

## بهینه سازی عملکرد فوتوکاتالیستی زئولیت اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی برای حذف استامینوفن کدئین از محلول آبی با استفاده از روش سطح

### پاسخ (RSM)

سمیرا بهروش<sup>۱\*</sup>؛ نوراله میرغفاری<sup>۲</sup>؛ محسن سلیمانی<sup>۲</sup>؛ علی اکبر عالم رجیبی<sup>۴</sup> و فاطمه داوود<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۲- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۳- دانشیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۴- استاد گروه حرارت و سیالات، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

۵- دانشیار، گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(تاریخ دریافت ۹۹/۰۷/۰۵- تاریخ پذیرش ۹۹/۱۱/۰۱)

### چکیده:

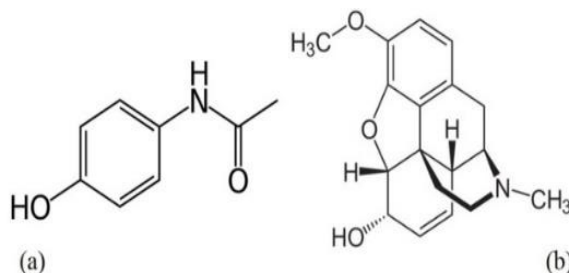
امروزه ترکیباتی تحت عنوان آلاینده‌های نوظهور در محیط در حال افزایش‌اند. ترکیبات دارویی یکی از مهم‌ترین مواد این گروه به شمار می‌رود. با توجه به پیچیدگی ساختار شیمیایی ترکیبات دارویی و متابولیت‌های آن‌ها و ماندگاری زیاد، حذف آن‌ها دارای اهمیت است. از طرفی حذف این ترکیبات با روش‌های معمول تصفیه به‌سادگی امکان‌پذیر نیست. در این تحقیق، کارایی کامپوزیت حاصل از هیبرید نوعی زئولیت سنتز شده و نانوذرات اکسیدروی (ZnO-Z) برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است. به‌منظور حذف استامینوفن کدئین، کامپوزیت مذکور تحت تابش UV و نور خورشید استفاده و غلظت نهایی دارو با استفاده از دستگاه HPLC با دتکتور UV در طول موج ۲۱۴ نانومتر اندازه‌گیری شد. پارامترهای اجرایی بهینه برای تجزیه از نظر pH، غلظت اولیه دارو، غلظت کاتالیست و مدت زمان بر اساس طرح سطح پاسخ تعیین و در نهایت قابلیت بازیابی و استفاده مجدد کامپوزیت سنتز شده ارزیابی گردید. بیشترین حذف استامینوفن در غلظت اولیه ۱۴ mg/L با استفاده از ۱/۷ g/L کاتالیست پس از ۱۶۷ min تابش UV (۴۸W/m<sup>2</sup>) مشاهده شد. درحالی‌که در تابش خورشیدی (۱۲۰۰W/m<sup>2</sup>) بیشترین حذف در غلظت اولیه ۵/۵ mg/L با ۱/۲ کاتالیست پس از ۱۴۳ min به‌دست آمد. غلظت اولیه بهینه برای حذف کدئین نیز ۷/۵ mg/L در pH خنثی بوده است. بیشترین درصد حذف این ماده با تابش UV و خورشیدی به‌ترتیب پس از ۱۹۲ min و ۱۷۰ min و با استفاده از ۱/۵ g/L و ۱ g/L کامپوزیت حاصل گردید. فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی با استفاده از کامپوزیت سنتز شده در شرایط بهینه، قابلیت حذف کامل ترکیبات دارویی مذکور را (بیش از ۹۹٪) تحت تابش UV و خورشیدی داشته است. کامپوزیت زئولیت سنتزی- نانوذرات اکسیدروی یک کاتالیست مناسب برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین محسوب می‌شود که قابلیت تهنشین شدن و استفاده مجدد را داراست. این کامپوزیت در برابر نور طبیعی خورشید نیز دارای کارایی مطلوب می‌باشد.

**کلید واژه گان:** استامینوفن، کدئین، زئولیت سنتزی، فوتوکاتالیست، کامپوزیت، ZnO

## ۱. مقدمه

داروها با این روش‌ها به‌سادگی امکان‌پذیر نیست (Iovino *et al.*, 2016; Kaur *et al.*, 2016). در ایران با توجه به مصرف بالای ترکیبات دارویی، مصرف خودسرانه دارو، عدم تصفیه کامل و مجزای فاضلاب بیمارستانی و دفع غیراصولی زباله‌های عفونی و بیمارستانی و کاربرد گسترده مواد دارویی در بخش کشاورزی، حضور این مواد در محیط افزایش یافته است. در این میان مسکن‌ها از جمله داروهای پرمصرف محسوب می‌شوند، به‌طوری‌که استامینوفن-کدئین (شکل ۱) به‌عنوان یکی از پر مصرف‌ترین داروهای مورد استفاده در ایران گزارش شده است (آمارنامه دارویی ایران، ۱۳۹۷).

کیفیت آلاینده‌های انسانی وارد شده به محیط زیست در طول زمان تغییر یافته و ترکیباتی تحت عنوان آلاینده‌های نوظهور (Emerging Contaminants) در محیط افزایش یافته‌اند. مواد دارویی (مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، مسکن‌ها و داروهای بیهوشی) از مهم‌ترین ترکیبات این گروه به‌شمار می‌روند (Kaur *et al.*, 2016). با توجه به پیچیدگی ساختار شیمیایی ترکیبات دارویی و متابولیت‌های آن‌ها، ماندگاری و مقاومت زیاد در برابر تجزیه، حتی در غلظت‌های کم می‌تواند خطرناک بوده و حذف آن‌ها دارای اهمیت است. از سوی دیگر در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب از روش‌های معمول تصفیه استفاده می‌شود که حذف



شکل ۱- ساختار شیمیایی استامینوفن (a) و کدئین (b) (Chang *et al.*, 2015)

اکسید روی به دلیل پتانسیل جذب نور و قدرت اکسیدکنندگی زیاد و واکنش سریع، کاتالیست منتخب در مطالعه حاضر است (Rocha *et al.*, 2014).

تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه حذف مسکن‌ها انجام گرفته که در برخی از آن‌ها حذف استامینوفن با استفاده از فوتوکاتالیست تحت تابش UV و نور مرئی بررسی شده است (Gotostons *et al.*, 2014; Xiao *et al.*, 2013). با این وجود حذف کدئین که نوعی داروی مخدر محسوب می‌شود کمتر مورد توجه قرار گرفته؛ حال اینکه این ماده در ایران به صورت

طی سالیان اخیر، تحقیق در زمینه حذف این ترکیبات بر پایه روش‌های گوناگون با جدیت دنبال می‌شود. جذب سطحی با استفاده از کربن فعال (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013)، فوتولیز (Iovino *et al.*, 2016)، ازوناسیون (Nebout *et al.*, 2016) و روش‌های زیستی مانند لجن فعال (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013) از جمله روش‌هایی هستند که برای حذف این آلاینده‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. فرایند اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به‌عنوان کارآمدترین روش معرفی شده است. در این فرایند از یک نوع کاتالیست برای تجزیه استفاده می‌شود (Nebout *et al.*, 2016; Kaur *et al.*, 2016).

