

Removal of Penicillin G by Electro-fenton Process from Aqueous Solutions

Salehe Salehnia

MSc, Ferdows School of Paramedical and Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran.

Behnam Barikbin

* Associate Professor, Social Determinates of Health Research Center, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Rasoul Khosravi

Assistant Professor, Department of Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran,

Received: 2019/06/10

Accepted: 2020/06/07

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: In recent years, concerns have been raised in context of the presence of a wide range of drug substances and antibiotics in aquatic environments. Usually these compounds are formed due to the inefficiency of conventional wastewater treatment technologies. From various routes such as agricultural runoff, direct discharge from urban wastewater treatment plants, human waste products, direct disposal of medical waste, industry, etc. into aquatic environments. The present study aims to remove the penicillin G through electro-fenton process in the aqueous solution.

Materials and Methods: The present study was conducted on laboratory scale in tanks made of glass using iron electrodes with the volume of 400 cc. The device is equipped with a flow rate regulator and voltage regulator to control these variables. Urban alternate current forms the input to the devices. The tank was filled with synthetic penicillin G with a concentration of 50-200 mg/L. The removal of penicillin G at potential 26V, the intensity of the 0.05-0.6A, Time 0-120 min, pH: 3-12 and the distance between the electrodes was measured in the range of 1-4cm.

Results: The aim of present study was to assess the potential of the processes of electro-fenton, in the removal of penicillin G in aquatic environments. The results showed optimal removal in the pH value of 3, the electric current density 0.6A, reaction time 20min, the concentration of antibiotic 50mg/l, and the distance between electrodes 1cm with concentration of H_2O_2 25mmol. In these circumstances, the results showed that electrocoagulation process is the ability to remove 100 percent of the pollutants.

Conclusion: The results of this study illustrate that electro-fenton process with iron electrodes is cost-effective removal of organic compounds.

Keywords: electro-fenton, Penicillin G, Iron electrode.

► **Citation:** Salehnia S, Barikbin B, Khosravi R. Removal of Penicillin G by Electro-fenton Process from Aqueous Solutions. *Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2020;6 (1):23-33.

بررسی عملکرد فرآیند الکترو-فنتون در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین G از محلول های آبی

چکیده

زمینه و هدف: در سال های اخیر نگرانی در مورد حضور طیف وسیعی از مواد دارویی از جمله آنتی بیوتیک ها در محیط های آبی افزایش یافته است. به طور معمول این مواد به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی های متداول تصفیه فاضلاب، از مسیرهای مختلفی مانند رواناب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه های فاضلاب شهری، مواد دفعی انسان، دفع مستقیم زائدات پزشکی، صنعت و غیره وارد محیط های آبی می شوند. بنابراین مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی حذف پنی سیلین G، با استفاده از فرآیند الکترو-فنتون از محلول های آبی انجام گرفت.

مواد و روش ها: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی در مخزن شیشه ای به حجم ۴۰۰ سی سی با استفاده از الکترودهای آهنی صورت گرفت. دستگاه مجهز به تنظیم کننده میزان جریان برق جهت تنظیم سریع متغیر بود. برق ورودی به دستگاه، جریان متناوب شهری می باشد. مخزن با آب سنتزی حاوی پنی سیلین G در غلظت های ۵۰-۲۰۰ میلی گرم بر لیتر پر شد. درصد حذف آلاینده در پتانسیل ۲۶ ولت، شدت جریان ۰/۰۵-۰/۶ آمپر، مدت زمان ۱۲۰-۰ دقیقه، pH معادل ۳-۱۲ و فاصله بین الکترودها در محدوده ۱-۴ سانتی متر بررسی شد.

یافته ها: بر اساس نتایج حاصل، میزان حذف پنی سیلین G به پارامترهای مختلف بهره برداری از جمله pH، جریان ورودی بر حسب آمپر، زمان واکنش، غلظت آنتی بیوتیک و فاصله بین الکترودها بستگی دارد. شرایط بهینه بهره برداری pH=۳، جریان الکتریکی برابر ۰/۶ آمپر، زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت آنتی بیوتیک ۵۰ میلی گرم بر لیتر و فاصله بین الکترودها ۱ سانتی متر با میزان غلظت پراکسید هیدروژن ۲۵ میلی مول در فرآیند الکترو-فنتون با راندمان حذف حدود ۹۰٪ حاصل شد.

نتیجه گیری: بر اساس نتایج حاصل از این تحقیق، فرآیند الکترو-فنتون می تواند به عنوان روشی نسبتاً مناسب در حذف پنی سیلین G از محیط های آبی مطرح گردد.

کلید واژه ها: الکترو-فنتون، پنی سیلین G

صالحه صالح نیا

مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده پیراپزشکی و بهداشت فردوس، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بیرجند، بیرجند، ایران.

بهنام باریک بین

* دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول): پست الکترونیک:

b_barikbin@yahoo.com

رسول خسروی

استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بیرجند، بیرجند، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۳/۲۰

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۸

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

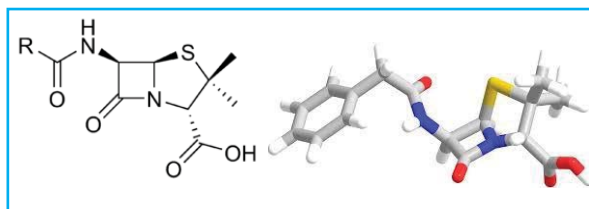
مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی در مورد حضور طیف وسیعی از مواد دارویی در محیط‌های آبی افزایش یافته است. به‌طور معمول این مواد به‌دلیل ناکارآمدی تکنولوژی‌های متداول تصفیه فاضلاب، از طریق پساب خروجی به محیط زیست راه یافته‌اند. آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به‌طور گسترده‌ای در پزشکی و دام پزشکی مورد استفاده قرار گرفته و در نتیجه، وجود آنها در جریان‌ات محلی و در سراسر جهان، به‌ویژه در جریان‌هایی که به‌طور مستقیم پساب تصفیه شده را دریافت می‌کنند، مشاهده شده است. این ترکیبات شیمیایی می‌توانند با ایجاد عدم تعادل بیولوژیکی، آلودگی محیط زیست طبیعی را موجب گردند. تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف باقی‌مانده‌های دارویی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است (۱).

انواع زیادی از مواد دارویی در محیط‌زیست یافت شده‌اند که از آن جمله می‌توان مسکن‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، بتا بلوکرها (blockers-β) تنظیم کننده‌های چربی، داروهای ضد افسردگی و قرص‌های ضد بارداری را نام برد (۲).

