

## Research Paper

# Optimization of Photocatalytic Degradation of Cephalexin Drug Contaminant from Aqueous Solutions by Synthesized Zn-MOC Nanostructures Using Response Surface Methodology

Tahereh Jafarizadeh<sup>1</sup>, Payam Hayati<sup>2\*</sup>, Hassan Zare Neyrizi<sup>1</sup>, Zohreh Mehrabadi<sup>1</sup>, Mohammad Hossein Farjam<sup>1</sup>

1- Department of Chemistry, Firoozabad Branch, Islamic Azad University, Firoozabad, Iran

2- Persian Gulf Science and Technology Park, Nano Gostaran Navabegh Fardaye Dashtestan Company, Borazjan, Iran

Received: 2021/05/04

Revised:

Accepted: 2021/06/26

Use your device to scan and read the article online



DOI: [10.30495/jnm.2021.4681](https://doi.org/10.30495/jnm.2021.4681)

### Keywords:

Cephalexin, Response surface methods, Zn-MOC, photocatalyst, nanostructure

### Abstract

**Introduction:** Medicinal sewages are considered as one of the most dangerous sewages due to their effects on human health and the environment. The aim of the present study was to investigate the photodegradation of cephalexin contaminants in aqueous solutions using synthetic photocatalyst nanostructure.

**Materials and Methods:** In this study, a new metal-organic compound (Zn-MOC) synthesized by the synthetic sonocyte (4-cyanophenyl) porphyrin synthetic ligand (nanostructure) was used to optically degrade cephalexin. All parameters affecting the degradation efficiency of pollutants, including pH, irradiation time, amount of photocatalyst, and cephalexin concentration, are investigated and optimized using the central cube design (CCD) method, which is one of the response surface methods (RSM).

**Results:** Zn-based synthetic photocatalyst nanostructure (Zn-MOC) showed very high efficiency (94.20%) in the degradation of cephalexin in the presence of visible light.

**Conclusion:** The synthetic photocatalyst used in this study showed high efficiency in a shorter time. Also, the optimal parameter values affecting the photodegradation process of cephalexin were observed by Zn-MOC at pH=4 the amount of photocatalyst was 0.90 g/l, the irradiation time was 45 minutes and the contaminant concentration was 4.80 mg /l.

**Citation:** Tahereh Jafarizadeh, Payam Hayati, Hassan Zare Neyrizi, Zohreh Mehrabadi, Mohammad Hossein Farjam. Optimization of Photocatalytic Degradation of Cephalexin Drug Contaminant from Aqueous Solutions by Synthesized Zn-MOC Nanostructures Using Response Surface Methodology. *Journal of New Materials*. 2021; 11 (43):94-108

**Corresponding author:** Payam Hayati

**Address:** Persian Gulf Science and Technology Park, Nano Gostaran Navabegh Fardaye Dashtestan Company, Borazjan, Iran

**Tell:**

**Email:** [payamhayati@yahoo.com](mailto:payamhayati@yahoo.com) , [payamhayati@pgs.usb.ac.ir](mailto:payamhayati@pgs.usb.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Environmental pollution is one of the most important problems that human beings face and due to the increase in population and the increasing expansion of industries, the importance of controlling environmental pollution and preventing its exponential growth is felt more than ever. Problems caused by the presence of pollutants that are not biologically eliminated, have led humans to identify different ways to eliminate or reduce them. There are different types of environmental pollutants, one of the most important environmental pollutants are drug pollutants [1]. The presence of active pharmaceutical ingredients (APIs) in aqueous media was first reported in 1980 [2]. Conventional wastewater treatment is not able to effectively remove drugs such as antibiotics [5]. Therefore, it is important to remove the remaining antibiotics from the environment. Cephalexin is a first-generation cephalosporin antibiotic [6] and with a wide range of antibacterial activities and high solubility in water, it is widely used to treat a variety of infections in humans caused by gram-positive and gram-negative bacteria [7]. Various techniques such as membrane separation of liquids, solid phase extraction, etc. have been used to destroy cephalexin [9]. Nanotechnology has emerged as one of the most attractive water treatment technologies. The advantages of using nanomaterials include high surface area, high reactivity, on-site fabrication and high potential in water treatment [10]. The aim of this study was to investigate the degradation of cephalexin antibiotics from aqueous solutions by Zn-MOC photo catalyst.

### Materials and Methods

A new metal-organic compound (Zn-MOC) was synthesized by the synthetic ligand mesotherapy (4-cyanophenyl) porphyrin

using the solvothermal and sonochemical methods [14]. Response surface methodology (RSM) was used to optimize the effective parameters in the process of photodegradation of cephalexin. The response surface method (RSM) in Design Expert software is a powerful tool for statistical modeling, which is performed using the least number of practical experiments according to the test design [17]. In this research, the central cube design (CCD) method, which is one of the response surface methods, was used to optimize the effective parameters in the process of photodegradation of cephalexin. Many variables may affect the response of the system, but it is not possible to control all of these variables. Therefore, it is necessary to select the independent variables and interactions that have the greatest effect on the system response. In this research, first, by reviewing previous studies in the field of photodegradation, effective parameters in the process were identified [18]. The parameters studied in the process of photodegradation of cephalexin prepared with photocatalyst were pH, radiation time, amount of photocatalyst and cephalexin concentration. For this test design, according to the number of variables, 30 experiments with 6 replications at the central point, 8 experiments for the axial points and 16 experiments for the surface points were designed.

### Results

pH is one of the most important parameters affecting the percentage of contaminant elimination in wastewater treatment. In this study, the highest degradation efficiency was obtained at pH=4. Degradation of cephalexin at low pH can be due to the presence of more H<sup>+</sup> ions in the acidic environment, which leads to the formation of H<sup>+</sup> radicals. Also, through the oxygen present in the solution, it forms HO<sub>2</sub> radicals, which finally become OH radicals. As the contact time increases, the

percentage of degradation gets higher, however, the percentage of degradation increases the most in the first 45 minutes of the process, and over time, the increasing process of degradation of cephalexin decreases. This can be attributed to the rapid degradation of cephalexin contaminants in the first 45 minutes of the process by free radicals generated by the excitation of zinc oxide nanoparticles and the production of hydroxyl free radicals [21]. Initially, increasing the amount of photocatalyst led to an increase in the percentage of cephalexin degradation, but then with increasing this amount, the percentage of cephalexin degradation decreased. So, the optimal value of 0.90 g/l was selected. The cause of this phenomenon is the increase of the turbidity of the solution and the decrease of the penetration of visible light [22]. The percentage of degradation increased with increasing cephalexin concentration to 4.8 mg/l and then it decreased. This is due to the adsorption of more cephalexin molecules in higher concentrations, which reduces the production of hydroxyl radicals and cavities and reduces the percentage of degradation [23].

