

Water and Wastewater, Vol. 35, No. 2, pp: 1-21

Wastewater Treatment of Fluoxetine Unit of Aria Pharmaceuticals Using Catalytic Ozonation Process: Experimental Study and Optimization

Abbas Aghaeinejad-Meybodi^{1*}, Amanollah Ebadi², Amin Alamdari³

1. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran
(Corresponding Author) a.aghaeinejad@urmia.ac.ir
2. Assoc. Prof., Chemical Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

(Received Feb. 17, 2024 Accepted May 11, 2024)

To cite this article:

Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A. and Alamdari, A., 2024. Wastewater treatment of fluoxetine unit of Aria pharmaceuticals using catalytic ozonation process: experimental study and optimization. *Water and Wastewater*, 35(2), 1-21. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.444359.3401>.

Abstract

Discharge of pharmaceutical wastewater into surface and underground water has harmful effects on human health and living organisms, even in low concentrations. For this reason, pharmaceutical wastewater treatment is very important. In this research, wastewater treatment of Aria Pharmaceutical's Fluoxetine production unit was studied using γ -alumina catalysts. The catalyst was synthesized using the co-precipitation method and characterized by XRD, FTIR, FESEM, EDX, and BET methods. In the synthesis of γ -alumina catalyst, aluminum nitrate was used as a precursor, and sodium carbonate was used as the precipitating agent. The central composite design method was used to design experiments and to model and optimize the wastewater treatment using catalytic ozonation. In addition, the effect of the operating parameters on the catalytic ozonation process of Fluoxetine-containing wastewater, including the inlet ozone concentration, the amount of the catalyst, and reaction time, were investigated. Based on the obtained results, a significant agreement was observed between the experimental data of COD removal for wastewater and the values predicted by the CCD method. The results of the Pareto analysis showed that among the studied operational parameters, the reaction time, the amount of catalyst, and the initial concentration of ozone are the most effective parameters on the COD removal with percentages of 35.58%, 34.64% and 10.87%, respectively. Finally, by optimizing the process, the maximum value of COD removal of 92.13% was obtained experimentally for pharmaceutical wastewater using catalytic ozonation process in the reaction time of 30 min, the amount of catalyst of 1 g/L and the ozone concentration of 30 mg/L as optimal conditions.

Keywords: Pharmaceutical Wastewater, Fluoxetine, Ozone, Central Composite Design, Catalyst, COD.



1. Introduction

An emerging class of pollutants is personal care products¹ and pharmaceuticals, which can enter water and wastewater and result in public health issues even at low concentrations. Recently, Fluoxetine has been prescribed widely as an effective antidepressant, and has gained considerable attention. In this respect, many researchers have declared that pharmaceuticals, such as Fluoxetine, lead to chronic and acute toxicity in aquatic ecosystems. Various studies showed that Fluoxetine is not easily destroyed through traditional approaches of WWTPs. Several researchers have investigated the removal of Fluoxetine by ozone and other AOPs such as ozone/H₂O₂, ozonation and coupling of ozone/activated carbon procedure, sonochemical methods, advanced electrochemical treatments, photo-oxidation through a combination of TiO₂-based catalysis and ozonation and irradiation of electron beam.

According to our experiences and library studies, in the published articles about the removal of Fluoxetine with different methods, synthetic (artificial) wastewater has been investigated. Also, no research has been reported on the removal of Fluoxetine from the real wastewater of the pharmaceutical unit using the catalytic ozonation method. For this purpose, in this article, at first, γ -alumina catalyst was synthesized using the co-precipitation method, and then experiments were designed using the Central Composite Design² method. Then, the efficiency of the synthesized catalyst was studied for the treatment of wastewater produced by the Fluoxetine unit in Ariya Pharmaceutical, and finally, the optimal conditions were obtained to achieve the maximum amount of wastewater treatment efficiency.

2. Materials and methods

To synthesize γ -alumina by co-precipitation method, deionized water, sodium carbonate and aluminum nitrate were employed. Initially, solutions of sodium carbonate and aluminum nitrate were made. Then, the prepared solutions were added dropwise to a round-bottom flask containing deionized water. The flask contents were stirred continuously using a magnetic stirrer and Al³⁺ cations precipitated gradually as aluminum hydroxides. In the next step, the settled precipitate was left to age for 3 h at 70 °C, filtered and suspended again in hot deionized water. The precipitate was filtered once more and completely washed using several solvents subsequently, which included warm deionized water, ethanol, and acetone, respectively. Then, it was dried in

¹ Pollutants is Personal Care Products (PPCPs)

² Central Composite Design (CCD)

air at 25 °C. At this stage, the precipitates consisted of nano-sized boehmite particles. Therefore, they were further calcined for 5 h at 550 °C in air inside a programmable furnace to obtain γ -alumina powder with 2 °C/min rate of heating.

The XRD³ patterns of the nano-catalysts were recorded by a Siemens-D500 instrument. Specific surface area measurement of the catalysts with BET⁴ method was performed by nitrogen physisorption at 77 K on a ChemBET 3000 device. The functional groups of the catalysts were recognized by a Mattson 1000 FTIR⁵ instrument. The morphologies of the catalysts were obtained by FESEM⁶ Tescan VEGA-II analyzer.

A semi-batch bubble column reactor was used for catalytic ozonation experiments. An ozone generator was used for the production of the inlet ozone stream to the reactor. Typically, 200 mL of a solution containing Fluoxetine wastewater and γ -alumina catalyst was placed inside the reactor. Then, the generated ozone-rich stream was bubbled by a glass sparger throughout the reactor. During the reaction time, the reactor contents were stirred completely. The ozone that remained in the output stream before its purgation, was catalytically destroyed. The reactor solution was sampled at regular intervals of time to measure COD removal by means of a spectrophotometer according to a calibration curve.

In order to investigate the effectiveness of the catalyst and the catalytic ozonation process for the treatment of industrial wastewater produced by the Fluoxetine unit of Ariya Pharmaceuticals, experimental studies, modeling, and optimization were carried out using the CCD method. To establish the model, effective independent variables such as inlet ozone concentration (X_1), dosage of the catalyst (X_2), reaction time (X_3), and their ranges were considered according to Table 1.

Table 1. Levels and ranges of operating variables for catalytic ozonation process

| Parameters | Ranges and levels | | | | |
|------------------------------------|-------------------|------|-----|-------|--------|
| | -1.682 | -1 | 0 | +1 | +1.682 |
| Ozone (X_1) | 10 | 14 | 20 | 26 | 30 |
| Catalyst (X_2) | 0 | 0.20 | 0.5 | 0.80 | 1 |
| Time (X_3) | 4 | 9.27 | 17 | 24.73 | 30 |

3. Results and discussion

³ X-Ray Diffraction (XRD)

⁴ Brunauer- Emmett-Teller (BET)

⁵ Fourier Transform Infrared (FTIR)

⁶ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)



Specific surface areas of the synthesized boehmite and γ -alumina samples were measured by BET analysis. The results (Table 2) confirm that the surface area values obtained in this work are higher than those reported for the other boehmite and γ -alumina samples synthesized by other researchers.

Table 2. Surface area of Boehmite and γ -alumina synthesized using co-precipitation method

| Sample | Surface area (m ² /g) | |
|-------------------|----------------------------------|-----|
| Boehmite | This work | 332 |
| | (Chuah et al., 2000) | 294 |
| | (Potdar et al., 2007) | 261 |
| γ -Alumina | This work | 306 |
| | (Chuah et al., 2000) | 258 |
| | (Potdar et al., 2007) | 220 |

Fig. 1 illustrates the observed morphology of γ -alumina by FESEM. According to Fig. 1, the prepared particles of γ -alumina are strongly agglomerated with varying sizes. Agglomeration of the particles related partly with high surface area of boehmite particles. Another reason of agglomeration refers to the absorbed water molecules and presence of hydroxyl groups on surface of the precipitated hydroxides, which provides agglomeration of the precipitated precursors when the small particles were dried and calcined.

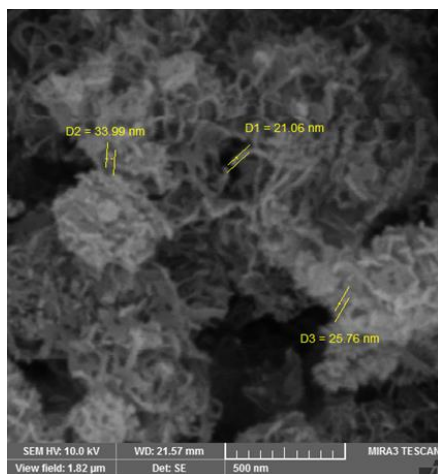


Fig. 1. SEM photographs of γ -Alumina

Considering the experimental data, an empirical quadratic polynomial equation (coded) was obtained between the independent parameters and the response using the CCD method. The equation is presented as Eq. 1, which is derived for inlet ozone concentration, γ -alumina catalyst dosage and reaction time independent variables to predict COD removal.

$$Y=80.2887+1.4204x_1+2.4987x_2+2.5699x_3+0.8584x_1x_2+0.6743x_1x_3+1.3649x_2x_3-0.1439x_1^2-0.4876x_2^2-0.6179x_3^2 \text{ (Eq. 1)}$$

Graphical form of Pareto analysis is presented in Fig. 2. As it can be observed in Fig. 2, the three selected independent variables have a considerable impact on the catalytic ozonation process. The results of the Pareto analysis showed that among the studied operational parameters, the reaction time, the amount of catalyst, and the initial concentration of ozone are the most effective parameters on the COD removal with percentages of 35.58%, 34.64% and 10.87%, respectively.

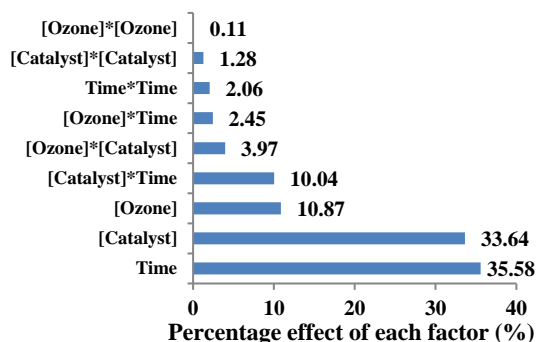


Fig. 2. Pareto analysis to determine the percentage effect of each factor on the response

Effect of ozone concentration in the reactor inlet stream and reaction time on COD removal for 0.5 g/L γ -alumina catalyst is shown in Fig. 3. According to Fig. 3, efficiency of COD removal increases with higher inlet concentrations of ozone. An ozone-based AOP process relies on direct and indirect reaction mechanisms that are associated with ozone decomposition to OH^\bullet radicals in wastewater. Since OH^\bullet radicals are stronger oxidants than ozone, their impacts on pharmaceutical molecules elimination should be considered. Using higher ozone concentrations in the inlet gas stream enhances rate of mass transfer and elevates concentration of dissolved ozone in water. Therefore, maximized concentration of ozone in the solution produces a higher number of hydroxyl radicals. As a result, more hydroxyl radicals and ozone molecules are available to attack and decompose Fluoxetine molecules. Therefore, pharmaceutical molecules would degrade faster.

