

Removal of Tetracycline Antibiotic from Contaminated Water for Using Catalytic Ozonation Process

Mousa Aminivafa¹, Ahmad Allahabadi^{2*}, Gholamreza Moussavi³, Hosein Fahimi⁴

1. MSc Student, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
2. Associate Professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
3. Professor of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tarbiat Modares of Medical Sciences, Sabzevar, Iran
4. Professor, Department of psychiatry, Clinical Research Development Unit ; Hospital Research' Faculty of Medical Sciences, Sabzevar University, Sabzevar, Iran

Received: 2019/12/18

Accepted: 2020/05/31

Abstract

Introduction: Antibiotics, comprising a significant amount of pharmaceutical compounds, are used as human and veterinary treatments. These antibiotics come to appear as contamination soil, surface water, groundwater, and even drinking water. Advanced oxidation processes such as catalytic ozonation are effective to remove the antibiotics from water and wastewater. The aim of this study was to investigate the efficiency of Catalytic Ozonation Process for tetracycline antibiotics removal from contaminated waters.

Materials and Methods: In this design, an ozonation pilot with a volume of 200 cc was used. In each experiment, the tetracycline solution was poured into the desired concentration, the pH of the sample was adjusted with sulfuric acid and NaOH. At different times of 5 to 30 minutes and different PHs of 2 to 10 ozonation was performed at the dose of 0.8 mg/min. Then, under these conditions, ozonation was performed in the presence of activated carbon catalyst and a sample was discharged from the pilot and analyzed (HPLC) to determine the remaining tetracycline.

Results: The results showed that under optimum conditions of pH= 8 and ozone dose of 0.8 mg / min and contact time of 30 minutes ozonation only eliminated 59% of tetracycline and in the same conditions catalytic ozonation with 0.01 g/L carbon. The Calligonum comosum tree was able to remove 100% tetracycline in 30 minutes.

Conclusion: The results of this study showed that carbon catalyzed ozonation from wood Calligonum comosum waste can be used as an advanced treatment method.

***Corresponding Author:** Ahmad Allahabadi

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran.

E-mail: ahmad_health@yahoo.com

Keywords: Catalytic Ozonation, Tetracycline, Advanced Oxidation, Activated Carbon

How to cite this article: Aminivafa M., Allahabadi A., Moussavi G., Fahimi H. Removal of Tetracycline Antibiotic from Contaminated Water for Using Catalytic Ozonation Process, Journal of Sabzevar University of Medical Sciences, 2021; 28(6):838-849.

Introduction

In recent years, different drugs have been continuously and unrestrictedly discharged into the environment. The effects of drugs entering the environment are toxic to organisms, and some types of drugs, such as antibiotics, alter the genomes of microorganisms. The World Health Organization considers drug resistance to antibiotics a major global threat.

Per capita drug consumption in Iran is 3 times the world standard. The World Health Organization considers drug resistance to antibiotics a major global threat. Among the types of antibiotics, tetracyclines are the second most common group in terms of production and consumption in the world. Tetracyclines can cause fluorescence, discoloration, and enamel dysplasia by depositing in the teeth of fetuses and growing children. The emergence and increase of emerging contaminants in water, such as drugs, toxins, organic matter, necessitates their removal. First processes in water and wastewater treatment not Ability to remove or destroy antibiotics, and an efficient method must be adopted to remove these.

Advanced oxidation processes for the decomposition and removal of toxic compounds and resistant contaminants, such as antibiotics from water and wastewater. One of the advanced oxidation methods of ozone is catalytic ozone.

In direct oxidation of ozone, due to its low solubility and limited mass transfer, it has low decomposition and mineralization efficiencies, to solve this problem, the combination of high oxidation ozone and activated carbon with high adsorption capacity is a suitable alternative in advanced oxidation systems and activated carbon acts as a promoter and initiator of ozone to HOH conversion. Increases filtration efficiency. In the process of catalytic ozonation of activated carbon due to porosity and special surface, high adsorption capacity is used as the most widely used and most common adsorbent and catalyst to remove drugs. We used for the first time to reduce the consumption of ozone and carbon and reduce the cost of treatment.

Methodology

This study is an experimental, laboratory study that was performed as a batch system and the antibiotic tetracycline hydrochloride product of Sigma Aldrich was used to prepare samples. The studied carbon is prepared from Skanbil wood and steps Conversion of wood to carbon and activation with ammonium chloride.

In this project, an ozonation pilot with a volume of 200 cc was used. In this experiment, 200 cc of tetracycline solution with a concentration of 50 mg

/ l was poured into the pilot and at 5 minutes and different pH, 2 to 10 ozonation operations were performed at a dose of 0.8 mg / min.

After determining the optimal pH = 8, in each experiment 200 cc of tetracycline solution with different concentrations was poured and at Different contacts were performed for 2 to 30 minutes of ozonation.

The sample is discharged from the pilot and analyzed for determination of residual tetracycline in solution by a German KNAUER branded HPLC device with a UV detector at 360 nm. The experimental variables in this design were ozone contact time, initial pH, carbon concentration and injectable ozone dose for all samples were fixed at 0.8 mg / min. After each pilot test, it was washed with distilled water and the next test was repeated. Effect of soluble pH on the ozonation process alone.

Results

Effect of soluble pH on the ozonation process

alone: In the SOP ozonation process only an increase in the pH of the solution from 2 to 10 was investigated. PH = 8 was selected as the optimal pH. When the pH increased from 2 to 8, the removal percentage of tetracycline on Scanbil carbon from 12% to 30.5%. Although at pH equal to 10% removal is 31%, but due to high pH and very small removal difference, the optimal pH was selected as 8.

Effect of catalyst concentration on catalytic ozonation process:

In COP method, the concentration of catalyst in the range of 0.002 to 0.015 g / l, ozone dose 0.8 mg / min, pH = 8 and contact time of 10 minutes . With increasing carbon concentration from 0.002 g / L to 0.015 In the ozonation reactor, the removal of tetracycline has increased from 47% to 91% and the decomposition efficiency of tetracycline increases with increasing carbon concentration, which shows only a higher removal efficiency than carbon adsorption. In the studied conditions, the efficiency of the processes was SOP <COP, respectively

Effect of tetracycline contact time and concentration on ozonation process alone and catalytic:

As shown in Figures 3 and 4. In the studied conditions, the efficiency of the processes was SOP <COP, respectively. For example, the SOP process at a concentration of 50 mg / l tetracycline and injected ozone 0.8 mg / min was able to remove 59% of tetracycline at pH = 30 within 30 minutes. While the COP process under the same conditions with a carbon concentration of 0.01 g / L, completely decomposed 100% tetracycline. The reaction rate of tetracycline decomposition in COP process was about 1.7 times compared to SOP. Also, at a concentration of 25 mg per liter of tetracycline and 15 minutes of contact

time, complete oxidation of tetracycline was performed.

