



Research Paper

Performance Comparison of Hollow Fiber Membrane Contactors for Liquid-Liquid Extraction of Penicillin-G from Wastewater

Farzaneh Abbasi-Sourki¹, Amir Mansourizadeh^{2*} and Mohammad Hossein Jazebizadeh³

¹PhD Alumnus, Department of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

²Assoc. Professor, Department of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

³Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

Article information

Received: October 02, 2023

Revised: December 23, 2023

Accepted: December 27, 2023

Keywords:

Membrane Contactor

Pharmaceutical Wastewater

Penicillin G

Response Surface

Methodology

*Corresponding author:

a.mansourizadeh@iau.ac.ir



Abstract

Pharmaceutical waste is one of the considerable problems of the environment. Membrane contactors are used to treat various of wastewater. This study compared the effectiveness of polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) and polysulfone (PSF) membrane contactors in separating antibiotics from pharmaceutical wastewater. For this purpose, PVDF-HFP hollow fiber membranes were prepared using the non-solvent phase separation (NIPS) method. Hollow fiber membranes were characterized. Penicillin G was extracted from pharmaceutical wastewater with a liquid-liquid membrane contacting system. Optimizing the operational variables of penicillin G extraction was done using the response surface method. The results showed that the PVDF-HFP membrane has an open structure with large finger-like cavities, fragile outer skin, and an inner skinless layer. This membrane has an average surface pore size, total porosity, and water contact angle of 0.04 μm , 84%, and 94°, respectively. PVDF-HFP membrane showed the maximum penicillin G extraction flux of $1.54 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2\text{s}$ in the optimal operating conditions of aqueous phase flow rate of 51 ml/min and organic phase flow rate of 144 ml/min. By comparing the characteristics and using the response surface method, it was determined that the PVDF-HFP membrane contactor has a higher extraction flux than PSF in separating penicillin G from pharmaceutical wastewater.

How to cite this paper: Abbasourki, F., Mansourizadeh, A., & Jazebizadeh, M. H. (2024). Performance Comparison of hollow fiber membrane contactors for liquid-liquid extraction of penicillin G from wastewater. *Environ. Water Eng.*, 10(3), 299-316. <https://doi.org/10.22034/ewe.2024.418927.1894> (In Persian)



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** Journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

The quality of water is a primary concern for domestic and industrial applications. Nowadays, antibiotics are one of the primary pollutants in wastewater due to rapid industrial development and population expansion. Several environmental problems have been related to pharmaceutical sewage because of its complex composition, high concentrations of organic matter, microbial toxicity, and high salts. Membrane separation technologies have attracted considerable attention for separating and purifying various wastewater. High-performance and cost-effective membrane separation processes like membrane contactors have been applied for environmental protection. In a membrane contactor system, a non-dispersive contact between the gas/liquid or liquid/liquid is provided that can use a wide range of the phases flow ratio without facing operating problems such as flooding, foaming, channeling, loading, and weeping. The separation system's high mass transfer coefficient and compaction can be achieved due to the very high interfacial contact area between the phases, especially where thousands of hollow fiber membranes are packed in a single membrane module. Limited research has been conducted on the extraction of penicillin-G through liquid-liquid membrane contactor systems where commercial membranes such as PP and PTFE have been applied. However, the long-term stability of membrane contactor operation is the main challenge that can be correlated to the membrane material and structure, compatibility with the organic solvent, and operating conditions.

The main objective of this study was to compare the separation performance of the polysulfone (PSF) and poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVDF-HFP, membranes for extraction of penicillin-G through a liquid-liquid membrane contactor system. The hollow fiber membranes were fabricated by a nonsolvent-induced phase separation (NIPS) method. The main operating conditions for penicillin-G extraction were optimized by response surface methodology (RSM).

Material and Methods

PSF (Udel P-1700, SOLVAY) and PVDF-HFP (12 wt% HFP, Kynar® 2801, ARKEMA) particles were used to fabricate hollow fiber

membranes: Dimethylacetamide (DMAc), a polymer solvent, and glycerol, a non-solvent additive, prepared solutions. The hollow fiber membranes were fabricated through a dry-wet spinning process. The structure of the hollow fiber membranes was characterized by overall porosity, critical water entry pressure (CEP_w), collapsing pressure, water contact angle, N_2 permeation, and FESEM tests. The improved membranes were used in a liquid-liquid contactor system to separate penicillin-G from pharmaceutical wastewater. The aqueous phase included penicillin-G salt in sodium acetate buffer, and the organic phase included five wt% aliquot 336 in oleyl alcohol solvent. The effect of the independent variables of the experiment, such as aqueous phase flowrate and organic phase flowrate, on the penicillin-G extraction flux was studied by the central composite design (CCD) method in RSM.

Results

From FESEM images, both membranes presented open structures with finger-like and sponge-like morphologies, which can be related to the fast phase inversion process. Adding a small amount of glycerol into the polymer solution can decrease the solution's thermodynamic stability, generating a finger-like structure. The PVDF-HFP membrane showed an inner skin-less layer, which can reduce the membrane mass transfer resistance. Various tests were conducted to evaluate the membrane structure, and the results are given in Table 1.

