

Comparative assessment of coagulation–fenton and coagulation–electro-fenton processes for the treatment of metronidazole antibiotic containing wastewater

Mina Rezaei¹ , Sajjad Rahimi Bistoni² 

1. Vice Chancellery of Health, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran

2. Department of Basic Sciences, Khomein University of Medical Sciences, Khomein, Iran

Corresponding author: Sajjad Rahimi Bistoni, Department of Basic Sciences, Khomein University of Medical Sciences, Khomein, Iran. e-mail: Sj.rahimi.b@gmail.com

Received: 7 June 2025

Revised: 1 October 2025

Accepted: 11 October 2025

Abstract

Keywords:

Metronidazole, coagulation, electro-Fenton Oxidation, Fenton oxidation

Background & Aim: The presence of recalcitrant pharmaceuticals, particularly the antibiotic metronidazole, in pharmaceutical wastewater poses a significant threat to water resources, ecosystems, and human health. The inefficiency of conventional treatment methods underscores the urgent need for research into effective and sustainable technologies to eliminate these compounds and mitigate environmental risks.

Methods: This research was conducted with the aim of investigating and comparing the efficiency of coagulation-Fenton oxidation and coagulation-electro-Fenton oxidation processes. In this study, two coagulants, PAC and FeCl₃, were compared. Furthermore, the parameters of H₂O₂, pH, Fe²⁺, and reaction time were examined in the Fenton process, while the parameters of H₂O₂, pH, current intensity, and reaction time were investigated in the electro-Fenton process.

Results: The results indicate that the PAC coagulant at an optimal pH of 7 and a concentration of 90 mg/L achieved the highest COD removal efficiency of approximately 52.1%. The combined process of chemical coagulation with Fenton oxidation, under optimal conditions of pH=4, H₂O₂=2.0mM, and Fe²⁺=0.2 mM, a COD removal efficiency of 74.3%. In the electro-Fenton process, under optimal conditions of pH=4, H₂O₂=0.15 mM, and V=20V, a COD removal efficiency of 79.9% was obtained. The wastewater treatment costs for the coagulation-Fenton and coagulation-electro-Fenton methods were calculated to be 21.1 and 29.7 per cubic meter, respectively. The cost per kilogram of removed COD was determined to be 4.45 and 6.40, respectively.

Conclusion: The findings suggest that there is no significant difference in the removal efficiency between the two processes (electro-Fenton's efficiency is only 5.6% higher than Fenton's). Considering the higher operational cost of electro-Fenton, the Fenton process is recommended as the preferred option for metronidazole treatment and removal. However, toxicity studies on the treated effluent using coagulation-Fenton oxidation processes should be investigated in future research.

How to Cite this Article: Rezaei M, Rahimi Bistoni S. Comparative Assessment of Coagulation–Fenton and Coagulation–Electro-Fenton Processes for the Treatment of Metronidazole Antibiotic Containing Wastewater. J Torbat Heydariyeh Univ Med Sci. 2026;14(1):35-46.DOI:

مقایسه کارایی فرآیندهای انعقاد - اکسیداسیون فنتون و انعقاد - اکسیداسیون الکتروفنتون جهت تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک مترونیدازول

مینا رضائی^۱، سجاد رحیمی بیستونی^۲

۱. معاونت بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
۲. گروه علوم پایه، دانشکده علوم پزشکی خمین، خمین، ایران

چکیده	تاریخ دریافت:
<p>زمینه و هدف: وجود داروهای مقاوم به تجزیه، به ویژه آنتی بیوتیک مترونیدازول، در فاضلاب‌های دارویی موجب آلودگی منابع آب و تهدید اکوسیستم و سلامت انسان می‌شود. ناکارآمدی روش‌های متداول تصفیه، ضرورت پژوهش برای یافتن فناوری‌های مؤثر و پایدار در حذف این ترکیبات و کاهش خطرات زیست‌محیطی را آشکار می‌سازد.</p> <p>روش‌ها: تحقیق حاضر با هدف بررسی و مقایسه کارایی فرآیندهای، انعقاد-اکسیداسیون فنتون و انعقاد-اکسیداسیون الکتروفنتون صورت گرفت. در این مطالعه دو منعقدکننده PAC و $FeCl_3$ مورد مقایسه قرار گرفتند. همچنین در فرآیند فنتون پارامترهای H_2O_2، pH، Fe^{2+} و مدت زمان و نیز در فرآیند الکتروفنتون پارامترهای H_2O_2، pH، شدت جریان و مدت زمان بررسی شدند.</p> <p>نتایج: نتایج حاکی از آن است که منعقدکننده PAC در pH بهینه ۷ و غلظت 90 mg/L بالاترین راندمان حذف COD، معادل $52/1$ درصد را دارد. فرآیند تلفیقی انعقاد-فنتون تحت شرایط بهینه $pH = 4$، $H_2O_2 = 0/2\text{ M}$، $Fe^{2+} = 0/02\text{ M}$ راندمان حذف COD معادل $74/3$ درصد و در فرآیند انعقاد-الکتروفنتون با شرایط بهینه $pH = 4$، $H_2O_2 = 0/15\text{ M}$، $V = 20\text{ V}$ راندمان حذف COD معادل $79/9$ درصد تخمین زده شد. هزینه تصفیه فاضلاب با روش انعقاد-فنتون و انعقاد-الکتروفنتون به ترتیب $21/1$ و $29/7$ دلار در مترمکعب محاسبه شد و هزینه هر کیلوگرم COD حذف شده به ترتیب $4/45$ و $6/4$ دلار به ازای هر کیلوگرم تعیین شد.</p> <p>نتیجه‌گیری: یافته‌ها حاکی از آن است که تفاوت چشمگیری در راندمان حذف این دو فرآیند وجود ندارد (راندمان الکتروفنتون فقط $5/6$ درصد بالاتر از فنتون است). با توجه به هزینه عملیاتی بالاتر الکتروفنتون، فرآیند فنتون به عنوان گزینه ارجح برای حذف مترونیدازول پیشنهاد می‌شود. با این حال، مطالعات سمیت می‌بایست در فاضلاب تصفیه شده با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون انعقاد-فنتون در مطالعات آینده بررسی شود.</p>	<p>۱۴۰۳/۰۳/۱۷</p> <p>تاریخ بازنگری: ۱۴۰۴/۰۷/۰۹</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۱۹</p> <p>کلیدواژه‌ها: مترونیدازول، انعقاد، اکسیداسیون الکتروفنتون، اکسیداسیون فنتون</p> <p>تمامی حقوق نشر برای دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه محفوظ است.</p>

