

بررسی کارایی فرایند ترکیبی نقاط کوانتومی کربن - پرسولفات در حذف آنتی بیوتیک آموکسی سیلین از محلول های آبی

کیومرث شرفی^۱، نظیر فتاحی^۱، مسعود مرادی^{۱*}

^۱مرکز تحقیقات عوامل محیطی تأثیرگذار بر سلامت، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۳/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: آنتی بیوتیک ها از آلاینده های نوظهور می باشند که از طریق ورود به محیط زیست موجب ایجاد مشکلات جدی شده است. لذا مطالعه حاضر باهدف بررسی اکسیداسیون آنتی بیوتیک آموکسی سیلین به وسیله فرایند نقاط کوانتومی کربنی / پرسولفات انجام شده است.

مواد و روش ها: همه آزمایش ها در ظرف شیشه ای با حجم ۲۵۰ میلی لیتر انجام شد. تأثیر پارامترهای عملیاتی در شرایط بهینه شامل زمان واکنش، pH، غلظت آموکسی سیلین، غلظت پرسولفات و دوز کاتالیست بر راندمان حذف مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد بیشترین نرخ تجزیه آموکسی سیلین (k_{obs}) به وسیله فرایند نقاط کوانتومی کربن / پرسولفات به میزان 0.127 min^{-1} است. همچنین بیشترین میزان حذف آنتی بیوتیک در شرایط بهینه: $\text{pH}=5$ ، دوز پرسولفات: ۲ میلی مول، غلظت آموکسی سیلین ۱۲/۵ میلی گرم در لیتر در زمان ۷۵ دقیقه به میزان ۸۹٪ به دست آمد. همچنین میزان معدنی سازی ۳۳٪ به دست آمد.

نتیجه گیری: نتایج این تحقیق بیانگر مؤثر بودن اکسیداسیون آموکسی سیلین به روش نقاط کربنی کوانتومی / پرسولفات می باشد.

واژه های کلیدی: آموکسی سیلین، کربن دات، پرسولفات، اکسیداسیون پیشرفته

مقدمه

در ۳۰ سال اخیر ترکیبات دارویی به دلیل تنوع زیاد، مصرف بالا و پایداری در محیط جزء مهم‌ترین آلاینده‌های آب در نظر گرفته شده‌اند^۱، این مواد گروه خاصی از میکرو آلاینده‌ها می‌باشند که از منابع نقطه‌ای مانند دفع فاضلاب و زباله و منابع غیر نقطه‌ای مثل رواناب‌های کشاورزی وارد محیط‌زیست می‌گردند. در بین ترکیبات دارویی مختلف، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل توانایی ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی در باکتری‌های پاتوژن مورد توجه خاص قرار گرفته‌اند^۲. آنتی‌بیوتیک‌ها حدود ۱۵٪ کل داروها را به خود اختصاص می‌دهند. سالانه صد هزار تا دویست هزار تن آنتی‌بیوتیک به‌طور گسترده در پزشکی، دامپزشکی و پرورش آبزیان به‌منظور پیشگیری، درمان عفونت‌های میکروبی و افزایش رشد آنان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در جهان مصرف می‌شود، که ورود آنتی‌بیوتیک‌ها و همچنین متابولیت‌های حاصل از آن‌ها در محیط‌های آبی در سال‌های اخیر نگرانی‌های زیادی را به دنبال داشته است^۳. طبق گزارش‌های قبلی حدود ۹۰-۳۰٪ آنتی‌بیوتیک‌ها در بدن انسان و حیوانات متابولیزه نمی‌شوند و در نهایت از طریق ادرار و مدفوع به شکل فعال به محیط‌زیست وارد می‌شوند همچنین درصد بالایی از ترکیبات آنتی‌بیوتیک مورد مصرف انسان، دام و همچنین آبزیان به‌صورت تغییر نیافته و یا به‌صورت متابولیت‌های دارویی از طریق ادرار و مدفوع به محیط تخلیه می‌شوند. و یا ممکن است به‌صورت غیرمستقیم از طریق داروهای مصرف نشده و یا تاریخ گذشته یا استفاده از کودهای کشاورزی تهیه‌شده از فضولات حیوانات تحت درمان و یا آبیاری با فاضلاب تصفیه‌شده وارد محیط‌زیست شوند^{۴،۵}.

مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین در مقابل تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و علی‌رغم کاهش غلظت به‌وسیله روش‌های بیولوژیکی تا درصد قابل توجه، اما آن مقدار از آنتی‌بیوتیک که بدون تغییر و دست‌نخورده از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب خارج می‌شوند حتی در غلظت‌های

پایین می‌تواند باعث ایجاد ژن‌های مقاوم در باکتری‌ها شود و سلامت انسان و محیط‌زیست را به خطر بیندازد^۶. آموکسی‌سیلین آنتی‌بیوتیک وسیع‌الطیف بتا لاکتام با فرمول شیمیایی $C_{16}H_{19}N_3O_5S_3$ با وزن مولکولی ۳۶۵/۴۱ گرم بر مول و متعلق به گروه پنی‌سیلین‌ها است که در پزشکی و دامپزشکی برای درمان عفونت‌های باکتریایی معدی-روده‌ای و سیستماتیک استفاده می‌شود. بیش از ۶۵ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرفی در جهان مربوط به آنتی‌بیوتیک‌های گروه بتا لاکتام می‌باشد^۷. غلظت آنتی‌بیوتیک‌های این گروه در آب‌های سطحی ۴۸ نانوگرم در لیتر و غلظت آموکسی‌سیلین در فاضلاب بیمارستانی‌ها در محدوده بین ۲۸ تا ۸۲/۷ نانوگرم در لیتر گزارش شده است^۸.