قابلیت این منبع در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی دارو در محیط آبی بررسی و کارایی آن با تابش UV مقایسه گردد. در مطالعه حاضر روابط فاکتورهای اساسی (غلظت دارو، غلظت کاتالیست، pH و زمان) برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین تحت دو منبع تابش موردنظر بر اساس طرح سطح پاسخ ارزیابی شد.

## ۲. مواد و روش‌ها

ابتدا به منظور تهیه کامپوزیت ZnO-Z، زئولیت و نانوذرات اکسید روی با روش اختلاط محلول<sup>۲</sup> (Byrappa *et al.*, 2006) در حضور آب مقطر و اتانول با یکدیگر ترکیب و هیبرید حاصل در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. از این کامپوزیت به منظور حذف استامینوفن کدئین در مقابل تابش UV و خورشیدی استفاده گردید.

بررسی شرایط اجرایی بهینه با مطالعه اثر عوامل مختلف (غلظت اولیه دارو، غلظت کاتالیست، زمان و pH) بر راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی با استفاده از طرح آماری سطح پاسخ برای ۴ فاکتور در ۵ سطح با سطح آلفا ۲ انجام گرفت (جدول ۱).

این طرح با نرم افزار Design Expert 8.0 تعیین و اجرا شد. تعداد نقاط مرکزی برابر با ۶ و تعداد کل آزمایشات مطابق جدول ۶ برای هر منبع تابشی جداگانه ۳۰ مورد برآورد و اجرا گردید (جدول ۲). تجزیه واریانس (ANOVA) نیز برای تعیین ارتباط میان متغیرها و پاسخ انجام گرفت.

ترکیبی با استامینوفن، یک مسکن پرمصرف به شمار می‌رود (آمارنامه دارویی کشور، ۱۳۹۷).

در مطالعات پیشین، مواد مختلفی از جمله پرلیت (Długosz *et al.*, 2015)، زئولیت (Chang *et al.*, 2015) و کربن فعال (Lee & Park, 2013) برای تثبیت کاتالیست به منظور سهولت استفاده، افزایش کارایی و امکان بازیابی و استفاده مجدد بررسی شده‌اند. در مطالعه حاضر نوعی زئولیت فراوری شده از زائدات معدنی صنایع سنگ‌بری به‌عنوان بستر نانوذرات اکسیدروی به کار رفته است. این زئولیت پس از هیبرید شدن با ذرات نانوکاتالیست، علاوه بر اینکه امکان جداسازی و استفاده مجدد را فراهم می‌سازد، از کلوخه شدن و اتصال ذرات کاتالیست به یکدیگر جلوگیری نموده و مانع کاهش سطح تماس می‌گردد (Lee & Park, 2013). تخلخل بالا، وجود نقاط فعال، سطح تماس وسیع، مقاومت حرارتی و قابلیت تبادل یونی در زئولیت‌ها و هم‌بندی آن‌ها با فوتوکاتالیست‌ها، این ماده ارزان و دوست‌دار محیط زیست را به بستری مناسب برای کاتالیست‌ها بدل ساخته است (MiarAlipour *et al.*, 2018).

در تحقیق حاضر کارایی کامپوزیت زئولیت-اکسیدروی (ZnO-Z) برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. تعیین شرایط اجرایی بهینه بر اساس طرح آماری سطح پاسخ (RSM)<sup>۱</sup>، مقایسه کارایی کامپوزیت تحت تابش UV و خورشیدی و امکان بازیابی و استفاده مجدد آن از دیگر اهداف موردنظر در این مطالعه است. با توجه به موقعیت جغرافیایی ایران و امکان استفاده از انرژی تجدیدپذیر خورشیدی، در این تحقیق سعی بر آن است که

جدول ۱- اطلاعات طرح آزمایشی سطح پاسخ با نرم افزار دیزاین اکسپرت

فاکتور	عنوان	واحد	کمترین عدد حقیقی	بیشترین عدد حقیقی	کمترین عدد کدشده	بیشترین عدد کدشده	میانگین	انحراف معیار
A	pH		۶	۸	-۱	۱	۷	۰/۸۹
B	غلظت دارو	mg/L	۵	۱۵	-۱	۱	۱۰	۴/۴۷
C	غلظت کاتالیست	g/L	۱	۲	-۱	۱	۱/۵	۰/۴۵
D	زمان	min	۱۲۰	۲۴۰	-۱	۱	۱۸۰	۵۳/۶۷

ماده توسط دستگاه HPLC<sup>۱</sup> (Shimadzu LC-)

20A, Japan) و دکتور UV در طول موج ۲۱۴nm قرائت گردید (USP, 2016). ستون مورد استفاده برای این هدف C18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) بود. فاز متحرک نیز برای اندازه گیری غلظت ثانویه استامینوفن و کدئین طبق دستورالعمل دستگاه شامل ترکیبی از محلول A (پتاسیم فسفات دی هیدروژن و تری اتیل آمین در pH ۴) و متانول (با نسبت ۸:۹۲) تهیه شد و به منظور تعیین غلظت مورد استفاده قرار گرفت. راندمان حذف (D) بر اساس فرمول  $D\% = [(C_0 - C) / C_0] \times 100$  محاسبه شد، که C<sub>0</sub> و C در آن به ترتیب غلظت اولیه و نهایی دارو (mg/L) است (USP, 2016). در نهایت پیک مربوط به دو ترکیب دارویی مورد مطالعه به صورت مجزا توسط دستگاه HPLC به دست آمده و مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست، فاکتوری مهم در کاربرد عملی آن است. برای آزمون این ویژگی در ZnO-Z، مقدار معینی از آن طی سه آزمون جداسازی پیاپی وارد چرخه فرایند تجزیه شد. بدین منظور، کامپوزیت پس از هر نوبت فرایند تجزیه از محلول جداسازی، شست و شو و در دمای ۳۰۰ درجه به مدت ۳ ساعت احیا گردید.