در بین تمام مواد دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به‌دلیل اثرات غیرقابل برگشت جدی آنها در محیط‌های آبی و زیرزمینی، خیلی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. اثرات سمی آنتی‌بیوتیک‌ها، روی ارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها، جلبک‌ها و کک آبی (دافنیامگنا)، نه فقط در غلظت‌های بالا، که حتی در غلظت‌های کم و در آزمایشات اثرات مزمن نیز مشاهده شده است (۳). بنابراین حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب قبل از تخلیه به فرآیند تصفیه بیولوژیکی و آب‌های پذیرنده، خیلی مهم است (۴). از بین عوامل آنتی‌باکتریال، آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام به‌دلیل طیف گسترده، به مقدار زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این گروه شامل پنی‌سیلین‌ها، سفالوسپورین‌ها، منوباکتام‌ها و کارباپنم‌هاست (۵). یکی از مهمترین گروه‌های آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام، پنی‌سیلین‌ها می‌باشند که در برابر ارگانیسم‌های آسیب‌پذیر به‌خصوص

باکتری‌های گرم مثبت به‌کار می‌روند (۵) و انتشار بی‌رویه آن به محیط زیست در نهایت می‌تواند با افزایش مقاومت عوامل بیماری‌زای انسان و حیوان در برابر پنی‌سیلین، باعث کاهش اثر پنی‌سیلین‌ها در این زمینه‌ها گردد (۴).



شکل ۱. ساختار هسته پنی‌سیلین G

انواع پنی‌سیلین‌ها شامل: پنی‌سیلین G محلول در آب، پنی‌سیلین G پروکائین، پنی‌سیلین G بنزائین و پنی‌سیلین ۶:۳:۳ می‌باشند (۵). آنتی‌بیوتیک‌ها دارای کاربرد گسترده، انحلال‌پذیری بالا در آب، سمیت باقی‌مانده زیاد و عدم قابلیت تجزیه بیولوژیکی می‌باشند (۶)، بنابراین گسترش تکنولوژی‌های تصفیه کارآمد و مقرون به‌صرفه جهت حذف چنین ترکیباتی خیلی مهم و حائز اهمیت است. روش‌های مختلفی مانند ازون‌زنی (۶-۸)، نانوفیلتراسیون، اسمز معکوس، غشاهای ممبرانی (۷)، بیوراکتورهای غشایی، راکتورهای بیهوازی متداول (۹)، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (۸، ۹) مانند فوتوفنتون، تخریب فتوالکترولیتیک، تبادل یون، جذب و الکتروکواگولاسیون (۹) برای حذف مواد دارویی و آنتی‌بیوتیک‌ها از آب به‌کار رفته‌اند.

در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان روش‌هایی مفید برای تصفیه انواع مختلفی از پساب‌ها شناخته شده‌اند. یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرآیند فنتون است. واکنش فنتون اضافه نمودن توأم آهن و پراکسید هیدروژن به‌منظور حذف آلاینده‌های مختلف است (۱۰). اگر در فرآیند فنتون از روش الکتروشیمیایی استفاده شود، به آن روش الکترو-فنتون اطلاق می‌شود (۱۰، ۱۱). فرآیند الکترو-فنتون یک روش الکترولیز غیرمستقیم می‌باشد که از طریق تولید

تجزیه جهت مطالعات پویایی واکنشها، میزان تجزیه بالاتر آلاینده‌های آلی به دلیل تولید مداوم یون آهن فرو در کاتد است که این خود باعث کاهش حجم لجن تولیدی نیز می‌شود (۱).

با توجه به مصرف زیاد و بی‌رویه آنتی‌بیوتیک‌ها و در نهایت ورود آنها به روان‌آب‌ها، فاضلاب و آب‌های سطحی و خطرات ناشی از حضور این مواد در منابع آب، مطالعه حاضر با هدف یافتن راهکاری مناسب برای حذف و یا کاهش این آلاینده‌ها در منابع آب از طریق فرآیند الکترو-فنتون صورت گرفت.

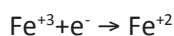
روش کار

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی است که در یک راکتور با جریان منقطع در مقیاس آزمایشگاهی بعد از انجام مطالعات کافی و شناخت جوانب کار، راه‌اندازی شد. راکتور مورد استفاده در این پژوهش از راکتوری جنس پلاکسی گلس به حجم مفید ۴۰۰ میلی‌لیتر، مجهز به ۲ الکترو از جنس آهن بود. جهت نگهداری و تنظیم فاصله الکترودها بر روی درب پلاستیکی این ظرف شیارهایی متناسب با اندازه الکترو (عرض ۲/۵ سانتی‌متر) تعبیه شد تا بتوان به راحتی فاصله الکترودها را تنظیم و آنها را جابجا نمود. ابعاد تیغه‌ها ۱۴×۲/۵×۰/۲ سانتی‌متر بود که به عنوان آند و کاتد با آرایش در راکتور استفاده شد. این راکتور مجهز به منبع تغذیه Megatek با جریان برق DC و با محدوده ۰-۳۰ ولت و ۰-۳ آمپر، مدل PM-3005D بود. این دستگاه مجهز به تنظیم کننده میزان جریان و تنظیم کننده ولتاژ بوده تا بتوان این متغیرها را به طور سریع تنظیم نمود.

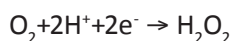
تمام ترکیبات شیمیایی مورد استفاده شامل: آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین G، الکترودهای آهنی با خلوص ۹۹٪، آب دوار تقطیر جهت تهیه محلول‌ها، رقیق‌سازی و شستشو، اسیدسولفوریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال ساخت شرکت Merck به منظور تنظیم pH، نمک NaCl ساخت شرکت Merck به منظور ایجاد هدایت الکتریکی، هیدروژن پراکسید با خلوص ۳۵٪ جهت استفاده در فرآیند الکترو-فنتون و کاغذ صافی شرکت واتمن آلمان

اکسیدان‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل ($HO^\bullet$) به واسطه واکنش الکتروشیمیایی بین پراکسید هیدروژن و یون آهن دو بار مثبت (Fe^{2+}) و تجزیه و تخریب آلاینده‌ها به وقوع می‌پیوندد. پراکسید هیدروژن به عنوان یک واکنش گر پاک و قابل قبول از نظر محیط زیست می‌باشد؛ به طوری که هنگام تخریب به آب و اکسیژن تجزیه شده و هیچ ماده مضر به داخل محلول اضافه نمی‌نماید. یون Fe^{2+} اساساً از کاهش Fe^{3+} در سطح کاتد دوباره تولید می‌گردد (۱۲، ۱۳). فرآیند الکترو-فنتون در واقع ترکیبی از فرآیند فنتون و الکتروکواگولاسیون است که در آن به علت احیاء شدن اکسیژن در کاتد، هیدروژن پراکسید به صورت پیوسته تولید شده و با آهن دو بار مثبت که به عنوان کاتالیزست عمل می‌کند، واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند. در فرآیند الکترو-فنتون نسبت به فرآیند فنتون به علت کاهش تولید هیدروکسید آهن، لجن کمتری تولید می‌شود، خطرات انتقال و کار با پراکسید هیدروژن کاهش می‌یابد و همچنین تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد.