Effect of contact time and concentration of tetracycline in ozonation process only and catalytic: As shown in Figures 1 and 2. In the studied conditions, the efficiency of the processes was SOP < COP, respectively. For example, the SOP process at a concentration of 50 mg / l tetracycline and injected

ozone 0.8 mg / min was able to remove 59% of tetracycline at pH = 30 within 30 minutes. While the COP process under the same conditions with a carbon concentration of 0.01 g / L, completely decomposed 100% tetracycline. The reaction rate of tetracycline decomposition in COP process was about 1.7 times compared to SOP. Also, at a concentration of 25 mg / l of tetracycline and 15 minutes of contact time, complete oxidation of tetracycline was performed.

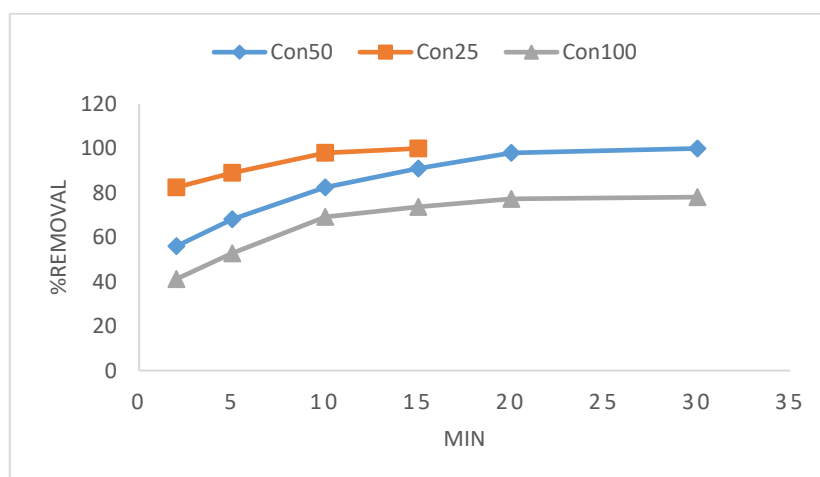


Figure 1. Effect of reaction time on tetracycline removal in ozonation process only at pH =

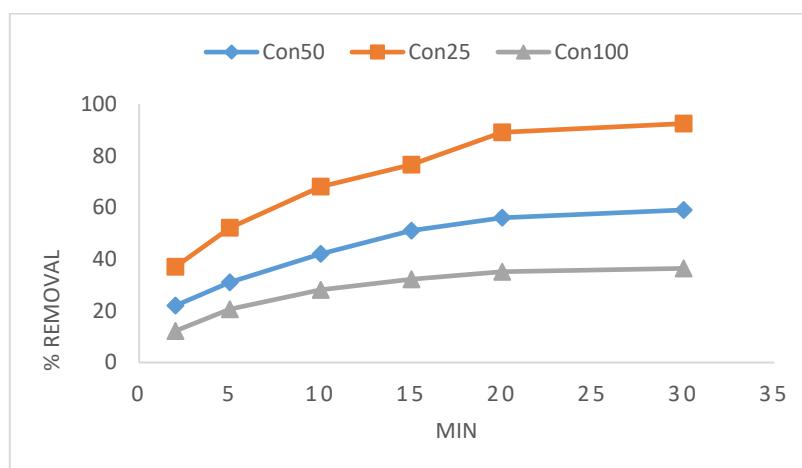


Figure 2. Effect of reaction time on tetracycline removal in catalytic ozonation process at pH = 8

atalyst synergistic effect: The effect of carbon synergist in 2 to 30 minutes at two concentrations of 50 and 100 mg / l tetracycline is shown, the maximum synergistic effect is during 2 minutes of ozonation, so that at a concentration of 50 mg per liter of tetracycline, the synergistic effect is 26%. With increasing contact time, the synergistic effect decreases and reaches 8% in 30 minutes.

Discussion

As these results show, in the SOP process the increase of OH radicals depends on the increase of the pH of the solution up to 8, which results in accelerating the oxidation of tetracycline, so the decomposition of tetracycline can be directly affected by oxidation by molecular ozone or OH⁰ ions. OH⁰ ions have a greater effect on the fracture of nucleophilic molecules than molecular ozone. The contribution of molecular ozone and OH⁰ in

oxidation depends on the pH of the solution. Therefore, increasing the decomposition of tetracycline by increasing the pH of the solution can be said that increasing the pH of the solution increases the production of hydroxyl ions in the solution. It is the production of active radicals, especially OH° , which has a higher oxidation potential than ozone molecules and mainly increases the oxidation and decomposition of tetracycline. In alkaline ozonation, hydroxyl radical OH is the predominant and most important factor involved in the oxidation of tetracycline at alkaline pH. They are more reactive and this causes the oxidation percentage of tetracycline at $\text{pH} = 8$ to be significantly higher than the low pH.

Rahmani et al.'s (2012) study showed that the performance of the ozonation process improves at alkaline pH due to the decomposition of ozone and its conversion to hydroxyl radicals.

In the study, Valdés et al. confirmed the role of hydroxyl radicals at high pH in the catalytic ozonation process in the removal of benzothiazole from the aqueous medium.

In the study of DeWaiite et al. (2009) entitled removal of ciprofloxacin from aqueous solutions by ozonation and advanced oxidation with peroxone process was investigated.

By increasing the concentration of carbon catalysts obtained from Scanbeil wood can be related to increasing the available active sites in higher amounts of catalysts and the activation and deactivation of ozone with more catalysts and more OH° is produced, so at constant doses of ozone Hydroxyl ions increase and increase the rate of decomposition.