تمام آزمایشات در رآکتور ناپیوسته انجام پذیرفت. رآکتور مورد استفاده به منظور تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین در مقابل تابش UV شامل یک بشر ۱۰۰ mL بود که به فاصله ۲۰ سانتی متری از لامپها شامل سه عدد لامپ UV-A با طول موج ۳۶۵-۳۸۵ nm و توان ۱۶ W (توان مجموع ۴۸ وات) قرار گرفت. سوسپانسیون شامل محلول استامینوفن- کدئین و ذرات کامپوزیت ZnO-Z به حجم ۲۵ mL به رآکتور وارد شده و یک همزن مغناطیسی نیز به منظور یکنواخت سازی محلول مورد استفاده قرار گرفت. رآکتور ناپیوسته خورشیدی نیز شامل چند عدد لوله آزمایش ۲۵ mL پیرکس با درپوش پلاستیکی بود که به صورت افقی بر روی شیکر مکانیکی به منظور یکنواخت سازی نصب گردید. این سیستم در بازه ساعت ۱۰ تا ۱۴ در مقابل تابش طبیعی خورشید در محیط آزاد قرار می گرفت. میانگین شدت تابش خورشید نیز به وسیله دستگاه سولاری متر (SPM 1116SD)  $1200 \text{ W/m}^2$  ثبت گردید. در کلیه آزمایشات سوسپانسیون ابتدا برای رسیدن به تعادل جذب، مدت ۳۰ min در تاریکی مخلوط گردید. پس از سپری شدن مدت زمان مورد نظر، ذرات کامپوزیت با سانتریفیوژ ۴۰۰۰ rpm به مدت ۱۰ min و عبور از فیلتر نیتروسولوزی  $0.2 \mu\text{m}$  (Whatman, Germany) کامل از محلول جداسازی شد. با توجه به مشابه بودن روش شناسایی و قرائت غلظت برای استامینوفن و کدئین، غلظت نهایی هر دو

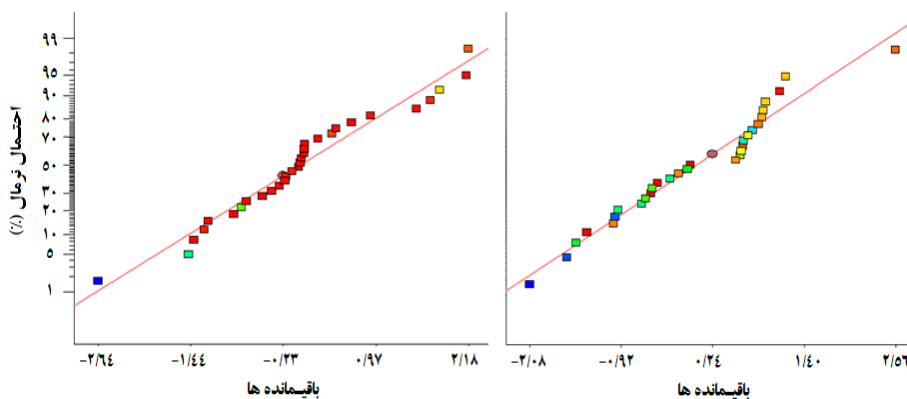
### ۳. نتایج

طبیعی خورشید از درصد ۳۰ تا بیش از ۹۹٪ بود. حداقل کارایی حذف کدئین در برابر تابش UV و خورشیدی به ترتیب ۸۸ و ۵۷ درصد به دست آمد. همان طور که تحلیل نتایج حاصل در شکل های شماره ۲ و ۳ نشان می دهد، داده های به دست آمده از این مطالعه دارای توزیع نرمال بودند.

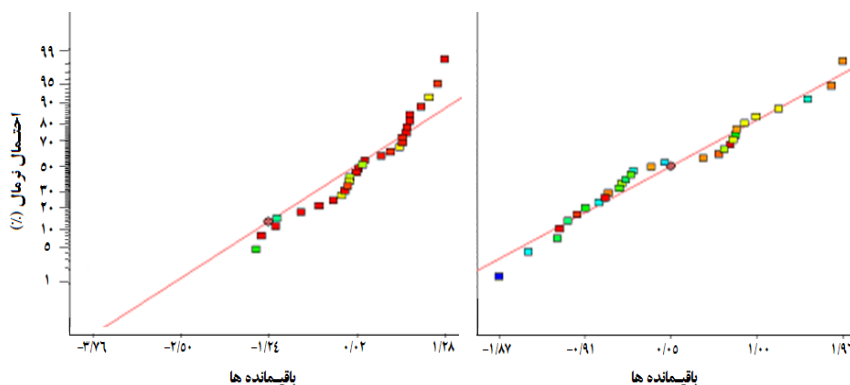
یافته های حاصل از طراحی آزمایش برای تجزیه فوتوکاتالیستی با استفاده از انرژی خورشیدی و تابش UV در جدول ۲ ارائه شده است. دامنه تغییرات درصد تجزیه فوتوکاتالیستی برای استامینوفن در برابر تابش UV از ۳۲٪ تا بیش از ۹۹٪ و تحت تابش

جدول ۲- مقادیر پاسخ مربوط به شرایط مختلف آزمایشی در تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین

تیمار	pH (A)	غلظت (B) (mg/L)	غلظت (C) کامپوزیت (g/L)	زمان (D) (min)	تجزیه استامینوفن در برابر UV	تجزیه کدئین در برابر UV	استامینوفن مقابل خورشید	تجزیه کدئین مقابل خورشید
۱	۶	۵	۱	۲۴۰	۹۰/۹	۹۹<	۹۰/۶	۹۹<
۲	۶	۵	۱	۱۲۰	۵۹/۱	۹۹<	۷۵/۹	۹۱/۰
۳	۷	۱۰	۲/۵	۱۸۰	۹۹<	۹۹<	۶۹/۱	۹۹<
۴	۷	۱۰	۱/۵	۶۰	۳۲/۳	۸۷/۷۵	۴۷/۲	۹۱/۸
۵	۸	۵	۱	۲۴۰	۹۹<	۹۹<	۸۹/۱	۹۹<
۶	۸	۵	۲	۱۲۰	۹۴/۰	۹۹<	۸۷/۳	۹۹<
۷	۸	۱۵	۱	۱۲۰	۳۸/۶	۹۲/۳	۳۰/۱	۶۳/۶
۸	۷	۱۰	۰/۵	۱۸۰	۵۸	۹۹<	۳۶/۷	۶۷/۸
۹	۶	۵	۲	۲۴۰	۹۹<	۹۹<	۹۹<	۹۹<
۱۰	۸	۵	۲	۲۴۰	۹۹<	۹۹<	۹۵/۵	۹۹<
۱۱	۷	۱	۱/۵	۱۸۰	۹۹<	۹۹<	۹۹<	۹۹<
۱۲	۸	۱۵	۲	۱۲۰	۵۷/۵۱	۹۸/۹	۴۹	۹۷/۹
۱۳	۶	۱۵	۲	۲۴۰	۶۳/۲۹	۹۹<	۶۴/۴	۹۵/۶
۱۴	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۸۵/۷	۹۹<	۶۹/۰	۹۹/۰
۱۵	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۸۳/۷	۹۹<	۶۸/۰	۹۸/۴
۱۶	۶	۱۵	۱	۱۲۰	۴۷/۳	۹۷/۳	۳۴/۸	۵۷/۱
۱۷	۷	۲۰	۱/۵	۱۸۰	۵۴/۷	۹۹<	۵۱/۳	۹۱/۶
۱۸	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۸۶/۰	۹۹<	۷۰/۰	۹۹<
۱۹	۷	۱۰	۱/۵	۳۰۰	۹۱/۶	۹۹<	۷۵/۵	۹۸/۵
۲۰	۶	۵	۲	۱۲۰	۸۸/۶	۹۹<	۹۲/۶	۹۹<
۲۱	۸	۵	۱	۱۲۰	۸۶/۷	۹۹<	۹۰/۷	۹۹<
۲۲	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۷۰/۲	۹۹<	۷۰/۱	۹۹<
۲۳	۸	۱۵	۲	۲۴۰	۹۰/۰	۹۹<	۵۸/۷	۹۷/۵
۲۴	۵	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۹۳/۰	۹۹<	۴۱/۶	۷۸/۹
۲۵	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۷۱/۱	۹۹<	۶۸	۹۹<
۲۶	۶	۱۵	۱	۲۴۰	۶۴/۲	۹۹<	۴۸/۹	۷۸/۶
۲۷	۷	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۸۲/۸	۹۹<	۷۰/۷	۹۹<
۲۸	۹	۱۰	۱/۵	۱۸۰	۹۱/۹	۹۹<	۵۶/۷	۹۹<
۲۹	۶	۱۵	۲	۱۲۰	۳۷/۵	۹۴/۹	۴۸/۶	۸۳/۰
۳۰	۸	۱۵	۱	۲۴۰	۷۸/۲	۹۹<	۴۵/۵	۸۸/۸



