**دانشگاه علوم پزشکی**
**و خدمات بهداشتی درمانی کرمان**

**دانشکده بهداشت**

پایان‌نامه مقطع کارشناسی‌ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان

# سنتز و بررسی کارایی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC در فرایندهای فنتون هتروژن و جذب در حذف مترونیدازول از محلول های آبی و ارزیابی زیستی پساب خروجی

توسط

**نفیسه شریفی**

استاد راهنما

**دکتر هدی امیری**

استاد مشاور

**دکتر علیرضا نصیری**

شماره پایان‌نامه: **(۹۹/۱۰/۸/۱/۱۸)** **سال تحصیلی (مهر ۱۴۰۰)**

**KERMAN UNIVERSITY**
**OF MEDICAL SCIENCES**

## Faculty of Public Health

In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree (M.Sc.)

Title

# Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of metronidazole by $Fe_3O_4$@activated carbon nanocomposite in aqueous solution and bioassay of effluent

By

**Nafiseh Sharifi**

Supervisor

**Dr. Hoda Amiri**

Advisor

**Dr. Alireza Nasiri**

Thesis No: **(99.10.8.1.18)** Date: **(January, 2022)**

## چکیده

**مقدمه و اهداف:** آنتی‌بیوتیک مترونیدازول جهت درمان عفونت‌های باکتریایی مصرف زیادی دارد و درصدی از آن بدون متابولیزه شدن از بدن دفع می‌شود و سرانجام از طریق تخلیه فاضلاب، به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد می‌شود. هدف از این مطالعه سنتز نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4$@AC به روش همرسوبی[1] و بررسی کارایی آن در فرایند جذب و اکسیداسیون فنتون هتروژن به منظور حذف مترونیدازول از محلول‌های آبی بود.

**روش‌ها:** نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC با استفاده از روش همرسوبی سنتز شد و مشخصه یابی ساختاری نانوکامپوزیت با استفاده از آنالیزهای FTIR[2]، FESEM[3]، EDS[4]، Mapping، BET[5]، XRD[6] و VSM[7] انجام شد. سپس نانوکامپوزیت مغناطیسی بعنوان جاذب و کاتالیست در فرایند جذب و فنتون هتروژن در حذف مترونیدازول مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای موثر بر فرایند بهینه سازی شد. راندمان حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC تحت تاثیر پارامترهای pH (۳-۱۱)، مقدار $Fe_3O_4$@AC (۰/۱-۱g/L)، غلظت پراکسیدهیدروژن(۵-۳۰mmol/L)، غلظت اولیه مترونیدازول(۵-۳۰mg/L)، مدت زمان واکنش (5-min ۶۰) و دما (۲۰-۶۰°C) بررسی شد. پساب‌های تصفیه شده، با محاسبه درصد شاخص جوانه زنی [8] (GI%) مورد ارزیابی زیستی قرار گرفتند.

**یافته‌ها:** نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4$@AC با قدرت مغناطیسی بالا ($Ms^9$ =۴۳/۴۸ emu/g)، مساحت سطح بالا ($S_{BET}$ = ۲۱۰/۹۵$m^2$/g) در مقیاس نانو، با کمترین میزان کلوخگی و با ساختار شبه کروی سنتز شد. حداکثر راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی و سنتتیک طی فرایند جذب و در بهترین شرایط شامل: pH برابر با ۷، مقدارجاذب ۰/۵g/L، غلظت اولیه مترونیدازول۱۰mg/L، مدت زمان واکنش۶۰min و دما ۲۰°C


[1] Coprecipitation
[2] Fourier transform infrared spectroscopy
[3] Field emission scanning electron microscopy
[4] Energy dispersive spectroscopy
[5] Brunauer-Emmett-Teller
[6] X-ray diffraction
[7] Vibrating sample magnetometer
[8] Germination Index
[9] Saturation magnetization

به ترتیب۷۳/۷۷٪ و ۹۷/۶٪ بود. مطالعه مدل‌های سینتیک، ایزوترم و ترمودینامیک نشان داد فرایند جذب از مدل‌های سینتیک شبه درجه دوم و ایزوترم فروندلیچ تبعیت کرد و فرایند از نوع گرمازا بود.

حداکثر راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی و سنتتیک طی اکسیداسیون فنتون هتروژن و در بهترین شرایط شامل: pH برابر با ۵، مقدارکاتالیست۱g/L، غلظت پراکسیدهیدروژن۵mmol/L، غلظت اولیه مترونیدازول۵mg/L، مدت زمان واکنش۶۰min و دما ۲۰ °C به ترتیب۷۴/۷۵٪ و ۹۸/۰۳٪ بود. اکسیداسیون فنتون هتروژن از سینتیک شبه درجه اول پیروی کرد. راندمان حذف مترونیدازول در چهارمین مرتبه بازیابی و احیای نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC طی فرایند جذب و فنتون هتروژن به ترتیب ۸۶/۸۸٪ و ۷۸/۳۴٪ گزارش شد. نتایج ارزیابی زیستی کاهش قابل توجه سمیت پساب را پس از تصفیه طی فرایند جذب و فنتون هتروژن در برداشت.

**بحث و نتیجه‌گیری:** فرایند جذب و اکسیداسیون فنتون هتروژن با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC در تصفیه فاضلاب های محتوی آنتی‌بیوتیک کارایی بالایی از خود نشان داد.

**کلمات کلیدی:** فاضلاب، آنتی‌بیوتیک، جذب، فنتون هتروژن، ارزیابی زیستی.

**Abstract**

**Background and objectives**: Metronidazole (MNZ), widely used to treat human bacterial infections, and a percentage of it is excreted from the body without being metabolized, enters surface water and groundwater through sewage effluent that endangers the aqueous environment. The aim of this study was to synthesis $Fe_3O_4$@AC magnetic nanocomposite by Coprecipitation method and to evaluate its efficiency in removing metronidazole from aqueous solutions through adsorption and heterogeneous Fenton oxidation processes.

**Methods**: The $Fe_3O_4$ magnetic-activated carbon (AC) nanocomposite ($Fe_3O_4$@AC) was synthesized by coprecipitation and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, field emission scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy, Mapping, Brunauer–Emmett–Teller, X-ray powder diffraction and vibrating sample magnetometer analyzes. $Fe_3O_4$@AC was evaluated as an adsorbent for adsorption and catalyst for heterogeneous Fenton oxidation to removal of MNZ from aqueous solutions. MNZ removal efficiency was studied under the influence of several parameters such as pH (3-11), $Fe_3O_4$@AC dose (0.1-1 g/L), $H_2O_2$ concentration (5-30 mmol/L), initial MNZ concentration (5-30 mg/L), contact time (5-60 min) and temperature (20 -60°C). Bioassay of treated effluents was evaluated by the germination index.

**Results**: $Fe_3O_4$@AC was synthesized with high magnetic strength (43.48 emu/g) and large surface area (210.95 $m^2$/g) at nanoscale, With a least amount of agglomeration and pseudo spherical structure. The maximum MNZ removal efficiency from real and synthetic wastewater by adsorption was 73.8% and 97.6% at pH 7, adsorbent dosage of 0.5 g/L, initial MNZ concentration of 10 mg/L, contact time of 60 min and temperature of 20 °C respectively. The kinetic and isotherm equations showed that the process of adsorption followed the pseudo-second order kinetics and Freundlich isotherm. Also, the thermodynamic study demonstrated that the adsorption process was an exothermic process.

The maximum MNZ removal efficiency from real and synthetic wastewater by heterogeneous Fenton process was 74.75% and 98.03 % at pH 5, catalyst dosage of 1 g/L, $H_2O_2$ concentration of 5mmol/L, initial MNZ concentration of 5 mg/L, contact time of 60 min and temperature of 30 °C respectively. The kinetic studies showed that the oxidation degradation of MNZ followed pseudo-first order kinetic. Finally, the MNZ removal efficiency during the recovery and regeneration of $Fe_3O_4$@AC nanocomposite in the adsorption and heterogeneous Fenton processes was 86.88% and 78.34%, respectively. Bioassay results showed significant reductions in effluent toxicity after treatment with both processes.

**Conclusion**: Clearly, the $Fe_3O_4$@AC nanocomposite produced a high efficiency in the treatment of wastewater containing antibiotics by the adsorption and heterogeneous Fenton oxidation processes.

**Keywords**: Wastewater, Antibiotic, Adsorption, Heterogeneous Fenton, Bioassay.

**فهرست مندرجات**

**عنوان** **صفحه**


فهرست جداول ..... **ل**

فهرست تصاویر و نمودارها ..... **م**

فهرست ضمائم و پیوست‌ها ..... **ع**

چکیده .....

