



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2083713.2037



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

Utilization of Carbonized Lignin for the Removal of Azithromycin in Deionized Water

Fatemeh Doraghi¹, Masoud Mofarahi^{1,2*}, Mohsen Abbasi¹

¹ Department of Chemical Engineering, Faculty of Petroleum, Gas and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

² Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul, Republic of Korea

Received: 25 Feb 2026 Accepted: 25 Jul 2026

Abstract

Carbonized lignin was investigated as a low-cost, sustainable adsorbent for azithromycin removal from aqueous solutions and compared with commercial activated carbon. Both adsorbents were characterized using Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy. The BET surface areas were 632 m²/g for carbonized lignin and 707 m²/g for activated carbon. Batch adsorption experiments were designed using the Taguchi method to evaluate the effects of pH, adsorbent dosage, and temperature. The optimum conditions for both adsorbents were pH 3, 60 °C, and an adsorbent dosage of 1.5 g/L. Under these conditions, azithromycin removal efficiencies reached 89.5% and 93.02% for carbonized lignin and activated carbon, respectively. Despite its lower surface area, carbonized lignin exhibited adsorption performance comparable to activated carbon, demonstrating its potential as a cost-effective and environmentally sustainable adsorbent for antibiotic-contaminated water treatment.

Keyword: Azithromycin Adsorption, Carbonized Lignin, Activated Carbon, Taguchi Method, Emerging Pharmaceuticals

* mofarahi@pgu.ac.ir



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2083713.2037



This journal is an open access journal licensed under an
Attribution-Non Commercial 4.0
International Licenses (CC BY-NC 4.0).

استفاده از لیگنین کربونیزه شده برای حذف آزیترومایسین از آب دی یونیزه

فاطمه دوراقي^۱، مسعود مفرحي^{۲،۳*}، محسن عباسي^۴

^۱ دانشجوی دکتری/ دانشکده مهندسی نفت گاز و پتروشیمی/ دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران
^۲ استاد مهندسی شیمی/ دانشکده مهندسی نفت گاز و پتروشیمی/ دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران
^۳ استاد الحاقی مهندسی شیمی و زیست مولکولی/ دانشگاه یانسی کره جنوبی، سئول، ایران
^۴ دانشیار مهندسی شیمی/ دانشکده مهندسی نفت گاز و پتروشیمی/ دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

دریافت: ۱۴۰۴/۱۲/۰۶ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۵/۰۳

چکیده

لیگنین کربونیزه شده به عنوان یک جاذب سبز و ارزان قیمت برای حذف آزیترومایسین از محلول آبی بررسی شد و عملکرد آن با کربن فعال تجاری مقایسه گردید. جاذب ها با استفاده از آنالیزهای BET و FTIR تعیین خواص شدند. سطح ویژه (روش BET) برای لیگنین کربونیزه شده و کربن فعال تجاری به ترتیب $632 \text{ m}^2/\text{g}$ و $707 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد. آزمایش های جذب با استفاده از روش آزمایش تاگوچی و نرم افزار Minitab انجام شد و اثر پارامترهای دما، pH و مقدار جاذب مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای هر دو جاذب شامل دمای 60°C ، pH برابر ۳ و دوز جاذب $1/5$ گرم بر لیتر بود. تحت این شرایط، راندمان حذف آزیترومایسین توسط لیگنین کربونیزه شده $89/5\%$ و توسط کربن فعال تجاری $93/02\%$ به دست آمد. با وجود سطح ویژه کمتر، برای لیگنین کربونیزه شده عملکرد قابل مقایسه ای مشاهده شد که بیانگر پتانسیل بالای آن به عنوان جاذبی پایدار، اقتصادی و زیست سازگار برای حذف آلاینده های آنتی بیوتیکی از منابع آبی است.

کلمات کلیدی: جذب سطحی آزیترومایسین، لیگنین کربونیزه شده، کربن فعال، روش تاگوچی، آلاینده های نوظهور دارویی

* mofarahi@pgu.ac.ir

۱- مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان یکی از پرمصرف‌ترین گروه‌های دارویی است که در کنترل عفونت‌های باکتریایی نقش مهمی دارند. مصرف گسترده این ترکیبات موجب ورود قابل توجه آن‌ها به محیط‌زیست، به‌ویژه منابع آبی، شده است [۱، ۲]. در میان آن‌ها، آزیترومایسین (Azithromycin) به‌عنوان یک آنتی‌بیوتیک ماکرولیدی پایدار، به دلیل تجزیه‌پذیری زیستی پایین و دفع عمدتاً به‌صورت تغییرنیافته، به‌عنوان یکی از آلاینده‌های نوظهور در انواع پساب‌ها شناسایی می‌شود [۳، ۴]. غلظت آزیترومایسین در منابع آبی می‌تواند از مقادیر نانوگرمی تا چند صد میکروگرم بر لیتر متغیر باشد و حتی در غلظت‌های بسیار پایین نیز اثرات قابل توجهی از جمله افزایش مقاومت میکروبی و اختلال در اکوسیستم‌های آبی ایجاد می‌کند [۵، ۶]. روش‌های مختلفی از جمله فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرآیندهای غشایی، زیست‌تصفیه و جذب سطحی برای حذف این آلاینده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در میان این روش‌ها، جذب سطحی به دلیل سادگی، هزینه پایین، عدم تولید محصولات جانبی مضر و راندمان بالا، یکی از مؤثرترین و پرکاربردترین روش‌ها محسوب می‌شود [۷، ۸]. در سال‌های اخیر، توجه ویژه‌ای به استفاده از جاذب‌های زیستی و کربنی مشتق از منابع تجدیدپذیر (Biosorbents) معطوف شده است. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که بیوچارها و جاذب‌های کربنی تولیدشده از ضایعات کشاورزی و منابع طبیعی توانایی مناسبی در حذف آزیترومایسین از محلول‌های آبی دارند [۸، ۹]. با این حال، اغلب این جاذب‌ها نیازمند فرآیندهای فعال‌سازی شیمیایی پیچیده و پرهزینه بوده و در بسیاری از موارد، مقایسه مستقیم آن‌ها با کربن فعال تجاری (AC) به‌عنوان مرجع صنعتی انجام نشده است. در همین راستا، استفاده از مواد لیگنوسلولزی به‌عنوان منبع پایدار جاذب‌های کربنی در حال توسعه است، اما همچنان نیاز به بررسی‌های تکمیلی دارد و لیگنین به‌عنوان یک منبع فراوان، ارزان و تجدیدپذیر برای تولید جاذب‌های کربنی کمتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۰، ۱۱]. در توسعه جاذب‌های زیست‌پایه، بیشتر مطالعات منتشرشده بر استفاده از بیوچارها یا کربن‌های فعال‌شده شیمیایی متمرکز بوده‌اند و اطلاعات محدودی درباره عملکرد لیگنین کربنیزه‌شده (CL) بدون فعال‌سازی شیمیایی و مقایسه مستقیم آن با کربن فعال تجاری (AC) در حذف آزیترومایسین وجود دارد [۱۲-۱۴].

در این مطالعه، لیگنین کربنیزه‌شده بدون بکارگیری فرآیندهای فعال‌سازی شیمیایی پیچیده به‌عنوان یک جاذب زیستی، پایدار و کم‌هزینه برای حذف آزیترومایسین از محلول‌های آبی بررسی شده است. طراحی آزمایش‌های جذب با روش آماری تاگوشی صورت گرفته است و در این روش امکان تعیین شرایط بهینه عملیات جذب آزیترومایسین بخوبی وجود دارد. همچنین ساختار فیزیکی و رفتار لیگنین کربنیزه‌شده در فرایند جذب با کربن فعال تجاری مقایسه گردیده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

در این پژوهش از کربن فعال پودری (Activated Carbon, Merck, CAS No: 7440-44-0)، لیگنین کرافت (Kraft Lignin, Sigma-Aldrich, CAS No: 8068-05-1)، سود سوزآور (NaOH, Merck, CAS No: 1310-73-2)، اسید کلریدریک (HCl 37%, Merck, CAS No: 7647-01-0)، و اسید سولفوریک (H₂SO₄ 98%, Merck, CAS No: 7664-93-9) استفاده شد.

Azithromycin) به عنوان مواد شیمیایی پایه استفاده شد. آزیترومایسین دی‌هیدرات (CAS No: 7664-93-9 dihydrate, CAS No: 83905-01-5, $\geq 99\%$ purity, Darou Pakhsh Pharma, Iran به عنوان آلاینده مدل مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه کلیه محلول‌ها، از آب دیونیزه با رسانایی کمتر از $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ و پتانسیل زتا در حدود $0 \pm 5 \text{ mV}$ استفاده شد، تا از ورود یون‌های مزاحم و عوامل مؤثر بر سطح جاذب جلوگیری شود.