با نگاهی به وضعیت فعلی محیط‌زیست و پیدا کردن یک روش سازگار با محیط‌زیست در جهت کاهش آلودگی محیط‌زیست اولویت بسیار مهمی است^۹. اکسیداسیون با پرسولفات در مقایسه با دیگر روش‌های AOPs از جمله فتون دارای مزایای متعددی از جمله عدم نیاز به pH پایین و قوی‌تر بودن رادیکال‌های سولفات در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل



است. علاوه بر این رادیکال پرسولفات در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل برای اکسیداسیون مواد آلی انتخابی‌تر عمل می‌کند^{۱۰}. در مطالعات قبلی از روش‌های زیادی برای فعال‌سازی پرسولفات استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به حرارت، امواج اولتراسوند، اشعه فرابنفش، یون‌های فلزی از جمله کبالت و مس، دی‌اکسید منیزیم، آهن - شلاته، پیریت، کربن، گرافن و غیره نام برد^{۱۱}. روش‌های فوق به دلیل نیاز به انرژی، ورود یون‌های فلزی به محیط‌های آبی، ایمنی، تولید لجن، فعال‌سازی پایین پرسولفات دارای محدودیت استفاده می‌باشند^{۱۲}. همچنین فعال‌سازی با فلزات موجب ورود این آلاینده‌ها به محیط‌زیست و ایجاد مشکلات

عدیده ای می شود^{۱۳}. در سال های اخیر استفاده از نقاط کوانتومی کربن به دلیل ویژگی های منحصر به فرد آن در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته رشد چشمگیری داشته است^{۱۴}. زیرا استفاده از کاتالیست سبز در فعال سازی بجای کاتالیست های فلزی و سایر فعال سازی هایی که سبز و دوستدار محیط زیست نیستند دارای اولویت و اهمیت بالایی می باشد^{۱۵}. مطالعات قبلی نشان داده است که نقاط کوانتومی کربن به عنوان کاتالیست سبز با کارایی بالا در حذف آلاینده ها بوده است اما تاکنون از این کاتالیست در فعال سازی پرسولفات برای حذف آنتی بیوتیک ها مورد استفاده قرار نگرفته است. لذا این مطالعه به منظور فعال سازی پرسولفات با استفاده از نقاط کوانتومی کربن در حذف آموکسی سیلین انجام شد.

روش کار

سنتر نقاط کوانتومی کربن

ابتدا ۰/۷۵ گرم ساکارز در ۳۰ mL آب دیونیزه حل و به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد. سپس مخلوط به دست آمده به اتوکلاو Teflon-lined stainless steel انتقال و به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه حرارت داده شد. سپس اتوکلاو در دمای محیط خنک شده و محلول به دست آمده برای جداسازی رسوب فیلتر شد. بعد از آن محلول قهوه ای باقیمانده برای به دست آوردن نقاط کوانتومی کربن در دور بالا (15000 rpm, 15 min) سانتریفیوژ شد. سپس مشخصات کاتالیست از طریق آنالیزهای XRD, FTIR, FESEM, DRS مشخص شد^{۱۶}.

روش انجام آزمایش ها

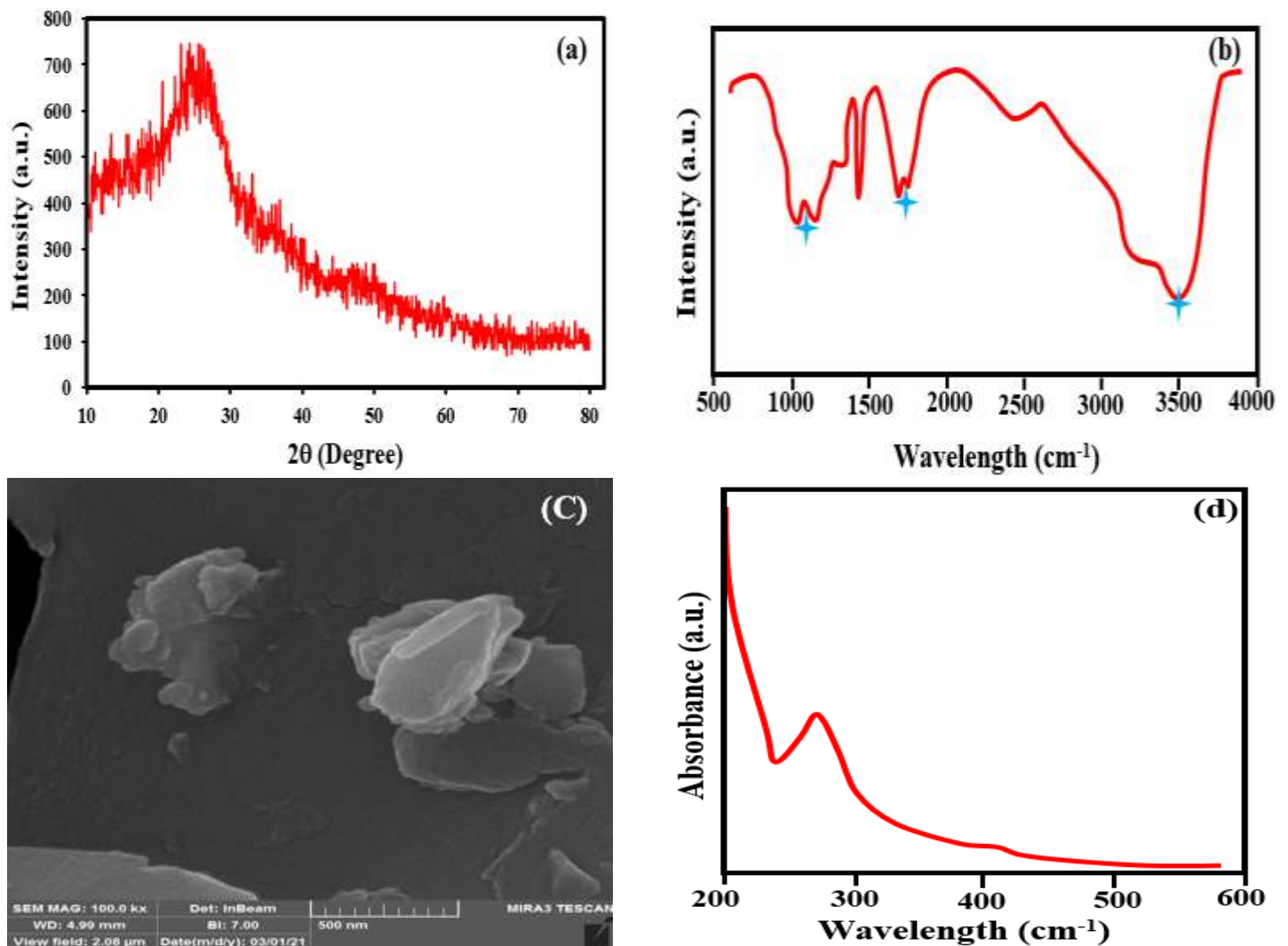
ابتدا به منظور بررسی راندمان حذف آموکسی سیلین، محلول استوک (۱۰۰۰ mg/L) آموکسی سیلین (CAS 26787-78-0) آماده شد و در طول انجام آزمایش ها، غلظت های ۱۰۰، ۵۰، ۲۵ و ۱۲/۵ از این محلول