**فصل اول:مقدمه و اهداف**

۱-۱ مقدمه ..... **۲**

۱-۲ بیان مسئله و ضرورت موضوع ..... **۲**

۱-۳ اهداف کلی ..... **۶**

۱-۴ اهداف جزئی ..... **۶**

۱-۵ اهداف کاربردی ..... **۷**

۱-۶ سوالات تحقیق ..... **۸**

۱-۷ تعاریف واژه‌های کلیدی ..... **۹**

۱-۷-۱ فنتون ..... **۹**

۱-۷-۲ جذب ..... **۹**

۱-۷-۳ ارزیابی زیستی ..... **۱۰**

۱-۷-۴ آنتی‌بیوتیک ..... **۱۰**

**فصل دوم: بررسی متون**

۲-۱ مقدمه ..... **۱۲**

۲-۲ مترونیدازول ..... **۱۲**

۲-۳ فرایند جذب ..... **۱۳**

۲-۳-۱ انواع جاذب ها ..... **۱۴**

۲-۳-۲ نانوجاذب ها ..... **۱۴**

۲-۳-۳ نانوجاذب های مغناطیسی ..... ۱۴
۲-۴ فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)..... ۱۵
۲-۴-۱ فنتون ..... ۱۶
۲-۴-۱-۱ فنتون هموژن..... ۱۶
۲-۴-۱-۲ فنتون هتروژن ..... ۱۷
۲-۵ کاتالیست هموژن..... ۱۸
۲-۶ کاتالیست هتروژن ..... ۱۸
۲-۷ نانوکاتالیست هتروژن مغناطیسی اکسید آهن @ کربن فعال ($Fe_3O_4$@AC) ..... ۱۸
۲-۸ ارزیابی زیستی ..... ۲۰
۲-۹ مروری بر پژوهش‌های پیشین ..... ۲۱
۲-۹-۱ پژوهش های پیشین در زمینه فرایند جذب ..... ۲۱
۲-۹-۱-۱ پژوهش های پیشین در زمینه فرایند جذب در ایران ..... ۲۱
۲-۹-۱-۲ پژوهش های پیشین در زمینه فرایند جذب در سایر کشورها..... ۲۳
۲-۹-۲ پژوهش های پیشین در زمینه فرایند فنتون..... ۲۵
۲-۹-۲-۱ پژوهش های پیشین در زمینه فرایند فنتون هتروژن در ایران..... ۲۵
۲-۹-۲-۲پژوهش های پیشین در زمینه فرایند فنتون هتروژن در سایر کشور ها..... ۲۶

**فصل سوم: مواد و روش‌ها**

۳-۱ مقدمه ..... ۲۹
۳-۲ خلاصه مشخصات پژوهشی ..... ۲۹
۳-۳ زمان و مکان اجرای مطالعه..... ۲۹
۳-۴ مواد شیمیایی ..... ۲۹
۳-۵ وسایل و دستگاه‌ها ..... ۳۰
۳-۶ روش محاسبه حجم نمونه و تعداد آن در فرایند جذب ..... ۳۱
۳-۷ روش انجام آزمایش‌های فرایند جذب..... ۳۲

۳-۷-۱ تهیه محلول استوک ..... ۳۲
۳-۷-۲ سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC به روش هم رسوبی ..... ۳۲
۳-۷-۳ مشخصه یابی نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... ۳۳
۳-۷-۴ بهینه سازی پارامترهای موثر در حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۳۳
۳-۷-۴-۱ اثر pH ..... ۳۳
۳-۷-۴-۲ اثر مقدار جاذب ..... ۳۴
۳-۷-۴-۳ اثر غلظت اولیه مترونیدازول ..... ۳۴
۳-۷-۴-۴ اثر مدت زمان واکنش ..... ۳۴
۳-۷-۴-۵ اثر دما ..... ۳۴
۳-۷-۵ تعیین pH نقطه صفر بارالکتریکی ($pH_{ZPC}$) ..... ۳۴
۳-۷-۶ مطالعه سینتیک فرایند جذب ..... ۳۵
۳-۷-۷ مطالعه ایزوترم فرایند جذب ..... ۳۵
۳-۷-۸ مطالعه ترمودینامیک فرایند جذب ..... ۳۵
۳-۷-۹ روش بازیابی و احیا حرارتی نانوکامپوزیت مورد استفاده در فرایند جذب ..... ۳۵
۳-۷-۱۰ ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند جذب ..... ۳۵
۳-۷-۱۱ آنالیز کیفیت فیزیکی - شیمیایی فاضلاب واقعی تصفیه شده طی فرایند جذب ..... ۳۶
۳-۷-۱۲ راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی طی فرایند جذب ..... ۳۶
۳-۸ روش محاسبه حجم نمونه و تعداد آن در فرایند فنتون هتروژن ..... ۳۷
۳-۹ روش انجام آزمایش‌های فرایند فنتون هتروژن ..... ۳۹
۳-۹-۱ تهیه محلول استوک ..... ۳۹
۳-۹-۲ سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC به روش هم رسوبی ..... ۳۹
۳-۹-۳ تعیین مشخصات نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... ۳۹
۳-۹-۴ بهینه سازی پارامترهای موثر در حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۳۹
۳-۹-۴-۱ اثر pH ..... ۳۹

۳-۹-۴-۲ اثر مقدار کاتالیست ..... ۳۹
۳-۹-۴-۳ اثر غلظت پراکسیدهیدروژن ..... ۴۰
۳-۹-۴-۴ اثر غلظت اولیه مترونیدازول ..... ۴۰
۳-۹-۴-۵ اثر مدت زمان واکنش ..... ۴۰
۳-۹-۴-۶ اثر دما ..... ۴۰
۳-۹-۵ تعیین pH نقطه صفر بارالکتریکی ($pH_{ZPC}$) ..... ۴۰
۳-۹-۶ مطالعه سینتیک فرایند فنتون هتروژن ..... ۴۰
۳-۹-۷ روش بازیابی و احیا حرارتی نانوکامپوزیت مورد استفاده در فرایند فنتون هتروژن ..... ۴۱
۳-۹-۸ ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۴۱
۳-۹-۹ آنالیز کیفیت فیزیکی - شیمیایی فاضلاب واقعی تصفیه شده طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۴۱
۳-۹-۱۰ راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۴۱
۳-۱۰ ملاحظات اخلاقی ..... ۴۲
۳-۱۱ محدودیت های پژوهش ..... ۴۲

**فصل چهارم:یافته‌ها**

۴-۱ مقدمه ..... ۴۴
۴-۲ مشخصات نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... ۴۴
۴-۲-۱ نتایج آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) ..... ۴۴
۴-۲-۲ نتایج آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی(VSM) ..... ۴۵
۴-۲-۳ نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) ..... ۴۵
۴-۲-۴ نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس(EDS) ..... ۴۶
۴-۲-۵ نتایج آنالیز نقشه برداری عنصری به صورت نقطه‌ای (Mapping) ..... ۴۶
۴-۲-۶ نتایج آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) ..... ۴۷
۴-۲-۷ نتایج آنالیز BET ..... ۴۷
۴-۳ نتایج آزمایش‌های فرایندجذب ..... ۴۸

۴-۳-۱ نتایج بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند جذب ..... ۴۸
۴-۳-۱-۱ اثر pH بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۴۸
۴-۳-۱-۲ اثر مقدارجاذب بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۴۹
۴-۳-۱-۳ اثر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۵۰
۴-۳-۱-۴ اثر مدت زمان واکنش بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۵۱
۴-۳-۱-۵ اثر دما بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۵۱
۴-۳-۲ تعیین $pH_{ZPC}$ ..... ۵۲
۴-۳-۳ نتایج مطالعه سینتیک فرایند جذب ..... ۵۳
۴-۳-۴ نتایج مطالعه ایزوترم فرایند جذب ..... ۵۵
۴-۳-۵ نتایج مطالعه ترمودینامیک فرایند جذب ..... ۵۷
۴-۳-۶ راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده ..... ۵۸
۴-۳-۷ نتایج ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند جذب ..... ۵۹
۴-۳-۸ نتایج آنالیز کیفیت فیزیکی - شیمیایی فاضلاب واقعی تصفیه شده طی فرایند جذب ..... ۶۰
۴-۳-۹ راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی طی فرایند جذب ..... ۶۱
۴-۴ نتایج آزمایش‌های فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۱
۴-۴-۱ نتایج بهینه سازی پارامترهای موثر بر فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۱
۴-۴-۱-۱ اثر pH بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۱
۴-۴-۱-۲ اثر مقدارکاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۲
۴-۴-۱-۳ اثر غلظت پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۳
۴-۴-۱-۴ اثر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۴
۴-۴-۱-۵ اثر مدت زمان واکنش بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۴
۴-۴-۱-۶ اثر دما بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۵
۴-۴-۲ نتایج تعیین $pH_{ZPC}$ ..... ۶۶
۴-۴-۳ نتایج مطالعه سینتیک فرایند فنتون هتروژن ..... ۶۶