### Conclusion

The results of this study showed that the Zn-MOC photocatalyst shows a very high efficiency (94.20%) in the degradation of cephalexin in the presence of visible light.

The synthetic photocatalyst used in this study has high efficiency in a shorter time. By consuming a small amount of photocatalyst and exposing it to the visible light, a high percentage of degradation can be achieved. In order to optimize the parameters affecting the degradation efficiency of the desired pollutant, the response surface methodology (RSM) was used. One of the advantages of the response surface method is the optimization of the factors affecting the process, which in this study at pH=4, the amount of photocatalyst is 0.90 g/l, the radiation time is 45 minutes and the pollutant concentration is 4.80 mg/l Optical degradation of cephalexin by Zn-MOC was 94.20%.

### Ethical Considerations

#### Compliance with ethical guidelines

All subjects full fill the informed consent.

#### Funding

No funding.

### Authors' contributions

Design and conceptualization: Tahereh Jafarizadeh, Payam Hayati; Methodology and data analysis: Tahereh Jafarizadeh, Payam Hayati, Hassan Zare Neyrizi, Zohreh Mehrabadi, Mohammad Hossein Farjam; writing: Payam Hayati.

### Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بهینه سازی تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده دارویی سفالکسین از محلولهای آبی توسط نانو ساختارهای سنتز شده Zn-MOC با استفاده از روش سطح پاسخ

طاهره جعفری زاده<sup>۱</sup>، پیام حیاتی<sup>۲\*</sup>، حسن زارع نیری<sup>۱</sup>، زهره مهرآبادی<sup>۱</sup>، محمد حسین فرجام<sup>۱</sup>

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد فیروزآباد، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزآباد، ایران

۲- پارک علم و فناوری خلیج فارس، شرکت نانو گستران نوابق فردای دشتستان، برازجان، ایران

## چکیده

**مقدمه:** پساب های دارویی به دلیل اثراتی که بر سلامت انسان و محیط زیست دارند جزء خطرناک ترین پساب ها محسوب می شوند. هدف از تحقیق حاضر بررسی تخریب نوری آلاینده دارویی سفالکسین از محلولهای آبی با استفاده از نانو ساختار فوتوکاتالیست سنتزی بود.

**مواد و روش ها:** در این تحقیق از یک ترکیب فلز-آلی جدید (Zn-MOC) که از لیگاند سنتزی مزوتتراکس(۴-سیانوفنیل) پورفیرین که به روش سونوشیمیایی (نانوساختار) سنتز شده است، جهت تخریب نوری آلاینده دارویی سفالکسین استفاده شد. کلیه پارامترهای موثر بر راندمان تخریب آلاینده که شامل pH، مدت زمان تابش دهی، مقدار فوتوکاتالیست، غلظت سفالکسین می باشد، با استفاده از روش طراحی مکعب مرکزی (CCD) که یکی از روش های سطح پاسخ (RSM) است مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

**یافته ها:** نانو ساختار فوتوکاتالیست سنتزی بر پایه روی (Zn-MOC) کارایی بسیار بالایی (۹۴/۲۰ درصد) در تخریب داروی سفالکسین در مجاورت نور مرئی از خود نشان داد.

**نتیجه گیری:** فوتوکاتالیست سنتزی استفاده شده در این تحقیق کارایی بالا در زمان کوتاهتر را از خود نشان داد. همچنین مقادیر بهینه پارامتر مؤثر بر فرآیند فوتوتخریب نوری سفالکسین توسط Zn-MOC در شرایط pH=۴، مقدار فوتوکاتالیست ۰/۹۰ گرم بر لیتر، زمان تابش دهی ۴۵ دقیقه و غلظت آلاینده ۴/۸۰ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۴

تاریخ داوری:

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۵

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:10.30495/jnm.2021.4681

واژه های کلیدی:

سفالکسین، روش سطح پاسخ، Zn-MOC، فوتوکاتالیست، نانو ساختار.

\* نویسنده مسئول: پیام حیاتی

نشانی: پارک علم و فناوری خلیج فارس، شرکت نانو گستران نوابق فردای دشتستان، برازجان، ایران

تلفن:

پست الکترونیکی: payamhayati@yahoo.com, payamhayati@pgs.usb.ac.ir

## پیشگفتار

آلودگیهای زیست محیطی از مهم ترین مشکلاتی است که بشر با آنها مواجه است و با توجه به افزایش جمعیت و گسترش روز افزون صنایع، اهمیت کنترل آلودگی محیط زیست و جلوگیری از رشد تصاعدی آن، بیش از پیش احساس می شود. مشکلات ناشی از حضور آلاینده هایی که به صورت بیولوژیکی حذف نمی شوند، بشر را به سمت شناسایی راهکارهای مختلف جهت حذف یا کاهش آنها سوق داده است. آلودگی های زیست محیطی انواع مختلفی دارند، یکی از مهمترین آلاینده های زیست محیطی آلاینده های دارویی می باشند [۱]. حضور مواد فعال دارویی در محیط های آبی، برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ گزارش شده است [۲]. آلاینده های دارویی یکی از مسائل حاد زندگی امروزی به شمار می آیند. داروها ذاتا فعالیت بیولوژیکی بسیار قوی دارند که این امر سبب می شود که بر روی موجودات زنده تاثیر بگذارند، از آنجا که داروها ممکن است نیمه عمر بالایی در محیط زیست داشته باشند لذا می توانند تجمع یافته و به سطوح فعال بیولوژیکی برسند و سرانجام آن دسته از داروها و مواد کمکی که در امر تشخیص بکار می روند و همچنین مواد گندزایی که در بهداشت و پزشکی کاربرد دارند وارد فاضلاب شهری و محیط زیست شوند [۳و۴]. تصفیه های متداول فاضلاب قادر به حذف موثر مواد دارویی از قبیل آنتی بیوتیک ها نیستند [۵]. بنابراین حذف آنتی بیوتیک های باقی مانده از محیط زیست مهم می باشد. سفالکسین یک آنتی بیوتیک سفالوسپورین نسل اول است [۶] و با طیف گسترده ای از فعالیت های ضدباکتریایی و حلالیت بالا در آب، به طور گسترده ایی برای درمان انواع عفونت ها در انسان ناشی از باکتری های گرم مثبت و گرم منفی استفاده می شود [۷]. در اروپا، سفالوسپورین دومین گروه آنتی بیوتیک دارای بیشترین تجویز است و در این گروه سفالکسین دارای بیشترین تجویز است. از آنجا که سفالکسین قابلیت انتقال بیولوژیکی اش تنها ۱۰ درصد می باشد، ۹۰ درصد باقی مانده بدون تغییر در ادرار دفع می شود [۸]. تکنیک های مختلف مانند جداسازی غشایی مایعات، استخراج فاز جامد و... برای تخریب سفالکسین استفاده شده است [۹]. نانوتکنولوژی به عنوان یکی از تکنولوژی های جذاب برای تصفیه آب ظاهر شده است. مزایای استفاده از نانو مواد شامل سطح زیاد، واکنش پذیری بالا، ساخت در محل و پتانسیل بالای استفاده در تصفیه آب می باشد [۱۰]. نظام زاده و همکاران در سال ۲۰۱۵ مطالعه ای را بر روی تخریب نوری سفالکسین توسط فوتوکاتالیست اکسید نیکل (NiO) انجام دادند، نتایج نشان داد که بهترین بازده درصد تخریب (۷۶ درصد) در شرایط pH=۴/۵، مقدار فوتوکاتالیست ۰/۲۰ گرم بر لیتر و زمان تابش دهی ۳۰۰ دقیقه اتفاق می افتد [۱۱]. در مطالعه ایی که مینگ شنگ و همکاران در سال ۲۰۱۶ انجام دادند، بهترین بازده درصد تخریب (۹۳