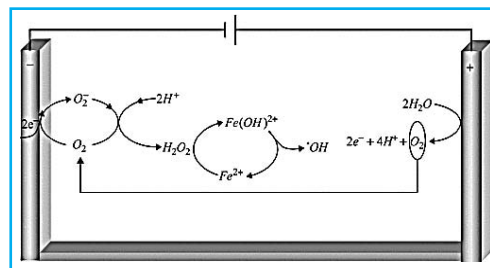
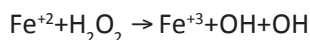
واکنش آندی:



واکنش کاتدی:



واکنش کلی:



شکل ۲. فرآیندهای موجود بین الکترودها

خصوصیات مثبت روش الکترو فنتون شامل: سازگاری با محیط زیست که در آن الکترود عامل اصلی است که یک عامل پاک است، تطبیق پذیری، راندمان انرژی بالا، کنترل الکترونیکی و ایمنی سیستم به دلیل راهبری تحت شرایط کنترل شده، امکان کنترل کینتیک‌های

در هر مرحله از آزمایش الکترو-فنتون مقدار مورد نیاز از پنی سیلین برای دستیابی به غلظت مورد نظر در ۴۰۰ سی سی مشخص شده و محلول سازی انجام شد، در نهایت مقدار ۲۵۰ سی سی از نمونه تهیه شده به درون محفظه واکنش ریخته شد و در صورت نیاز به تنظیم pH با استفاده از اسید کلریدریک (HCl) و سود (NaOH) تنظیم pH در دامنه ۳-۱۲ انجام گرفت. سپس الکترودها با فاصله تعیین شده به داخل محلول وارد شدند. آند و کاتد به منبع تغذیه متصل شده و دستگاه روشن شد. پراکسید هیدروژن (H_2O_2) مورد نظر به صورت دستی و منقطع به راکتور وارد شد.

پس از روشن شدن دستگاه، بی درنگ آمپر مورد نظر تنظیم گردید. پس از زمان تعیین شده، منبع تغذیه خاموش شد. الکترودها از محفظه واکنش خارج شده و با اسید رقیق شسته شده و سپس با آب شیر خوب آبکشی شده و با آب مقطر تمیز شدند. محلول از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد و لجن باقی مانده بر روی کاغذ صافی خشک شده و برای آنالیز کنار نگهداری شد. محلول صاف شده جهت آنالیز و بررسی مقدار حذف از طریق دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۹۰ نانومتر (طیف محلول در ناحیه مرئی و در طول موج ۲۹۰ نانومتر بیشترین پیک جذبی را دارد) مورد استفاده قرار گرفت و راندمان حذف از طریق فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\%R = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

که در آن:

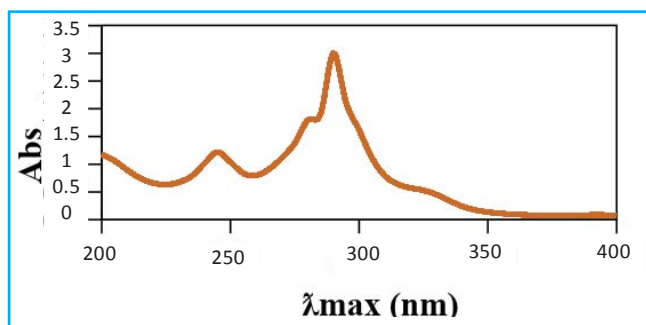
C_1 : غلظت اولیه، C_2 : غلظت ثانویه و $\%R$: راندمان حذف می باشد.

یافته ها

مطالعه اثر pH بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی سیلین G

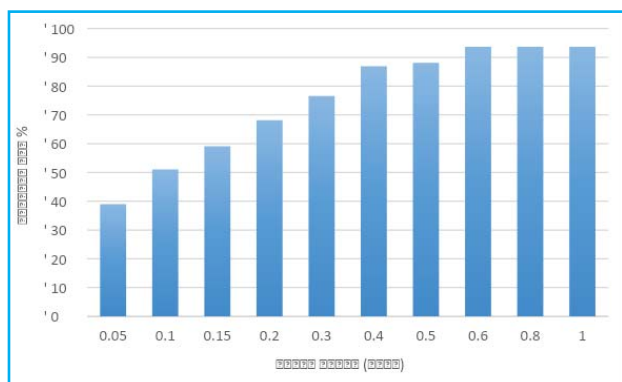
نمودار ۱ راندمان حذف پنی سیلین در pHهای معادل ۳-۱۲ در ۱۵ دقیقه ابتدایی را نشان می دهد. میزان آند مصرفی در pHهای ۳، ۴،

