

بررسی و ارزیابی عملکرد ازن زنی به همراه کربن فعال در حذف سفکسیم از محیط‌های آبی

سونیا صدری اسکویی^۱، داود کاه‌فروشان^{۲*}، نعیمه جدیری^۳، میلاد محمدی^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی محیط‌زیست، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: kahforoushan@sut.ac.ir

چکیده

در این مقاله، ازن زنی و ازن زنی همراه با کربن فعال به منظور حذف ماده دارویی سفکسیم از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش ازن زنی بر سفکسیم نشان داد که ازن زنی بر روند حذف سفکسیم از محلول آبی تأثیر مثبت دارد، به طوری که غلظت آلاینده دارویی در مدت زمان ۳۰ دقیقه از ۵۵ ppm به ۶ ppm کاهش یافت. همچنین مؤلفه COD نیز به میزان ۵۱٪ کاهش پیدا کرد. تأثیر استفاده از ازن همراه با کربن فعال، برای غلظت مشخصی از آلاینده دارویی ثابت شد. تأثیر مؤلفه‌های عملیاتی مختلف از قبیل میزان غلظت آلاینده دارویی، غلظت کربن فعال، میزان غلظت ازن ورودی، زمان واکنش و pH بر روی فرایند ازن زنی همراه با کربن فعال بررسی شد. حداکثر بازده حذف سفکسیم از محیط‌های آبی به میزان ۹۶٪ محاسبه گردید. این مقدار در pH خود محلول و در حدود ۴ به دست آمد.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۰۶

شماره صفحات: ۳۴ تا ۴۶

کلیدواژه‌ها: ازن زنی، ازن زنی

همراه با کربن فعال، فاضلاب

دارویی، سفکسیم

۱. مقدمه

نیز کاهش میزان آب سالم در دنیا و به‌ویژه در کشورمان، ضرورت پالایش آب‌های مصرفی اهمیت به‌سزایی یافته‌است. همچنین در اثر پیشرفت فناوری‌های صنعتی و در پی آن ورود فاضلاب‌های بسیار آلوده به آب، تهدید بزرگی برای محیط‌زیست به‌وجود آمده‌است. امروزه آلودگی آب‌های زیر زمینی و سطحی با ترکیبات دارویی یکی از نگرانی‌های برجسته زیست‌محیطی است. مقدار زیادی از این مواد دارویی مصرف نشده و به شکل دورریز از طریق فاضلاب وارد

در سال‌های اخیر، رشد زیاد جمعیت نیاز بشر به آب را افزایش داده است. طبق پیش‌بینی سازمان تحقیقات کشاورزی بین‌الملل، جمعیت انسان‌ها در نواحی کم‌آب به ۲/۷ میلیارد نفر در سال ۲۰۲۵ خواهد رسید [۱]. همچنین به‌سبب پیشرفت در صنایع و کشاورزی و

* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی محیط‌زیست

مفاصل و همچنین عفونت‌های ادراری مؤثر بوده است. آنتی بیوتیک مذکور همچنین ممکن است برای پیشگیری از عفونت در اشخاصی که جراحی می‌شوند یا به هر دلیلی مستعد عفونت هستند، استفاده شود [۶]. کارآیی و ایمنی بالای دارو و ارزان و در دست بودن آن سبب شده تا امروزه به یکی از متداول‌ترین و پرمصرف‌ترین داروی ضد عفونی بدل شود [۷]. گفتنی است که سفکسیم جزء آلاینده‌های نو ظهور است و به‌همین دلیل در طبیعت بسیار نادر یافت می‌شود.

با توجه به آنچه بیان شد، انتخاب یک‌روش مناسب برای پالایش فاضلاب‌های حاوی مواد دارویی اهمیت شایانی دارد و نیازمند بررسی‌های دقیقی در ارتباط با خصوصیات فاضلاب مورد نظر است. تاکنون روش‌هایی از قبیل شیمیایی، فیزیکی و زیست‌شناختی متفاوتی برای حذف ترکیبات دارویی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است [۸]. در میان روش‌های گوناگون پالایش فاضلاب‌های دارویی، فرایند اکسایش و ازن‌زنی بازده بالایی در تخریب مؤثر مواد دارویی فاضلاب‌ها داشته است [۹].

روش اکسایش ازن‌زنی، یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته است که امروزه به‌عنوان یک فناوری فراگیر و سازگار با محیط‌زیست برای پالایش مؤثر فاضلاب‌های صنعتی، آب‌های زیرزمینی آلوده و آشامیدنی به‌کار برده شده است. ازن قدرت بالایی در اکسیدکنندگی دارد که پتانسیل اکسایش احیاء آن در حدود ۲/۷۰ ولت است. قدرت بسیار بالای اکسیدکنندگی و نیز وجود مولکول اکسیژن به‌عنوان یک محصول جانبی، این ماده را به مناسب‌ترین انتخاب برای اکسایش و گندزدایی تبدیل کرده است. این ماده می‌تواند ریزاندام‌ها را با فرایند تخریب دیواره سلولی از میان ببرد و همچنین در اثر وقوع تجزیه هیچ‌گونه باقیمانده مضر از خود به جای نگذارد. استفاده از ازن در سامانه پالایش فاضلاب باعث تجزیه ناقص آلاینده‌های مقاوم می‌شود تا محصولات میانی آسان‌تر تجزیه زیست‌شناختی شوند. علاوه بر این، تزریق ازن می‌تواند به‌عنوان یک عامل گندزدا نیز عمل کند [۱۰]. ازن با سرعتی بالا به قسمت‌های مشخصی از مواد آلی مانند پیوندهای دوگانه واکنش می‌دهد و توان حذف کامل بسیاری از ترکیبات آلی آب و فاضلاب را دارد.

فرایند ازن‌زنی کاتالیستی^۱ نیز یکی از فرایندهای اکسایش پیشرفته است که در آن یک ماده جامد که نقش کاتالیزور را دارد به فرایند ازن‌زنی افزوده و در نتیجه این عمل ازن تجزیه و رادیکال‌های فعال

پالایش‌خانه‌های فاضلاب می‌شوند. همچنین مواد دارویی مصرف‌شده به‌وسیله انسان یا حیوان بدون تغییر و یا به شکل سوخت‌وساز از طریق ادرار و مدفوع از بدن خارج و وارد مجاری فاضلاب می‌شود. برای آنکه دارو بتواند در ساختار بدن موجود زنده (گیاه، انسان، حیوان) جذب سلول‌های مورد هدف گردد، باید میزان حلالیت آن در آب بسیار بالا باشد. همچنین طبیعت ناقطبی و نیز نافرار غالب داروها مانع فرار کردن آن‌ها از محدوده آبی می‌شود. از طرفی، داروها مقاوت بالایی در برابر تجزیه زیست‌شناختی دارند و تحت شرایط عملکردی عادی تجزیه نمی‌شوند، بلکه برای تجزیه به واکنش‌های خاص و شرایط ویژه‌ای نیازمند هستند؛ از این‌رو نگرانی‌ها درباره تأثیرات بالقوه این محصولات بر سلامت انسان و نیز سلامت محیط‌زیست افزایش یافته است [۲]. امروزه ۸۰٪ از مواد دارویی مصرفی با روش‌های همنهشت شیمیایی تولید می‌شود. اهمیت انجام پژوهش بر روی فاضلاب صنایع دارویی را می‌توان در موارد زیر به‌طور خلاصه بیان نمود:

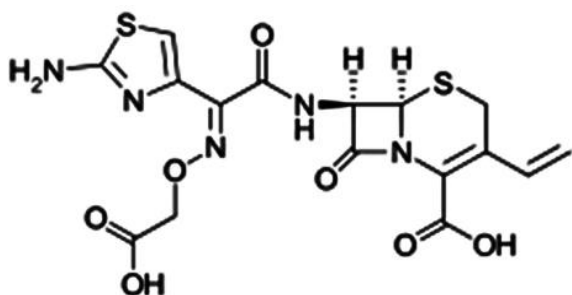
- استفاده زیاد در مصرف‌های انسانی و کشاورزی
- توانایی تغییر در ساختار ترکیبات میکروبی
- توانایی مقاومت در مقابل بیماری‌زها
- برهم‌زدن تعادل بوم‌شناختی