مقدمه

امروزه ترکیبات دارویی به عنوان ریز آلاینده‌های نوظهور طبقه بندی می‌شوند که وجود آن‌ها در مقادیر بسیار ناچیز اثرات بهداشتی و زیست‌محیطی جبران‌ناپذیری ایجاد می‌کند. شکی نیست که موفقیت کشورهای پیشرفته آن‌ها به میزان مشارکتشان در حفاظت از انسان و محیط‌زیست مرتبط است. با این حال گسترش انواع بیماری‌های واگیردار، غیر واگیردار و اپیدمی‌ها، تولید و استفاده از داروها را اجتناب‌ناپذیر کرده است که منجر به ایجاد انواع کارخانه‌های داروسازی شده و نتیجه آن ترکیبات بسیار خطرناکی است که در صورت عدم مدیریت صحیح، انسان و محیط‌زیست را تهدید می‌کند. این ترکیبات دارویی از مسیرهای مختلفی مانند پساب کشاورزی، تخلیه از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری، خانوارها، دفع مستقیم ضایعات پزشکی، دامپزشکی، صنایع و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شوند و اکوسیستم‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به‌طور گسترده در بخش‌های مختلف پزشکی و دامپزشکی و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵-۱). در مطالعات مختلف، غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی از ۱۰۰-۱ میکروگرم بر لیتر متغیر است. از طرفی صنایع داروسازی به‌ویژه صنایع تولید آنتی‌بیوتیک‌ها دارای پساب با غلظت بالای ۱۰۰-۱ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشند. نگرانی‌ها در مورد این آلاینده‌ها تنها به دلیل انتشار آن‌ها در محیط‌زیست نیست، بلکه عوارضی مثل افزایش مقاومت بیولوژیکی و تغییرات زیستی را به همراه دارند.

بنابراین ایجاد روش‌های تصفیه مؤثر و کارآمد برای حذف ترکیبات خطرناک دارویی بسیار ضروری است (۶). در دهه‌های اخیر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته از قبیل ازن‌زنی، جذب بر روی پودر یا کربن فعال گرانولی، اسمز معکوس، اکسیداسیون الکتروشیمیایی و تابش اشعه ماوراءبنفش به‌منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقی‌مانده دارویی در آب، مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فرآیندهای فنتون و الکتروفنتون بوده که به منظور حذف آلاینده‌های مختلف بکار گرفته می‌شود. روش الکتروفنتون در اصل یک روش اکسیداسیون است که با تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و قدرت اکسیدکنندگی بالا قادر به حذف کامل ترکیبات آلی می‌باشند (۷). در ادامه به برخی از مطالعات صورت گرفته جهت تصفیه فاضلاب‌های دارویی پرداخته می‌شود. Rizzo و همکاران و نیز Gadipelly و همکاران تولید سیستم‌های جاذب (ژل‌های مایع یونی هیبریدی) برای حذف ترکیبات فعال دارویی (سدیم دیکلورنات، سیپروفلوکساسین و نالیدیکسیک اسید) از فاضلاب را بررسی کردند. در نهایت ثابت شد که سیستم‌های جاذب قابلیت کاربرد گسترده در تصفیه فاضلاب دارویی را از خود نشان دادند (۸ و ۹). همچنین Rashid و همکاران یک سلول میکروبی منحصربه‌فرد ایجاد شده توسط گرافیت پارابولئید را برای بیوالکتروژنز و تصفیه فاضلاب دارویی طراحی کردند. راندمان حذف COD و TDS به ترتیب معادل ۸۰/۵۵ و ۳۵/۶۲ درصد بود (۱۰). محمود و همکاران وجود آنتی‌بیوتیک‌ها (آموکسی سیلین، سیپروفلوکساسین و لوفلوکساسین) در آب مصرفی دو تصفیه‌خانه در شهر بغداد را ارزیابی کردند. نتایج این مطالعه حاکی از وجود داروهای آنتی‌بیوتیک در آب خام و نهایی بود که باید در استاندارد کشور عراق برای ارزیابی کیفیت آب آشامیدنی گنجانده شود (۱۱) Bansal و همکاران در سال ۲۰۱۸ از کامپوزیت جدید Fe-TiO₂ جهت تصفیه فاضلاب صنایع دارویی استفاده کردند و به راندمان حذف ۸۳ درصد دست یافتند (۱۲) در بررسی که توسط Engin و همکاران در سال ۲۰۲۲ انجام شد، از روش فنتون جهت حذف آنتی‌بیوتیک کلرتراسایکلین از فاضلاب با pH معادل ۴، یون آهن برابر با ۳۰ mg/L و هیدروژن پروکسید ۱۰۰ mg/L، راندمان حذف ۹۴ درصد گزارش شد (۱۳). آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با فرمول شیمیایی C₆H₉N₃O₃ و نیز نام تجاری Flagyl یکی از پر مصرف‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های

مورد استفاده در فرایند الکتروفتون نیز از جنس آهن بودند. برای اندازه‌گیری COD از دستگاه COD متر مدل Hatch و DR ۵۰۰۰ و برای اندازه‌گیری pH از دستگاه مدل JENWAY ۳۵۱۰ استفاده شد. همچنین دستگاه جارتست مورد استفاده از مدل M. K.2001 بود. در بخش انعقاد شیمیایی، کارایی دو ماده منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلرید و تری کلرید آهن برای تعیین بهترین ماده منعقدکننده بررسی شد. هریک از مواد منعقدکننده به ظرف ۱۰۰۰ میلی‌لیتری حاوی فاضلاب افزوده شد و میزان pH با استفاده از اسیدسولفوریک ۱ M و سود سوزآور تنظیم شد و مورد آزمایش جار قرار گرفت. بعد از گذشت مدت زمان مشخصی (۳۰ دقیقه) از مایع رویی نمونه برداشته شد و شاخص COD اندازه‌گیری و بهترین ماده منعقدکننده انتخاب شد. ابتدا pH بهینه برای هر یک از منعقدکننده‌ها تعیین شد و سپس در مرحله بعد مقدار بهینه هر یک از منعقدکننده‌ها تعیین شد و با توجه به راندمان حذف COD توسط هر یک از منعقدکننده‌ها در شرایط بهینه، بهترین منعقدکننده انتخاب شد. در نهایت پساب خروجی از واحد انعقاد با بالاترین راندمان حذف وارد فرایندهای فنتون و الکتروفتون شد. در فرآیند فنتون، پس از افزودن معرف‌ها، نمونه به مدت مشخصی تحت هم‌زدن قرار گرفت، سپس هم‌زن خاموش شد و پس از طی زمان ته‌نشینی، نمونه‌برداری از فاز زلال انجام شد. در این فرآیند، بررسی اثربخشی پارامترهای یون آهن، H_2O_2 و pH بسیار مهم است. ابتدا براساس مطالعات انجام شده نمونه‌های مختلفی با غلظت‌های H_2O_2 (۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۲۵ mol/L) و یون آهن با غلظت‌های (۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵) و ۰/۰۳ تهیه شد. پارامتر pH در مقادیر ۳، ۴، ۶، ۷ و ۸ مورد بررسی قرار گرفت.

ابتدا با ثابت نگه‌داشتن مقدار یون آهن و H_2O_2 میزان pH بهینه تعیین شد سپس با تنظیم pH بهینه و ثابت نگه‌داشتن یون آهن، میزان H_2O_2 بهینه تعیین و در نهایت با تنظیم مقادیر بهینه دو پارامتر قبلی، غلظت یون آهن بهینه نیز مشخص شد. همچنین آزمایش الکتروفتون، در یک راکتور الکتروشیمیایی از جنس

جهان با خواص ضد باکتریایی و ضدالتهایی از دسته نیترومیدازول است. این ماده شیمیایی تنها دارویی از گروه نیترومیدازول است که توسط سازمان جهانی بهداشت در فهرست داروهای ضروری قرار گرفته است (۷) بنابراین هدف از مطالعه حاضر بررسی حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از پیش‌تصفیه انعقاد شیمیایی (مقایسه دو ماده منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلرید و تری کلرید آهن) و سپس تصفیه با روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (مقایسه فرآیندهای فنتون و الکتروفتون) و تعیین شرایط بهینه است.