Table 1 Properties of PVDF-HFP and PSF hollow fiber membranes

| Parameter (unit) | PSF | PVDF-HFP |
|------------------------------------------------|------|----------|
| N_2 permeability (GPU) | 1820 | 4080 |
| Mean pore size (μm) | 36 | 27 |
| Overall porosity (%) | 72.2 | 84.4 |
| Water contact angle ($^\circ$) | 69.9 | 93.8 |
| Effective surface porosity (m^{-1}) | 218 | 581 |
| CEP_w (kPa) | 250 | 350 |
| Collapsing pressure (kPa) | 500 | 350 |

From the N_2 permeation test, the PVDF-HFP membrane showed a smaller mean pore size with higher surface porosity than the PSF membrane. These properties can result in the improvement of the liquid-liquid contact area to enhance the mass transfer process. In addition, the PVDF-HFP

membrane presented an open structure with an overall porosity of about 84%, which is expected to reduce the membrane resistance for penicillin-G extraction. CEP_w and contact angle tests examined the wetting resistance of the membranes. CEP_w of 350 kPa and water contact angle of 93.8° were found for the PVDF-HFP membrane, which is reasonably higher than the PSF membrane values. It should be noted that water penetration into the membrane pores (membrane wetting) can significantly decrease the extraction flux. Regarding mechanical stability, the PSF membrane showed a higher collapsing pressure, which can be attributed to the polymer structure with a tall glass transition temperature (T_g) of about 190°.

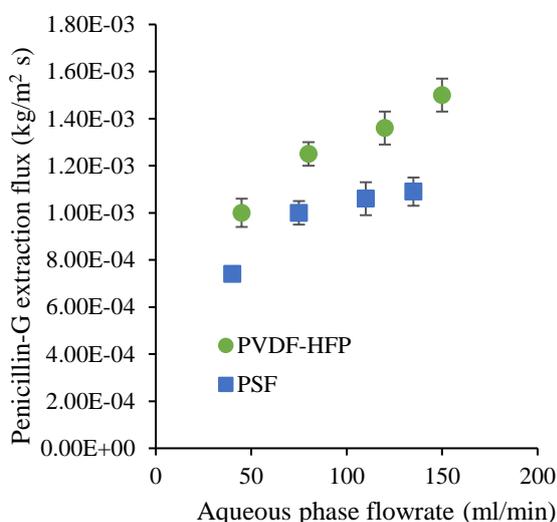


Fig. 1 Performance comparison of the PSF and PVDF-HFP hollow fiber membrane for extraction of penicillin-G

Penicillin-G extraction flux of the PSF and PVDF-HFP membranes is shown in Fig. 1. As can be seen, the membrane extraction flux increased by increasing the aqueous phase in the membrane module. This can be related to decreasing mass

transfer boundary layer thickness by increasing velocity. The PVDF-HFP membrane showed a higher trend of increasing penicillin-G flux due to the improved membrane structure with higher hydrophobicity and surface porosity.

Conclusions

1. Comparing the properties of PVDF-HFP and PSF membranes, it was found that the PVDF-HFP membrane is better than the PSF membrane due to higher porosity percentage, narrower pores, more excellent permeability, larger water contact angle, and higher critical water entry pressure for extracting penicillin G from wastewater. Medicine is more suitable.

2. The results of DOE software showed that the PVDF-HFP membrane showed a higher extraction flux in the separation of antibiotics from pharmaceutical wastewater than the PSF membrane.

3. The developed PVDF-HFP hollow fiber liquid-liquid membrane contactors are suitable alternatives for antibiotic separation from pharmaceutical wastewater.

Acknowledgment

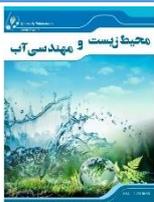
The authors would like to acknowledge the support from the Islamic Azad University of Gachsaran, Iran.

Data Availability

The data of this research will be available on request (a.mansourizadeh@iau.ac.ir).

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

مقایسه کارایی تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی به منظور استخراج مایع - مایع پنی سیلین جی از پساب

فرزانه عباسی سورکی^۱، امیر منصوری زاده^{۲*} و محمدحسین جاذبیزاده^۳

^۱دانش آموخته دکتری، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران
^۲دانشیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران
^۳استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