The effect of catalyst dosage and reaction time on COD removal efficiency is shown in Fig. 4. Experiments were conducted at 26 mg/L inlet ozone concentration with a variation of γ -alumina catalyst dosage from 0.0 to 1 g/L and reaction time from 4 to 30 min. As shown in Fig. 4, increasing dosage of the catalyst gradually enhanced the COD removal efficiency. The reason



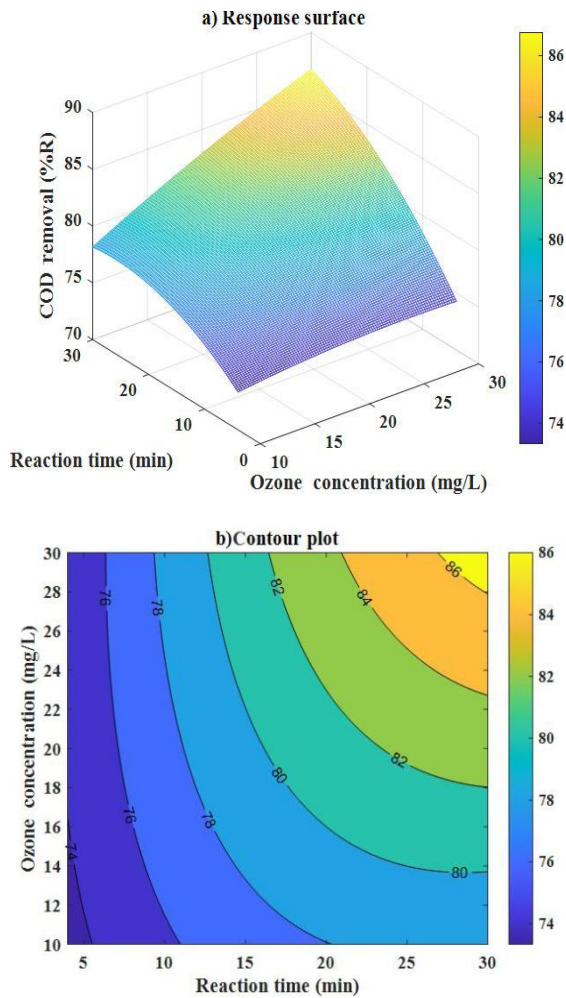


Fig. 3. a) Response surface and b) contour plots for COD removal as a function of ozone concentration entering the reactor (mg/L) and reaction time (min)

is that applying a higher amount of catalyst provides more active sites for physical adsorption of ozone and results in increased ozone decomposition into OH^\bullet radicals. Also, ratio of hydroxyl radical to molecular ozone concentrations increases. Consequently, indirect mechanism contributes to greater removal of pharmaceutical molecules and so the efficiency of catalytic removal by the ozonation process is increased.

The optimum independent variable values for achieving the highest COD removal efficiency are reported in Table 3.

4. Conclusion

In this research, catalytic ozonation for the treatment of the production wastewater of Aria Pharmaceutical's Fluoxetine unit was investigated using a semi-continuous bubble reactor. XRD,

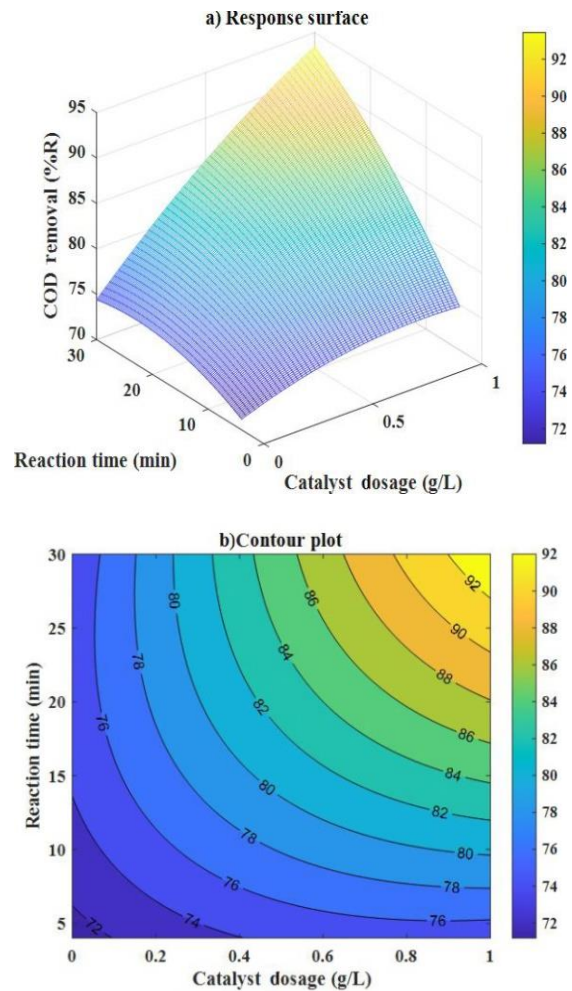


Fig. 4. a) Response surface and b) contour plots for COD removal as a function of catalyst dosage (g/L) and reaction time (min)

Table 3. Optimum values of operating parameters for the maximum COD removal of the real wastewater of Aria Pharmaceuticals Fluoxetine production unit using the catalytic ozonation process

| Ozone concentration (mg/L) | Catalyst dosage (g/L) | Reaction time (min) | COD removal (%) | |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------|
| | | | Predicted | Observed |
| | | | CCD | |
| 30 | 1 | 30 | 95.86 | 92.13 |

FESEM, FTIR, EDX and BET methods were used to characterize the synthesized γ -alumina catalyst. The CCD method was used to model and optimize the catalytic ozonation process of pharmaceutical wastewater. The main factors studied in this research included reaction time, amount of catalyst, and ozone concentration. A high correlation coefficient for the CCD method



was obtained with the help of analysis of variance¹ equal to the value of $R^2=0.968$, which confirmed the acceptable agreement between the experimental results and the quadratic polynomial response model. According to the Pareto analysis, the reaction time was determined as the most important and influential parameter for the COD removal of pharmaceutical wastewater. The

optimal values for the concentration of ozone, the reaction time, and the amount of γ -alumina catalyst were obtained as 30 mg/L, 30 minutes and 1 g/L, respectively. Finally, an efficiency of 92.13%, which is a significant value, was obtained for the amount of COD removal through catalytic ozonation using γ -alumina under the optimal conditions predicted for operational variables.

¹ Analysis of Variance (ANOVA)



آب و فاضلاب، دوره ۳۵، شماره ۲، صفحه: ۱-۲۱

تصفیه فاضلاب واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی: مطالعه آزمایشگاهی و بهینه‌سازی

عباس آقائی نژاد میبیدی^{۱*}، امن‌الله عبادی^۲، امین علمداری^۳۱- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران
(نویسنده مسئول) a.ghaeinejad@urmia.ac.ir

۲- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۳- استادیار، مهندسی شیمی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

(دریافت ۱۴۰۲/۱۱/۲۸ پذیرش ۱۴۰۳/۲/۲۲)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

آقائی نژاد میبیدی، ع.، عبادی، ا.، علمداری، ا.، ۱۴۰۳، تصفیه فاضلاب واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی: مطالعه آزمایشگاهی و بهینه‌سازی. آب و فاضلاب، ۳۵(۲)، ۱-۲۱. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.444359.3401>

چکیده

تخلیه فاضلاب دارویی به آبهای سطحی و زیرزمینی، اثرات مضر بر روی سلامتی انسان و موجودات زنده، حتی در غلظت‌های کم دارد. به همین دلیل تصفیه فاضلاب دارویی اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، فرایند تصفیه فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از کاتالیست‌های گاما آلومینا بررسی شد. کاتالیست با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شد و به کمک روش‌های XRD، FTIR، FESEM، EDX و BET مشخصه‌یابی شد. در سنتز کاتالیست گاما آلومینا به کمک روش هم‌رسوبی از نیترات آلومینیوم به عنوان پیش‌ساز و از کربنات سدیم به عنوان رسوب‌دهنده استفاده شد. از روش طراحی مرکب مرکزی، برای طراحی آزمایش، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند تصفیه فاضلاب با استفاده از ازناسیون کاتالیستی استفاده شد. به علاوه، تأثیر پارامترهای عملیاتی فرایند ازناسیون کاتالیستی فاضلاب حاوی فلوکستین شامل غلظت ازن ورودی به راکتور، مقدار کاتالیست و زمان بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، تطابق قابل توجهی بین مقدار آزمایشگاهی میزان حذف COD فاضلاب واقعی و مقدار پیش‌گویی شده توسط روش CCD مشاهده شد. نتایج آنالیز پارتو نشان داد که از بین پارامترهای عملیاتی بررسی شده، زمان واکنش، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه ازن به ترتیب با درصد تأثیر ۳۵/۵۸، ۳۴/۶۴ و ۱۰/۸۷، به عنوان تأثیرگذارترین پارامترها بر روی درصد حذف COD محسوب می‌شوند. در نهایت نیز با بهینه‌سازی فرایند، ماکسیمم مقدار ۹۲/۱۳ درصد حذف COD برای فاضلاب دارویی به کمک فرایند ازناسیون کاتالیستی در زمان واکنش ۳۰ دقیقه، مقدار کاتالیست ۱ گرم بر لیتر و غلظت ازن ۳۰ میلی‌گرم در لیتر به عنوان شرایط بهینه به صورت تجربی حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: فاضلاب دارویی، فلوکستین، ازن، روش طراحی مرکب مرکزی، کاتالیست، COD

۱- مقدمه

نشان داده‌اند که آنتی‌بیوتیک‌های استفاده شده در درمان بیماری‌های انسانی و حیوانی، در آبهای سطحی دیده شده‌اند. اخیراً داروها در محیط‌های آبی شناسایی شده‌اند که نشان‌دهنده این موضوع است که روش‌های سنتی برای تصفیه آب و فاضلاب حاوی بسیاری از

امروزه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به عنوان منبع اصلی ورود مواد دارویی به محیط‌های آبی شناخته شده‌اند. (Larsson et al., 2007, Silva et al., 2020, Fernandes et al., 2019) پژوهش‌ها



(نور مرئی، نور خورشید و UV)، می‌توانند به‌طور قابل توجهی فاضلاب دارویی را در مقایسه با روش‌های دیگر از طریق حمله به ترکیبات دارویی و شکستن آنها به قطعات کوچکتر مانند H_2O و CO_2 تصفیه کنند (Ruiz-Hitzky et al., 2019). در مجموع، فرایندهای اکسایش پیشرفته اگر به درستی به کار روند، می‌توانند منجر به کاهش غلظت آلاینده‌ها از 100 ppm تا کمتر از 5 ppb شوند و به همین علت است که این فرایندها، فرایندهای تصفیه آب در قرن ۲۱ نامیده می‌شوند (Munter, 2001).