روش‌ها

تحقیق حاضر به منظور بررسی و مقایسه حذف آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از فرآیندهای انعقاد-فنتون و انعقاد-الکتروفتون انجام شد. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته صورت گرفت و شاخص COD معیار تعیین‌کننده میزان آلودگی فاضلاب به آنتی‌بیوتیک بوده و با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. در ادامه هریک از روش‌ها و نحوه اجرا ارائه می‌شود. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نمونه سنتزی در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه فاضلاب سنتزی شامل آنتی‌بیوتیک مترونیدازول به غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که در آب مقطر حل شده است. میزان COD اولیه نمونه برابر با ۳۸۵ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شد. برای تهیه محلول، مقدار مناسبی از پودر مترونیدازول (با خلوص $\leq 98\%$) در حجم معین آب مقطر به خوبی حل و مخلوط گردید تا غلظت نهایی مورد نظر به دست آید.

داروی مترونیدازول مورد استفاده در تحقیق از یکی از شرکت‌های داروسازی داخلی خریداری شد. جهت انجام فرآیند انعقاد از دو ماده منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلرید (PAC) و تری کلرید آهن ($FeCl_3$) و نیز جهت تنظیم pH از اسیدسولفوریک ۱ M و سودسوزآور استفاده شد. همچنین برای انجام فرآیند فنتون یون آهن دو ظرفیتی ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) و پرواکسیده‌یروژن ۳۰ درصد مورد استفاده قرار گرفت. تمامی مواد مصرفی از محصولات شرکت مرک کشور آلمان تهیه شد. الکترودهای

هزینه‌های عملیاتی در نظر گرفته شده و براساس نرخ فعلی محاسبه گردید. این محاسبات به منظور ارزیابی اقتصادی بودن هر فرایند و مقایسه آن‌ها انجام شد.

مقایسه هزینه فرآیندهای انعقاد شیمیایی، فنتون و الکتروفنتون

منعقدکننده‌های مورد استفاده در فرآیند انعقاد از یک شرکت تأمین‌کننده مواد شیمیایی برای تصفیه‌خانه‌های فاضلاب صنعتی خریداری شد. قیمت فعلی منعقدکننده پلی‌آلومینیوم کلرید و تری کلرید آهن به ترتیب ۰/۷۵ و ۰/۵۵ دلار به ازای هر کیلوگرم است. قیمت مواد شیمیایی H_2O_2 و $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ مورد استفاده در فرآیندهای اکسیداسیون فنتون به ترتیب ۰/۷ و ۰/۴۵ دلار به ازای هر کیلوگرم برآورد شد. هزینه برق فعلی در ایران ۹/۱۶ دلار به ازای هر مگاوات ساعت است. در این مطالعه، مصرف برق برای هر دو فرآیند انعقاد شیمیایی و اکسیداسیون فنتون در آزمون جار و نیز برای الکتروفنتون محاسبه شد. هزینه فرآیندهای تصفیه به ازای هر کیلوگرم COD حذف شده و به ازای حجم فاضلاب تصفیه شده با توجه به مقالات محاسبه شد. هنگام محاسبه هزینه‌ها، هزینه مواد شیمیایی و انرژی به‌طور جداگانه از معادلات (۴-۱) به دست آمد.

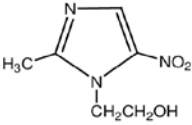
$$\text{Chemical Cost}(\text{m}^{-3}) = \text{Chemical Concentration}(\text{\$Kg}^{-3}) \times \text{Cost of Chemical}(\text{\$Kg}) \quad (\text{معادله ۱})$$

$$\text{Energy Cost}(\text{\$m}^{-3}) = \text{Energy}(\text{KWH}) \times \text{Electricity Cost}(\text{\$KWH}^{-1}) / \text{Wastewater Volume}(\text{m}^{-3}) \quad (\text{معادله ۲})$$

$$\text{Cost per Treated Volume}(\text{\$m}^{-3}) = \text{Chemical Cost}(\text{\$m}^{-3}) + \text{Energy Cost}(\text{\$m}^{-3}) \quad (\text{معادله ۳})$$

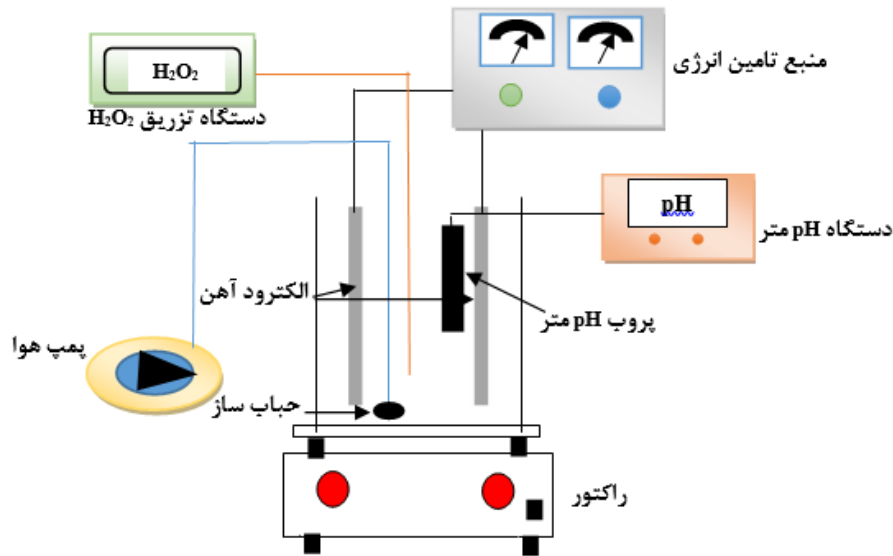
$$\text{Cost per Kg COD}_{\text{removed}}(\text{\$Kg}^{-1}) = \text{Cost per Treated Volume}(\text{\$m}^{-3}) / \text{Cost Removed per Treated Volume}(\text{Kg}^{-3}) \quad (\text{معادله ۴})$$

جدول ۱: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول

۱۷۱/۱۵	جرم مولی (g/mol)
۹/۵	حلالیت در آب (g/L)
۲/۵۵	PKa
	ساختار مولکولی

پلکسی‌گلاس به حجم تقریبی ۱ لیتر مجهز به همزن مغناطیسی انجام شد. دو الکترود آهن با سطح مؤثر $200 \times 20 \times 2$ میلی‌متر به فاصله ۲۰ میلی‌متر به صورت موازی قرار گرفتند. همچنین فاصله الکترودها از دیواره و کف به ترتیب ۰/۷۵ و ۳ سانتی‌متر بود. از یک حباب‌ساز با میزان جریان هوای ۱ لیتر در دقیقه جهت تأمین هوا و از یک همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰rpm جهت اختلاط مؤثر استفاده شد. جهت تأمین ولتاژ از یک منبع مولد جریان برق DC Power Supply که توانایی ایجاد ولتاژ تا ۳۰ ولت و شدت جریان الکتریکی تا ۳A را داشت متصل شد. در این فرایند میزان تأثیر هریک از پارامترهای H_2O_2 (۰/۳ - ۰/۱)، pH (۳-۸)، ولتاژ (۳۰-۱۰V) و زمان تماس (۱۰۰-۲۰ min) بر کارایی فرایند الکتروفنتون تعیین شد. تعیین مقادیر بهینه هریک از پارامترها در فرآیند الکتروفنتون همان‌گونه که در فرآیند فنتون توضیح داده شد، صورت گرفت. برای الکتروفنتون شماتیک پایلوت مورد استفاده در تحقیق حاضر در شکل ۱ آورده شده است.