۴-۴-۴ راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده ..... ۶۸
۴-۴-۵ نتایج ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند فنتون هتروژن..... ۶۹
۴-۴-۶ نتایج آنالیز کیفیت فیزیکی - شیمیایی فاضلاب واقعی تصفیه شده طی فنتون هتروژن..... ۷۰
۴-۴-۷ راندمان حذف مترونیدازول از نمونه فاضلاب واقعی طی فرایند فنتون هتروژن..... ۷۱

**فصل پنجم:بحث و نتیجه‌گیری**

۵-۱ بحث و تفسیر ..... ۷۳
۵-۱-۱ مشخصات نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC..... ۷۳
۵-۱-۱-۱ آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR)..... ۷۳
۵-۱-۱-۲ آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)..... ۷۳
۵-۱-۱-۳ آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)..... ۷۴
۵-۱-۱-۴ آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)..... ۷۵
۵-۱-۱-۵ آنالیز نقشه برداری عنصری به صورت نقطه‌ای (Mapping)..... ۷۵
۵-۱-۱-۶ آنالیز طیف سنجی پراش پرتوایکس (XRD) ..... ۷۵
۵-۱-۱-۷ آنالیز BET..... ۷۶
۵-۱-۲ فرایند جذب..... ۷۶
۵-۱-۲-۱ بررسی اثر pH بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۷۶
۵-۱-۲-۲ بررسی اثر مقدارجاذب بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۷۷
۵-۱-۲-۳ بررسی اثر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۷۸
۵-۱-۲-۴ بررسی اثر مدت زمان واکنش بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب ..... ۷۸
۵-۱-۲-۵ بررسی اثر دما بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب..... ۷۹
۵-۱-۲-۶ بررسی سینتیک فرایند جذب ..... ۷۹
۵-۱-۲-۷ بررسی ایزوترم فرایند جذب..... ۸۰
۵-۱-۲-۸ بررسی ترمودینامیک فرایند جذب..... ۸۱
۵-۱-۲-۹ بررسی راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده ..... ۸۲

۵-۱-۲-۱۰ بررسی ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند جذب ..... ۸۲
۵-۱-۲-۱۱ بررسی راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی طی فرایند جذب ..... ۸۳
۵-۱-۲-۱۲ مکانیسم فرایند جذب ..... ۸۳
۵-۱-۳ فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۴
۵-۱-۳-۱ بررسی اثر pH بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۴
۵-۱-۳-۲ بررسی اثر مقدارکاتالیست بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۵
۵-۱-۳-۳ بررسی اثر غلظت پراکسیدهیدروژن بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۵
۵-۱-۳-۴ بررسی اثر غلظت اولیه مترونیدازول بر راندمان حذف آن طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۶
۵-۱-۳-۵ بررسی اثر مدت زمان واکنش بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۷
۵-۱-۳-۶ بررسی اثر دما بر راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۸
۵-۱-۳-۷ بررسی سینتیک فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۸
۵-۱-۳-۸ بررسی راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده ..... ۸۹
۵-۱-۳-۹ بررسی ارزیابی زیستی پساب تصفیه شده طی فرایند فنتون هتروژن ..... ۸۹
۵-۱-۳-۱۰ بررسی راندمان حذف مترونیدازول از فاضلاب واقعی طی فنتون هتروژن ..... ۹۰
۵-۱-۳-۱۱ مکانیسم فرایند فنتون هتروژن ..... ۹۰
۵-۲ نتیجه‌گیری ..... ۹۲
۵-۳ پیشنهادات ..... ۹۴
منابع ..... ۹۵
پیوست‌ها ..... ۱۱۰

**فهرست جداول**

**عنوان** **صفحه**

**جدول ۱-۲:** خصوصیات فیزیکی و شیمیایی مترونیدازول ..... **۱۳**

**جدول ۱-۳:** مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه ..... **۳۰**

**جدول ۲-۳:** دستگاه های مورد استفاده در این مطالعه..... **۳۰**

**جدول ۱-۴:** پارامترهای مربوط به سینتیک فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت$Fe_3O_4$@AC (pH: ۷)، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول:۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۵۴**

**جدول ۲-۴:** پارامترهای مربوط به ایزوترم فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت$Fe_3O_4$@AC (pH: ۷)، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه و دما : ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۵۷**

**جدول ۳-۴:** پارامترهای مربوط به ترمودینامیک فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت($Fe_3O_4$@AC pH:۷)، مقدارجاذب:۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول:۱۰میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه..... **۵۸**

**جدول ۴-۴:** کیفیت فیزیکی و شیمیایی فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی کرمان قبل از تصفیه طی فرایندجذب ..... **۶۰**

**ادامه جدول ۴-۴:** کیفیت فیزیکی و شیمیایی فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی کرمان قبل از تصفیه طی فرایند جذب..... **۶۱**

**جدول ۵-۴:** پارامترهای مربوط به سینتیک شبه درجه اول حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC طی فرایند فنتون هتروژن (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر و دما: ۳۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۷**

**جدول ۶-۴:** کیفیت فیزیکی و شیمیایی فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی کرمان قبل از تصفیه طی فرایند فنتون هتروژن..... **۷۰**

**جدول۱-۵:** مقایسه نتایج مطالعه حاضر با سایر مطالعات مشابه ..... **۹۳**

**ادامه جدول ۱-۵:** مقایسه نتایج مطالعه حاضر با سایر مطالعات مشابه ..... **۹۴**

## فهرست تصاویر و نمودارها

**عنوان** **صفحه**


**شکل ۱-۴:** طیف FTIR نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... **۴۴**

**شکل ۲-۴:** منحنی مغناطیسی آنالیز VSM نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC..... **۴۵**

**شکل ۳-۴:** آنالیز FESEM نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... **۴۵**

**شکل ۴-۴ :** آنالیز EDS نانوکامپوزت $Fe_3O_4$@AC ..... **۴۶**

**شکل ۵-۴:** آنالیز Mapping نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC..... **۴۶**

**شکل ۶-۴:** طیف XRD نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC..... **۴۷**

**شکل ۷-۴:** ایزوترم جذب – واجذب (الف) ، مساحت سطح BET (ب)، مساحت سطح BJH (پ) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC

..... **۴۸**

**شکل ۸-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب در مقادیر مختلف pH (مقدارجاذب: ۰/۳ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۲۰میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۴۹**

**شکل ۹-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب در مقادیر مختلف مقدارجاذب (pH:۷، غلظت اولیه مترونیدازول ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۴۹**

**شکل ۱۰-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب در مقادیر مختلف غلظت اولیه مترونیدازول (pH:۷، مقدار جاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۵۰**

**شکل ۱۱-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب در زمان های مختلف (pH:۷، مقدار جاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) (الف)، تغییرات شدت جذب مترونیدازول با گذشت زمان(ب) ..... **۵۱**

**شکل ۱۲-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب در دماهای مختلف (pH:۷، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)..... **۵۲**

**شکل ۱۳-۴:** $pH_{ZPC}$ نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC ..... **۵۲**

**شکل ۱۴-۴:** سینتیک شبه درجه اول فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC (pH:۷، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۵۳**

**شکل ۱۵-۴:** سینتیک شبه درجه دوم فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت$Fe_3O_4$@AC (pH:۷)، مقدارجاذب:۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۵۴**

**شکل ۱۶-۴:** ایزوترم لانگمویر جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت$Fe_3O_4$@AC (pH:۷) ، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش:۶۰ دقیقه و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۵۶**

**شکل ۱۷-۴:** ایزوترم فروندلیچ فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC (pH:۷)، مقدارجاذب: ۰/۵گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد)..... **۵۶**

**شکل ۱۸-۴:** ترمودینامیک فرایند جذب مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت$Fe_3O_4$@AC (pH:۷)، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول:۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه) ..... **۵۸**

**شکل ۱۹-۴:** راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند جذب با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده (pH:۷)، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش:۶۰ دقیقه و دما:۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۵۹**

**شکل ۲۰-۴:** تغیرات شاخص جوانه زنی کاهو، شاهی و تربچه آبیاری شده با فاضلاب واقعی قبل و بعد از تصفیه طی فرایند جذب (pH:۷)، مقدارجاذب: ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش:۶۰ دقیقه و دما:۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۰**

**شکل ۲۱-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در مقادیر مختلف pH (مقدارکاتالیست: ۰/۵گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۱۵ میلی‌مول بر لیتر،غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۲**