تخلیه فاضلاب دارویی مانند فلوکستین ($FLX, C_{17}H_{18}F_3NO$) با نام تجاری: Prozac) به آبهای سطحی و زیرزمینی سمیت بالایی برای انسان، حیوانات و گیاهان ایجاد می‌کند. علاوه بر این، افزایش سریع جمعیت و اختلال افسردگی باعث تسریع در مصرف داروهای ضد افسردگی می‌شود. فلوکستین، به‌عنوان یک داروی مهارکننده انتخابی بازجذب سروتونین²، به‌طور گسترده برای درمان افسردگی استفاده شده است و به‌عنوان خطرناک‌ترین دارو در میان این رده از داروها شناخته می‌شود و باید از پساب‌های دارویی حذف شود. با این حال، متابولیسم فلوکستین پس از تجویز خوراکی کمتر از ۱۰ درصد است (Hiemke and Härter, 2000). بنابراین، بقایای مواد دارویی فلوکستین می‌تواند وارد اکوسیستم آبی شود که اثرات مضر بر سلامت انسان حتی در غلظت‌های کم دارد (Silva et al., 2016). پایداری شیمیایی فلوکستین و عدم وجود طراحی خاص برای حذف ترکیبات دارویی، باعث توسعه استراتژی‌های جدید برای حذف فلوکستین از آب شده است.

ون و آمبراست در پژوهش خود گزارش کردند که فلوکستین دچار هیدرولیز، فوتولیز و تخریب میکروبی نشده و مکانیسم اصلی حذف از طریق جذب سطحی به واسطه رسوبات بوده است (Kwon and Armbrust, 2006). کینی و همکاران، جذب سطحی فلوکستین بر روی جامدات زیستی تولید شده توسط تصفیه‌خانه فاضلاب را گزارش کردند (Kinney et al., 2006).

کارترایت و متیوز، گزارش دادند که کارایی حذف فلوکستین در یک واحد لجن فعال بیش از ۹۰ درصد بود، اما توسط لجن جذب سطحی شده و به‌صورت بیولوژیکی تخریب نشده است.

داروها کاملاً مؤثر نیستند. فرایندهای تصفیه به کمک روش‌های بیولوژیکی و فیزیکی موفقیت‌های محدودی را در حذف مواد دارویی از محلول آبی و فاضلاب‌ها از خود نشان داده‌اند و روش‌های تصفیه مرسوم در بعضی موارد، توانایی رساندن غلظت آلودگی‌ها به مقدار مجاز تعریف شده را ندارند.

روش‌های مختلفی از جمله جذب سطحی (Pena-Velasco et al., 2020)، جداسازی غشایی (Amirmahani et al., 2022)، حذف بیولوژیکی (Son et al., 2022)، انعقاد الکتریکی (Zaied et al., 2020)، تبادل یونی (Wang et al., 2016) و فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱ (Forouzes et al., 2019a, Forouzes et al., 2019b) برای تصفیه فاضلاب استفاده شده‌اند. در این میان، فرایند جذب سطحی به‌دلیل هزینه کم به‌طور گسترده‌ای برای حذف آلاینده‌ها از آب استفاده شده است. با این حال، استفاده از این روش به‌دلیل انتقال آلاینده‌ها از یک فاز (مثلاً آب) به فاز دیگر (مثلاً جامد) و تولید آلودگی ثانویه، محدود است (Samy et al., 2023a). روش انعقاد الکتریکی روشی مؤثر برای پیش تصفیه فاضلاب دارویی در مقایسه با جذب سطحی به‌دلیل تولید آلاینده‌های ثانویه کمتر و انعقاد به‌دلیل حذف مواد کلوئیدی کوچکتر است. با این حال، این روش نه تنها برای تصفیه فاضلاب در غلظت‌های کم مؤثر است، همچنین برای توسعه روش‌های دیگر پس از روش انعقاد الکتریکی ضروری است.

در فرایندهای اکسایش پیشرفته، روش‌های مؤثری برای تصفیه پساب‌ها بر اساس تولید گونه‌های اکسیژن فعال در نظر گرفته می‌شوند (Rad et al., 2023). در طول چند دهه اخیر، استفاده از فرایندهای اکسایش پیشرفته مانند اکسایش فوتوکاتالیستی، انواع روش‌های مبتنی بر فنتون، از ناسیون، سونوشیمی و ترکیب آنها در حضور مافوق صوت، تابش اشعه ماورای بنفش و نور مرئی به‌دلیل قابلیت بالای آنها برای حذف آلاینده‌های با غلظت‌های کم، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند (Mensah et al., 2022). در فرایندهای اکسایش پیشرفته، از اکسیدکننده‌های رادیکالی قوی مانند OH^\bullet و $SO_4^{\bullet-}$ برای تسریع در تصفیه پساب‌ها استفاده می‌کنند (Samy et al., 2023b). در بین فرایندهای اکسایش پیشرفته، کاتالیست‌های ناهمگن مانند TiO_2 و ZnO در حضور نور

² Selective Serotonin Reuptake Inhibitor (SSRI)

¹ Advanced Oxidation Process



(Cartwright and Matthews, 2009).

موریرا و همکاران، جذب سطحی فلوکستین به گرانول‌های میکروبی هوازی را در یک رآکتور ناپیوسته متوالی لجن گرانول هوازی بررسی کردند و توسعه مکانیسم‌های جذب/واجذبی را برای حذف این ماده دارویی از فاضلاب پیشنهاد کردند (Moreira et al., 2015).

والازکوئز و نچوا، گزارش کردند که یک کنسرسیوم اکسیدکننده آمونیوم-نیتريت قادر به تجزیه بیولوژیکی ۷۹ درصد از دارو بوده، در حالی که یک کنسرسیوم هتروتروف بالاترین حذف فلوکستین به میزان ۸۵ درصد را نشان داد (Velázquez and Nacheva, 2017). به جز چند پژوهش علمی، تعداد پژوهش‌های متمرکز بر حذف فلوکستین با روش فرایند اکسایش پیشرفته نسبتاً محدود است. ادغام فرایندهای جذب سطحی و فوتوکاتالیستی با استفاده از مواد متخلخل/فوتوکاتالیست در حذف آلاینده‌های دارویی از آب به دلیل افزایش تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها با ترکیب با جاذب به‌عنوان یک روش امیدبخش شناسایی شده است. در یک کار پژوهشی، ادغام فرایندهای جذب سطحی و فوتوکاتالیستی شامل سه کامپوزیت کینوپیتیلولیت/TiO₂/NaX، MIL101 و TiO₂ برای حذف فلوکستین از محیط آبی بررسی شدند و بیشینه مقدار حذف این دارو در حدود ۹۲ درصد گزارش شد (Rad et al., 2023).

در فرایندهای اکسایش پیشرفته مبتنی بر ازن، ریز آلاینده‌ها می‌توانند هم توسط ازن مولکولی (مستقیم) و هم توسط رادیکال‌های OH[•] (غیرمستقیم) اکسید شوند. مندز-آریاگا و همکاران، حذف فلوکستین را با استفاده از چندین فرایند اکسایش، مانند ازناسیون، پراکسون، TiO₂/O₃، TiO₂/O₃/H₂O₂، با یا بدون تابش UV بررسی کردند. آنها دریافتند که سیستم O₃/H₂O₂/UV فلوکستین را در مدت ۶۰ دقیقه به میزان ۹۷ درصد معدنی کرده است (Méndez-Arriaga et al., 2011).

چدویل و همکاران، کارایی سیستم ازن/کربن فعال^۱ برای حذف متوپرولول و فلوکستین را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که حذف فلوکستین با فرایند ازناسیون کندتر بود، در حالی که استفاده از فرایند ازن/کربن فعال به‌طور قابل‌توجهی کارایی

تخریب این آلاینده دارویی را افزایش داد (Chedeville et al., 2016).

سالازار و همکاران، حذف فلوکستین در pH معادل ۳ در محلول سولفات توسط فوتوالکتروفنتون، الکتروفنتون و اکسیداسیون آندی با پراکسید هیدروژن را بررسی کردند. فوتوالکتروفنتون امیدوارکننده‌ترین روش بود که منجر به حذف ۹۴ درصد TOC^۲ در ۳۰۰ دقیقه شد (Salazar et al., 2017).

در پژوهش‌های گذشته نویسندگان این پژوهش مطالعه تجربی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند ازن/پراکسید هیدروژن برای حذف ماده دارویی فلوکستین در پساب سنتزی در رآکتور حبایی نیمه پیوسته بررسی شد. در شرایط بهینه، حداکثر کارایی حذف فلوکستین ۸۶/۱۴ درصد به دست آمد (Aghaeinejad-Meybodi et al., 2015a, Aghaeinejad-Meybodi et al., 2015b).

با توجه به تجربیات نویسندگان این پژوهش و مطالعات کتابخانه‌ای، در پژوهش‌های چاپ شده در زمینه حذف ماده دارویی فلوکستین با روش‌های مختلف، پساب سنتزی (مصنوعی) بررسی شده است. همچنین، هیچ‌گونه پژوهشی در زمینه حذف ماده دارویی فلوکستین از فاضلاب واقعی واحد داروسازی به کمک روش ازناسیون کاتالیستی تاکنون گزارش نشده است. به این منظور در این پژوهش، در ابتدا کاتالیست گاما آلومینا به کمک روش هم‌رسوبی سنتز شد و سپس به کمک روش طراحی مرکب مرکزی^۳، طراحی آزمایشات انجام شد. سپس کارایی کاتالیست سنتز شده برای تصفیه فاضلاب تولیدی واحد تولید داروی فلوکستین در واحد داروسازی آریای کرج بررسی شد و در نهایت هم شرایط بهینه برای رسیدن به بیشینه مقدار کارایی تصفیه فاضلاب به دست آمد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

برای سنتز کاتالیست گاما آلومینا از کربنات سدیم (≥ ۹۹٪)، Na₂CO₃، نترات آلومینیوم (≥ ۹۸٪)، Al(NO₃)₃·9H₂O، استون (≥ ۹۹.۷٪)، CO(CH₃)₂ و اتانول (≥ ۹۶٪)، C₂H₅OH استفاده شد. تمامی این مواد شیمیایی از شرکت مرک^۴ خریداری

² Total Organic Carbon (TOC)

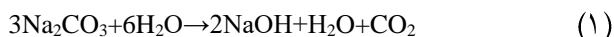
³ Central Composite Design (CCD)

⁴ Merck

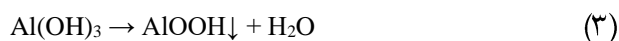
¹ Activated Carbon (AC)



برای شستشو، در ۲ لیتر آب داغ دیونیزه پخش و به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد. در نهایت محلول مجدداً فیلتر شده و رسوب به ترتیب، با اتانول و استون تحت شستشو قرار گرفت. رسوب به دست آمده در این مرحله هیدروکسید آلومینیم بود. واکنش‌های شیمیایی که طی مراحل سنتز انجام شد، به صورت زیر است (Parida et al., 2009)



رسوب هیدروکسید آلومینیم پس از خشک شدن در دمای اتاق به بوهمیت تبدیل شد



در نهایت از کلسیناسیون بوهمیت در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت در کوره با سرعت حرارت‌دهی ۵°C/min ۲ گاما آلومینا به دست آمد



۲-۳- مشخصه‌یابی کاتالیست

در این پژوهش، برای مشخص کردن ساختار بلوری مواد، از آنالیز پراش اشعه ایکس^۲، از آنالیز BET^۳ برای اندازه‌گیری سطح ویژه کاتالیست سنتز شده، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با وضوح بالا^۴ برای تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات سنتز شده، از آنالیز طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس^۵ برای تعیین عناصر و ترکیب درصد وزنی آنها در کاتالیست سنتز شده و از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز^۶ برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست سنتز شده استفاده شد.