استوک تهیه شد. سپس نقاط کوانتومی کربن در غلظت های ۳۰۰، ۶۰۰، ۱۵۰ و ۷۵ و پرسولفات در غلظت های ۴، ۲، ۱ و ۰/۵ تهیه شدند. محلول های فوق در غلظت های مختلف به راکتور اضافه شده و pH در مقادیر ۹، ۷، ۵ و ۳ به وسیله HCl و NaOH ۰/۱ مولار تنظیم شد. در طول زمان واکنش جهت همگن نگه داشتن محلول از یک همزن مغناطیسی یا مکانیکی استفاده شد. سپس در زمان های مختلف (۶۰، ۴۵، ۳۰ و ۱۵ min) نمونه برداری انجام شده و غلظت باقیمانده در محلول AMX به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) قرائت شد. اندازه گیری های کروماتوگرافی روی ستون HICHROM و با مشخصات HI-5C18-4371، اندازه های 200 mm (4.6 mm ×) انجام شد. سپس نمونه ها برای تزریق به دستگاه HPLC از فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شد. برای فاز متحرک A و B نیز به ترتیب آب مقطر دو بار تقطیر مخصوص HPLC و متانول استفاده گردید. دبی فاز حامل دستگاه HPLC، ۱ mL/min و حجم تزریق نمونه ۲۰ میکرو لیتری بوده و دتکتور مورد استفاده در این مطالعه از نوع UV-visible بود که برای اندازه گیری آموکسی سیلین در طول موج ۲۳۵ نانومتر دمای اتاق (۲۵±۲ °C) استفاده شد^{۱۷}.

یافته ها

شکل ۱ (a - d) مشخصات نقاط کوانتومی کربن را بر اساس آنالیزهای XRD, FTIR, FESEM و DRS را نشان می دهد. شکل ۱b آنالیز طیف FT-IR را نشان می دهد. این آنالیز بیانگر ظهور پیک های مختلف است. این پیک ها نشان دهنده برخی از گروه های عملکردی واقع در سطح نقاط کوانتومی کربن هستند. شکل ۱c آنالیز FESEM برای نقاط کربنی را نشان می دهد که ساختار پوسته مانند را نشان می دهد. شکل ۱d آنالیز DRS را نشان می دهد نتایج بیانگر

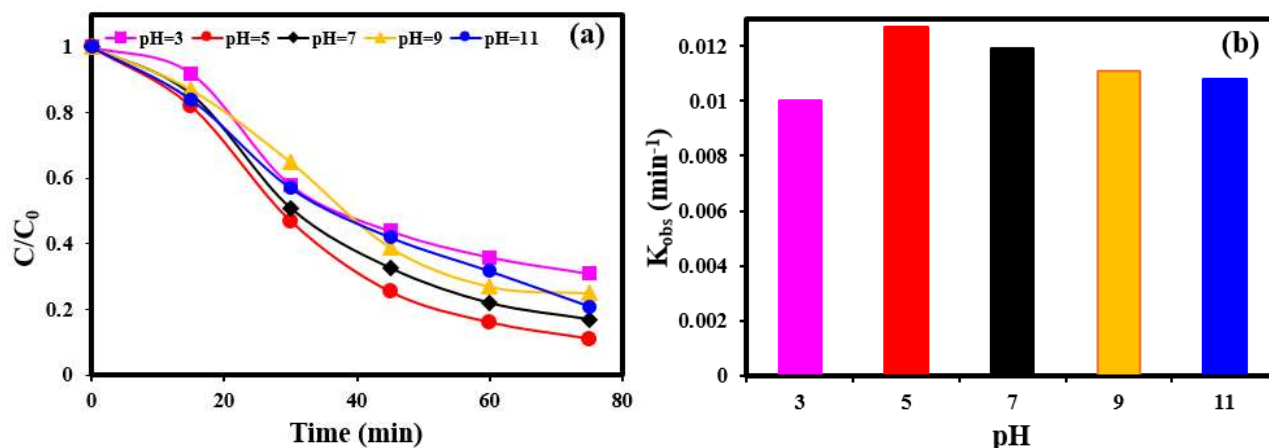
یک پیک در ۲۸۰ نانومتر در طیف جذب UV-vis به نمایش گذاشته شده است.



شکل ۱. (a) طیف XRD، (b) طیف FTIR، (c) تصویر FESEM و (d) طیف DRS کربن کوانتوم دات

مختلف را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف به ترتیب مربوط به pH های ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۳ می‌باشد.