در این مطالعه، علاوه بر بررسی کارایی فرآیندهای پیش تصفیه انعقاد شیمیایی به همراه فرآیند فنتون و الکتروفنتون، هزینه‌های مرتبط با هر روش نیز محاسبه شد. هزینه مواد شیمیایی مصرفی، انرژی برق مصرفی توسط تجهیزات و سایر



شکل ۱: شماتیک سلول الکتروشیمیایی مورد استفاده در تحقیق

نتایج

پیش تصفیه فاضلاب دارویی با استفاده از فرآیند انعقاد

غلظت ماده منعقدکننده

برای بررسی تأثیر غلظت ماده منعقدکننده و براساس مطالعات کتابخانه‌ای pH منعقدکننده PAC و $FeCl_3$ به ترتیب بر روی اعداد ۷ و ۸ تنظیم شد و تأثیر غلظت ماده منعقدکننده از mg/L ۱۰ تا ۱۰۰ بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت هر دو ماده منعقدکننده به میزان mg/L ۸۰، راندمان حذف COD افزایش می‌یابد. طبق نمودار ۱ بخش الف راندمان حذف COD توسط منعقدکننده PAC و $FeCl_3$ در غلظت mg/L ۸۰ به ترتیب ۴۷/۸ و ۴۰/۲ درصد به دست آمد. با افزایش دز منعقدکننده PAC، از mg/L ۸۰ به ۹۰ راندمان حذف COD ۵۲/۱ درصد اندازه‌گیری شد و دیگر افزایشی نداشت. با توجه به نتایج راندمان حذف، می‌توان بیان کرد که پیش تصفیه با روش انعقاد برای حذف فاضلاب حاوی ترکیبات دارویی به ویژه آنتی‌بیوتیک مترونیدازول مؤثر بوده و باعث می‌شود فاضلابی با COD پایین‌تر به فرآیند فنتون و الکتروفنتون وارد شود.

اثر pH

مقدار غلظت بهینه از آزمایش مرحله قبل در حدود mg/L ۹۰ به دست آمد. در این مرحله pHهای معادل ۳، ۴، ۶، ۷ و ۸ آنالیز

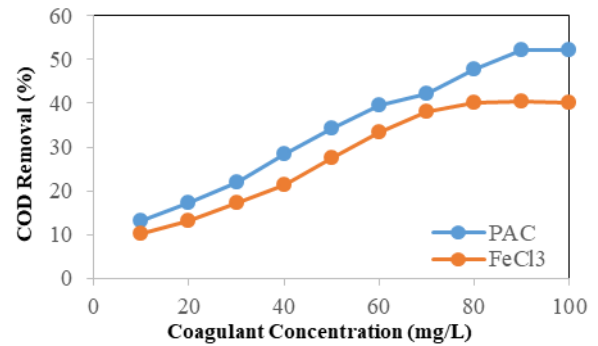
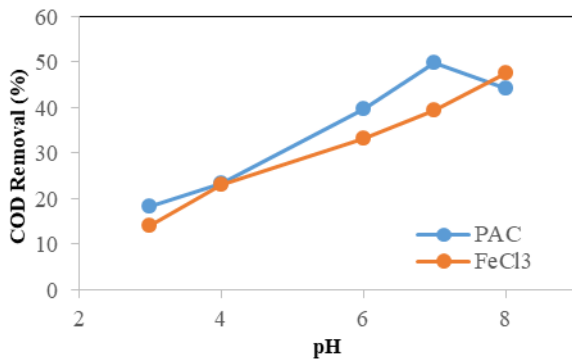
شدند. یافته‌ها نشان می‌دهد که با افزایش pH از ۳ به ۷ راندمان حذف COD در منعقدکننده PAC و از ۳ به ۸ منعقدکننده $FeCl_3$ افزایش می‌یابد. طبق نمودار ۱ بخش ب، همچنین بیشترین راندمان حذف در pH معادل ۷ برای منعقدکننده PAC حدود ۴۹/۹ درصد به دست آمد.

فرآیند فنتون و الکتروفنتون

مطابق نمودار ۱ منعقدکننده PAC بالاترین راندمان حذف COD را در غلظت mg/L ۹۰ و pH معادل ۷ را نشان داد. در نهایت پس از خروجی از روش انعقاد تحت تصفیه با فرآیندهای فنتون و الکتروفنتون قرار گرفت که در ادامه نتایج حاصل از آن بررسی شده است.

اثر غلظت هیدروژن پروکسید

در این مقاله، محدوده غلظت mol/L ۰/۳ - ۰/۱ بررسی شد. نتایج آزمایش فنتون ($pH = 4$ ، $Fe^{2+} = 0.15 mol/L$ ، 20-min) نشان داد که راندمان حذف COD با افزایش غلظت H_2O_2 بهبود یافته و حداکثر میزان حذف، معادل ۷۴/۳ درصد در غلظت mol/L ۰/۲ به دست آمد. مطابق نتایج، با افزایش غلظت H_2O_2 به بیش از mol/L ۰/۲۵ راندمان حذف کاهش بود. همچنین مطابق نمودار ۲ بخش الف، نتایج آزمایش الکتروفنتون



الف) تعیین ماده منعقدکننده و دز مؤثر، ب) تعیین pH بهینه

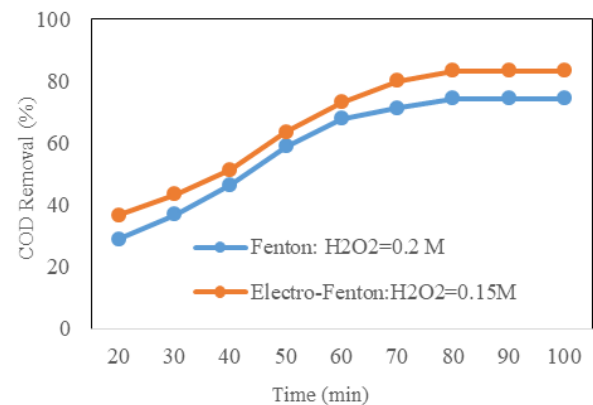
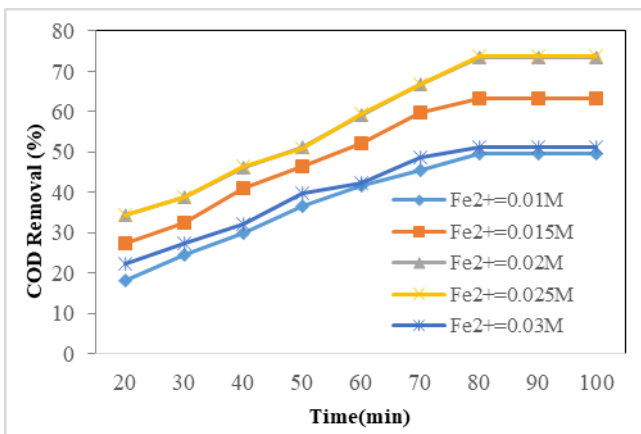
نمودار ۱: نتایج حاصل انعقاد شیمیایی دو منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید و تری کلرید آهن

تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. نتایج آزمایش فنتون در Fe^{2+} و $(t = 20-100 \text{ min}, pH=4, H_2O_2 = 0.2 \text{ mol/L})$ محدوده $0.01-0.03 \text{ mol/L}$ بررسی شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت Fe^{2+} از غلظت 0.01 mol/L به 0.02 mol/L راندمان حذف COD از $49/5$ به $73/5$ درصد افزایش یافت. مطابق نمودار ۲ بخش ب، با افزایش غلظت Fe^{2+} به 0.025 mol/L راندمان حذف COD افزایش چندانی نداشت. با ادامه واکنش و تولید بیشتر Fe^{2+} راندمان حذف شروع به کاهش کرد. مقدار بهینه غلظت آهن دوظرفیتی 0.02 mol/L برآورد شد.

H_2O_2 نیز در غلظت $(t = 20-100 \text{ min}, V = 30 \text{ vol}, pH = 4)$ بالاترین راندمان حذف COD معادل $83/2$ درصد را نشان داد و با افزایش غلظت تا 0.25 mol/L تفاوت محسوسی مشاهده نشد اما در غلظت‌های بیش از 0.25 mol/L راندمان حذف کاهش یافت. بنابراین مطابق نتایج غلظت بهینه H_2O_2 در فرآیند فنتون و الکتروفنتون به ترتیب 0.2 mol/L و 0.15 به دست آمد.

تأثیر غلظت یون آهن دوظرفیتی (Fe^{2+})

بهینه‌سازی غلظت Fe^{2+} نیز در فرآیند فنتون بسیار مؤثر است. از آنجایی‌که حذف ترکیبات در اکسیداسیون فنتون با تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در صورت حضور کاتالیزور Fe^{2+} و H_2O_2 اتفاق می‌افتد، با افزایش Fe^{2+} در حضور H_2O_2 کافی،



الف) غلظت بهینه و حداکثر راندمان حذف، ب) تعیین غلظت بهینه یون آهن دوظرفیتی

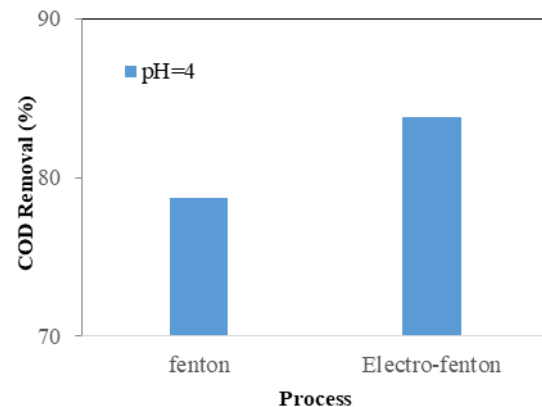
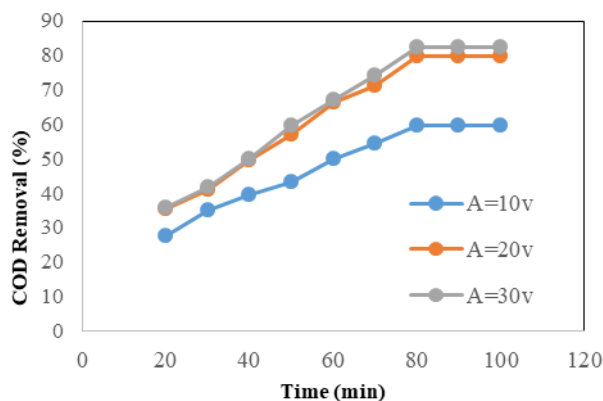
نمودار ۲: غلظت بهینه H_2O_2 برای فرایندهای فنتون و الکتروفنتون و بهینه‌سازی Fe^{2+} برای فرآیند فنتون

تأثیر pH

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرآیند فنتون، تعیین pH بهینه است. محدوده pH در مطالعه حاضر (۳-۸) بود. طبق نتایج آزمایش فنتون، زمانی که pH از ۳ به ۴ افزایش می‌یابد راندمان حذف COD از ۶۹/۹ درصد به ۷۸/۷ درصد می‌رسد. طبق نمودار ۳ بخش الف، مشاهدات حاکی از آن است که با افزایش pH به بالای ۴ راندمان کاهش می‌یابد.

تأثیر شدت جریان

تحت شرایط بهینه ($H_2O_2 = 0.15 \text{ mol/L}$, $t = 20-100 \text{ min}$, $pH = 4$)، شدت جریان در محدوده ۱۰-۳۰ V مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نمودار ۳ بخش ب، راندمان حذف در شدت جریان-های ۱۰ V، ۲۰ و ۳۰ به ترتیب ۵۹/۹، ۷۹/۸ و ۸۲/۴ درصد به دست آمد و بهترین راندمان مربوط به شدت جریان ۳۰ V بود.

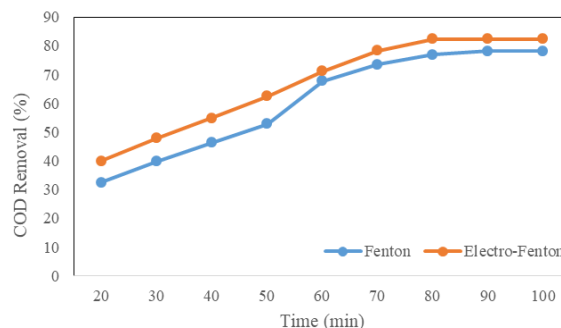


الف) تعیین بالاترین راندمان حذف COD بین دو فرآیند فنتون و الکتروفنتون ب) تعیین شدت جریان بهینه نمودار ۳: بررسی تأثیر pH در هر دو فرآیند و بهینه‌سازی شدت جریان برای فرآیند الکتروفنتون

گرفت. مطابق با نمودار ۴ مشاهده می‌گردد که راندمان حذف با افزایش زمان، روندی صعودی را طی نموده به طوری که مدت زمان ۹۰ و ۸۰ دقیقه به ترتیب در آزمایش فنتون و الکتروفنتون بالاترین بازده حذف حاصل شده است.

تأثیر زمان انجام واکنش

آزمایش فنتون و الکتروفنتون به ترتیب تحت شرایط بهینه ($H_2O_2 = 0.15 \text{ mol/L}$, $Fe^{2+} = 0.02 \text{ mol/L}$, $pH = 4$) و ($H_2O_2 = 0.15 \text{ mol/L}$, $pH = 4$, $V = 20$) و به منظور تعیین بهترین زمان انجام واکنش از ۲۰-۱۰۰ min مورد بررسی قرار



نمودار ۴: بررسی تأثیر زمان واکنش برای هر دو فرآیند فنتون و الکتروفنتون

هزینه فرایند انعقاد- فنتون به ازای حجم تصفیه شده در حدود ۲۱/۱ دلار به دست آمد. این درحالی است که هزینه انعقاد-الکتروفنتون ۲۹/۷ دلار محاسبه شد.