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Brunauer- Emmett-Teller (BET)

⁴ Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

⁵ Energy- Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

⁶ Fourier Transform Infrared (FTIR)

شد. فاضلاب دارویی حاوی فلوکستین از شرکت داوسازی آریا تهیه شد.

۲-۲- سنتز گاما آلومینا

در سنتز گاما آلومینا به روش هم‌رسوبی، از نیترات آلومینیم به عنوان نمک آلومینیم و از کربنات سدیم به عنوان رسوب‌دهنده استفاده شد (Parida et al., 2009). برای سنتز کاتالیست‌ها، سامانه‌ای مطابق شکل ۱، طراحی و ساخته شد.

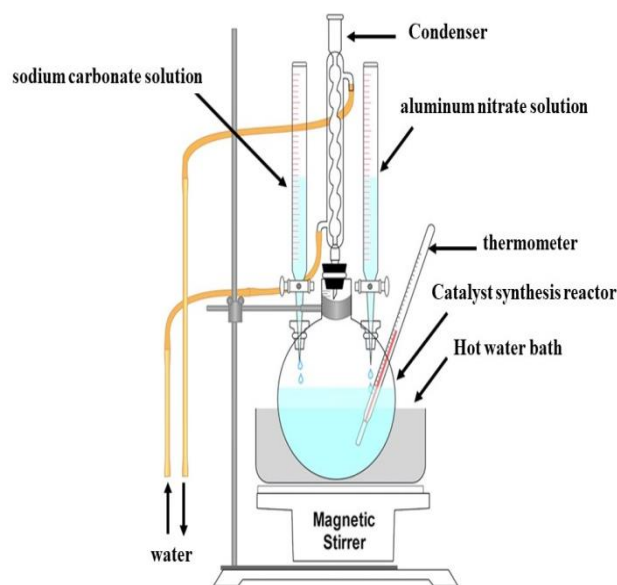


Fig. 1. System for the synthesis of catalyst

شکل ۱- سامانه ساخته شده برای سنتز کاتالیست

ابتدا ۴۰۰ میلی‌لیتر از هر یک از محلول‌های ۰/۰۴۱ مولار نیترات آلومینیم و ۰/۰۷۵ مولار کربنات سدیم تهیه شد. سپس محلول‌های فوق به صورت قطره‌قطره و به وسیله دو مخزن مجزا، به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه^۱ اضافه شد. برای جلوگیری از خروج بخارات، در قسمت بالای سامانه، مبرد تعبیه شد. مدت‌زمان لازم برای رسوب‌دهی بین ۱۰۰ تا ۱۲۰ دقیقه بود و در پایان رسوب‌دهی pH محلول، در محدوده ۷/۵ تا ۸/۵ قرار داشت. پس از اتمام رسوب‌دهی، محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ثابت ۷۰ درجه سلسیوس به وسیله یک همزن مغناطیسی به هم زده شد. در مرحله بعد، محلول توسط پمپ خلاء فیلتر و رسوب به دست آمده

¹ Deionized Water



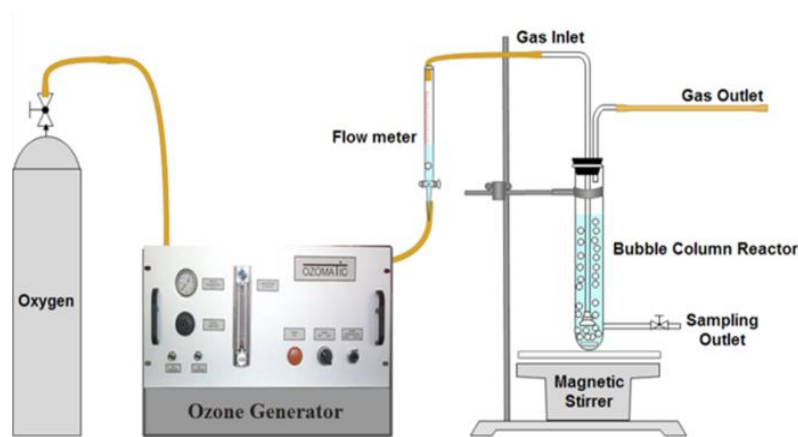


Fig. 2. Schematic of the experimental system for catalytic ozonation process

شکل ۲- شمای کلی از سیستم آزمایشگاهی فرایند ازناسیون کاتالیستی

از آنالیز، توسط فیلتر سرسرنگ (PTFE 0.45 μm) برای جداسازی کاتالیست از نمونه‌ها، به‌طور کامل فیلتر شدند و در نهایت با استفاده از دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر، COD^۱ اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری میزان حذف آلاینده‌ها، درصد حذف COD به‌عنوان تابع هدف در نظر گرفته شد و با توجه به اینکه آزمایش‌ها بر روی نمونه اصلی فاضلاب انجام شد، از معادله ۵ برای اندازه‌گیری درصد حذف COD استفاده شد

$$\text{COD Removal (\%)} = \left(\frac{[\text{COD}]_0 - [\text{COD}]_f}{[\text{COD}]_0} \right) \times 100 \quad (5)$$

که در آن

$[\text{COD}]_0$ مربوط به فاضلاب اولیه و $[\text{COD}]_f$ مربوط به فاضلاب بعد از فرایند ازناسیون کاتالیستی است.

۲-۶- نحوه اندازه‌گیری COD برای آزمایش‌های ازناسیون کاتالیستی

در این پژوهش برای اندازه‌گیری COD از روش رفلاکس بسته-رنگ‌سنجی^۲ استفاده شد. به این منظور ۲mL از نمونه را داخل ویال ریخته و ۱/۵ mL محلول دی‌کرومات به آن اضافه شد. سپس ۳/۵ mL محلول اسید سولفوریک به داخل ویال اضافه شد. درپوش ویال را محکم کرده و با چند بار وارونه کردن آن، محتویات ویال به خوبی مخلوط شدند. ویال در دمای ۱۴۸ °C به مدت ۲ ساعت در داخل

۲-۴- سیستم آزمایشگاهی ازناسیون کاتالیستی

در شکل ۲، شمای کلی از سیستم ازناسیون کاتالیستی نشان داده شده است. ازن موردنیاز به روش تخلیه الکتریکی با استفاده از دستگاه مولد Ozomatic Lab 802 ساخت شرکت Ozomatic GmbH تولید شد. به این منظور، اکسیژن خالص که به‌وسیله یک کپسول آزمایشگاهی تأمین شد، به دستگاه مولد ازن وارد شده و با تنظیم شدت جریان گاز و توان تولید ازن توسط دستگاه، غلظت گاز ازن در جریان خروجی گاز تنظیم و به داخل رآکتور فرستاده شد.

۲-۵- نحوه انجام آزمایش‌های ازناسیون کاتالیستی و ارزیابی کاتالیست

در این فرایند، با تنظیم غلظت ازن خروجی از مولد ازن، ابتدا فاضلاب دارویی حاوی فلوکستین در داخل رآکتور ریخته و مقدار کاتالیست موردنظر به آن اضافه شد. سپس جریان گاز حاوی ازن به داخل رآکتور فرستاده و به کمک پخش‌کننده‌ای که در قسمت پایین رآکتور قرار دارد، به حباب‌های ریز تبدیل شد. برای افزایش انتقال جرم و اختلاط، با کمک همزن مغناطیسی و با استفاده از مگنت، فاضلاب دارویی در حین واکنش هم زده شد. جریان ازن ورودی به رآکتور، پس از عبور از فاز مایع، از مجرای خروجی که در قسمت بالای رآکتور تعبیه شده است، خارج شد و سپس به یک محفظه کاتالیستی کربنی فرستاده شده تا تخریب و به اکسیژن تبدیل شود. در بازه‌های زمانی مختلف، به میزان ۴ میلی‌لیتر از رآکتور نمونه‌گیری و در ظرف‌های نمونه جمع‌آوری شد. تمام نمونه‌ها قبل

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)

² Closed Reflux, Colorimetric Method



جدول ۱- سطوح و محدوده متغیرهای عملیاتی در مقدار واقعی و کدبندی شده برای فرایند ازناسیون کاتالیستی فاضلاب واقعی داروسازی آریا

Table 1. Levels and ranges of operating variables in actual and coded values for the catalytic ozonation process of real Aria pharmaceutical wastewater

| Independent variables | Factor X_i | Range and level | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-------|-----|-------|--------|
| | | -1.682 | -1 | 0 | +1 | +1.682 |
| Ozone concentration (mg/L) | (X_1) | 10 | 14.05 | 20 | 25.94 | 30 |
| Catalyst dosage (g/L) | (X_2) | 0 | 0.20 | 0.5 | 0.80 | 1 |
| Reaction time (min) | (X_3) | 4 | 9.27 | 17 | 24.73 | 30 |

اولیه تعیین شد. با استفاده از روش CCD یک ماتریس شامل ۲۰ آزمایش در ۶ تکرار در نقطه مرکزی طراحی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی کاتالیست

۳-۱-۱- آنالیز FESEM

برای تعیین اندازه و مورفولوژی ذرات سنتز شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده می‌شود. در شکل ۳ تصاویر FESEM مربوط به گاما آلومینا در ۲ مقیاس متفاوت (۵۰۰ نانومتر و ۵ میکرومتر) نشان داده شده است. با توجه به شکل‌ها مشاهده شد که با وجود کلوخه‌سازی بین ذرات با اندازه‌های مختلف، ذرات نانومتری در آن قابل تشخیص هستند. با توجه به شکل، ذرات با اندازه کمتر از ۲۰ نانومتر قابل ملاحظه است. انتظار می‌رود که کاتالیست سنتز شده سطح ویژه بالایی دارند. نتایج حاصل از تصاویر FESEM نشان داد که روش هم‌رسوبی یک روش مناسب برای سنتز گاما آلومینا و بوهمیت در مقیاس نانومتری است.

۳-۱-۲- آنالیز EDX

طیف‌های مربوط به آنالیز EDX برای گاما آلومینا و بوهمیت سنتز شده در شکل ۴ ارائه شده است. این شکل‌ها اثبات می‌کند که دو عنصر اصلی اکسیژن و آلومینیوم (عناصر اصلی تشکیل‌دهنده گاما آلومینا (Al_2O_3) و بوهمیت $(AlOOH)$) در نمونه‌های سنتز شده وجود دارد که دلیلی بر سنتز شدن نمونه‌ها است.

۳-۱-۳- آنالیز XRD

طیف‌های XRD مربوط به بوهمیت و گاما آلومینای سنتز شده با روش هم‌رسوبی در شکل ۵ نشان داده شده است. تمام بازتاب‌های بوهمیت سنتز شده به روش هم‌رسوبی در دمای $70^{\circ}C$ با الگوی

ترمو رآکتور گذاشته شد. پس از ۲ ساعت ویال را برداشته و بعد از خشک شدن، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر آنالیز شدند. با تنظیم دستگاه اسپکتروفتومتر بر روی طول موج ۶۰۰ نانومتر، Absorbance خوانده و با استفاده از منحنی کالیبراسیون COD محاسبه شد.

۲-۷- تعیین مشخصات اولیه فاضلاب دارویی

برای تعیین میزان COD فاضلاب اولیه، ۵ نمونه از فاضلاب اولیه به میزان ۵۰ برابر رقیق‌سازی شد. بعد از اندازه‌گیری جذب نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر و جای‌گذاری در نمودار کالیبراسیون، میزان COD متوسط برای فاضلاب اولیه برابر با 5900 mg/L بود. همچنین میزان pH اولیه فاضلاب برابر با $7/8$ اندازه‌گیری شد.