بنابراین یافتن روش‌هایی مناسب برای پالایش مؤثر این فاضلاب‌ها از اهمیت بسزایی برخوردار است. همچنین باید دانست که غلظت مواد مورد نظر در آب آشامیدنی در محدوده نانوگرم و یا میکروگرم است، اما با ذخیره شدن این مواد در ساختار بدن دام و طیور، باعث ایجاد بیماری برای انسان و حیوان می‌شود [۳]. از میان آلاینده‌های صنایع داروسازی، آنتی‌بیوتیک‌ها از مهم‌ترین آلاینده‌ها هستند. اهمیت بالقوه آن‌ها، به‌علت ایجاد یک میزان، مقاومت باکتریایی است و از این‌رو این مسأله، تهدیدی جدی برای سلامتی بشر به‌شمار می‌رود [۴]. حدود ۳۰ الی ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها در ساختار بدن حیوانات و نیز انسان، دگرگهریده (متابولیزه) نمی‌شود و سرانجام به‌وسیله حیوان یا انسان به محیط‌زیست به شکل ترکیبات فعال وارد می‌شود [۵]. شایان‌ذکر است که سفکسیم ($C_{16}H_{15}N_5O_7S_2$) نوعی آنتی‌بیوتیک سفالوسپورینی است که در بهبود طیف گسترده‌ای از بیماری‌های عفونی باکتریایی مانند عفونت‌های پوستی، عفونت‌های تنفسی و بافت نرم، عفونت‌های ناحیه استخوان و نیز

1. Catalytic ozonation processes

عملیاتی مختلف از قبیل میزان غلظت آلاینده دارویی (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۵ ppm)، غلظت کربن فعال (۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و ۱/۵ g/L)، میزان غلظت ازن ورودی (۱۰، ۳۰ و ۶۰ g/m^۳)، زمان واکنش (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min) و pH (۲، ۴ و ۱۱) بر روی فرایند ازن زنی همراه با کربن فعال، بررسی شده است.

برای انجام آزمایش، پودر آنتی بیوتیک سفکسیم از شرکت داروسازی دانا تهیه و محلول مادر سفکسیم با غلظت ۵۵ ppm درست شد و فاضلاب‌هایی که شامل آنتی بیوتیک سفکسیم، در غلظت‌های مختلف بود، تهیه شد. در شکل (۱) ساختار آنتی بیوتیک سفکسیم نمایش داده شده است.



شکل ۱. ساختار شیمیایی سفکسیم.

شایان ذکر است که روش انتخاب مقادیر انتخابی برای هر یک از مؤلفه‌ها به صورت زیر انجام گرفت:

- **غلظت آلاینده:** این مؤلفه براساس حداکثر حلالیت سفکسیم در محلول‌های آبی (۵۰ ppm) انتخاب شد. به این صورت که این محلول با اضافه کردن ۵۵ ppm سفکسیم خالص تولیدی شرکت داروسازی دانا در ۱ لیتر آب مقطر تهیه گردید.
- **مقدار pH:** مقدار pH خود دارو که ۴ بوده برای این مورد در نظر گرفته شد (البته در طی این پژوهش حالت‌های دیگری نیز بررسی شده‌اند).
- **غلظت ازن:** برای این منظور حداکثر ظرفیت خود دستگاه ازن ساز ملاک قرار گرفت.

پس از تهیه فاضلاب هم‌نحشی مورد نظر از داروی سفکسیم، محلول مورد نظر برای انجام واکنش، وارد واکنشگاه و سپس جریان گاز

ایجاد می‌شود. در واقع استفاده از کاتالیزور، برجسته‌ترین مشکلات فرایند ازن زنی تنها را که عبارتند از: قابلیت انحلال پایین ازن در آب، پایداری کم آن در آب و واکنش آهسته با برخی از ترکیبات آلی، از بین می‌برد [۱۱]. در میان استفاده از اکسیدهای فلزی به‌عنوان کاتالیزور در فرایند ازن زنی، امروزه استفاده از انواع مختلف کربن فعال به‌منظور افزایش بهره‌وری ازن زنی مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از کربن فعال به‌همراه ازن زنی قادر به افزایش حذف و تجزیه ترکیبات آلی موجود در آب و فاضلاب می‌گردد. کربن فعال به‌عنوان آغازگر در واکنش‌های زنجیری رادیکالی به‌طور مؤثری سبب آکسایش قوی گونه‌ها با تسریع در واکنش تجزیه ازن به رادیکال هیدروکسیل (OH) می‌شود [۱۲]. در هنگام استفاده از ازن به همراه کربن فعال، عوامل آکسایش علاوه بر ازن مولکولی، شامل رادیکال هیدروکسیل نیز می‌شود که در این فرایند، کربن فعال با جذب آلاینده‌ها سبب کاهش بار آلی می‌شود و ازن با آکسایش آلاینده‌های جذب شده بر سطح کربن فعال، امکان احیاء کربن فعال در داخل واکنشگاه را فراهم کرده، نیاز به تخلیه و احیاء کربن فعال مصرف شده را کاهش می‌دهد؛ همچنین کربن فعال به دلیل ویژگی کاتالیزوری بالا که بیشتر ناشی از ساختار شیمیایی سطح کربن است، سبب تجزیه ازن و تبدیل آن به اکسیدکننده‌های ثانویه بسیار قدرتمند می‌شود [۱۳ و ۱۴].

هدف این مقاله، تحقیق و بررسی بر روی چگونگی حذف ماده دارویی سفکسیم، به‌عنوان یکی از آنتی بیوتیک‌های پر مصرف، از محیط آبی با استفاده از روش ازن زنی و ازن زنی همراه با کربن فعال بوده است. شایان ذکر است که استفاده از فرایند ازن زنی و کربن فعال در حذف سفکسیم از آب یا فاضلاب برای اولین بار در پژوهش حاضر مورد بررسی و ارزیابی قرار می‌گیرد.

۲. مواد و روش‌ها

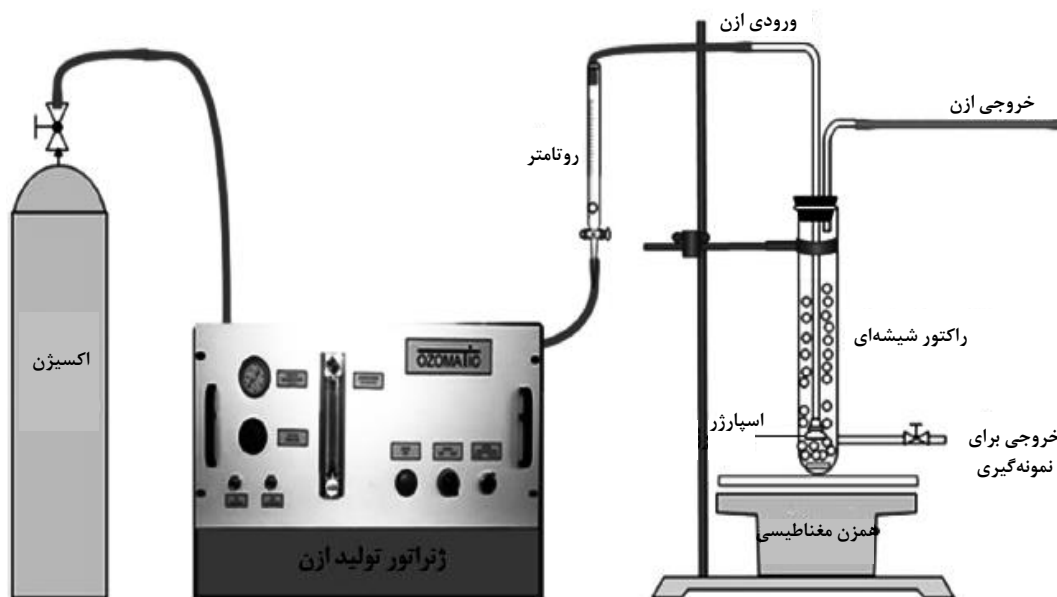
در این مرحله، آزمایش‌ها در سه بخش مختلف انجام گرفت. در بخش اول، تأثیر ازن زنی بر سفکسیم آزمایش شد و در مرحله بعدی برای توجیه استفاده از کربن فعال (کربن فعال مورد استفاده، ساخت ایران بوده است) به‌همراه ازن زنی و برای ارتقاء بازده حذف سفکسیم از محیط آبی، آزمایش‌های ازن زنی، ازن زنی به‌همراه کربن فعال و نیز جذب کربن فعال انجام شده است. در بخش سوم، تأثیر مؤلفه‌های

