

## A Review on Removal of Pharmaceuticals Contaminants from Wastewater Using Ozonation and Advanced Oxidation Processes

Seyed Reza Nabavi\* and Maryam Fahadi

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Mazandaran, Babolsar, Iran.

\*Corresponding author, Email: srnabavi@umz.ac.ir

Received: 12/05/2018

Revised: 25/01/2019

Accepted: 26/01/2019

### Abstract

Pharmaceutical and personal care products are known as emerging pollutants in water resources. The presence of such products, even in very small amounts (within the range of micro to nano gram), has adverse effects on the environment and health. So far, many methods have been addressed in literatures for the removal of drugs from wastewater, the most important of which are the advanced oxidation processes such as ozonation (removal of over 99% of steroidal and non-steroidal drugs, antibiotics, lipid regulator and anti-inflammatory Fenton (complete destruction-drug) Fenton and Photo of antibiotics such as amoxicillin), photo-Fenton (complete elimination of ofloxacin and trimethoprim), sonolysis (removal of 100% ciprofloxacin), and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (complete degradation of amoxicillin) and also combinations of these processes to reduce the reaction time and, as a result, costs. Due to the high oxidizing the ozonation process power of the ozone molecule, is a promising technology for the removal of those pollutants which cannot be removed from the water by conventional methods. This paper presents the results of the studies which have been carried out on ozone-based processes for removing contaminants from municipal wastewater and water. In addition, the role of effective parameters on the removal rate of pollutants, such as contact time of ozone with the pollutant, pH, ozone dose, pollutant concentration, and type of drug, were investigated.

**Keywords:** Advanced oxidation, Antibiotics, Ozone, Pharmaceutical contaminants, Water and municipal wastewater treatment.

## مروری بر حذف آلاینده‌های دارویی از پساب توسط فرآیندهای ازن‌زنی و اکسایش پیشرفته

سید رضا نبوی\* و مریم فهادی

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

\* نویسنده مسئول، ایمیل: srnabavi@umz.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۲/۲۲

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷/۱۱/۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۶

### چکیده

محصولات دارویی و مراقبت‌های شخصی به‌عنوان آلاینده‌های در حال ظهور در منابع آب شناخته شده‌اند. حضور این محصولات حتی در مقادیر بسیار کم (در محدوده میکرو تا نانوگرم) اثرات نامطلوبی را بر محیط‌زیست و بهداشت ایجاد می‌کند. تاکنون روش‌های زیادی در منابع علمی برای حذف داروها از پساب مورد بررسی قرار گرفته‌اند که مهم‌ترین آن‌ها فرآیندهای اکسایش پیشرفته نظیر: فرآیند ازن‌زنی (حذف بالای ۹۹٪ از داروهای استروئیدی و غیراستروئیدی، آنتی‌بیوتیک‌ها، تنظیم‌کننده چربی و ضدالتهابی)، فتون و فتوفنتون (تخریب کامل آنتی‌بیوتیک‌ها نظیر آموکسیسیلین)، فتوفنتون خورشیدی (حذف کامل افلاکساسین و تریمتوپریم)، سونولیز (حذف ۱۰۰٪ سیپروفلوکساسین)، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (تخریب کامل آموکسیسیلین) و ترکیب این فرآیندها با هم برای کاهش زمان واکنش و در نتیجه کم کردن هزینه‌ها است. فرآیند ازن‌زنی به دلیل قدرت اکسیدکنندگی بالای مولکول ازن، یک تکنولوژی امیدوارکننده در حذف آلاینده‌هایی است که با روش‌های معمولی نمی‌توان آن‌ها را از آب حذف کرد. در این مقاله پژوهش‌های انجام شده مربوط به فرآیندهای مبتنی بر ازن برای حذف آلاینده‌های دارویی از آب و فاضلاب‌های شهری گردآوری شده است. علاوه بر این، نقش پارامترهای موثر بر میزان حذف آلاینده‌های دارویی نظیر زمان تماس ازن با آلاینده، pH محلول، دوز ازن، غلظت آلاینده و نوع دارو مورد بررسی قرار گرفتند.

**کلمات کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده‌های دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها، ازن، تصفیه آب و فاضلاب شهری

داروی هورمونی ۱۷بتا- استرادیول در شهر اهواز انجام دادند، حضور غلظت‌هایی از این دارو در نمونه آب‌های آشامیدنی، رودخانه کارون و فاضلاب‌های خانگی و صنعتی (به ترتیب، ۲/۹۶، ۱۳/۶۶، ۵۷/۴۶ و  $70.6 \text{ ng.L}^{-1}$  شناسایی شد) بیانگر این بود که روش‌های بیولوژیکی به کار گرفته در تاسیسات تصفیه فاضلاب اگرچه ۱۷بتا- استرادیول را به مولکول‌های کوچکتر تخریب می‌کند اما قادر به حذف کامل این دارو نیست.

از طرفی دیگر، افزایش تولید آنتی‌بیوتیک‌ها منجر به گسترش باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک شده است که خطراتی جدی را روی سلامتی انسان‌ها ایجاد می‌کنند. در سال‌های اخیر برای حذف این آلاینده‌ها، تکنولوژی‌های پیشرفت‌های نظیر اکسایش شیمیایی با استفاده از ازن و ازن/هیدروژن پراکسید، فیلتراسیون غشایی مانند نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس (Nghim et al., 2005)، جذب سطحی با خانواده کربنی (Takdastan et al., 2016; Babaei et al., 2016) و جاذب‌های نانومغناطیسی (Babaei et al., 2016) مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. فیلتراسیون غشایی برای تصفیه آب‌های سطحی و زیرزمینی که دارای آلودگی کمتری مثل مواد آلی طبیعی هستند مناسب است. همچنین، این فرآیند فیزیکی نیاز به دفع لجن تولیدی از سطح غشا در طول تصفیه دارد. جذب توسط کربن فعال در حذف ترکیبات قطبی آلی به دلیل نوع مکانیسم حذف دارای محدودیت بوده به طوری که جذب در حضور ترکیبات آلی طبیعی و بسیاری از ترکیبات و متابولیت‌های دارویی که قطبی هستند یک حالت رقابت، ایجاد می‌شود. بنابراین، اکسایش شیمیایی مثل ازن‌زنی و فرآیندهای اکسایش پیشرفته<sup>۱</sup> ممکن است گزینه‌های مناسب‌تری برای تصفیه پساب‌های دارویی و همچنین آب‌های سطحی و زیرزمینی باشند.

عموما بررسی‌های زیادی درباره حذف آلاینده‌های دارویی با استفاده از فرآیندهای اکسایش پیشرفته انجام شده‌است اما هدف از مطالعه حاضر در ابتدا جمع‌آوری آخرین مطالعات انجام شده در خصوص کاربرد فرآیندهای اکسایش پیشرفته در حذف آلاینده‌های دارویی با توجه به دسترسی به منابع علمی است. بررسی چگونگی تاثیر فرآیند ازن‌زنی و فرآیندهای ترکیبی با آن نظیر  $O_3/UV$ ،  $O_3/H_2O_2$ ،  $O_3/Sonation$  و  $O_3/Catalyst$ ، به عنوان یکی از مهمترین فرآیندهای اکسایش پیشرفته در تخریب و حذف آلاینده‌های دارویی از محیط آبی براساس پژوهش‌های انجام شده انجام می‌شود. علاوه بر این،

رشد روزافزون جمعیت و بهره‌برداری بیش از حد منابع محدود آب از یک طرف و آلوده شدن آن به سبب فعالیت‌های گوناگون زیستی، کشاورزی و صنعتی بشر از طرف دیگر همگی دست به دست هم داده و زنگ خطر بحران آب را در سال‌های آینده به صدا درآورده است. طبق پیش‌بینی‌های انجام شده تا سال ۲۰۵۰، تقاضای آب، انرژی و غذا به ترتیب  $0.5\%$ ،  $0.8\%$  و  $70\%$  نسبت به مقادیر فعلی افزایش خواهد یافت (Loeb, 2016). بنابراین، کم شدن میزان منابع آب و کیفیت آن موجب گسترش برنامه‌های احیا و تصفیه فاضلاب‌ها شده است. یکی از مسائل مهم در مورد استفاده مجدد از آب تصفیه شده، اطمینان از سالم بودن آن است. در دهه گذشته حضور ترکیبات آلی پایدار نظیر محصولات مراقبت‌های شخصی و داروها در فاضلاب‌های شهری، آب‌های طبیعی و حتی آب‌های آشامیدنی در محدوده میکرو تا نانوگرم در هر لیتر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این داروها ممکن است از مسیرهای مختلفی مثل فاضلاب‌های شهری، فاضلاب‌های بیمارستان، فاضلاب‌های دامپزشکی و مزارع وارد منابع آب شوند (Kidak and Doğan, 2017).