۲-۲- تهیه محلول آبی آزیترومایسین

برای تهیه محلول آبی آزیترومایسین، مقدار معینی از پودر آزیترومایسین دی‌هیدرات در آب دیونیزه با رسانایی کمتر از $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ و پتانسیل زتا در حدود $0 \pm 5 \text{ mV}$ حل شد تا غلظت اولیه $200 \text{ mg}/\text{L}$ حاصل شود. فرایند انحلال با همزدن مداوم بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) به مدت ۲۴ ساعت انجام گرفت تا از انحلال کامل دارو اطمینان حاصل شود. pH محلول‌ها با استفاده از محلول‌های 0.1 M هیدروکلریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) و با کمک دستگاه pH متر به مقادیر مورد نظر تنظیم شد. این روش تضمین‌کننده یکنواختی محلول و پایداری pH در طول آزمایش‌ها بود.

۲-۳- روش ساخت لیگنین کربنیزه شده

لیگنین کرافت (Sigma-Aldrich) در کوره لوله‌ای تحت اتمسفر نیتروژن در دمای 700°C با نرخ گرمایش $^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت ۲ ساعت کربنیزه شد [۱۵، ۱۶]. سپس، نمونه با آب دیونیزه تا pH برابر ۷ شسته و در آن در دمای 100°C خشک شد.

۲-۴- روش کلی فرآیند جذب

آزمایش‌های جذب در سیستم ناپیوسته با استفاده از ارلن‌های 250 میلی‌لیتری انجام شد. در هر آزمایش، 100 ml محلول آزیترومایسین با غلظت اولیه $200 \text{ mg}/\text{L}$ در ارلن قرار گرفت. pH محلول‌ها در سطوح ۳، ۶ و ۹ تنظیم شد. جاذب‌های مورد استفاده شامل کربن فعال تجاری (AC) (Merck, Germany) و لیگنین کربنیزه شده (CL) (تهیه شده در آزمایشگاه) بودند. مقادیر جاذب شامل 0.5 ، 1.0 و $1.5 \text{ g}/\text{L}$ به محلول افزوده شد و نمونه‌ها بر روی همزن مغناطیسی با سرعت 150 rpm به مدت ۲ ساعت در دماهای مشخص (30°C و 60°C) همزده شدند. پس از اتمام زمان تماس، فاز جامد با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۲ از محلول جدا شد. غلظت نهایی آزیترومایسین در محلول فیلترشده با روش اسپکتروفوتومتری UV-Vis اندازه‌گیری شد و بر اساس آن، راندمان حذف (Removal efficiency, R%) محاسبه گردید.

تمام آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شد و میانگین نتایج با خطای استاندارد کمتر از ۵٪ گزارش گردید. این روش امکان ارزیابی دقیق کارایی جاذب‌ها را فراهم کرد [۸، ۹، ۱۷].

۲-۴-۱- محاسبه راندمان حذف

در این مطالعه، کارایی فرآیند جذب آزیترومایسین بر اساس راندمان حذف (Removal efficiency) ارزیابی شد. راندمان حذف از رابطه زیر محاسبه گردید [۱۸]:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که در آن C_0 غلظت اولیه آزیترومايسين mg/L و C_t غلظت محلول در زمان مشخص پس از تماس با جاذب mg/L می باشد [۱۸].

با توجه به هدف این پژوهش که بر بهینه سازی شرایط عملیاتی فرآیند جذب با استفاده از روش تاگوچی متمرکز بود، راندمان حذف به عنوان شاخص اصلی ارزیابی عملکرد جاذب ها در نظر گرفته شد.

۲-۵- روش اندازه گیری غلظت آزیترومايسين

غلظت آزیترومايسين با روش اسپکتروفتومتری UV-Vis (دستگاه Secomam, UVLine 9600, France) تعیین شد. برای این منظور، ۵ ml از هر نمونه با ۵ ml اسید سولفوریک ۲۷ N (۱۳/۵ M) مخلوط شد تا واکنش هیدرولیز اسیدی انجام گیرد. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در حمام آب با دمای $40^{\circ}C$ قرار گرفت. پس از خنک شدن نمونه ها تا دمای اتاق، جذب نوری در طول موج ۴۸۲ nm اندازه گیری شد [۱۹-۲۱].

۲-۶- طراحی آزمایش ها

برای بهینه سازی عوامل مؤثر بر جذب آزیترومايسين توسط جاذب ها، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. تحلیل داده های حاصل نیز با نرم افزار Minitab انجام گرفت. روش تاگوچی یکی از تکنیک های آماری شناخته شده برای بهینه سازی فرایندها از طریق شناسایی پارامترهای کلیدی مؤثر است. این روش با کاهش تعداد آزمایش های مورد نیاز، ضمن حفظ دقت و صحت نتایج، شرایط بهینه فرایند را تعیین کرده و حتی در صورت عدم ارزیابی مستقیم برخی سطوح، قادر به پیش بینی نتایج است [۲۲]. در این مطالعه، درصد جذب آزیترومايسين به عنوان متغیر خروجی فرآیند (پاسخ آزمایش) در نظر گرفته شد که معیاری برای ارزیابی عملکرد سیستم جذب است. از آنجایی که مقدار جذب بالاتر در این پژوهش مطلوب تر است. معیار "بزرگ تر، بهتر" برای بهینه سازی جذب آزیترومايسين در طراحی در نظر گرفته شده است. همچنین برای مقایسه کارایی میزان جذب آزیترومايسين توسط لیگنین کربنیزه شده و کربن فعال تجاری شرایط آزمایشگاهی کاملاً یکسان در نظر گرفته شد. در جدول ۱ به سطوح انتخاب شده برای هر یک از عوامل اشاره شده است.

جدول ۱- عوامل مؤثر بر جذب آزیترومايسين در روش تاگوچی

فاکتور	پارامتر	واحد	سطوح انتخابی		
			سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
A	pH	-	۳	۶	۹
B	مقدار جاذب	g/L	۰/۵	۱	۱/۵
C	دما	$^{\circ}C$	۳۰	۴۵	۶۰

متغیرهای عملیاتی شامل pH، دما و مقدار جاذب از مهم ترین پارامترهای کنترل کننده جذب آلاینده های دارویی بر روی جاذب های کربنی هستند، زیرا به طور مستقیم بر یونیزاسیون آلاینده، بار سطحی جاذب و تعادل جذب اثر می گذارند. انتخاب سطوح متغیرها بر اساس مطالعات پیشین و نتایج آزمایش های مقدماتی انجام شد و این پارامترها به عنوان عوامل اصلی مؤثر بر فرآیند جذب در نظر گرفته شدند، در حالی که سایر متغیرهای عملیاتی در طول آزمایش ها ثابت نگه داشته شدند تا اثر عوامل منتخب به صورت مستقل ارزیابی شود [۲۲-۲۴].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین خواص سطحی جاذب‌ها