| اطلاعات مقاله | چکیده |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۷/۱۰] | وجود پساب‌های دارویی از مشکلات قابل توجه محیط زیست است. تماس دهنده‌های غشایی جهت تصفیه انواع پساب‌ها مورد استفاده هستند. در این پژوهش کارایی تماس دهنده‌های غشایی پلی وینیلیدین فلوراید - هگزا فلوروپروپیلن (PVDF-HFP) و پلی سولفون (PSF) در جداسازی آنتی‌بیوتیک از پساب دارویی مقایسه شدند. بدین منظور غشاهای الیاف توخالی PVDF-HFP به روش جداسازی فازی با غیر حلال (NIPS) تهیه شدند. غشاهای الیاف توخالی مشخصه‌یابی شدند. استخراج پنی سیلین جی از پساب دارویی با سامانه تماس دهنده غشایی مایع - مایع انجام شد. با روش سطح پاسخ بهینه‌سازی متغیرهای عملیاتی استخراج پنی سیلین جی انجام شد. نتایج نشان داد غشای PVDF-HFP ساختاری باز با حفره‌های انگشت مانند بزرگ، پوست بیرونی بسیار نازک و لایه داخلی بدون پوسته دارد. غشا دارای متوسط اندازه منافذ سطحی، تخلخل کلی و زاویه تماس آب به ترتیب $0.104 \mu\text{m}$ ، 84% و 94° است. غشای PVDF-HFP در شرایط عملیاتی بهینه شدت جریان فاز آبی 51 ml/min و شدت جریان فاز آلی 144 ml/min ، بیشینه شار استخراج پنی سیلین جی $10^{-1} \text{ kg/m}^2\text{s}$ را نشان داد. با مقایسه خصوصیات و استفاده از روش سطح پاسخ مشخص شد تماس دهنده غشایی PVDF-HFP شار استخراج بالاتری نسبت به PSF در جداسازی پنی سیلین جی از پساب دارویی دارد. |
| تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۱۰/۰۲] | |
| تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۱۰/۰۶] | |
| واژه‌های کلیدی: پساب دارویی پنی سیلین جی تماس دهنده غشایی روش سطح پاسخ | |
| *نویسنده مسئول: a.mansourizadeh@iau.ac.ir | |
|  | |

نحوه استناد به این مقاله:

عباسی سورکی، فرزانه، منصوری زاده، امیر، و جاذبیزاده، محمدحسین. (۱۴۰۳). مقایسه کارایی تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی جهت استخراج مایع - مایع پنی سیلین جی از پساب. محیط زیست و مهندسی آب. 10(3), 316-299. <https://doi.org/10.22034/ewe.2024.418927.1894>



۱- مقدمه

جهان به طور مداوم با مواد شیمیایی مختلف با منشأ طبیعی و انسانی آلوده می‌شود. این مواد شیمیایی و متعاقباً غلظت بالاتر آنها در آب‌های سطحی، آب‌های زیرزمینی، نه‌رها و غیره یافت می‌شوند (Egea-Corbacho et al. 2019; Sarkar et al. 2018). ترکیبات دارویی یکی از آلوده‌کننده‌های اصلی محیط‌زیست به‌ویژه محیط‌های آبی در سال‌های اخیر هستند (Richardson et al. 2005; Abbasi et al. 2021) به علت محدودیت منابع آبی، استفاده مجدد از آب‌های مصرفی باید انجام شود. بالابردن کیفیت آب برای استفاده در صنایع و جوامع مختلف بشری از نیازهای جامعه شهرنشینی است، هم‌چنین حذف آلاینده‌ها از پساب‌های بیمارستانی - شهری و صنعتی بسیار مهم است (Sayerh et al. 2023). جذب سطحی Sobhanardakani et al. (2020) Haghgoo et al. (2022) و فناوری غشایی از مهم‌ترین سامانه‌های نوین جداسازی هستند. تماس‌دهنده‌های غشایی تجهیزاتی هستند که امکان تماس مستقیم دو فاز مایع - مایع یا مایع - گاز را به‌منظور انتقال جرم بین آنها، بدون پراکنده شدن یک فاز در فاز دیگر فراهم می‌آورند. این امر با عبور جداگانه جریان‌ها در دو سمت یک غشای آب‌گریز یا آب‌دوست - ریز متخلخل صورت می‌گیرد. یک سیال در درون منافذ غشای حرکت قرار می‌گیرد، بنابراین یک سطح تماس در دهانه هر حفره غشا تشکیل می‌شود. اخیراً، تماس‌دهنده‌های غشایی به‌طور وسیع برای کاربردهای محیط‌زیستی؛ مانند جذب گاز و تصفیه پساب‌ها مرور شدند (Mansourizadeh et al. 2022). تحقیقی که بر روی استخراج واکنشی پنی‌سیلین جی با استفاده از الیاف توخالی انجام گرفت. ضریب انتقال جرم عمومی به‌عنوان تابعی از جریان در لوله به دست آمد. در بازیافت ضریب انتقال جرم ۰/۱ ضریب انتقال جرم در استخراج است، زیرا الیاف توخالی آب‌گریز یک مقاومت انتقال جرم بزرگ در این شرایط دارند (Chuanfang and Cussler 2000) در تحقیقی دیگر، مطالعه تجربی و آزمایشگاهی برای شبیه‌سازی، استخراج واکنشی پنی‌سیلین جی با استفاده از دو تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی در اندازه‌بزرگ انجام شد. تأثیر پارامترهای غلظت پنی‌سیلین در فاز آبی و فاز آلی روی سینتیک فرایند انتقال جرم کمپلکس بررسی شد (Lazarova 2002). در تحقیقی که بر روی استخراج واکنشی پنی‌سیلین جی با آمبرلیت^۱ La-2 در کروسن^۲ انجام شد. یک مدل انتقال جرم برای به‌دست‌آوردن سینتیک واکنش بین پنی‌سیلین جی و حامل گسترش داده شد (Lee 2004). پژوهش دیگری بر روی استخراج و بازیافت پنی‌سیلین جی در یک تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی پلی‌پروپیلن انجام شد. اثر pH و دمای خوراک در استخراج پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی بررسی شد (Smith and Hossain 2007). پژوهش بر روی استخراج پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی و آنالیز واکنش‌های تعادلی و انتقال جرم توسط محققان ادامه یافت (Hossain and Dean 2008). تحقیق بر روی استخراج پنی‌سیلین جی از پساب‌های بیمارستانی با استفاده از تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی پلی‌سولفون توسعه‌یافته انجام شد و شرایط عملیاتی با روش سطح پاسخ^۳ بهینه‌سازی شدند (Abbasi-Sourki et al. 2023). تماس‌دهنده‌های غشایی^۴ دارای سطح تماس خیلی بزرگ‌تر نسبت به تماس‌دهنده‌های مرسوم هستند. این تجهیزات به علت کارایی بالاتر نسبت به تجهیزات مرسوم با کاهش اندازه ۶۵٪-۶۳٪ در واحدهای جذب و دفع گاز به کار گرفته شدند (Mansourizadeh et al. 2022). در این میان غشا به‌عنوان مهم‌ترین قسمت فرایند غشایی است و از عوامل تأثیرگذار اقتصادی به‌منظور بازیافت اجزا باارزش از پساب‌ها، تصفیه پساب‌های شیمیایی و زیستی محسوب می‌شود (Rahimpour et al. 2018). فناوری غشایی در مقایسه با فناوری‌های سنتی تصفیه آب، مزایای فراوانی دارد. فضای کمتر اشغال می‌کند، در سرمایه‌گذاری مقرون به صرفه