In the study of the effect of time, with increasing time, the rate of chemical reactions of tetracycline decomposition increases and the removal function increases, but in COP process, carbon causes better decomposition of ozone molecule and its conversion to free radicals. These radicals cause further decomposition and mineralization of pollutants. Organic is lonely compared to ozone. This reduces the residence time, which in turn reduces the reactor share and ozone consumption, thus reducing the cost of treatment with this method.

In the study of Mousavi et al. (2016) entitled Investigation of wastewater containing malathion with pomegranate wood activated carbon by catalytic ozonation, the results showed that at a concentration of 50 mg / l malathion, by increasing the contact time from 10 to 50 minutes, the

percentage of malathion removal in Ozonation increased from only 31.6% to 62.9% and in the catalytic ozonation method with a catalyst concentration of 0.1 g / l carbon from 54.3% to 100%

In advanced oxidation processes based on the presence of catalysts, the addition of ozone as an oxidant producing hydroxyl radicals to the reactor leads to an increase in catalytic oxidation rate and in addition to molecular ozone, the oxidation factors are also hydroxyl radicals.

The results show that in all three concentrations, with increasing contact time, the rate of tetracycline decomposition reactions increases and the removal efficiency increases. In the process of catalytic ozonation, carbon causes better decomposition of ozone molecule and its conversion to active hydroxyl radicals. Most tetracyclines are lonely compared to ozonation.

Although the decomposition rate of tetracycline increases with increasing time, but with increasing the initial concentration of antibiotic, the removal efficiency decreases. Oxidizing agents, increasing the initial concentration of antibiotics as a consumer of hydroxyl radicals and ozone increases, and as a result, high concentrations of pollutants cause their incomplete decomposition and reduce the removal efficiency.

The effect of high carbon synergists can also be related to the large number of active surface groups on the carbon surface, which at low carbon concentrations are the reaction sites for injected ozone and cause a chain multiplication in radical generation reactions. Therefore, carbon from skanbil wood can be used as an effective catalyst in the removal of pharmaceutical contaminants from water in the ozonation process. Concomitant use of activated carbon and ozone in the decomposition of organic pollutants is a synergistic reaction that increases the life of ozone in the reactor and reduces the required ozone

Conclusion

The results of this study showed that in the catalytic ozonation process and the fixed ozonation dose, with increasing the catalyst concentration and contact time, the tetracycline removal efficiency increased compared to the ozonation process alone.

In the process of catalytic ozonation, it was found that the variables of pH, catalyst

concentration, and contact time and tetracycline concentration were the most important variables in the removal of tetracycline. And sewage. Also in the process of catalytic ozonation, carbon from skunk wood due to high capacity and adsorption capacity and nativeness and availability of base materials for catalyst preparation, as a suitable and economical catalyst to remove drug and other emerging contaminants from sources Water and sewage are recommended.

Acknowledgment

The authors express their gratitude to all the esteemed officials, especially the Vice Chancellor for Research and the laboratory of the Faculty of Health of Sabzevar University of Medical Sciences, who helped in conducting this research.

Conflict of Interest: The authors declare that there are no conflict of interest regarding the publication of this manuscript.

بررسی حذف تتراسایکلین از آب‌های آلوده با استفاده از ازن زنی کاتالیستی

موسی امینی وفا^۱، احمد اله‌آبادی^{۲*}، غلامرضا موسوی^۳، حسین فهیمی^۴

- ۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران.
 ۲ - دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، ایران.
 ۳ - استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس تهران، ایران.
 ۴ - استادیار گروه روان‌پزشکی بالینی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران.

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: آنتی‌بیوتیک‌ها شامل مقداری عمده از ترکیبات دارویی هستند که برای درمان انسانی و دامپزشکی استفاده می‌شوند. آلودگی به آنتی‌بیوتیک‌ها در خاک، آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی و حتی آب آشامیدنی دیده شده است. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی کاتالیستی در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب و فاضلاب مؤثر هستند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیستی در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از آب‌های آلوده است.

مواد و روش‌ها: در این طرح، از پیلوت ازن زنی به حجم ۲۰۰ cc استفاده گردید. در هر آزمایش محلول تتراسایکلین در غلظت موردنظر درون پیلوت ریخته شد. pH نمونه با اسیدکلریدریک و سود تنظیم شد و در زمان‌های مختلف ۲ تا ۳۰ دقیقه و pH‌های متفاوت ۲ تا ۱۰ عمل ازن زنی در دوز ۱۰ mg/min انجام گرفت. سپس در همین شرایط، عمل ازن زنی در حضور کاتالیست کربن فعال نیز انجام و نمونه از پیلوت تخلیه و برای تعیین تتراسایکلین باقیمانده آنالیز گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که در شرایط بهینه pH معادل ۸ و دوز ازن ۰/۸ میلی‌گرم در دقیقه و زمان تماس ۳۰ دقیقه ازن زنی تنها توانست ۵۹ درصد تتراسایکلین را حذف کند و در همین شرایط ازن زنی کاتالیستی با میزان ۰/۰۱ گرم در لیتر کربن حاصل از درخت اسکنبیل توانست ۱۰۰ درصد تتراسایکلین را حذف نماید.

نتیجه‌گیری: نتایج پژوهش نشان داد که ازن زنی کاتالیستی با کربن حاصل از ضایعات چوب اسکنبیل می‌تواند به‌عنوان روش تصفیه پیشرفته استفاده گردد.

* نویسنده مسئول: احمد اله‌آبادی

نشانی: سبزوار دانشکده بهداشت گروه مهندسی بهداشت محیط رایانامه:

ahmad_health@yahoo.com

شناسه ORCID: 0000-0002-7374-7637

شناسه ORCID نویسنده اول: 0000 0002-3595-8206

کلیدواژه‌ها:

ازن زنی کاتالیستی، تتراسایکلین، اکسیداسیون پیشرفته، کربن فعال

مقدمه

در سال‌های اخیر، مواد دارویی مختلف به‌طور مداوم و بدون هیچ محدودیتی به محیط تخلیه شده‌اند. این ترکیبات به‌صورت مشخص مجزا در محیط وجود ندارند بلکه مخلوطی از چند ترکیب در محیط است که اثرات تشدید و متغیری در مقایسه با یک ترکیب واحد ایجاد می‌کنند (۵-۳). تأثیرات ورود داروها در محیط برای موجودات خاصیت سمی دارند و بعضی از انواع داروها مانند آنتی‌بیوتیک‌ها سبب تغییر ژنوم

جامعه جهانی با مشکلاتی از جمله کاهش حجم ذخیره آب‌های شیرین، افزایش جمعیت، آلودگی منابع با سموم و ترکیبات نوپدید و افزایش مصرف سرانه مواجه است (۱).