هزینه فرآیندهای انعقاد شیمیایی، فنتون و الکتروفنتون در جدول ۲ هزینه هریک از فرآیندها برای تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک مترونیدازول محاسبه شده است. میزان

جدول ۲: آنالیز هزینه فاضلاب تصفیه شده

فرآیند	هزینه به ازای حجم تصفیه شده ($\$/m^3$)	هزینه به ازای کیلوگرم COD حذف شده ($\$/Kg^+$)
منعقدکننده PAC	۰/۹۵	۰/۳
منعقدکننده $FeCl_3$	۰/۹	۰/۲۴
انعقاد اکسیداسیون-فنتون	۲۱/۱	۴/۴۵
انعقاد اکسیداسیون-الکتروفنتون	۲۹/۷	۶/۴

آمد. این منعقدکننده از طریق فشرده سازی لایه دو بل الکتریکی و به واسطه اینکه پس از هیدرولیز شدن بار مثبت بیشتری در محیط پخش می کند، بازده بالاتری در خنثی سازی بارهای منفی دارد و همین امر منجر به عملکرد بهتر آن می شود (۱۴ و ۱۵) در ادامه نتایج حاصل از مطالعات مختلف با استفاده از منعقدکننده PAC در جدول ۳ آورده شده است.

بحث

پیش تصفیه فاضلاب دارویی با استفاده از فرآیند انعقاد

غلظت و pH ماده منعقدکننده

باتوجه به نتایج، غلظت بهینه منعقدکننده PAC، ۹۰ mg/L با راندمان حذف COD معادل ۵۲/۱ درصد به دست آمد. در بررسی تاثیر pH، بیشترین راندمان حذف در pH معادل ۷ برای منعقدکننده پلی آلومینیوم کلرید حدود ۴۹/۹ درصد به دست

جدول ۳: مقایسه نتایج حاصل از منعقدکننده PAC

منابع	حذف COD (درصد)	شرایط انعقاد	ماده منعقدکننده	نوع فاضلاب
۱۶	۴۹	غلظت منعقدکننده معادل ۲۰۰ mg/L و pH = ۷	PAC	فاضلاب دارویی
۱۷	۸۴/۳۷	غلظت منعقدکننده معادل ۱۰۰ mg/L و pH = ۷	PAC	کلاریتروماپسین
۱۸	۶۵	غلظت منعقدکننده معادل ۲۰ mg/L و pH = ۶	PAC	سیپروفلوکساسین
۱۹	۷۰/۴۱	غلظت منعقدکننده معادل ۲۰ mg/L و pH = ۶	PAC	پنی سیلین G

H_2O_2 و کمبود Fe^{2+} ، رادیکال های هیدروکسیل تغییر شکل داده و باعث کاهش اکسیداسیون می شود. در صورت وجود H_2O_2 اضافی واکنش زیر رخ می دهد:



از طرفی، می توان بیان کرد که با تزریق بیشتر H_2O_2 ، رادیکال های هیدروکسیل با آن واکنش داده و با تولید رادیکال اسکاونجر به عنوان رباینده رادیکال، کاهش راندمان حذف رخ می دهد. لازم به ذکر است که ترکیب $HO\cdot_2$ تولید شده قدرت

فرآیندهای اکسیداسیون فنتون و الکتروفنتون

اثر غلظت هیدروژن پروکسید

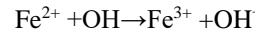
در فرآیندهای اکسیداسیون، بهینه سازی غلظت H_2O_2 ضروری است زیرا تولید رادیکال های هیدروکسیل آزاد با افزایش غلظت H_2O_2 در صورت وجود کاتالیزهای کافی Fe^{2+} افزایش می یابد. مطابق نتایج، در غلظت بهینه ۰/۲ mol/L و ۰/۱۵ mol/L به ترتیب در فرآیندهای فنتون و الکتروفنتون راندمان حذف ۷۴/۳ و ۸۲/۲ برآورد شد و با افزایش تا یک حد مشخصی، راندمان حذف کاهشی شد، به این دلیل که با افزایش غلظت

طی این واکنش، به دلیل تشکیل Fe^{3+} مقدار بیشتری کمپلکس $Fe(OH)_3$ نسبت به رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌شود. بنابراین، آهن اضافی در غیاب H_2O_2 باعث افزایش تشکیل لجن فنتون (آهن) در مقابل افزایش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. (۲۲، ۲۳).

اکسندگی پایین‌تری نسبت به H_2O_2 دارد و از طرفی رادیکال‌های تولیدشده را مصرف می‌کند. (۲۰-۲۲).

تأثیر غلظت یون آهن دو ظرفیتی

طبق نتایج، غلظت بهینه Fe^{2+} معادل، 0.2 mol/L تعیین شد. در واقع با افزایش غلظت Fe^{2+} ، واکنش زیر اتفاق می‌افتد.



جدول ۴: خلاصه نتایج حاصل از مطالعات مشابه

منابع	حذف (درصد)	شرایط بهینه	فرآیند	فاضلاب
۱۶	۹۳/۵	منعقدکننده $FeCl_3$: 20 mg/L , $pH = 7$, در فرآیند الکتروفنتون: $pH = 3$, mg/L , $V = 20 \text{ v}$, $H_2O_2 = 100$	انعقاد شیمیایی - الکتروفنتون	فاضلاب صنایع دارویی
۱۳	۹۵	$t = 92 \text{ min}$, $Fe^{2+} = 2 \text{ mM}$, $H_2O_2 = 20 \text{ mM}$, $pH = 3/8$	فنتون	فاضلاب بیمارستانی
۳۰	۹۸/۲۹	$t = 28 \text{ min}$, $V = 23/08 \text{ mA/cm}^2$, $H_2O_2/Fe^{2+} = 2/69 \text{ M}$, $pH = 2/43$	الکتروفنتون	فاضلاب حاوی ایوپروفن
۳۱	۸۸/۹۶	$pH = 3$, $H_2O_2/Fe^{2+} = 2 \text{ M}$	فنتون	فاضلاب بیمارستانی
۳۲	۹۲/۴	منعقدکننده PAC: $80/5 \text{ g/L}$, $pH = 8$, در فرآیند فنتون: $pH = 3$, g/L , $Fe^{2+} = 2/70 \text{ g/L}$, H_2O_2	انعقاد شیمیایی - فنتون	فاضلاب صنعتی
۱۷	۹۶/۳	منعقدکننده PAC: 100 mg/L , $pH = 7$, در فرآیند فنتون: $pH = 7$, mM/L , $Fe^{2+} = 0/16$, H_2O_2	انعقاد شیمیایی - فنتون	فاضلاب حاوی کلاریترومایسین
۳۳	۶۳/۳۱ ۵۱/۲۱	$t = 0 \text{ min}$, $Fe^{2+} = 70 \text{ mg/L}$, $H_2O_2 = 0.0 \text{ mg/l}$, $pH = 4$ $t = 32 \text{ min}$, $Fe^{2+} = 127/5 \text{ mg/L}$, $H_2O_2 = 60 \text{ mg/l}$, $pH = 3$	فنتون شبه فنتون	فاضلاب حاوی اسپیرامایسین
۳۵	۸۹/۴	$t = 9 \text{ min}$, 100 mg/L معادل آنتی بیوتیک معادل، $pH = 9$	ازرنزی	فاضلاب حاوی پنی سیلین G
۳۵	۷۶	$Fe^{2+} = 0/0-2/002 \text{ mM}$, $H_2O_2 = 0/3 \text{ mM}$, $pH = 7$	فنتون	فاضلاب حاوی کلرتتراسایکلین

اکسیژن تبدیل می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌یابد (۲۷، ۲۸).