۱Amberlite la-2
۲Kerosene

³Response surface method

⁴Membrane contactors

پاسخ^۴ در نرم‌افزار طراحی آزمایش^۵ برای بهینه‌سازی متغیرهای اصلی فرایند جداسازی استفاده شد. شار استخراج پنی‌سیلین جی برای هر دو غشا به صورت تابعی از پارامترهای مهم عملیاتی در یک سامانه آزمایشگاهی تماس دهنده غشایی مایع - مایع اندازه‌گیری شد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی

برای ساخت غشای الیاف توخالی PSF، ذرات پلی سولفون (PSF Udel) p-1700 از شرکت بلژیکی SOLVAY و ان متیل پیرولیدون^۶ به‌عنوان حلال پلیمر و گلیسرول^۷ به‌عنوان افزودنی غیر حلال از شرکت مرک^۸ تهیه شدند. پودر PVDF-HFP تجاری با ۱۲٪ وزنی (Kynar^R2801) HFP از شرکت Arkema برای ساخت غشاهای الیاف توخالی PVDF-HFP استفاده شد. دی متیل استامید^۹ به‌عنوان حلال پلیمر و گلیسرول به‌عنوان افزودنی غیر حلال از شرکت مرک تهیه شدند. به‌منظور عدم تغییر حفره‌های غشا و ساختار آن حین خشک‌شدن در هوا از اتانول خالص «مرک» استفاده شد. پودر نمک پتاسیم پنی‌سیلین جی^{۱۰} با وزن مولکولی ۳۷۲/۴۸ gr/mol سیگما آلدریج^{۱۱} به‌عنوان آنتی‌بیوتیک استفاده شد. سدیم استات^{۱۲} و استیک اسید گلاسیال^{۱۳} مرک، برای تهیه بافر^{۱۴} استفاده شد. اولیل الکل^{۱۵} ۸۵٪ و آلیکووات^{۱۶} ۳۳۶۶٪ ۹۸٪ مرک به‌عنوان حلال آلی از شرکت شیمی تجهیز تهران - ایران تهیه شدند.

۲-۲- تولید غشاهای الیاف توخالی پلیمری

برای تهیه محلول پلیمری ابتدا مقدار معینی حلال DMAC در فلاسک مخصوص ریخته و همزن روشن شد. ۴٪ وزنی گلیسرول به حلال اضافه تا کاملاً حل شود. گلیسرول به‌عنوان افزودنی غیر حلال، باعث افزایش سرعت تغییر فازی گردیده که نتیجه آن تولید غشاهای بسیار متخلخل است. سپس ذرات پلیمر PVDF-HFP به‌اندازه ۱۶٪ وزنی به‌تدریج اضافه تا از

تر است، عملکرد آسان‌تر، مصرف انرژی کمتر و همچنین تولید پسماند کمتر از دیگر مزایای فناوری غشایی است. ویژگی‌هایی مانند سطح زیاد در واحد حجم تماس دهنده غشایی، کنترل مستقل آهنگ جریان گاز و مایع بدون مشکلات عملیاتی مثل طغیان و کف کردن باعث ارجحیت این سامانه‌ها نسبت به تماس دهنده‌های معمول شده است. غشاهای الیاف توخالی با قطر کوچک به علت درصد تخلخل بالا از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار هستند. این امر باعث افزایش دانسیته پر شدگی شده که در افزایش تولید محصول خالص نقش به‌سزایی دارد. لذا کارایی غشاهای الیاف توخالی در مقایسه با کارایی غشاهای تخت، بیشتر است (Mansourizadeh et al. 2022). به‌طور کلی مهم‌ترین چالش سامانه‌های تماس دهنده‌های غشایی، مرطوب شدن غشا با مایع جاذب و ناپایداری آن در عملیات پایدار و طولانی‌مدت در تماس دهنده غشایی است. پژوهش‌های زیادی در زمینه بهبود ساختار غشاها انجام شده است. در غشاهای تهیه شده با روش جداسازی فاز ناشی از غیرحلال^۱، ساختار غشا دارای سطح تخلخل بالا، اندازه منافذ کوچک و آب‌گریزی خوب است (Abbasi-Sourki et al. 2021). این خصوصیات برای کاربرد تماس دهنده غشایی ضروری است.