بود. همچنین فاکتورهای مؤثر بر انجام فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی سیلین G شامل: جریان ورودی ($0.5/0.1$ ، $0.5/0.15$ ، $0.2/0.3$ ، $0.4/0.5$ و $0.6/1$) (آمپر)، فاصله بین الکترودها ($1/5$ ، $2/3$ ، $3/4$ و 4 سانتی متر)، زمان تماس (5 ، 10 ، 15 ، 20 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 ، 70 ، 80 و 120 دقیقه)، pH ($3-12$) و غلظت اولیه (50 ، 100 ، 150 و 200 میلی گرم بر لیتر) و غلظت H_2O_2 (پراکسید هیدروژن) (5 ، 10 ، 25 ، 50 و 100 mmol) (میلی مول) مورد بررسی قرار گرفتند. در تمام آزمایشات از آب شهری استفاده و محلول استوک پنی سیلین G با حل کردن مقدار معینی از آن در آب دوبار تقطیر به دست آمد و غلظت های مورد نظر از محلول استوک تهیه شد. قبل از هر آزمایش، برای ممانعت از مداخله گرها، ابتدا الکترودها با آب مقطر دوبار تقطیر شده شسته و سپس با محلول اسید کلریدریک یک نرمال تمیز شده و دوباره با آب مقطر دوبار تقطیر شستشو داده شدند. تمام آزمایشات این تحقیق در دمای محیط انجام گرفت. به منظور تعیین میزان بهینه پارامترهای فاصله بین الکترودها، جریان ورودی، غلظت اولیه، pH اولیه و مدت زمان، فاضلاب مصنوعی با مشخصات مورد نظر در داخل راکتور تهیه و از همزن مغناطیسی به منظور ایجاد اختلاط لازم به حدی که ایجاد اغتشاش نکند، استفاده شد. با اتصال الکترودها به منبع تغذیه، میزان ولتاژ در مقدار مورد نظر ثابت نگه داشته شد و دانسیته جریان مورد نیاز در زمان های نمونه گیری ثبت گردید. در شکل ۱ طیف جذب محلول پنی سیلین G در طول موج های ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر آورده شده است.



شکل ۳. طیف جذب محلول پنی سیلین G در طول موج های ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر

جریان‌های فوق به ترتیب ۱/۹۵، ۲/۶۸، ۲/۷۸، ۳/۱۲، ۳/۶۵، ۲/۸۹، ۲/۷۶ و ۲/۶۸ به دست آمد. میزان TSS حاصل به ترتیب ۱۰۰۳۴، ۱۰۴۷۶، ۱۱۵۳۴، ۱۲۸۷۹، ۱۳۴۵۹، ۱۴۹۶۷، ۱۵۸۷۶ و ۱۶۹۷۶ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بر اساس نتایج فوق میزان جریان ۰/۶ آمپریا میزان الکترو مصرفی ۲/۹ میلی گرم آند به ازای هر میلی گرم آنتی بیوتیک مصرفی و با میزان TSS معادل ۱۶۹۷۶ میلی گرم بر لیتر تعیین شد.

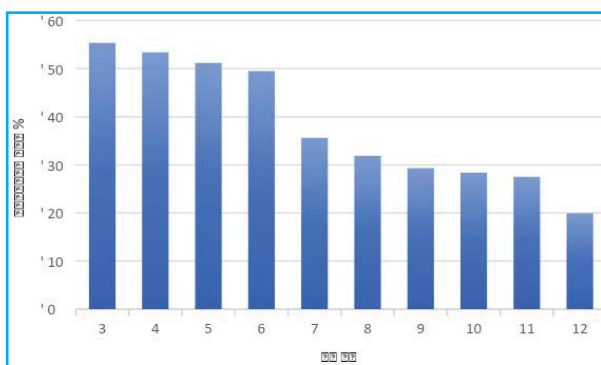


نمودار ۲. راندمان حذف پنی سیلین G در جریان الکتریکی مختلف در فرآیند الکترو-فنتون (غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، pH=۳، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی متر و ولتاژ ۲۶ ولت در ۱۵ دقیقه)

مطالعه اثر زمان واکنش بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی سیلین G

همان طور که در نمودار ۳ ملاحظه می شود، با گذشت مدت زمان واکنش، راندمان حذف افزایش پیدا کرد. در مطالعه حاضر مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. راندمان حذف در مدت زمان‌های فوق در فرآیند الکترو-فنتون به ترتیب ۱۸/۷۲، ۴۵/۷۶، ۸۸/۴۵، ۹۳/۵، ۹۶/۷، ۹۸/۹ و ۱۰۰ در بقیه زمان‌ها به دست آمد. همچنین میزان آند مصرفی به ترتیب ۰/۹۸، ۱/۲۱، ۱/۵۶، ۱/۹۹، ۲/۳۱، ۲/۷۶، ۳/۱ و میزان TSS، ۸۱۰۰، ۸۵۷۶، ۸۹۹۷، ۹۴۳۶، ۱۰۲۳۴، ۱۱۳۴۵ و ۱۲۵۶۴ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بنابراین مدت زمان بهینه ۲۰ دقیقه با راندمان ۹۳/۵٪ و میزان الکترو مصرفی ۱/۹۹ و TSS معادل ۹۴۳۶ میلی گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲ به ترتیب در راندمان ۹۰٪ شامل: ۳/۸، ۳/۶، ۳/۳، ۳/۱، ۲/۸، ۲/۵، ۲/۲، ۱/۹، ۱/۷ و ۱/۷ میلی گرم به ازای هر میلی گرم آنتی بیوتیک مصرفی بود. همچنین میزان کل جامدات معلق (TSS) در pH‌های مذکور به ترتیب ۱۵۹۸۷، ۱۵۶۷۴، ۱۴۸۶۷، ۱۴۲۳۴، ۱۳۴۵۶، ۱۲۹۷۶، ۱۲۱۳۴، ۱۱۹۵۷، ۱۱۵۶۴ و ۱۰۶۴۵ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بر اساس نتایج فوق pH=۳ با میزان آند مصرفی ۱/۹۸ و TSS معادل ۱۱۵۸۷ میلی گرم بر لیتر به عنوان pH بهینه در فرآیند الکترو-فنتون انتخاب شد.



نمودار ۱. راندمان حذف پنی سیلین G در pH‌های مختلف در فرآیند الکترو-فنتون

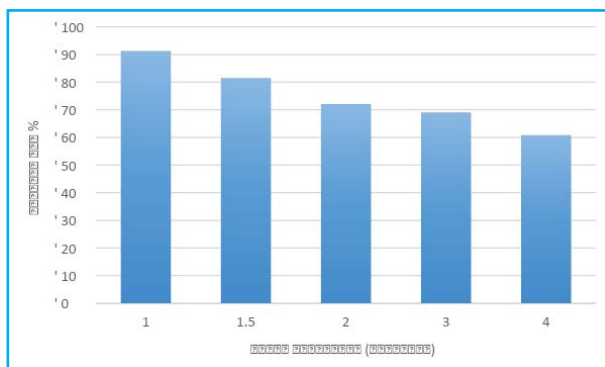
(غلظت ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر، جریان ۰/۱۵ آمپر، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی متر، ولتاژ ۲۶ ولت در ۱۵ دقیقه)

مطالعه اثر میزان جریان ورودی بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی سیلین G