طبق گزارش‌های اداره غذا و دارو<sup>۱</sup> غلظت مواد تشکیل‌دهنده داروها که در محیط آزاد می‌شود تقریباً بزرگ‌تر از  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  است (Nikolaou et al., 2007). وقوع گسترده داروها و محصولات مراقبت‌های شخصی به دلیل تاثیراتی که روی سلامت محیط‌زیست و انسان دارد، نگرانی‌هایی را در پی داشته است. باقیمانده این داروها در منابع آبی مختلف از طریق زنجیره غذایی مجدداً وارد بدن انسان‌ها و یا حیوانات شده و علیرغم غلظت‌های پایین ( $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  تا  $1 \text{ ng.L}^{-1}$ ) قرارگرفتن طولانی در معرض آنها موجب اثرات نامطلوبی نظیر مقاومت دارویی و متابولیزه شدن دارو در بدن به محصولات جانبی، می‌شود (Yang et al., 2017). در جدول ۱ به برخی از داروهای شناسایی شده در آب‌های سطحی چند کشور اروپایی اشاره شده است (World Health Organization, 2012).

شناسایی داروها در منابع آبی مختلف نشان‌دهنده عملکرد نامناسب روش‌های معمول تصفیه آب است چراکه برخی از این ترکیبات نظیر دیکلوفناک، پارابن، کاربامازپین، و دیازپام از نظر بیولوژیکی قابل حذف نیستند (Ahmed et al., 2017). علاوه بر این، در مطالعه‌ای که Hassani et al. (2016) برای شناسایی

۲,۸۰ ولت است که نشان دهنده قدرت بالای اکسیدکنندگی آن‌ها است. این اکسیدان قوی به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم می‌تواند با ترکیبات موجود در آب وارد واکنش شده و در نتیجه منجر به تولید محصولات اکسایشی متفاوت شود. این فرآیند به‌دلیل قدرت بالای اکسندگی، پتانسیل بالا در کاهش سمیت، معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها در طول تصفیه، امکان حذف آلاینده‌ها در غلظت‌های بسیار کم، کاهش تولید لجن، حذف موثر باکتری‌ها و تبدیل باقی مانده آن در هوا به آب و اکسیژن امروزه در صنعت تصفیه بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Sherma et al., 2013).

## ۲-۱- واکنش مستقیم

اکسایش مستقیم ترکیبات آلی با ازن یک واکنش انتخابی با ثابت سرعت واکنش آهسته در محدوده  $K_D = 1.0 - 10^3 M^{-1}s^{-1}$  است. طبق شکل ۱ مولکول ازن به‌دلیل ساختار غیرقطبی با باند غیراشباع واکنش می‌دهد و براساس مکانیسم کریگی<sup>۵</sup> منجر به شکست پیوند می‌شود. ازن با انواع مختلفی از آلاینده‌ها آب مانند طعم دهنده‌های آلیسیکلیک یا ترکیبات بودار مثل تری‌هالومتان‌ها و آروماتیک‌های غیرفعال مانند بنزن‌های کلریدی به آرامی واکنش می‌دهد و با بعضی از ترکیبات آروماتیک خاص، دارای گروه دهنده الکترون نظیر گروه‌های هیدروکسیل در فنل سریع واکنش می‌دهند. اگر گروه‌های دهنده وجود نداشته باشند سرعت ازن‌زنی بسیار کند می‌شود. به‌طور کلی فرم یونیزاسیون یا جداپذیر بودن ترکیبات آلی نسبت به فرم خنثی با سرعت بیشتری با ازن واکنش می‌دهند. الفین‌ها عموماً واکنش پذیری بیشتری نسبت به ترکیبات آروماتیک با همان گروه‌های دهنده دارند. به‌طور کلی، اگر واکنش‌های رادیکالی یعنی

مقایسه روش‌ها با یکدیگر و مرور عمیق‌تر با تاکید بر فرآیندهای ازن‌زنی و ازن‌زنی ترکیبی به‌عنوان یکی از روش‌های کارا در حذف آلاینده‌های دارویی از آب و پساب انجام می‌گیرد. نقش پارامترهای موثر بر میزان حذف آلاینده دارویی نظیر زمان تماس ازن با آلاینده، pH محلول، دوز ازن، غلظت آلاینده و نوع دارو نیز مطالعه می‌شود.

## ۲- فرآیند اکسیداسیون پیشرفته / ازن‌زنی و مکانیسم واکنش ازن در تخریب آلاینده‌ها

فرآیندهای اکسایش پیشرفته از طریق واکنش‌های رادیکالی مختلفی نظیر ترکیب عامل‌های شیمیایی (ازن، هیدروژن پراکسید، انتقالات فلزی و اکسیدهای فلزی) و منابع انرژی کمکی (اشعه ماوراء بنفش، جریان الکتریکی، تابش گاما و فراصوت) مشخص می‌شوند. در جدول ۲ به بررسی اجمالی پژوهش‌های انجام شده در مورد کاربرد برخی از AOPs برای تخریب آلاینده‌های دارویی اشاره شده است.

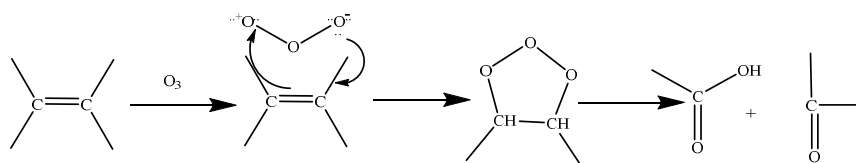
رادیکال هیدروکسیل مهمترین اکسیدانی است که در AOPs تولید می‌شود هرچند که سایر رادیکال و گونه‌های اکسیژن فعال مثل آنیون‌های رادیکالی سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروپروکسیل، اکسیژن سه‌گانه و پروکسیل آلی نیز در واکنش درگیر هستند. در تصفیه آب و فاضلاب با ازن، مولکول ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل در واکنش درگیر هستند (Oppenländer, 2003). ازن‌زنی در pH >8 بالا به‌دلیل افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان یکی از فرآیندهای اکسایش پیشرفته شناخته شده است. پتانسیل اکسایش مولکول ازن و رادیکال هیدروکسیل به ترتیب ۲/۰۷ و

جدول ۱- حداکثر غلظت داروهای شناسایی شده در آب‌های سطحی برخی کشورهای اروپایی برحسب (World Health Organization, 2012) ng.L<sup>-1</sup>.

نوع دارو	سوئیس	آلمان	فرانسه	فنلاند	استرالیا
بزافیرات	-	۳۵۰	۱۰۲	۵	۲۰
کاربامازپین	۳۰-۱۵۰	۲۵	۷۸	۷۰	۷۵
دیکلوفناک	۲۰-۱۵۰	۱۵۰	۱۸	۱۵	۲۰
ایبوپروفن	ND <sup>۲</sup>	۷۰	۲۳	۱۰	ND
لوپرامید	-	۱۰۰	۷	-	۹۱
روکسی ترومیسین	-	< LOQ <sup>۳</sup>	۹	-	ND
سولفامتوکسازول	-	۳۰	۲۵	-	ND

جدول ۲- بررسی اجمالی پژوهش‌های انجام شده در مورد کاربرد انواع مختلف AOPها برای تخریب آلاینده‌های دارویی

مراجع	نوع AOPs، نوع دارو و یافته‌های مهم
Almomani et al. (2016)	نوع AOP: ازن زنی. نوع دارو: داروهای استروئیدی و غیراستروئیدی، آنتی‌بیوتیک‌ها، تنظیم‌کننده چربی و ضدالتهابی. یافته‌های مهم: دوزهای ویژه ازن در محدوده ۰٫۸۲ تا ۲٫۵ mg منجر به حذف بیش از ۹۹٪ از کربن آلی محلول در داروهای مورد مطالعه شد. میزان سمیت برای محلول‌های آبی داروهای اسیدی در دوز ویژه ازن ۲٫۲۴ mg به دلیل تشکیل محصولات جانبی سمی افزایش یافت.
Trovo et al. (2011)	نوع AOP: فوتون و فتوفنتون. نوع دارو: آموکسی‌سیلین. یافته‌های مهم: اکسیداسیون کامل و سریع آموکسی‌سیلین در حضور کمپلکس پتاسیم فری‌اگزالات پس از ۵ دقیقه در حالی‌که برای سولفات آهن در حضور نور شبیه‌سازی شده خورشید برای اکسیداسیون کامل نیاز به ۱۵ دقیقه زمان بود.
Michael et al. (2012)	نوع AOP: فتوفنتون خورشیدی. نوع دارو: افلوکساسین - متوپریم. یافته‌های مهم: مقایسه فرآیند فتوفنتون در pH های اسیدی و خنثی نشان داد که تخریب کامل افلوکساسین و متوپریم در pH اسیدی به‌طور کامل اتفاق می‌افتد گرچه سرعت آن پایین است.
De Bel et al. (2011)	نوع AOP: سونولیز. نوع دارو: سیپروفلوکساسین. یافته‌های مهم: تخریب کامل سیپروفلوکساسین در فرکانس ۵۴۴ کیلوهرتز (دمای اتاق و pH خنثی) با نیمه‌عمر ۱۰۲ دقیقه اتفاق افتاد. اضافه کردن غلظت‌های متفاوتی از ترشیوبوتیل الکل به‌عنوان بازدارنده رادیکال هیدروکسیل نشان داد که نقش اصلی در تخریب را رادیکال‌های هیدروکسیل بازی می‌کنند.
Jung et al. (2012)	نوع AOP: UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . نوع دارو: آموکسی‌سیلین. یافته‌های مهم: تخریب ۱۰۰ میکرومولار از آموکسی‌سیلین با استفاده از UV و UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> با فشار کم از لامپ جیوه (۲۵۴ nm) نشان داد که تخریب از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند و با افزودن H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> افزایش می‌یابد.
Kakavandi et al., (2016)	نوع AOP: فوتون-UV. نوع دارو: تتراسایکلین. یافته‌های مهم: با استفاده از طراحی آزمایش و به‌کارگیری Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C در این فرآیند مشخص شد تحت شرایط بهینه و بعد از زمان واکنش ۷۹٫۴۴ min، ۷۹٪ از تتراسایکلین تخریب می‌شود. فرآیند تخریب از یک مدل سینتیکی شبه درجه اول با ضریب همبستگی بالا پیروی می‌کند. کل کربن آلی نیز در این فرآیند بعد از زمان ۱۲۰ min به مقدار ۴۳٪ رسید.
(Dehghan et al. (2018)	نوع AOP: ZnO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /US. نوع دارو: آموکسی‌سیلین. یافته‌های مهم: مقایسه دو فرآیند US و ZnO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /US نشان داد که حضور کاتالیست ZnO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> در فرآیند راندمان حذف را به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌دهد به‌طوری‌که در شرایط بهینه و زمان واکنش ۱۲۰ min به ۹۰٪ می‌رسد. با استفاده از بازدارنده‌های رادیکال مشخص شد که رادیکال‌های هیدروکسیل ایفاگر نقش اصلی در فرآیند سونوکاتالیست برای تخریب آموکسی‌سیلین هستند.
Jaafarzadeh et al. (2015)	نوع AOP: فوتون- کاتالیزگر ناهمگن. نوع دارو: تتراسایکلین. یافته‌های مهم: درصد حذف تتراسایکلین و TOC بعد از چهار دوره استفاده از کاتالیست ناهمگن، پودر کربن فعال Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / در pH=۳ و بعد از زمان ۱۸۰ min به ۹۴٫۵ mg.L <sup>-1</sup> و ۳۲٫۳ رسید. این نتایج نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست ناهمگن ذکر شده در فرآیند فوتون بدون از دست‌دادن سطح فعال آن است.