هدف از این پژوهش، تعیین کارایی غشاهای PVDF-HFP^۲ و PSF^۳ در یک سامانه تماس دهنده غشایی مایع - مایع برای جداسازی پنی‌سیلین جی از پساب بیمارستانی بود. بدین منظور ساخت و مشخصه‌یابی غشاهای الیاف توخالی PVDF-HFP انجام شد. ساختار آب‌گریز و متخلخل غشاهای توسعه‌یافته نقش کلیدی در جداسازی ناخالصی در فرایند تماس دهنده غشایی دارد. بهینه‌سازی شرایط عملیاتی جذب پنی‌سیلین در تماس دهنده غشایی می‌تواند در افزایش مقیاس سامانه غشایی مهم باشد؛ در این پژوهش از روش سطح

⁹Dimethylacetamide

¹⁰Penicillin G potassium salt

¹¹Sigma Aldrich

¹²Sodium acetate

¹³Glacial acetic acid

¹⁴Buffer

¹⁵Oleyl alcohol

¹⁶Aliquat 336 (C₂₅H₅₄CIN)

¹Non-solvent-induced phase separation

²Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)

³Poly Sulfun

⁴Response surface methodology

⁵Design expert

⁶Methyl pyrrolidone

⁷Glycerol

⁸Merck

رابطه (۱) محاسبه شد (Ismail Mansourizadeh 2010).
and

$$J_A = \frac{2r_p \varepsilon}{3RT_{LP}} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} + \frac{r_p^2 \varepsilon}{8\mu RT_{LP}} \bar{P} \quad (1)$$

$$J_A = K_0 + P_0$$

که، J_A تراوایی گاز ($mol/m^2 s Pa$)، r_p و L_p به ترتیب شعاع منافذ و طول منافذ (m) تعیین شدند، ε به عنوان تخلخل سطح و R ثابت جهانی گاز با مقدار $8.314 J/mol K$ استفاده شدند. π عدد پی 3.1414 ، M وزن مولکولی گاز ($kg/kmol$) و μ ویسکوزیته (m^2/s)، جایگزین شدند. $T (K)$ دمای گاز است و \bar{P} فشار متوسط است. با توجه به رابطه (۱)، با رسم نمودار J_A در مقابل فشار متوسط، عرض از مبدأ (K_0) و شیب خط (P_0) به دست آمد، سپس اندازه متوسط منافذ محاسبه شد. نسبت تخلخل سطح به طول منافذ ε/L_p تخمین زده شد. در رابطه (۲) شعاع متوسط منافذ سطحی (r_p) و در رابطه (۳) نسبت تخلخل سطحی به طول منافذ نشان داده شده است (Ismail and Mansourizadeh 2010).

$$r_p = \frac{16}{3} \left(\frac{p_0}{k_0} \right) \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (2)$$

$$\frac{\varepsilon}{L_p} = \frac{8\mu RTP_0}{r_p^2} \quad (3)$$

در آزمون تراوایی گاز، N_2 خالص به عنوان گاز آزمون استفاده شد. میزان فشار جریان ورودی از 100 تا 200 Kpa با فواصل 20 Kpa شروع شد. در این آزمون تعداد 2 عدد الیاف به طول 10 cm برای ساخت ماژول غشایی استفاده و آب بندی گردید. با اتصال سیلندر نیتروژن به ماژول غشایی فشار درون پوسته با رگلاتور تنظیم گردید. در هر فشار مشخص میزان گاز تراوش شده به درون لوله الیاف توسط جریان سنج از نوع حباب صابون اندازه گیری شد. آزمایش 3 بار تکرار گردید. میزان جریان گاز بر سطح الیاف، همان میزان تراوایی غشا است. این آزمایش در دمای $25^\circ C$ انجام شده و شار تراوایی گاز N_2 بر حسب سطح خارجی الیاف محاسبه گردید.