صنایع شیمیایی و دارویی، فاضلاب‌هایی با ترکیبات شیمیایی و ویژگی‌های بسیار متنوع تولید می‌کنند و فاضلاب داروسازی یکی از پیچیده‌ترین و سمی‌ترین فاضلاب‌های صنعتی را دارد (۲).

Copyright © 2021 Sabzevar University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution- Non Commercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

Published by Sabzevar University of Medical Sciences.

مجله علمی - پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۸، شماره ۶، بهمن و اسفند ۱۴۰۰، ص ۸۴۹-۸۳۸

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانامه: journal@medsab.ac.ir

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

در فرایند ازن زنی کاتالیستی، از کربن فعال به دلیل تخلخل و سطح ویژه، ظرفیت جذب بالا به عنوان پرکاربردترین و متداول ترین جاذب و کاتالیست برای حذف مواد دارویی استفاده می شود. از مزایای ازن زنی کاتالیستی، سادگی روش و کاربردی بودن و عملکرد در دما و فشار طبیعی است (۱۷-۱۵). اما هرچه بتوانیم جاذب های بومی با قدرت کاتالیستی بهتر استفاده کنیم بالطبع هزینه این روش تصفیه پیشرفته، کاهش خواهد یافت. به همین منظور، در این مطالعه از یک کربن فعال با پایه چوب درختچه اسکنبیل به عنوان کاتالیست در روش ازن زنی برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین برای اولین بار استفاده کردیم تا بتوانیم میزان مصرف ازن و کربن را کاهش دهیم و هزینه تصفیه را کم کنیم.

۲. مواد و روش

این مطالعه مطالعه ای تجربی-آزمایشگاهی می باشد که در سال ۱۳۹۸ به صورت سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی سبزوار (با کد اخلاق: IR.MEDSAB.1397.080) انجام شد و از آنتی بیوتیک تتراسایکلین هیدرو کلراید ۲ محصول شرکت سیگما آلد ریچ ۳ برای تهیه نمونه ها استفاده گردید. ابتدا محلول ذخیره مادر ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر از تتراسایکلین تهیه و سپس آب آلوده مورد استفاده از رقیق سازی محلول استوک تتراسایکلین در غلظت های مورد نظر آزمایش تهیه گردید. کربن مورد مطالعه از چوب درخت اسکنبیل ۴ تهیه و مراحل تبدیل چوب به کربن و فعال سازی با کلرید آمونیوم انجام شد (۶).

مطالعه ازن زنی تنها و کاتالیستی به روش ناپیوسته

در این طرح از پایلوت ازن زنی به حجم ۲۰۰ cc استفاده گردید. در این آزمایش ابتدا ۲۰۰ cc از محلول تتراسایکلین با غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر درون پایلوت ریخته شد و در زمان ۵ دقیقه و PH متفاوت ۲ تا ۱۰ عمل ازن زنی در دوز ۰/۸mg/min انجام گرفت.

پس از تعیین PH=۸ بهینه در هر آزمایش ۲۰۰cc از محلول تتراسایکلین با غلظت های متفاوت ریخته شد و در زمان های تماس مختلف ۲ تا ۳۰ دقیقه عمل ازن زنی انجام گرفت. نمونه از پایلوت تخلیه شد و به منظور تعیین تتراسایکلین باقیمانده در محلول، توسط یک دستگاه (HPLC5) با مارک تجاری KNAUER آلمان (۲۵۰×۴/۶×۵) ستون C18 ODS با یک دتکتور UV در طول موج ۳۶۰ نانومتر آنالیز گردید. فاز متحرک، مخلوطی از ۴۰ درصد

میکروارگانسیم ها می شوند و آن ها را در برابر داروها مقاوم می کنند (۶).

سرانه مصرف دارو در ایران ۳ برابر استاندارد جهانی است. سازمان جهانی، بهداشت مقاومت دارویی در برابر آنتی بیوتیک ها را یک تهدید بزرگ جهانی می داند (۷).

از میان انواع آنتی بیوتیک ها، تتراسایکلین ها دومین گروه شایع از نظر تولید و مصرف در جهان هستند. تتراسایکلین پس از ورود به خاک به صورت کود با یون های فلزی ترکیب می شود و این سبب انتقال بیشتر آنها در خاک و ورود به آب های زیرزمینی می گردد (۸-۹).

تتراسایکلین ها با رسوب در دندان های جنین و اطفال در حال رشد می توانند موجب فلوتورسانس، تغییر رنگ و دیسپازی مینای دندان گردند (۱۰).

ظهور و افزایش آلاینده های نوپدید در آب، مثل داروها، سموم، مواد آلی، نیاز به حذف آن ها را ضروری می کند (۶). فرایندهای متداول در تصفیه آب و فاضلاب توانایی حذف یا تخریب آنتی بیوتیک ها را ندارند و باید روشی کارآمد برای حذف این آلاینده ها اتخاذ گردد (۱۱).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای تجزیه و حذف ترکیبات و آلاینده های مقاوم مانند آنتی بیوتیک ها از آب و فاضلاب می باشد (۱۲-۱۳).

یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته، فرایند ازن زنی کاتالیستی (COP) است. ازن می تواند بسیاری از ترکیبات دارویی و سایر آلاینده های نوپدید مقاوم به تصفیه زیستی را حذف کند ولی در بسیاری از موارد به کارگیری ازن به تنهایی برای حذف آلاینده ها کارایی پایینی دارد و باعث تولید مواد آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر، مواد حد واسط سمی و خطرناک می شود (۱۴، ۱۱-۱۶).

در اکسیداسیون مستقیم، ازن به دلیل حلالیت پایین آن و محدودیت انتقال جرم، دارای راندمان کم تجزیه و معدنی سازی می باشد و این باعث شده است که ازن زنی تنها ۱ به عنوان روشی گران شناخته شود ضمن اینکه محصولات فرعی حاصل از تجزیه آن بالاست (۱۴-۱۵). برای رفع این مشکل، ترکیب ازن با ظرفیت اکسیداسیون بالا و کربن فعال با ظرفیت جذب بالا در سیستم های اکسیداسیون پیشرفته، جایگزین مناسبی است و کربن فعال به عنوان ترویج دهنده و شروع کننده تبدیل ازن به OH[•] عمل می کند و سبب افزایش راندمان تصفیه می گردد (۱۶).