تأثیر pH های مختلف بر راندمان حذف آموکسی سیلین شکل ۲ (a & b) راندمان حذف آموکسی سیلین برای سیستم نقاط کوانتومی کربن/پرسولفات در pH های

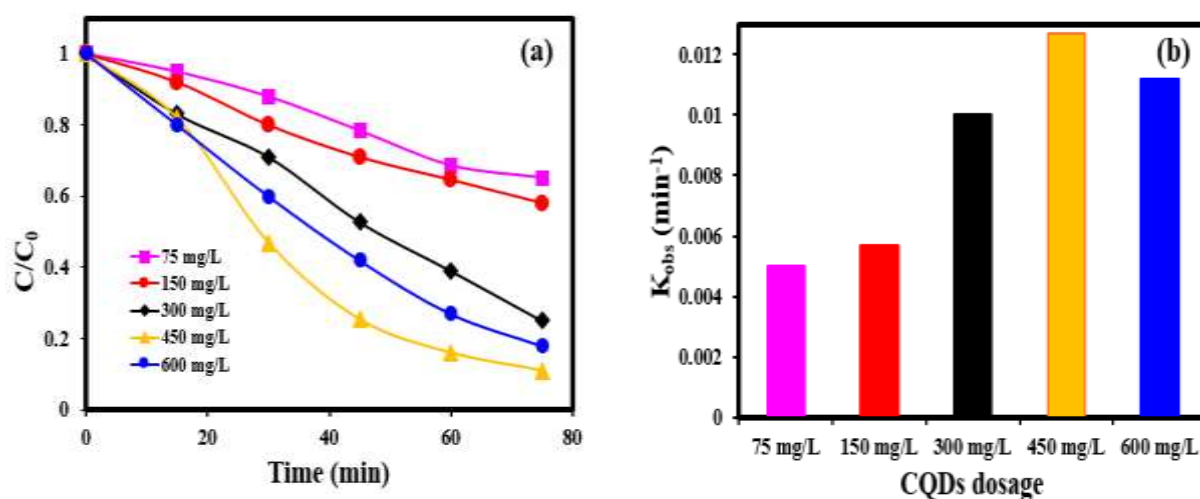


شکل ۲. تأثیر pH بر تجزیه آموکسی سیلین بر راندمان حذف (a) و نرخ تجزیه (b)

افزایش یافت، اما با افزایش بیشتر دوز کاتالیست به ۴۵۰ mg/L، راندمان حذف به ۸۲٪ کاهش یافت. از طرف دیگر نرخ تجزیه آلاینده از ۰/۰۰۵ min⁻¹ برای دوز ۷۵ mg/L به ۰/۱۲۷ min⁻¹ برای دوز ۴۵۰ mg/L افزایش یافت اما با افزایش بیشتر دوز کاتالیست به ۶۰۰ mg/L، نرخ تجزیه به ۰/۱۲۲ min⁻¹ کاهش یافت.

تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف آموکسی سیلین

شکل ۳ (a & b) تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف و نرخ تجزیه آموکسی سیلین را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند با افزایش دوز کاتالیست راندمان حذف از ۳۵٪ برای دوز ۷۵ mg/L به ۸۹٪ برای دوز ۴۵۰ mg/L

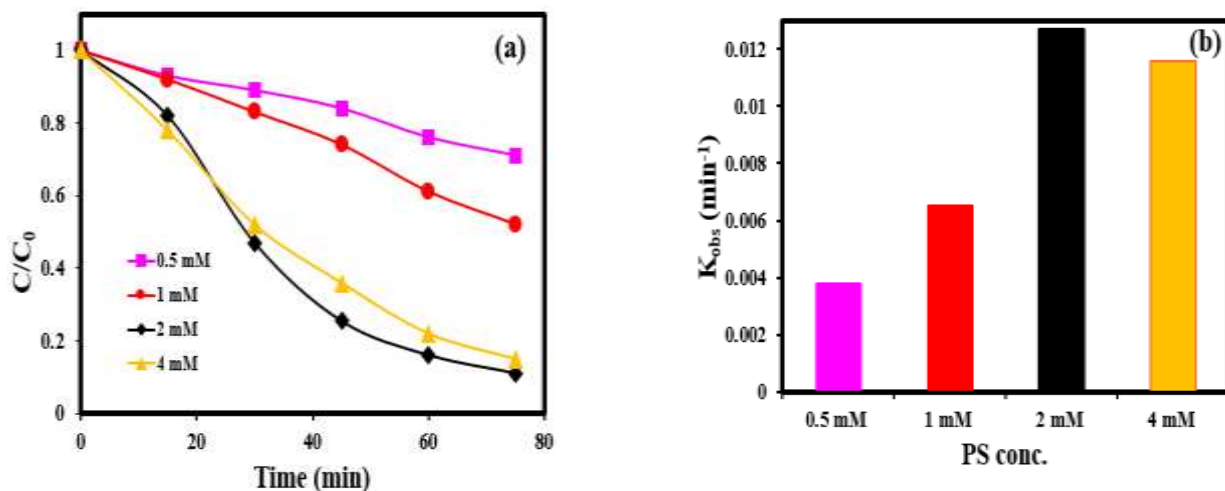


شکل ۳. تأثیر دوز CQDs بر راندمان حذف (a) و نرخ تجزیه آموکسی سیلین (b)

(۴ mM، ۲، ۱ و ۰/۵) بر نرخ تجزیه حذف آموکسی سیلین را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد راندمان حذف و نرخ

بررسی تأثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف آموکسی سیلین (a & b) تأثیر غلظت اکسیدانت پرسولفات

تجزیه آموکسی سیلین با افزایش غلظت اکسیدان از ۰/۵ میلی مول به ۲ میلی مول افزایش می یابد.