مورد نیاز از کربن فعال به واکنشگاه ریخته و سپس واکنشگاه با محلول دارویی سفکسیم به حجم مشخص پر شد و در نهایت واکنش صورت گرفت. برای انجام اختلاط بهتر کربن فعال و نمونه از همزن مغناطیسی با دور rpm ۲۰۰ (مدل Labinco-L83 ساخت کشور هلند) استفاده شد. قبل از انجام تجزیه، تمامی نمونه‌ها برای جداسازی ذرات کربن فعال به مدت ۲۰ دقیقه وارد دستگاه گریزانه (ساخت شرکت شیمی فن ایران) شدند و در نهایت غلظت سفکسیم به‌وسیله دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری شد. در نهایت برای انجام آزمایش مربوط به جذب سطحی کربن فعال مقدار مورد نیاز از کربن فعال به همراه آلاینده دارویی در واکنشگاه شیشه‌ای ریخته شد و هر بار نمونه‌گیری به‌میزان مشخص صورت گرفت. همچنین pH محلول‌ها نیز با استفاده از محلول اسید کلریدریک و سدیم هیدروکسید یک‌درصد نرمال تنظیم شد. هر کدام از مراحل آزمایش‌ها ۳ بار تکرار و میانگین آن‌ها به‌عنوان نتایج نهایی گزارش شد. شایان‌ذکر است که در مطالعات حاضر، بازده حذف سفکسیم از رابطه (۱) حساب شد.

$$(1) \quad \text{بازده حذف سفکسیم (\%)} = \frac{sef_0 - sef_e}{sef_0} \times 100$$

حاوی ازن به درون واکنشگاه فرستاده شده‌است. ازن استفاده‌شده در فرایندها، به‌وسیله دستگاه مولد Ozomatic Lab 802 ساخت شرکت Ozomatic GmbH تولید گردید. بدین‌منظور بعد از هدایت اکسیژن خالص (به‌وسیله کپسول آزمایشگاهی) به دستگاه مولد ازن و با تنظیم شدت جریان گاز، غلظت گاز ازن در جریان خروجی گاز تنظیم و به‌درون واکنشگاه فرستاده شد. طرح کلی از سیستم ازن‌زنی در شکل (۲) نشان داده شده‌است.

شایان‌ذکر است که واکنشگاه مورد استفاده به‌صورت نیمه‌پیوسته از جنس شیشه است و گنجایش ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه را دارد. برای پخش بهتر ازن در داخل فاز مایع از اسپارژر کروی استفاده شد. جریان ازن ورودی به واکنشگاه، پس از عبور از فاز مایع، از قسمت بالای سیستم خارج و پس از عبور از محفظه کربنی (برای تخریب ازن)، به بیرون فرستاده شده‌است. بازه زمانی انجام فرایند ۳۰-۴۰ دقیقه در نظر گرفته شده و در بازه‌های زمانی مشخص به‌میزان ۱۰ CC نمونه‌گیری انجام شده‌است. در گام بعد با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج (مدل UV/Vis ۲۱۰۰ با ولتاژ ۱۲۰ ولت، ساخت کشور چین)، مقدار جذب دارو در طول موج بیشینه آن که در حدود ۲۸۶ می‌باشد، اندازه‌گیری گردیده‌است. برای انجام آزمایش‌های مربوط به ازن‌زنی همراه با کربن فعال، مقدار



شکل ۲. طرحی از فرایند ازن‌زنی.

استفاده شده است. بدین منظور ۲ mL از نمونه را درون ویال مخصوص اندازه‌گیری COD ریخته و سپس ۱/۵ mL محلول دی کرومات پتاسیم و ۳/۵ mL محلول اسید سولفوریک به آن اضافه گردید و پس از محکم کردن درپوش ویال و وارونه کردن آن (برای اختلاط بهتر)، ویال را به مدت ۲ ساعت و در دمای ۱۴۸ درجه سلسیوس در داخل ترموواکنشگاه (ساخت کشور ایتالیا) قرار دادیم. سپس بعد از ۲ ساعت، ویال حاوی محلول برداشته شد و بعد از خنک شدن نمونه‌ها، این نمونه‌ها با استفاده از دستگاه طیف‌نورسنج تجزیه شدند. برای انجام این کار، دستگاه طیف‌نورسنج بر روی طول موج ۶۰۰ نانومتر تنظیم و در نهایت مقادیر جذب محلول خوانده شد و با استفاده از منحنی واسنجی مقدار دقیق COD محاسبه شد.

برای انجام واسنجی، ابتدا محلول استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات ($KHC_6H_4C_2O_4$) (ساخت شرکت مرک آلمان) تهیه شد. بدین منظور ۰/۸۵ گرم پتاسیم هیدروژن فتالات به مدت ۱ شبانه‌روز در آون (مدل Binder GmbH-ED53 ساخت کشور آلمان) و در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شد و بعد از رساندن به دمای محیط، درون یک بالن ژوژه ۱۰۰۰ mL ریخته شد. محلول استاندارد تهیه شده معادل COD، ۱۰۰۰ ppm است. برای رسم منحنی واسنجی، غلظت‌های مختلف از محلول مادر به وسیله رقیق کردن با آب مقطر تهیه شد. با رسم نمودار COD بر حسب جذب، منحنی واسنجی به دست آمد. شکل (۳)، نمودار واسنجی برای اندازه‌گیری COD را نمایش می‌دهد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ بررسی مشخصات جاذب

نتایج حاصل از تجزیه سطح جاذب BET نشان داد که میزان سطح ویژه این جاذب در حدود $887/1 \text{ m}^2/\text{g}$ است. نتایج حاصل از تجزیه FTIR در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌سان که مشخص است، در طول موج‌های ۳۴۴۷، ۲۹۲۲، ۱۶۴۱، ۱۴۱۰ و 1101 cm^{-1} پیک‌هایی ظاهر شده است. طول موج 3447 cm^{-1} نشان‌دهنده وجود پیوندهای O-H از نوع گروه فنولی است [۱۵]. طول موج 2922 cm^{-1} بیانگر وجود پیوندهای C-H است و پیک‌های موجود در طول موج‌های 1641 cm^{-1} و 1410 cm^{-1} مربوط به گروه‌های

که در این رابطه sef_0 غلظت اولیه سفکسیم (mg/L) و sef_e غلظت سفکسیم بعد از انجام فرایند (mg/L) بوده است. برای تعیین مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی کربن فعال از تجزیه‌های متفاوتی استفاده گردیده است.

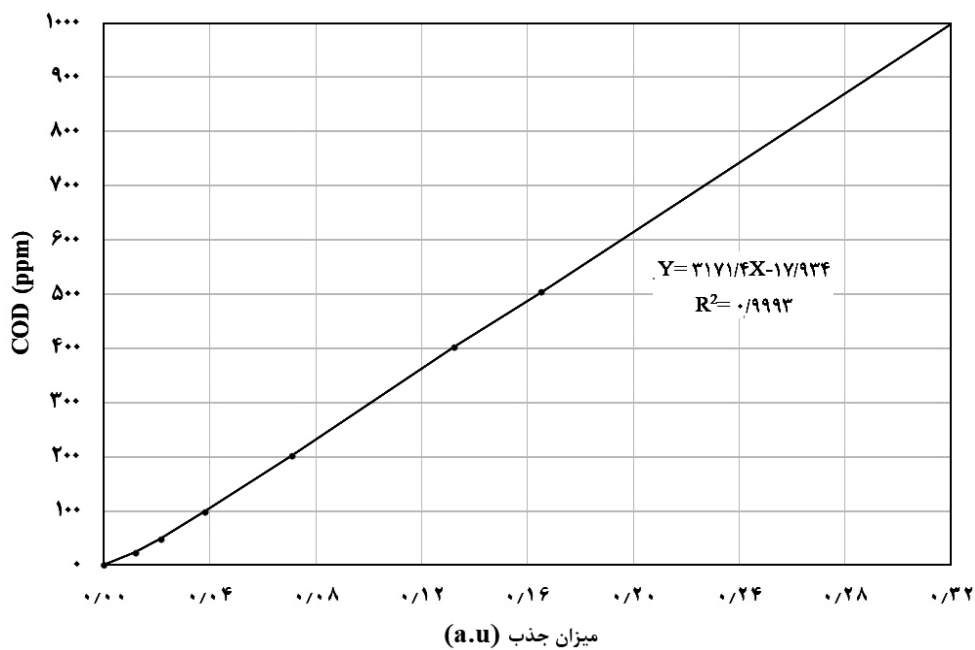
از تجزیه BET^۱ (مدل دستگاه JW-Bk132F و ساخت شرکت JWGB چین) برای تعیین سطح ویژه جاذب و تجزیه SEM^۲ (مدل SU5000 و ساخت شرکت HITACHI) به منظور تعیین ریخت‌شناسی جاذب و نیز تجزیه FTIR^۳ (مدل Spectrum two و ساخت شرکت Perkin Elmer) برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح کربن فعال استفاده شده است. تجزیه BET براساس جذب سطح گاز نیتروژن به صورت تابع از فشار نسبی است. این روش سطح خارجی و سطح حفره‌ها را به صورت سطح ویژه کل بر حسب m^2/g بیان می‌کند. تجزیه SEM در تجزیه و تحلیل مواد جامد بسیار مفید است؛ در این تجزیه سیگنال‌های تولیدشده در طول تجزیه، یک تصویر دو بعدی شامل اطلاعات مربوط به نمونه از جمله ریخت‌شناسی خارجی (بافت) و جهت‌گیری مواد تشکیل دهنده نمونه را نشان می‌دهد. دستگاه طیف‌سنج FTIR دستگاهی با فن بالا برای تجزیه سریع مواد به کار گرفته، بوده است. در این روش برای تعیین طول موج‌های مختلف نور از پیوندهای شیمیایی استفاده می‌شود. این دستگاه برای هر ماده‌ای طول موج متفاوتی ارائه می‌دهد. شایان‌ذکر است که طیف‌سنج مادون قرمز بر مبنای جذب تابش و نیز تجزیه و تحلیل جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌ها با ساختار چند اتمی کار می‌کند؛ این یک‌روش پر قدرت و توسعه‌یافته است که برای تعیین ساختار و نیز برای اندازه‌گیری گونه‌های شیمیایی کاربرد دارد.