۲-۸- طراحی آزمایش

برای بررسی کارایی کاتالیست و فرایند ازناسیون کاتالیستی برای تصفیه فاضلاب صنعتی تولیدی واحد فلوکستین داروسازی آریا، مطالعات آزمایشگاهی، مدل‌سازی و بهینه‌سازی به کمک روش CCD انجام شد. به همین منظور پارامترهای عملیاتی زیر در نظر گرفته شدند:

۱- غلظت ازن ورودی به رآکتور (mg/L)

۲- مقدار کاتالیست (دوز) استفاده شده در فرایند (g/L)

۳- زمان واکنش (min)

مقدار حذف COD فاضلاب با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی به‌عنوان متغیر وابسته و یا پاسخ فرایند در نظر گرفته شد. سطوح و محدوده فاکتورها با در نظر گرفتن مقدار $\alpha = \pm 1/682$ برای فرایند ازناسیون کاتالیستی در جدول ۱ آمده است. لازم به ذکر است که انتخاب سطح بالا و پایین فاکتورها بر اساس آزمایش‌های



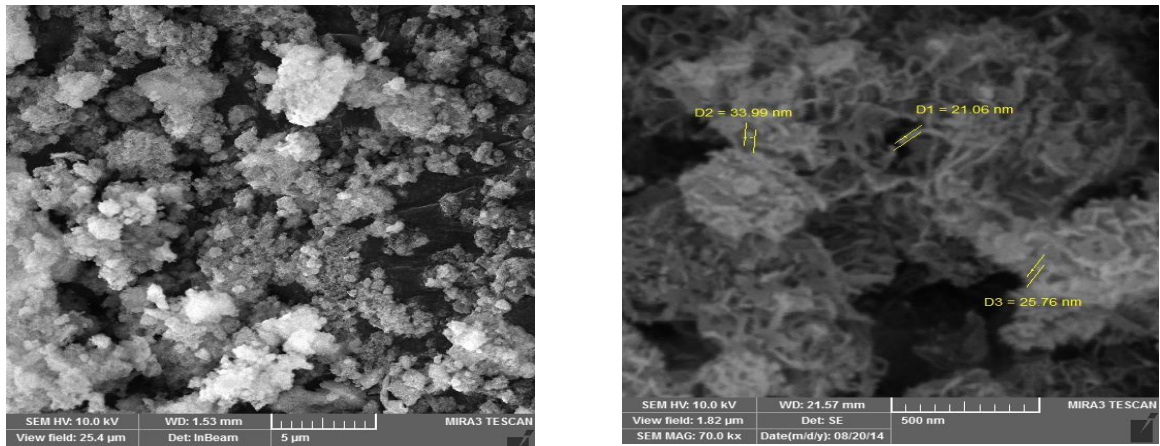


Fig. 3. FESEM photographs of γ -alumina
شکل ۳- تصاویر FESEM گاما آلومینا سنتز شده

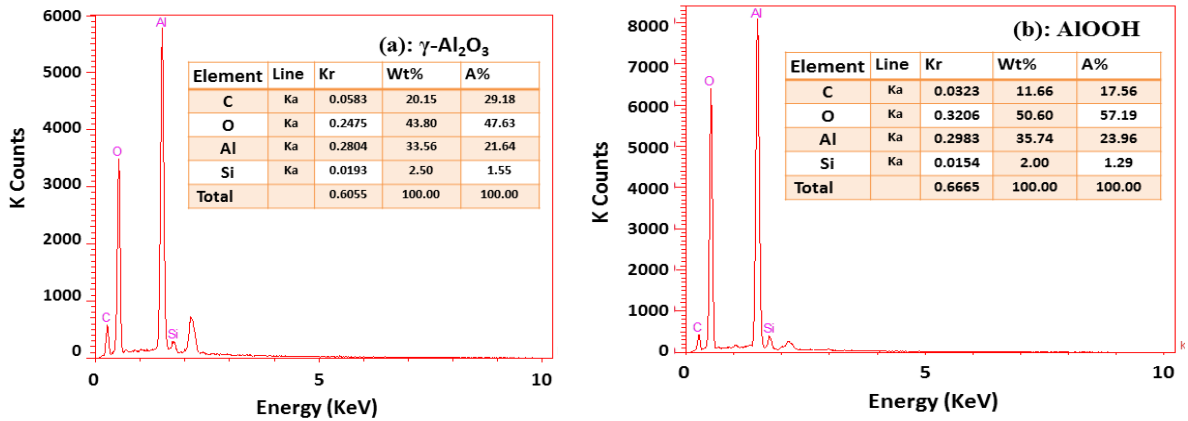


Fig. 4. EDX spectrum related to the synthesized catalysts, a) γ -alumina and b) Boehmite
شکل ۴- طیف EDX مربوط به کاتالیست‌های سنتز شده (a) گاما آلومینا و (b) بوهمیت

XRD مربوط به بوهمیت در مرجع JCPDS File No. 21-1307 مطابقت دارد. وجود پیک‌های پهن و کوتاه نشان‌دهنده ذرات کریستالی ریز بوهمیت است. در این روش سنتز، با توجه به طیف XRD بوهمیت تقریباً خالص به دست آمد. شکل ۵- مربوط به طیف XRD بوهمیت بعد از کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس است. از بررسی پیک‌های نشان داده شده و با استفاده از مراجع، مشاهده شد که این پیک‌ها با طیف XRD مربوط به JCPDS File No. 29-63 کاملاً مطابقت دارد و نشان‌دهنده سنتز گاما آلومینا است (Parida et al., 2009). به دلیل وجود ذرات کریستالی بسیار ریز گاما آلومینا، پیک‌های حاصل از آنالیز XRD کوتاه و پهن است.

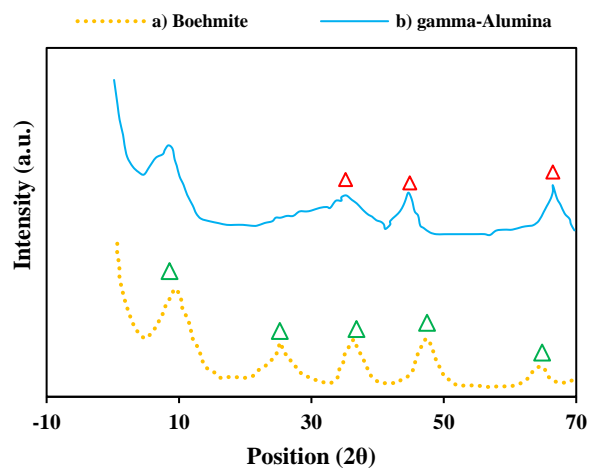


Fig. 5. XRD pattern of a) Boehmite and b) γ -alumina
شکل ۵- طیف XRD برای (a) بوهمیت و (b) گاما آلومینای سنتز شده



واحد وزن کاتالیست می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز BET برای بوهمیت و آلومینا در جدول ۳ آمده است.

همان طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، مقدار سطح ویژه برای بوهمیت برابر با $332 \text{ m}^2/\text{g}$ و برای آلومینای سنتز شده برابر با $306 \text{ m}^2/\text{g}$ بود که نسبت به سطح ویژه به دست آمده از پژوهش‌های دیگر (Potdar et al., 2007, Chuah et al., 2000) که از روش هم‌رسوبی برای سنتز بوهمیت و گاما آلومینا استفاده کردند، میزان قابل قبولی دارد.

۳-۱-۵- آنالیز FTIR

شکل ۶ مربوط به FTIR گاما آلومینا است. پیک‌های موجود در اعداد موجی 500 تا 700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات گونه $\gamma\text{-AlO}_6$ بوده و ارتعاشات پیچشی $\nu\text{-AlO}_4$ در اعداد موجی 800 تا 890 cm^{-1} مشاهده شد. حضور پیک در اعداد موجی 1410 تا 1490 cm^{-1} نشان‌دهنده حضور CO_3^{2-} در گاما آلومینا بود. پیک‌های موجود در 3447 cm^{-1} و 1640 cm^{-1} نیز مربوط به حضور آب مولکولی بودند (Parida et al., 2009).

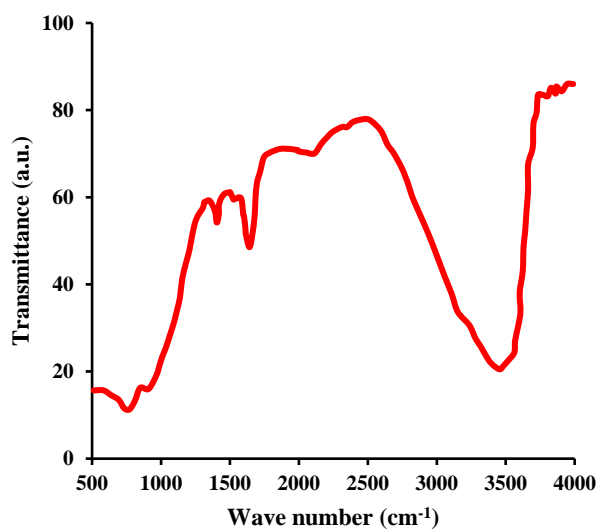


Fig. 6. FTIR spectra of the γ -alumina
شکل ۶- طیف‌سنجی FTIR برای گاما آلومینا

۳-۲- تحلیل‌های آماری مربوط به روش CCD

از روش رویه پاسخ ترکیب شده با CCD برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی فرایند از ناسیون کاتالیستی استفاده

با تعیین موقعیت پیک‌های شاخص نمونه‌ها، پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع و با استفاده از معادله شرر^۱ (معادله ۶)، اندازه کریستالی ذرات محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۲ آمده است

$$D = K\lambda/(\beta \cos\theta) \quad (6)$$

که در آن D اندازه کریستال بر حسب (nm)، K ثابت معادله برابر با $0.89/\lambda$ ، طول موج پرتو تابشی $\text{CuK}\alpha$ برابر 0.15406 نانومتر، θ زاویه پراش پیک با بیشترین شدت و β پهنای آن پیک در نصف ارتفاع است.

جدول ۲- اندازه کریستالی ذرات بوهمیت و گاما آلومینا

Table 2. Crystal size of Boehmite and γ -alumina nanoparticles

| Sample | Peak position (2 θ) | Crystal size (Å) |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Boehmite | 13.08 | 11 |
| | 27.98 | 14 |
| | 38.26 | 23 |
| | 48.46 | 22 |
| | 64.88 | 23 |
| γ -alumina | 37.33 | 13 |
| | 46.07 | 25 |
| | 66.62 | 30 |

با توجه به نتایج جدول ۲، متوسط اندازه کریستال‌ها برای بوهمیت در محدوده $1/5$ تا $2/5$ نانومتر و برای گاما آلومینا در محدوده $2/5$ تا $3/5$ نانومتر بود. نتایج حاصل از XRD نشان داد که با استفاده از روش هم‌رسوبی نیترات آلومینیوم و کربنات سدیم در دمای 70°C ، می‌توان بوهمیت و گاما آلومینا با خلوص بالا در مقیاس نانومتری تولید کرد.