4 Calligonum comosum
5 High Performance Liquid Chromatography

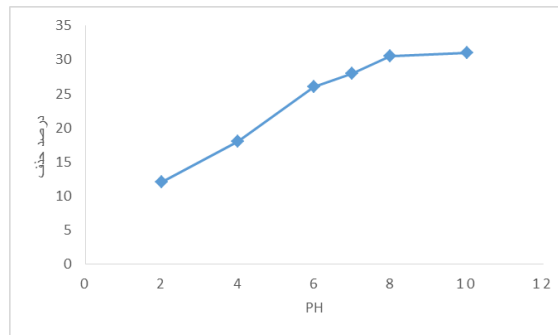
1 Single Oxidation Process
2 C₂₂H₂₄N₂O₈.HCL
3 Sigma-Aldrich

شستشو و آزمایش بعد تکرار گردید و تتراسایکلین باقیمانده توسط دستگاه (HPLC) آنالیز شد.

۳. یافته‌ها

اثر pH محلول در فرایند ازن‌زنی تنها

در فرایند SOP ازن‌زنی تنها افزایش pH محلول از ۲ تا ۱۰ بررسی شد. pH=۸ به‌عنوان PH بهینه انتخاب گردید. وقتی pH از ۲ به ۸ افزایش یافت درصد حذف تتراسایکلین روی کربن اسکنبیل از ۱۲ درصد به ۳۰/۵ درصد رسید. هرچند در pH برابر ۱۰ درصد حذف ۳۱ درصد است ولی به علت بالا بودن pH و اختلاف حذف بسیار کم، pH بهینه برابر ۸ انتخاب گردید.



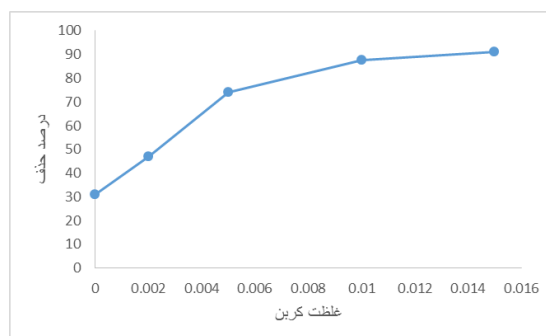
نمودار ۱. تأثیر pH محلول در فرایند ازن‌زنی تنها

از ۰/۰۰۲g/L به ۰/۰۱۵ در راکتور ازن‌زنی، حذف تتراسایکلین از ۴۷ درصد به ۹۱ درصد رسیده است و راندمان تجزیه تتراسایکلین با افزایش غلظت کربن افزایش می‌یابد که نسبت به جذب کربن تنها راندمان حذف بیشتری را نشان می‌دهد. در شرایط مطالعه شده، کارایی فرایندها به ترتیب $SOP < COP$ بوده است.

استونیتریل و ۶۰ درصد اسید اگزالیک یک صدم مولار و $PH=8$ با میزان جریان ۱ ml/min و میزان تزریق ۲۰ میکرولیتر می‌باشد. دستگاه ازن‌زنی به میزان ازن تزریقی موردنظر توسط محلول یدید پتاسیم تنظیم گردید. مقدار کربن اسکنبیل به‌صورت پودری به داخل پایلوت ریخته شد و عمل تزریق ازن به مدت موردنظر در آزمایش انجام گرفت سپس نمونه توسط پمپ خلاء از بالای پایلوت تخلیه و توسط فیلتر استات سلولز سایز $0.45 \mu m$ صاف و ۵۰ cc از آن با هدف آنالیز غلظت باقیمانده تتراسایکلین برداشت گردید. متغیرهای آزمایش در این طرح، زمان تماس ازن، pH اولیه، غلظت کربن و دوز ازن تزریقی برای تمامی نمونه‌ها ثابت ۰/۸ میلی‌گرم در دقیقه تعیین شد. پس از هر بار آزمایش، پایلوت با آب مقطر

تأثیر غلظت کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری

در روش COP، غلظت کاتالیزور در گستره ۰/۰۰۲ تا ۰/۰۱۵ گرم در لیتر، دوز ازن ۰/۸mg/min ، $pH = 8$ و زمان تماس ۱۰ دقیقه طبق نمودار ۲ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کربن



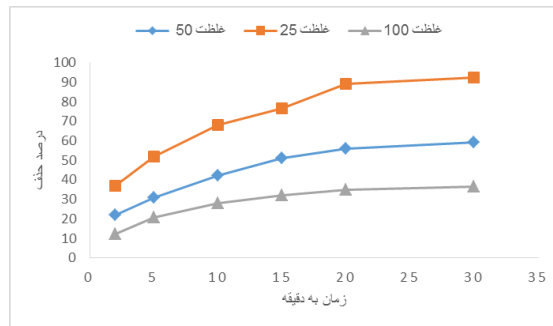
نمودار ۲. تأثیر غلظت کاتالیزور در حذف تتراسایکلین با ازن

همان‌طور که در نمودار ۳ و ۴ مشاهده می‌شود در شرایط مطالعه شده، کارایی فرایندها به ترتیب $SOP < COP$ بوده است. برای

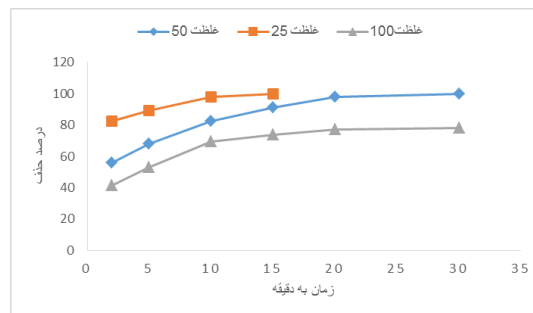
تأثیر زمان تماس و غلظت تتراسایکلین در فرایند ازن‌زنی تنها و کاتالیزوری:

همچنین در غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر تتراسایکلین و زمان تماس ۱۵ دقیقه اکسیداسیون کامل تتراسایکلین انجام شد و این نتایج به خوبی پتانسیل کاتالیزوری و قدرت و سرعت جذب بالای کربن حاصل از چوب اسکنبیل را در فرایند ازن زنی کاتالیستی نشان می دهد.