شکل ۲- نمودار نرمال برای استامینوفن (راست) و کدئین (چپ) در برابر تابش UV



شکل ۳- نمودار نرمال برای استامینوفن (راست) و کدئین (چپ) در برابر تابش خورشیدی

جدول آنالیز واریانس تغییرات (جدول ۳)، پاسخ به این بخش از تحقیق را که میزان حذف استامینوفن و کدئین بر اساس عوامل محیطی مورد مطالعه می‌باشد، به قسمت‌های جداگانه برای هر یک از اثرات تقسیم‌بندی نموده است. عواملی که دارای p-value کمتر از ۰/۰۵ هستند، در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی‌دار و اثرگذارند و موارد کمتر از ۰/۰۱ نیز با اطمینان ۹۹٪ معنی‌دار هستند. سایر عوامل اثر قابل توجهی بر تغییرات میزان تجزیه فوتوکاتالیستی دارو نداشته و قابل چشم‌پوشی هستند. به همین دلیل نرم‌افزار نیز از این عوامل صرف‌نظر کرده و آن‌ها را در مدل نگنجانده است.

با توجه به تحلیل‌های انجام‌گرفته مدل بهینه برای درصد حذف کدئین در برابر تابش UV و خورشید به ترتیب مدل کوآدراتیک<sup>۱</sup> و خطی و برای داده‌های تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن در هر دو حالت مدل خطی به دست آمد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ضرایب دو متغیری اثر معنی‌داری بر تجزیه استامینوفن نداشته‌اند. از میان عوامل مورد بررسی برای حذف استامینوفن در مقابل هر دو منبع تابشی، بیشترین ضریب و اثر مربوط به فاکتور غلظت آلاینده و سپس مدت زمان بود. در برابر تابش خورشیدی غلظت کامپوزیت بعد از غلظت کدئین دارای بیشترین اثر و برای استامینوفن در این شرایط غلظت کامپوزیت در مرتبه سوم اهمیت قرار داشت. pH در تمام موارد بررسی شده کمترین ضریب اثرگذاری را به خود اختصاص داد.

1-Quadratic

بهینه سازی عملکرد فوتوکاتالیستی زئولیت اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی...

جدول ۳- آنالیز واریانس مربوط به طراحی آزمایش عوامل مورد بررسی برای حذف استامینوفن و کدئین تحت تابش UV و خورشیدی

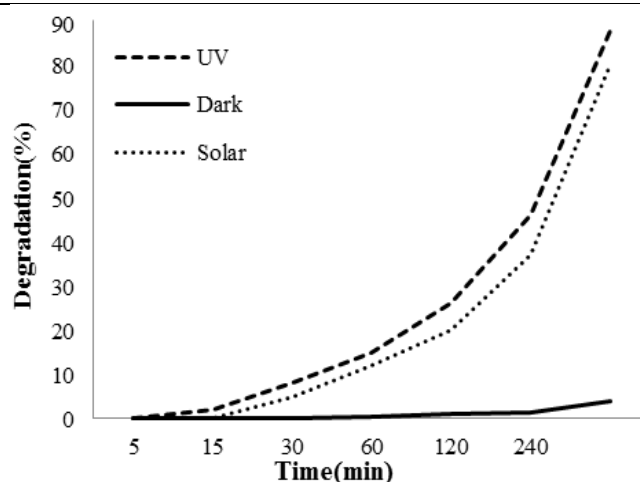
p-value	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	منبع	
۰/۰۰۰۲	۱۰۸۲۵/۷۶	۱۴	۷۷۳/۲۷	مدل	استامینوفن-UV
۰/۰۷۸۵	۳۵۲/۹۴	۱	۳۵۲/۹۴	A	
< ۰/۰۰۰۱	۴۶۲۰/۶۴	۱	۴۶۲۰/۶۴	B	
۰/۰۰۸۳	۹۱۴/۸۴	۱	۹۱۴/۸۴	C	
< ۰/۰۰۰۱	۳۶۴۸/۱۴	۱	۳۶۴۸/۱۴	D	
۰/۸۰۹۵	۵/۹۶	۱	۵/۹۶	AB	
۰/۸۰۲۵	۶/۴۱	۱	۶/۴۱	AC	
۰/۸۹۲۸	۱/۸۶	۱	۱/۸۶	AD	
۰/۵۲۳۹	۴۲/۱۴	۱	۴۲/۱۴	BC	
۰/۲۰۸۸	۱۷۰/۷۱	۱	۱۷۰/۷۱	BD	
۰/۵۲۳۹	۴۲/۱۴	۱	۴۲/۱۴	CD	
	۱۴۸۴/۴۵	۱۵	۹۸/۹۶	باقیمانده	
۰/۱۹۹۴	۱۲۰۵/۲۱	۱۰	۱۲۰/۵۲	عدم برازش	
۰/۰۰۴۹	۱۶۷/۱۷	۱۴	۱۱/۹۴	مدل	کدئین-UV
۰/۰۶۶۷	۱۱/۲۸	۱	۱۱/۲۸	B	
۰/۴۸۶۵	۱/۴۷	۱	۱/۴۷	C	
۰/۰۰۰۲	۷۱/۷۰	۱	۷۱/۷۰	D	
۰/۸۲۷۲	۰/۱۴	۱	۰/۱۴	AB	
۰/۲۱۹۲	۴/۷۵	۱	۴/۷۵	AC	
۰/۹۲۹۴	۰/۰۲	۱	۰/۰۲	AD	
۰/۶۰۱۶	۰/۸۲	۱	۰/۸۲	BC	
۰/۰۵۰۰	۱۲/۶۹	۱	۱۲/۶۹	BD	
۰/۴۸۱۸	۱/۵۰	۱	۱/۵۰	CD	
۰/۰۰۰۵	۵۷/۲۷	۱	۵۷/۲۷	D <sup>2</sup>	
	۴۳/۲۸	۱۵	۲/۸۹	باقیمانده	
< ۰/۰۰۰۱	۴۱/۶۶	۱۰	۴/۱۷	عدم برازش	
< ۰/۰۰۰۱	۹۱۹۰/۸۳	۱۴	۲۲۹۷/۷۱	مدل	استامینوفن-خورشیدی
۰/۵۹۸۶	۱۸/۳۸	۱	۱۸/۳۸	A	
< ۰/۰۰۰۱	۷۱۰۷/۰۴	۱	۷۱۰۷/۰۴	B	
۰/۰۰۹۳	۵۱۳/۳۸	۱	۵۱۳/۳۸	C	
< ۰/۰۰۰۱	۱۵۵۲/۰۴	۱	۱۵۵۲/۰۴	D	
	۱۶۱۵/۳۳	۲۵	۶۴/۶۱	باقیمانده	
۰/۲۲۴۱	۱۴۳۷/۳۳	۲۰	۷۱/۸۷	عدم برازش	
۰/۰۰۰۳	۱۰۹۶/۹۰	۴	۲۷۴/۲۳	مدل	کدئین-خورشیدی
۰/۶۶۷۲	۶/۷۱	۱	۶/۷۱	A	
۰/۰۰۱	۴۹۴/۰۴	۱	۴۹۴/۰۴	B	
۰/۰۰۴۴	۳۴۷/۲۴	۱	۳۴۷/۲۴	C	
۰/۰۱۳۷	۲۴۸/۹۱	۱	۲۴۸/۹۱	D	
	۸۸۵/۶۷	۲۵	۳۵/۴۳	باقیمانده	
< ۰/۰۰۰۱	۸۸۳/۸۵	۲۰	۴۴/۱۹	عدم برازش	