لیگنین کربنیزه‌شده و کربن فعال تجاری هر یک بطور جداگانه از طریق دستگاه ASAP 2020 شرکت Micromeritics, USA مورد تخلخل سنجی قرار گرفته است. شکل ۱ نمودارهای میزان جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K را به ترتیب برای کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده نشان می‌دهند. سطح ویژه (BET) با استفاده از روش بروناور-امیت-تالر محاسبه شد. نتایج سطح ویژه و توزیع منافذ در جدول ۲ برای هر دو ماده مشاهده می‌شوند. سطح ویژه BET کربن فعال تجاری $707 \text{ m}^2/\text{g}$ است، که نشان‌دهنده سطح ویژه بالا و مناسب برای کاربردهای جذب سطحی می‌باشد [۲۵]. حجم کل منافذ، که در فشار $P/P^\circ = 0.975$ تعیین شد، $0.447 \text{ cm}^3/\text{g}$ بود. علاوه بر این، روش t-plot برای ارزیابی حجم میکروپورها استفاده شد، که $0.208 \text{ cm}^3/\text{g}$ بود و حدود 46% از کل حجم منافذ را تشکیل می‌دهد. این نشان می‌دهد که کربن فعال تجاری دارای ساختار میکروپور قابل توجهی است، که برای جذب مولکول‌های کوچک مفید است [۲۶، ۲۷]. هم دما جذب-واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K مربوط به کربن فعال تجاری تجاری در شکل ۱ ارائه شده است. هم دما رفتار نوع IV را طبق طبقه‌بندی IUPAC نشان می‌دهد، که با حلقه هیستریزس H4 مشخص می‌شود [۲۸]، که برای مواد مزوپور معمول است جذب اولیه شدید در فشارهای نسبی پایین نشان‌دهنده وجود میکروپورها است، در حالی که حلقه هیستریزس در فشارهای نسبی بالاتر نشان‌دهنده تراکم مویرگی در مزوپورها است [۲۹]. این خواص بافتی برای درک ظرفیت جذب کربن فعال تجاری نسبت به آزیترومایسین ضروری هستند، زیرا سطح و ساختار منافذ به طور مستقیم بر سینتیک و تعادل جذب تأثیر می‌گذارند [۲۳]. نتایج تحلیل BET نشان داد که لیگنین کربنیزه‌شده دارای سطح ویژه $632/1 \text{ m}^2/\text{g}$ است، که نشان‌دهنده ظرفیت بالای این ماده برای کاربردهای جذبی است [۳۰]. حجم کل حفره، محاسبه شده از روش تک نقطه‌ای در فشار نسبی $P/P^\circ = 0.973$ ، برابر با $0.329 \text{ cm}^3/\text{g}$ بود. تحلیل t-plot مساحت میکروپور $468/84 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم میکروپور $0.215 \text{ cm}^3/\text{g}$ را نشان داده است، که بیانگر سهم قابل توجه میکروپورها در ساختار ماده است [۳۱]. مساحت سطح خارجی (شامل مزوپورها و سطوح خارجی) $163/23 \text{ m}^2/\text{g}$ بود. عرض متوسط حفره، محاسبه شده از روش BET (4V/A)، $20/84 \text{ \AA}$ ($20/84 \text{ nm}$) بود، که نشان‌دهنده ساختار عمدتاً مزوپور است [۲۳]. هم دما جذب و واجذب نیتروژن در دمای ۷۷ K مربوط به لیگنین کربنیزه‌شده در شکل ۱ ارائه شده است. این هم دما از نوع IV با حلقه هیستریزس H4 است. که مشخصه مواد مزوپور با حفره‌های شکاف مانند باریک است. حلقه هیستریزس نشان‌دهنده پدیده چگالش مویرگی در مزوپورهاست، که با کاربردهای جذبی مانند حذف آزیترومایسین سازگار است. جدول ۲ پارامترهای کلیدی بافتی را خلاصه می‌کند. این داده‌ها نشان می‌دهند که لیگنین کربنیزه‌شده دارای ترکیبی از میکروپورها و مزوپورها است، که مانند آزیترومایسین مناسب است [۲۹].

برای لیگنین کربنیزه‌شده بدون فعال سازی شیمیایی سطح ویژه $632/1 \text{ m}^2/\text{g}$ در این مطالعه بر اساس دمای بهینه‌ای 70°C که دیگر محققان گزارش کرده‌اند، بدست آمده است و در مقایسه مقدار بالاتری از برخی مقادیر گزارش شده است در منابع می‌باشد [۳۲]. با این حال، مقادیر بالاتر ($3000 \text{ m}^2/\text{g}$) برای لیگنین فعال شده با KOH گزارش شده است [۳۳]. داده‌های موجود در جدول ۲ و شکل ۱ یعنی هم دمای نوع IV و حلقه هیستریزس H4 که ساختار

ترکیبی میکروپور و مزوپور، را بخوبی نشان می‌دهد، تایید می‌کند لیگنین کربنیزه‌شده ماده‌ای مناسب برای کاربردهای جذبی برای جذب مولکول‌های بزرگ مانند حذف آزیترومايسين از محلول‌های آبی است [۳۴]. همچنین، مواد کربنی مبتنی بر لیگنین برای جذب آلاینده‌های نوظهور در پسماندهای دارویی در منابع مانند مؤثر گزارش شده‌اند. به‌عنوان مثال، کربن فعال ساخته شده بر پایه لیگنین برای حذف استامینوفن و استامپیرید از آب گزارش شده است [۳۰]، که قابل مقایسه با کاربرد لیگنین کربنیزه‌شده در این کار برای جذب آزیترومايسين می‌باشد.

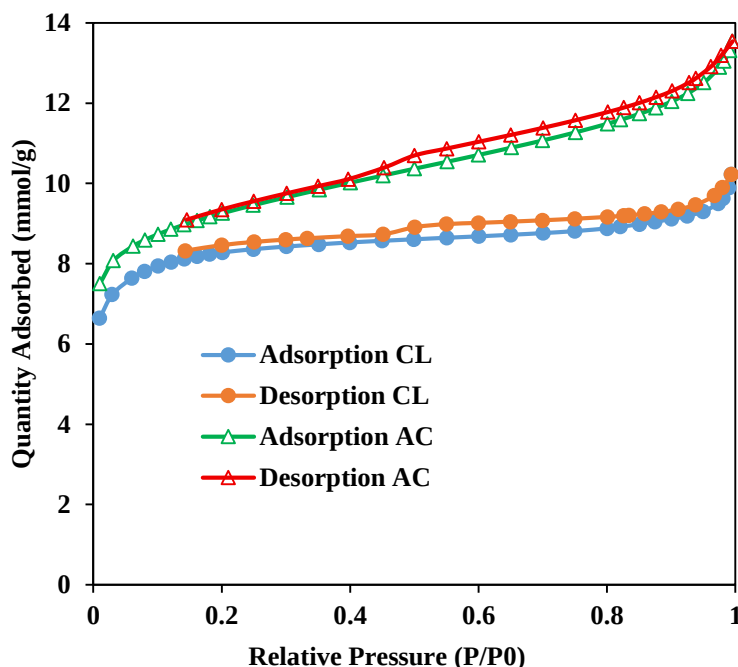
۳-۲- مقایسه ویژگی‌های سطح و تخلخل لیگنین کربنیزه‌شده و کربن فعال تجاری برای جذب آزیترومايسين

در این مطالعه، ویژگی‌های سطح و تخلخل لیگنین کربنیزه‌شده (ساخته شده از لیگنین کرافت سیگما آلدريج) و کربن فعال تجاری به عنوان جاذب‌های آزیترومايسين با استفاده از آنالیز سطح ویژه و توزیع اندازه حفرات (دستگاه BET, Micromeritics ASAP 2020, USA) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. ویژگی‌های سطح و تخلخل نمونه‌ها با مقایسه نتایج هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن در ۷۷ K مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز BET نشان می‌دهد که لیگنین کربنیزه‌شده دارای سطح ویژه BET برابر با $632.1 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل کل $0.329 \text{ cm}^3/\text{g}$ است، در حالی که کربن فعال تجاری دارای سطح ویژه بالاتری معادل $707.8 \text{ m}^2/\text{g}$ و حجم تخلخل بیشتر $0.447 \text{ cm}^3/\text{g}$ می‌باشد. این تفاوت می‌تواند ناشی از شرایط فعال‌سازی متفاوت و ساختار اولیه مواد باشد توزیع اندازه حفره‌ها در هر دو نمونه نشان‌دهنده حضور حفره‌های مزو و ماکرو در ساختار جامد است که برای جذب مولکول‌های بزرگ مانند آزیترومايسين مناسب هستند بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده هر دو ماده پتانسیل بالایی برای حذف آزیترومايسين از محلول‌های آبی دارند [۱۲، ۲۳]. جدول ۲ مقایسه پارامترهای سطح و تخلخل دو نمونه را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود،

جدول ۲- مقایسه پارامترهای سطح و تخلخل لیگنین کربنیزه‌شده و کربن فعال تجاری

Parameter	Value		Unit
	Commercial Activated Carbon	Carbonized Lignin	
BET Surface Area	707.8	632.1	m^2/g
Langmuir Surface Area	839.1	945.1	m^2/g
t-Plot Micropore Area	449.4	468.8	m^2/g
t-Plot External Surface Area	258.4	163.2	m^2/g
Total Pore Volume	0.447	0.329	cm^3/g
t-Plot Micropore Volume	0.208	0.215	cm^3/g
Adsorption Average Pore width (4V/A by BET)	25.26	20.84	Å

شکل ۱ هم دما جذب-واجذب نیتروژن برای دو نمونه را نشان می‌دهد. هر دو هم دما از نوع IV با هیستریزیس H4 هستند که مشخصه مواد مزوحفره است. هیستریزیس مشاهده شده در محدوده فشار نسبی بالا نشان‌دهنده وجود حفره‌های شکافی است که برای جذب مولکول‌های بزرگ مانند آزیترومایسین مناسب هستند.