درصد) سفالکسین از پساب توسط کربن فعال در شرایط غلظت اولیه سفالکسین ۳۵ میلی گرم در لیتر، دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و زمان ۳۵۰ دقیقه حاصل شد [۱۲]. سیدمحمدی و همکاران در سال ۲۰۱۹ نشان دادند که استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی ترکیبی کربن فعال منیزیم / گرانولدر در حذف آنتی بیوتیک سفالکسین از محلول های آبی می تواند به عنوان روشی کارآمد برای حذف سفالکسین از محلول های آبی مورد استفاده قرار گیرد [۱۳]. با توجه به اینکه بیش تر فرایندهای متداول تصفیه آب قادر به تامین حداقل کربن آلی محلول نیست، لذا در سالهای اخیر روش های نوینی از جمله اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) ترکیباتی که توسط اکسید کننده های متداول اکسید نمی شوند، از بین می رود [۱۴و۱۷]. مکانیزم اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فوتوکاتالیستی، تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه هادی و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال های هیدروکسیل در محلول های آبی می شود [۱۵ و ۱۶]. روش سطح پاسخ مجموعه ایی از روش های آماری و ریاضی است که برای مدل کردن و تجزیه و تحلیل مسائلی که در آن متغیر پاسخ تحت تاثیر چندین متغیر مستقل است، بسیار مفید می باشد و هدف از آن بهینه کردن متغیرهای پاسخ است. مهمترین مزیت روش سطح پاسخ کاهش تعداد آزمایش ها، برای ارزیابی پارامترهای چندانگانه و روابط متقابل بین آنها است [۱۸]. در این تحقیق از یک ترکیب فلز - آلی جدید (Zn-MOC) که از لیگاند سنتزی مزوتتراکیس (۴-سیانوفنیل) پورفیرین سنتز شده استفاده شد. فوتوکاتالیست Zn-MOC دارای مزایای پایداری حرارتی بالا، قابلیت تجزیه ترکیبات آلی سمی، قابلیت فوتوکاتالیستی در معرض تابش پرتو به دلیل راندمان بالا در تولید الکترونها، حرکت الکترونها و جداسازی الکترونهای نوری و منفذهای موجود در آن می باشد، همچنین فوتوکاتالیست سنتزی استفاده شده در این پژوهش دارای کارایی بالا در زمان کوتاهتر است بدین صورت که با مصرف مقدار کمی از فوتوکاتالیست و تحت تابش نور مرئی، به یک درصد بالای تخریب می توان رسید. یکی از مزیت های مهم دیگر این فوتوکاتالیست جداسازی آسان آن پس از اتمام فرآیند و همچنین بازیافت مجدد می باشد. ضمن اینکه یکی از معایب فوتوکاتالیست سنتز شده داشتن محدودیت دامنه طول موج برای تخریب آلاینده می باشد. در بیشتر تحقیقات صورت گرفته در گذشته زمان انجام تخریب بر روی آلاینده های دارویی معمولا نیاز به مدت زمان زیادی داشت (معمولا بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ دقیقه) در این تحقیق مدت زمان انجام تخریب توسط فوتوکاتالیست Zn-MOC بر روی سفالکسین در حالت بهینه ۴۵ دقیقه حاصل شد که می توان هم به عنوان یکی از مزایای مهم این

۱۰ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ (Kokusan مدل H108N) شدند تا فوتوکاتالیست از محلول جدا شود. پس از سانتریفیوژ، محلول با کاغذ صافی صاف شد، لازم به ذکر است برای تنظیم pH (دستگاه pH متر مدل HANNA) هر یک از محلول ها، از محلول های یک دهم مولار آماده شده HCl و NaOH استفاده شد که جهت تنظیم، محلول آلاینده زیر الکتروود دستگاه pH متر قرار می گرفت و با افزودن HCl و NaOH مقدار pH مورد نظر تنظیم می گردید. برای اندازه گیری غلظت آلاینده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل Perkin Elmer 300) دو پرتویی استفاده شد. جهت اندازه گیری غلظت نمونه های مورد نظر طول موج دستگاه بر روی ۲۶۲ (طول موج ماکزیمم جذب سفالکسین) تنظیم شد و جذب نمونه ها در این طول موج خوانده شد [۱۱]. برای محاسبه میزان درصد تخریب آلاینده در فرآیند فوتوکاتالیستی از معادله ۱ استفاده شده است [۱۹ و ۱۱].

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده و  $C$  غلظت نهایی آلاینده پس از تخریب فوتوکاتالیستی است. لازم بذکر است که کلیه پارامترهای موثر بر راندمان تخریب آلاینده مانند pH، مدت زمان تابش دهی، غلظت آلاینده و ... با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت.

### طراحی آزمایش و بهینه سازی توسط روش سطح پاسخ

روش سطح پاسخ (RSM) یک ابزار قدرتمند برای مدل سازی آماری است، که با استفاده از کمترین تعداد آزمایش های تجربی با توجه به طراحی آزمایش اجرا می شود. در این پژوهش از روش طراحی مکعب مرکزی (CCD) که یکی از روش های سطح پاسخ است برای بهینه سازی پارامترهای موثر در فرآیند تخریب نوری سفالکسین توسط فوتوکاتالیست Zn-MOC استفاده شده است. جدول ۱، دامنه داده های آزمایشگاهی و معرفی پارامترهای موثر در فرآیند تخریب را نشان می دهد [۲۰ و ۲۱].