۳-۳-۲- مقاومت مرطوب شدن

مشخص کردن میزان مقاومت غشا در مقابل خیس شونده با تست فشار بحرانی ورود آب^۴ انجام شد که از همان ماژول غشایی تست تراوایی گاز استفاده شد. ابتدا آب مقطر به وسیله

کلوخه شدن و چسبیدن ذرات پلیمر جلوگیری کرده و محلولی کاملاً همگن حاصل شود. دمای محلول روی $60^\circ C$ تنظیم شد. پس از 12 h محلول پلیمری یکنواختی آماده شد که در ظرف درب دار ریخته شده و با سیستم اولتراسونیک حباب های پلیمر حذف شد. در این حالت محلول برای تهیه غشا با دستگاه ریسندگی الیاف توخالی آماده است. از یک سامانه ریسندگی به منظور ساخت الیاف توخالی استفاده شد (FarhadiManesh et al. 2019). بعد از ریسیده شدن، غشاها به مدت 3 day در آب مقطر نگهداری شدند. قبل از خشک شدن به مدت 15 min در اتانول خالص قرار داده شده تا از تخریب حفره ها و چروکیدگی غشاها در مدت زمان خشک شدن جلوگیری شود. برای تهیه غشاهای الیاف توخالی پلی سولفون از همین روش استفاده شد. فقط حلال پلیمر ان متیل پیرولیدون است.

۳-۲- مشخصه یابی غشاهای الیاف توخالی

۳-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱ برای آنالیز سطح داخلی و خارجی و سطح مقطع غشا استفاده شد. اندازه حفره ها و ریخت شناسی غشا تشریح شد. در این روش ابتدا تکه هایی از غشا در نیتروژن مایع شکسته شده و بر روی پایه های آلومینیومی کوچک کاشته شدند سپس به وسیله طلا پوشش داده شدند، غشا در این حالت به منظور تعیین ساختار با دستگاه FESEM آماده است.

۳-۲-۲- تراوایی نیتروژن

تراوایی نیتروژن^۲ برای غشاهای متخلخل غیرمتقارن، استفاده شد. این عمل سایز حفره و به ویژه تخلخل سطحی را نسبت به طول مؤثر حفره تخمین می زند. آهنگ نفوذ گاز در بین غشاهای نامتقارن متخلخل می تواند بر اساس ترکیبی از جریان پوی زل و نادسن^۳ فرض شود (Mousavi et al. 2021a). روش تراوایی گاز به صورت اصلاح شده ارائه گردید، سپس اندازه متوسط منافذ و تخلخل سطحی مؤثر نسبت به طول مؤثر منافذ غشای نامتقارن، با استفاده از رابطه اصلاح شده تعیین شد (Mousavi et al. 2021a). با فرض منافذ استوانه ای در پوسته سطحی غشا، تراوایی گاز با استفاده از

³Poiseil and Knudsen

⁴Critical water Entry Pressure (CEP_w)

Environment and Water Engineering

Vol. 10, No. 3, 2024

¹Field Emission Scanning Electron Microscope

²Nitrogen permeability

محیط زیست و مهندسی آب

دوره ۱۰، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۳



۵ min تحت فشار ماند. به منظور بررسی تخریب غشا مازول باز شد و غشاهای تخریب شده به طور ظاهری بررسی شدند (Johari et al. 2020).

۲-۴-۲-آزمون استخراج پنی سیلین جی

۲-۴-۲-۱-تهیه مواد

محلول خوراک با حل کردن مقداری از پنی سیلین جی خالص در بافر تهیه شده از اسید استیک و نمک آن با $\text{pH} = 5$ آماده شد. با pH متر HANNA instrumwnts ساخت کشور Romania سنجیده شد. محلول آبی (خوراک) از نمک پنی سیلین جی و بافر استیک اسید، با غلظت ۱۲۰ تا ppm ۲۵۰ ساخته شد. حلال آلی، از ۵٪ وزنی حامل آلی کووات ۳۳۶ در ۹۵ g لول اولیل الکل ساخته شد. در همه آزمایشها طول موج ۲۳۵ nm برای اندازه گیری غلظت پنی سیلین جی با اسپکتروفوتومتر PerkinElmer UV-vis ساخت کشور امریکا، استفاده شد. برای کاهش درجه تجزیه پنی سیلین جی، هر محلول خوراک بلافاصله، برای آزمایش استخراج آنتی بیوتیک در سامانه تماس دهنده غشایی استفاده شد.

۲-۴-۲-۲-روش آزمایش

ابتدا فاز آبی (خوراک) درون لوله توسط پمپ دیافراگمی جریان پیدا کرد. فاز آلی (با ۵٪ حامل) در پوسته توسط پمپ به آهستگی جریان یافت. فشار و شدت جریان مایع درون پوسته و الیاف توخالی به وسیله شیرهای تعبیه شده تنظیم شد. فشار مایع در لوله‌ها نسبت به پوسته باید به اندازه Kpa ۵۰ بیش تر باشد تا از نشت حلال آلی به درون خوراک آبی جلوگیری شود. در انجام هر آزمایش دما با گرمای غیرمستقیم تنظیم شد. پس از راه اندازی سامانه ۳۰ min در سرویس قرار گرفت تا به حالت پایدار رسید. از خروجی فاز آبی در شرایط عملیاتی مختلف نمونه گیری شد. جذب با استفاده از دستگاه UV-vis اندازه گیری شده و با استفاده از رسم نمودار استاندارد در محدوده غلظتی، غلظت‌های خروجی خوانده شد. شار استخراج پنی سیلین جی با رابطه (۶) محاسبه شد (Hossain and Dean 2008).

$$J_A = \frac{(C_{in} - C_{out}) Q_{aq}}{A_{total}} \times 100 \quad (6)$$

پمپ دیافراگمی در قسمت تیوب غشا فشرده شد. سپس فشار به تدریج در اندازه‌های Kpa ۵۰ اضافه شد. در هر فشار به مدت ۱۵ min نگه داشته شد. فشاری که اولین قطره مایع بر سطح خارجی غشا ظاهر شد، بعنوان فشار بحرانی ورود آب گزارش شد (Mousavi et al. 2021b).