آزمایشات تعیین مقدار بهینه در جریان الکتریکی ورودی مختلف در شرایط بهینه شده pH=۳ و با ثابت در نظر گرفتن بقیه پارامترها بررسی شد. راندمان حذف پنی سیلین G در میزان جریان ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ آمپر در مدت زمان ۱۵ دقیقه ابتدایی فرآیند در نمودار ۲ نشان داده شده است. همچنین راندمان حذف در جریان ۰/۸ و ۱ نیز بررسی شد که نتایج با میزان آمپر ۰/۶ تفاوتی نداشت. همان طور که ملاحظه شد، با افزایش میزان جریان ورودی، راندمان حذف افزایش نشان داد. میزان الکترو مصرفی در طول فرآیند برای راندمان ۹۰٪ در

مطالعه اثر فاصله بهینه بین الکترودها در فرآیند الکترو-فنتون

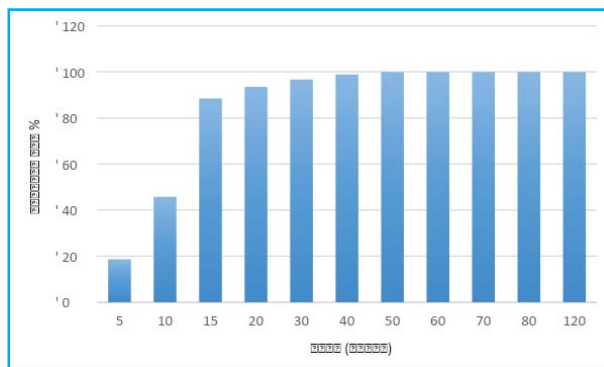
آزمایشات در فواصل الکتروده مختلف به منظور تعیین مقدار بهینه این پارامتر در شرایط بهینه شده دیگر پارامترها و با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها انجام شد. مطابق نمودار ۵، راندمان حذف در مدت زمان ۲۰ دقیقه در فواصل الکتروده ۱، ۱/۵، ۲، ۳ و ۴ سانتی‌متر به ترتیب ۳/۹۱٪، ۵/۸۱٪، ۴/۷۲٪، ۴/۶۹٪ و ۶۰/۷۹٪ به دست آمد. نتایج حاصل از الکتروده مصرفی نیز به ترتیب ۲/۱۴، ۴/۵۴، ۲/۸۹، ۱/۹۸ و ۱/۵۷ به دست آمد. همچنین نتایج TSS معادل ۱۵۵۳۴، ۱۵۴۳۵، ۱۳۳۵۶، ۱۳۱۳۴ و ۱۱۷۶۹ میلی‌گرم بر لیتر بود. بنابراین فاصله بهینه در فرآیند الکترو-فنتون با فاصله بین الکتروده ۱ سانتی‌متر، آند مصرفی ۲/۱۴ و TSS معادل ۱۵۵۳۴ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد.



نمودار ۵. راندمان حذف پنی‌سیلین G در فاصله الکتروده اولیه مختلف در فرآیند الکترو-فنتون (غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، جریان ورودی ۰/۶ آمپر، pH=۳، ولتاژ ۲۶ ولت در ۲۰ دقیقه)

تعیین غلظت بهینه H_2O_2 در فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی‌سیلین G

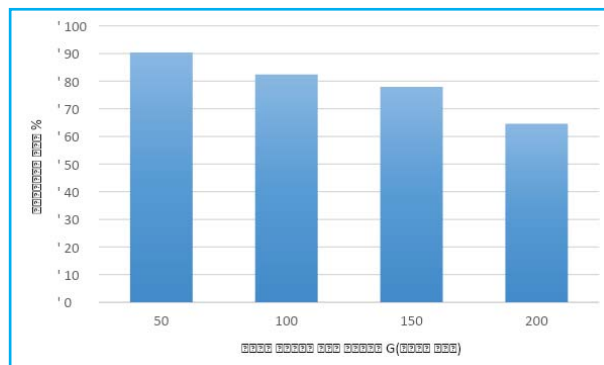
نمودار ۶ تأثیر مقادیر متفاوت پراکسید هیدروژن را بر فرآیند الکترو-فنتون نشان می‌دهد. در مطالعه حاضر غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی‌مول پراکسید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت که بر اساس نتایج، مقدار ۲۵ میلی‌مول در لیتر به عنوان بهینه انتخاب شد. میزان آند مصرفی در غلظت‌های فوق به ترتیب ۱/۶۷، ۱/۸۷، ۲/۳۴، ۳/۵۴ و ۲/۲ میلی‌گرم بر لیتر معادل TSS معادل ۱۱۳۵۷، ۱۲۵۴۶، ۱۳۸۷۹، ۱۴۹۸۶ و ۱۳۲۴۵ میلی‌گرم بر لیتر



نمودار ۳. بررسی اثر زمان واکنش مختلف بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی‌سیلین G در فرآیند الکترو-فنتون (غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH=۳، میزان جریان ورودی ۰/۶ آمپر، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی‌متر، ولتاژ ۲۶ ولت)

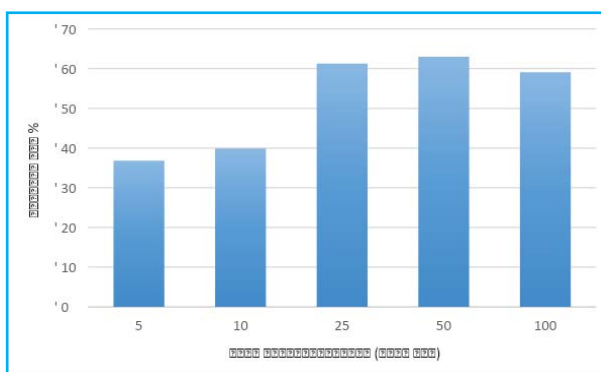
مطالعه اثر غلظت اولیه پنی‌سیلین بر کارایی فرآیند الکترو-فنتون در حذف پنی‌سیلین G

بر اساس نمودار ۴ غلظت‌های مختلف پنی‌سیلین (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) تحت شرایط بهینه pH=۳، میزان جریان ورودی ۰/۶ آمپر و در مدت زمان بهینه ۲۰ دقیقه بررسی شد. در مدت زمان ۲۰ دقیقه راندمان حذف در غلظت‌های فوق به ترتیب ۳۴/۹۰٪، ۴/۸۲٪، ۷۷/۹٪ و ۶۴/۶٪ به دست آمد. همچنین میزان آند مصرفی ۲/۶۵، ۲/۱۲، ۲/۷۸ و ۳/۲۳ حاصل شد. میزان TSS نیز در غلظت‌های فوق به ترتیب ۱۴۸۹۲، ۱۵۷۴۰، ۱۵۲۴۵ و ۱۴۱۴۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. بنابراین غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر با راندمان بیش از ۹۰٪ پنی‌سیلین G در مدت زمان ۲۰ دقیقه با میزان الکتروده مصرفی ۲/۶۵ و TSS معادل ۱۴۸۹۲ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان مقدار بهینه این پارامتر انتخاب شد.