شکل ۱- هم دما جذب-واجذب نیتروژن در ۷۷ K برای (الف) لیگنین کربنیزه‌شده (CL) و (ب) کربن فعال تجاری (AC).

با توجه به اندازه مولکولی آزیترومایسین حدود $15 \text{ \AA}$ و ساختار حفره‌ای هر دو نمونه، هر دو جذب پتانسیل خوبی برای جذب این آنتی‌بیوتیک دارند [۸]. سطح ویژه بالاتر کربن فعال تجاری ممکن است ظرفیت جذب بالاتری ایجاد کند، با این وجود لیگنین کربنیزه‌شده به‌عنوان یک ماده اولیه ارزان و فراوان می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاربردهای جایگزین کربن فعال تجاری باشد [۱۳، ۱۴، ۳۴]. چون هزینه تولید لیگنین کربنیزه‌شده به‌مراتب کمتر است و می‌تواند گزینه اقتصادی‌تری برای کاربردهای صنعتی باشد [۱۲، ۳۵]. اگرچه کربن فعال تجاری دارای سطح ویژه بالاتری است، مطالعات بیشتر بر خواص جذب آزیترومایسین توسط این نوع از جاذب‌ها می‌تواند اطلاعات ارزشمندتری برای طراحی فرایندهای تصفیه توسط این جاذب‌ها ارائه دهد [۸، ۹، ۳۶]. مطالعات متعددی کارایی کربن‌های فعال تجاری را در جذب آزیترومایسین و آنتی‌بیوتیک‌های مشابه بررسی کرده‌اند. کربن فعال تجاری مورد استفاده در این مطالعه با سطح ویژه BET برابر با $707/8 \text{ m}^2/\text{g}$ ، از نظر ویژگی‌های سطحی مشابه با کربن‌های فعال گزارش شده در سایر مطالعات است [۸، ۳۷، ۳۸]. مطالعه Herrera و همکاران نشان داد که کربن فعال با سطح ویژه $775 \text{ m}^2/\text{g}$ ظرفیت جذب 612 mg/g برای آزیترومایسین دارد [۳۹]. مقایسه با مطالعه Naghipour و همکاران که از کربن فعال با سطح ویژه $789 \text{ m}^2/\text{g}$ برای جذب سفکسیم استفاده کردند، نشان می‌دهد که نمونه مورد استفاده در این تحقیق از نظر ویژگی‌های فیزیکی در محدوده مطلوب برای جذب آنتی‌بیوتیک‌ها قرار دارد [۴۰]. نکته قابل توجه، تأثیر اندازه حفره‌ها بر کارایی جذب دارو است. همانطور که در نتایج مشاهده شد، کربن فعال تجاری مورد مطالعه دارای حفره‌هایی با میانگین قطر $25/2641 \text{ \AA}$ است که برای جذب مولکول‌های بزرگ مانند آزیترومایسین با اندازه مولکولی حدود $15 \text{ \AA}$

مناسب می‌باشد این نتیجه با یافته‌های Surya Singh و همکاران همخوانی دارد که نشان دادند حفره‌های بین $2.0\text{--}5.0\text{ \AA}$ برای جذب آنتی‌بیوتیک‌ها بهینه هستند [۲۳]. لیگنین کربنیزه‌شده تولید شده در این مطالعه با سطح ویژه $632/1\text{ m}^2/\text{g}$ ، از نظر عملکرد قابل مقایسه با برخی کربن‌های فعال تجاری است. Gonzalez-Serrano و همکاران گزارش کردند که کربن‌های حاصل از لیگنین با سطح ویژه $700\text{ m}^2/\text{g}$ می‌توانند برای حذف آلاینده‌های آلی از آب استفاده شوند [۴۱]. در مطالعه Hongjuan Geng و همکاران، لیگنین کربنیزه‌شده در دمای 700°C با سطح ویژه حدود $625\text{ m}^2/\text{g}$ ظرفیت جذب 244 mg/g برای تتراسایکلین نشان داد [۴۲]. نتایج این تحقیق با یافته‌های TR Brazil و همکاران که از لیگنین کربنیزه‌شده با سطح ویژه $1055\text{--}635\text{ m}^2/\text{g}$ برای جذب آموکسی سیلین استفاده کردند، همخوانی دارد [۲۴]. مزیت اصلی لیگنین کربنیزه‌شده در مقایسه با کربن فعال تجاری، هزینه پایین‌تر تولید و منبع تجدیدپذیر آن است. همانطور که Supanchaiyamat و همکاران اشاره کرده‌اند، استفاده از لیگنین به‌عنوان ماده اولیه می‌تواند هزینه تولید کربن فعال را به طور قابل توجهی کاهش دهد [۴۳].

۳-۳- مکانیسم‌های جذب آنتی‌بیوتیک‌ها

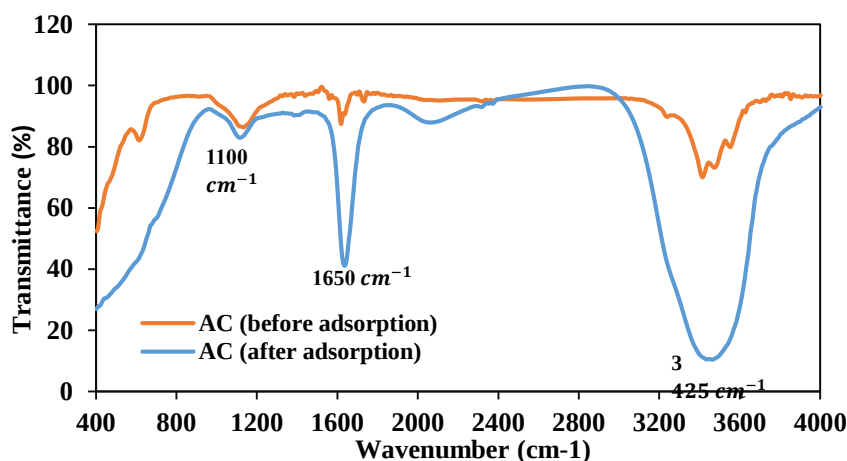
مطالعات نشان داده‌اند که جذب آنتی‌بیوتیک‌ها مانند آزیترومايسين بر روی کربن‌های فعال از طریق مکانیسم‌های مختلفی انجام می‌شود. B Peng و همکاران گزارش کردند، بخش‌های هیدروفوب مولکول‌های آزیترومايسين می‌توانند با سطح کربن برهمکنش داشته باشند [۴۳]. از طرفی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح کربن می‌توانند با گروه‌های عاملی آزیترومايسين پیوند هیدروژنی تشکیل دهند [۱۷] همچنین، برهمکنش‌های $\pi\text{-}\pi$ عمدتاً بین نواحی آروماتیک موجود در ساختار کربن و بخش‌های هیدروفوب/غیرقطبی آزیترومايسين می‌تواند در جذب سطحی مؤثر باشد [۴۴]. همچنین، همان‌طور که D Balarak و همکاران اشاره کرده‌اند، تطابق اندازه حفره‌ها با اندازه مولکول جذب شونده نیز نقش کلیدی در ظرفیت جذب دارد [۸].

۳-۴- تحلیل طیف FTIR

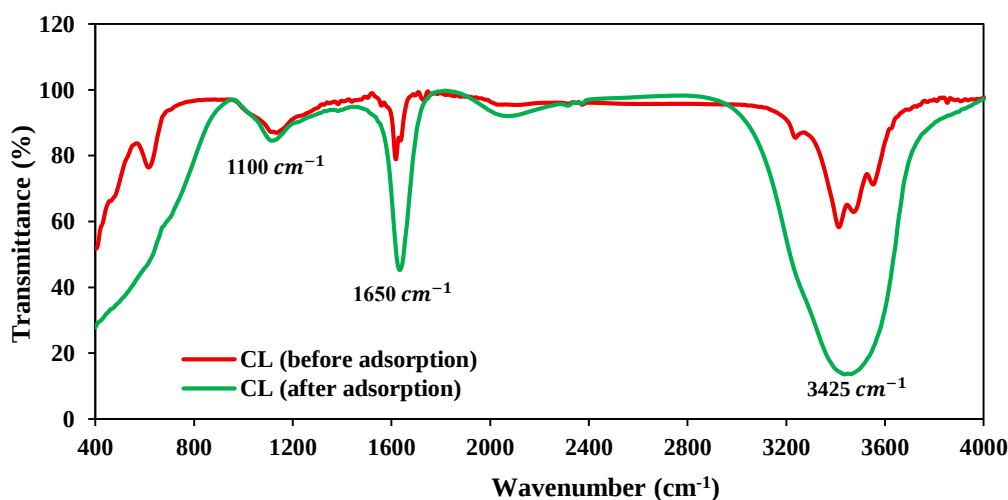
برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی موجود در ساختار کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده پیش از انجام فرایند جذب آزیترومايسين، آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR، دستگاه JASCO FT/IR-4600)، در ناحیه موجی 400 تا 4000 cm^{-1} انجام شد. این تحلیل برای درک پتانسیل کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده در حذف آلاینده‌های دارویی مانند آزیترومايسين ضروری است. در این مطالعه، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای بررسی تغییرات شیمیایی سطح کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده پس از جذب آزیترومايسين نیز انجام شد تا برهم‌کنش‌های بین گروه‌های عاملی سطح جاذب و مولکول آزیترومايسين به خوبی شناسایی شود [۴۴، ۴۵].

