیق تعیین میزان معدنی سازی، آزمایش COD و آزمایش کامل‌تر در این زمینه آزمایش TOC می‌باشد. بر اساس نتایج ارایه شده در بخش نتایج مشخص شده است که فرایند مذکور در معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی دارای قابلیت مناسبی می‌باشد، ولی برای انجام کامل معدنی‌سازی به مدت زمان بیش‌تری نیاز خواهد بود.

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در این مطالعه بیش‌ترین کارایی فرآیند در pH قلیایی (pH=8) مشاهده شد. با تغییر pH کارایی دچار تغییرات شد و مجدداً در pH اسیدی (pH=2) راندمان افزایش یافت که البته به راندمان حذف در pH برابر ۸ نرسید. کارایی فرآیند با تغییرات دوز کاتالیزور تا حد مشخصی (۵/۰ میلی گرم در لیتر) دارای رابطه مستقیم است. افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش کارایی فرآیند را به دنبال داشت و بیش‌ترین میزان حذف آنتی‌بیوتیک سفازولین در پایین‌ترین غلظت و کم‌ترین کارایی حذف در بالاترین غلظت انتخابی آلاینده صورت گرفت. هم‌چنین بررسی میزان اثر هم‌افزایی پارامترها مشخص نمود

کرد که البته با توجه به اثرات زیان بار حضور آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی در محیط زیست سرمایه گذاری در این بخش مقرون به صرفه می باشد.

## سپاسگزاری

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به شماره طرح (۹۳۰۴۳۱۲۱۹۸) به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

که کاربرد کاتالیزور در طی فرایند ازن زنی باعث افزایش ۱۶/۳۲ درصدی فرایند نسبت به کاربرد جداگانه فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزور گردیده است که از نقاط قوت کاربرد کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری محسوب می شود. در نهایت این فرایند به دلیل عدم تولید محصولات جانبی مانند لجن، فرایندی دوستدار محیط زیست تلقی می گردد اما با توجه به نیاز به ستر و تهیه نانوذرات و دستگاه تولید ازن و نیاز به انرژی الکتریکی می توان از نقایص این فرایند محسوب

## References

1. Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment* 2014; 473: 619-641.
2. Wei R, Ge F, Huang S, Chen M, Wang R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. *Chemosphere* 2011; 82(10): 1408-1414.
3. Andreozzi R, Campanella L, Frayssé B, Garric J, Gonnella A, Giudice RL, et al. Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Sci Technol* 2004; 50(5): 23-28.
4. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment--a review--part I. *Chemosphere* 2009; 75(4): 417-434.
5. Gurkan YY, Turkten N, Hatipoglu A, Cinar Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering journal* 2012; 184: 113-124.
6. Jiang M, Wang L, Ji R. Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment. *Chemosphere* 2010; 80(11): 1399-1405.
7. Li L, Wei D, Wei G, Du Y. Transformation of cefazolin during chlorination process: products, mechanism and genotoxicity assessment. *J Hazard Mater* 2013; 262: 48-54.
8. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices--a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-2347.
9. Isaribel QP, Carine JL, Ulises-Javier JH, Anne-Marie W, Henri D. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions. *Ultrason Sonochem* 2009; 16(5): 610-616.
10. Dias IN, Souza BS, Pereira JH, Moreira FC, Dezottib M, Boaventuraa RA, et al. Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2014; 247: 302-313.
11. Fukahori S, Fujiwara T. Modeling of sulfonamide antibiotic removal by TiO<sub>2</sub>/high-silica zeolite HSZ-385 composite. *J Hazard Mater* 2014; 272: 1-9.
12. Zazouli MA, Susanto H, Nasser S, Ulbricht

- M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Res* 2009; 43(13): 3270-3280.
13. Zazouli MA, Ulbricht M, Nasser S, Susanto H. Effect of hydrophilic and hydrophobic organic matter on amoxicillin and cephalexin residuals rejection from water by nanofiltration. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2010; 7(1): 15-24 (Persian).
  14. Mehralipour J, Leili M, Zolghadr Nasab H, Seyed Mohammadi A, Shabanlo A. Efficiency of Electro/Fe<sup>2+</sup>/Persulfate Process in Industrial Wastewater Treatment. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(123): 137-148 (Persian).
  15. Zazouli MA, Ahanjan M, Kor Y, Eslamifar M, Hosseini M, Yousefi M. Water Disinfection Using Photocatalytic Process with Titanium Dioxide Nanoparticles. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(122): 227-238. (persian)
  16. Ikhlaqa A, R.Browna D, Kasprzyk-Hordern B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015; 165: 408-418.
  17. von Gunten U. Ozonation of drinking water: part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res* 2003; 37(7): 1443-1467.
  18. Kasprzyk-Horderna B, Ziółekb M, Nawrockia J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 46(4): 639-669.
  19. Pera-Titusa M, García-Molinaa V, Bañosb M, Giménez J, Esplugasa S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 2004; 47(4): 219-256.
  20. Moussavi GhR, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal* 2009; 152(1): 1-7.
  21. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168(3): 1289-1295.
  22. Rakmak N, Wiyaratn W, Bunyakan C, Chungsiriporn J. Synthesis of Fe/MgO nanocrystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal. *Chemical Engineering Journal* 2010; 162(1): 84-90.
  23. Federation WE, Association APH. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA); 2005.
  24. Ma J, Sui M, Zhang T, Guan Ch. Effect of pH on MnO<sub>x</sub>/GAC catalyzed ozonation for degradation of nitrobenzene. *Water Research* 2005; 39(5): 779-786.
  25. Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 2009; 43(6): 2047-2053.
  26. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 99(1-2): 27-42.
  27. Gharbani P, Khosravi M, Tabatabaai S, Zare K, Dastmalchi S, Mehrizad A. Degradation of trace aqueous 4-chloro-2-nitrophenol occurring in pharmaceutical industrial wastewater by ozone. *International Journal of Environmental Science & Technology* 2010; 7(2): 377-384.

- 
28. Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. *J Hazard Mater* 2009; 171(1-3): 907-913.
29. Molinari R, Pirillo F, Loddo V, Palmisano L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor. *Catalysis Today* 2006; 118(1-2): 205-213.
30. Sakkas VA, Islam MA, Stalikas C, Albanis TA. Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *J Hazard Mater* 2010; 175(1-3): 33-44.
31. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *J Hazard Mater* 2012; 227-228: 227-236.
32. Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresour Technol* 2011; 102(23): 10987-10995.
33. Cussler EL. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Third ed. New York: Cambridge university press; 2009.
34. Bakheet B, Yuan S, Li Z, Wang H, Zuo J, Komarneni S, et al. Electro-peroxone treatment of Orange II dye wastewater. *Water Res* 2013; 47(16): 6234-6243.
35. Li X, Wang Y, Yuan S, Li Z, Wang B, Huang J, et al. Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process. *Water Res* 2014; 63: 81-93.
36. Valdés H, Murillo FA, Manoli JA, Zaror CA. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater* 2008; 153(3): 1036-1042.
37. Gonçalves AG, Órfão JJ, Pereira MF. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater* 2012; 239-240: 167-174.