شکل ۱- تصویری از مکانیسم واکنش اولفین‌ها با ازن (Gottschalk et al., 2009)

## ۲-۲- واکنش غیرمستقیم

واکنش غیرمستقیم شامل واکنش رادیکال‌ها با آلاینده‌ها است. در مرحله اول ازن به واسطه آغازگرهایی مثل یون هیدروکسید تخریب شده و در مرحله دوم اکسیدان‌هایی مانند رادیکال هیدروکسیل شکل می‌گیرند که آن‌ها به‌طور غیرمستقیم و بلافاصله با اجزای محلول وارد واکنش می‌شوند. مکانیسم واکنش در این روش می‌تواند به سه بخش آغازین، زنجیره تشکیل رادیکال و

حمله رادیکال‌های حاصل از شکست مولکول ازن (هیدروکسیل و ازنید) توسط بازدارنده‌هایی نظیر بیکربنات، کربنات، فسفات، گروه آلکیلی و ترشیو بوتیل الکل مهار شوند ازن زنی با مکانیسم مستقیم مهم خواهد شد. بنابراین، ترکیبات آلی و معدنی در واکنش‌هایی که در مسیر مستقیم انجام پذیرند نقش مهمی دارند (Gottschalk et al., 2009).

اختتام تقسیم‌بندی شود (Gottschalk et al., 2009).

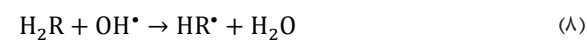
در مرحله آغازین واکنش بین یون‌های هیدروکسید و ازن منجر به شکل‌گیری یک رادیکال آنیونی سوپراکسید و یک رادیکال هیدروپروکسیل می‌شود. رادیکال هیدروپروکسیل با یک اسید-باز در تعادل است (روابط (۱) و (۲)).



در ادامه، زنجیره تشکیل رادیکال از طریق واکنش بین ازن و رادیکال آنیونی سوپراکسید آغاز و رادیکال آنیونی ازنید بلافاصله به رادیکال هیدروکسیل تجزیه می‌شود. طبق روابط (۶) و (۷) رادیکال هیدروکسیل با ازن وارد واکنش می‌شود.

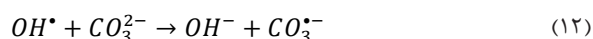


با تخریب  $HO_4^{\bullet}$  به اکسیژن و رادیکال هیدروپروکسیل واکنش زنجیره‌هایی می‌تواند دوباره شروع شود. در این صورت مولکول‌های آلی (R) می‌توانند به‌عنوان تقویت‌کننده زنجیره عمل کنند، به‌طوری‌که بعضی از گروه‌های عاملی که با رادیکال هیدروکسیل واکنش داده و رادیکال‌های آلی  $R^{\bullet}$  را تشکیل می‌دهند. اگر در محیط واکنش اکسیژن وجود داشته باشد رادیکال‌های پروکسی آلی می‌توانند طبق واکنش‌های (۹-۱۱) نیز شکل بگیرند.



در مرحله اختتام، برخی از ترکیبات آلی و معدنی با رادیکال‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال‌های ثانویه‌ای ایجاد می‌کنند که نهایتاً مانع تولید  $HO_2^{\bullet}/O_2^{\bullet-}$  می‌شوند این بازدارنده‌ها معمولاً واکنش زنجیره‌ای را خنثی و مانع از تخریب ازن می‌شوند. علاوه بر این، واکنش دو رادیکال نیز می‌تواند واکنش زنجیره‌ای را

متوقف کند.



### ۳- روش‌های تولید ازن

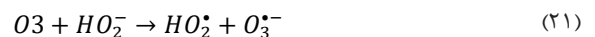
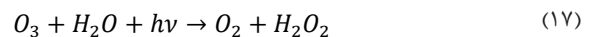
ازن دگرشکل اکسیژن است که دارای چگالی ۱٫۵ برابر اکسیژن و حلالیت آن در آب نسبت به اکسیژن ۱۲ برابر بیشتر است. با این وجود، دارای نیمه عمر بسیار کوتاهی است و باید در محل، تولید و مصرف شود. تخلیه کرونا، فتوشیمیایی و الکتروشیمیایی سه تکنولوژی متداول برای تولید ازن است. در فرآیند تخلیه کرونا، یک ولتاژ متناوب بالا بین دو الکترود اعمال شده و هوای خشک یا اکسیژن از بین الکترودها عبور داده می‌شود. در نتیجه مولکول اکسیژن به اتم‌های اکسیژن با واکنش‌پذیری بسیار بالا تجزیه می‌شوند سپس مونواکسیژن ایجاد شده با مولکول اکسیژن وارد واکنش شده و ازن تولید می‌شود. این روش نیازمند نیروی الکتریکی بالایی برای تولید ازن است. از طرفی اگر ورودی برای تامین اکسیژن، هوا باشد باعث تولید محصولات جانبی  $NO_x$  می‌شود (Wang et al. 2006). در روش فتوشیمیایی با تاباندن نور UV مولکول اکسیژن انرژی الکترومغناطیسی را جذب کرده و به دو رادیکال اکسیژن تبدیل می‌شود. سپس مولکول اکسیژن با رادیکال اکسیژن ترکیب شده و مولکول ازن شکل می‌گیرد. از لحاظ تئوری، تولید ازن توسط نور تابش شده در طول موج کوتاه‌تر از ۲۴۲nm، دارای بازده کوانتومی ۲ است. زیرا هر فوتونی که توسط یک مولکول اکسیژن جذب شده است، دو رادیکال اکسیژن را تولید خواهد کرد، که هر یک از رادیکال‌های تولید شده یک مولکول ازن تولید می‌کنند (Kim et al. 2004).

غلظت ازن تولید شده از روش تخلیه کرونا یا فرآیند فتوشیمیایی پایین است. بنابراین استفاده از ازن در فرآیندهای شیمیایی که نیاز به غلظت بالای ازن است (مانند حذف و تجزیه آلاینده‌ها) را با محدودیت مواجه می‌سازد. این مشکل سبب شد تا بسیاری از محققان به فکر تولید ازن با روش دیگری باشند. Stucki et al. (1987) یک راکتور الکتروشیمیایی برای تولید ازن الکتروشیمیایی<sup>۶</sup> (EOP) که می‌توانست بازده تولید ازن را در مقایسه با روش‌های قبلی تا ۲۰٪ افزایش دهد، ارائه دادند.

باتوجه به تکنولوژی‌هایی موجود در دهه ۸۰، and Goodwin, ۱۹۸۰ Foller (1984) به این نتیجه رسیدند که EOP دارای مزایای اقتصادی برای تولید ازن است. پیشرفت‌های بزرگ در EOP در دهه ۹۰ با ساخته شدن راکتور الکتروشیمیایی با استفاده از کاتدهای دیپولاریزه<sup>۶</sup> انجام گرفت. تولید ازن به روش الکتروشیمیایی مزیت‌های زیادی را نسبت به روش قبلی دارا است که از آن جمله می‌توان به تولید غلظت بالای ازن در محل بدون تولید محصولات جانبی و آلاینده‌های ثانویه اشاره کرد (Cheng et al., 2013).