فوتوکاتالیست و همچنین به عنوان نوآوری در این تحقیق به آن اشاره نمود، که از نظر هزینه و انرژی تاثیر قابل ملاحظه ای روی عملکرد فرآیند دارد. بنابراین این مطالعه با هدف بررسی کارایی و بهینه سازی فرآیند فوتوکاتالیستی Zn-MOC در تخریب آنتی بیوتیک سفالکسین از محلول های آبی توسط روش سطح پاسخ (RSM) می باشد.

## مواد و روش ها

### نحوه عملکرد و راه اندازی راکتور تخریب فوتوکاتالیستی

برای انجام تست های تخریب فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک سفالکسین از یک ترکیب فلز - آلی جدید (Zn-MOC) با استفاده از لیگاند سنتزی مزوتتراکیس (۴-سیانوفنیل) پورفیرین که به روش سونوشیمیایی سنتز گردیده [۱۷] و همچنین یک راکتور دست ساز مجهز به لامپ مرئی استفاده شد. راکتور متشکل از یک جعبه چوبی با طول ۶۳ سانتی متر و عرض ۴۲ سانتی متر و ارتفاع ۶۱ سانتی متر بود، که در مرکز آن یک لامپ مرئی نصب گردید. جهت جلوگیری از پراکنده شدن نور مرئی فضای داخلی سامانه با ورق آلومینیومی به طور کامل پوشانده شد. همچنین، راکتور مورد نظر به یک تهویه مناسب جهت خارج کردن گرمای حاصل از لامپ مجهز شده بود. چند همزن مغناطیسی نیز برای هم زدن محلول واکنش درون راکتور قرار داده شد. جهت انجام آزمایش ها، مقدار ۱۰ ml از آلاینده سفالکسین با غلظت مشخص درون بشر ۵۰ ml ریخته شد، سپس مقدار مشخصی از فوتوکاتالیست به محلول آلاینده اضافه گردید تا به صورت سوسپانسیون در زیر نور لامپ مرئی (لامپ تنگستن، با توان ۱۰۰ وات و طول موج پیوسته ۴۰۰-۸۰۰ نانومتر) قرار گیرد. منبع تابش (لامپ تنگستن) در بالای بشر حاوی نمونه و در فاصله ۱۰ سانتی متری از بشر قرار داشت. طی فرآیند، محلول با همزن مغناطیسی با یک سرعت مشخص هم زده می شد تا فوتوکاتالیست به صورت کامل درون محلول پخش شده و ته نشین نشود. قبل از شروع فرآیند نوردهی لامپ مرئی، ابتدا محلول به مدت ۲ ساعت در تاریکی قرار گرفت تا تعادل جذب - واجذب انجام گیرد، پس از تابش دهی هر یک از نمونه ها به مدت زمان مشخص، جهت جداسازی و اندازه گیری غلظت سفالکسین، هر یک از نمونه ها به مدت

1- Response Surface Methodology

2 - [Zn(meso-{5,10,15,20-tetrakis(4 cyanophenyl)porphyrin})(H<sub>2</sub>O)]

جدول ۱- دامنه داده های آزمایشگاهی و معرفی پارامترهای موثر

پارامترهای موثر	گستره و سطوح پارامتر					
	unit	α-	-1	0	+1	α +
(X <sub>1</sub> ) pH	---	2	4	6	8	10
(X <sub>2</sub> ) زمان تابش دهی	min	20	40	60	80	120
(X <sub>3</sub> ) مقدار فتوکاتالیست	gL <sup>-1</sup>	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75
(X <sub>4</sub> ) غلظت سفالکسین	mgL <sup>-1</sup>	0.5	2.0	3.5	5.0	6.5

## نتایج و بحث

### تعیین مدل و تجزیه و تحلیل آماری

آزمایشهای تعیین شده توسط نرم افزار همراه با کلیه جزئیات و درصد تخریب سفالکسین توسط فرآیند فوتوکاتالیستی در جدول ۲ نمایش داده شده است. همچنین پاسخ درصد تخریب به صورت یک تابع درجه دوم که تابعی از چهار متغیر می باشد، در معادله ۳ بیان شده است:

مدل استفاده شده در روش سطح پاسخ ، معادله مدل درجه دوم کامل یا فرم کاهیده آن است. مدل درجه دوم می تواند به صورت زیر بیان شود:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

در اینجا  $b_0$ ،  $b_i$ ،  $b_{ii}$  و  $b_{ij}$  به ترتیب ضرایب ثابت، خطی، درجه دوم و اثر متقابل رگرسیون هستند.  $X_i$  و  $X_j$  متغیرهای مستقل که شده هستند و  $Y$  پاسخ پیش بینی شده است [۲۲].

$$\text{درصد تخریب} = +79.65 + 0.78X_1 - 2.64X_2 - 4.21X_3 + 1.72X_4 + 1.99 X_1 X_2 + 0.84 X_1 X_3 + 1.48 X_1 X_4 + 0.53 X_2 X_3 - 1.93 X_2 X_4 - 2.14 X_3 X_4 - 0.75X_1^2 + 2.64X_2^2 - 2.10X_3^2 + 0.85X_4^2 \quad (3)$$

باشند، تقسیم می کند. چنانچه مقدار F-values محاسبه شده برای هر پارامتر از مقدار F-values بحرانی موجود در جدول برای سطح اطمینان ۹۵٪ بزرگتر باشد، تأثیر متغیر قابل توجه است. همچنین متغیری که مقدار P-values آن کمتر از 0.05 باشد دارای تأثیر قابل توجهی است [۲۳]. آنالیز واریانس ANOVA در جدول ۳ آورده شده است.