برای بهینه‌سازی مؤلفه‌های عملیاتی، بعد از انتخاب فرایند بهینه، مؤلفه‌های عملیاتی در فرایند مذکور بررسی و بهترین حالت انتخاب گردید. در بخش اول برای بررسی تأثیر غلظت بر فرایند از زنی به همراه کربن فعال، آلاینده دارویی در غلظت‌های (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۵ ppm) تهیه شد و مورد آزمایش قرار گرفت، سپس غلظت کربن فعال (۰/۵، ۰/۷۵، ۱ و $1/5 \text{ g/L}$)، میزان غلظت از ن ورودی (۱۰، ۳۰ و 60 g/m^3)، زمان واکنش (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min) و pH (۲، ۴ و ۱۱) بر روی فرایند از زنی همراه با کربن فعال بررسی شد. در پژوهش حاضر، برای اندازه‌گیری COD از روش رفلکس بسته

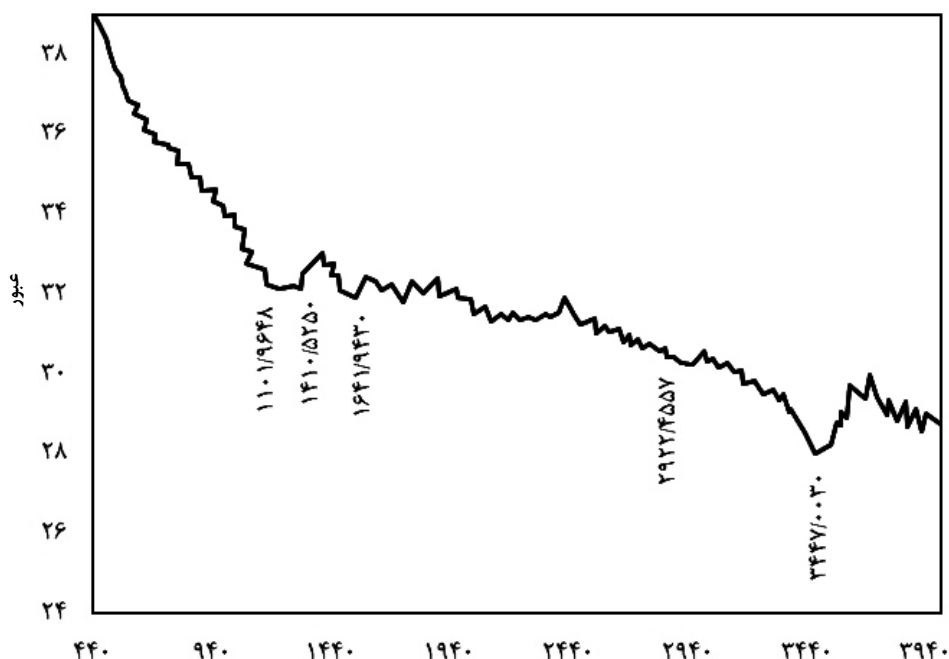
1. Brunauer-Emmett-Teller
2. Scanning Electron Microscope
3. Fourier Transform Information Spectroscopy

شکل (۵)، تصاویر به‌دست آمده از تجزیه SEM را نمایش می‌دهد؛ با توجه به این شکل مشهود است که کربن فعال دارای ساختار بلوری و اندازه ذرات آن در حد میکرومتر است.

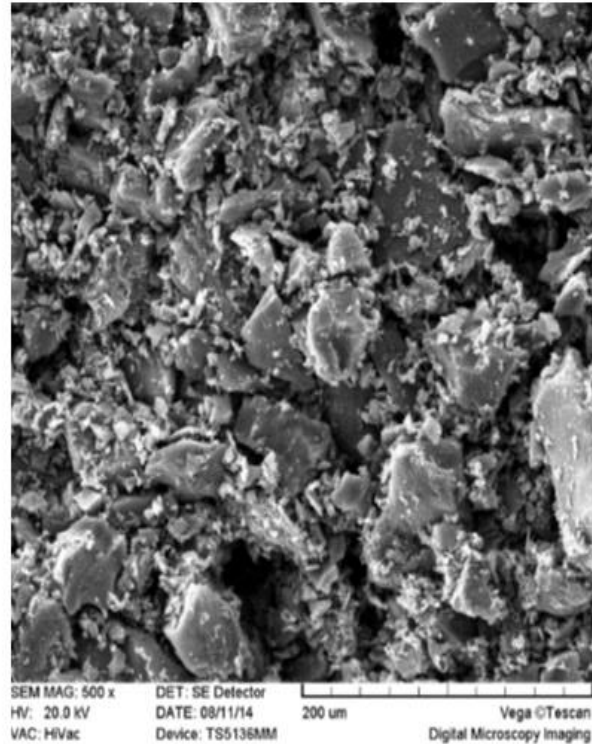
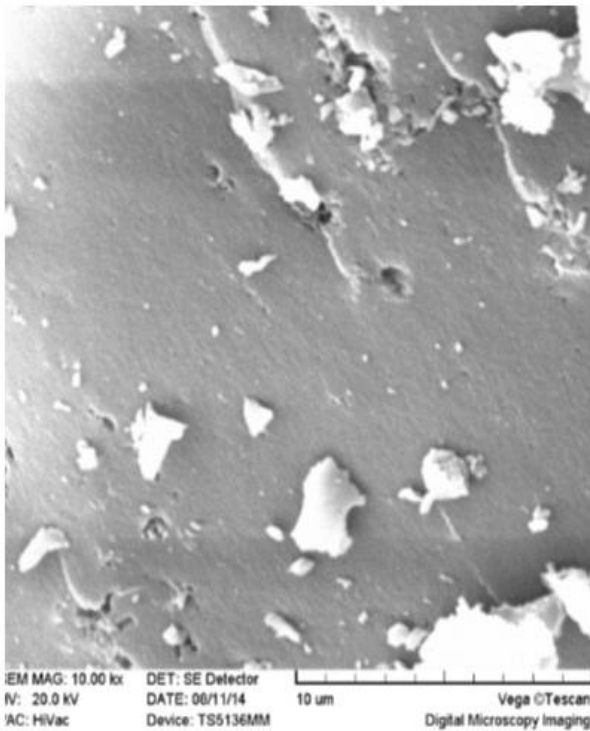
کربونیل نیتروژن‌دار (آمید) است [۱۶]. همچنین پیک در طول موج 1101 cm^{-1} وجود گروه‌های اتری را مشخص می‌سازد. از سویی احتمال وجود گروه‌های کربوکسیلی نیز در این طول موج وجود دارد [۱۷].



شکل ۳. نمودار واسنجی برای اندازه‌گیری COD.



شکل ۴. طیف FTIR کربن فعال مورد استفاده در این پژوهش.