نتایج آزمایش الکتروفنتون نشان داد که راندمان حذف COD در pH معادل ۴ بیشترین مقدار، در حدود ۸۳/۸ به دست آمد و در pHهای بالاتر راندمان به دلایل ذکر شده کاهش یافت. به طور معمول راندمان حذف در دو فرآیند ذکر شده در pHهای اسیدی نسبت به حالت قلیایی بالاتر است زیرا رادیکال‌های هیدروکسیل و کمپلکس آهن سه ظرفیتی حاوی گروه‌های هیدروکسیل در شرایط اسیدی تشکیل شده و انجام فرآیند را بهبود می‌بخشد (۲۹).

تأثیر pH

یکی دیگر از پارامترهای مهم در فرآیند فنتون تعیین pH بهینه است که مقدار آن معادل ۴ با راندمان ۷۸/۷ تعیین شد. اما با افزایش مقدار، تأثیری در راندمان حذف مشاهده نشد. به دو دلیل می‌توان کاهش راندمان حذف COD با افزایش pH توضیح داد: (۱) انواع کمپلکس‌های آهن که کندتر از سایر انواع H_2O_2 واکنش نشان می‌دهند شروع به ازدیاد می‌کنند و (۲) وجود یون هیدروژن منجر به تبدیل H_2O_2 به $H_3O_2^+$ شده و از باز تولید Fe^{2+} جلوگیری می‌کند (۲۵ و ۲۶). همچنین، به دلیل تشکیل رسوب $Fe(OH)_3$ ، بازتولید Fe^{2+} کاهش یافته و H_2O_2 به آب و

تأثیر شدت جریان و زمان واکنش

بهترین راندمان مربوط به شدت جریان ۳۰ V با راندمان حذف ۸۲/۴ درصد بود. در فرآیند حاضر، منبع تأمین Fe^{2+} ، الکترود آند از جنس آهن بوده و هیچ ماده شیمیایی به سلول الکتروشیمیایی اضافه نشده است و با تغییرات شدت جریان در سطح الکترود آند Fe^{2+} تولید می‌شود. در واقع با افزایش ولتاژ میزان تولید یون Fe^{2+} افزایش یافته و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده و راندمان حذف بهبود می‌یابد. در بررسی مدت زمان انجام واکنش در دو فرآیند فنتون و الکتوفنتون به ترتیب مدت زمان بهینه ۹۰ و ۸۰ دقیقه به دست آمد. در واقع با افزایش زمان انجام واکنش، محصولات حد واسط ناشی از تجزیه H_2O_2 افزایش یافته و احتمال تماس Fe^{2+} با این ترکیبات در اثر اختلاط بهبود می‌یابد که منجر به افزایش راندمان حذف می‌شود (۳). در ادامه نتایج مطالعات دیگر محققان در جدول ۴ ارائه شده است.

هزینه فرآیندهای انعقاد - فنتون و انعقاد - الکتروفنتون

تحلیل اقتصادی انجام شده نشان داد که هزینه مواد شیمیایی مصرفی و انرژی برق بیشترین سهم را در هزینه کل فرآیندهای پیش تصفیه دارد. فرآیند انعقاد هزینه مواد اولیه نسبتاً پایین‌تری دارد، اما در فرآیندهای فنتون و الکتروفنتون مصرف انرژی به دلیل استفاده از سیستم‌های الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. در مقایسه هزینه فرآیندهای انعقاد-فنتون و انعقاد-الکتروفنتون با توجه به اینکه راندمان حذف در هر دو فرآیند تفاوت چشمگیری نداشت و با توجه به هزینه بالاتر فرآیند انعقاد-الکتروفنتون ($29/7 \text{ } m^{-3}$)، به نظر می‌رسد فرآیند پیش نهادی شامل تلفیق انعقاد-فنتون ($21/1 \text{ } m^{-3}$) باشد.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تصفیه فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک مترونیدازول با استفاده از فرآیند تلفیقی انعقاد-فنتون و انعقاد-الکتروفنتون مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج بالاترین راندمان حذف توسط منعقدکننده PAC در غلظت ۹۰ mg/L و pH معادل ۷ حاصل شد. راندمان حذف COD حدود ۵۲/۱ درصد به دست

آمد. در اکسیداسیون فنتون تحت شرایط بهینه $pH = 4$ ، $M = 0.2$ ، $H_2O_2 = 0.2 M$ ، Fe^{2+} راندمان حذف ۷۴/۳ درصد به دست آمد. در واقع با افزایش زمان ماند از ۸۰ min به ۹۰ راندمان حذف افزایش داشت اما با افزایش بیشتر مدت زمان اکسیداسیون، راندمان حذف ثابت ماند. نتایج حاصل از الکتروفنتون تحت شرایط بهینه $pH = 4$ ، $H_2O_2 = 0.15 M$ ، $V = 20 V$ دارای راندمان حذف ۷۹/۹ درصد بود که تفاوت چشمگیری با فرآیند فنتون نداشت. اما در مطالعه حاضر به دلیل هزینه اقتصادی بالاتر فرآیند الکتروفنتون نسبت به فنتون، گزینه ارجح فرآیند فنتون پیشنهاد می‌شود. با این حال، بررسی سمیت برای تصفیه فاضلاب به شکل انعقاد-فنتون در مطالعات آینده می‌تواند مطالب مفیدی را ارائه دهد.

تشکر و قدردانی

مطالعه حاضر در کمیته اخلاق دانشکده علوم پزشکی خمین با کد IR.KHOMEIN.REC.1403.020 به ثبت رسیده است. بدین وسیله نویسندگان از کلیه افرادی که در مراحل نگارش این مقاله همکاری کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تضاد منافع

در این پژوهش هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان گزارش نشده است.