نمودار ۴. راندمان حذف پنی‌سیلین G در غلظت‌های اولیه مختلف در فرآیند الکترو-فنتون (pH=۳، جریان ورودی ۰/۶ آمپر، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی‌متر، ولتاژ ۲۶ ولت در زمان ۲۰ دقیقه)

به دست آمد. بنابراین مقدار بهینه در فرآیند الکترو-فنتون با میزان پراکسید هیدروژن ۲۵ میلی مول در لیتر، آند مصرفی ۲/۳۴ و TSS معادل ۱۳۸۷۹ میلی گرم بر لیتر به دست آمد.



نمودار ۶. بررسی غلظت بهینه پراکسید هیدروژن در فرآیند الکترو-فنتون (غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، جریان ورودی ۰/۶ آمپر، pH=۳، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی متر، ولتاژ ۲۶ ولت در ۲۰ دقیقه)

بحث

با توجه به آزمایشات انجام شده، با pH=۳ با میزان آند مصرفی ۱/۹۸ میلی گرم به ازای هر میلی گرم از پنی سیلین G و TSS معادل ۱۱۵۸۷ میلی گرم بر لیتر به عنوان pH بهینه در فرآیند الکترو-فنتون انتخاب شد. زورپاس و کاستا معتقدند که در واکنش های فنتون، pH اسیدی بسیار مؤثرتر از pH خنثی عمل می کند (۱۴). همچنین ژوانگ و همکاران بیان داشتند که واکنش های اکسیداسیون در pH های خنثی به علت حضور هیدروکسیل های آهن آهسته تر رخ می دهد (۱۵). در فرآیند بیوالکتر-فنتون در pH های بالا به علت ناپایداری H_2O_2 به سرعت به اکسیژن و آب تبدیل می شود و همچنین یون های Fe^{+2} به شکل هیدروکسید آهن $(Fe(OH)^n)$ رسوب می کند. اما در pH های کمتر از ۳، یون های آهن در اثر واکنش با H_2O_2 به صورت کاتالیست غیرفعال عمل کرده و منجر به کاهش راندمان حذف می شود (۱۵). هو و وانگ و یانگ و همکاران برای تصفیه فاضلاب دارویی به روش فنتون و برای حذف رنگ به روش فنتون به همراه امواج ماکروویو، pH بهینه را به ترتیب ۲-۴ و ۳-۴ گزارش کردند (۱۶، ۱۷). رحمانی و همکاران در فرآیند الکترو-فنتون پس از گذشت ۴۵ دقیقه، pH بهینه ۳ را با

راندمان حذف فنل ۹۵/۹۴٪ گزارش کردند (۱۸).

بن و همکاران مطالعاتی را در ارتباط با حذف آنتی بیوتیک های حیوانی انجام دادند. آنها پس از انجام عمل پیش تصفیه با راکتور ناپیوسته متوالی، پساب حاصله را وارد فرآیند فنتون نمودند. در این تحقیق چهار آنتی بیوتیک گروه سولفانامیدها و یک آنتی بیوتیک از گروه ماکرولیدین ها بررسی شد. تأثیر pH اولیه، اکسیژن خواهی شیمیایی (COD)، جامدات معلق (SS) و کل کربن آلی (TOC) پساب خروجی از راکتور ناپیوسته متوالی (SBR) بر روی تجزیه آنتی بیوتیک ها بررسی شد. pH اولیه برابر ۵ اعمال شد. در نهایت فرآیند فنتون توانست به طور مؤثری تمامی COD با غلظت اولیه ۲۵۰

میلی گرم در لیتر را حذف نماید (۱۹).

با توجه به آنالیزها و آزمایشات انجام شده و با توجه به نمودار ۲، مقدار جریان ورودی معادل ۰/۶ میلی آمپر با میزان آند مصرفی ۲/۹ میلی گرم TSS معادل ۱۶۹۷۶ میلی گرم بر لیتر به عنوان بهینه در فرآیند الکترو-فنتون انتخاب شد. در مدت زمان ۱۰ دقیقه راندمان حذف در فرآیند الکترو-فنتون به ۸۷/۵٪ رسید. باقری و همکاران جهت تعیین راندمان حذف فاضلاب سنتتیک فرمالدئید دانسیته جریان را ۸/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع تنظیم کردند (۲۰). خاندگار و ساروها تأثیر دانسیته جریان را در مقادیر ۶/۸-۱۲۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع بررسی کردند. مطابق نتایج راندمان حذف اسید رد ۱۳۱ در دانسیته جریان ۶/۸-۶۲/۵ میلی آمپر بر سانتی متر مربع روند افزایشی داشت، اما با افزایش بیشتر آن تغییری در راندمان حذف ایجاد نشد (۲۱). کوبیا و همکاران همچنین دریافتند که در جریان ورودی کم با توجه به حجم کم گاز تولیدی، لجن به خوبی شناور نشده و بعد از شناوری به داخل فاضلاب بازمی گردد و روند حذف آلاینده به جداسازی پیوسته لجن وابستگی بیشتری دارد، بنابراین کارایی فرآیند در غلظت های بالا و شوک بار آلاینده کم خواهد بود (۲۲).

مرزاک و همکاران با افزایش جریان ورودی از ۱۰۰-۲۰۰ آمپر بر مترمربع به راندمان بالاتر حذف رنگ قرمز شماره ۸۱ نساجی دست یافتند (۲۳).

با توجه به آنالیزها و آزمایشات انجام شده، مدت زمان واکنش معادل ۲۰ دقیقه با میزان آند مصرفی ۱/۹۹ میلی گرم و TSS معادل ۹۴۳۶ میلی گرم بر لیتر به عنوان بهینه در فرآیند الکترو-فنتون انتخاب شد. در مدت زمان ۲۰ دقیقه راندمان حذف در فرآیند الکترو-فنتون ۹۳/۵٪ به دست آمد.