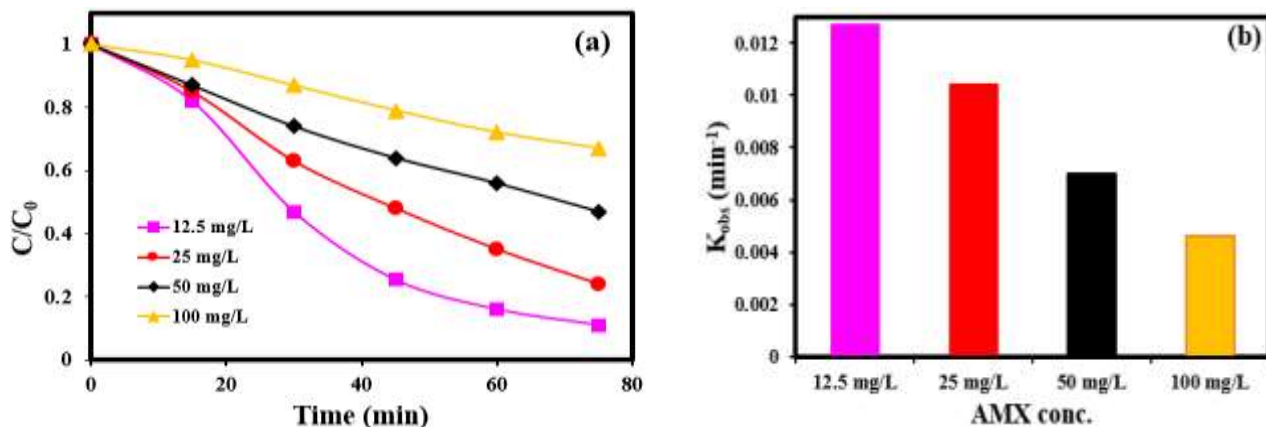


شکل ۴. تأثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف آموکسی سیلین بر راندمان حذف (a) و نرخ تجزیه (b)

نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف روند کاهشی دارد. به طوری که نرخ تجزیه آموکسی سیلین از 0.0127 min^{-1} برای غلظت ۱۲/۵ میلی گرم به 0.0047 min^{-1} برای غلظت ۱۰۰ میلی گرم کاهش یافت.

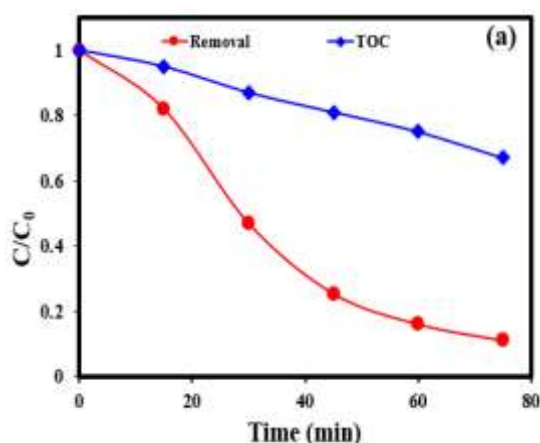
بررسی تأثیر غلظت آموکسی سیلین بر راندمان حذف

شکل ۵ (a & b) تأثیر غلظت های مختلف آموکسی سیلین بر راندمان حذف و نرخ تجزیه آن را نشان می دهد.

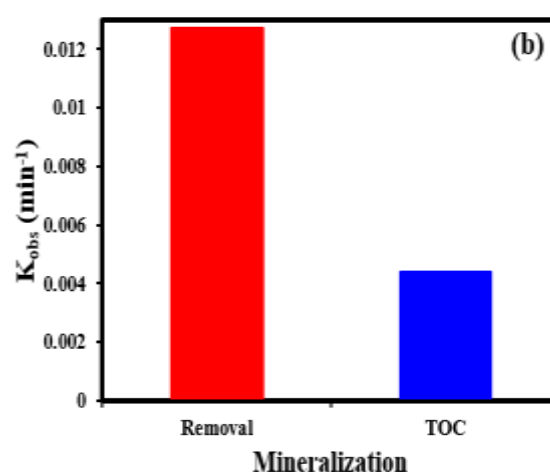


شکل ۵. تأثیر غلظت های مختلف آموکسی سیلین بر راندمان حذف (a) و نرخ تجزیه (b)

می‌دهد نرخ حذف TOC در مقابل تجزیه آلاینده بسیار کمتر است. به طوری که بعد از ۷۵ دقیقه، آموکسی سیلین به مقدار ۸۹٪ حذف شد. در حالی که تنها ۳۳٪ TOC کاهش پیدا کرده است.



بررسی معدنی سازی آموکسی سیلین
 شکل ۶ (a & b) نتایج حذف آموکسی سیلین در مقابل مقادیر معدنی سازی آن را نشان می‌دهد. یافته‌ها نشان



شکل ۶. مقادیر حذف (a) و معدنی سازی (b) آموکسی سیلین

انتقال C=O و $\pi-\pi^*$ انتقال C=C می‌باشد. مطالعه Li و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داده است که طیف جذب DRS در محدوده ۲۶۰-۳۲۰ نانومتر است که مربوط به جذب سیستم π آروماتیک، شبیه به هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای است^{۲۰}. نتایج تأثیر pH نشان داد که راندمان حذف در برای pH های مختلف متفاوت است. زیرا pH یکی از پارامتر مؤثر در واکنش‌های شیمیایی است که بر سطح کاتالیزور، خواص شیمیایی آلاینده و سینتیک واکنش‌ها تأثیر می‌گذارد. این پارامتر به دلیل تأثیر بر فرایند تشکیل رادیکال‌های فعال در اکسیداسیون پیشرفته، نقش مهمی در تخریب آلاینده‌های مختلف در سیستم‌های با استفاده از پرسولفات دارد. نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف به ترتیب مربوط به pH های ۵، ۷، ۹، ۱۱ و ۳ می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد دلیل پایین بودن راندمان حذف آموکسی سیلین در شرایط اسیدی ناشی از نحوه

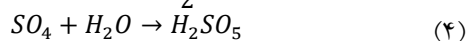
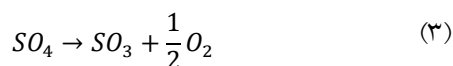
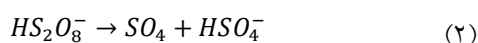
بحث