برای تایید صحت اعتبار مدل پیش بینی شده توسط نرم افزار به بررسی نتایج جدول ANOVA و ضریب همبستگی داده های تجربی با داده های پیش بینی شده پرداخته می شود. میزان معنی دار بودن تأثیر هر یک از پارامترها و یا برهمکنش متغیرها با هم به وسیله تحلیل واریانس و F-values بررسی می شود. تحلیل واریانس در واقع یک تست آماری است، که کل تغییر موجود در یک دسته داده را به قسمتهای کوچکتری که متناظر با منابع خطای زیر مجموعه کل داده ها می

جدول ۲- نتایج آزمایشات طراحی شده به روش سطح پاسخ در فرآیند تخریب نوری سفالکسین با فوتوکاتالیست Zn-MOC

Trial no.	Factor level				Responses: Deg. (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Observed	Predicted
1	1	-1	1	-1	77.34	77.34
2	2	1	-1	1	79.42	79.20
3	3	1	1	1	76.44	76.85
4	4	0	0	0	79.48	79.75
5	5	-1	-1	-1	93.06	92.42
6	6	1	-1	-1	76.76	76.74
7	7	-1	-1	1	77.18	76.92
8	8	1	1	-1	85.02	85.05
9	9	0	0	0	79.18	79.75
10	10	-1	1	1	65.11	64.91
11	11	1	1	-1	78.46	78.26
12	12	0	0	0	81.28	79.77
13	13	1	-1	-1	91.72	91.29
14	14	1	1	1	75.17	75.12
15	15	-1	-1	1	76.56	77.00
16	16	-1	-1	-1	83.54	83.83
17	17	1	-1	1	73.19	73.25
18	18	0	0	0	79.28	79.77
19	19	-1	1	-1	78.06	78.25
20	20	-1	1	1	71.92	72.59
21	21	0	0	0	79.78	79.41
22	22	0	0	2	63.04	62.60
23	23	0	-2	0	94.86	95.24
24	24	-2	0	0	75.06	74.81
25	25	0	0	0	73.04	72.56
26	26	2	0	0	77.74	77.94
27	27	0	2	0	85.11	84.68
28	28	0	0	0	78.88	79.41
29	29	0	0	0	78.99	79.42
30	30	0	0	-2	79.05	79.44

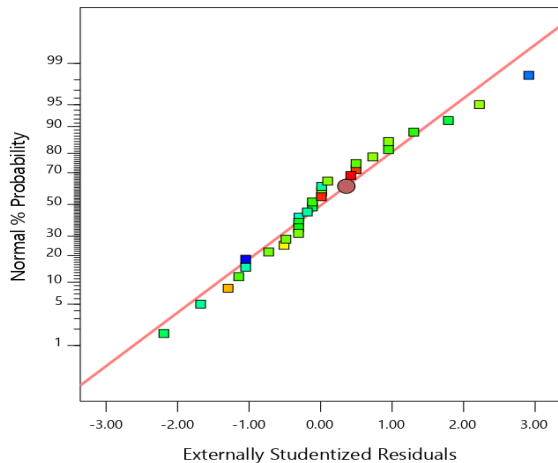


جدول ۳- آنالیز واریانس برای پاسخ درصد تخریب سفالکسین

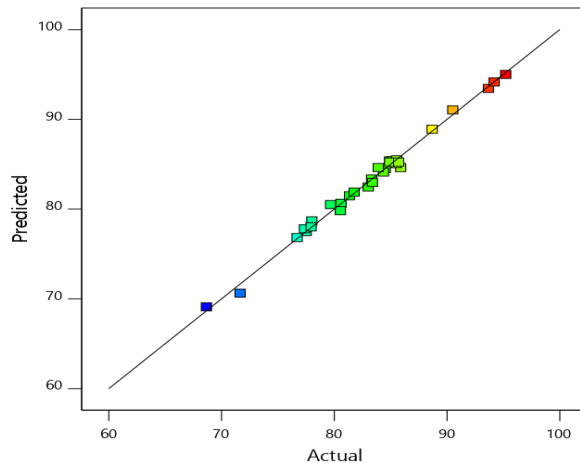
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Block	0.8349	2	0.4174			
Model	1326.74	14	94.77	196.83	< 0.0001	significant
X <sub>1</sub> -PH	14.68	1	14.68	30.49	< 0.0001	
X <sub>2</sub> -Time	167.53	1	167.53	347.96	< 0.0001	
X <sub>3</sub> -Zn-MOC	424.96	1	424.96	882.63	< 0.0001	
X <sub>4</sub> -CPX	70.69	1	70.69	146.83	< 0.0001	
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	63.64	1	63.64	132.18	< 0.0001	
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	11.37	1	11.37	23.62	0.0003	
X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>	35.02	1	35.02	72.73	< 0.0001	
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	4.51	1	4.51	9.36	0.0091	
X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>	59.64	1	59.64	123.86	< 0.0001	
X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>	73.23	1	73.23	152.10	< 0.0001	
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	15.75	1	15.75	32.72	< 0.0001	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	190.94	1	190.94	396.58	< 0.0001	
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	120.56	1	120.56	250.41	< 0.0001	
X <sub>4</sub> <sup>2</sup>	20.01	1	20.01	41.55	< 0.0001	
Residual	6.26	13	0.4815			
Lack of Fit	3.81	10	0.3809	0.4664	0.8419	not significant
Pure Error	2.45	3	0.8167			
Cor Total	1333.84	29				

تغییر درصد تخریب سفالکسین در ازای مقادیر مختلف برای پارامترهای عملیاتی استفاده شود. جهت بررسی بیشتر اعتبار مدل پیشنهاد شده، توسط نرم افزار نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش بینی شده، نمودار احتمال نرمال برحسب باقیمانده ها و نمودار باقیمانده ها برای درصد تخریب سفالکسین به ترتیب در شکل های ۱، ۲ و ۳ آورده شده است.

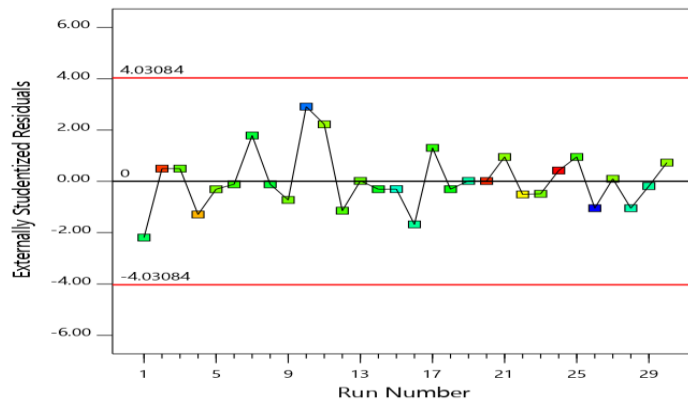
با توجه به مقدار P-values مدل و مقدار F-values پارامترها می توان گفت که مدل از اعتبار خوبی برخوردار است. همچنین، مقدار F-values نشان می دهد، که مدل انتخاب شده قابل قبول است. همچنین ضریب R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۹۵ و ضریب Adj.R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۹۰ می باشد، بنابراین الگوی مرتبه دوم دارای برازش خوبی می باشد. نتایج جدول بیانگر این است که مدل پیش بینی شده برای پاسخ آزمایش (درصد تخریب سفالکسین) به خوبی می تواند جهت پیش بینی و بیان



شکل ۲- احتمال نرمال برحسب باقیمانده ها



شکل ۱- مقایسه مقادیر واقعی و مقادیر پیش بینی شده



شکل ۳- باقیمانده ها برحسب ترتیب انجام آزمایش

سطوح متغیرها از طریق نمودار سه بعدی مشکل می باشد، بنابراین برای تحلیل، اغلب از نمودارهای دو بعدی استفاده می گردد.