جذب آنتی‌بیوتیک‌ها، از جمله آزیترومايسين، به شدت تحت تأثیر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن روی مواد کربنی است گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی و سایر تعاملات بین‌مولکولی نقش کلیدی در افزایش ظرفیت جذب کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده برای مولکول‌های آلی قطبی مانند آزیترومايسين ایفا می‌کنند. آزیترومايسين، به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل و آمین، می‌تواند با این گروه‌های عاملی پیوندهای هیدروژنی قوی تشکیل دهد، که منجر به جذب مؤثرتر می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که گروه‌های عاملی مانند

هیدروکسیل، کربونیل و فنولی به طور قابل توجهی کارایی جذب داروها از محلول‌های آبی را افزایش می‌دهند [۳۷، ۴۶-۴۸]. حضور گروه‌های عاملی شناسایی‌شده در طیف FTIR جذب کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده پتانسیل بالای آن را برای جذب آزیترومايسين از محلول‌های آبی نشان می‌دهد. این گروه‌ها از طریق تعاملات شیمیایی و فیزیکی، کارایی جذب را بهبود می‌بخشند. شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نتایج FTIR برای جاذب‌های کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده را نشان می‌دهد. در هر دو شکل رفتار طیف‌های FTIR پیش از جذب آزیترومايسين و پس از جذب مشاهده می‌شود. انجام آزمایش رفتار طیف FTIR پس از جذب آزیترومايسين کمک می‌کند تا برهم‌کنش‌های بین گروه‌های عاملی سطح جاذب و مولکول آزیترومايسين شناسایی شود هر دو جاذب دارای گروه‌های عاملی مشابه مانند هیدروکسیل (OH-)، کربونیل (C=O)، و اتری/فنولی (C-O) هستند. با این حال، تفاوت‌هایی در شدت و موقعیت باندها وجود دارد که به ترکیب شیمیایی و ساختار سطحی آن‌ها نسبت داده می‌شود [۱۲]. طیف‌سنجی FTIR در شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد برای کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده گروه‌های هیدروکسیل، کربونیل، و C-O در فرآیند جذب آزیترومايسين نقش کلیدی دارند. کاهش شدت یا جابجایی باندهای FTIR، همراه با بازده بالای جذب، اثربخشی هر دو جاذب را تأیید می‌کند.



شکل ۲- مقایسه طیف FTIR کربن فعال تجاری (AC) پیش و پس از جذب آزیترومايسين



شکل ۳- مقایسه طیف FTIR لیگنین کربنیزه‌شده (CL) پیش و پس از جذب آزیترومايسين

گروه‌های عاملی قطبی مانند هیدروکسیل ($\text{OH}-$)، کربونیل (C=O) و فنولی در هر دو جاذب از طریق پیوندهای هیدروژنی و تعاملات قطبی با آزیترومایسین برهم‌کنش می‌کنند. این نتایج اطلاعات ارزشمندی درباره مکانیسم‌های جذب سطحی ارائه می‌دهند و بر اهمیت گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در حذف آلاینده‌های دارویی تأکید دارند. در کربن فعال (AC) تجاری، باندهای FTIR در نواحی $3420-3430\text{ cm}^{-1}$ ($\text{OH}-$)، $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ (C=O) و احتمالاً C=C آروماتیک) در ناحیه $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ کاهش یا جابجایی باند ارتعاش کششی C=O دیده می‌شود. این تغییر می‌تواند ناشی از برهم‌کنش گروه‌های کربونیل با گروه‌های آمین یا استر آزیترومایسین باشد، که احتمالاً شامل پیوندهای هیدروژنی یا تعاملات دوقطبی-دوقطبی است [۱۷]. نواحی $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ (C-O) نشان‌دهنده حضور یکنواخت و مؤثر این گروه‌ها در یک ساختار پایدار و سازمان‌یافته است [۸، ۴۹]. در لیگنین کربنیزه‌شده، (شکل ۳) شدت بالاتر باندهای مربوط به گروه‌های فنولی و کربونیل مشاهده می‌شود، اما ساختار سطحی کمتر توسعه‌یافته و همگنی پایین‌تر آن ممکن است ظرفیت جذب را محدود کرده باشد [۱۲]. باندهای مربوط به ارتعاش C-H در ناحیه $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ در لیگنین کربنیزه‌شده برجسته‌تر مشاهده شد که بیانگر ویژگی‌های ساختاری کربن حاصل از فرآیند کربونیزاسیون است. پس از جذب آزیترومایسین، تغییرات جزئی در شدت و موقعیت برخی باندهای مربوط به گروه‌های C=O ، $\text{OH}-$ و C-O در هر دو جاذب مشاهده شد که نشان‌دهنده مشارکت این گروه‌های عاملی در فرآیند جذب است. این تغییرات به‌طور عمده ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های اکسیژن‌دار سطح جاذب و گروه‌های قطبی موجود در ساختار آزیترومایسین است. همچنین، نتایج حاصل از آنالیز BET نشان‌دهنده وجود ساختار میکرو/مزو حفره‌ای در هر دو جاذب بوده که می‌تواند فرآیند پر شدن منافذ (pore filling) را تسهیل کند. در مقایسه دو جاذب، شدت و تعداد تغییرات طیفی در کربن فعال تجاری نسبت به لیگنین کربنیزه‌شده کمی بیشتر مشاهده شد که می‌تواند ناشی از سطح ویژه بالاتر و توسعه‌یافتگی بیشتر ساختار متخلخل در کربن فعال تجاری باشد. با این حال، شباهت الگوهای تغییرات در هر دو ماده نشان می‌دهد که مکانیسم جذب در هر دو جاذب ماهیت مشابهی دارد و عمدتاً شامل برهم‌کنش‌های هیدروژنی و جذب فیزیکی در ساختار متخلخل است. این نتایج با مطالعات گزارش‌شده در زمینه جذب آنتی‌بیوتیک‌ها بر روی مواد کربنی نیز هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۷].

۵-۳- مکانیسم جذب آزیترومایسین

بر اساس نتایج FTIR قبل و بعد از جذب (شکل‌های ۲ و ۳) و همچنین ویژگی‌های بافتی به‌دست‌آمده از آنالیز BET، مکانیسم جذب آزیترومایسین بر روی هر دو جاذب شامل لیگنین کربنیزه‌شده (CL) و کربن فعال تجاری (AC) را می‌توان به‌صورت یک فرآیند چندمکانیسمی تفسیر کرد. در طی فرآیند جذب، تغییرات مشاهده‌شده در شدت و موقعیت باندهای مربوط به گروه‌های عاملی C=O ، $\text{OH}-$ و C-O نشان‌دهنده نقش فعال این گروه‌ها در برهم‌کنش با مولکول آزیترومایسین است. این تغییرات عمدتاً به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های اکسیژن‌دار سطح جاذب و گروه‌های قطبی موجود در ساختار آزیترومایسین نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، وجود ساختار متخلخل توسعه‌یافته (میکرو و مزوپورها) در هر دو جاذب، که توسط نتایج BET تأیید شده است، نقش مهمی در پر شدن منافذ (pore filling mechanism) ایفا می‌کند و امکان نفوذ و نگهداری مولکول دارو در ساختار جاذب را فراهم می‌سازد. همچنین، حضور نواحی کربنی با ساختار sp^2 در هر دو جاذب می‌تواند منجر به برهم‌کنش‌های ضعیف $\pi-\pi$ بین سطح کربنی و بخش‌های هیدروفوب و غیرقطبی مولکول آزیترومایسین گردد؛ با این حال، بر اساس نتایج

FTIR، سهم غالب در فرآیند جذب مربوط به برهم‌کنش‌های هیدروژنی و فیزیکی است. در مجموع، فرآیند جذب آزیترومایسین بر هر دو جاذب مورد مطالعه، یک مکانیسم هم‌افزا شامل پیوند هیدروژنی، پر شدن منافذ و برهم‌کنش‌های ضعیف سطحی است که منجر به راندمان بالای حذف در هر دو ماده می‌شود. این نتایج با مطالعات پیشین در زمینه جذب آنتی‌بیوتیک‌ها بر روی مواد کربنی و لیگنینی نیز هم‌خوانی دارد [۱۲، ۱۷، ۳۷].