**شکل ۲۲-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در مقادیر مختلف مقدارکاتالیست (pH:۵، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۱۵ میلی مول بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۲**

**شکل ۲۳-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۳**

**شکل ۲۴-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در مقادیر مختلف غلظت اولیه مترونیدازول (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی گراد) ..... **۶۴**

**شکل ۲۵-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در زمان های مختلف (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۵ میلی‌گرم بر لیتر و دما: ۲۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۵**

**شکل ۲۶-۴:** تغییرات راندمان حذف مترونیدازول طی فرایند فنتون هتروژن در دماهای مختلف (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۵ میلی‌گرم بر لیتر) ..... **۶۶**

**شکل ۲۷-۴:** سینتیک شبه درجه اول حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC طی فرایند فنتون هتروژن (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر و دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۷**

**شکل ۲۸-۴:** سینتیک لانگمویر هینشل وود حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC طی فرایند فنتون هتروژن (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسید هیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر و دما ۳۰ درجه سانتی‌گراد) . **۶۸**

**شکل ۲۹-۴:** راندمان حذف مترونیدازول با استفاده از نانوکامپوزیت احیا شده طی فرایند فنتون هتروژن (pH:۵، مقدارکاتالیست: ۱گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی‌مول بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۵ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه و دما: ۳۰ درجه سانتی‌گراد) ..... **۶۹**

**شکل ۳۰-۴:** تغییرات شاخص جوانه زنی کاهو، شاهی و تربچه آبیاری شده با فاضلاب قبل و بعد از تصفیه طی فرایند فنتون هتروژن (pH: ۵، مقدارکاتالیست: ۱ گرم بر لیتر، غلظت پراکسیدهیدروژن: ۵ میلی مول بر لیتر، غلظت اولیه مترونیدازول: ۵ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان واکنش: ۶۰ دقیقه و دما: ۳۰ درجه سانتی گراد) ..... **۷۰**

**شکل ۱-۵:** ساختار یونی مترونیدازول در pH های متفاوت(۱۴۵) ..... **۷۷**

**شکل ۲-۵:** طیف FTIR نانوکامپوزیت $Fe_3O_4$@AC قبل و بعد از جذب مترونیدازول ..... **۸۴**

**شکل ۳-۵:** مکانیسم واکنش اکسیداسیون فنتون هتروژن ..... **۹۱**

**فهرست ضمائم و پیوست‌ها**

**عنوان** **صفحه**

**پیوست شماره ۱:** وضعیت مقاله ..... **۱۱۱**

**پیوست شماره ۲:** برگه اطلاعات ایمنی پراکسیدهیدروژن ..... **۱۱۲**

**پیوست شماره ۳:** برگه اطلاعات ایمنی هیدروکلریک اسید ..... **۱۱۳**

## فهرست کوتاه نوشته‌ها

| Abbreviations | |
|---|---|
| **AC** | Activated Carbon |
| **FTIR** | Fourier transform infrared spectroscopy |
| **FESEM** | Field emission scanning electron microscopy |
| **EDS** | Energy dispersive spectroscopy |
| **BET** | Brunauer-Emmet-Teller |
| **XRD** | X-ray diffraction |
| **VSM** | Vibrating sample magnetometer |
| **GI** | Germination Index |
| **emu** | electromagnetic unit |
| **DNA** | deoxyribonucleic acid |
| **UNEP** | United nations environmental programme |
| **WHO** | World Health Organization |
| **US EPA** | United States Environmental Protection Agency |
| **rGO** | Reduced graphene oxide |
| **nZVI** | Nano zero valent iron |
| **AOPs** | Advanced Oxidation Processes |
| **BOD** | Biochemical oxygen demand |
| **COD** | Chemical Oxygene Demand |
| **ppm** | Parts per million |
| **MWCNT** | Multi walled carbon nanotube |
| **CD** | cyclodextrin |
| **tet** | Tetrahedral |
| **oct** | Octahedral |
| **MC** | Methylcellulose |
| **nm** | Nanometre |
| **TOMATS** | Trioctylmethylammonium thiosalicylat |
| **CTM** | Chitosan, thiobarbituric acid, malondialdehyde |
| **HKUST-1** | Copper based metal-organic framework |
| **ZIF-67** | Cobalt-based metal-organic framework |
| **TOC** | Total organic carbon |
| **PAL** | Palygorskite |
| **MesoC** | Mesoporous carbon |
| **Uv-Vis** | Ultraviolet Visible |
| **HPLC** | High Performance Liquid Chromatography |
| **ZPC** | Zero point of charge |
| **$pH_i$** | pH initial |
| **$pH_f$** | pH final |
| **BJH** | Barret Joyner Halenda |
| **TSS** | Total suspended solids |

| | |
|---|---|
| **TDS** | Total Dissolved Sudpended |
| **Ms** | saturation magnetization |
| **Mr** | remnant magnetization |
| **Hc** | coercive force |
| **ACSO** | Activated carbon of Sargassum oligocystum |
| **IUPAC** | International Union of Pure Applied Chemistry |
| **SA** | sodium alginate |
| **MNZ** | metronidazole |
| **LOD** | Limit of Detection |
| **LOQ** | Limit of Quantification |
| **RSD** | Relative Standard Deviation |

## References


1. Burch KD, Han B, Pichtel J, Zubkov T. Removal efficiency of commonly prescribed antibiotics via tertiary wastewater treatment. Environmental Science and Pollution Research. 2019;26(7):6301-10.
2. Bello MM, Raman AAA. Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters. 2019;17(2):1125-42.
3. Malakootian M, Nasiri A, Asadipour A, Kargar E. Facile and green synthesis of ZnFe2O4@ CMC as a new magnetic nanophotocatalyst for ciprofloxacin degradation from aqueous media. Process Safety and Environmental Protection. 2019;129:138-51.
4. Ocampo-Pérez R, Orellana-Garcia F, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Velo-Gala I, López-Ramón M, et al. Nitroimidazoles adsorption on activated carbon cloth from aqueous solution. Journal of colloid and interface science. 2013;401:116-24.
5. Kafaei R, Papari F, Seyedabadi M, Sahebi S, Tahmasebi R, Ahmadi M, et al. Occurrence, distribution, and potential sources of antibiotics pollution in the water-sediment of the northern coastline of the Persian Gulf, Iran. Science of the Total Environment. 2018;627:703-12.
6. Sepehr MN, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Kazemian H, Zarrabi M. Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. Arabian Journal of Chemistry. 2017;10(5):611-23.
7. Malakootian M, Olama N, Nasiri A. Photocatalytic degradation of metronidazole from aquatic solution by TiO 2-doped Fe 3+ nano-photocatalyst. International journal of environmental science and technology. 2019;16(8):4275-84.
8. Aboudalle A, Fourcade F, Assadi AA, Domergue L, Djelal H, Lendormi T, et al. Reactive oxygen and iron species monitoring to investigate the electro-Fenton performances. Impact of the electrochemical process on the biodegradability of metronidazole and its by-products. Chemosphere. 2018;199:486-94.
9. Pérez T, Garcia-Segura S, El-Ghenymy A, Nava JL, Brillas E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the antibiotic metronidazole using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell and a CPC photoreactor. Electrochimica Acta. 2015;165:173-81.
10. Zarei AA, Tavassoli P, Bazrafshan E. Evaluation of UV/S2O8 process efficiency for removal of metronidazole (MNZ) from aqueous solutions. Water Science and Technology. 2018;2017(1):126-33.
11. Danner M-C, Robertson A, Behrends V, Reiss J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: occurrence and effects. Science of the Total Environment. 2019;664:793-804.
12. Xia Y, Zhang Q, Li G, Tu X, Zhou Y, Hu X. Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2019;96:256-63.