۳-۱-۴- آنالیز BET

یکی از ویژگی‌های مهم برای کاتالیست‌ها، سطح ویژه است که برای حصول اطمینان از بالا بودن سطح ویژه بوهمیت و آلومینای سنتز شده به عنوان کاتالیست فرایند از ناسیون، آنالیز BET برای آنها انجام شده است. سطح ویژه بالا موجب افزایش میزان واکنش به ازای

¹ Scherrer



جدول ۳- مقایسه مقدار سطح ویژه ذرات بوهمیت و گاما آلومینا سنتز شده با سایر پژوهش‌ها

Table 3. Comparison of specific surface area values of synthesized Boehmite and γ -alumina nanoparticles with other research

| Sample | Synthesis method | Surface area (m ² /g) |
|-------------------|---|----------------------------------|
| Boehmite | This work | 332 |
| | (Chuah et al., 2000) | 294 |
| | (Potdar et al., 2007) | 261 |
| γ -alumina | This work | 306 |
| | (Chuah et al., 2000) | 258 |
| | (Potdar et al., 2007) | 220 |

جدول ۴- ماتریس آزمایش‌های طراحی شده برای فرایند تصفیه از ناسیون کاتالیستی فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین

داروسازی آریا به همراه نتایج آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده توسط مدل CCD

Table 4. The matrix of experiments designed for the catalytic ozonation treatment process of the real wastewater of Aria Pharmaceutical's Fluoxetine production unit along with the experimental results and predicted by the CCD model

| Run | Uncoded values | | | COD removal (%) | |
|-----|---------------------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|-----------|
| | [O ₃] ₀ (mg/L) | Catalyst dosage (g/L) | Reaction time (min) | Observed | Predicted |
| | | | | | CCD |
| 1 | 25.95 | 0.80 | 24.73 | 87.7145 | 88.4259 |
| 2 | 25.95 | 0.20 | 9.27 | 75.5064 | 75.2232 |
| 3 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 79.9263 | 80.2887 |
| 4 | 14.05 | 0.20 | 24.73 | 76.9797 | 76.5094 |
| 5 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 80.4788 | 80.2887 |
| 6 | 20.00 | 0.50 | 30.00 | 83.7403 | 82.8632 |
| 7 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 79.3738 | 80.2887 |
| 8 | 25.95 | 0.20 | 24.73 | 78.0847 | 78.9818 |
| 9 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 80.2947 | 80.2887 |
| 10 | 20.00 | 0.00 | 17.00 | 74.4015 | 74.7071 |
| 11 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 80.9263 | 80.2887 |
| 12 | 30.00 | 0.50 | 17.00 | 83.3702 | 82.2705 |
| 13 | 10.00 | 0.50 | 17.00 | 76.7956 | 77.4930 |
| 14 | 25.95 | 0.80 | 9.27 | 78.4530 | 79.2077 |
| 15 | 20.00 | 1.00 | 17.00 | 83.8195 | 83.1117 |
| 16 | 14.05 | 0.80 | 24.73 | 81.9521 | 82.5198 |
| 17 | 14.05 | 0.80 | 9.27 | 76.6114 | 75.9987 |
| 18 | 20.00 | 0.50 | 17.00 | 80.6630 | 80.2887 |
| 19 | 14.05 | 0.20 | 9.27 | 75.8748 | 75.4478 |
| 20 | 20.00 | 0.50 | 4.00 | 73.7440 | 74.2190 |

استفاده از روش CCD شامل ۲۰ آزمایش به همراه نتایج آزمایشگاهی و نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل CCD در جدول ۴ ارائه شده است. در تمام آزمایش‌ها، دبی حجمی گاز ازن ورودی به راکتور ثابت و برابر با ۲۰ NI/h بود و حجم فاضلاب بررسی شده

شد. پارامترهای عملیاتی شامل غلظت ازن ورودی به راکتور، مقدار کاتالیست و زمان واکنش به‌عنوان فاکتورها انتخاب شدند. درصد حذف COD در فرایند از ناسیون کاتالیستی نیز به‌عنوان پاسخ فرایند در نظر گرفته شد. ماتریس آزمایش‌های طراحی شده با



value ارائه شده است. اهمیت هر کدام از ترم‌های مدل رگرسیون با استفاده از مقدار P-value بررسی می‌شود. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۶ سه پارامتر مستقل در نظر گرفته شده (غلظت ازن ورودی به رآکتور، مقدار کاتالیست، زمان واکنش) و برخی اثرات مرتبه دوم حائز اهمیت بوده ($P\text{-value} < 0.05$) و بر روی بازدهی حذف COD با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی تأثیرگذار هستند.

تأثیر پارامترهای اصلی بر روی درصد حذف COD فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی در شکل ۷ نشان داده شده است.

جدول ۵- نتایج آنالیز واریانس برای آزمایش‌های طراحی شده

فرایند ازناسیون کاتالیستی

Table 5. ANOVA results for the designed experiments of the catalytic ozonation process

| Source of variations | COD removal (%) | | | |
|----------------------|-----------------|-------------|---------|---------|
| | DF | Mean square | F-value | P-value |
| Regression | 9 | 26.1808 | 33.15 | 0.000 |
| Linear | 3 | 67.6725 | 85.68 | 0.000 |
| Square | 3 | 2.7250 | 3.45 | 0.059 |
| Interaction | 3 | 8.1451 | 10.31 | 0.002 |
| Residuals error | 10 | 0.7898 | | |
| Lack-of-fit | 5 | 1.2695 | 4.09 | 0.074 |
| Pure error | 5 | 0.3101 | | |

$R^2=0.968$, $R^2(\text{Adj}) = 0.938$

جدول ۶- ضرایب معادله رگرسیون، مقدار P-value و t-value

Table 6. Estimated regression coefficients, t-values and P-values

| Terms | COD removal | | |
|--------------|-------------|---------|---------|
| | Coefficient | t-value | P-value |
| β_0 | 80.2887 | 221.514 | 0.000 |
| β_1 | 1.4204 | 5.906 | 0.000 |
| β_2 | 2.4987 | 10.391 | 0.000 |
| β_3 | 2.5699 | 10.687 | 0.000 |
| β_{12} | 0.8584 | 2.732 | 0.021 |
| β_{13} | 0.6743 | 2.146 | 0.057 |
| β_{23} | 1.3649 | 4.344 | 0.001 |
| β_{11} | -0.1439 | -0.615 | 0.553 |
| β_{22} | -0.4876 | -2.083 | 0.064 |
| β_{33} | -0.6179 | -2.639 | 0.025 |

برای هر آزمایش برابر با ۲۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. مدل‌سازی و تحلیل نتایج مدل‌سازی و آزمایشگاهی با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 انجام شد.

بر اساس نتایج آزمایشگاهی، یک معادله چند جمله‌ای درجه دوم برای ارتباط بین فاکتورها و هر دو پاسخ با استفاده از روش رگرسیون حداقل مربعات به دست آمد. معادله ۷، معادله چند جمله‌ای درجه دوم به صورت کدبندی شده برای ارتباط بین فاکتورها و پاسخ درصد حذف COD با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی را نشان می‌دهد. در این معادله، x_1 ، x_2 و x_3 به ترتیب مربوط به غلظت ازن ورودی به رآکتور، مقدار کاتالیست و زمان واکنش است

(۷)

$$Y = 80.2887 + 1.4204x_1 + 2.4987x_2 + 2.5699x_3 + 0.8584x_1x_2 + 0.6743x_1x_3 + 1.3649x_2x_3 - 0.1439x_1^2 - 0.4876x_2^2 - 0.6179x_3^2$$

۱-۲-۳- آنالیز آماری واریانس^۱

نتایج تحلیل ANOVA مدل به دست آمده برای پاسخ درصد حذف COD، با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی در جدول ۵ ارائه شده است. مطابق این نتایج، مقدار F-value بالا (مقدار ۳۳/۱۵ برای مدل رگرسیون) و P-value پایین (کمتر از ۰/۰۰۰۱) نشان داد که مدل به دست آمده از لحاظ آماری قابل قبول است. مقدار F-value بالا و P-value کمتر از ۰/۰۵ نشان داد که تغییرات در پاسخ به خوبی توسط مدل به دست آمده توصیف می‌شوند. بر اساس نتایج جدول ۵، مقدار P-value برای پارامتر Lack of fit مدل بیش از ۰/۰۵ (برابر با مقدار ۰/۰۷۴) بود، که تأییدکننده غیر مؤثر بودن Lack of fit در مدل توسعه داده شده، بود.

همان‌طور که در جدول ۵ نشان داده شده است، مقدار R^2 برای مدل نزدیک به ۱ است. مقدار $R^2 = 0.968$ برای مدل رگرسیون نشانگر این است که ۹۶/۸۰ درصد از تغییرات در بازدهی حذف COD با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی توسط مدل رگرسیون قابل توجیه است و مدل تنها ۳/۲۰ درصد از تغییرات را توجیه نمی‌کند.

در جدول ۶، مقدار ضرایب مدل رگرسیون، P-value و t-

¹ Analysis of Variance (ANOVA)



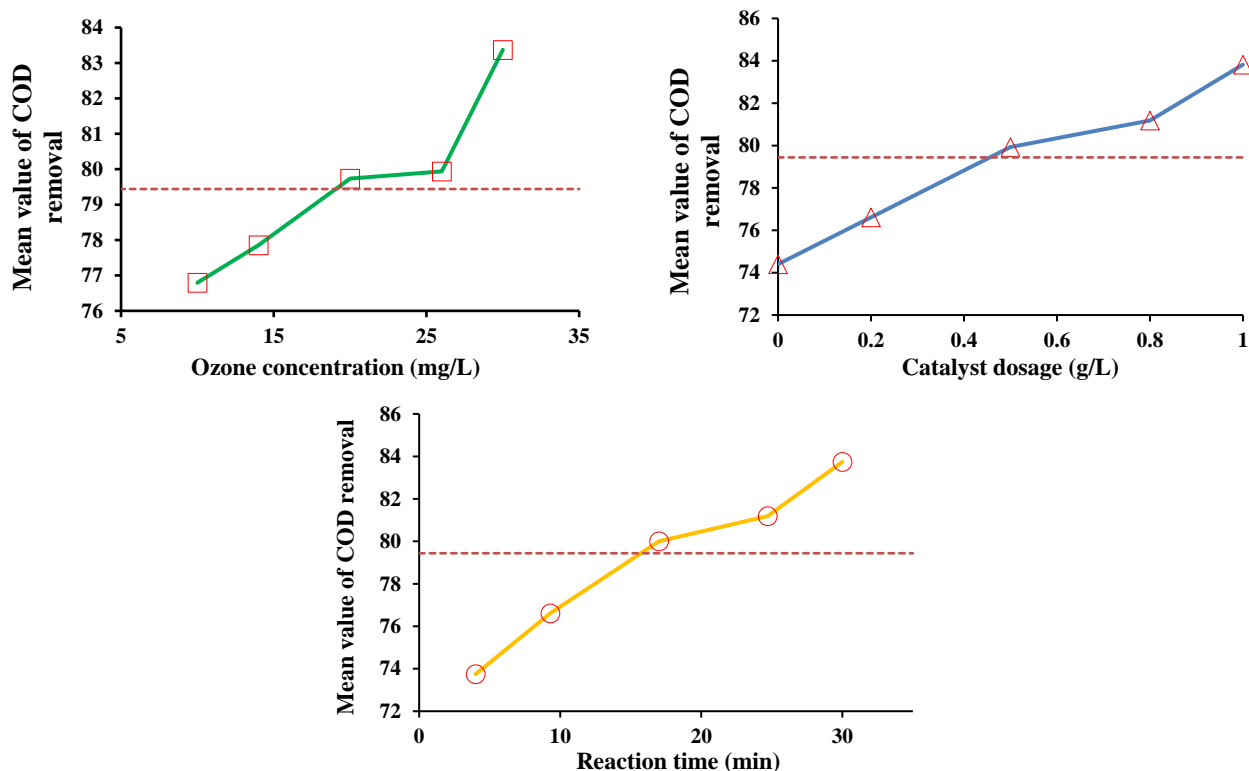


Fig. 7. Main effects curve for COD removal based on average values

شکل ۷- منحنی اثرهای اصلی برای درصد حذف COD بر اساس مقدار متوسط

کاتالیستی مؤثر هستند. از بین پارامترهای بررسی شده، زمان واکنش، مقدار کاتالیست و غلظت اولیه ازن به ترتیب با درصد تأثیر ۳۵/۵۸، ۳۴/۶۴ و ۱۰/۸۷ به عنوان تأثیرگذارترین پارامترها بر روی درصد حذف COD محسوب می‌شوند.