۲-۳-۲-۴-درجه تخلخل کلی

درجه تخلخل کلی^۱ از روش وزن سنجی و اندازه گیری دانسیته محاسبه می شود که نشان دهنده حجم حفره‌ها به حجم کل غشا است. برای محاسبه وزن غشا تعداد ۵ عدد غشا تازه پس از ساخت که مرطوب هستند به طول ۵۰ cm وزن شدند. برای وزن غشا خشک نمونه‌ها در خشک کن تحت دمای ۱۰۵ °C به مدت ۳ h قرار داده شدند. دانسیته پلیمر (ρ_p) PSF برابر $1/22 \text{ g/cm}^3$ و PVDF-HFP برابر $1/77 \text{ g/cm}^3$ هستند. با روش اندازه گیری دانسیته درجه تخلخل کلی (ϵ_m) محاسبه شد (Rehman et al. 2019). ρ_f دانسیته الیاف توخالی است که با استفاده از رابطه (۵) محاسبه شد.

$$\epsilon_m(\%) = [1 - \rho_f/\rho_p] \times 100 \quad (4)$$

$$\rho_f = \frac{4W}{\pi(d_o^2 - d_i^2)L} \quad (5)$$

که، W وزن الیاف، L طول الیاف، d_o و d_i به ترتیب قطر خارجی و داخلی الیاف تو خالی هستند.

۲-۳-۲-۵-زاویه تماس سطحی

زاویه تماس سطحی^۲ به روش سنجش نیروی کشش با دستگاه المانی KRUSS اندازه گیری شد. کاربردهای اصلی اندازه گیری زاویه تماس، تعیین میزان آب گریزی یا آب دوستی، خودتمیزشوندگی، انرژی سطح و سایر خواص سطح است (Tong et al. 2015).

۲-۳-۲-۶-مقاومت مکانیکی غشاهای الیاف توخالی

مقاومت مکانیکی^۳ با آزمایش فشار تخریب به صورت تخمینی بررسی شد. در آزمایش تراوایی گازی، با افزایش فشار نیتروژن در پوسته مازول، فشاری که تراوایی گاز را افزایش می دهد، همان فشار تخریب است. در این آزمایش فشار به تدریج در بازه‌های Kpa ۵۰ افزایش داده شد. در هر فشار غشا به مدت

³Collapsing pressure

¹Overall porosity

²Water contact angle

در استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش در شرایط عملیاتی مختلف برای غشای PVDF-HFP تعداد ۲۱ آزمایش پیشنهاد شد. هدف بررسی تأثیر متغیرهای مستقل آزمایش بر متغیر وابسته، شار استخراج پنی سیلین جی است. متغیرهای مستقل آزمایش جدول (۱) روی متغیر وابسته شار استخراج پنی سیلین جی با روش طراحی ترکیبی مرکزی^۱ در روش سطح پاسخ برای غشای PVDF-HFP توسعه داده شد.

که، C_{in} غلظت ورودی فاز آبی برحسب ppm C_{out} غلظت خروجی فاز آبی برحسب ppm A_{total} سطح کل الیاف برحسب m^2 Q_{aq} شدت جریان فاز آبی برحسب m^3/s و J_A شار استخراج برحسب $kg/m^2.s$ پنی سیلین جی تعریف شده است.

۲-۵- طراحی آزمایش و تحلیل آماری

جدول ۱- متغیرهای مستقل آزمایش برای غشای PVDF-HFP

Table 1 Experimental independent variables for PVDF-HFP membrane

| Variable (unit) | symbol | level (-1) | level (0) | level (+1) |
|-----------------------------------|--------|------------|-----------|------------|
| Aqueous phase temperature (°C) | A | 8 | 26.5 | 45 |
| Aqueous phase concentration (ppm) | B | 120 | 185 | 250 |
| Aqueous phase flow rate (ml/min) | C | 45 | 82.5 | 120 |
| Organic phase flow rate (ml/min) | D | 35 | 118 | 200 |

یک مدل درجه ۲ کارآمد رابطه (Y) با روش CCD ایجاد شد.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i=1}^n B_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} B_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (Y)$$

(۲) شرایط و شار استخراج پنی سیلین جی به عنوان متغیر وابسته در شرایط پیش بینی شده توسط نرم افزار آورده شده است. شار استخراج با رابطه (۶) محاسبه شد. پس از طراحی آماری، آزمایش ها انجام شد و شار استخراج پنی سیلین جی به عنوان جواب انتخاب شد.