13. Asgari E, Sheikhmohammadi A, Yeganeh J. Application of the Fe3O4-chitosan nano-adsorbent for the adsorption of metronidazole from wastewater: Optimization, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. International Journal of Biological Macromolecules. 2020;164:694-706.
14. Wang D, Luo H, Liu L, Wei W, Li L. Adsorption characteristics and degradation mechanism of metronidazole on the surface of photocatalyst TiO2: A theoretical study. Applied Surface Science. 2019;478:896-905.
15. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. Desalination and Water Treatment. 2016;57(35):16435-44.
16. Kalhori EM, Ghahramani E, Al-Musawi TJ, Saleh HN, Sepehr MN, Zarrabi M. Effective reduction of metronidazole over the cryptomelane-type manganese oxide octahedral molecular sieve (K-OMS-2) catalyst: facile synthesis, experimental design and modeling, statistical analysis, and identification of by-products. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(34):34164-80.
17. Manjunath S, Kumar SM, Ngo HH, Guo W. Metronidazole removal in powder-activated carbon and concrete-containing graphene adsorption systems: Estimation of kinetic, equilibrium and thermodynamic parameters and optimization of adsorption by a central composite design. Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2017;52(14):1269-83.
18. Ahmed MJ. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons. Environmental toxicology and pharmacology. 2017;50:1-10.
19. Duan Z, Zhang W, Lu M, Shao Z, Huang W, Li J, et al. Magnetic Fe3O4/activated carbon for combined adsorption and Fenton oxidation of 4-chlorophenol. Carbon. 2020;167:351-63.
20. Badi MY, Azari A, Pasalari H, Esrafili A, Farzadkia M. Modification of activated carbon with magnetic Fe3O4 nanoparticle composite for removal of ceftriaxone from aquatic solutions. Journal of Molecular Liquids. 2018;261:146-54.
21. Danalıoğlu ST, Bayazit ŞS, Kuyumcu ÖK, Salam MA. Efficient removal of antibiotics by a novel magnetic adsorbent: Magnetic activated carbon/chitosan (MACC) nanocomposite. Journal of Molecular Liquids. 2017;240:589-96.
22. Michael SG, Michael-Kordatou I, Beretsou VG, Jäger T, Michael C, Schwartz T, et al. Solar photo-Fenton oxidation followed by adsorption on activated carbon for the minimisation of antibiotic resistance determinants and toxicity present in urban wastewater. Applied Catalysis B: Environmental. 2019;244:871-80.
23. Zhang M-h, Dong H, Zhao L, Wang D-x, Meng D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Science of the total environment. 2019;670:110-21.
24. Nasseh N, Taghavi L, Barikbin B, Nasseri MA, Allahresani A. FeNi3/SiO2 magnetic nanocomposite as an efficient and recyclable heterogeneous fenton-like catalyst for the oxidation of

metronidazole in neutral environments: Adsorption and degradation studies. Composites Part B: Engineering. 2019;166:328-40.

25. Ealias AM, Jose JV, Saravanakumar M. Biosynthesised magnetic iron nanoparticles for sludge dewatering via Fenton process. Environmental Science and Pollution Research. 2016;23(21):21416-30.

26. Kakavandi B, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Azizi M, Mirzaei A, Azari A. Application of Fe3O4@ C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016;314:178-88.

27. Chen F, Xie S, Huang X, Qiu X. Ionothermal synthesis of Fe3O4 magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H2O2. Journal of hazardous materials. 2017;322:152-62.

28. Niu H, Zhang D, Zhang S, Zhang X, Meng Z, Cai Y. Humic acid coated Fe3O4 magnetic nanoparticles as highly efficient Fenton-like catalyst for complete mineralization of sulfathiazole. Journal of hazardous materials. 2011;190(1-3):559-65.

29. Zhu G, Yu X, Xie F, Feng W. Ultraviolet light assisted heterogeneous Fenton degradation of tetracycline based on polyhedral Fe3O4 nanoparticles with exposed high-energy {110} facets. Applied Surface Science. 2019;485:496-505.

30. Wang W, Liu Y, Li T, Zhou M. Heterogeneous Fenton catalytic degradation of phenol based on controlled release of magnetic nanoparticles. Chemical Engineering Journal. 2014;242:1-9.

31. Babaei AA, Kakavandi B, Rafiee M, Kalantarhormizi F, Purkaram I, Ahmadi E, et al. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@ C). Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017;56:163-74.

32. Nguyen TD, Phan NH, Do MH, Ngo KT. Magnetic Fe2MO4 (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange. Journal of Hazardous Materials. 2011;185(2-3):653-61.

33. Munoz M, De Pedro ZM, Casas JA, Rodriguez JJ. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation–a review. Applied Catalysis B: Environmental. 2015;176:249-65.

34. Rizzo L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. Water research. 2011;45(15):4311-40.

35. Siddiqui AH, Tabrez S, Ahmad M. Validation of plant based bioassays for the toxicity testing of Indian waters. Environmental Monitoring and Assessment. 2011;179(1):241-53.

36. Saadi I, Raviv M, Berkovich S, Hanan A, Aviani I, Laor Y. Fate of soil-applied olive mill wastewater and potential phytotoxicity assessed by two bioassay methods. Journal of environmental quality. 2013;42(6):1791-801.

37. Babić S, Malev O, Pflieger M, Lebedev AT, Mazur DM, Kužić A, et al. Toxicity evaluation of olive oil mill wastewater and its polar fraction using multiple whole-organism bioassays. Science of the total environment. 2019;686:903-14.
38. Escher BI, Allinson M, Altenburger R, Bain PA, Balaguer P, Busch W, et al. Benchmarking organic micropollutants in wastewater, recycled water and drinking water with in vitro bioassays. Environmental science & technology. 2014;48(3):1940-56.
39. Iqbal M. Vicia faba bioassay for environmental toxicity monitoring: a review. Chemosphere. 2016;144:785-802.
40. Aguiar LL, Andrade-Vieira LF, de Oliveira David JA. Evaluation of the toxic potential of coffee wastewater on seeds, roots and meristematic cells of Lactuca sativa L. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2016;133:366-72.
41. Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. Environmental chemistry letters. 2013;11(3):209-27.
42. Goolsby TA, Jakeman B, Gaynes RP. Clinical relevance of metronidazole and peripheral neuropathy: a systematic review of the literature. International journal of antimicrobial agents. 2018;51(3):319-25.
43. Ighalo JO, Igwegbe CA, Adeniyi AG, Adeyanju CA, Ogunniyi S. Mitigation of Metronidazole (Flagyl) pollution in aqueous media by adsorption: a review. Environmental Technology Reviews. 2020;9(1):137-48.
44. De Lima L, Krakauer EL, Lorenz K, Praill D, MacDonald N, Doyle D. Ensuring palliative medicine availability: the development of the IAHPC list of essential medicines for palliative care. Journal of pain and symptom management. 2007;33(5):521-6.
45. Saidi I, Soutrel I, Floner D, Fourcade F, Bellakhal N, Amrane A, et al. Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole. Journal of hazardous materials. 2014;278:172-9.
46. Çeçen F, Aktas Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment: John Wiley & Sons; 2011.
47. Soliman N, Moustafa A. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. Journal of Materials Research and Technology. 2020;9(5):10235-53.
48. Karimi S, Yaraki MT, Karri RR. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2019;107:535-53.
49. Sadegh H, Ali GA, Gupta VK, Makhlouf ASH, Shahryari-Ghoshekandi R, Nadagouda MN, et al. The role of nanomaterials as effective adsorbents and their applications in wastewater treatment. Journal of Nanostructure in Chemistry. 2017;7(1):1-14.

50. Ali M, Hoque M, Safdar Hossain S, Biswas M. Nanoadsorbents for wastewater treatment: next generation biotechnological solution. International Journal of Environmental Science and Technology. 2020;17:4095-132.
51. Xiang Y, Xu Z, Wei Y, Zhou Y, Yang X, Yang Y, et al. Carbon-based materials as adsorbent for antibiotics removal: mechanisms and influencing factors. Journal of environmental management. 2019;237:128-38.
52. El-Sayed ME. Nanoadsorbents for water and wastewater remediation. Science of the Total Environment. 2020;739:139903.
53. Neha R, Adithya S, Jayaraman RS, Gopinath KP, Pandimadevi M, Praburaman L, et al. Nano-adsorbents an effective candidate for removal of toxic pharmaceutical compounds from aqueous environment: A critical review on emerging trends. Chemosphere. 2021:129852.
54. Kakhki RM. Application of magnetic nanoparticles modified with cyclodextrins as efficient adsorbents in separation systems. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2015;82(3):301-10.
55. Malakootian M, Nasiri A, Mahdizadeh H. Preparation of CoFe2O4/activated carbon@ chitosan as a new magnetic nanobiocomposite for adsorption of ciprofloxacin in aqueous solutions. Water Science and Technology. 2018;78(10):2158-70.
56. Zhao W, Tian Y, Chu X, Cui L, Zhang H, Li M, et al. Preparation and characteristics of a magnetic carbon nanotube adsorbent: its efficient adsorption and recoverable performances. Separation and Purification Technology. 2021;257:117917.
57. Karimi-Maleh H, Shafieizadeh M, Taher MA, Opoku F, Kiarii EM, Govender PP, et al. The role of magnetite/graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation. Journal of Molecular Liquids. 2020;298:112040.
58. Zhang M, Gao B, Varnoosfaderani S, Hebard A, Yao Y, Inyang M. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. Bioresource technology. 2013;130:457-62.
59. Magdy A, Fouad Y, Abdel-Aziz M, Konsowa A. Synthesis and characterization of Fe3O4/kaolin magnetic nanocomposite and its application in wastewater treatment. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017;56:299-311.
60. Esmaeili H, Mousavi SM, Hashemi SA, Chiang W-H, Ahmadpour Abnavi S. Activated carbon@ MgO@ Fe3O4 as an efficient adsorbent for As (III) removal. Carbon Letters. 2021;31(5):851-62.
61. Bozorgpour F, Ramandi HF, Jafari P, Samadi S, Yazd SS, Aliabadi M. Removal of nitrate and phosphate using chitosan/Al2O3/Fe3O4 composite nanofibrous adsorbent: comparison with chitosan/Al2O3/Fe3O4 beads. International journal of biological macromolecules. 2016;93:557-65.