نمونه، فرایند SOP در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر تتراسایکلین و ازن تزریقی ۰/۸ میلی گرم در دقیقه توانست در $\text{pH}=8$ طی ۳۰ دقیقه ۵۹ درصد تتراسایکلین را حذف کند؛ در حالی که فرایند COP در همین شرایط با غلظت کربن ۰/۰۱ g/L، تجزیه کامل ۱۰۰ درصد تتراسایکلین را انجام داد. سرعت واکنش تجزیه تتراسایکلین در فرایند COP نسبت به SOP حدود ۱/۷ برابر بوده است.



نمودار ۳. تأثیر زمان واکنش بر حذف تتراسایکلین در فرایند ازن زنی تنها در $\text{pH}=8$

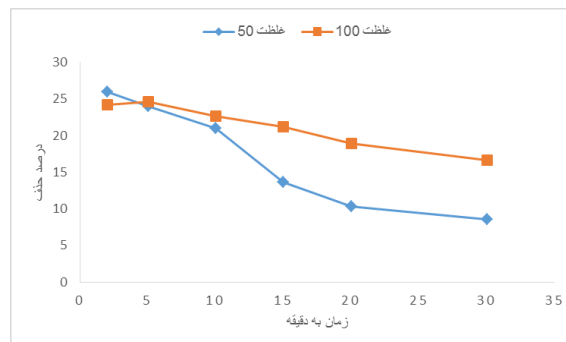


نمودار ۴. اثر زمان واکنش بر حذف تتراسایکلین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در $\text{pH}=8$

ازن زنی می باشد؛ به طوری که در غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر تتراسایکلین اثر سینرژیست ۲۶ درصد است. با افزایش زمان تماس، تأثیر سینرژیست کاهش می یابد و در زمان ۳۰ دقیقه به ۸ درصد می رسد.

تأثیر سینرژیست کاتالیست

تأثیر سینرژیست کربن در زمان ۲ تا ۳۰ دقیقه در دو غلظت ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تتراسایکلین در نمودار ۴ آمده است. طبق این نمودار بیشترین تأثیر سینرژیست در زمان ۲ دقیقه



نمودار ۵. تأثیر سینرژیست کاتالیست در حذف تتراسایکلین

۴. بحث و نتیجه‌گیری

تأثیر pH محلول در فرایند ازن‌زنی تنها

همان‌طور که از این نتایج برمی‌آید در فرایند SOP افزایش رادیکال‌های OH بستگی به افزایش pH محلول تا میزان ۸ دارد که نتیجه آن سرعت بخشیدن به میزان اکسیداسیون تتراسایکلین است؛ بنابراین تجزیه تتراسایکلین می‌تواند تحت تأثیر اکسیداسیون مستقیم توسط حمله ازن مولکولی یا یون OH° باشد که یون OH° تأثیر بیشتری در شکستگی مولکول‌های نوکلئوفیل نسبت به ازن مولکولی دارد. سهم ازن مولکولی و OH° در اکسیداسیون، بستگی زیادی به pH محلول دارد؛ بنابراین افزایش تجزیه تتراسایکلین با افزایش pH محلول می‌تواند این گونه بیان شود که افزایش pH محلول سبب افزایش تولید یون‌های هیدروکسیل در محلول گردد که نتیجه آن سرعت بخشیدن به تجزیه ازن و بنابراین تولید رادیکال‌های فعال خصوصاً OH° می‌باشد که پتانسیل اکسیداسیون بیشتری نسبت به مولکول‌های ازن دارد و به‌طور عمده سبب افزایش اکسیداسیون و تجزیه تتراسایکلین می‌گردد؛ زیر مولکول ازن حمله غیرانتخابی به مولکول‌های آلاینده دارد (۱۸-۱۹).

در ازن‌زنی قلیایی رادیکال هیدروکسیل OH° عامل غالب و مهم‌ترین عامل درگیر در اکسیداسیون تتراسایکلین در pH قلیایی است. تتراسایکلین نیز به شکل یونی می‌باشد و تجزیه تتراسایکلین به شکل یونی با افزایش pH، افزایش می‌یابد و اشکال یونی تتراسایکلین نسبت به اشکال تجزیه نشده آن واکنش‌پذیری بیشتری دارند و این سبب می‌گردد که درصد اکسیداسیون تتراسایکلین در $pH=8$ به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای بالاتر از pH پایین باشد (۲۱-۲۰).

مطالعه رحمانی و همکاران (۲۰۱۲) نشان داد که عملکرد فرایند ازن‌زنی در pH های قلیایی بهبود می‌یابد که ناشی از تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد (۲۱).

در مطالعه Valdés و همکاران نقش رادیکال هیدروکسیل در pH بالا در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی در حذف بنزوتیازول از محیط آبی را تأیید کردند (۲۲).

در مطالعه DeWatte و همکاران (۲۰۰۹) حذف سیپروفلوکسازین از محلول‌های آبی توسط ازن‌زنی و اکسیداسیون پیشرفته با فرایند پراکسون بررسی شده است. حذف سیپروفلوکسازین به شدت وابسته به pH است و بیشترین حذف در $pH=10$ به‌دست آمد (۲۳).

تأثیر غلظت کاتالیزور در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری

کربن فعال، تجزیه ازن را به رادیکال‌های هیدروکسیل یا دیگر رادیکال‌های فعال‌تر اکسیژن افزایش می‌دهد همچنین آلاینده را

جذب می‌کند و در سطح کربن، این ترکیب با ازن یا رادیکال‌های اکسیژن‌دار آن واکنش می‌دهند (۱۵).

با افزایش غلظت کاتالیست کربن حاصل از چوب، اسکنیبل می‌تواند به افزایش محل‌های در دسترس فعال در مقادیر بیشتر کاتالیست مربوط باشد و فعل و انفعال ازن با کاتالیست بیشتر و مقدار بیشتری OH° تولید شود؛ از این رو در دوزهای ثابت ازن با افزایش غلظت کربن فعال، تجزیه ازن و یون هیدروکسیل افزایش می‌یابد و سبب افزایش میزان تجزیه می‌شود. در واقع با افزایش دوز کربن فعال، سطوح جذب نیز بیشتر خواهد شد که علاوه بر افزایش جذب فیزیکی تتراسایکلین، فرصت بیشتری برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد خواهد شد و شرایط را برای افزایش راندمان حذف تتراسایکلین فراهم می‌کند (۲۵-۲۴).