تطابق داده‌های پیش‌بینی‌شده مدل با واقعیت است. در صورتی که ضریب بیشتر از ۰/۸ باشد، برازش مدل مناسب بوده و هر چه به یک نزدیک‌تر باشد، برازش مدل بیشتر خواهد بود (Amr et al., 2014).

ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای مدل‌های به‌دست‌آمده نشان از برازش مناسب میان داده‌های آزمایشی و محاسباتی دارد. این ضریب برای استامینوفن و کدئین به ترتیب ۰/۹۰ و ۰/۸۷ بوده که بیان‌گر ۹۰٪ و ۸۷٪

جدول ۴- مقادیر بهینه پارامترهای اجرایی توسط نرم افزار برای حذف استامینوفن و کدئین در مقابل هر دو منبع تابشی

زمان (min)	غلظت کامپوزیت (g/L)	غلظت دارو (mg/L)	pH	
۱۶۷/۵	۱/۷	۱۴/۳	۷/۴	استامینوفن-UV
۱۹۲	۱/۵	۷/۵	۷	کدئین-UV
۱۴۳/۵	۱/۲	۵/۵	۶/۷	استامینوفن-خورشیدی
۱۷۰	۱	۷/۵	۷	کدئین-خورشیدی



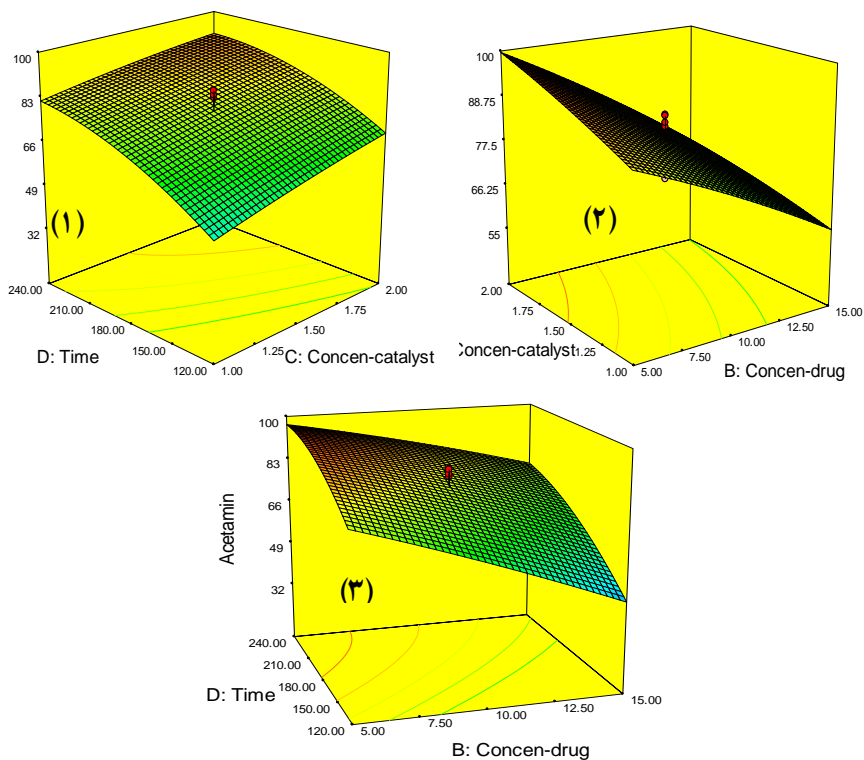
شکل ۴- مقایسه راندمان حذف در برابر تابش UV و خورشید (غلظت اولیه دارو: ۱۰ mg/l، کاتالیست: ۱ g/L، pH=۶، و زمان ۲ ساعت) عمود بر هم، افزایش درصد حذف استامینوفن مشاهده می‌شود. اما در نمودار ۵-۲ بیشترین درصد تجزیه با افزایش زمان و کاهش غلظت اولیه دارو حاصل شده است. در شکل ۵-۳ نیز اثر هم‌زمان غلظت اولیه دارو و زمان مشاهده می‌شود. با توجه به این نمودار بیشترین درصد حذف استامینوفن با کمترین غلظت دارو و بیشترین مدت زمان فرایند حاصل شده است.

مقادیر بهینه پارامترهای اجرایی برای تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن و کدئین تحت تابش UV و خورشید توسط نرم افزار تعیین و در جدول ۴ آمده است. مقایسه کارایی تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن کدئین تحت تابش خورشیدی و UV و همچنین مقایسه آن‌ها با آزمایش کنترل تاریکی نیز در شکل ۴ نشان داده شده است.