مشارکت نویسندگان:

- (۱) مفهوم‌پردازی و طراحی مطالعه، یا جمع‌آوری داده‌ها، یا تجزیه و تحلیل و تفسیر داده‌ها: همه نویسندگان
- (۲) تهیه پیش‌نویس مقاله یا بازبینی آن جهت تدوین محتوای اندیشمندانه: همه نویسندگان
- (۳) تأیید نهایی دست‌نوشته پیش از ارسال به مجله: همه نویسندگان

References

- Li C, Mei Y, Qi G, Xu W, Zhou Y, Shen Y. Degradation characteristics of four major pollutants in chemical pharmaceutical wastewater by Fenton process. *J Environ Chem Eng.* 2021; 9(1): 104564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104564>
- Samal K, Mahapatra S, Ali MH. Pharmaceutical wastewater as emerging contaminants (EC): Treatment technologies, impact on environment and human health. *Energy Nexus.* 2022; 6: 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100076>
- Seda M, Deniz İÇ. Chemical industry wastewater treatment by coagulation combined with Fenton and photo-Fenton processes. *J Chem Technol Biotechnol.* 2023; 98(5): 1158–1165. <https://doi.org/10.1002/jctb.7321>
- Virender KS. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe(VI): Kinetics assessment. *Chemosphere.* 2008; 73(9):1379-1386. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.033>
- Xiao C. Research progress on antibiotic removal process in wastewater for aquatic environmental protection. *E3S Web of Conferences.* 2023; 438(2): 01009. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202343801009>
- Mansouri F, Chouchene K, Roche N, Ksibi M. Removal of pharmaceuticals from water by adsorption and advanced oxidation processes: State of the art and trends. *Applied Sciences.* 2021; 11(14): 1-35. <https://doi.org/10.3390/app11146659>
- Iman N, Maryam K, Rasoul K, Alireza B, Negin N. Metronidazole Removal Methods from Aquatic Media: A Systematic Review. 2016; 14(4): e13756. <https://doi.org/10.5812/amh.13756>
- Rizzo C, Marullo S, D'Anna F. Carbon-based ionic liquid gels: Alternative adsorbents for pharmaceutically active compounds in wastewater. *Environmental Science: Nano.* 2021; 8(1): 131-145. <https://doi.org/10.1039/D0EN01042A>
- Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav GD, Ortiz I, Ibáñez R, Rathod VK. Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2014; 53(29): 11571-11592. <https://doi.org/10.1021/ie501210j>
- Rashid T, Sher F, Hazafa A, Hashmi RQ, Zafar A, Rasheed T. Design and feasibility study of novel paraboloid graphite based microbial fuel cell for bioelectrogenesis and pharmaceutical wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2021; 9(1): 1-36. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104502>
- Mahmood AR, Al-Haideri HH, Hassan FM. Detection of antibiotics in drinking water treatment plants in Baghdad City, Iraq. *Advances in Public Health.* 2019;4: 1-11. <https://doi.org/10.1155/2019/7851354>
- Bansal P, Verma A, Talwar S. Detoxification of real pharmaceutical wastewater by integrating photocatalysis and photo-Fenton in fixed-mode. *Chemical Engineering Journal.* 2018; 349: 838-848. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.140>
- Engin G, Murat Ç, Ekrem A, Aytekin Ç. Degradation and mineralization of tetracycline by Fenton process. *Environmental Research and Technology, Environ Res Tec.* 2022; 5(2): 181-187. <https://doi.org/10.35208/ert.1088757>
- Amit K, Rahul K, Ashutosh K, Ravi S, Nadeem A, Khan d, Kaushal Naresh G, Mahendra Ram f, Raj Kumar A. Pharmaceutical waste-water treatment via advanced oxidation based integrated processes: An engineering and economic perspective. *Journal of Water Process Engineering.* 2023; 54: 103977. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103977>
- Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Chemosphere.* 2007; 249: 117-129.
- Shima G, Ghodratollah SK, Mohammad Amin K. Performance Evaluation of Chemical Coagulation and Electro-Fenton Combined Processes Treating Real Pharmaceutical Wastewater. *J Human Environment and Health Promotion.* 2022; 8(1): 42-48. <https://doi.org/10.52547/jhehp.8.1.42>
- Nadeem A, Khan h, Afzal Husain K, Preeti T, Mukarram Z. New insights into the integrated application of Fenton-based oxidation processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Water Process Engineering.* 2021; 44: 102440. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102440>
- Zohreh A, Shahin A. Investigation of the Efficiency of Coagulation Process for Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Aqueous Solution. *Journal of Health Research in community.* 2019; 5(1): 38-48.
- Shahin A, Ferdos Kord M. Survey of Efficiency of Dissolved Air Flotation in Removal Penicillin G Potassium from Aqueous Solutions. *British Journal of Pharmaceutical Research.* 2017; 15(3): 1-11. <https://doi.org/10.9734/BJPR/2017/31180>

20. Pani N, Tejani V, Anantha-Singh TS و Kandya A. Simultaneous removal of COD and ammoniacal nitrogen from dye intermediate manufacturing industrial wastewater using Fenton oxidation method. *Appl Water Sci.* 2020; 10(2):1-7.
<https://doi.org/10.1007/s13201-020-1151-1>
21. Changotra R, Rajput H, Dhir A. Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment. *Journal of photochemistry and photobiology A. Chemistry.* 2019; 376: 175-184.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>
22. Tufaner F. Evaluation of COD and color removals of effluents from UASB reactor treating olive oil mill wastewater by Fenton process. *Sep Sci Technol.* 2020; 55: 3455-3466.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1682611>
23. Ribeiro JP, Nunes MI. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – a critical review. *Environ Res.* 2021; 197(4): 110957.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
24. A.Elif A, Sinan. Treatment of Pharmaceutical Industry Wastewater by Photoel-ectroFenton Oxidation. 1st International Conference on Pioneer and Innovative Studies June. 2023; 1:287-292.
<https://doi.org/10.59287/icpis.845>
25. Ribeiro JP, Nunes MI. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – a critical review. *Environ Res.* (2021); 197(4):110-123.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110957>
26. Guo Y, Xue Q, Zhang H, Wang N, Chang S, Wang H et al. Treatment of real benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization. *RSC Adv.* (2018); 8(7):80-90.
<https://doi.org/10.1039/C7RA09404C>
27. Gizem BD, Yasemin Ç, Emin EÇ, Mesut T, Nihal B, Cengiz Y. Treatment of pharmaceutical wastewater by combination of electrocoagulation, electro-fenton and photocatalytic oxidation processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2020; 8(3): 103777.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103777>
28. Bruguera-Casamada C, Araujo RM, Brillas E, Sirés I. Advantages of electroFenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. *Chem. Eng. J.* 2018; 376(2):876-885.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.136>
29. Zazouli MA, Dianati Tilaki RA, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of ultraviolet light. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2014; 24(113): 151-161.
30. Davarnejad R, Zangene K, Fazlali AR, Behfar R. Ibuprofen Removal from a Pharmaceutical Wastewater using Electro-Fenton Process: An Efficient Technique. *International Journal of Engineerin.* 2017; 30(11): 1639-1646.
<https://doi.org/10.5829/ije.2017.30.11b.03>
31. Foffié TAA, Lassiné O, Degradation of Pharmaceuticals from Simulated and Real Hospital Wastewater applying Conventiional Fenton Process: Optimization conditions and application. 2023; 53(2):61-71.
32. Radwan M, Gar Alalm M, El-Etriby HK. Application of electro-Fenton process for treatment of water contaminated with benzene, toluene, and p-xylene (BTX) using affordable electrodes. *J. Water Process Eng.* (2019); 13(7):69-77.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100837>
33. Morshad H B, Haniyeh Mi. Using advanced Fenton and quasi-Fenton oxidation processes to treat wastewater containing the antibiotic spiramycin. *Journal of health and environment.* 2020; 14(2): 335-350.
34. Sobhanikia M, Bazrafshan E, Kamani H. Removal of penicillin g from aqueous environments by batch reactor nanoparticles zero valent iron and ozonation process. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences.* 2017;24(2):137-44.
35. Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, FernándezGonzález C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water.* 2020;12(1):102.
<https://doi.org/10.3390/w12010102>