ادغام در بررسی تصفیه فاضلاب صنایع آب کاری شامل روی، مس و کروم با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی به نتایج مشابهی دست یافت؛ بدین منظور که با افزایش مدت زمان واکنش، راندمان حذف افزایش نشان داد (۲۴). همچنین چادھاری و همکاران در بررسی حذف کروم ۶ ظرفیتی و لاکمپاتیراج و همکاران در بررسی حذف کروم با استفاده از فرآیند الکتروشیمیایی نیز به نتیجه مشابه تحقیق حاضر دست یافتند (۲۵، ۲۶). رحمانی و همکاران نیز که از فرآیند الکتروکواگولاسیون به حذف فنل از محیط‌های آبی پرداختند، پس از تعیین شرایط بهینه مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه را به عنوان مقدار بهینه انتخاب کردند (۱۸)، زیرا با افزایش مدت زمان واکنش، مدت زمان بیشتری جهت اکسیداسیون توسط عوامل اکسیدکننده در اختیار قرار می‌گیرد. در واقع می‌توان بیان داشت که زمان واکنش یکی از عوامل مؤثر در انجام فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است. با گذشت زمان، میزان محصولات حد واسط ناشی از تجزیه پراکسید هیدروژن بیشتر شده و از طرفی با ایجاد اختلال در محیط آزمایش، شانس تماس یون‌های آهن با محصولات حد واسط تجزیه پراکسید هیدروژن افزایش می‌یابد و در نهایت تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط بیشتر شده و بنابراین بازده فرآیند افزایش می‌یابد.

همان‌طور که ملاحظه شد، مقدار بهینه غلظت اولیه در فرآیند الکترو-فنتون به صورت غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم بر لیتر با راندمان بیش از ۹۰٪ پنی‌سیلین G در مدت زمان ۲۰ دقیقه با میزان الکتروود مصرفی ۲/۶۵ میلی گرم و TSS معادل ۱۴۸ میلی گرم بر لیتر بود. با افزایش غلظت پنی‌سیلین از ۵۰ به ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش راندمان حذف به علت ثابت بودن غلظت H_2O_2 رخ می‌دهد، زیرا در این شرایط میزان رادیکال هیدروکسیل

تولیدی نیز ثابت است (۲۷). همچنین با توجه به جریان الکتریکی ثابت در برابر افزایش غلظت فنل، میزان یون‌های تولیدی در راکتور مقدار ثابتی بوده و منجر به افت راندمان سیستم می‌شود (۲۸). لازم به ذکر است که در غلظت‌های خیلی بالا (۳۲۰ میلی گرم بر لیتر) فرآیند حذف پنی‌سیلین G به کندی پیش رفت؛ به طوری که یاکسل و همکاران کاهش راندمان حذف رنگ نارنجی ری اکتیو شماره ۴ را با افزایش غلظت آن از ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر مشاهده کردند که این نتایج با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۲۹). همچنین پارسا و همکاران با افزایش غلظت اسید قهوه‌ای شماره ۱۴ از ۳۰-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش راندمان حذف نسبت به زمان را به دست آوردند (۳۰).

نتایج پژوهش پیش رو نشان داد که افزایش پراکسید هیدروژن تا ۲۵ میلی مول باعث افزایش راندمان حذف می‌گردد، اما افزایش آن به ۵۰ میلی مول بر لیتر و سپس تا ۱۰۰، تأثیر چندانی در کارایی حذف پنی‌سیلین G ندارد، بنابراین مقدار بهینه در فرآیند الکترو-فنتون ۲۵ میلی مول بر لیتر انتخاب شد. شاید علت این امر را بتوان این‌گونه توجیه نمود که در مقادیر بالاتر از مقدار بهینه پراکسید هیدروژن، رادیکال‌های اسکاونجر تولید می‌شود که راندمان حذف را کاهش می‌دهد. در واقع مقدار اضافی پراکسید هیدروژن به عنوان مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسی عمل می‌کند و در نتیجه سرعت واکنش را کاهش می‌دهد (۳۱). یزدان‌بخش و همکاران کارایی فرآیند شبه فنتون را در اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک کلاریترومایسین با COD معادل ۶۰۰ میلی گرم بر لیتر را مورد بررسی قرار دادند و مقدار بهینه پراکسید هیدروژن را ۲۵ میلی مول بر لیتر تعیین نمودند (۳۲).

بر اساس نتایج پژوهش پیش رو، فاصله ۱ سانتی‌متر به عنوان فاصله بهینه بین الکترودها انتخاب شد. بر اساس نتایج، در فاصله بین الکتروود ۱ سانتی‌متر، مقدار آند مصرفی ۲/۱۴ میلی گرم و TSS معادل ۱۵۵۳۴ میلی گرم بر لیتر به دست آمد. با افزایش فاصله بین الکترودها، به علت تأخیر در تشکیل مواد منعقد کننده با توجه به وابستگی این عمل به تحرک و انتقال مواد و یون‌های

بین الکترودها، راندمان حذف پنی سیلین نسبت به مدت زمان کاهش می یابد. در مطالعه خاندگار و ساروها که افزایش راندمان حذف آلاینده را با افزایش فاصله بین الکترودها ۱-۳ سانتی متر مشاهده کردند، با افزایش بیشتر فاصله بین الکترودها تا ۴ سانتی متر، راندمان حذف کاهش یافت (۲۱). موندال و همکاران با تغییر فاصله بین الکترودها از ۵/۰-۲/۵ سانتی متر، مقدار بهینه را ۵/۰ سانتی متر به دست آوردند (۳۳). فالاکورنکول و همکاران تفاوتی در راندمان حذف ماده ایجاد کننده رنگ را برای فاصله های زمانی بین الکترودها ۵، ۸ و ۱۲ میلی متر مشاهده نکردند (۳۴).

در واقع با کاهش فاصله به میزان حداقل فاصله داخلی الکترودها (حداقل فاصله داخلی ممکن) راندمان حذف کاهش داشت، زیرا متیل هیدروکسیدهای تشکیل شده در اثر برخورد با هم در اثر جاذبه الکترواستاتیک تخریب می شدند و امکان ته نشینی آلاینده ها رخ نمیداد (۳۵).