تاثیر pH، زمان تابش دهی، مقدار فوتوکاتالیست و غلظت سفالکسین بر فرآیند تخریب

pH از مهمترین پارامترهای موثر بر درصد حذف آلاینده ها در تصفیه فاضلاب می باشد، که بر ظرفیت جذب و تجزیه ترکیبات هدف، توزیع بار الکتریکی بر سطح فوتوکاتالیست ها و پتانسیل اکسیداسیون باند ظرفیت تاثیر می گذارد. همچنین مطالعات قبلی نشان داده اند که pH نقش مهمی را در تخریب و حذف آنتی بیوتیکها ایفا می کند. همچنان که شکل ۴ نیز نشان می دهد، بیشترین کارایی تخریب در  $pH=4$  حاصل می شود. علت تخریب سفالکسین در pH پایین می تواند حضور بیشتر یونهای  $H^+$  در محیط اسیدی می باشد که منجر به تشکیل رادیکالهای  $H^+$  می شود و نیز از طریق اکسیژن های موجود در محلول،

با توجه به بررسی نتایج آنالیز واریانس ANOVA و همچنین ارائه و بررسی نمودارهای مقایسه باقیمانده ها و داده های تجربی، نمودار احتمال نرمال و باقیمانده ها و نمودار بررسی استقلال داده ها، می توان گفت که درجه مدل پیش بینی شده از اعتبار مناسبی برخوردار است.

تحلیل نمودارهای سطح پاسخ در فرآیند تخریب نوری سفالکسین با فوتوکاتالیست Zn-MOC

بهترین راه برای متصور ساختن از پارامترهای مستقل بر روی متغیر وابسته ( پاسخ ) استفاده از نمودارهای سطح پاسخ می باشد، که به صورت سه بعدی و یا دوبعدی ( کانتور ) می باشند. از آنجایی که تعیین

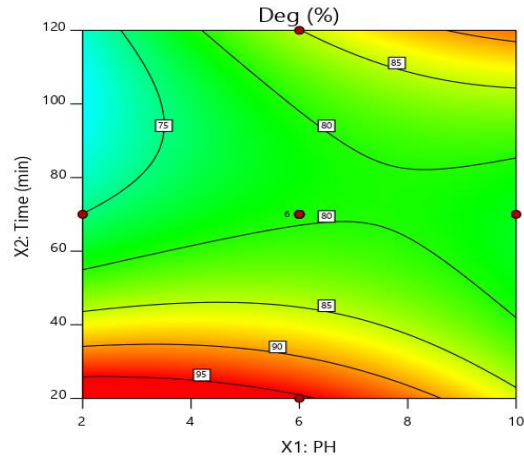
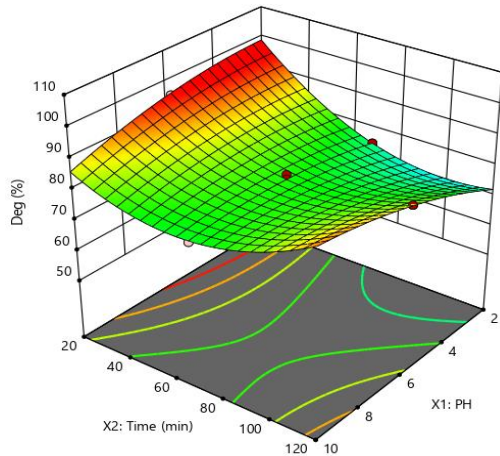
صرف تخریب این ترکیبات شده و در نتیجه از میزان تخریب سفالکسین کاسته می شود (شکل ۴) [۲۵].

در ابتدا افزایش مقدار فتوکاتالیست منجر به افزایش درصد تخریب سفالکسین شد، اما در ادامه با افزایش این مقدار درصد تخریب سفالکسین کاهش یافت. که مقدار بهینه معادل ۰/۹۰ گرم در لیتر انتخاب شد. علت این پدیده به افزایش کدورت محلول، کاهش میزان نفوذ نور مرئی، افزایش مسیر طی شده توسط فوتونهای نوری و کاهش سطح کل قابل تحریک به علت چسبیدن آلاینده بر سطح فتوکاتالیست مرتبط دانست (شکل ۵ و ۶) [۲۶].

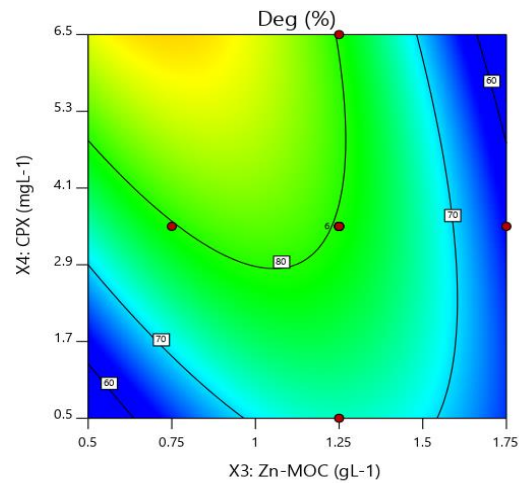
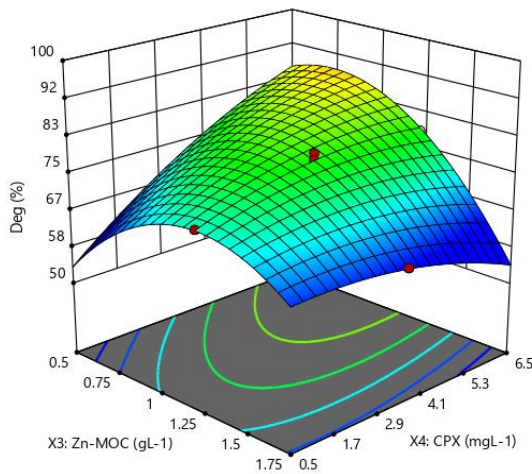
درصد تخریب با افزایش غلظت سفالکسین تا غلظت ۴/۸ میلی گرم در لیتر افزایش و بعد از آن کاهش می یابد. که علت آن مربوط به جذب سطحی بیشتر مولکولهای سفالکسین در غلظتهای بیشتر می باشد، که موجب کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و حفره و کاهش درصد تخریب می شود (شکل ۵) [۲۷].