#### ۴- فرآیندهای ترکیبی با ازن زنی

این فرآیندها باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کافی برای بهبود راندمان و کیفیت تصفیه آب می‌شوند. متداول‌ترین فرآیندهای آن، ازن/هیدروژن پراکسید، ازن/UV، ازن/فراصوت و ازن/کاتالیست هستند. در فرآیند ازن/هیدروژن پراکسید، واکنش‌های هیدروژن پراکسید با ازن زمانی رخ می‌دهد که آنیون‌های  $HO_2^-$  حضور داشته باشند. فرآیند  $UV/O_3$  با فتولیز ازن شروع شده و تخریب ازن منجر به تولید هیدروژن پراکسید و  $OH^\bullet$  می‌شود (واکنش‌های (۱۵-۱۸)). از طریق واکنش برگشتی (۱۹)،  $H^+$  و  $HO_2^-$  تولید می‌شود.  $HO_2^-$  تولید شده با  $O_3$  واکنش داده و  $OH^\bullet$  را تولید می‌کند (واکنش‌های (۲۵-۲۱)). پس بر این اساس، دو مسیر اصلی برای تولید  $OH^\bullet$  در فرآیند ترکیبی  $UV/O_3$  وجود دارد که عبارتند از: ۱- فتولیز  $H_2O_2$  (واکنش (۱۸)) ۲- تولید  $OH^\bullet$  از طریق  $O_3^\bullet$  (واکنش‌های (۲۰-۲۵)). (Šojić et al., 2012; Gottschalk et al., 2009).



فرآیند ترکیبی ازن/فراصوت مزایای زیادی نسبت به این که هر دو فرآیند به‌طور جداگانه انجام شود دارا است. یکی از مزایای اصلی آن انتقال جرم ازن برای واکنش با سوبسترا با استفاده از اثرات مکانیکی فراصوت است. حباب‌های کائولیتاسیون از طریق فراصوت به راحتی می‌توانند تحت شرایط متعادل به مولکول اکسیژن و اکسیژن اتمی سه‌گانه تجزیه شوند. در نتیجه این سیستم ترکیبی، اکسایش آلاینده‌های آلی را افزایش می‌دهد. در ازن زنی کاتالیزوری همگن، اکسایش مولکول‌های آلی از طریق رادیکال‌های هیدروکسیل حاصل از تجزیه ازن توسط یون‌های فلزی موجود در محلول توده‌ای آغاز می‌شود که ممکن است بیشترین حمله مولکول‌های ازن روی کمپلکس‌هایی که بین یون‌های فلزی و مولکول‌های آلی شکل گرفته‌اند رخ دهد. در سیستم کاتالیزوری ناهمگن، برای اکسید فلزی و اکسید فلزات ساپورت کننده دو مکانیسم عمومی وجود دارد. ۱- جذب ازن و تجزیه بیشتر آن منجر به تولید رادیکال‌های سطحی می‌شود که گونه‌های اکسیدکننده فعال هستند. ۲- جذب و تجزیه ازن به دلیل سایت‌های اسید لوویس منجر به افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. با این وجود، بازهای لوویس قوی مانند فسفات‌ها و فلوریدها در آب از جذب ازن روی سایت‌های اسید لوویس جلوگیری می‌کنند. برای فلزاتی که روی ساپورت‌کننده‌ها قرار گرفته‌اند انتقال الکترون از فلز ساپورت شده به مولکول‌های ازن با تولید  $O_3^{\bullet-}$  و  $OH^\bullet$  همراه است که با ترکیبات آلی بیشتری واکنش می‌دهند (Kasprzyk et al., 2003).

#### ۵- فاکتورهای تاثیرگذار در حذف آلاینده‌های دارویی با استفاده از فرآیند ازن زنی

در فرآیند ازن زنی باید به بسیاری از مولفه‌ها نظیر نوع راکتور یا سیستمی که ازن زنی در آن انجام می‌شود، ژنراتور ازن و روش‌های آنالیز مورد استفاده برای اندازه‌گیری توجه شود. فاکتورهای تاثیرگذار در حذف آلاینده‌ها شامل pH محلول، غلظت ازن، زمان تماس و بسیاری از پارامترهای دیگر است که در جدول ۳ به آن‌ها اشاره می‌شود.

پس از تصفیه آب و فاضلاب آلوده به دارو با استفاده از فرآیند ازن زنی و AOPs برای بررسی تاثیرگذاری این فرآیندها در کیفیت آب تصفیه شده کمیت‌هایی نظیر مقدار کربن‌های آلی کل<sup>۸</sup>، راندمان تخریب و حذف ترکیب مورد نظر،

جدول ۳- مطالعات انجام شده در حیطة حذف آلاینده‌های دارویی از آب با روش‌های ازن‌زنی