۳-۳- اثر پارامترهای عملیاتی بر روی تصفیه فاضلاب دارویی

۳-۳-۱- اثر غلظت ازن ورودی به رآکتور

شکل ۹ نشان دهنده اثر زمان واکنش و غلظت ازن ورودی به رآکتور بر روی درصد حذف COD فاضلاب واقعی داروسازی در مقدار ثابت کاتالیست برابر با ۰/۵ gr/L است.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش زمان واکنش و غلظت ازن ورودی به رآکتور، میزان حذف COD افزایش یافته است. دلیل این پدیده را می‌توان این‌گونه بیان کرد که در زمان‌های پایین واکنش، میزان انحلال ازن در محیط آبی نیز کمتر خواهد بود و در نتیجه در حضور کاتالیست، میزان رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری تشکیل می‌شود. با افزایش زمان واکنش و غلظت ازن ورودی به رآکتور، نرخ انتقال جرم افزایش یافته و باعث می‌شود

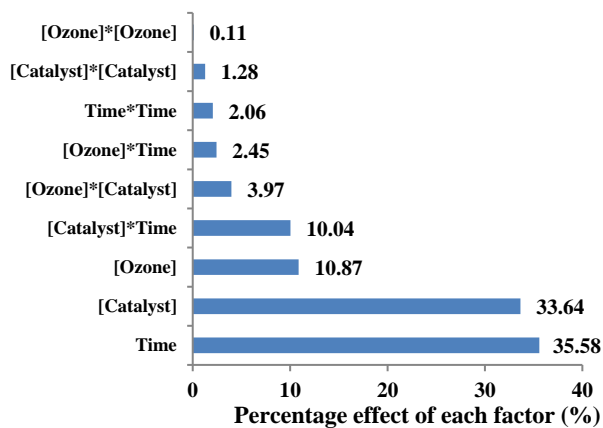


Fig. 8. Pareto analysis to determine the percentage effect of each factor on the response

شکل ۸- آنالیز پارتو برای تعیین درصد اثر هر فاکتور بر روی پاسخ

۳-۲-۲- آنالیز پارتو

نتایج آنالیز پارتو برای درصد حذف COD با استفاده از فرایند از ناسیون کاتالیستی در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، همه متغیرهای عملیاتی بررسی شده بر روی تصفیه فاضلاب دارویی با استفاده از فرایند از ناسیون



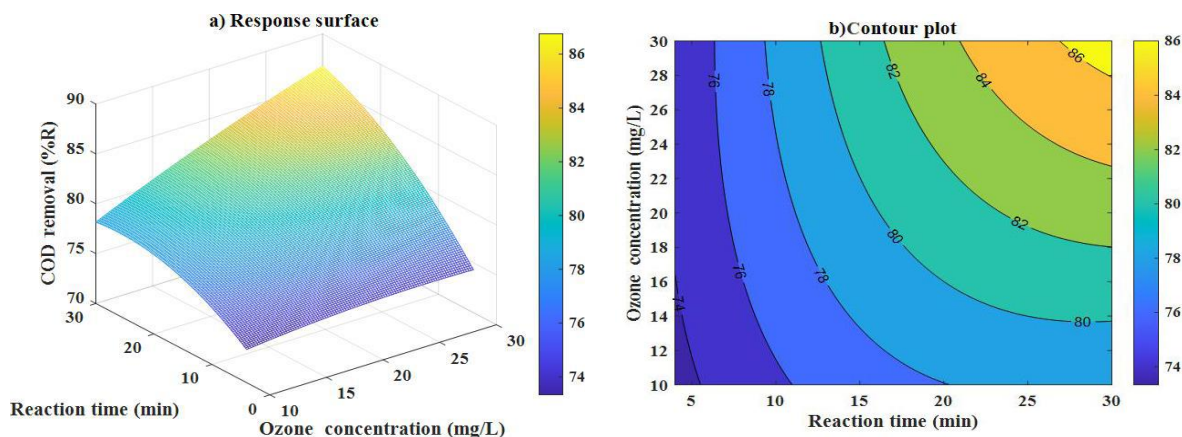


Fig. 9. a) Response surface and b) contour plots for COD removal as a function of ozone concentration entering the reactor (mg/L) and reaction time (min)

شکل ۹- نمودار (a) رویه پاسخ و (b) نمودار کانتور برای درصد حذف COD به صورت تابعی از غلظت ازن ورودی به رآکتور (mg/L) و زمان واکنش (min)

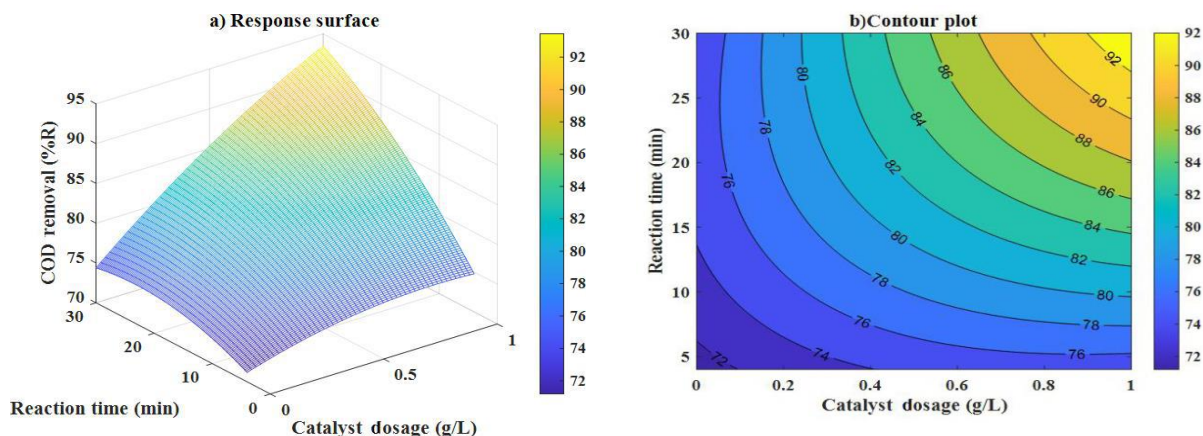


Fig. 10. a) Response surface and b) contour plots for COD removal as a function of catalyst dosage (g/L) and reaction time (min)

شکل ۱۰- نمودار (a) رویه پاسخ و (b) نمودار کانتور برای درصد حذف COD به صورت تابعی از میزان کاتالیست (g/L) و زمان واکنش (min)

آلاینده‌ها به دلیل تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر می‌شود (Fathinia and Khataee, 2015).

۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیست

درصد حذف COD فاضلاب واقعی داروسازی آریا با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی به صورت تابعی از مقدار کاتالیست و زمان واکنش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. آزمایش‌های اکسایش با تغییر مقدار کاتالیست در محدوده صفر تا ۱ g/L و زمان واکنش در محدوده ۴ تا ۳۰ دقیقه در غلظت ازن ورودی به رآکتور

میزان ازن محلول در فاضلاب افزایش یافته و باعث افزایش تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل توسط کاتالیست‌های گاما آلومینا می‌شود (Qi et al., 2013). در این حالت، میزان مولکول‌های ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول برای حمله به مولکول‌های دارویی و مواد واسطه حاصل از واکنش اکسایش و همچنین سایر آلاینده‌های موجود در فاضلاب واقعی کافی بوده و در نهایت باعث افزایش بازدهی حذف آلاینده‌ها و افزایش درصد حذف COD خواهد شد. لازم به ذکر است که با افزایش غلظت ازن ورودی به رآکتور، سهم واکنش غیرمستقیم و رادیکالی در حذف



جدول ۷- مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی برای ماکسیمم مقدار درصد حذف COD فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از فرایند ازناسیون کاتالیستی

Table 7. Optimum values of operating parameters for the maximum COD removal of the real wastewater of Aria Pharmaceuticals Fluoxetine production unit using the catalytic ozonation process

| Ozone concentration (mg/L) | Catalyst dosage (g/L) | Reaction time (min) | COD removal (%) | | Error (%) |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|----------|-----------|
| | | | Predicted | Observed | |
| | | | CCD | | |
| 30 | 1 | 30 | 95.86 | 92.13 | 3.89 |

می‌شود نتایج آزمایشگاهی (۹۲/۱۳ درصد) نزدیکی خیلی خوبی با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل CCD (۹۵/۸۶ درصد) دارد که این نشان‌دهنده اعتبار و صحت کافی مدل توسعه داده شده با روش CCD است.

با توجه به نتایج به دست آمده در شرایط بهینه می‌توان نتیجه گرفت که فرایند ازناسیون کاتالیستی به‌عنوان یک روش مناسب برای تصفیه فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا مطرح است که می‌تواند میزان COD فاضلاب واقعی را بیش از ۹۰ درصد کاهش دهد. همچنین نتایج نشان داد که کاتالیست گاما آلومینا، قابلیت کاتالیستی زیادی برای افزایش کارایی حذف فرایند ازناسیون دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، فرایند ازناسیون کاتالیستی برای تصفیه فاضلاب تولیدی واحد فلوکستین داروسازی آریا با استفاده از راکتور نیمه پیوسته جابجایی بررسی شد. روش‌های XRD، FTIR، FESEM، BET و EDX برای مشخصه‌یابی کاتالیست گاما آلومینای سنتز شده استفاده شد. از روش CCD برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرایند ازناسیون کاتالیستی فاضلاب دارویی استفاده شد. فاکتورهای اصلی مورد مطالعه در این پژوهش شامل زمان واکنش، مقدار کاتالیست و غلظت ازن ورودی به راکتور بود. ضریب تعیین بالایی برای روش CCD به کمک ANOVA برابر با مقدار $R^2=0.968$ به دست آمد که توافق قابل قبول بین نتایج آزمایشگاهی و مدل پاسخ چند جمله‌ای درجه دوم را تأیید کرد. با توجه به آنالیز پارتو، زمان واکنش به عنوان مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامتر بر روی میزان حذف COD فاضلاب دارویی تعیین شد. مقدار بهینه برای غلظت ازن ورودی به راکتور، زمان واکنش و مقدار کاتالیست گاما آلومینا

برابر با مقدار ثابت ۲۶ mg/L انجام شد.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کاتالیست، میزان حذف COD فاضلاب واقعی افزایش می‌یابد. این افزایش نشان می‌دهد که کاتالیست گاما آلومینا، قابلیت کاتالیستی زیادی در فرایند ازناسیون دارد و به میزان قابل توجهی می‌تواند درصد حذف COD را افزایش دهد. هنگامی که میزان کاتالیست موجود در فرایند ازناسیون کاتالیستی افزایش می‌یابد، تعداد مکان‌های فعال بیشتری بر روی سطح کاتالیست برای جذب فیزیکی ازن در دسترس خواهند بود و در نتیجه میزان تجزیه ازن به رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل بیشتر شده و نسبت غلظت رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل به مولکول‌های ازن افزایش می‌یابد (Khataee et al., 2017) در این حالت، میزان مشارکت واکنش غیرمستقیم در حذف آلاینده‌ها بیشتر خواهد بود و در نتیجه درصد حذف COD فاضلاب واقعی توسط فرایند ازناسیون کاتالیستی افزایش خواهد یافت.