۳-۶- جذب سطحی آزیترومایسین بر لیگنین کربنیزه‌شده و کربن فعال تجاری

برای بررسی تأثیر پارامترهای pH، مقدار جاذب و دما بر میزان جذب آزیترومایسین، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد. سه عامل اصلی شامل pH، جرم کربن فعال (m) و دما (T) در سه سطح مختلف مورد بررسی قرار گرفتند. بر اساس جدول طراحی آزمایش، نه آزمایش مطابق با آرایه L_9 انجام گرفت و میزان درصد جذب اندازه‌گیری شده بعنوان پاسخ در نظر گرفته شده است. انتخاب هریک از عوامل و سطوح آنها بر اساس نتایج ارائه شده سایر محققین در منابع و آزمایش‌های اولیه صورت گرفته است [۵۰]. هر یک از عوامل مورد نظر و سطوح انتخاب شده برای آنها و همین‌طور نتایج میزان درصد جذب اندازه‌گیری شده این آزمایش‌ها (پاسخ) در جدول ۳ ارائه شده است. تمامی آزمایش‌ها در سه تکرار مستقل انجام شدند و مقادیر گزارش‌شده در جدول ۳، میانگین این تکرارها می‌باشد. چنانچه در جدول مشخص شده است مقادیر درصد جذب بدست آمده در شرایط آزمایشگاهی یکسان با تفاوت اندکی مشابه و در همه موارد میزان درصد جذب برای کربن فعال تجاری بیشتر بدست آمده است.

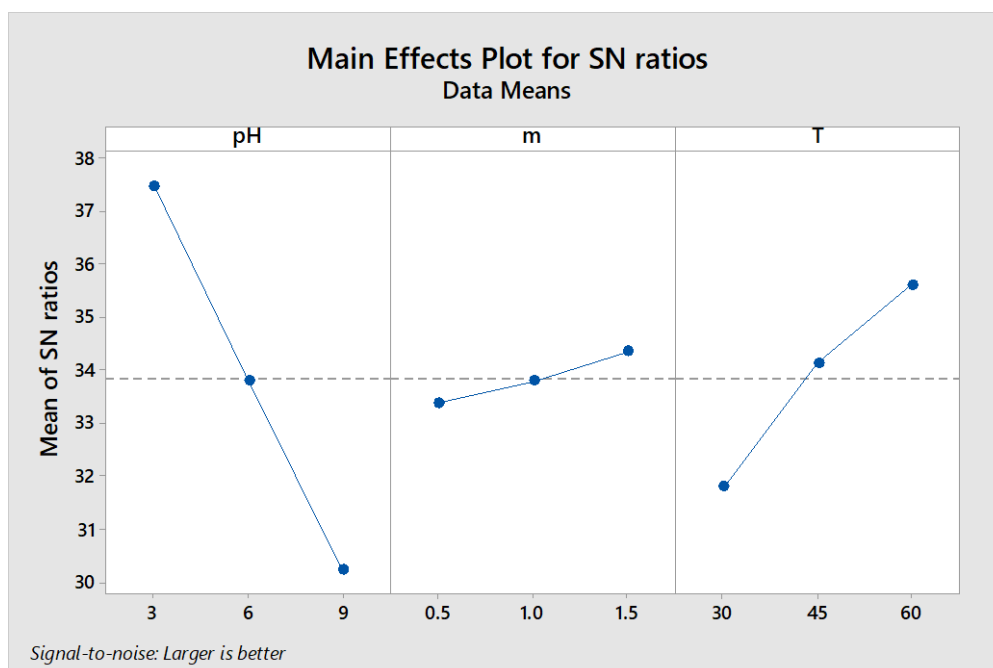
۳-۷- تحلیل روش تاگوچی برای نتایج میزان درصد جذب آزیترومایسین

در شکل ۴ نمودار نسبت سیگنال به نویز برحسب سطوح انتخاب شده برای هریک از متغیرها در جذب آزیترومایسین بر کربن فعال تجاری مشاهده می‌گردد. نتایج تحلیل نسبت سیگنال به نویز (S/N) بر اساس رویکرد "بزرگ‌تر، بهتر" بیانگر این است که pH پایین، مقدار جاذب بیشتر و دمای بالاتر باعث بهبود نسبت S/N می‌شوند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش مقدار pH از ۹ به ۳، تأثیر قابل توجهی بر افزایش نسبت سیگنال به نویز داشته است. به طور کلی، بر اساس تحلیل تاگوچی، شرایط بهینه برای جذب آزیترومایسین بر کربن فعال تجاری شامل pH برابر ۳، مقدار جاذب $1/5 \text{ g/L}$ و دمای 60°C می‌باشد.

جدول ۳- نتایج تحلیل تاگوچی برای جذب آزیترومایسین بر لیگنین کربنیزه‌شده و کربن فعال تجاری

آزمایش	pH	مقدار جاذب (g/L)	دما ($^\circ\text{C}$)	میانگین درصد جذب (%)	
				کربن فعال تجاری (AC)	لیگنین کربنیزه‌شده (CL)
۱	۳	۰/۵	۳۰	۵۷/۸۳	۵۵/۴۸
۲	۳	۱	۴۵	۷۷/۴۵	۷۵/۵۶
۳	۳	۱/۵	۶۰	۹۳/۰۲	۸۹/۵۰
۴	۶	۰/۵	۴۵	۴۵/۹۷	۴۲/۸۵
۵	۶	۱	۶۰	۶۱/۷۵	۵۹/۲۵
۶	۶	۱/۵	۳۰	۴۱/۳۰	۳۸/۳۲
۷	۹	۰/۵	۶۰	۳۸/۰۱	۳۶/۷۷
۸	۹	۱	۳۰	۲۴/۴۷	۲۱/۰۷
۹	۹	۱/۵	۴۵	۳۶/۸۲	۳۵/۲۰

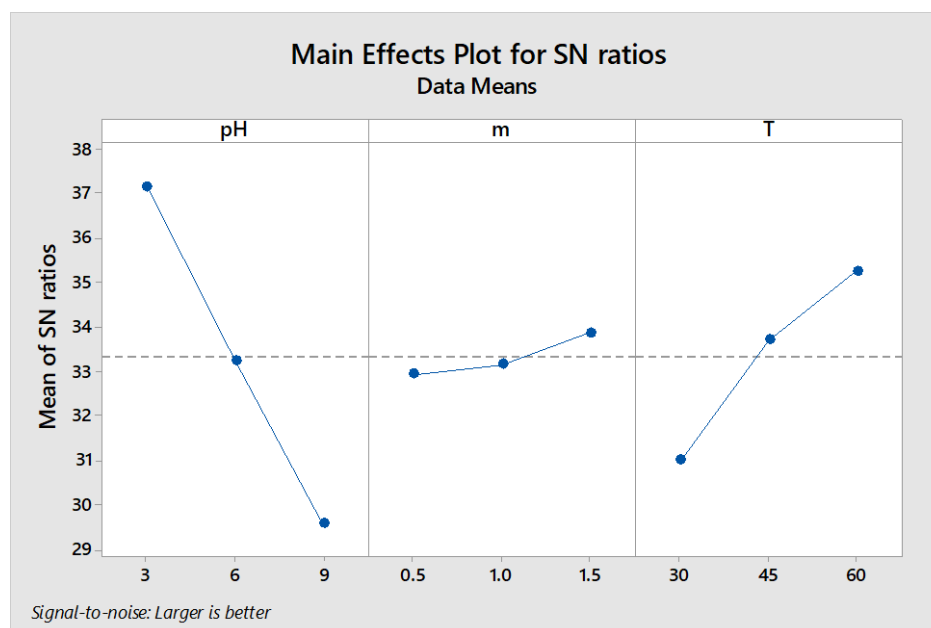
این نتایج نشان می‌دهند که جذب در محیط اسیدی افزایش یافته و مقدار جاذب و دمای بالاتر نیز به بهبود عملکرد فرآیند جذب کمک می‌کنند [۴۴]. نتایج نمودار شکل ۵ نشان می‌دهد که pH بیشترین تأثیر را بر روی درصد جذب دارد، به طوری که در سطح ۱ برای pH (مقدار ۳)، بیشترین میزان جذب (۷۶/۱۰) و بالاترین نسبت سیگنال به نویز (۳۷/۴۷) مشاهده شد. این موضوع نشان‌دهنده اهمیت کنترل pH در فرآیند جذب است [۳۷]. شکل ۵ نمودارهای نسبت سیگنال به نویز (S/N) را برای عوامل و سطوح مختلف تأثیر گذار بر جذب دارو روی جاذب لیگنین کربنیزه‌شده نمایش می‌دهد. مطابق این نمودار، مقدار pH پایین‌تر تأثیر مثبت بر عملکرد جذب دارو را دارد، در حالی که افزایش دما باعث بهبود عملکرد سیستم شده است. این نتایج با داده‌های میانگین جذب کربن فعال تجاری نیز همخوانی دارد و نشان می‌دهد که پارامترهای pH و دما مشابه کربن فعال تجاری مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر جذب آزیترومايسين توسط لیگنین کربنیزه‌شده هستند. بر اساس این نتایج، شرایط بهینه برای جذب آزیترومايسين با لیگنین کربنیزه‌شده مشابه کربن فعال تجاری شامل pH پایین، دمای بالا و مقدار جاذب متوسط تعیین شد. نمودارهای شکل‌های ۴ و ۵ بیانگر آن است که جرم جاذب (m) و دما (T) تأثیر قابل توجهی بر روی فرآیند جذب آزیترومايسين نشان داده‌اند، اما تأثیر این دو عامل کمتر از تأثیر میزان pH می‌باشد. بر اساس جدول پاسخ برای میانگین نسبت سیگنال به نویز هر یک از جاذب‌های کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده، افزایش جرم جاذب از ۰/۵ به ۱/۵ g و افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ °C منجر به بهبود میزان درصد جذب می‌گردد با این حال، تأثیر دما بیشتر از جرم جاذب می‌باشد، به طوری که دما در رتبه دوم و جرم جاذب در رتبه سوم قرار گرفته است.