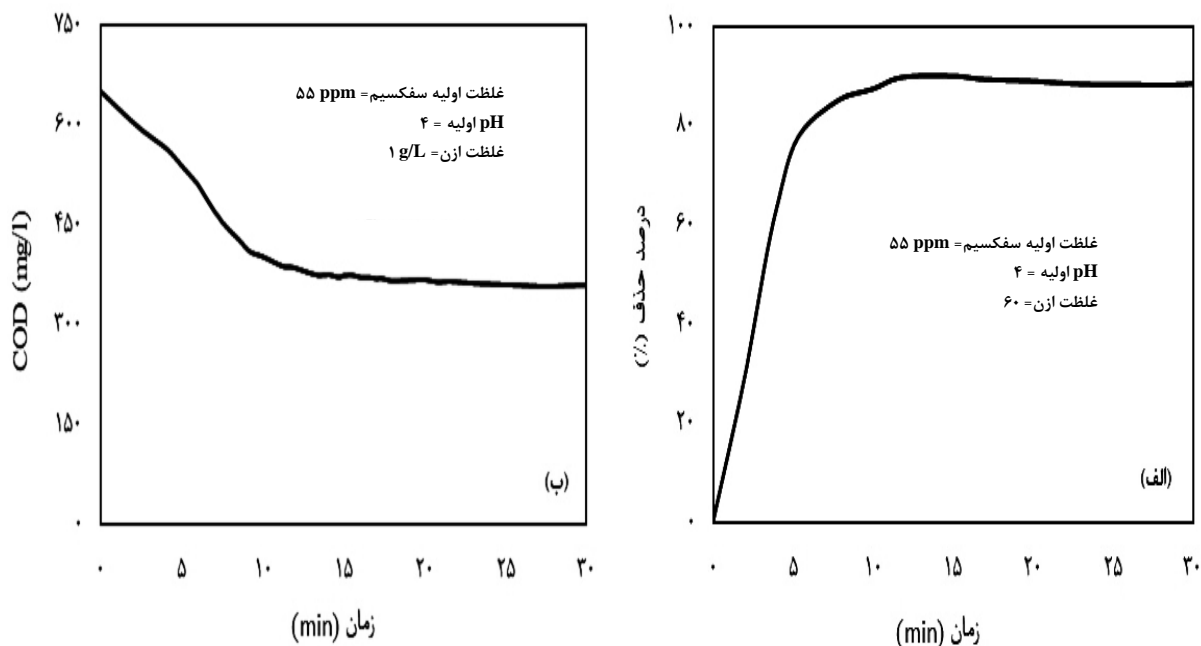
شکل ۵. تصویر ریخت‌شناسی کربن فعال مورد استفاده با استفاده از روش SEM.

حذف سایر آلاینده‌ها به‌خصوص آلاینده‌های مقاوم فراهم کند. نتایج آزمایش‌های انجام‌شده در شکل (۶-الف) نمایش داده شده‌است. با مشاهده نتایج به‌دست آمده برای حذف دارو و نیز نتایج به‌دست آمده برای COD مشخص می‌شود که ازن‌زنی تأثیر مثبتی بر آلاینده‌ها بالا دارد، به‌طوری‌که روند افزایشی در بازده حذف غلظت سفکسیم در محیط آبی با گذشت زمان مشاهده می‌شود و بیشترین درصد حذف ۸۹٪ است. همچنین با بررسی اندازه‌های COD مشخص شد که ازن قادر به حذف ترکیبات آلی از آلاینده‌های هم‌نشتی است، به‌طوری‌که میزان حذف COD از ۶۴۴/۱۴ mg/L در زمان ۳۰ دقیقه رسیده است. نتایج حاصل از این کاهش، در شکل (۶-ب) نمایش داده شده‌است.

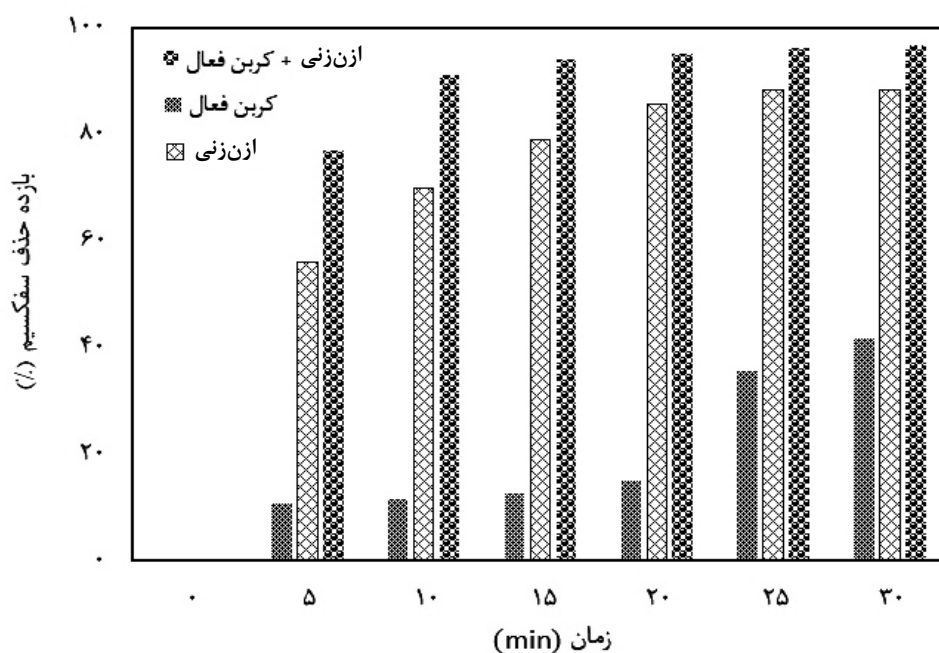
همچنین در شکل (۷) نمودار تأثیر ازن‌زنی، ازن‌زنی همراه کربن فعال و جذب سطحی کربن فعال بر روی بازده حذف سفکسیم از محلول آبی نمایش داده شده‌است.

۲-۳ نتایج فرایند ازن‌زنی، ازن‌زنی به‌همراه کربن فعال و جذب سطحی کربن فعال

نتایج حاصل از آزمایش ازن‌زنی به‌همراه کربن فعال مشخص کرد که کربن فعال به‌همراه ازن‌زنی قادر به حذف ۹۶٪ از آلاینده‌های دارویی مورد نظر است، همچنین نتایج به‌دست آمده از آزمایش جذب کربن فعال نشان داد که کربن فعال تأثیر مثبت بر روند حذف آلاینده‌های دارویی داشته و سبب کاهش غلظت آن شده‌است، اما با مقایسه این آزمایش با ازن‌زنی و ازن‌زنی به‌همراه کربن فعال مشخص شد که کربن فعال به‌تنهایی قادر به حذف قسمت عمده‌ای از آلاینده‌های دارویی سفکسیم نیست و حذف در حدود ۴۱٪ توسط این روش میسر است، بنابراین با مشاهده نتایج به‌دست آمده از مقدار جذب آلاینده می‌توان به تأثیر حضور کربن فعال در فرایند ازن‌زنی پی‌برد. نتایج مؤید این مطلب است که استفاده هم‌زمان از فرایندهای ترکیبی در حذف آلاینده‌ها علاوه بر افزایش بازده و کارایی در حذف آلاینده‌های مورد نظر می‌تواند راهکاری جدید و مؤثر را در



شکل ۶. (الف) تأثیر فرایند ازن زنی بر درصد حذف محلول سفکسیم، (ب) تأثیر فرایند ازن زنی بر COD محلول سفکسیم.



شکل ۷. نمودار تأثیر ازن زنی، ازن زنی همراه کربن فعال و جذب سطحی کربن فعال بر روی بازده حذف سفکسیم از محلول آبی.