۳-۴- بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی

برای بهینه‌سازی و تعیین مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی ازناسیون کاتالیستی که بهترین عملکرد در حذف COD فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا را داشته باشد، از ابزار بهینه‌سازی Response Optimizer نرم‌افزار Minitab 16 استفاده شد. هدف تابع پاسخ به صورت "maximize" برای رسیدن به مقدار بیشینه حذف COD فاضلاب واقعی واحد تولیدی فلوکستین داروسازی آریا در نظر گرفته شد. مقدار بهینه پارامترهای عملیاتی در جدول ۷ ارائه شده‌اند.

به‌منظور ارزیابی صحت نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل، آزمایش‌هایی با چند بار تکرار در شرایط بهینه پیش‌بینی شده، انجام شده و نتایج برای مقایسه در جدول ۷ گزارش شده است. مشاهده



۵- قدردانی

نویسندگان، از همکاری شرکت داروسازی آریا، بابت انجام این پژوهش در تأمین فاضلاب واحد تولیدی فلوکستین برای انجام آزمایشات مربوطه قدردانی می‌کنند.

به ترتیب برابر با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۰ دقیقه و ۱ گرم بر لیتر به دست آمد. در نهایت، کارایی ۹۲/۱۳ درصد، که مقدار قابل توجهی است، برای میزان حذف COD مربوط به فاضلاب تولیدی واحد فلوکستین داروسازی آریا از طریق ازناسیون کاتالیستی مبتنی بر گاما آلومینا تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شده برای متغیرهای عملیاتی به دست آمد.

References

- Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khataee, A. and Rostampour, M., 2015a. Degradation of antidepressant drug Fluoxetine in aqueous media by ozone/H₂O₂ system: process optimization using central composite design. *Environmental Technology*, 36, 1477-1488. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.994041>.
- Aghaeinejad-Meybodi, A., Ebadi, A., Shafiei, S., Khataee, A. and Rostampour, M., 2015b. Modeling and optimization of antidepressant drug Fluoxetine removal in aqueous media by ozone/H₂O₂ process: comparison of central composite design and artificial neural network approaches. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 48, 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.022>.
- Alhoshan, M., Shukla, A. K., Mana, T. H., Ali, F. A. A. and Alam, J., 2023. An evolving MOF thin-film nanocomposite tubular ceramic membrane for desalination pretreatment. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33, 337-352. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02501-y>.
- Amirmahani, N., Mahdizadeh, H., Malakootian, M., Pardakhty, A. and Mahmoodi, N. O., 2020. Evaluating nanoparticles decorated on Fe₃O₄@SiO₂-Schiff base (Fe₃O₄@SiO₂-APTMS-HBA) in adsorption of ciprofloxacin from aqueous environments. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30, 3540-3551. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01499-5>.
- [Cartwright, A. C. and Matthews, B. R., 2009. International Pharmaceutical Product Registration, Informa Healthcare New York, NY.](#)
- Chedeville, O., Di Giusto, A., Delpoux, S. and Cagnon, B., 2016. Oxidation of pharmaceutical compounds by ozonation and ozone/activated carbon coupling: a kinetic approach. *Desalination and Water Treatment*, 57, 18956-18963. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1093552>.
- Chuah, G., Jaenicke, S. and Xu, T., 2000. The effect of digestion on the surface area and porosity of alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, 37, 345-353. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00277-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00277-2).
- Fathinia, M. and Khataee, A., 2015. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Applied Catalysis A: General*, 491, 136-154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.049>.
- Fernandes, M. J., Moreira, M. M., Paíga, P., Dias, D., Bernardo, M., Carvalho, M., et al. 2019. Evaluation of the adsorption potential of biochars prepared from forest and agri-food wastes for the removal of Fluoxetine. *Bioresource Technology*, 292, 121973. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121973>.
- Forouzesh, M., Ebadi, A. and Aghaeinejad-Meybodi, A., 2019a. Degradation of metronidazole antibiotic in aqueous medium using activated carbon as a persulfate activator. *Separation and Purification Technology*, 210, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.066>.



- Forouzesh, M., Ebadi, A., Aghaeinejad-Meybodi, A. and Khoshbouy, R., 2019b. Transformation of persulfate to free sulfate radical over granular activated carbon: effect of acidic oxygen functional groups. *Chemical Engineering Journal*, 374, 965-974. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.220>.
- Hiemke, C. and Härtter, S., 2000. Pharmacokinetics of selective serotonin reuptake inhibitors. *Pharmacology and Therapeutics*, 85, 11-28. [https://doi.org/10.1016/S0163-7258\(99\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0163-7258(99)00048-0).
- Khataee, A., Kıranşan, M., Karaca, S. and Sheydaei, M., 2017. Photocatalytic ozonation of metronidazole by synthesized zinc oxide nanoparticles immobilized on montmorillonite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.014>.
- Kinney, C. A., Furlong, E. T., Werner, S. L. and Cahill, J. D., 2006. Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry: an International Journal*, 25, 317-326. <https://doi.org/10.1897/05-187R.1>.
- Kwon, J. W. and Armbrust, K. L., 2006. Laboratory persistence and fate of Fluoxetine in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry: an International Journal*, 25, 2561-2568. <https://doi.org/10.1897/05-613R.1>.
- Larsson, D. J., De Pedro, C. and Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 751-755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- Méndez-Arriaga, F., Otsu, T., Oyama, T., Gimenez, J., Esplugas, S., Hidaka, H., et al. 2011. Photooxidation of the antidepressant drug Fluoxetine (Prozac®) in aqueous media by hybrid catalytic/ozonation processes. *Water Research*, 45, 2782-2794. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.030>.
- Mensah, K., Samy, M., Ezz, H., Elkady, M. and Shokry, H., 2022. Utilization of iron waste from steel industries in persulfate activation for effective degradation of dye solutions. *Journal of Environmental Management*, 314, 115108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115108>.
- Moreira, I. S., Amorim, C. L., Ribeiro, A. R., Mesquita, R. B., Rangel, A. O., Van Loosdrecht, M. C., et al. 2015. Removal of Fluoxetine and its effects in the performance of an aerobic granular sludge sequential batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 287, 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.020>.
- Munter, R. 2001. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50, 59-80. [\[Link\]](#)
- Parida, K., Pradhan, A. C., Das, J. and Sahu, N., 2009. Synthesis and characterization of nano-sized porous gamma-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 113, 244-248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076>.
- Pena-Velasco, G., Hinojosa-Reyes, L., Hernandez-Ramirez, A., Sandoval-Rangel, L. and Guzmán-Mar, J. L., 2022. Enhanced removal of low concentrations of anti-inflammatory drugs in water using Fe-MOF derived carbon treated by acidic leaching: characterization and performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32, 4204-4215. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02426-6>.
- Potdar, H. S., Jun, K. W., Bae, J. W., Kim, S. M. and Lee, Y. J., 2007. Synthesis of nano-sized porous γ -alumina powder via a precipitation/digestion route. *Applied Catalysis A: General*, 321, 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.055>.
- Qi, F., Xu, B., Chen, Z., Feng, L., Zhang, L. and Sun, D., 2013. Catalytic ozonation of 2-isopropyl-3-methoxypyrazine in water by γ -AlOOH and γ -Al₂O₃: comparison of removal efficiency and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 219, 527-536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.035>.



- Rad, L. R., Anbia, M. and Vatanpour, V., 2023. Adsorption and photocatalytic degradation of Fluoxetine using TiO₂-supported-clinoptilolite, NaX and MIL-101 (Fe) metal organic framework. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02656-2>.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Akkari, M., Khaorapong, N. and Ogawa, M., 2019. Photoactive nanoarchitectures based on clays incorporating TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 1140-1156. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.114>.
- Salazar, C., Ridruejo, C., Brillas, E., Yáñez, J., Mansilla, H. D. and Sirés, I., 2017. Abatement of the fluorinated antidepressant Fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, 203, 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.026>.
- Samy, M., Alalm, M. G., Khalil, M. N., Ezeldean, E., El-Dissouky, A., Nasr, M. and Tawfik, A., 2023a. Treatment of hazardous landfill leachate containing 1, 4 dioxane by biochar-based photocatalysts in a solar photo-oxidation reactor. *Journal of Environmental Management*, 332, 117402. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117402>.
- Samy, M., Mensah, K., El-Fakharany, E. M., Elkady, M. and Shokry, H., 2023b. Green valorization of end-of-life toner powder to iron oxide-nanographene nanohybrid as a recyclable persulfate activator for degrading emerging micropollutants. *Environmental Research*, 223, 115460. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115460>.
- Silva, B., Martins, M., Rosca, M., Rocha, V., Lago, A., Neves, I. C., et al. 2020. Waste-based biosorbents as cost-effective alternatives to commercial adsorbents for the retention of Fluoxetine from water. *Separation and Purification Technology*, 235, 116139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116139>.
- Silva, V. H. O., Dos Santos Batista, A. P., Silva Costa Teixeira, A. C. and Borrelly, S. I., 2016. Degradation and acute toxicity removal of the antidepressant Fluoxetine (Prozac®) in aqueous systems by electron beam irradiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 11927-11936. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6410-1>.
- Son, D. J., Kim, C. S., Park, J. W., Lee, J. H., Lee, S. H., Shin, S. K., et al. 2022. Fate evaluation of pharmaceuticals in solid and liquid phases at biological process of full-scale municipal wastewater treatment plants. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102538. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102538>.
- Velázquez, Y. F. and Nacheva, P. M., 2017. Biodegradability of Fluoxetine, mefenamic acid, and metoprolol using different microbial consortiums. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6779-6793. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8413-y>.
- Wang, W., Li, X., Yuan, S., Sun, J. and Zheng, S., 2016. Effect of resin charged functional group, porosity, and chemical matrix on the long-term pharmaceutical removal mechanism by conventional ion exchange resins. *Chemosphere*, 160, 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.073>.
- Zaied, B., Rashid, M., Nasrullah, M., Zularisam, A., Pant, D. and Singh, L., 2020. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. *Science of the Total Environment*, 726, 138095. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138095>.



© The Author(s)

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)