مراجع	توضیحات
Bing et al. (2017)	<b>نوع دارو</b> (ایبوپروفن، سولفامتوکسازول، فنیتوین، دیفن‌هیدرامین، دیکلوفناک سدیم آسیکلوویر)، <b>نوع فرآیند</b> ( $O_3/\gamma\text{-Ti-Al}_2O_3$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH=7$ )، زمان واکنش ۶۰-۰ min، غلظت کاتالیست: $10\text{ mg.L}^{-1}$ ، غلظت اولیه آلاینده: $1/5\text{ g.L}^{-1}$ - از تجزیه کاتالیزوری ازن در سوسپانسیون کاتالیست براساس رزونانس پارامغناطیسی الکترون، اکسیژن اتمی و گونه‌های پراکسید ایجاد شده رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری را تولید می‌کنند که منجر به معدنی شدن داروهای تست شده در محیط آبی از طریق اکسیداسیون سطحی واسطه‌های اسید آلی می‌شوند.
Quero et al. (2014)	<b>نوع دارو</b> (ایبوپروفن)، <b>نوع فرآیند</b> (ازن‌زنی)، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH=7-9$ )، زمان ماند هیدرولیکی ۲۰-۵ min، غلظت اولیه ازن: $3\text{ g.N.m}^{-3}$ ، غلظت اولیه آلاینده: $1\text{ mg.L}^{-1}$ - با توجه به شرایط آزمایش، $pH$ و زمان ماند هیدرولیکی دو پارامتر مهم در تخریب ایبوپروفن بودند. با این‌حال، ترکیباتی واسطه‌ایی که از تخریب ایبوپروفن بوجود می‌آیند سمی‌تر از ترکیب اولیه بودند که برای رفع این مشکل می‌توان دوز ازن گازی را افزایش داد یا ازن را با سایر فرآیندها ترکیب کرد.
Yargeau and Danylo (2015)	<b>نوع دارو</b> (ایبوپروفن)، <b>نوع فرآیند</b> ( $O_3, O_3 + \text{sonication } O_3 + H_2O_2$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH=5,7,9$ )، دما: $5, 15, 25\text{ }^\circ\text{C}$ ، غلظت هیدروژن پراکسید: $3, 5, 8, 16, 24, 50\text{ mg.L}^{-1}$ ، غلظت اولیه آلاینده: $5\text{ mg.L}^{-1}$ توان اولتراسونیک: $5\text{ W}$ ، غلظت ازن: $1, 12, 16\text{ mg.L}^{-1}$ - راندمان حذف ایبوپروفن و اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) در سیستم ازن-هیدروژن پراکسید نسبت به ازن- فراصوت و ازن بیشتر بود به‌دلیل این‌که رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری برای اکسایش در سیستم ازن-هیدروژن پراکسید در دسترس بود. همچنین در سیستم ازن-فراصوت، امواج فراصوت از طریق پدیده هم‌افزایی منجر به افزایش تماس و انتقال جرم ازن به محلول می‌شدند. با این‌وجود در هر سه سیستم پنج محصول جانبی شامل: ۴-ایزوبوتیل استوفنون، اگزالیک‌اسید، ۴-اتیل‌بنزآلدئید، ۴-استیل‌بنزوتیک‌اسید و OXO-ایبوپروفن شکل گرفتند.
Betancur et al. (2016)	<b>نوع دارو</b> (ایبوپروفن)، <b>نوع فرآیند</b> ( $MnO_2\text{-CuO}/\gamma\text{-Al}_2O_3$ ) کاتالیست ( $O_3$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH: 5/6$ )، دما: $23/6\text{ }^\circ\text{C} \pm 0/3$ ، زمان واکنش، $3\text{ L.min}^{-1}$ ، سرعت جریان گاز، $1\text{ g.L}^{-1}$ ؛ در کاتالیست، $6/25 \times 10^{-5}\text{ M}$ ؛ غلظت اولیه ازن، $2/42 \times 10^{-5}\text{ M}$ ؛ غلظت اولیه ایبوپروفن، انجام آزمایش در یک راکتور شیشه‌ای نیمه‌پیوسته به حجم $1/3$ لیتر) - راندمان حذف ایبوپروفن در غیاب و حضور کاتالیست به ترتیب از ۲۷ به ۵۵٪ رسید. به‌دلیل این‌که کاتالیست به‌عنوان یک جاذب عمل کرده و برهمکنش آن با ازن منجر به کاهش ازن و فلز (Cu-Mn) شد و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل و گونه‌های اکسیدکننده به‌وجود آمدند که منجر به معدنی‌سازی بیشتر ایبوپروفن و حذف TOC شدند.
Moreira et al. (2015)	<b>نوع دارو</b> (آموکسی‌سیلین، دیکلوفناک)، <b>نوع فرآیند</b> ( $TiO_2 + UV/Vis + O_3$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $0-70\text{ min}$ )، زمان واکنش، $0/5\text{ g.L}^{-1}$ ؛ غلظت کاتالیست، $pH: 7$ - فرآیند ازن‌زنی فتوکاتالیستی منجر به شکستن مولکول آموکسی‌سیلین و دیکلوفناک موجود در آب به محصولات جانبی با وزن مولکولی پایین‌تر و معدنی‌سازی کامل این ترکیبات در آب شد. همچنین، هیچ محصول جانبی سمی بعد از این فرآیند در آب مشاهده نشد، در حالی‌که استفاده از این فرآیند برای تصفیه فاضلاب شهری گرچه منجر به حذف همه میکروآلاینده‌های شناسایی شده بود، اما اگزامیک اسید شناسایی شده به‌دلیل حضور اگزا آنیون‌ها در مقابل اکسایش مقاوم بود.
Gonçalves et al. (2015)	<b>نوع دارو</b> (بزافیرات)، <b>نوع فرآیند</b> ( $O_3, O_3 + CeO_2/MWCNT, O_3 + CeO_2/AC, O_3 + CeO_2, O_3$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH: 4/4$ )، زمان واکنش، $20\text{ ppm}$ ؛ غلظت اولیه بزافیرات، $0/14\text{ g.L}^{-1}$ ؛ غلظت کاتالیست، $8\text{ mg.L}^{-1}$ ؛ غلظت اولیه ازن) - راندمان تخریب بزافیرات، حذف کل کربن آلی و شکل‌گیری محصولات جانبی در فرآیند ازن‌زنی در غیاب کاتالیست‌ها: سریم‌اکسید ( $CeO_2$ )، کربن فعال (AC)، و نانولوله‌های کربنی چند دیواره (MWCNT) و در حضور کاتالیست‌ها بیانگر این بود که در غیاب کاتالیست راندمان تخریب و حذف کل کربن آلی کمتر و محصولات جانبی سمی بیشتری شکل می‌گرفتند. اما در حضور کاتالیست‌ها و افزایش زمان واکنش، راندامان حذف، تخریب و شکل‌گیری محصولات جانبی بهبود پیدا کرد همچنین کاتالیست سریم اکسید در مقایسه با دو کاتالیست دیگر به‌دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر منجر به کاهش بالای ۹۰٪ کل کربن آلی و تولید محصولات جانبی زود تخریب‌پذیر شد.
Gonçalves et al. (2012)	<b>نوع دارو</b> (سولفامتوکسازول)، <b>نوع فرآیند</b> ( $O_3 + MWCNT_s, O_3 + AC, O_3$ )، <b>شرایط آزمایش</b> ( $pH: 4/8$ )، دما: $25\text{ }^\circ\text{C}$ ، زمان واکنش، $200\text{ rpm}$ ؛ سرعت هم‌زدن، $150\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ ؛ سرعت جریان، $50\text{ ppm}$ ؛ غلظت اولیه سولفامتوکسازول، $0/14\text{ g.L}^{-1}$ ؛ غلظت کاتالیست، $2\text{ mM}$ ؛ غلظت اولیه ترت بوتانول - عملکرد نهایی ازن‌زنی و ازن‌زنی کاتالیستی در تخریب سولفامتوکسازول در یک سطح بود. اما تفاوتی که فرآیند کاتالیستی را برتر از ازن‌زنی می‌کرد حذف TOC بود. به‌طوری‌که در ترکیب ازن و کربن فعال به‌دلیل ساختار میکروخرفه‌ای که کربن فعال داشت درصد حذف با آن نسبت به نانولوله‌های کربنی چند دیواره بیشتر بود. حضور ترت بوتانول به‌عنوان بازدارنده رادیکال‌های هیدروکسیل منجر به کاهش سطحی محلول آبی و افزایش تماس بین ازن گازی و محلول آبی و در نتیجه افزایش انتقال جرم ازن شد و مسیر واکنش مستقیم ازن‌زنی را تقویت کرد. همچنین راندامان تخریب سولفامتوکسازول افزایش یافت. علاوه بر این، بیانگر مداخله رادیکال‌های هیدروکسیل در واکنش بود.