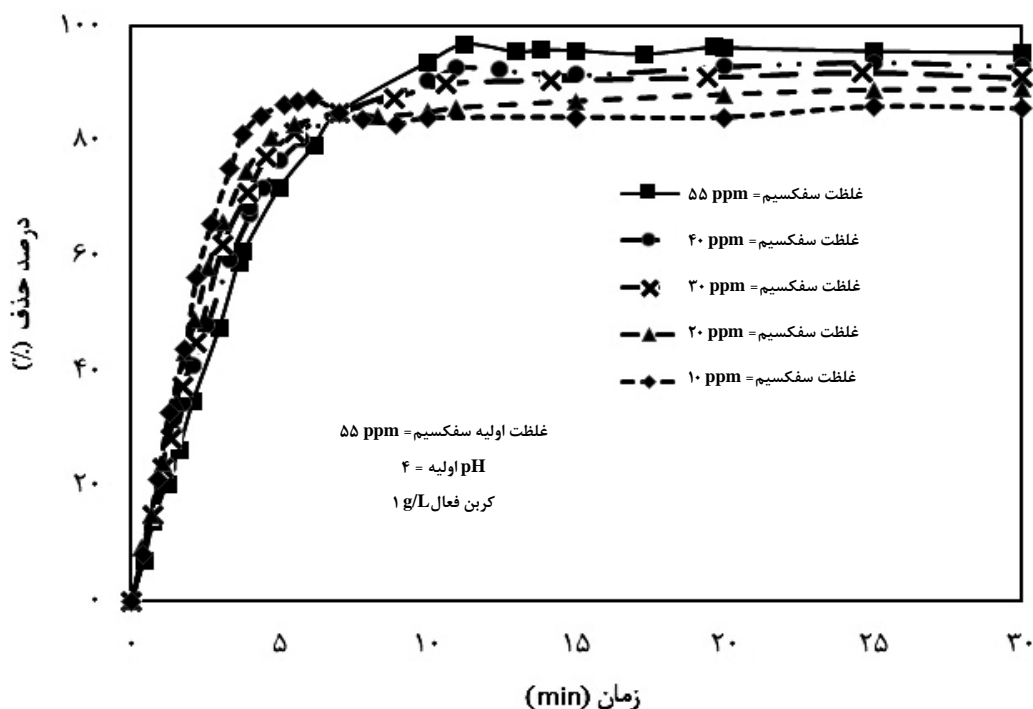
مشاهده می‌شود، در طول ۵ دقیقه نخست با افزایش غلظت سفکسیم، بازده حذف آلاینده دارویی کاهش می‌یابد، اما بعد از ۵ دقیقه و در مدت زمان ۳۰ دقیقه، با افزایش غلظت دارو بازدهی حذف آلاینده دارویی، افزایش می‌یابد. دلیل این امر این است که در

۳-۳ بررسی تأثیر مؤلفه‌های عملیاتی بر روی بازده حذف سفکسیم در واکنش ازن زنی به همراه کربن فعال شکل (۸)، نتایج حاصل از آزمایش ازن زنی به همراه کربن فعال در غلظت‌های مختلف سفکسیم را نشان می‌دهد. همان‌طور که

سرعت کمی افزایش یافت، به طوری که بعد از گذشت ۳۰ دقیقه بازده به ۹۶٪ رسیده بود. در نتیجه تأثیر زمان بر فرایند ازن زنی به همراه کربن فعال را در دو مرحله می توان تحلیل نمود؛ در مرحله اول و مربوط به زمانی که شیب نمودار تند است، غلظت آلاینده ها به سرعت کاهش می یابد، اما در مرحله دوم، کاهش غلظت سفکسیم با شدت کمتری است و در نهایت به حالت تعادل نزدیک می شود. علت تند بودن شیب نمودار در دقیقه های اول را بدین صورت می توان بیان نمود که در زمان های ابتدایی واکنش در محیط آبی، مولکول های سفکسیم با غلظت بالا وجود دارند، بدیهی است که احتمال واکنش بین مولکول های سفکسیم با ازن و کربن فعال بالا خواهد بود و میزان بازده حذف به صورت قابل توجهی افزایش می یابد. اما بعد از آن به دلیل تشکیل مواد واسطه و جانبی، احتمال واکنش بین مولکول های سفکسیم با گونه های اکسنده به دلیل رقابت با مواد واسطه تشکیل شده، کاهش و میزان حذف آنها با شیب ملایمی افزایش می یابد، پس با افزایش زمان از ۲۰ به ۳۰ دقیقه تغییر کمتری در بازده حذف، مشاهده می شود. زمان ۲۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه برای انجام دادن آزمایش های بعدی در نظر گرفته شد و سپس این زمان برای فرایند ازن زنی بهینه سازی شد.

زمان های ابتدایی واکنش به دلیل وجود اندازه های کم ازن محلول در داخل واکنشگاه، تعداد کمتری رادیکال هیدروکسیل در محیط تشکیل می شود؛ بنابراین میزان ازن فقط قادر است تا غلظت های پایین از آلاینده دارویی را حذف کند. با افزایش زمان واکنش از ۵ به ۳۰ دقیقه، میزان ازن حل شده در محلول آبی افزایش می یابد و در نهایت محلول آبی از ازن اشباع می شود. در بیان تحلیل مرحله دوم از واکنش نیز می توان اظهار کرد که تمام ازن ورودی با آلاینده، واکنش می دهد، در صورتی که در آلاینده رقیق امکان وقوع چنین پدیده ای کمتر هست و حتی ممکن است که مقدار قابل توجهی از ازن به صورت گاز و بدون شرکت در واکنش از محیط خارج شود. همچنین می توان گفت؛ در غلظت های بالا از آلاینده دارویی، احتمال واکنش بین رادیکال های آزاد و گونه های اکسنده با مولکول های سفکسیم افزایش می یابد؛ از این رو منجر به افزایش درصد حذف می شود.

با افزایش زمان واکنش در غلظت ثابت ۵۵ ppm از سفکسیم، مطابق انتظار، غلظت سفکسیم کاهش و لذا بازده حذف سفکسیم از محلول افزایش یافته است. مطابق شکل (۹-الف) بازده حذف در زمان ۵ دقیقه به ۷۹٪ و در زمان ۲۰ دقیقه به ۹۵/۴٪ رسید و پس از آن با

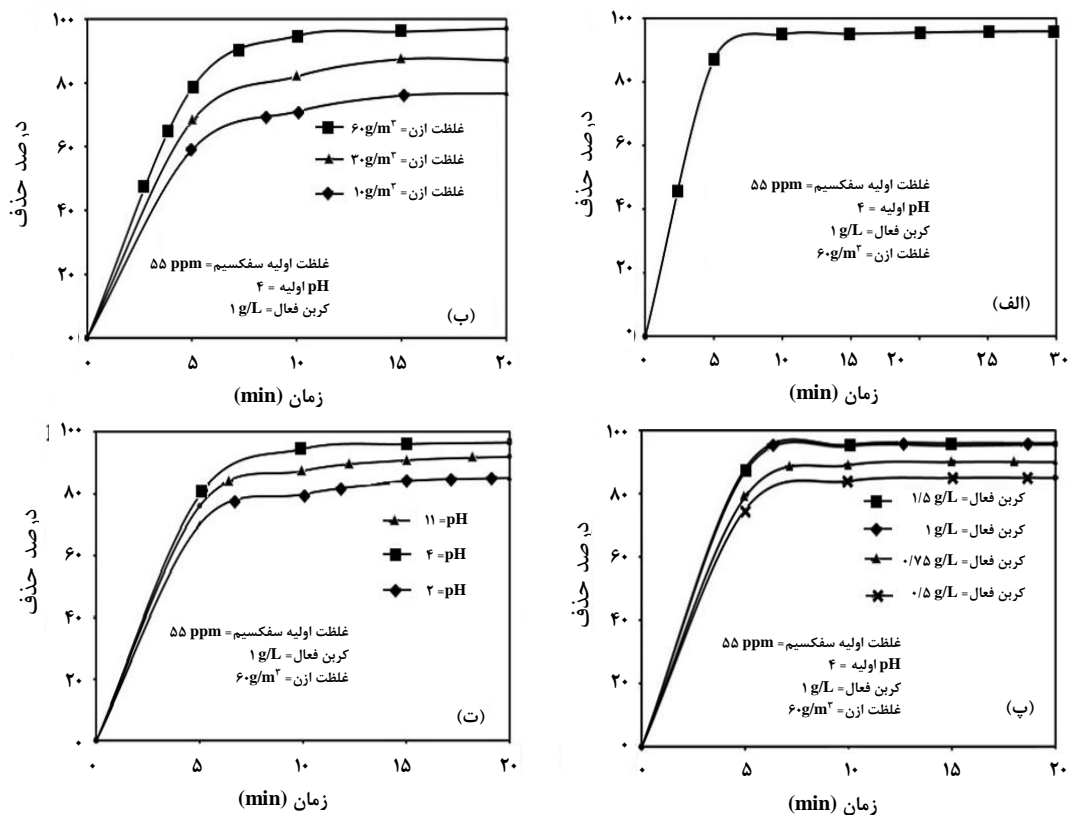


شکل ۸. تأثیر غلظت اولیه سفکسیم بر بازده حذف سفکسیم از محلول آبی در فرایند ازن زنی به همراه کربن فعال.