شکل ۴- تحلیل نسبت سیگنال به نویز برای تأثیر پارامترها بر جذب آزیترومايسين بر کربن فعال تجاری (AC)

همچنین این نمودارها برای نسبت‌های سیگنال به نویز نیز تأیید می‌کنند که pH به عنوان مهم‌ترین عامل در فرآیند جذب توسط کربن فعال تجاری و لیگنین کربنیزه‌شده شناخته می‌شود. بهترین شرایط برای جذب آزیترومايسين در pH برابر با ۳ (پایین ترین سطح)، جرم کربن فعال ۱/۵ گرم (بالاترین سطح) و دمای ۶۰ °C (بالاترین سطح) به

دست آمد. تحت این شرایط میزان درصد جذب آزیترومايسين برای کربن فعال تجاری برابر ۹۳٪/۰۲ و ۸۹٪/۰۵۰ برای لیگنین کربنیزه شده می باشد.



شکل ۵- تحلیل نسبت سیگنال به نویز برای تاثیر پارامترها بر جذب آزیترومايسين بر لیگنین کربنیزه شده (CL)

در مجموع، مقایسه نتایج این مطالعه با تحقیقات پیشین نشان می دهد که لیگنین کربنیزه شده (CL) با وجود سطح ویژه پایین تر نسبت به کربن فعال تجاری (AC)، عملکردی قابل مقایسه و در برخی موارد نزدیک به جاذب های گزارش شده در مطالعات مشابه از خود نشان می دهد [۱۲، ۱۳]. این موضوع بیانگر آن است که علاوه بر سطح ویژه، پارامترهایی مانند ساختار متخلخل، توزیع اندازه حفره ها و حضور گروه های عاملی سطحی نقش تعیین کننده ای در کارایی جذب آنتی بیوتیک ها دارند [۱۴، ۳۵]. از سوی دیگر، عملکرد کربن فعال تجاری مورد استفاده در این مطالعه نیز با محدوده گزارش شده برای کربن های فعال مشابه در حذف آزیترومايسين و سایر آنتی بیوتیک ها هم خوانی دارد [۲۳، ۳۷]. بنابراین، نتایج به دست آمده از نظر مقایسه ای با ادبیات موجود معتبر بوده و روندهای گزارش شده در مطالعات پیشین را تأیید می کند. در نهایت، لیگنین کربنیزه شده به دلیل ماهیت زیست پایه، هزینه پایین و امکان تولید از منابع تجدیدپذیر، پتانسیل بالایی برای کاربردهای پایدار و صنعتی در حذف آلاینده های دارویی از منابع آبی دارد [۱۳، ۴۳].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، لیگنین به روش کربونیزاسیون فیزیکی تهیه و به عنوان یک جاذب زیست پایه برای حذف آزیترومايسين از محلول های آبی مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد این جاذب با کربن فعال تجاری به عنوان مرجع صنعتی شناخته شده مقایسه شد. برای دستیابی به شرایط بهینه آزمایش های جذب، از روش طراحی آزمایش تاگوچی استفاده شد و اثر متغیرهای عملیاتی شامل pH، مقدار جاذب و دما بررسی گردید. نتایج نشان داد که شرایط بهینه جذب برای هر دو جاذب شامل pH برابر ۳، مقدار جاذب ۵ g/L و دمای ۶۰ °C است. در این شرایط، راندمان حذف آزیترومايسين برای کربن فعال تجاری ۹۳٪/۰۲ و برای لیگنین کربنیزه شده ۸۹٪/۰۵۰ به دست آمد. نتایج حاصل نشان داد که هر دو

جاذب توانایی قابل توجهی در حذف آزیترومايسين دارند، با این حال کربن فعال تجاری به دلیل سطح ویژه بالاتر و ساختار متخلخل توسعه یافته تر، اندکی عملکرد بهتر نسبت به لیگنین کربنیزه شده نشان می دهد. با وجود این، لیگنین کربنیزه شده نیز با اختلاف کم و با توجه به منشأ زیست توده ای، هزینه تولید پایین و عدم استفاده از مواد فعال ساز شیمیایی، گزینه ای پایدار و اقتصادی برای کاربردهای تصفیه آب محسوب می شود. همچنین نتایج این مطالعه نشان می دهد که هر دو جاذب می توانند به عنوان مواد مؤثر در حذف آنتی بیوتیک ها از محیط های آبی مورد استفاده قرار گیرند و پتانسیل مناسبی برای توسعه در مقیاس های صنعتی دارند. در راستای توسعه و تکمیل این تحقیق، پیشنهاد می شود در مطالعات آینده:

- (۱) مدل سازی ایزوترمی و سینتیکی برای تعیین ظرفیت بیشینه جذب (q_{max}) و بررسی رفتار تعادلی و سرعت جذب انجام شود،
 - (۲) قابلیت استفاده مجدد (reusability) جاذب ها در چندین چرخه جذب-واجذب مورد ارزیابی قرار گیرد،
 - (۳) عملکرد جاذب ها در شرایط واقعی پساب (real wastewater) با ماتریس پیچیده تر بررسی شود،
 - (۴) و در نهایت امکان مقیاس پذیری فرآیند برای کاربردهای صنعتی مورد مطالعه قرار گیرد.
- این موارد می تواند درک جامع تری از کارایی و پایداری جاذب های مبتنی بر لیگنین در کاربردهای تصفیه آب فراهم کند.

۵- منابع

- [1] Aus der Beek, T., et al., *Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives*. Environmental toxicology and chemistry, 2016. 35(4): pp. 823-835.
- [2] Verlicchi, P., M. Al Aukidy, and E. Zambello, *What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent?—An overview and a discussion on perspectives*. Science of the Total Environment, 2015. 514: pp. 467-491.
- [3] Jelic, A., et al., *Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment*. Water research, 2011. 45(3): pp. 1165-1176.
- [4] Larsson, D.J., *Pollution from drug manufacturing: review and perspectives*. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, 2014. 369(1656): pp. 20130571.
- [5] Asimakopoulos, A.G. and K. Kannan, *Neuropsychiatric pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater treatment plants: a review*. Environmental Chemistry, 2016. 13(4): pp. 541-576.
- [6] Ejub, G., et al., *Study of the structural, chemical descriptors and optoelectronic properties of the drugs Hydroxychloroquine and Azithromycin*. Heliyon, 2020. 6. (8)
- [7] Hu, M. *The mechanism of amoxicillin and azithromycin to treat acute tonsillitis*. in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Artificial Intelligence for Medicine Sciences*. 2022.
- [8] Balarak, D., et al., *Adsorptive removal of azithromycin antibiotic from aqueous solution by azolla filiculoides-based activated porous carbon*. Nanomaterials, 2021. 11(12): pp. 3281.
- [9] Patil, M., et al., *Adsorption of azithromycin antibiotic from water onto biochar derived from Terminalia chebula and sugarcane bagasse*. Water Practice & Technology, 2024. 19(8): pp. 2973-2990.
- [10] Dong, X., et al., *Application of Lignin-Derived Carbon Materials in Adsorption and Separation*. Separations, 2025. 12(4): pp. 88.
- [11] Li, M., et al., *Removal of phenol by lignin-based activated carbon as an efficient adsorbent for adsorption of phenolic wastewater*. Research on Chemical Intermediates, 2023. 49(5): pp. 2209-2232.