62. Bao S, Tang L, Li K, Ning P, Peng J, Guo H, et al. Highly selective removal of Zn (II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe3O4@ SiO2 magnetic nano-adsorbent. Journal of colloid and interface science. 2016;462:235-42.
63. Zhang W, Li Q, Li J, Sun X, Shen J, Han W, et al. The preparation of layered hierarchical and cube-shaped magnetic Fe3O4/CaCO3 for efficient enrichment of Pb (II) from aqueous solutions. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. 2021:100600.
64. Falyouna O, Eljamal O, Maamoun I, Tahara A, Sugihara Y. Magnetic zeolite synthesis for efficient removal of cesium in a lab-scale continuous treatment system. Journal of colloid and interface science. 2020;571:66-79.
65. Deng J, Wu G, Yuan S, Zhan X, Wang W, Hu Z-H. Ciprofloxacin degradation in UV/chlorine advanced oxidation process: Influencing factors, mechanisms and degradation pathways. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2019;371:151-8.
66. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes. Journal of hazardous materials. 2014;275:121-35.
67. Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. Journal of environmental management. 2018;219:189-207.
68. Deng Y, Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. Current Pollution Reports. 2015;1(3):167-76.
69. Mandal T, Maity S, Dasgupta D, Datta S. Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. Desalination. 2010;250(1):87-94.
70. Malakootian M, Jaafarzadeh N, Dehdarirad A. Efficiency investigation of photo-Fenton process in removal of sodium dodecyl sulphate from aqueous solutions. Desalination and Water Treatment. 2016;57(51):24444-9.
71. Jaafarzadeh N, Amiri H, Ahmadi M. Factorial experimental design application in modification of volcanic ash as a natural adsorbent with Fenton process for arsenic removal. Environmental technology. 2012;33(2):159-65.
72. Soon AN, Hameed B. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. Desalination. 2011;269(1-3):1-16.
73. Atalay S, Ersöz G. Novel catalysts in advanced oxidation of organic pollutants: Springer; 2016.
74. Buthiyappan A, Aziz ARA, Daud WMAW. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. Reviews in Chemical Engineering. 2016;32(1):1-47.
75. Tang J, Wang J. Fe3O4-MWCNT Magnetic Nanocomposites as Efficient Fenton-Like Catalysts for Degradation of Sulfamethazine in Aqueous Solution. ChemistrySelect. 2017;2(33):10727-35.
76. Gao P, Song Y, Hao M, Zhu A, Yang H, Yang S. An effective and magnetic Fe2O3-ZrO2 catalyst for phenol degradation under neutral pH in the heterogeneous Fenton-like reaction. Separation and Purification Technology. 2018;201:238-43.

77. Zhang F, Xue X, Huang X, Yang H. Adsorption and heterogeneous Fenton catalytic performance for magnetic Fe 3 O 4/reduced graphene oxide aerogel. Journal of Materials Science. 2020;55(33):15695-708.
78. Xu L, Wang J. Magnetic nanoscaled Fe3O4/CeO2 composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol. Environmental science & technology. 2012;46(18):10145-53.
79. Khodadadi M, Panahi AH, Al-Musawi TJ, Ehrampoush M, Mahvi A. The catalytic activity of FeNi3@ SiO2 magnetic nanoparticles for the degradation of tetracycline in the heterogeneous Fenton-like treatment method. Journal of Water Process Engineering. 2019;32:100943.
80. Qin H, Cheng H, Li H, Wang Y. Degradation of ofloxacin, amoxicillin and tetracycline antibiotics using magnetic core–shell MnFe2O4@ C-NH2 as a heterogeneous Fenton catalyst. Chemical Engineering Journal. 2020;396:125304.
81. Wang M, Fang G, Liu P, Zhou D, Ma C, Zhang D, et al. Fe3O4@ β-CD nanocomposite as heterogeneous Fenton-like catalyst for enhanced degradation of 4-chlorophenol (4-CP). Applied Catalysis B: Environmental. 2016;188:113-22.
82. Farhadian N, Liu S, Asadi A, Shahlaei M, Moradi S. Enhanced heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutant via Fe-containing mesoporous silica composites: A review. Journal of Molecular Liquids. 2020:114896.
83. Scaria J, Gopinath A, Nidheesh P. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: heterogeneous Fenton process. Journal of Cleaner Production. 2021;278:124014.
84. Es' haghzade Z, Pajootan E, Bahrami H, Arami M. Facile synthesis of Fe3O4 nanoparticles via aqueous based electro chemical route for heterogeneous electro-Fenton removal of azo dyes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017;71:91-105.
85. Pouran SR, Raman AAA, Daud WMAW. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. Journal of Cleaner Production. 2014;64:24-35.
86. Díaz-Blancas V, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Alonso-Dávila P, Moral-Rodríguez A. 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2018;349:82-91.
87. Hassani A, Karaca M, Karaca S, Khataee A, Açışlı Ö, Yılmaz B. Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process. Journal of environmental management. 2018;211:53-62.
88. Jafari AJ, Kakavandi B, Jaafarzadeh N, Kalantary RR, Ahmadi M, Babaei AA. Fenton-like catalytic oxidation of tetracycline by AC@ Fe3O4 as a heterogeneous persulfate activator: adsorption and degradation studies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2017;45:323-33.

89. Ugwu EI, Agunwamba JC. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. Environmental monitoring and assessment. 2020;192(4):1-12.
90. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpää M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. Chemical Engineering Journal. 2013;219:499-511.
91. Dias JM, Alvim-Ferraz MC, Almeida MF, Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. Journal of environmental management. 2007;85(4):833-46.
92. Joshi S, Garg V, Kataria N, Kadirvelu K. Applications of Fe3O4@ AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater. Chemosphere. 2019;236:124280.
93. Nazari P, Askari N, Rahman Setayesh S. Oxidation-precipitation of magnetic Fe3O4/AC nanocomposite as a heterogeneous catalyst for electro-Fenton treatment. Chemical Engineering Communications. 2020;207(5):665-75.
94. Fatta-Kassinos D, Dionysiou DD, Kümmerer K. Wastewater reuse and current challenges: Springer; 2016.
95. Hader D, Erzinger G. Bioassays: Advanced methods and applications: Elsevier; 2017.
96. Wieczerzak M, Namieśnik J, Kudłak B. Bioassays as one of the Green Chemistry tools for assessing environmental quality: A review. Environment International. 2016;94:341-61.
97. Magdaleno A, Gavensky MP, Fassiano AV, De Molina MCR, Santos M, March H, et al. Phytotoxicity and genotoxicity assessment of imazethapyr herbicide using a battery of bioassays. Environmental Science and Pollution Research. 2015;22(23):19194-202.
98. Babu DS, Srivastava V, Nidheesh P, Kumar MS. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. Science of the Total Environment. 2019;696:133961.
99. Dos Santos FE, Carvalho MSS, Silveira GL, Correa FF, das Graças Cardoso M, Andrade-Vieira LF, et al. Phytotoxicity and cytogenotoxicity of hydroalcoholic extracts from Solanum muricatum Ait. and Solanum betaceum Cav.(Solanaceae) in the plant model Lactuca sativa. Environmental Science and Pollution Research. 2019;26(27):27558-68.
100. Giorgetti L. Effects of nanoparticles in plants: phytotoxicity and genotoxicity assessment. Nanomaterials in Plants, Algae and Microorganisms. 2019:65-87.
101. Visioli G, Conti FD, Menta C, Bandiera M, Malcevschi A, Jones DL, et al. Assessing biochar ecotoxicology for soil amendment by root phytotoxicity bioassays. Environmental monitoring and assessment. 2016;188(3):166.
102. Ngo LK, Price HL, Bennett WW, Teasdale PR, Jolley DF. DGT and selective extractions reveal differences in arsenic and antimony uptake by the white icicle radish (Raphanus sativus). Environmental Pollution. 2020;259:113815.