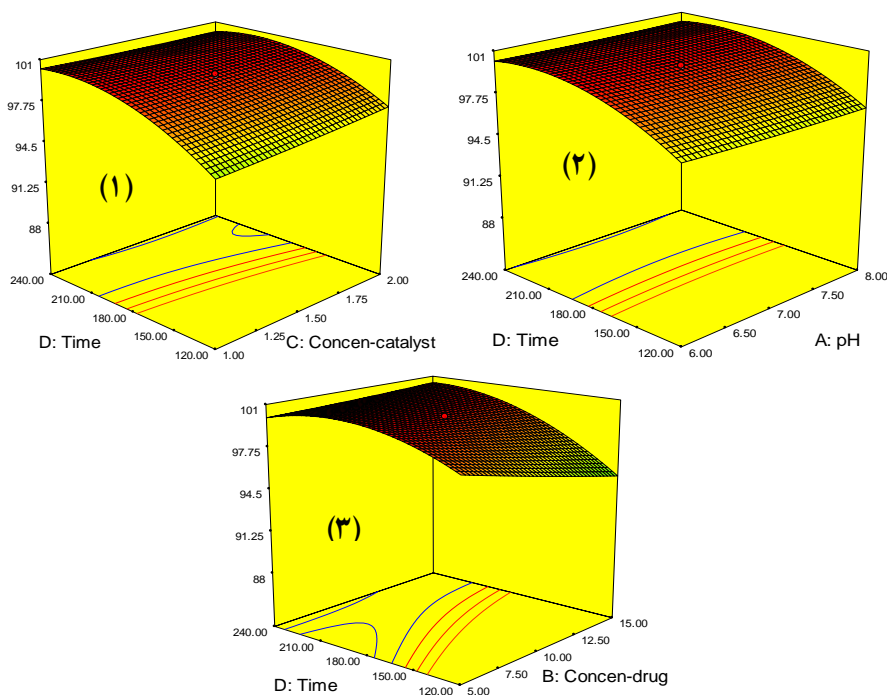
روابط متقابل پارامترها: برای ارزیابی روابط متقابل متغیرهای مستقل و پاسخ‌ها، نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ رسم شد (شکل‌های ۵ و ۶). در شکل ۵-۱ با افزایش زمان و غلظت کاتالیست در هر دو محور



بهینه سازی عملکرد فوتوکاتالیستی زئولیت اصلاح شده با نانو ذرات اکسید روی...



شکل ۵- نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن تحت تابش UV (۱) غلظت کاتالیست و زمان، (۲) غلظت اولیه دارو و کاتالیست و (۳) غلظت اولیه دارو و زمان



شکل ۶- نمودار سطح پاسخ سه بعدی تجزیه فوتوکاتالیستی کدئین تحت تابش UV (۱) غلظت کاتالیست و زمان، (۲) pH و زمان و (۳) غلظت دارو و زمان

(شکل ۴). بنابراین پرتوهای خورشیدی می‌تواند به- عنوان منبع مناسب و تجدیدپذیر برای تجزیه فوتوکاتالیستی ترکیبات دارویی مطرح باشد. در تحقیقاتی که پیش از این صورت گرفته نیز تابش خورشید به‌عنوان منبع مناسب انرژی برای فرایند فوتوکاتالیستی معرفی شده است. در برخی از این مطالعات همانند تحقیق حاضر کارایی تابش UV اندکی بیشتر از تابش خورشید بوده (Peñas-Garzón *et al.*, 2019)، درحالی‌که بعضی دیگر مانند Chekir و همکاران (۲۰۱۷) راندمان بهتر تابش خورشیدی را گزارش نموده‌اند.

#### ۴-۱. اثر pH بر میزان تجزیه فوتوکاتالیستی

فاکتور pH یک عامل کلیدی در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی است که تأثیر آن به نوع ترکیب آلی وابسته است. در این مطالعه اثر pH در دامنه ۵ تا ۹ بر کارایی تجزیه استامینوفن کدئین مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که تغییرات pH اثر معنی‌داری بر تجزیه دارو نداشته است. به دلیل نقش چندگانه pH، تفسیر اثر آن بر کارایی فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی دشوار است. در مواردی که مانند مطالعه حاضر درصد تجزیه فوتوکاتالیستی در pH خنثی افزایش می‌یابد، تفسیر فرایند بر اساس رفتار آمفوترمیک کاتالیست ZnO بهتر انجام می‌گیرد (Kansal *et al.*, 2009). خاصیت آمفوترمیک ZnO-Zeo سبب می‌شود در دامنه‌ای از pH ۴ تا ۹/۵ به‌عنوان بافر عمل کند و در نتیجه pH اولیه در این رنج تأثیر بسزایی نخواهد داشت (Sanatgar-Delshade *et al.*, 2011).

همچنین حلالیت ZnO در محیط‌های بسیار اسیدی و بازی کاهش یافته و به حالت غیر محلول در می‌آید، در نتیجه فعالیت آن کمتر خواهد بود (Shirzad-

همان‌طور که در شکل ۶-۲ مشاهده می‌شود pH اثر معنی‌داری بر درصد حذف نداشته و تنها با افزایش مدت زمان میزان تجزیه فوتوکاتالیستی کدئین افزایش یافته است. تأثیر غلظت کاتالیست نمودار ۶-۴ و غلظت اولیه آلاینده نمودار ۶-۶ نیز در مقابل مدت زمان فرایند بسیار کمتر بوده و زمان بر راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی کدئین بیشترین اثر را داشته و با افزایش زمان واکنش، درصد تجزیه افزایش یافته است. کمترین میزان تجزیه کدئین نیز در بالاترین غلظت دارو و کمترین غلظت کاتالیست مورد استفاده به دست آمده است.

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

با مقایسه راندمان حذف ترکیبات دارویی در شرایط مختلف مشاهده می‌شود که در مجموع درصد تجزیه کدئین در مقایسه با استامینوفن بیشتر و قابلیت و سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی این ماده بیشتر از استامینوفن بوده است. بیشتر بودن درصد تجزیه فوتوکاتالیستی کدئین می‌تواند به دلیل حضور ساختارهای حلقوی در ساختار این ماده باشد. ساختارهای حلقوی جذب نور را در مولکول‌های آلی افزایش می‌دهد و با توجه به اینکه این واکنش بر پایه حضور نور به‌عنوان عامل محرک تولید  $\text{OH}^{\bullet}$  و حفره‌های مثبت و تداوم آن‌هاست، بدیهی است مولکول‌های کدئین با امکان جذب بیشتر نور این شرایط را بهتر فراهم ساخته، در نتیجه سرعت تجزیه آن‌ها بیشتر است (Schmidt, 2006).

ارزیابی و مقایسه دو منبع تابشی UV و خورشیدی، بخش دیگری از اهداف مطالعه حاضر بوده است. بر اساس نتایج به دست آمده از راندمان تجزیه فوتوکاتالیستی استامینوفن در مقابل دو منبع انرژی تابشی UV و خورشیدی اختلاف جزئی مشاهده شد

(Siboni *et al.*, 2014). نتایج مربوط به اثرات pH بر فرایند تجزیه در مطالعات پیشین بسیار متنوع بوده است. نتایج برخی از این تحقیقات از جمله Malakootian و همکاران (۲۰۱۶) و Hadjltaief و همکاران (۲۰۱۸) با نتایج مطالعه حاضر هم‌راستا می‌باشد. در گزارش Długosz و همکاران (۲۰۱۵) نیز اثر pH بر فرایند معنی‌دار نبوده است.