مراجع	توضیحات
Yin et al. (2016)	نوع دارو (سولفامتوکسازول)، نوع فرآیند ( $O_3+Fe_3O_4$ )، شرایط آزمایش (pH: ۵٫۷، دما: ۲۵ °C، $g.L^{-1}$ : ۱٫۰، دوز کاتالیست، ۵۰ $mg.L^{-1}$ : غلظت سولفامتوکسازول، $g.h^{-1}$ : ۲، دوز اولیه ازن، ۵-۰ min: زمان واکنش) - به دلیل وابستگی قوی مولکول‌های ازن به سایت‌های خالی اسید لوئیس، نانوذرات مگنتیت ( $Fe_3O_4$ ) سایت‌های اسید لوئیس بیشتری را برای افزایش فرآیند ردوکس در جذب و تخریب ازن ارائه می‌دهند که این منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری برای تخریب سولفامتوکسازول می‌شود و در نتیجه راندمان حذف در حضور نانوذرات در مقایسه با ازن در غیاب نانوذرات بهبود پیدا می‌کند.
Gao et al. (2017)	نوع دارو (سولفامتوکسازول)، نوع فرآیند ( $FMSO/O_3$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷±۰٫۱، دما: ۲۵ °C، $g.L^{-1}$ : ۱۰۰۰، زمان واکنش، $mg.min^{-1}$ : ۳/۶۲، سرعت ازن، $mg.L^{-1}$ : ۵۰۰-۰، دوز ازن، $mg.L^{-1}$ : ۲۵٫۳، غلظت اولیه سولفامتوکسازول، $mg.L^{-1}$ : ۱۰۰۰، غلظت FMSO - برهم‌کنش کاتالیست با ازن در محلول آبی انتقال جرم ازن، جذب میزانی از ازن روی سطح کاتالیست و راندمان تبدیل ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل را تسریع می‌بخشد که این موجب تخریب و نامحلول شدن سولفامتوکسازول در دوزهای پایین‌تر ازن نسبت به ازن‌زنی بدون کاتالیست می‌شود. علاوه بر این، مشخص شد که سرعت ازن و دمای واکنش دو پارامتری مهم است که روی حذف TOC تأثیر می‌گذارند.
Chen et al. (2016)	نوع دارو (دی‌کلوفناک)، نوع فرآیند ( $O_3+Fe-MCM-41$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷، دما: ۲۹۸ K، $g.L^{-1}$ : ۱، غلظت کاتالیست، ۶۰-۰ min: زمان واکنش، $mg.L^{-1}$ : ۱۰۰، دوز ازن، انجام آزمایش در یک راکتور به حجم ۱٫۳ لیتر، ارتفاع ۵۰۰ میلی‌متر و صفحات شیشه‌ای با تخلخل ۶۰ میلی‌متر) - تخریب ازن روی سطح کاتالیست Fe-MCM-41 منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل شده که رادیکال‌های ایجاد شده باعث بهبود تخریب دی‌کلوفناک و راندمان حذف کل کربن آلی در مقایسه با ازن‌زنی در غیاب کاتالیست شدند. علاوه بر این، سمیت و راندمان محصولات جانبی شکل گرفته در طول ازناسیون با افزایش زمان واکنش کاهش پیدا کرد.
Hansen et al. (2016)	نوع دارو (ایبوپروفن، ناپروکسن، مگنمیک اسید، دی‌کلوفناک، کلوفیبریک اسید، جم فیروزیل، تری‌کلوسان، کتوپروفن)، نوع فرآیند ( $O_3$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷٫۷۵، دما: ۲۵ °C، $mg.L^{-1}$ : ۱۸، DOC: ۷٫۳، فشار، $bar$ : ۱٫۴ = فشار، انجام آزمایش در راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک) - آزمایش انجام شده برای حذف ۹۰٪ از داروها موجود در فاضلاب بیانگر این بود که با افزایش دوز ازن حذف ترکیبات به مقدار مورد نظر می‌رسد. اما به دلیل ساختار متفاوت داروها مقدار دوز ازن مورد نیاز نیز متفاوت بود، چرا که ازن تمایل دارد با ترکیباتی که دانسیته الکترونی بالاتری دارند واکنش دهد. همچنین بررسی پارامترها نشان داد که ازن‌زنی فاضلاب برای حذف میکروآلاینده‌ها وابسته به زمان تماس ازن و رادیکال‌ها هیدروکسیل شکل گرفته از واکنش ازن بوده که این خود وابسته به پارامترهای کیفی آب یعنی کربن آلی محلول (DOC) و pH است.
Moussavi et al. (2015)	نوع دارو (آموکسی‌سیلین)، نوع فرآیند ( $O_3/NAC$ ، $O_3/SAC$ ، $O_3$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷-۱۰، دما: ۲۵ °C، $mg.L^{-1}$ : ۱۵۰-۲۵، غلظت کاتالیست، $g.min^{-1}$ : ۰٫۶-۱٫۶، سرعت ازن، ۶۰-۵ min: زمان واکنش، انجام آزمایش در یک راکتور نیمه‌پیوسته با حجم کل ۳۰۰ میلی‌لیتر) - حذف ۱۰۰٪ آموکسی‌سیلین با افزایش پارامترهای pH، دز ازن و غلظت کاتالیست در فرآیند $O_3/NAC$ ناشی از تولید رادیکال‌های اکسیدکننده بیشتر، نسبت به دو فرآیند دیگر به دست آمد که دلیل آن افزایش گروه‌های عاملی و سایت‌های اسید لوئیس روی سطح کاتالیست کربن فعال-آمونوم کلرید (NAC) بود.
Mashayekh et al. (2017)	نوع دارو (استامینوفن)، نوع فرآیند ( $O_3/MgO$ ، $O_3$ )، شرایط آزمایش (pH: ۵٫۴، زمان واکنش، $min$ : ۳۰-۱۰، سرعت ازن، $g.L^{-1}$ : ۱۸، $mgO_3.min^{-1}$ : ۱، دوز کاتالیست (MgO)، $mg.L^{-1}$ : ۵۰، غلظت استامینوفن) - فرآیند ازن/کاتالیست باعث بهبود تخریب داروی استامینوفن و معدنی‌سازی آن در مقایسه با ازن بدون کاتالیست شد که این به دلیل فعالیت کاتالیستی منیزیم/اکسید بود. به طوری که برهم‌کنش بین مولکول‌های ازن و گروه‌های عاملی بازی روی سطح نانوذرات اصلاح شده منیزیم/اکسید منجر به شکل‌گیری رادیکال‌های هیدروکسیل با واکنش‌پذیری بالا شد. نهایتاً در زمان واکنش ۱۰ دقیقه، ۹۹٫۳٪ از دارو تخریب و با افزایش زمان تا ۳۰ دقیقه ۹۴٪ آن معدنی‌سازی شد.
Liu et al. (2014)	نوع دارو (نورفلوکساسین، افلوکساسین، روکسی‌ترومایسین، آزیترومایسین)، نوع فرآیند ( $UV/O_3$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷٫۹، دما: ۲۰ °C، زمان واکنش، ۳۰ min: زمان واکنش، $L.min^{-1}$ : ۱، سرعت جریان ازن، $mg.L^{-1}$ : ۴، غلظت ازن، $g.L^{-1}$ : ۱۶۰۰، غلظت آنتی بیوتیک‌ها) - نمونه انتخابی برای اکسایش از یک پساب واقعی گرفته شده بود. این پساب ابتدا از غشاء نافیلتراسیونی عبور داده شده و سپس کنسانتره به دست آمده از نافیلتراسیون با فرآیند تایش فرابنفش-ازن تصفیه شد. نهایتاً بعد از ۱۰ دقیقه، ۹۹٪ از آنتی بیوتیک‌های شناسایی شده به دلیل تولید گونه‌های اکسیدکننده قوی یعنی رادیکال‌های هیدروکسیل حذف شدند و میزان حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی و میزان سمیت به ترتیب به ۴۰٪ و ۵۸٪ رسید.
Márquez et al. (2014)	نوع دارو (انتولول، هیدروکلروتیازید، افلوکساسین، تری‌متوپریم)، نوع فرآیند (تابش خورشید/ $O_3/TiO_2$ )، شرایط آزمایش (pH: ۷±۰٫۸، دما: ۳۰ °C، دمای واکنش، ۹۰ min: زمان واکنش، $L.h^{-1}$ : ۴۵، دبی حجمی گاز، $mg.L^{-1}$ : ۱۹، غلظت ازن گازی، $mg.L^{-1}$ : ۲۰، TOC: اولیه، $mg.L^{-1}$ : ۱۰-۰٫۵، غلظت داروها، $mg.L^{-1}$ : ۲۵۰، غلظت $TiO_2$ ) - با استفاده از فرآیند ازن‌زنی فتوکاتالیست خورشیدی ۴ داروی شناسایی شده به طور کامل تخریب و راندمان معدنی‌سازی به ۸۵٪ و میزان حذف سمیت به بالای ۹۰٪ رسید.
Dai et al. (2014)	نوع دارو (آسپرین)، نوع فرآیند ( $O_3+Fe_3O_4/SiO_2/CeO_2$ )، شرایط آزمایش (زمان واکنش) - راندمان حذف آسپرین در غیاب و حضور کاتالیست بعد از ۶۰ دقیقه به ترتیب از ۶۴٪ به ۸۱٪ و حذف TOC هم بعد از ۱۲۰ دقیقه از ۳۴٫۲٪ به ۴۴٪ افزایش یافت. مکانیسم واکنش نیز از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کرد که ثابت سرعت در ازناسیون $min^{-1}$ : $3.2 \times 10^{-3}$ و ازناسیون کاتالیستی $min^{-1}$ : $4.8 \times 10^{-3}$ بود. حضور تری بوتیل الکل به عنوان بازدارنده‌ی رادیکال هیدروکسیل تأثیری در راندمان تخریب نداشت که نشان دهنده عدم مداخله رادیکال‌ها در تخریب و تاییدی بر توسعه مکانیسم واکنش ازن‌زنی کاتالیستی از طریق واکنش‌های سطحی بود.



مراجع	توضیحات
Garoma et al. (2010)	نوع دارو (سولفادیازین، سولفامتیزول، سولفامتوکسازول، سولفاتیازول)، نوع فرآیند (O <sub>3</sub> )، شرایط آزمایش (۱۰-۲۰ s.pH: ۱۸۰: زمان واکنش، ۱/۲ L.min <sup>-1</sup> : سرعت جریان گاز ازن، ۱۰۰۰ g.L <sup>-1</sup> : غلظت اولیه سولفونامیدها، ۱-۲/۳-۳/۲ mg.L <sup>-1</sup> : غلظت ازن ورودی) - با افزایش غلظت ازن و pH راندمان تخریب افزایش یافت به طوری که در غلظت ۳/۲ mg.L <sup>-1</sup> ، ۹۰٪ از سولفادیازین، ۹۵٪ از سولفامتیزول و سولفاتیازول و ۹۹٪ از سولفامتوکسازول تخریب شد. در pH های پایین ازن با مکانیسم مسقیم با ترکیبات واکنش می دهد. در pH های بالا رادیکال های هیدروکسیل ایجاد می شوند که سرعت واکنش پذیری آنها بیشتر از ازن است و منجر به افزایش تخریب در زمان کمتری می شود.
Qi et al. (2015)	نوع دارو (فناستین)، نوع فرآیند (O <sub>3</sub> /CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )، شرایط آزمایش (۷/۷۲ pH: ۲۰۰ min: زمان واکنش، ۰/۳۶-۳/۸۵ mg.L <sup>-1</sup> : غلظت ازن، ۳: غلظت کاتالیست) - حضور کاتالیست در فرآیند ازن زنی باعث افزایش انتقال جرم ازن می شود که در این فرآیند سرعت حذف فناستین نسبت به غیاب کاتالیست بیشتر است گرچه عملکرد نهایی هر دو فرآیند در یک سطح است. اما تفاوتی که این دو فرآیند باهم دارند در میزان حذف TOC است که حذف TOC در فرآیند کاتالیستی، ۲ الی ۳ برابر نسبت به ازن زنی در غیاب کاتالیست بیشتر است.

روی حذف ۴۲ نوع ترکیب دارویی شناسایی شده در یک فاضلاب شهری در مقیاس پایلوت نشان داد که گرچه افزایش غلظت ازن منجر به کاهش غلظت داروها از فاضلاب می شود اما امکان تولید محصولات جانبی سمی مانند برومات ها وجود دارد. بنابراین آن ها برای کاهش غلظت سه داروی آگرازپام، استرون و متوپرولول که در غلظت غیرمجاز بعد از ازن زنی شناسایی شده بودند از سیستم بیولوژیکی استفاده کردند (Baresel et al., 2016). بنابراین غلظت ازن پارامتر بسیار مهمی است که هنگام ازن زنی باید به آن توجه شود. اما چگونگی تاثیر آن روی راندمان حذف بستگی به نوع و غلظت آلاینده دارد. زمان تماس ازن با آلاینده نیز می تواند یک پارامتر مهم در فرآیند ازن زنی باشد. برای بررسی چگونگی تاثیر این پارامتر در میزان تخریب و حذف آلاینده (Aghaeinejad-Meybodi et al., 2015) مطالعاتی را روی داروی ضد افسردگی فلوکستین انجام دادند. آن ها بیان کردند افزایش زمان تماس غلظت مولکول های ازن را در محلول افزایش داده و محلول آبی تقریباً با ازن اشباع خواهد شد. بنابراین، رادیکال های هیدروکسیل بیشتری شکل می گیرند و این منجر به افزایش راندمان حذف خواهد شد.