نقاط کوانتومی کربن بر اساس آنالیزهای FTIR، XRD، FESEM و DRS تعیین مشخصات شدند. آنالیز XRD نشان داد اوج گسترده متمرکز حدود $25^\circ C = 2\theta$ مشاهده می‌شود که بیانگر باز تاب (۰۰۲) نقاط کوانتومی کربن است^{۱۸}. نتایج آنالیز طیف FT-IR بیانگر ظهور پیک‌های مختلف بود. این پیک‌ها نشان‌دهنده برخی از گروه‌های عملکردی واقع در سطح نقاط کوانتومی کربن هستند. از این رو ارتعاش کششی C-OH و گروه C-H مربوط به باندهای 3300 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} می‌باشد. علاوه بر این، پیک‌های جذب ارتعاشی مربوط به C=O، آمید III و C-O-C به ترتیب مربوط باندهای 1750 cm^{-1} ، 1381 cm^{-1} و 1250 cm^{-1} ظاهر شده‌اند^{۱۹}. آنالیز FESEM برای نقاط کربنی نشان داد که کاتالیست دارای ساختار پوسته مانند می‌باشد. آنالیز DRS نیز نشان داد یک پیک در ۲۸۰ نانومتر در طیف جذب UV-vis ظهور پیدا کرده است که مربوط به $\pi-\pi^*$

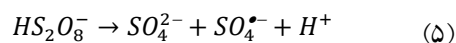
کاتالیز شدن یون پر سولفات توسط یون هیدروژن می باشد
(معادله ۱):



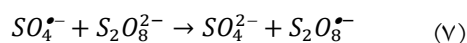
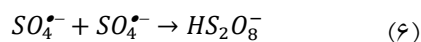
در مورد تأثیر غلظت یون هیدروژن، دو رویکرد متضاد در مطالعات مختلف گزارش شده است. برخی از مطالعات پیشنهاد کرده اند که مسیره های اکسیدان یا غیر رادیکالی ضعیف تر ممکن است از طریق واکنش ها (۱) و (۲-۴) به جای رادیکال های قوی تر که منجر به نرخ های تخریب کمتر می شود، تشکیل شوند:



در مقابل، مطالعات دیگر پیشنهاد کرده اند که شرایط اسیدی باعث تولید رادیکال های سولفات از طریق واکنش های (۱) و (۵) می شود که می توانند با آلایند های آلی واکنش دهند یا به رادیکال های هیدروکسیل تبدیل شوند:



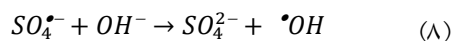
علاوه بر این، در محلول های بسیار اسیدی ($pH < 3$ ، $SO_4^{\bullet-}$) بیشتری تشکیل می شود که می تواند در واکنش های (۶) و (۷) هدر رود. از این رو، راندمان حذف آلایند در pH برابر ۳ کمی کمتر از آن است که در pH برابر ۵ به دست می آید.^{۲۱}



آیوبا و همکاران (۲۰۱۹) نیز گزارش کرده اند که در $pH < 5$ یون های هیدروژن به عنوان اسکونجر عمل می کنند و رادیکال های پرسولفات و هیدروکسیل را خنثی می کنند. بنابراین به دلیل بالا بودن راندمان در $pH=5$ ، به عنوان pH بهینه انتخاب شد.^{۲۲}

دلیل کاهش راندمان در شرایط قلیایی نیز به این دلیل می باشد که نقش pH در اکسیداسیون پرسولفات پیچیده و

پیش بینی آن دشوار است، زیرا بر تولید و مصرف رادیکال ها تأثیر می گذارد. به طور نمونه شرایط قلیایی به نفع تشکیل رادیکال های هیدروکسیل مطابق با معادله (۸) است.^{۲۳}



در نتیجه، در شرایط قلیایی تجزیه سریع رادیکال های سولفات مورد انتظار است. و از آنجایی که رادیکال های سولفات دارای پتانسیل ردوکس بالاتری نسبت به رادیکال های هیدروکسیل در یک محیط قلیایی می باشند، لذا موجب کاهش راندمان فرآیند می شود. از سوی دیگر، رادیکال های هیدروکسیل طول عمر کوتاه تری نسبت به رادیکال های سولفات دارند، در نتیجه زمان کمتری برای واکنش با مولکول های هدف دارند. علاوه بر این، در یک محلول قلیایی، رادیکال OH ممکن است با یون هیدروکسیل ($-OH$) واکنش دهد، یا دوباره ترکیب شود و پراکسید هیدروژن را تشکیل دهد، بنابراین دسترسی رادیکال به آلایند کاهش می یابد.^{۲۴}

تأثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف و نرخ تجزیه آموکسی سیلین ارزیابی شد. کاتالیزورها نقش مهمی در فعال کردن اکسیدان ها برای تشکیل گونه های رادیکال فعال در سیستم تصفیه دارند. از آنجایی که نقاط کوانتومی کربن به عنوان مکان های فعال برای فعال سازی پرسولفات عمل می کنند، از این رو انتظار می رود افزایش دوز نقاط کوانتومی کربن باعث بهبود تخریب آموکسی سیلین شود. اما با افزایش بیشتر دوز کاتالیست به دلیل اینکه اکسیدان به میزان کافی وجود ندارد لذا تأثیری در فعال سازی ندارد. از طرف دیگر در دوزهای بالای کاتالیست، پدید تجمع کاتالیست در محلول بیشتر می شود از این رو سایت های فعال کمتری در فرایند تجزیه مشارکت می کنند که به تبع آن راندمان حذف اندکی کاهش می یابد.^{۲۵}

تأثیر غلظت اکسیدانت پرسولفات بر نرخ تجزیه و راندمان حذف آموکسی سیلین را بررسی شد. نتایج بیانگر افزایش راندمان حذف تا غلظت ۲ میلی مول بود. دلیل این موضوع افزایش تعداد رادیکال های پرسولفات تولید شده در

رادیکال های بالای اکسیدان است که منجر به افزایش راندمان حذف آلاینده می شود. اما با افزایش بیشتر غلظت اکسیدان از ۲ میلی مول، راندمان حذف و نرخ تجزیه کاهش یافتند که دلیل آن ایجاد واکنش های جانبی و اسکیونج شدن رادیکال های فعال می باشد (معادلات ۶ و ۷). علاوه بر این افزایش غلظت پرسولفات موجب افزایش ویسکوزیته محلول می شود که این پدیده توزیع کاتالیست در محلول را کاهش می دهد. همچنین، با ادامه واکنش در غلظت های بالاتر پرسولفات، به دلیل هیدرولیز $S_2O_8^{2-}$ و فرایند deprotonation منجر به کاهش pH محلول می شود ^{۲۶، ۲۷}.