#### ۴-۲. اثر غلظت کاتالیست بر میزان تجزیه

##### فوتوکاتالیستی

با افزایش غلظت ZnO-Z، نقاط فعال برای تولید رادیکال هیدروکسیل و تعداد حفرات مثبت افزایش یافته و به دنبال آن درصد تجزیه فوتوکاتالیستی بیشتر می‌شود. البته غلظت بهینه برای کامپوزیت در این تحقیق  $1/5 \text{ g/L}$  یعنی غلظت میانی بوده که دلیل این امر این است که افزایش مقدار کاتالیست سبب کدر شدن محلول و کاهش نفوذ انرژی تابشی در محلول می‌شود. کاهش نور، تولید رادیکال هیدروکسیل را کاهش داده و در نتیجه کارایی فرایند تجزیه کمتر می‌شود. همچنین در غلظت‌های زیاد، برخورد بیشتر ذرات کامپوزیت با یکدیگر و تهنشست آن‌ها می‌تواند کارایی تجزیه را کاهش دهد. نتایج برخی از تحقیقات سابق نیز نتایج این پژوهش را تأیید کرده و بیانگر کاهش کارایی تجزیه در غلظت‌های بسیار کم و زیاد است (Hadjltaief *et al.*, 2010; Hilal *et al.*, 2018).

#### ۴-۳. اثر غلظت آلاینده بر میزان تجزیه

##### فوتوکاتالیستی

غلظت آلاینده یک فاکتور بسیار مهم در حذف آلاینده‌هاست. اثر غلظت اولیه بر درصد تجزیه در مطالعه حاضر در غلظت‌های ۱ تا  $20 \text{ mg/L}$  مورد

بررسی قرار گرفته است. با افزایش غلظت آلاینده زمان بیشتری برای حذف ترکیب آلی صرف می‌شود و واضح است که درصد تجزیه کاهش یابد. با افزایش غلظت دارو، مواد آلی بیشتری وجود دارد که باید بر سطح فوتوکاتالیست جذب شوند. بنابراین نقاط فعال کمتری برای تولید یون هیدروکسیل در دسترس بوده و تولید این یون مؤثر کاهش می‌یابد. درصد تجزیه فوتوکاتالیستی نیز در ارتباط مستقیم با تولید رادیکال هیدروکسیل قرار دارد و در نتیجه با کاهش رادیکال، مقدار آن کمتر می‌شود. نتایج مطالعاتی که پیش از این اثر این فاکتور را در تجزیه فوتوکاتالیستی بررسی نموده‌اند نیز مؤید این مطلب بوده و با نتایج تحقیق حاضر موافق هستند (Hilal *et al.*, 2010; Sanatgar-Delshade *et al.*, 2011). و همکاران (2016) نیز کاهش کارایی حذف را به دنبال افزایش غلظت اولیه آلاینده در محلول آبی گزارش نموده‌اند.

#### ۴-۴. اثر زمان بر میزان تجزیه فوتوکاتالیستی

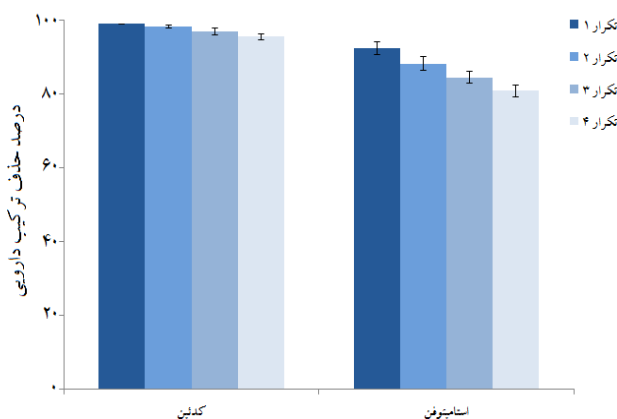
با افزایش زمان واکنش، مدت زمان بیشتری برای تولید رادیکال هیدروکسیل و واکنش آن با آلاینده و در نتیجه فرایند حذف فراهم می‌شود. بعلاوه مدت زمانی که آلاینده و کاتالیست در مجاورت یکدیگر قرار دارند نیز بیشتر شده و سبب افزایش فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی می‌شود. البته همان‌طور که در این مطالعه مشاهده و در تحقیقات سابق نیز بیان شده است پس از فرایند اشباع و رسیدن به حداکثر جذب، با توجه به کاهش ظرفیت کاتالیست در تولید هیدروکسیل و جذب آلاینده، اثر افزایشی زمان بر بهبود حذف معکوس می‌شود (Sanatgar-Delshade *et al.*, 2011). و همکاران (2014) نیز مدت زمان  $180 \text{ min}$  را به‌عنوان مدت

البته ممکن است کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی پس از طی مراحل مختلف، بر اثر هدرروی مقداری از کامپوزیت در مرحله شست و شو باشد. این نتایج، پایداری کامپوزیت را که یکی از ویژگی‌های ضروری در واکنش است برای کامپوزیت سنتز شده حاضر تأیید می‌نماید. مطالعات دیگری نیز قابلیت احیا و استفاده مجدد از کامپوزیت‌های ZnO را گزارش نموده‌اند (Chang *et al.*, 2015; Hadjltaief *et al.*, 2016). در تحقیقی که برای حذف دارو با استفاده مستقیم نانوذرات ZnO انجام گرفته، کاهش ۱۳، ۲۱ و ۶۳ درصدی راندمان پس از استفاده مجدد گزارش شده که اثر مثبت زئولیت را بر حفظ و کارایی کاتالیست نشان می‌دهد (Hilal *et al.*, 2010).

زمان بهینه برای حذف فوتوکاتالیستی بتامتازون گزارش کرده‌اند. در تحقیقی دیگر مدت زمان ۱۲۰min برای تجزیه فوتوکاتالیستی ترکیبات آلی مناسب معرفی شده است (Rasoulifard *et al.*, 2017).

#### ۴-۵. بازیابی و استفاده مجدد از کامپوزیت ZnO-Z

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که کارایی کامپوزیت بعد از سه دوره کاربری پیاپی، کاهش جزئی (حدود ۸٪) نسبت به کاربرد اولیه داشته است. در مجموع نتایج حاکی از این نکته است که کامپوزیت سنتز شده از نظر بازیابی و استفاده مجدد دارای شرایط مناسب بوده و پس از چهار بار استفاده پیاپی، کارایی خود را بیش از ۹۲٪ حفظ نموده است.