در مطالعه دهقانی و همکاران با عنوان بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از غلظت $1/47$ میلی‌مولار به $1/96$ میلی‌مولار، میزان حذف آنتی‌بیوتیک از ۸۴ درصد به ۹۶/۱ افزایش یافت (۲۶).

در مطالعه Zha و همکاران (۲۰۱۴) در خصوص حذف آموکسی‌سیلین با استفاده از فرایند فنتون و کاربرد نانوذرات آهن صفر، با افزایش مقدار نانوذرات از 200 mg/L به 500 mg/L باعث افزایش راندمان حذف می‌شود (۲۷).

تأثیر زمان تماس و غلظت تتراسایکلین در فرایند ازن‌زنی تنها و کاتالیزوری

در بررسی تأثیر زمان با افزایش زمان، سرعت واکنش‌های شیمیایی تجزیه تتراسایکلین بیشتر می‌شود و عملکرد حذف بیشتر می‌گردد اما در فرایند COP کربن سبب تجزیه بهتر مولکول ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های آزاد می‌شود. این رادیکال‌ها سبب تجزیه و معدنی‌سازی بیشتر آلاینده‌های آلی در مقایسه با ازن‌زنی تنها می‌شود. این عمل سبب می‌گردد تا زمان ماند کاهش یابد که در نتیجه سهم راکتور و مصرف ازن کاهش می‌یابد؛ بنابراین قیمت تصفیه با این روش کاهش می‌یابد (۲۸).

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر حضور کاتالیست‌ها، افزودن ازن به‌عنوان یک اکسیدان تولیدکننده رادیکال هیدروکسیل به راکتور منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون کاتالیستی می‌گردد و عوامل اکسیداسیون علاوه بر ازن مولکولی، رادیکال هیدروکسیل نیز می‌باشد (۲۹، ۱۶).

نتایج نشان می‌دهد در هر سه غلظت با افزایش زمان تماس، سرعت واکنش‌های تجزیه تتراسایکلین افزایش و راندمان حذف، بیشتر می‌شود. در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی، کربن سبب تجزیه بهتر مولکول ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های فعال هیدروکسیل

در راکتور و کاهش ازن موردنیاز می‌شود. وجود همین مشخصات، استفاده از این فرایند را از لحاظ اقتصادی توجیه می‌کند. ترکیب این دو عامل برای تصفیه تعداد زیادی از ترکیبات دارویی و محصولات فرعی حاصل از اکسیداسیون آن‌ها مناسب است. کربن فعال سبب افزایش سرعت تجزیه ازن به موادی با قدرت اکسیداسیون بیشتر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد همچنین کربن فعال، جاذبی عالی است و سهم جذب در این پروسه قابل توجه می‌باشد (۲۸،۳۳).

در مطالعه موسوی و همکاران (۲۰۱۵) در مورد تصفیه فاضلاب گمرک توسط فرایند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از کربن فعال تأثیر سینرژیست ازن و GAC توانست ۳۶ درصد میزان حذف COD را در شرایط قلیایی نسبت به مجموع حذف ازن‌زنی تنها و جذب تنها بالاتر ببرد (۱۶).

نتایج این پژوهش نشان داد که در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی و دوز ازن‌زنی ثابت، با افزایش غلظت کاتالیست و زمان تماس راندمان حذف تتراسایکلین نسبت به فرایند ازن‌زنی تنها افزایش یافت. در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی مشخص شد متغیرهای pH، غلظت کاتالیست، زمان تماس و غلظت تتراسایکلین، مهم‌ترین متغیرهای تأثیرگذار در حذف تتراسایکلین بودند؛ در نتیجه فرایند ازن‌زنی کاتالیستی با توجه به کارآمدی می‌تواند روشی مؤثر برای آلاینده‌های دارویی به‌ویژه تتراسایکلین از آب و فاضلاب باشد. همچنین در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی، کربن حاصل از چوب اسکنبیل به دلیل ظرفیت و سرعت جذب بالا و بومی بودن و در دسترس بودن مواد پایه برای تهیه کاتالیست، به عنوان کاتالیست مناسب و اقتصادی برای حذف آلاینده‌های دارویی و سایر آلاینده‌های نوپدید از منابع آب و فاضلاب توصیه می‌شود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب سپاس خود را از کلیه مسئولین محترم به‌ویژه معاونت پژوهشی و مجموعه آزمایشگاه‌های دانشکده بهداشت که در انجام این پژوهش یاری رسانده بودند اعلام می‌کنند.

می‌شود. این رادیکال‌ها سبب تجزیه و معدنی‌سازی بیشتر تتراسایکلین در مقایسه با ازن‌زنی تنها می‌شوند (۳۰).

اگرچه با افزایش زمان سرعت تجزیه تتراسایکلین بیشتر می‌شود ولی با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، کارایی حذف کاهش می‌یابد. علت این است که با توجه به ثابت بودن میزان ازن ورودی به راکتور که موجب ثابت بودن رادیکال هیدروکسیل و ازن موجود در راکتور به‌عنوان عوامل اکسیدکننده می‌شود، افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک به‌عنوان مصرف‌کننده رادیکال‌های هیدروکسیل و ازن افزایش می‌یابد و در نتیجه غلظت بالای آلاینده موجب تجزیه ناقص آنها می‌شود و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۳۱،۱۵).

موسوی و همکاران (۲۰۱۶) در مطالعه خود با عنوان بررسی تصفیه‌پذیری فاضلاب حاوی مالاتیون با کربن فعال چوب انار به روش ازن‌زنی کاتالیستی نشان دادند که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر مالاتیون، با افزایش زمان تماس از ۱۰ به ۵۰ دقیقه، درصد حذف مالاتیون در ازن‌زنی تنها از ۳۱/۶ به ۶۲/۹ درصد و در روش ازن‌زنی کاتالیستی با غلظت کاتالیست ۰/۱ گرم در لیتر کربن از ۵۴/۳ به ۱۰۰ درصد افزایش یافت (۳۰).