- [12] Wang, J., et al., *Lignin-derived hierarchical porous carbon with high surface area and interconnected pores for efficient antibiotics adsorption*. Chemical Engineering Journal, 2023. **454**: pp. 139789.
- [13] Yang, Z., et al., *A review of lignin-based adsorbent materials: synthesis and applications in the remediation of heavy metal/antibiotic-containing wastewater*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025: pp. 119080.
- [14] Negrete-Vergara, C., et al., *Activated carbon, biochar, and lignocellulosic derivative materials for removing antibiotics from water: An overview*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2024. **69**(3): pp. 6153-6169.
- [15] Fu, K., et al., *Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation*. Chemical Engineering Journal, 2013. **228**: pp. 1074-1082.
- [16] Yao, J., K. Odelius, and M. Hakkarainen, *Carbonized lignosulfonate-based porous nanocomposites for adsorption of environmental contaminants*. Functional Composite Materials, 2020. **1**(1) pp. 5.
- [17] Upoma, B.P., et al., *A fast adsorption of azithromycin on waste-product-derived graphene oxide induced by H-bonding and electrostatic interactions*. ACS omega, 2022. **7**(34): p. 29655-29665.
- [18] Ho, Y.-S. and G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process biochemistry, 1999. **34**(5): pp. 451-465.
- [19] Chiluka, R. and R. Raut, *Spectrophotometric determination of azithromycin dihydrate in formulation and its application to dissolution studies*. International Journal of Pharmaceutical Quality Assurance, 2022. **13**(2): pp. 116-122.
- [20] Jayanna, B., G. Nagendrappa, and N. Gowda, *Spectrophotometric estimation of azithromycin in tablets*. Indian journal of pharmaceutical sciences, 2012. **74**(4): pp. 365.
- [21] Bailer, U. and D. Haleem, *Degradation studies of azithromycin and its spectrophotometric determination in pharmaceutical dosage forms*. Pakistan journal of pharmaceutical sciences, 2006.
- [22] Yusuff, A.S., O.A. Ajayi, and L.T. Popoola, *Application of Taguchi design approach to parametric optimization of adsorption of crystal violet dye by activated carbon from poultry litter*. Scientific African, 2021. **13**: pp. e00850.
- [23] Singh, S., C.S. Lundborg, and V. Diwan, *Factors influencing the adsorption of antibiotics onto activated carbon in aqueous media*. Water Science & Technology, 2022. **86**(9): pp. 2260-2269.
- [24] Brazil, T.R., et al., *Producing Efficient Adsorbents from Kraft Lignin for the Removal of Contaminants from Water—A Full Factorial Design*. Water, 2024. **16**(13): pp. 1838.
- [25] Wang, Z., et al., *Beyond activated carbon properties and hydrophobicity: Data-driven assessment of organic micro-pollutant treatability and mechanistic insights*. Water Research, 2025: pp. 124079.
- [26] Asheghmoalla, M. and M. Mehrvar, *Adsorption of a multicomponent pharmaceutical wastewater on charcoal-based activated carbon: equilibrium and kinetics*. Water, 2024. **16**(15): pp. 2086.
- [27] Bernal, V., L. Giraldo, and J.C. Moreno-Piraján, *Adsorption of pharmaceutical aromatic pollutants on heat-treated activated carbons: effect of carbonaceous structure and the adsorbent–adsorbate interactions*. ACS omega, 2020. **5**(25): pp. 15247-15256.
- [28] Baldovino-Medrano, V.G., V. Nino-Celis, and R. Isaacs Giraldo, *Systematic analysis of the nitrogen adsorption–desorption isotherms recorded for a series of materials based on microporous–mesoporous amorphous aluminosilicates using classical methods*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2023. **68**(9): pp. 2512-2528.
- [29] Cruz-Cruz, A., et al., *Carbon-based materials: adsorptive removal of antibiotics from water*. Water Emerging Contaminants & Nanoplastics, 2023. **2**(1): pp. N/A-N/A.

- [30] Sellaoui, L., et al., *Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies*. Chemical Engineering Journal, 2023. **452**: pp. 139399.
- [31] Saha, D., G. Orkoulas, and D. Bates, *One-step synthesis of sulfur-doped nanoporous carbons from lignin with ultra-high surface area, sulfur content and CO₂ adsorption capacity*. Materials, 2023: **16**(1) pp. 455.
- [32] Grottola, C.M., et al., *Influence of pyrolysis temperature on biochar produced from lignin-rich biorefinery residue*. ChemEngineering, 2022. **6**(5): pp. 76.
- [33] Sangchoom, W. and R. Mokaya, *Valorization of lignin waste: carbons from hydrothermal carbonization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. **3**(7): pp. 1658-1667.
- [34] Aziz, S., et al., *Green technology: synthesis of iron-modified biochar derived from pine cones to remove azithromycin and ciprofloxacin from water*. Frontiers in Environmental Science, 2024. **12**: pp. 1353267.
- [35] Zhang, W., et al., *Lignin derived carbon materials: current status and future trends*. Carbon Research, 2022. **1**(1): pp. 14.
- [36] Wahab, M., et al., *Adsorption-membrane hybrid approach for the removal of azithromycin from water: An attempt to minimize drug resistance problem*. Water, 2021. **13**(14): pp. 1969.
- [37] Anuar, N.F., et al., *The removal of antibiotics in water by chemically modified carbonaceous adsorbents from biomass: a systematic review*. Journal of Cleaner Production, 2023. **401**: pp. 136725.
- [38] Kazemi, A., et al., *Optimizing oxytetracycline removal from aqueous solutions using activated carbon from barley lignocellulosic wastes with isotherms and thermodynamic studies*. Scientific Reports, 2024. **14**(1): pp. 23281.
- [39] Herrera, K., et al., *Use of biochar from rice husk pyrolysis: part A: recovery as an adsorbent in the removal of emerging compounds*. ACS omega, 2022. **7**(9): pp. 7625-7637.
- [40] Naghipour, D., et al., *Removal of cefixime from aqueous solutions by the biosorbent prepared from pine cones: kinetic and isotherm studies*. Desalination and Water Treatment, 2020. **201**: pp. 219-227.
- [41] Gonzalez-Serrano, E., et al., *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors*. Water research, 2004. **38**(13): pp. 3043-3050.
- [42] Geng, H., et al., *A facile approach to lignin-based biochar derived from black liquor and the study of its removal to tetracycline from water*. International Journal of Biological Macromolecules, 2025. **307**: pp. 142295.
- [43] Supanchaiyamat, N., et al., *Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities*. Bioresource Technology, 2019. **272**: pp. 570-581.
- [44] Castro-Jiménez, C.C., et al., *Azithromycin removal from water via adsorption on drinking water sludge-derived materials: Kinetics and isotherms studies*. PloS one, 2025. **20**(1): pp. e0316487.
- [45] Meng, B., et al., *Preparation of Lignin-based Carbon Microporous Materials Using Cesium Chloride and Characterization*. BioResources, 2025. **20**(4).
- [46] Shearer, L., S. Pap, and S.W. Gibb, *Removal of pharmaceuticals from wastewater: A review of adsorptive approaches, modelling and mechanisms for metformin and macrolides*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. **10**(4): pp. 108106.
- [47] Demirbas, A., *Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues*. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2004: **72**(2) pp. 243-248.
- [48] Lua, A.C. and T. Yang, *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell*. Journal of colloid and interface science, 2004. **274**(2): pp. 594-601.



- [49] Boehm, H.P., *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*. Carbon, 2002. **40**(2): pp. 145-149.
- [50] Litu, L., et al., *Copper ion removal by adsorption using fly ash-based geopolymers: Process optimization insights from Taguchi and ANOVA statistical methods*. Materials, 2024. **17**(16): pp. 3992.