## ۶- اندازه گیری ازن

قرار گرفتن طولانی مدت در معرض ازن موجب مشکلات تنفسی و ریوی می شود و از آن جایی که غلظت ازن موجود در جو حدود ۰/۱ ppmv (قسمت در میلیون حجمی) است سازمان بهداشت و ایمنی ایالات متحده محدوده مجاز غلظت ازن را در فضای کاری ۰/۱ ppmv گزارش کرده است. بنابراین، غلظت ازن باقیمانده در آب در فرآیند ازن زنی باید کنترل شود. از روش های مختلفی برای

میزان معدنی سازی آلاینده ها و میزان اکسیژن مورد نیاز شیمیایی<sup>۱۰</sup> اندازه گیری خواهند شد (Clesceri et al., 1996). معمولاً در pH بازی به دلیل وجود یون های هیدروکسیدی که با مولکول ازن واکنش داده و رادیکال های هیدروکسیل تولید می کنند، راندمان حذف بالاتر است. برای مثال، برای حذف آموکسی سیلین از آب مطالعات نشان داد در شرایط بازی به دلیل افزایش ثابت سرعت و تولید رادیکال های هیدروکسیلی که به مولکول آموکسی سیلین حمله کرده و موجب تخریب آن شده اند، راندمان حذف به حداکثر مقدار خود می رسد (Kıdık and Doğan, 2017).

تحقیقات انجام شده توسط Baresel et al. (2016) روی حذف ۴۲ نوع ترکیب دارویی شناسایی شده در یک فاضلاب شهری در مقیاس پایلوت نشان داد که گرچه افزایش غلظت ازن منجر به کاهش غلظت داروها از فاضلاب می شود، اما امکان تولید محصولات جانبی سمی مانند برمات ها وجود دارد.

علاوه بر این، تغییرات فصلی هم در حذف داروها با این روش بی تاثیر نبود، به طوری که در فصل تابستان نسبت به بهار و پاییز به دلیل فعالیت میکروبی راندمان حذف بالاتر بود. سپس آن ها از ترکیب سیستم بیولوژیکی و ازن زنی استفاده شد و فاضلاب خروجی از سیستم بیولوژیکی قبل از تخلیه به منابع آب های طبیعی وارد سیستم ازن زنی با غلظت های متفاوت ۳، ۵ و ۸ ppm شد. در نهایت بالاترین راندمان حذف در غلظت ۸ ppm به دست آمد، به طوری که در این غلظت، ایبوپروفن، فنوپروفن کتوپروفن و ناپروکسن به طور کامل حذف و بزاقیبرات در غلظت بسیار پایین در حدود میکروگرم در لیتر در فاضلاب باقی ماند (Choi et al., 2012).

همچنین تحقیقات انجام شده توسط Baresel et al. (2016)

اندازه‌گیری ازن در فاز مایع استفاده می‌شود که در جدول ۴ به برخی از این روش‌ها اشاره شده است (Gottschalk et al., 2009).

#### ۷- نتیجه‌گیری

در این مقاله روش‌های اکسایش پیشرفته با تاکید بر ازن زنی در حذف آلاینده‌های دارویی از آب و پساب مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند ازن زنی به علت قدرت بالا اکسایش می‌تواند به طور مستقیم و یا غیر مستقیم با آلاینده‌های دارویی که در غلظت بسیار کم در آب و فاضلاب موجود هستند واکنش داده و منجر به تخریب و حذف آن‌ها شود. با این حال راندمان حذف و تخریب به عوامل و پارامترهای مختلفی چون، نوع دارو و ویژگی‌های آن (مشخصات شیمیایی، فیزیکی و ساختاری)، دوز ازن، pH محلول، دما، زمان تماس آلاینده با ازن و غلظت آلاینده بستگی دارد. بررسی پژوهش‌های مختلف نشان داد که فرآیند ازن زنی به تنهایی در حذف کامل برخی از آلاینده‌های دارویی نظیر آسپرین (۶۴٪) و ایبوپروفن (۲۷٪) ناتوان بوده و یا هنگام تخریب داروهای مثل ایبوپروفن منجر به ایجاد محصولات ثانویه ای شده که از خود ترکیب اصلی خطرناک‌تر و سمی‌تر هستند. علاوه بر این، توانایی کاهش TOC و COD را به طور کامل ندارد. بنابراین لازم به افزایش دوز ازن یا ترکیب آن با سایر فرآیندها نظیر انواع

کاتالیست‌ها، تابش فرابنفش، اولتراسونیک و فتوفنتون خورشیدی برای بهبود درصد حذف، کاهش TOC و COD است، به طوری که ترکیب ازن با کاتالیست‌های مختلف درصد حذف داروهای نظیر ایبوپروفن (از ۲۷ به ۵۵٪)، آموکسی سیلین (۱۰۰٪)، بزافیبرات (۱۰۰٪) و آسپرین (از ۶۴ به ۸۱٪) را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این، ترکیب آن با UV منجر کاهش COD (۴۰٪)، کاهش سمیت (۵۸٪) و حذف ۹۹٪ از آنتی‌بیوتیک‌های نظیر نورفلوکساسین، افلوکساسین، روکسیترومایسین و آزیترومایسین می‌شود. بنابراین استفاده از فرایندهای ترکیبی ازن به عنوان یکی از روش‌های اکسایش پیشرفته در کاهش موثر غلظت آلاینده‌های دارویی از آب و پساب توصیه می‌شود.

#### ۸- پی‌نوشت‌ها

- 1- Food and Drug Administration (FDA)
- 2- Not Detected (ND)
- 3- Limit Of Quantification (LOQ)
- 4- Advanced Oxidation Processes (AOPs)
- 5- Criegee
- 6- Electrochemical ozone production
- 7- Depolarize
- 8- Total Organic Carbon (TOC)
- 9- Mineralization
- 10- Chemical Oxygen Demand (COD)

جدول ۴- روش‌های اندازه‌گیری ازن در فاز آبی (Gottschalk et al., 2009)

شرح روش	نوع روش
در این روش ازن، پتاسیم یدید موجود در محلول را اکسید کرده و ید را آزاد می‌نماید. در ادامه مقدار ید آزاد شده با تیتراسیون توسط سدیم تیوسولفات اندازه‌گیری می‌شود. یکی از مزایای این روش کم هزینه بودن آن است. وقت‌گیر بودن و اکسید کردن موادی که پتانسیل الکتروشیمیایی آنها بالاتر از $E=0.54\text{eV}$ از معایب این روش محسوب می‌شود.	یدومتري
حداکثر جذب ازن در طول موج $254\text{ nm}$ رخ می‌دهد که کاهش شدت جذب تابش فرابنفش از $254\text{ nm}$ نانومتر متناسب با غلظت ازن براساس قانون جذب بیر-لامبرت است. از مزایای این روش می‌توان به سادگی و امکان اندازه‌گیری مداوم با آن اشاره کرد. معایب این روش حضور آلاینده‌های آروماتیک در آب است که در طول موج‌های کمتر از $254\text{ nm}$ توسط اشعه ماورای بنفش جذب شده و باعث مداخله در اندازه‌گیری خواهند شد.	اسپکتروفوتومتر
با استفاده از این روش غلظت ازن در فاز آبی با رنگ‌زدایی تری‌سولفات ایندیگو تعیین می‌شود. واکنش بسیار سریع و انتخابی، کم‌هزینه بودن و عدم مداخله اکسیدان‌های ثانویه در طول اندازه‌گیری در ظرف ۴ تا ۶ ساعت از جمله مزایای این روش است.	ایندیگو
با این روش اندازه‌گیری ازن به صورت پیوسته و اتوماتیک در مایع امکان پذیر است. الکتروود غشا معمولاً شامل یک کاتد از جنس طلا، یک آند از جنس نقره، یک الکترولیت (برای مثال، $\text{K}_2\text{SO}_4$ ، $\text{K}_2\text{AgBr}$ ، $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) و غشای تفلونی است. در آند نقره اکسید شده و الکترون‌ها تولید می‌شوند و در کاتد طلا ازن به اکسیژن کاهش می‌یابد. در نتیجه هدایت جریانی که اندازه‌گیری می‌شود متناسب با غلظت ازن خواهد بود.	الکتروود غشایی ازن <sup>۱۴</sup>