رادیکالهای  $HO_2$  را تشکیل می دهد، که در نهایت تبدیل به رادیکالهای  $OH$  می شوند. از طرف دیگر هیدرواکسیل به تنهایی باعث بالا رفتن سرعت واکنش نمی شود، این رادیکالهای آزاد هستند که سرعت واکنش را جابجا می کنند و با توجه به اینکه در محیط اسیدی رادیکال آزاد  $H^{\bullet}$  تولید می شود بنابراین در محیط اسیدی راندمان تخریب بالا است [۲۴].

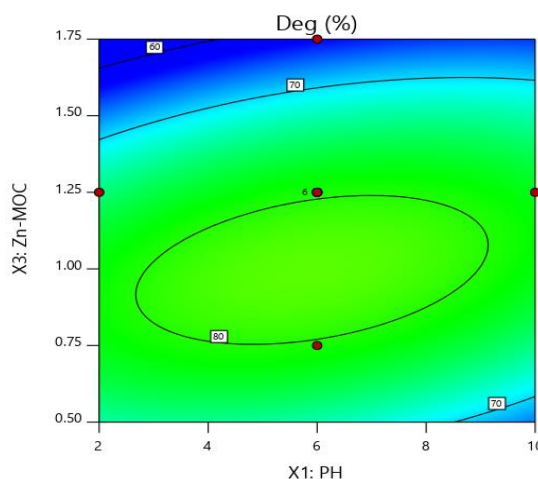
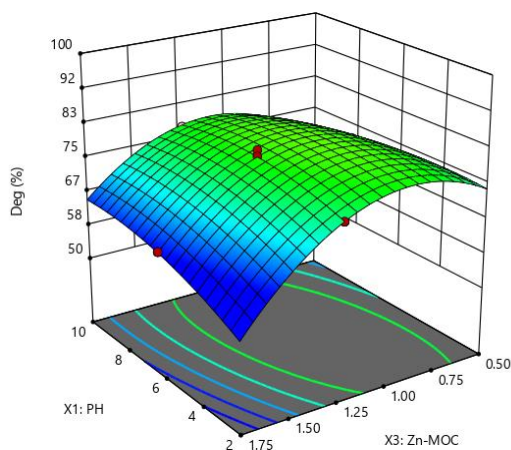
با افزایش زمان تماس درصد تخریب افزایش می یابد، با این حال درصد تخریب در ۴۵ دقیقه اول ابتدای فرآیند، بیشترین افزایش را داشته و با گذشت زمان، روند افزایشی تخریب سفالکسین کاهش می یابد. این امر را می توان به دلیل تخریب سریع آلاینده سفالکسین در ۴۵ دقیقه ابتدای فرآیند توسط رادیکالهای آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی نانوذرات اکسید روی و تولید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل تولید شده،



شکل ۴- نمودار سه بعدی و دو بعدی تغییرات درصد تخریب بر حسب دو عامل pH و زمان تابش دهی



شکل ۵- نمودار سه بعدی و دو بعدی تغییرات درصد تخریب بر حسب دو عامل مقدار فتوکاتالیست و غلظت محلول سفالکسین



شکل ۶- نمودار سه بعدی و دو بعدی تغییرات درصد تخریب بر حسب دو عامل pH و مقدار فتوکاتالیست

درصد تخریب سفالکسین محاسبه شد. بر این اساس، مقدار پیش بینی شده فرایند تخریب نوری توسط فتوکاتالیست Zn-MOC در نقطه بهینه و میزان انحراف استاندارد پاسخ پیش بینی شده و پاسخ واقعی در جدول ۴ آمده است. بررسی مقادیر به دست آمده نشان می دهد، که مدل های به دست آمده از توانایی مناسبی برای پیش - بینی نتایج برخوردارند و در محدوده ی فاصله ی اطمینان محاسبه شده قرار دارند، که مؤید صحت و قدرت پیشگویی مدل است.

### مقادیر بهینه ی پارامترهای مؤثر بر فرایند تخریب

#### نوری سفالکسین

هدف اصلی انجام روش پاسخ سطح، به دست آوردن مقادیر بهینه برای هر یک از فاکتورهای لحاظ شده در مدل و مؤثر بر فرایند تخریب نوری سفالکسین می باشد. برای اطمینان از صحت پیش بینی مدل فرایند تخریب نوری توسط فتوکاتالیست Zn-MOC، در نقاط بهینه فاکتورهای مؤثر بر فرایند با سه بار تکرار انجام شد و پاسخ بر حسب

جدول ۴- مقادیر بهینه ی پارامترهای مؤثر بر فرایند تخریب نوری سفالکسین

منبع تغییرات	pH	مقدار فتوکاتالیست ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	زمان تابش دهی (min)	غلظت سفالکسین ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
مقادیر بهینه	4.0	0.90	45	4.8
مدل پیشنهادی	Quadratic			
پاسخ پیش بینی شده	94.2			
انحراف استاندارد پیش بینی شده	0.74			
پاسخ مشاهده شده (n=3)	94.5 ( $\pm 0.80$ )			

بر کارایی تخریب از جمله مدت زمان تابش دهی لامپ، غلظت اولیه آلاینده، pH و میزان فتوکاتالیست مصرفی مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. به منظور بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر کارایی تخریب آلاینده مورد نظر از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده گردید. یکی از مزایای روش سطح پاسخ بهینه سازی فاکتورهای مؤثر بر فرایند می باشد، که در این تحقیق در شرایط  $\text{pH}=4$ ، مقدار فتوکاتالیست  $0.90/$  گرم بر لیتر، زمان تابش دهی ۴۵ دقیقه و غلظت آلاینده  $4/80$  میلی گرم بر لیتر مقدار، تخریب نوری سفالکسین توسط Zn-MOC برابر  $94/20$  درصد مشاهده شد.

### نتیجه گیری

به منظور بررسی میزان تخریب فوری آلاینده دارویی سفالکسین از فتوکاتالیست سنتزی مذکور در حضور نور مرئی استفاده گردید. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که فتوکاتالیست Zn-MOC کارایی بسیار بالایی ( $94/20$  درصد) در تخریب داروی سفالکسین در مجاورت نور مرئی از خود نشان می دهد. فتوکاتالیست سنتزی استفاده شده در این پژوهش دارای کارایی بالا در زمان کوتاهتر است. با مصرف مقدار کمی از فتوکاتالیست و تحت تابش نور مرئی، به یک درصد بالایی تخریب می توان رسید. در این تحقیق همچنین تاثیر پارامترهای مهم

## ملاحظات اخلاقی

### پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه حاضر فرم‌های رضایت نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.