شکل ۷- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کامپوزیت ZnO-Z در تجزیه استامینوفن و کدئین

نتایج تحقیق حاضر بیانگر این نکته است که می‌توان به منظور کنترل انتشار نامطلوب نانو ذرات و به حداقل رساندن هزینه‌های مربوط به جداسازی آن‌ها پس از فرایندهای تصفیه، ذرات را بر روی یک ماده زمینه‌ای به‌عنوان پشتیبان تثبیت نمود. نانوذرات اکسید روی پس از قرارگیری بر سطح زئولیت سنتز شده از زائدات صنایع سنگ‌بری، علاوه بر حفظ کارایی برای تجزیه فوتوکاتالیستی ترکیبات دارویی، امکان جداسازی و استفاده مجدد را نیز داراست.

در صورت عدم استفاده از حرارت برای احیای کامپوزیت ZnO-Z، تنها با جداسازی، شست‌وشو و استفاده مجدد ذرات، نتایج حاکی از کاهش قابلیت کامپوزیت برای تجزیه فوتوکاتالیستی بوده و با استفاده مجدد کامپوزیت در این حالت کارایی در استفاده دوم ۵۰٪ کاهش می‌یابد. اثر حرارت بر احیای کاتالیست و افزایش قابلیت آن برای استفاده مجدد در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است (Pourtaheri and Nezamzadeh-Ejhi, 2015).

و غلظت کامپوزیت مصرفی بسیار حائز اهمیت است. در مجموع این کامپوزیت نمونه‌ای سازگار با محیط زیست است که به سادگی در محلول‌های آبی ته-نشین شده و می‌تواند به دفعات مورد استفاده قرار گیرد.

همچنین با استفاده از این زئولیت به‌عنوان پشتیبان هزینه‌های تصفیه نیز به طور معنی‌داری کاهش می‌یابد و مشکل توده‌ای شدن نانوذرات در حین آزمایش برطرف می‌گردد. بعلاوه برای افزایش کارایی کامپوزیت پیشنهادی در این تحقیق، دو فاکتور زمان

## References

Amr, S.S.A., Aziz, H.A., Bashir, M.J., 2014. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. *Applied Water Science* 4 (3), 231-239.

Byrappa, K., Subramani, A., Ananda, S., Rai, K.L., Sunitha, M., Basavalingu, B., Soga, K., 2006. Impregnation of ZnO onto activated carbon under hydrothermal conditions and its photocatalytic properties. *Journal of Materials Science* 41 (5), 1355-1362.

Chang, C.-T., Wang, J.J., Ouyang, T., Zhang, Q., Jing, Y.H., 2015. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. *Materials Science and Engineering: B* 196, 53-60.

Chekir, N., Tassalit, D., Benhabiles, O., Merzouk, N.K., Ghenna, M., Abdessemed, A., Issaadi, R., 2017. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (13), 8948-8954.

Długosz, M., Żmudzki, P., Kwiecień, A., Szczubiałka, K., Krzek, J., Nowakowska, M., 2015. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution using a floating TiO<sub>2</sub>-expanded perlite photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials* 298, 146-153.

Giahi, M., Farajpour, G., Taghavi, H., Shokri, S., 2014. Preparation of photocatalytic ZnO nanoparticles and application in photochemical degradation of betamethasone sodium phosphate using taguchi approach. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 88 (7), 1241-1247.

Hadjltaief, H.B., Zina, M.B., Galvez, M.E., Da Costa, P., 2016. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 315, 25-33.

Hadjltaief, H.B., Ameer, S.B., Da Costa, P., Zina, M.B., Galvez, M.E., 2018. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Applied Clay Science* 152, 148-157.

Hilal, H.S., Al-Nour, G.Y., Zyoud, A., Helal, M.H., Saadeddin, I., 2010. Pristine and supported ZnO-based catalysts for phenazopyridine degradation with direct solar light. *Solid State Sciences* 12 (4), 578-586.

Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., Musmarra, D., 2016. Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (22), 22993-23004.

Kansal, S.K., Kaur, N., Singh, S., 2009. Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts. *Nanoscale Research Letters* 4 (7), 709-716.

Kaur, A., Umar, A., Kansal, S.K., 2016. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General* 510, 134-155.

Lee, S.-Y. & Park, S.-J., 2013. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (6), 1761-1769.

- Malakootian, M., Ehrampoush, M.H., Hossaini, H., Pourshaban Mazandarani, M., 2016. Acetaminophen Removal from Aqueous Solutions by TiO<sub>2</sub>-X photo catalyst. *Journal of Toloo-e-Behdasht* 14, 200-13 (in Persian).
- MiarAlipour, S., Friedmann, D., Scott, J., Amal, R., 2018. TiO<sub>2</sub>/porous adsorbents: Recent advances and novel applications. *Journal of Hazardous Materials* 341, 404-423.
- Nebout, P., Cagnon, B., Delpeux, S., Di Giusto, A., Chedeville, O., 2016. Comparison of the Efficiency of Adsorption, Ozonation, and Ozone/Activated Carbon Coupling for the Removal of Pharmaceuticals from Water. *Journal of Environmental Engineering* 142 (2), 04015074.
- Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Bedia, J., Rodriguez, J.J., Belver, C., 2019. Effect of Activating Agent on the Properties of TiO<sub>2</sub>/Activated Carbon Heterostructures for Solar Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Materials* 12 (3), 378.
- Pharmaceutical statistics 2017-2018. Published 2019.01.28. Food and Drug Administration of Iran (IFDA). <https://www.fda.gov.ir/fa> (in Persian).
- Pourtaheri, A. & Nezamzadeh-Ejhieh, A., 2015. Enhancement in photocatalytic activity of NiO by supporting onto an Iranian clinoptilolite nanoparticles of aqueous solution of cefuroxime pharmaceutical capsule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 137, 338-344.
- Rasoulifard, M.H., Seyed Dorraji, M.S., Mozafari, V., 2017. Visible light photocatalytic activity of chitosan/poly (vinyl alcohol)/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for dye removal: taguchi-based optimization. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 36 (1), 66-72.
- Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C.V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J., Ocampo-Pérez, R., 2013. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *Journal of Environmental Management* 131, 16-24.
- Rocha, O., Duarte, M., Dantas, R., Duarte, M., Silva, V., 2014. Oil sludge treatment by solar TiO<sub>2</sub>-photocatalysis to remove polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 8 (3), 89-96.
- Sanatgar-Delshade, E., Habibi-Yangjeh, A., Khodadadi-Moghaddam, M., 2011. Hydrothermal low-temperature preparation and characterization of ZnO nanoparticles supported on natural zeolite as a highly efficient photocatalyst. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly* 142 (2), 119-129.
- Schmidt, A.H., 2006. Validated HPLC Method for the Determination of Residues of Acetaminophen, Caffeine, and Codeine Phosphate on Swabs Collected from Pharmaceutical Manufacturing Equipment in Support of Cleaning Validation. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 29 (11), 1663-1673.
- Shirzad-Siboni, M., Farrokhi, M., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Khataee, A., Tajassosi, S., 2014. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (3), 1079-1087.
- U.S. pharmacopeia. National Formulary. 2016. USP 39. NF 34. Volume 2-1.