- cal reduction of high-efficiency ozone generation through nitrogen-doped diamond-like carbon electrodes”, *RSC Advances*, 3(17), 5917-5925.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D., (1996), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, AWWA and WPCF, Washington DC.
- Dai, Q., Wang, J., Yu, J., Chen, J., and Chen, J., (2014), “Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO<sub>2</sub> nanometer catalyst particles”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144(1), 686-693.
- Dehghan, S., Kakavandi, B., and Kalantary, R.R., (2018), “Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite: Influential factors, reusability and mechanisms”, *Journal of Molecular Liquids*, 264(15 Aug.), 98-109.
- Foller, PC., Goodwin, ML., (1984), “The electrochemical generation of high concentration ozone for small-scale applications”, *Ozone: Science and Engineering*, 6(1), 29-36.
- Gao, G., Kang, J., Shen, J., Chen, Z., and Chu, W., (2017), “Heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethoxazole in aqueous solution over composite iron-manganese silicate oxide”, *Ozone: Science and Engineering*, 39(1), 24-32.
- García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., and Aguinaco, A., (2010), “Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(6), 798-804.
- Garoma, T., Umamaheshwar, S.K., and Mumper, A., (2010), “Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation”, *Chemosphere*, 79(8), 814-820.
- Gonçalves, A.G., Órfão, J.J., and Pereira, M.F.R., (2012), “Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways”, *Journal of Hazardous Materials*, 239(15 Nov.), 167-174.
- Gonçalves, A.G., Órfão, J.J., and Pereira, M.F.R., (2015), “Ozonation of bezafibrate over ceria and ceria supported on carbon materials”, *Environmental Technology*, 36(6), 776-785.
- Gottschalk, C., Libra, J.A., and Saupe, A., (2009), *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*, John Wiley & Sons.
- Hansen, K.M., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R.K., Bester, K., and Andersen, H.R., (2016), “Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater”, *Water Science and Technology*, 75(4), 296-301.
- Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khatae, A., and Rostampour, M., (2015) “Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: pProcess optimization using central composite design”, *Environmental Technology*, 36(12), 1477-1488.
- Almomani, F.A., Shawaqfeh, M., Bhosale, R.R., and Kumar, A., (2016) “Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes”, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 35(4), 982-995.
- Babaei, A.A., Lima, E.C., Takdastan, A., Alavi, N., Goudarzi, G., Vosoughi, M., Hassani, G., and Shirmardi, M., (2016), “Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: operational variables, kinetics, and equilibrium studies”, *Water Science and Technology*, 75(4), 296-301.
- Babaei, A.A., Ahmadi, K., Kazeminezhad, I., Alavi S.N., and Takdastan, A., (2016), “Synthesis and application of magnetic hydroxyapatite for removal of tetracycline from aqueous solutions”, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 26(136), 46-159.
- Baresel, C., Malmberg, J., Ek, M., and Sehlén, R., (2016) “Removal of pharmaceutical residues using ozonation as intermediate process step at Linköping WWTP, Sweden”, *Water Science and Technology*, 73(8), 2017-2024.
- Betancur-Corredor, B., Soltan, J., and Peñuela, G.A., (2016), “Mineralization of ibuprofen and humic acid through catalytic ozonation”, *Ozone: Science and Engineering*, 38(3), 203-210.
- Bing, J., Hu, C., and Zhang, L., (2017), “Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous  $\gamma$ -Ti-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension with ozone”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 118-126.
- Chen, J., Wei, X.D., Liu, Y.S., Ying, G.G., Liu, S.S., He, L.Y., Su, H.C., Hu, L.X., Chen, F.R., and Yang, Y.Q., (2016), “Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Optimization of wetland substrates and hydraulic loading”, *Science of the Total Environment*, 565(15 Sep.), 240-248.
- Cheng, L.C., Hung, T.F., Lee, P.H., Lin, I.C., Wen, H.L., Lu, L.H., Chiu, C.L., Chen, S.C., Sung, J.C., Weng, B.J., and Liu, R.S., (2013), “Electrochemi-

- netics, ecotoxicity and phytotoxicity assessment and removal of antibiotic resistant enterococci”, *Water Research*, 46(17), 5621-5634.
- Moreira, N.F., Orge, C.A., Ribeiro, A.R., Faria, J.L., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., and Silva, A.M., (2015), “Fast mineralization and detoxification of amoxicillin and diclofenac by photocatalytic ozonation and application to an urban wastewater”, *Water Research*, 87(15 Dec.), 87-96.
- Moussavi, G., Alahabadi, A., and Yaghmaeian, K., (2015), “Investigating the potential of carbon activated with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process”, *Chemical Engineering Research and Design*, 97(1), 91-99.
- Nghiem, L.D., Schäfer, A.I., and Elimelech, M., (2005), “Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes”, *Environmental Science and Technology*, 39(19), 7698-7705.
- Nikolaou, A., Meric, S., and Fatta, D., (2007), “Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(4), 1225-1234.
- Oppenländer, T., (2003), *Photochemical purification of water and air: Advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts*, John Wiley & Sons.
- Pengphol, S., Uthaibutra, J., Arquero, O.A., Nomura, N., and Whangchai, K., (2012), “Oxidative degradation and detoxification of chlorpyrifos by ultrasonic and ozone treatments”, *Journal of Agricultural Science*, 4(8), 164.
- Qi, F., Chu, W., and Xu, B., (2015), “Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ : The reaction and transformation”, *Chemical Engineering Journal*, 262(15 Feb.), 552-562.
- Quero-Pastor, M.J., Garrido-Perez, M.C., Acevedo, A., and Quiroga, J.M., (2014), “Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study”, *Science of the Total Environment*, 466(1), 957-964.
- Schönbein, C.F., (1840), “Comptes Rendus Hebd. *Seances Academic Science*, 10, 706.
- Sharma, S., Buddhdev, J., Patel, M., and Ruparelia, J.P., (2013), “Studies on degradation of reactive red 135 dye in wastewater using ozone”, *Procedia Engineering*, 51, 451-455.
- Silva, L.M.D., Santana, M.H., and Boodts, J.F., (2003), “Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production”, *Quimica Nova*, 26(6), 880-888.
- Šojić, D., Despotović, V., Orčić, D., Szabó, E., Arany, E., Armaković, S., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Dombi, A., Alapi, T., and Sajben-Nagy, E., (2012), tal wastewater–ozone lifetime and required ozone dose”, *Chemical Engineering Journal*, 290(15 Apr.), 507-514.
- Hassani, G., Babaei, A.A., Takdastan, A., Shirmardi, M., Yousefian, F., and Mohammadi, M.J., (2016), “Occurrence and fate of 17 $\beta$ -estradiol in water resources and wastewater in Ahvaz, Iran”, *Global Nest Journal*, 18(4), 855-866.
- Jaafarzadeh, N., Kakavandi, B., Takdastan, A., Kalantary, R.R., Azizi, M., and Jorfi, S., (2015), “Powder activated carbon/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hybrid composite as a highly efficient heterogeneous catalyst for Fenton oxidation of tetracycline: degradation mechanism and kinetic”, *RSC Advances*, 5(103), 84718-84728.
- Jung, Y.J., Kim, W.G., Yoon, Y., Kang, J.W., Hong, Y.M., and Kim, H.W., (2012), “Removal of amoxicillin by UV and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes”, *Science of the Total Environment*, 420(1), 160-167.
- Kakavandi, B., Takdastan, A., Jaafarzadeh, N., Azizi, M., Mirzaei, A., and Azari, A., (2016), “Application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 314(1), 178-188.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziółek, M., and Nawrocki, J., (2003), “Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(4), 639-669.
- Kıdık, R., and Doğan, Ş., (2018), “Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water”, *Ultrasonics Sonochemistry*, 40(1), 131-139.
- Kim, S.E., Yamada, H., and Tsuno, H., (2004). Evaluation of estrogenicity for 17  $\beta$ -estradiol decomposition during ozonation”, *Ozone: Science and Engineering*, 26(6), 563-571.
- Liu, P., Zhang, H., Feng, Y., Yang, F., and Zhang, J., (2014), “Removal of trace antibiotics from wastewater: a systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes”, *Chemical Engineering Journal*, 240(15 Mar.), 211-220.
- Loeb, B.L., 2016. Water-Energy-Food Nexus Márquez, G., Rodríguez, E.M., Beltrán, F.J. and Álvarez, P.M., (2014), “Solar photocatalytic ozonation of a mixture of pharmaceutical compounds in water”, *Chemosphere*, 113(1 Oct.), 71-78.
- Michael, I., Hapeshi, E., Michael, C., Varela, A.R., Kyriakou, S., Manaia, C.M., and Fatta-Kassinou, D., (2012), “Solar photo-Fenton process on the abatement of antibiotics at a pilot scale: Degradation ki-

- “Degradation of thiamethoxam and metoprolol by UV, O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> hybrid processes: Kinetics, degradation intermediates and toxicity”, *Journal of Hydrology*, 472, 314-327.
- Stucki, S., Baumann, H., Christen, H.J., and Kötzt, R., (1987), “Performance of a pressurized electrochemical ozone generator”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 17(4), 773-778.
- Takdastan, A., Mahvi, A.H., Lima, E.C., Shirmardi, M., Babaei, A.A., Goudarzi, G., Neisi, A., Heidari Farsani, M., and Vosoughi, M., (2016), “Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions”, *Water Science and Technology*, 74(10), 2349-2363.
- Trovo, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., and Malato, S., (2011), “Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment”, *Water Research*, 45(3), 1394-1402
- Wang, Y.H., Cheng, S., and Chan, K.Y., (2006), “Synthesis of ozone from air via a polymer-electrolyte-membrane cell with a doped tin oxide anode”, *Green Chemistry*, 8(6), 568-572.
- World Health Organization, (2012), *Pharmaceuticals in drinking-water*, WHO, France.
- Yargeau, V., and Danylo, F., (2015), “Removal and transformation products of ibuprofen obtained during ozone-and ultrasound-based oxidative treatment”, *Water Science and Technology*, 72(3), 491-500.
- Yin, R., Guo, W., Zhou, X., Zheng, H., Du, J., Wu, Q., Chang, J., and Ren, N., (2016), “Enhanced sulfamethoxazole ozonation by noble metal-free catalysis based on magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Catalytic performance and degradation mechanism”, *RSC Advances*, 6(23), 19265-19270.