103. Pinho IA, Lopes DV, Martins RC, Quina MJ. Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds. Chemosphere. 2017;185:258-67.
104. Jakubus M, Bakinowska E. Practical applicability of germination index assessed by logistic models. Compost Science & Utilization. 2018;26(2):104-13.
105. Nasiri A, Malakootian M, Shiri MA, Yazdanpanah G, Nozari M. CoFe 2 O 4@ methylcellulose synthesized as a new magnetic nanocomposite to tetracycline adsorption: modeling, analysis, and optimization by response surface methodology. Journal of Polymer Research. 2021;28(5):1-23.
106. Kasraei R, Malakootian M, Mohamadi M. Synthesis of Fe3O4 nanoparticles@ Trioctylmethylammonium thiosalicylat (TOMATS) as a new magnetic nanoadsorbent for adsorption of ciprofloxacin in aqueous solution. Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2021;235(7):885-908.
107. Azizi A. Green Synthesized Fe 3 O 4/Cellulose Nanocomposite Suitable Adsorbent for Metronidazole Removal. Polymer Science, Series B. 2020;62(5):572-82.
108. Kahkha MRR, Ebrahimzadeh G, Salarifar A. Removal of Metronidazole residues from aqueous solutions based on magnetic multiwalled carbon nanotubes by response surface methodology and isotherm study. Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal. 2020;3(03):44-53.
109. Malakootian M, Nasiri A, Mahdizadeh H. Metronidazole adsorption on CoFe2O4/Activated Carbon@ Chitosan as a new magnetic biocomposite: modelling, analysis, and optimization by response surface methodology. Desalination and Water Treatment. 2019;164:215-27.
110. Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Nasseri MA. Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). Composites Part B: Engineering. 2019;159:146-56.
111. Ahamad T, Naushad M, Al-Shahrani T, Al-Hokbany N, Alshehri SM. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. International journal of biological macromolecules. 2020;147:258-67.
112. Sharma G, Bhogal S, Kumar A, Naushad M, Sharma S, Ahamad T, et al. AgO/MgO/FeO@ Si3N4 nanocomposite with robust adsorption capacity for tetracycline antibiotic removal from aqueous system. Advanced Powder Technology. 2020;31(10):4310-8.
113. Sahoo SK, Padhiari S, Biswal S, Panda B, Hota G. Fe3O4 nanoparticles functionalized GO/g-C3N4 nanocomposite: an efficient magnetic nanoadsorbent for adsorptive removal of organic pollutants. Materials Chemistry and Physics. 2020;244:122710.
114. Aydin S, Aydin ME, Beduk F, Ulvi A. Removal of antibiotics from aqueous solution by using magnetic Fe3O4/red mud-nanoparticles. Science of the total environment. 2019;670:539-46.
115. Wu G, Ma J, Li S, Guan J, Jiang B, Wang L, et al. Magnetic copper-based metal organic framework as an effective and recyclable adsorbent for removal of two fluoroquinolone antibiotics from aqueous solutions. Journal of colloid and interface science. 2018;528:360-71.

116. Hashemzadeh B, Alamgholiloo H, Pesyan NN, Asgari E, Sheikhmohammadi A, Yeganeh J, et al. Degradation of Ciprofloxacin Using Hematite/MOF Nanocomposite as a Heterogeneous Fenton-like Catalyst: A Comparison of Composite and Core− Shell Structures. Chemosphere. 2021:130970.
117. Rahimi SM, Al-Musawi TJ, Arghavan FS, Nasseh N. Mechanism and efficiency of metronidazole removal via adsorption and heterogeneous Fenton reaction using FeNi3 nanoparticles. DESALINATION AND WATER TREATMENT. 2021;234:136-46.
118. Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Nasseri MA. Degradation of metronidazole antibiotic using a novel synthesized magnetic nanocomposite in heterogeneous Fenton-like catalytic process. Journal of Water and Wastewater/Ab va Fazilab. 2019;30(4):94-108.
119. Li X, Cui K, Guo Z, Yang T, Cao Y, Xiang Y, et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. Chemical Engineering Journal. 2020;379:122324.
120. Liu J, Wu X, Liu J, Zhang C, Hu Q, Hou X. Ofloxacin degradation by Fe3O4-CeO2/AC Fenton-like system: Optimization, kinetics, and degradation pathways. Molecular Catalysis. 2019;465:61-7.
121. Luo T, Wang M, Tian X, Nie Y, Yang C, Lin H-M, et al. Safe and efficient degradation of metronidazole using highly dispersed β-FeOOH on palygorskite as heterogeneous Fenton-like activator of hydrogen peroxide. Chemosphere. 2019;236:124367.
122. Tang J, Wang J. Fenton-like degradation of sulfamethoxazole using Fe-based magnetic nanoparticles embedded into mesoporous carbon hybrid as an efficient catalyst. Chemical Engineering Journal. 2018;351:1085-94.
123. Hu Y, Wang G, Huang M, Lin K, Yi Y, Fang Z, et al. Enhanced degradation of metronidazole by heterogeneous sono-Fenton reaction coupled ultrasound using Fe3O4 magnetic nanoparticles. Environmental Technology. 2017:1-22.
124. Al-Musawi TJ, Rajiv P, Mengelizadeh N, Arghavan FS, Balarak D. Photocatalytic efficiency of CuNiFe2O4 nanoparticles loaded on multi-walled carbon nanotubes as a novel photocatalyst for ampicillin degradation. Journal of Molecular Liquids. 2021;337:116470.
125. Rajabi S, Nasiri A, Hashemi M. Enhanced activation of persulfate by CuCoFe2O4@ MC/AC as a novel nanomagnetic heterogeneous catalyst with ultrasonic for metronidazole degradation. Chemosphere. 2022;286:131872.
126. Jaafarzadeh N, Ghanbari F, Ahmadi M, Omidinasab M. Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction: Permanganate, electro-Fenton and Co3O4/UV/peroxymonosulfate. Chemical Engineering Journal. 2017;308:142-50.
127. Komilis DP, Tziouvaras IS. A statistical analysis to assess the maturity and stability of six composts. Waste Management. 2009;29(5):1504-13.
128. Federation WE, Association A. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA. 2005.

129. Malakootian M, Kannan K, Gharaghani MA, Dehdarirad A, Nasiri A, Shahamat YD, et al. Removal of metronidazole from wastewater by Fe/charcoal micro electrolysis fluidized bed reactor. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019;7(6):103457.
130. Alquadeib BT. Development and validation of a new HPLC analytical method for the determination of diclofenac in tablets. Saudi pharmaceutical journal. 2019;27(1):66-70.
131. Jawad AH, Norrahma SSA, Hameed B, Ismail K. Chitosan-glyoxal film as a superior adsorbent for two structurally different reactive and acid dyes: Adsorption and mechanism study. International journal of biological macromolecules. 2019;135:569-81.
132. Anastopoulos I, Bhatnagar A, Lima EC. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. Journal of Molecular Liquids. 2016;221:954-62.
133. Mukwevho N, Gusain R, Fosso-Kankeu E, Kumar N, Waanders F, Ray SS. Removal of naphthalene from simulated wastewater through adsorption-photodegradation by ZnO/Ag/GO nanocomposite. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020;81:393-404.
134. Ren G, Wang X, Huang P, Zhong B, Zhang Z, Yang L, et al. Chromium (VI) adsorption from wastewater using porous magnetite nanoparticles prepared from titanium residue by a novel solid-phase reduction method. Science of The Total Environment. 2017;607:900-10.
135. Alvarez-Ramirez J, Femat R, Meraz M, Ibarra-Valdez C. Some remarks on the Langmuir–Hinshelwood kinetics. Journal of Mathematical Chemistry. 2016;54(2):375-92.
136. Ma H, Yu B, Wang Q, Owens G, Chen Z. Enhanced removal of pefloxacin from aqueous solution by adsorption and Fenton-like oxidation using NH2-MIL-88B. Journal of Colloid and Interface Science. 2021;583:279-87.
137. Zubir NA, Yacou C, Zhang X, da Costa JCD. Optimisation of graphene oxide–iron oxide nanocomposite in heterogeneous Fenton-like oxidation of Acid Orange 7. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014;2(3):1881-8.
138. Wang H, Li Z, Yahyaoui S, Hanafy H, Seliem MK, Bonilla-Petriciolet A, et al. Effective adsorption of dyes on an activated carbon prepared from carboxymethyl cellulose: Experiments, characterization and advanced modelling. Chemical Engineering Journal. 2021;417:128116.
139. Xiong Y, Tong Q, Shan W, Xing Z, Wang Y, Wen S, et al. Arsenic transformation and adsorption by iron hydroxide/manganese dioxide doped straw activated carbon. Applied Surface Science. 2017;416:618-27.
140. Parlayıcı Ş, Pehlivan E. Removal of metals by Fe3O4 loaded activated carbon prepared from plum stone (Prunus nigra): kinetics and modelling study. Powder technology. 2017;317:23-30.
141. Tamaddon F, Mosslemin MH, Asadipour A, Gharaghani MA, Nasiri A. Microwave-assisted preparation of ZnFe2O4@ methyl cellulose as a new nano-biomagnetic photocatalyst for photodegradation of metronidazole. International journal of biological macromolecules. 2020;154:1036-49.