## حامی مالی

هزینه‌های مطالعه حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شد.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## References:

1. Richardson ML. Bowron JM. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic Environment. J. Pharm. Pharmacol. 1985; 37:1-12. [DOI: 10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x]
2. Zhang Y. Wang L. Liu D. Gao Y. Song C. Shi Y. Qu D. Shi J. Morphology effect of honeycomb-like inverse opal for efficient photocatalytic water disinfection and photodegradation of organic pollutant. Mol. Catal. 2018; 444: 42-52. [DOI: 10.1016/j.mcat.2017.10.030]
3. Liu Q. Wang S. Zhang W. Zhan D. Li J. Does foreign direct investment affect environmental pollution in China's cities, a spatial econometric perspective. Sci. Total Environ. 2018; 613-614: 521-529. [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.110]
4. Noorhosseini SA. Allahyari MS. Damalas CA. S.S. Moghaddam SS. Public environmental awareness of water pollution from urban growth: The case of Zarjub and Goharrud rivers in Rasht. Iran, Sci. Total Environ. 2019; 599-600: 2019-2025. [DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133595]
5. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. Toxicol. 2002; 131(1): 5- 17. [DOI: 10.1016/s0378-4274(02)00041-3]
6. Nazari G. Abolghasemi H. Esmaili M. Batch adsorption of cephalosporin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon. J Taiwan Inst Chem Eng. 2016; 58 :357-365. [DOI: 10.1016/j.tice.2015.06.006]
7. Ajoudanian N. Nezamzadeh-Ejehieh A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalosporin. Mater Sci in Semiconduc Proc. 2015 ; 36: 162-169. [DOI: 10.1016/j.mssp.2015.03.042]
8. Estrada AL. Li Y-Y. Wang A. Biodegradability enhancement of wastewater containing cephalosporin by means of the electro-Fenton oxidation process. J. haz. mat. 2012; 227: 41-48. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.079]
9. Vilt ME. Ho WW. In situ removal of Cephalosporin by supported liquid membrane with strip dispersion. J membr Sci. 2011; 367(1): 71-77 [DOI: 10.1016/j.memsci.2010.10.044]
10. Bhatnagar A. Kumar E. Sillanpää M. Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chem Eng J. 2010; 163(3): 317-323. [DOI: 10.1016/j.cej.2010.08.008]
11. Nezamzadeh-Ejehieh A. Ajoudanian N. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalosporin. Materials Science in

- Semiconductor Processing. 2015; 36: 162-169. [DOI: 10.1016/j.mssp.2015.03.042]
12. Ming-Sheng M. Qun L. Li S. Zhen w. Yu-Zhen L. Qiang K. Removal of cephalixin from effluent by activated carbon prepared from alligator weed: Kinetics, isotherms, and thermodynamic analyses. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016; 104: 481-489. [DOI: 10.1016/j.psep.2016.03.017]
13. Seid-Mohammadi A. Bahram M. Omari S. Asadi F. Removal of Cephalixin From Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide/Granular Activated Carbon Hybrid Photocatalytic Process. *Avicenna J Environ Health Eng*. 2019; 6(1): 51-59. [DOI: 10.15171/ajehe.2019.07]
14. Zhang WD. Hao R. Xiao X. Zuo X.X. Nan JM. Efficient adsorption and visible light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using meso-porous BiOI microspheres. *J. Hazard. Mater*. 2012; 209-210: 137-145. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.006]
15. Derikvandi H. Nezamzadeh-Ejehieh A. Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature. *J. Hazard. Mater*. 2017; 321: 629-642. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.09.056]
16. Hayat K. Gondal M. Khaled MM. Ahmed S. Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method. *J Molec Cata A: Chemical*. 2011; 336(1): 64-71. [DOI: 10.1016/j.molcata.2010.12.011]
17. Jafarizadeh T. Hayati P. Zare Neyrizi H. Mehrabadi Z. Farjam MH. Gutiérrez A. Adarshd N.N. Synthesis and structural characterization of a novel Zn(II) metal organic complex (Zn-MOC) and elimination of highly consumed antibiotic; tetracycline from aqueous solution by their nanostructures photocatalyst under visible light. *Journal of Molecular Structure*. 2021; 1228: 448-461 [DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129448]
۱۸. قربانیان ب. معروفی ص. تجلی م. موسوی خوئی س م. توکلی ح. کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه سازی ترکیب شیمیایی و سختی پوشش اکسید آلومینیومی ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی. *مجله مواد نوین*. سال ۱۳۹۸. جلد ۹، شماره ۴. ۶۹-۸۲
۱۹. کوهستانی ح. تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از پساب صنعتی حاوی آلایندهای آلی توسط نانوکامپوزیت  $TiO_2/ZrO_2$ . *مجله مواد نوین*. سال ۱۳۹۷. جلد ۹، شماره ۲. ۱۴۷-۱۵۳
20. Zuurro A. Fidaleo M. Lavecchi R. Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Environ. Manage*. 2013; 127: 28-35. [DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.04.023]
21. Zhu X. Tian J. Liu R. Chen L. Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. *Sep. Purif. Technol*. 2011; 81: 444-450. [DOI: 10.1016/j.seppur.2011.08.023]
۲۲. تدین سعیدی م. قربانیان ب. کاربرد روش سطح پاسخ در بهینه سازی ضخامت و سختی پوشش وانادیم کاربید ایجاد شده به روش پلاسمای الکترولیتی. *مجله مواد نوین*. سال ۱۳۹۸. جلد ۹، شماره ۲. ۱۱۱-۱۲۰
23. Abedi M. Mahmoudi G. Hayati P. Machura B. Zubkov FI. Mohammadi K. Bahrami S. et al. A 3D heterometallic Ni(II)/K(I) MOF with a rare rna topology: synthesis, structural features, and photocatalytic dye degradation modeling. *New J. Chem*. 2019; 43: 17457-17465. [DOI: 10.1039/D0NJ02460K]
24. Yu C-H. Wu C-H. Ho T-H. Hong PA. Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: a comparative study.

Chem Eng J. 2010; 158(3): 578-83.[ DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.001]

25. Laohaprapanon S. Matahum J. Tayo L. You S-J. Photodegradation of reactive black 5 in a ZnO/UV slurry membrane reactor. J Taiw Ins of Chem Eng. 2015; 49: 136-141. [DOI: 10.1016/j.jtice.2014.11.017]

26. Tu Y. Xiong Y. Tian S. Kong L. Descorme C. Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over sewage sludgederived carbon-based catalysts. J haz mat. 2014; 276: 88-96. [DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.05.024]

27. Elmolla ES. Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis .Desalination. 2010; 252(1): 46-52. [DOI: 10.1016/j.desal.2009.11.003]