بررسی تأثیر غلظت های مختلف آموکسی سیلین بر راندمان حذف و نرخ تجزیه آن نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف روند کاهشی دارد. دلیل این موضوع این است که در یک شرایط خاص مقادیر ثابتی رادیکال های فعال تولید می شوند. لذا با افزایش غلظت آلاینده، تعداد رادیکال های تولیدی محدود بوده و امکان واکنش با مولکول های آلاینده را نخواهند داشت. علاوه بر این، در غلظت های بالای آلاینده مقادیر مختلف و بیشتری از محصولات میانی تولید می شوند که در واکنش با رادیکال های فعال با آلاینده اصلی رقابت می کنند از همین رو منجر به کاهش نرخ تجزیه می شود ^{۲۸، ۲۹}.

بررسی فرایند معدنی سازی نشان داد نرخ حذف TOC در مقابل تجزیه آلاینده بسیار کمتر بود. به طوری که بعد از ۷۵ دقیقه، آموکسی سیلین به مقدار ۸۹٪ حذف شد. درحالی که تنها ۳۳٪ TOC کاهش پیدا کرده است. بنابراین ۶۷٪ باقیمانده نشان دهنده وجود محصولات میانی ناشی از تجزیه آموکسی سیلین است که برای حذف آن ها نیاز به زمان واکنش بیشتری می باشد. از دلایل پایین بودن راندمان TOC این است که برای تبدیل ماده آلی به آب و دی اکسید کربن (معدنی سازی کامل) نیاز به مقادیر بیشتری رادیکال های فعال و زمان واکنش دارد. همچنین به دلیل تنوع بالای محصولات میانی تولید شده در فرایند تجزیه آلاینده، رقابت بالایی بین این محصولات در واکنش با

نتیجه گیری

در این مطالعه فرایند فعال سازی پرسولفات به وسیله کربن کوانتوم دات به منظور حذف مؤثر آنتی بیوتیک آموکسی سیلین مورد ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی کارایی فرایند، تأثیر پارامترهای عملیاتی نظیر pH، غلظت آلاینده، غلظت پرسولفات، و دوز کاتالیست بر فرایند حذف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمایش های انجام شده نشان داد که این فرایند می تواند هورمون آموکسی سیلین را در شرایط بهینه: pH=۵، دوز پرسولفات: ۲ میلی مول، غلظت آموکسی سیلین ۱۲/۵ میلی گرم در لیتر در زمان ۷۵ دقیقه به میزان ۸۹٪ حذف نماید. همچنین آنالیزهای FTIR، XRD، FESEM و DRS نشان داد که کاتالیست با موفقیت سنتز شده است. نتایج معدنی سازی نیز نشان داد که نرخ حذف TOC در مقابل تجزیه آلاینده بسیار کمتر می باشد. به طوری که بعد از ۷۵ دقیقه، آموکسی سیلین به مقدار ۸۹٪ حذف شد. درحالی که تنها ۳۳٪ TOC کاهش پیدا کرده است. بنابراین ۶۷٪ باقیمانده نشان دهنده وجود محصولات میانی ناشی از تجزیه آموکسی سیلین می باشد که برای حذف آن ها نیاز به زمان واکنش بیشتری می باشد. این مطالعه نشان داد کاتالیست کربن دات کارایی مناسبی در فعال سازی پرسولفات و تجزیه آنتی بیوتیک ها دارد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه تحت حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه - با شماره طرح: ۹۸۰۶۱۰ و کد اخلاق: IR.KUMS.REC.1398.643 انجام شد.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع از طرف نویسندگان وجود ندارد.