142. Foroutan R, Mohammadi R, Razeghi J, Ramavandi B. Performance of algal activated carbon/Fe3O4 magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solutions. Algal Research. 2019;40:101509.
143. Ece MSa, Kutluay S, Şahin Om, Horoz S. Development of novel Fe3O4/AC@ SiO2@ 1, 4-DAAQ magnetic nanoparticles with outstanding VOC removal capacity: characterization, optimization, reusability, kinetics, and equilibrium studies. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2020;59(48):21106-23.
144. Harja M, Ciobanu G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite. Science of the Total Environment. 2018;628:36-43.
145. Carrales-Alvarado D, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Rivera-Utrilla J. Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. Journal of colloid and interface science. 2014;436:276-85.
146. Carrales-Alvarado D, Leyva-Ramos R, Martínez-Costa J, Ocampo-Pérez R. Competitive adsorption of dimetridazole and metronidazole antibiotics on carbon materials from aqueous solution. Water, Air, & Soil Pollution. 2018;229(4):1-15.
147. Rathi BS, Kumar PS. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. Environmental Pollution. 2021;280:116995.
148. Aljeboree AM, Alshirifi AN, Alkaim AF. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. Arabian journal of chemistry. 2017;10:S3381-S93.
149. Mohseni-Bandpi A, Al-Musawi TJ, Ghahramani E, Zarrabi M, Mohebi S, Vahed SA. Improvement of zeolite adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe3O4 nanoparticles. Journal of Molecular Liquids. 2016;218:615-24.
150. Tanzifi M, Hosseini SH, Kiadehi AD, Olazar M, Karimipour K, Rezaiemehr R, et al. Artificial neural network optimization for methyl orange adsorption onto polyaniline nano-adsorbent: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. Journal of Molecular Liquids. 2017;244:189-200.
151. Malakootian M, Nasiri A, Mahdizadeh H. Metronidazole adsorption on CoFe2O4 /activated carbon@chitosan as a new magnetic biocomposite: Modelling, analysis, and optimization by response surface methodology. Desalination and Water Treatment. 2019;164:215-27.
152. Rasoulzadeh H, Mohseni-Bandpei A, Hosseini M, Safari M. Mechanistic investigation of ciprofloxacin recovery by magnetite–imprinted chitosan nanocomposite: isotherm, kinetic, thermodynamic and reusability studies. International journal of biological macromolecules. 2019;133:712-21.
153. Toor M, Jin B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. Chemical Engineering Journal. 2012;187:79-88.
154. Errais E, Duplay J, Darragi F, M'Rabet I, Aubert A, Huber F, et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. Desalination. 2011;275(1-3):74-81.

155. Theydan SK, Ahmed MJ. Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2012;97:116-22.
156. Mohammadi Z, Kelishami AR, Ashrafi A. Application of Ni0. 5Zn0. 5Fe2O4 magnetic nanoparticles for diclofenac adsorption: isotherm, kinetic and thermodynamic investigation. Water Science and Technology. 2021;83(6):1265-77.
157. Salvador F, Martin-Sanchez N, Sanchez-Hernandez R, Sanchez-Montero MJ, Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: thermal regeneration. Microporous and Mesoporous Materials. 2015;202:259-76.
158. Yadav S, Asthana A, Singh AK, Chakraborty R, Vidya SS, Susan MABH, et al. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using a polymer composite of magnetic/β-cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. Journal of Hazardous Materials. 2021;409:124840.
159. Naddafi K, Martinez SS, Nabizadeh R, Yaghmaeian K, Shahtaheri SJ, Amiri H. Chlorpyrifos remediation in agriculture runoff with homogeneous solar photo-Fenton reaction at near neutral pH: phytotoxicity assessment. Water Science and Technology. 2021;83(1):212-22.
160. Kwarciak-Kozłowska A, Fijałkowski KL. Efficiency assessment of municipal landfill leachate treatment during advanced oxidation process (AOP) with biochar adsorption (BC). Journal of Environmental Management. 2021;287:112309.
161. Liu X, Tian J, Li Y, Sun N, Mi S, Xie Y, et al. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe3O4 nanoparticles functionalized activated carbon. Journal of hazardous materials. 2019;373:397-407.
162. Hua Z, Ma W, Bai X, Feng R, Yu L, Zhang X, et al. Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A catalyzed by efficient adsorptive Fe 3 O 4/GO nanocomposites. Environmental Science and Pollution Research. 2014;21(12):7737-45.
163. Tolba A, Alalm MG, Elsamadony M, Mostafa A, Afify H, Dionysiou DD. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe3O4-MWCNTs. Process Safety and Environmental Protection. 2019;128:273-83.
164. Bao C, Zhang H, Zhou L, Shao Y, Ma J, Wu Q. Preparation of copper doped magnetic porous carbon for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton-like reaction. RSC advances. 2015;5(88):72423-32.
165. Karthikeyan S, Titus A, Gnanamani A, Mandal A, Sekaran G. Treatment of textile wastewater by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation processes. Desalination. 2011;281:438-45.
166. Salari M, Rakhshandehroo GR, Nikoo MR, Zerafat MM, Mooselu MG. Optimal degradation of Ciprofloxacin in a heterogeneous Fenton-like process using (δ-FeOOH)/MWCNTs nanocomposite. Environmental Technology & Innovation. 2021;23:101625.

167. Hassan H, Hameed B. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. Chemical Engineering Journal. 2011;171(3):912-8.
168. Arimi MM. Modified natural zeolite as heterogeneous Fenton catalyst in treatment of recalcitrants in industrial effluent. Progress in Natural Science: Materials International. 2017;27(2):275-82.
169. Zha S, Cheng Y, Gao Y, Chen Z, Megharaj M, Naidu R. Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. Chemical Engineering Journal. 2014;255:141-8.
170. Nosaka Y, Nosaka AY. Langmuir–Hinshelwood and Light-Intensity Dependence Analyses of Photocatalytic Oxidation Rates by Two-Dimensional-Ladder Kinetic Simulation. The Journal of Physical Chemistry C. 2018;122(50):28748-56.
171. Liu L, Xu Q, Owens G, Chen Z. Fenton-oxidation of rifampicin via a green synthesized rGO@ nFe/Pd nanocomposite. Journal of Hazardous Materials. 2021;402:123544.
172. Balarak D, Baniasadi M, Bazzi M. Adsorption Equilibrium and Thermodynamic Studies of Ciprofloxacin from Aqueous Solutions by Magnetic Bentonite Nanocomposites. International Journal of Pharmaceutical Investigation. 2020;10(3):339-43.
173. Tian Y, He X, Zhou H, Tian X, Nie Y, Zhou Z, et al. Efficient fenton-like degradation of ofloxacin over bimetallic Fe–Cu@ Sepiolite composite. Chemosphere. 2020;257:127209.
174. Bai Z, Yang Q, Wang J. Degradation of sulfamethazine antibiotics in Fenton-like system using Fe3O4 magnetic nanoparticles as catalyst. Environmental Progress & Sustainable Energy. 2017;36(6):1743-53.

## صورت‌جلسه دفاع از پایان‌نامه:

بسمه تعالی

تاریخ .....

صورتجلسه دفاع از پایان نامه

شماره۹۹/۱۰/۸۰/۱۸

پیوست.....

دانشگاه علوم پزشکی کرمان

تحصیلات تکمیلی دانشگاه

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی خواهشمند است نظر خود را در مورد پایان نامه خانم نفیسه شریفی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط تحت عنوان "سنتز و بررسی کارایی نانو کامپوزیت $Fe_3O_4$@AC در فرایندهای فنتون هتروژن و جذب در حذف مترونیدازول از محلول های آبی و ارزیابی زیستی پساب خروجی" به راهنمایی خانم دکتر هدی امیری اعلام نمائید. در ساعت ۱۲ روز سه شنبه مورخ ۱۴۰۰/۱۰/۱۴ با حضور اعضای محترم هیات داوران متشکل از:

| سمت | نام و نام خانوادگی | امضا |
|---|---|---|
| الف:استاد(ان) راهنما | خانم دکتر هدی امیری | |
| ب: استاد(ان) مشاور | آقای دکتر علیرضا نصیری | |
| ج: عضو هیات داوران (داخلی) | خانم دکتر مریم فرجی | |
| د :عضو هیات داوران (خارجی) | آقای دکتر سجاد زارع | |
| ه :نماینده تحصیلات تکمیلی | خانم دکتر هستی دارایی | |

تشکیل گردید و ضمن ارزیابی به شرح پیوست با درجه عالی و نمره ۲۰ مورد تأیید قرار گرفت.

دانشکده بهداشت

مهر و امضاء معاون آموزشی