درصد حذف دارو، رابطه مستقیم وجود دارد و با افزایش میزان کربن بازده حذف دارو افزایش می‌یابد، اما در غلظت‌های بالای کربن فعال ($1/5 \text{ g/L}$)، با ازدیاد در میزان کربن فعال افزایش چندانی در بازده حذف مشاهده نمی‌شود. بنابراین مقدار 1 g/L به‌عنوان بهترین غلظت کربن در نظر گرفته شد. افزایش بازده حذف سفکسیم از محلول آبی با بالا رفتن غلظت کربن فعال در فرایند ازن‌زنی، می‌تواند ناشی از افزایش محل‌های در دسترس به‌صورت فعال در مقادیرهای بیشتر کربن فعال باشد که سبب افزایش فعل و انفعال ازن با کربن فعال شده، در نتیجه مقدار بیشتری رادیکال OH^\cdot تولید می‌شود، بنابراین در اندازه‌های دوزهای ثابت ازن با بالا رفتن غلظت کربن فعال، تجزیه ازن و نیز تبدیل ازن به رادیکال OH^\cdot افزایش می‌یابد و این سبب افزایش بازده حذف سفکسیم می‌شود. دلیل احتمالی دیگر این است که با افزایش دوز کربن فعال، سرعت تجزیه ازن به گونه‌های رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد و سبب افزایش بازده حذف سفکسیم می‌شود.

شکل (۹-ب)، تأثیر غلظت ازن ورودی بر بازده حذف غلظت سفکسیم را در مقادیر ثابت غلظت سفکسیم برابر با 55 ppm و غلظت ثابت کربن فعال برابر 1 g/L نشان می‌دهد. با توجه به شکل واضح است با افزایش غلظت ازن ورودی به واکنشگاه و زمان واکنش، غلظت سفکسیم در محلول کاهش و به‌عبارتی بازده حذف سفکسیم در فرایند ازن‌زنی همراه کربن فعال، افزایش می‌یابد. به‌طوری‌که بیشترین میزان درصد حذف سفکسیم از محلول‌های آبی در میزان ازن ورودی 60 g/m^3 و در حدود 96% است. علت این پدیده، تولید بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش سرعت انتقال جرم در نتیجه افزایش غلظت اولیه ازن در جریان گازی ورودی به واکنشگاه است.

به‌منظور بررسی تأثیر میزان کربن فعال بر فرایند ازن‌زنی، میزان کربن فعال، در غلظت ازن ثابت 60 g/m^3 و در غلظت سفکسیم ثابت 55 ppm ، از مقدار $0/5 \text{ g/L}$ تا مقدار $1/5 \text{ g/L}$ تغییر داده و نتایج حاصل از آن در شکل (۹-پ) نشان داده شده‌است. با توجه به نمودار مشخص است که در ابتدا بین غلظت کربن فعال و



شکل ۹. (الف) تأثیر زمان واکنش بر درصد حذف سفکسیم در فرایند ازن‌زنی به همراه کربن فعال، (ب) تأثیر غلظت ازن ورودی بر بازده حذف سفکسیم از محلول آبی در فرایند ازن‌زنی به همراه کربن فعال، (پ) تأثیر کربن بر میزان بازده حذف سفکسیم در فرایند ازن‌زنی به همراه کربن فعال و (ت) نمودار تغییرات pH بر حسب زمان بر روی بازده حذف سفکسیم.

جفت نشده و گروه‌های عاملی با ماهیت بازی هستند که به‌عنوان باز لوییس عمل می‌کنند و ازن را به‌ترتیب به OH^* و H_2O_2 تبدیل می‌کنند که این‌گونه‌ها، واکنش‌های زنجیری رادیکالی را در محیط محلول آغاز می‌کنند. در طول فرایند ازن‌زنی به‌همراه کربن فعال، رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده بر روی سطح کربن فعال جمع نمی‌شوند و به‌همین دلیل می‌توانند به‌صورت آزادانه در داخل محلول با مولکول‌های آلاینده، وارد واکنش شوند. به‌همین دلیل همان‌گونه که بیان شد، کربن فعال به‌عنوان شروع‌کننده واکنش‌های زنجیره‌ای است که منجر به تجزیه مولکول‌های O_3 به OH در فاز مایع و محلول می‌شود. بیشتر بودن میزان حذف تحت همه شرایط pH نیز، نشان‌دهنده این است که حضور کربن فعال در واکنش ازن‌زنی پتانسیل بالایی در تشدید سرعت تجزیه ازن دارد. همچنین مشاهده شده است که در طول ازن‌زنی مقدار pH به‌میزان جزئی کم می‌شود، علت این امر ایجاد واکنش‌هایی است که منجر به تولید یون H^+ و گونه‌های اسیدهای آلی در نتیجه ازن‌زنی است [۲۵-۱۹]. تخمین رفتار گونه‌های متفاوت در سامانه در مقابل تغییرات pH، سخت است چرا که در هر سامانه یک سازوکار متفاوت در حذف مواد آلی مشارکت دارد. برتری و اهمیت هر کدام از سازوکارهای درگیر در فرایند ازن‌زنی، بستگی به طبیعت دارو و pH محیط دارد، لذا تأثیر تغییرات pH بر میزان حذف دارو بسته به نوع ماده و شرایط سیستم و ماده آنتی‌بیوتیک متفاوت و در هر شرایطی مخصوص آن شرایط است [۲۹-۲۶]. بنابراین عملکرد حذف دارو در pHهای مختلف، متأثر از حضور کربن فعال در محلول دارویی است و افزایش نیافتن بازده حذف در pH نیز می‌تواند به‌همین علت باشد.

۴. نتیجه‌گیری

استفاده همزمان از فرایندهای ترکیبی برای حذف آلاینده‌ها علاوه بر افزایش بازده و کارایی در حذف می‌تواند راهکاری جدید و مؤثر در حذف سایر آلاینده‌ها به‌خصوص آلاینده‌های مقاوم باشد. در راستای همین هدف، حذف سفکسیم که یک داروی مقاوم است با استفاده از روش ترکیبی ازن‌زنی و جذب سطحی مطالعه شد. در روش حاضر، از فرایند آکسایش برای تخریب آلاینده و از روش جذب توسط کربن فعال برای جذب باقیمانده سموم یا ترکیبات

به منظور بررسی تأثیر pH بر روی بازده حذف سفکسیم از آب، سه آزمایش در $\text{pH}=2$ ، $\text{pH}=11$ و نیز pH خود دارو یعنی $\text{pH}=4$ انجام شد. با توجه به شکل (۹) مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش، بازده حذف در هر سه pH افزایش می‌یابد؛ با مشاهده نتایج به‌دست آمده مشخص می‌شود که در $\text{pH}=4$ که مربوط به pH خود محلول است، بازده حذف در حدود ۹۶٪ مشاهده می‌شود؛ پس بنابراین بهترین درصد حذف در pH خود محلول است.

همان‌طور که قبلاً بیان شد، زمان بهینه ۲۰ دقیقه برای فرایند ازن‌زنی بهینه‌سازی شد و سپس در بخش دوم مطالعه که مربوط به فرایند ترکیبی است، مؤلفه‌ها دوباره بررسی و بهینه شدند. به این صورت که در شرایط مشابه از 60 g/m^3 ، حجم واکنشگاه ۵۰۰ میلی‌لیتر و غلظت آلاینده ۵۵ ppm و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام و باهم مقایسه شد. در میان این روش‌ها، ازن‌زنی با استفاده از کربن فعال (با بازدهی حذف ۹۶٪) به‌عنوان بهترین حالت در نظر گرفته شد. سپس آزمایش‌ها در زمینه تأثیر زمان ازن‌زنی، تأثیر غلظت اولیه سفکسیم، pH، غلظت ازن ورودی و غلظت کربن فعال بررسی شد. نتایج به‌دست آمده مؤید این مطلب است که بهترین بازده در غلظت ۵۵ ppm از آلاینده و در حالت pH خود محلول و در زمان ۲۰ دقیقه و با میزان ازن 60 g/m^3 و نیز دوز کربن ۱ گرم بر لیتر به‌دست آمد.

همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در سیستم‌های ازن‌زنی، افزایش pH منجر به افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود و بنابراین تأثیر مثبت بر درصد حذف دارد و با افزایش آن، بازده حذف افزایش می‌یابد، اما در فرایند ترکیبی ازن‌زنی با کربن فعال مکانیسم متفاوتی اتفاق می‌افتد، پس می‌توان گفت که عملکرد حذف دارو در pHهای مختلف، متأثر از حضور کربن فعال در محلول دارویی و دلیل عدم افزایش بازده حذف در pH بالا همین موضوع بوده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود که تجزیه ازن محلول در حضور کربن فعال تحت تأثیر pH محلول است. در pH ۲ تا ۶ واکنش ازن در سطح کربن فعال از نوع رادیکالی نیست، در حالی که در pHهای بالاتر رادیکال هیدروکسیل وارد واکنش می‌شود که به‌طور مستقیم با ازن و مکان‌های فعال دارای عامل OH در سطح کربن فعال واکنش می‌دهد [۱۸]. مکان‌هایی که باعث تجزیه ازن در سطح کربن فعال می‌شود، لایه‌های گرافیتی با الکترون‌های

مراجع

- [1] Liu, H., "Removal of cepHalexin from aqueous solutions by original and Cu (II)/Fe (III) impregnated activated carbons developed from lotus stalks Kinetics and equilibrium studies", *Journal of hazardous materials*, Vol. 173, pp. 1528-1535, (2011).
- [2] Baghapour, M. A., "Modeling Amoxicillin Removal From Aquatic Environments in Biofilters", *Health Scope*, Vol. 196, pp. 110-123, (2014).
- [3] Zhang, Y., Geißen, S. -U., Gal, C., "Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*", Vol. 38, pp. 1151-1161, (2008).
- [4] Balcioglu, I. A., Ötoker, M., "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes", *Chemosphere*, Vol. 33, pp. 85-95, (2003).
- [5] Le-Minh, N., "Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes", *Water research*, Vol. 47, pp. 4295-4323, (2010).
- [6] Seifrtová, M., "An overview of analytical methodologies for the determination of antibiotics in environmental waters", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 14, pp. 158-179, (2009).
- [7] Radjenović, J., "Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment", *Water Research*, Vol. 45, pp. 3601-3610, (2008).
- [8] Jain, R., "Voltammetric determination of cefixime in pharmaceuticals and biological fluids", *Analytical biochemistry*, Vol. 135, pp. 79-88, (2010).
- [9] Satyawali, Y., Balakrishnan, M., "Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review", *Journal of Environmental Management*, Vol. 197, pp. 481-497, (2008).
- [10] Matsuo, H., "Behavior of pharmaceuticals in waste water treatment plant in Japan", *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, Vol. 181, pp. 31-35, (2011).
- [11] Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., "Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review", *Ozone: Science and Engineering*, Vol. 23, pp. 353-414, (2006).
- [12] Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A., "Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications", *John Wiley & Sons*, Vol. 92, pp. 423-439, (2009).

تولیدی احتمالی از آکسایش استفاده شد. همچنین گفتنی است که آلاینده مورد نظر به عنوان یک ترکیب نمونه است و بالطبع این روش برای سایر آلاینده‌های زیست‌محیطی (به خصوص آلاینده‌های نو ظهور) قابل استفاده است. نتایج پژوهش حاضر به صورت زیر خلاصه می‌شود:

- میزان درصد حذف داروی سفکسیم در آزمایش‌های ازن‌زنی و ازن‌زنی به همراه کربن فعال و جذب سطحی کربن فعال به ترتیب ۸۸٪، ۹۶٪، ۴۱٪ به دست آمد، لذا با مشاهده این نتایج، ثابت شد که کربن فعال تأثیر مثبتی بر فرایند ازن‌زنی داشته است.
- نتایج حاصل از تأثیر غلظت سفکسیم بر بازده حذف سفکسیم از محیط آبی، نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ به ۵۵ ppm در لحظه‌های اولیه ازن‌زنی روندی کاهشی و از ۵ دقیقه به بعد روندی افزایشی در درصد حذف آلاینده دارویی به وسیله فرایند آکسایش پیشرفته داشته است.
- در بین عوامل مؤثر بر فرایند، pH یکی از عوامل مؤثر است، به طوری که کاهش pH منجر به کاهش درصد حذف آلاینده دارویی و نیز افزایش pH به مقدار ۱۱ نیز سبب تغییر بسیار کم در درصد حذف سفکسیم شده است.
- با بررسی تأثیر زمان به عنوان مؤلفه مهم و تأثیرگذار بر فرایند ازن‌زنی به همراه کربن فعال، مشخص شد که واکنش در لحظات ابتدایی فرایند، به سرعت و با شیب تند است که با گذشت زمان و بعد از ۲۰ دقیقه این شیب کم‌تر می‌شود و رفته رفته به تعادل می‌رسد.
- با افزایش غلظت کربن فعال به دلیل افزایش محل‌های در دسترس، برای حذف آلاینده دارویی، میزان روند پیشرفت در فرایند آکسایش پیشرفته، افزایشی است.
- با افزایش میزان غلظت ازن، به عنوان عامل اکسیدکننده، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محلول دارویی افزایش یافت که این امر سبب افزایش انتقال جرم می‌شود و بازده فرایند ازن‌زنی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد.

- [13] Ingerslev, F., "Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems", *Chemosphere*, Vol. 31, pp. 865-872, (2001).
- [14] Sangave, P. C., Gogate, P. R., Pandit, A. B., "Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment", *Chemosphere*, Vol. 37, pp. 32-41, (2007).
- [15] Sánchez-Polo, M., Von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J., "Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: influence of operational parameters", *Water research*, Vol. 42, pp. 3189-3198, (2005).
- [16] Dehouli, H., "Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process", *Desalination*, Vol. 162, pp. 12-16, (2010).
- [17] Aghaeinejad-Meybodi, A., "Degradation of antidepressant drug fluoxetine in aqueous media by ozone/H₂O₂ system: process optimization using central composite design", *Environmental technology*, Vol. 142, pp.1477-1488, (2015).
- [18] Al-Qodah, Z., Shawabkah, R., "Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 13, pp. 127-136, (2009).
- [19] Attia, A. A., Rashwan, W. E., Khedr, S. A., "Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment", *Dyes and Pigments*, Vol. 6, pp. 128-136, (2006).
- [20] Yang, T., Lua, A. C., "Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by pHysical activation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 16, pp. 408-417, (2003).
- [21] Sánchez-Polo, M., Von Gunten, U., Rivera-Utrilla, J., "Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: influence of operational parameters", *Water research*, Vol. 42, pp. 3189-3198, (2005).
- [22] Vatankhah, H., "Simultaneous ozone and granular activated carbon for advanced treatment of micropollutants in municipal wastewater effluent", *Chemosphere*, Vol. 231, pp. 121-132, (2019).
- [23] Wang, W. -L., "Combination of catalytic ozonation by regenerated granular activated carbon (rGAC) and biological activated carbon in the advanced treatment of textile wastewater for reclamation", *Chemosphere*, Vol. 231, pp. 369-377, (2019).
- [24] Feng, J., Xing, B., Chen, H., "Catalytic ozonation of humic acid in water with modified activated carbon: Enhancement and restoration of the activity of an activated carbon catalyst", *Journal of environmental management*, Vol. 237, pp. 114-118, (2019).
- [25] Biernacki, W., Fijolek, L., Nawrocki, J., "Dissolved Ozone Decomposition in Presence of Activated Carbon at Low pH: How Experimental Parameters Affect Observed Kinetics of the Process", *Ozone: Science & Engineering*, Vol. 41, pp. 296-311, (2019).
- [26] Beltrán, F. J., García-Araya, J. F., Álvarez, P., "pH sequential ozonation of domestic and wine-distillery wastewaters", *Water Research*, Vol. 38, pp. 929-936, (2001).
- [27] Lancheros, J. C., Madera-Parra, C. A., Caselles-Osorio, A., Torres-López, W. A., Vargas-Ramírez, X. M., "Ibuprofen and Naproxen removal from domestic wastewater using a Horizontal Subsurface Flow Constructed Wetland coupled to Ozonation", *Ecological Engineering*, Vol. 135, pp. 89-97, (2019).
- [28] Hajiali, A., "Comparison of Active Sludge, Aquatic Ferns and Ozonation for Evaluation of COD, BOD and TOC in Treatment of a Combined Domestic and Industrial Wastewater Considering Color and Turbidity", *Engineering and Science*, Vol. 4, pp. 32-34, (2019).
- [29] Júnior, C., Barreto, O., Sandri, D., Alencar, E. R. d., Hebling, L. F., "Ozonation improves physical attributes in domestic sewage effluent", *Revista Ambiente & Água*, Vol. 14, pp. 12-39, (2019).