References

1. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH_4Cl -induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical engineering journal* 2013;217: 119-28.
2. Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters* 2002;131(1-2): 5-17.
3. Magureanu M, Piroi D, Mandache N, et al. Degradation of antibiotics in water by non-thermal plasma treatment. *Water research* 2011;45(11): 3407-16.
4. Ferrari B, Mons R, Vولات B, et al. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 2004;23(5): 1344-54.
5. Dimitrakopoulou D, Rethemiotaki I, Frontistis Z, et al. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/ TiO_2 photocatalysis. *Journal of environmental management* 2012;98: 168-74.
6. Çağlar Yılmaz H, Akgeyik E, Bougarrani S, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin using Co-doped TiO_2 synthesized by reflux method and monitoring of degradation products by LC-MS/MS. *Journal of Dispersion Science and Technology* 2020;41(3): 414-25.
7. Kattel E, Kaur B, Trapido M, Dulova N. Persulfate-based photodegradation of a beta-lactam antibiotic amoxicillin in various water matrices. *Environmental technology* 2020;41(2): 202-10.
8. Pirsahab M, Hosseini H, Mohamadi Sorkali H, et al. preconcentration and determination of amoxicillin and ceftriaxone in hospital sewage using vortex-assisted liquid-phase microextraction based on the solidification of the deep eutectic solvent followed by HPLC-UV. *International journal of environmental analytical chemistry* 2019;99(2): 112-23.
9. Salimi M, Behbahani M, Sobhi HR, et al. A new nanophotocatalyst based on Pt and Bi co-doped TiO_2 for efficient visible-light photo degradation of amoxicillin. *New Journal of Chemistry* 2019;43(3): 1562-8.
10. Zhao J, Sun Y, Wu F, et al. Oxidative degradation of amoxicillin in aqueous solution by thermally activated persulfate. *Journal of Chemistry* 2019;2019(1): 2505823.
11. Ike IA, Linden KG, Orbell JD, Duke M. Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 2018;338: 651-69.
12. Liu C, Wu B. Sulfate radical-based oxidation for sludge treatment: a review. *Chemical Engineering Journal* 2018;335: 865-75.
13. Duan X, Sun H, Tade M, Wang S. Metal-free activation of persulfate by cubic mesoporous carbons for catalytic oxidation via radical and nonradical processes. *Catalysis Today* 2018;307: 140-6.
14. Pirsahab M, Moradi S, Shahlaei M, Farhadian N. Application of carbon dots as efficient catalyst for the green oxidation of phenol: kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology. *Journal of hazardous materials* 2018;353: 444-53.
15. Chen Q, Chen L, Qi J, et al. Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes: Effect of light wavelength. *Chinese Chemical Letters* 2019;30(6): 1214-8.
16. Pan J, Sheng Y, Zhang J, et al. Preparation of carbon quantum dots/ TiO_2 nanotubes composites and their visible light catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2014;2(42): 18082-6.
17. Kalantary RR, Rahmatinia M, Moradi M. Data on modeling of UV/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{FeS}_2$ process in amoxicillin removal using Box-Behnken methodology. *Data in Brief* 2018;19: 1810-5.
18. Amiri R, Rezaei A, Fattahi N, et al. Carbon quantum dots decorated Ag/ CuFe_2O_4 for persulfate-assisted visible light photocatalytic degradation of tetracycline: A comparative study. *Journal of Water Process Engineering* 2022;47: 102742.
19. Chunduri L, Kurdekar A, Patnaik S, et al. Carbon quantum dots from coconut husk: evaluation for antioxidant and cytotoxic activity. *Materials Focus* 2016;5(1): 55-61.
20. Li H, Liu R, Liu Y, et al. Carbon quantum dots/ Cu_2O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior. *Journal of Materials Chemistry* 2012;22(34): 17470-5.
21. Lebik-Elhadi H, Frontistis Z, Ait-Amar H, et al. Degradation of pesticide thiamethoxam by heat-activated and ultrasound-activated persulfate: effect of key operating parameters and the water matrix. *Process Safety and Environmental Protection* 2020;134: 197-207.
22. Ayuba S, Mohammadib AA, Yousefic M, Changanic F. Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater. *Desalination and Water Treatment* 2019;142: 293-9.
23. Norzaee S, Taghavi M, Djahed B, Mostafapour FK. Degradation of Penicillin G by heat activated persulfate in aqueous solution. *Journal of environmental management* 2018;215: 316-23.
24. Gao Y, Wang Q, Ji G, Li A. Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials. *Chemical Engineering Journal* 2022;429: 132387.
25. Kumar S, Tewari C, Sahoo NG, Philip L. Mechanistic insights into carbo-catalyzed persulfate treatment for simultaneous degradation of cationic and anionic dye in multicomponent mixture using plastic waste-derived carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2022;435: 128956.
26. Chen M-M, Niu H-Y, Niu C-G, et al. Metal-organic framework-derived CuCo /carbon as an efficient magnetic heterogeneous catalyst for persulfate

- activation and ciprofloxacin degradation. Journal of Hazardous Materials 2022;424: 127196.
27. Mensah K, Samy M, Ezz H, et al. Utilization of iron waste from steel industries in persulfate activation for effective degradation of dye solutions. Journal of Environmental Management 2022;314: 115108.
28. Sang W, Xu X, Zhan C, et al. Recent advances of antibiotics degradation in different environment by iron-based catalysts activated persulfate: A review. Journal of Water Process Engineering 2022;49: 103075.
29. Li L, Zhang Y, Yang S, et al. Cobalt-loaded cherry core biochar composite as an effective heterogeneous persulfate catalyst for bisphenol A degradation. RSC advances 2022;12(12): 7284-94.
30. Sepyani F, Soltani RDC, Jorfi S, et al. Implementation of continuously electro-generated Fe₃O₄ nanoparticles for activation of persulfate to decompose amoxicillin antibiotic in aquatic media: UV254 and ultrasound intensification. Journal of environmental management 2018;224: 315-26.

Assessing the Efficacy of the Combined Carbon Quantum Dots - Persulfate Process for the Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions

Kiomars Sharfi¹, Nazir Fattahi, Masoud Moradi^{1*}

1. Research Center for Environmental determinants of Health, Health Institute, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

Email: mahfooz60@gmail.com

Received: 8 June 2024, Accepted: 12 June 2024

ABSTRACT

Background: Antibiotics are increasingly recognized as emerging pollutants, posing significant environmental concerns upon entering ecosystems. Consequently, this study aimed to investigate the oxidation of the antibiotic amoxicillin using the carbon quantum dots/persulfate process.

Methods: All experiments were conducted in a 250 mL glass container. The effects of various operating parameters, including reaction time, pH, amoxicillin concentration, persulfate concentration, and catalyst dose, were investigated under optimal conditions to assess their influence on the removal efficiency.

Results: The results demonstrate that the carbon quantum dots/persulfate process exhibited the highest decomposition rate (k_{obs}) of amoxicillin, with a rate constant of 0.0127 min^{-1} . The optimal conditions for maximum antibiotic removal were found to be pH 5, a persulfate dose of 2 mM, and an amoxicillin concentration of 12.5 mg/L, resulting in a removal rate of 89% within 75 minutes. Furthermore, the mineralization rate was observed to be 33%.

Conclusion: The findings of this study demonstrate the efficacy of the carbon quantum dot/persulfate process in oxidizing amoxicillin.

Keywords: Amoxicillin, Carbon Quantum Dot, Persulfate, Advanced Oxidation Process