کرمسانی و همکارانش توانستند با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسیدمنیزیم بعد از ۲۰ دقیقه ازن‌زنی میزان قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی مترونی‌دازول را از ۰/۰۹ به ۰/۴۱ درصد افزایش دهند (۳۲).

تأثیر سینرژیست کاتالیست در حذف تتراسایکلین

تأثیر سینرژیست بالای کربن ممکن است مربوط به تعداد زیاد گروه‌های سطحی فعال در سطح کربن باشد که در یک غلظت کم کربن محل‌های واکنش برای ازن تریق شده وجود دارد و سبب تکثیر زنجیره‌ای در واکنش‌های تولید رادیکال می‌شود. بنابراین کربن حاصل از چوب اسکنبیل می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مؤثر در حذف آلاینده‌های دارویی از آب در فرایند ازن‌زنی استفاده شود (۱۶).

استفاده هم‌زمان از کربن فعال و ازن در تجزیه آلاینده‌های آلی، واکنشی سینرژیستی می‌باشد که منجر به افزایش طول عمر ازن

References

- Massodinejad MR, Eravani E, Eravani H, Agayani E. Water treatment Principles and design. Tehran: 2011
- Lawrence K, Wang YH, Howard H. Lo, Constanstine Y. Hand Book of Industriail Hazardous Wastes Treatment Translated by Yazdan bakhsh, etal. Tehran: 2012
- Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters. JHealthEnviron2015;8(2):141-152. (Persian).
- Emad SE, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. J Desalination. 2010; 256:43-47.
- Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. JChemosphere. 2009;75(4):4134-7
- Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M.

- Preparation characterization and adsorption potential of the NH₄CL-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *J Chemical Engineering*. 2013 ;(217)119-128
- [7]. Yazdi Feyzabadi V, Mehroolhassani MH, Iranmanesh M. Evaluation of Medication Consumption Indices in Iran from 2012 to 2015: A Descriptive Study; *Journal of Epidemiology* 2018; 14: 72-81
- [8]. Ghaffari Y, Mahvi AH, Alimohammadi M, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Kazemzad L. Evaluation of Fenton Process Efficiency in Removal of Tetracycline Antibiotic from Synthetic Wastewater. *Jurnal Mazandaran Univ Med Sci*. 2017; 27(147):291-305. (Persian)
- [9]. Uslu MÖ, Balçioğlu IA. Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure. *Science of the total environment*. 2009; 407(11):3450-8.
- [10]. Bertram G. *Katzog, Basic and clinical pharmacology 14th Edition* :2018
- [11]. Rahmani AR, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin removal from Pharmaceutical effluents using the Ozone/Persulfate (O₃/PS) process. *J water wastewater*. 2016; 1(101): 40-8.
- [12]. Tchobanoglous G, Burton FL, Stensel HD. *Waste water Engineering: treatment and reuse*. 4th ed. New York: McGraw-Hill; 2003
- [13]. Moussavi G, Jafari J. *Advanced oxidation processes for water and wastewater Treatment* Tehran: fani hosseanian; 2014
- [14]. Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *J Sep Purif Technol* 2010 May 11; 72 (3): 235-41.
- [15]. Li L, Ye W, Zhang Q, Sun F, Lu P, Li X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate over cerium supported on activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 170(1):411-6.
- [16]. Moussavi G, Alahabadi A, Jalili Y. The Study of wastewater Treatment the Disinfection custom Gat by zonation and processes using activated carbon as the catalytyst. *J of Research in Environmental Health*; 2015;1(1): 20-28
- [17]. Mazloomi, Nabizadeh Noudehi R, Noori Sepehr M. Efficiency of Response Surface Methodology for Optimizing Catalytic Ozonation Process with Activated Carbon in Removal of Petroleum Compound from Groundwater Resources. *Journal of Health*, 2013, 4(3)198-206
- [18]. Faria PCC, Orfao JJM, Pereira MFR. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *J Water research*. 2005; 39(8):1461-70
- [19]. ArslanAlatonI, Caglayan AE. Ozonation of Procaine Penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics. *J Chemosphere*. 2005; 59(1):31-9
- [20]. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of Metronidazole Using Ozone Activated Persulfate from Aqua Solutions in Presence of Ultrasound. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26(143):160-173. (Persian).
- [21]. Rahmani A, Asgari G, Barjasteh F. in vestigation of the Catalytic ozonation performance using copper coated zeolite in the Removal of reactive red 198 from aqueous solution. *Journal of Ilam Univ Med Sci* 2012;21(3):11
- [22]. Valdés H, Zaror CA. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach. *J Chemosphere*. 2006; 65(7):1131-6.
- [23]. Dewitte B, Dewalf J, Demeestere K, Vanlagehove H. ozonation and advanced oxidation by the proxone processes of Ciprofloxacin in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):701-8
- [24]. Guzman-Perez CA, Soltan J, Robertson J. Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon. *J Separation and Purification Technology*. 2011; 79(1):8-14.
- [25]. Gonçalves AG, Órfão JJM, Pereira MFR. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *J of Hazardous Materials*. 2012; 239-240: 167-174
- [26]. Dehghani S, Jonidi jafari A, Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Journal Arak Medical University* 2012; 15 (66): 19- 29. (Persian)
- [27]. Zha S, Cheng Y, Gao Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system. *J Hazard Mater*. 2015; 284:241- 252
- [28]. de Oliveira TF, Chedeville O, Fauduet H, and Cagnon B. Use of ozone /activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *J Desalination*. 2011;276(1):359-65
- [29]. Leili M, Mosavi SG, Nadafi K, Ghaffari M. The investigation of single ozonation process, catalytic ozonation process and single adsorption on activated carbon efficiencies for removal of furfural from aqueous solution. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2013;20(1):51-61 (Persian).
- [30]. Moussavi G, Alahabadi A, Ghanbary M, Dab M, Mircholi F. investigating treatment of malathion wastewater in Catalytic ozonation process by activated carbon with ammonium chloride for Catalytyst. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2016;23(4)652-661
- [31]. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2014; 12(1):1
- [32]. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of Mgo nanoparticles. *Journal Urmia Medical* 2013; 24(10): 839- 850
- [33]. Pocostales P, Álvarez P, Beltrán FJ. Catalytic ozonation promoted by aluminum based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *J Chemical Engineering*. 2011; 168(3):1289-95.