نتیجه گیری

نتایج حاصل از روش حذف به کمک الکترو-فنتون نشان داد در شرایط $\text{pH}=3$ ، جریان ورودی برابر ۰/۶ میلی آمپر، زمان واکنش ۲۰ دقیقه، غلظت آنتی بیوتیک ۵۰ میلی گرم بر لیتر و فاصله

ملاحظات اخلاقی
نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده ها و داده سازی را در این مقاله رعایت کرده اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می کنند.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد با عنوان «بررسی مقایسه ای حذف پنی سیلین G با استفاده از فرآیندهای الکتروکواگولاسیون و الکترو-فنتون، از محلول های آبی» می باشد که در سال ۱۳۹۴ در دانشگاه علوم پزشکی بیرجند تصویب و اجرا شد. بدین وسیله از مسئولین محترم دانشگاه علوم پزشکی و دانشکده بهداشت بیرجند و جناب آقای دکتر سجاد رحیمی که در تمامی مراحل انجام پروژه یار و همراه ما بودند، تشکر و قدردانی می شود.

References

1. Salehnia S. Comparison between electro coagulation and electrofenton processes on removal of penicillin G from aqueous solutions . Birjand: University of Medical Sciences School of Health Department of Public Health/ Environmental Health Engineering; 1394. 103p.
2. Oksana G, Vimal K, Ganna F, Tomas R, Roman G. Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/ psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant. Chemosphere. 2014; 111: 418-426.
3. I. Arslan A, Dogruel S, Baykal E, Gerone G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. Journal of Environmental Management. 2004; 73: 155-163.
4. Zümriye A, Özlem T. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. Process Biochemistry. 2005; 40: 831-847.
5. <http://fa.wikipedia.org/wiki>.
6. Yasmine Ait O, Malika C, Abdeltif A, Aicha B. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014; 2: 177-184.
7. Qian S, Jun H, Shubo D, Gang Y, Qing F. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. water research. 2010; 44: 417-426.
8. - Yaal L, Hadas M, Ines Z, Dror A. Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. water research. 2013; 47: 4349 - 4356.
9. Daniel R .A, Klaus K, Ayrton F. M. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. Science of the Total Environment. 2013; 443: 351-357.
10. Wang Ch, Chou W, Chung M, Kuot Y. COD removal from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, Desalination. 2010; 253: p. 129-134.
11. . Oller , Malato S, Sanchez-Perez J A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments

- for wastewater decontamination -A review, *Science of the Total Environment*. 2011; 409: 4141-4166.
12. Panizza M, Cerisola G. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *Water Res* 2009;43:339-344.
13. Atmaca E. Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. *J Hazard Mater*. 2009;163:109-114.
14. Zorpas AA, Costa CN. Combination of fenton oxidation and composting for the treatment of the olive solid residue and the olive mill wastewater from the olive oil industry in Cyprus, *Bioresour Technol* 2010; 101(20): 7984-7.
15. Zhuang L, Zhou S, Yuan Y, Liu M, Wang Y. A novel bioelectro-fenton system for coupling anodic COD removal with cathodic dye degradation. *Chem Engin J*. 2010; 163(1-2): 160-3.
16. Wu H, Wang S. Impacts of operating parameters on oxidation- reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by fenton processes. *J Hazard Mater*. 2012; 243:86-94.
17. Yang Y, Wang P, Shi S, Liu Y. Microwave enhanced fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *J Hazard Mater*. 2009; 168(1): 238-45.
18. Rahmani A, Shabanlu A, Mehralipour J, Mobarakian A. Electerophenton and Electro coagulation with iron electrodes Electro efficiency process for the removal of phenol from aqueous solution; Sixteenth National Congress of Environmental Health, 1392.(Persian).
19. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Research*. 2009; 43: 4392-4402.
20. Baqeri A, Mousavi GH, Khavanin A. Electerofenton process efficiency in industrial cleaners containing high concentrations of formaldehyde; *Journal of Health and Environment, Journal of Environmental Health Science*, Vol. 5, No. 2, 156-143, 1391. (Persian).
21. Khandegar, V, Saroha A K. Electrochemical treatment of textile effluent containing Acid Red 131 dye. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*. 2013; (1)18: 38-44.
22. Kobya M, Demirbas E, Can O T, Bayramoglu M. Treatment of levafix orange textile dye solution by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*. 2006; 132(2): 183-188.
23. Merzouk B, Zodi S, Potier O, Lapicque F, Leclerc J P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/ flotation reactor. *Separation and Purification Technology* 2013; 108:215-222.
24. Adhoum N. Treatment of Electroplating Wastewater Containing Cu²⁺, Zn²⁺ and Cr(VI) by Electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials B* 2004;112:207-213.
25. Chaudhary A, Goswami N, Grimes N. Electrolytic Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2003;78:877-883.
26. Lakshmipathiraj P Removal of Cr (VI) by Electrochemical Reduction Separation and Purification Technology. 2008;60:96-102.
27. Krthikeyan S, Titus A, Gnanamani A, Mandal AB, Sekaran G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and homogeneous fenton oxidation processes. *Desalination* 2011; 281: 438-45.
28. Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:1-9.
29. Yuksel E, Eyvaz M, Gurbulak E. Electrochemical treatment of colour index reactive orange 4 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2011; 32(1): 60-68.
30. Parsa JB, Vahidian H R, Soleymani AR, Abbasi M. Removal of Acid Brown 14 in aqueous media by electrocoagulation: Optimization parameters and minimizing of energy consumption. *Desalination*. 2011; 278(1): 295-302.
31. Jamshidi N, Torabian A, Azimi AK, Nabi Bidhendi GR, Jafarzadeh MT. Investigation of Phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO). *J. of Water and Wastewater*. 2009; 4: 24-29.
32. Yazdanbakhsh A, Sheykh Mohammadi A, Sardar M, Manshouri M. Investigation of combined process of coagulation and Fentonlike advanced oxidation to remove the antibiotic clarithromycin COD synthetic wastewater. *lorestan university of medical sciences*. 2011; 13(1):11-9.
33. Mondal B, Srivastava VC, Kushwaha J P, Bhatnagar R, Singh S, Mall ID. Parametric and multiple response optimization for the electrochemical treatment of textile printing dye-bath effluent. *Separation and Purification Technology*. 2013; 109: 135-143.
34. Phalakornkule C, Polgumhang S, Tongdaung W, Karakat B, Nuyut T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *Journal of Environmental Management*. 2010; 91(4): 918-926.
35. jafarzadeh N, Daneshvar N. Treatment of Textile Wastewater Containing Basic Dyes by Electrocoagulation Process. *water and wastewater*. 2006 ;57:22-29.