که، Y متغیر وابسته، n تعداد متغیرها، B_0 ثابت، X_i متغیر خطی، X_i^2 توان ۲ متغیرها، $X_i X_j$ تراکنش بین متغیرها است. ε اختلاف بین داده های آزمایشگاهی و نتایج مشخص شده به وسیله مدل است. B_i ، B_{ii} و B_{ij} ضرایب مدل هستند (Elik 2022). در RSM، با تغییر متغیرهای ورودی، تغییرات جواب می تواند مطالعه شود (Deb et al. 2021). در جدول

جدول ۲- اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته شار استخراج پنی سیلین جی در طراحی آزمایش

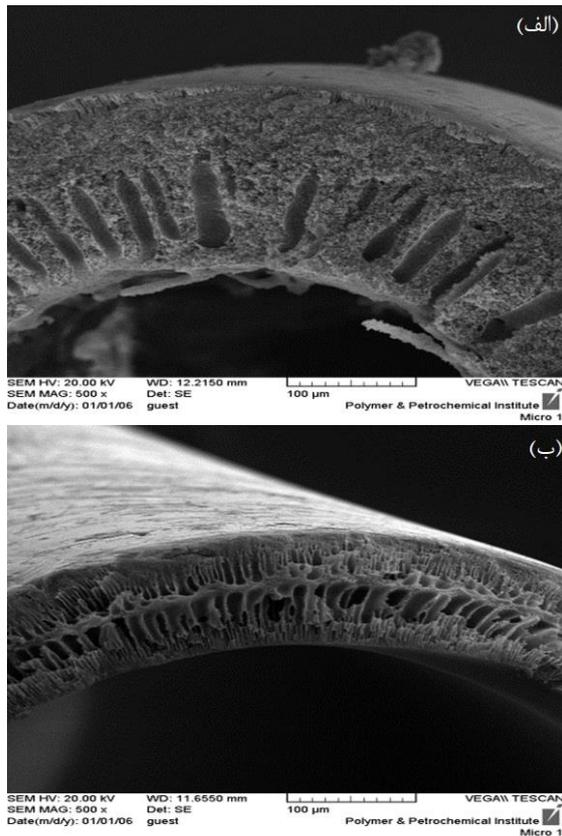
Table 2 The effect of independent variables on the dependent variable of extraction flux in experimental design

| Run | Run point | A | B | C | D | Response (Pen-G flux) |
|-----|-----------|------|-----|------|------|-----------------------|
| 1 | F | 45 | 250 | 120 | 35 | 0.00101 |
| 2 | F | 45 | 250 | 45 | 35 | 0.00109 |
| 3 | F | 45 | 120 | 120 | 200 | 0.00141 |
| 4 | F | 8 | 250 | 45 | 200 | 0.00116 |
| 5 | F | 45 | 120 | 45 | 200 | 0.00152 |
| 6 | F | 8 | 120 | 120 | 35 | 0.000994 |
| 7 | F | 8 | 250 | 120 | 200 | 0.00108 |
| 8 | F | 8 | 120 | 45 | 35 | 0.000700 |
| 9 | A | 8 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00104 |
| 10 | A | 45 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00139 |
| 11 | A | 26.5 | 120 | 82.5 | 118 | 0.00132 |
| 12 | A | 26.5 | 250 | 82.5 | 118 | 0.00126 |
| 13 | A | 26.5 | 185 | 45 | 118 | 0.00135 |
| 14 | A | 26.5 | 185 | 120 | 118 | 0.00128 |
| 15 | A | 26.5 | 185 | 82.5 | 35.0 | 0.000997 |
| 16 | A | 26.5 | 185 | 82.5 | 200 | 0.00148 |
| 17 | C | 26.5 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00131 |
| 18 | C | 26.5 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00132 |
| 19 | C | 26.5 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00129 |
| 20 | C | 26.5 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00127 |
| 21 | C | 26.5 | 185 | 82.5 | 118 | 0.00126 |

A: دمای خوراک (°C)، B: غلظت خوراک (ppm)، C: دبی فاز خوراک و D: دبی فاز آلی (ml/min)

3 Central Composite Design

اثرگذار مهم‌تر است که به جدایی سریع و افزایش طول حفره‌های انگشتی منجر می‌شود.



شکل ۱- تصویر FESEM از برش عرضی غشا الف-PVDF-HFP و ب-PSF

Fig. 1 FESEM image of a cross-section of the membrane: a) PVDF-HFP and b) PSF

سطوح خارجی غشاهای PVDF-HFP و PSF در شکل (۲) آمده است. سطح خارجی غشای PVDF-HFP به دلیل منافذ انگشتی بزرگ و پوسته خارجی نازک‌تر، نسبت به سطح خارجی غشای PSF زبرتر است. گلیسرول افزودنی غیر حلال به علت آب‌دوست بودن در محلول پلیمری و ساختار غشایی حاصل از پلیمر PVDF-HFP تأثیرگذار است. در مرحله استخراج در حمام آب حل شده و از شبکه غشا خارج و تولید حفره می‌کند از طرفی، چون به‌عنوان ضد حلال به محلول پلیمری اضافه می‌شود با PVDF-HFP ناسازگار است و باعث ناپایداری سامانه شده و جدایی فاز را تسریع و به تشکیل حفره‌های بزرگ منجر می‌شود (Fontananova et al. 2006).

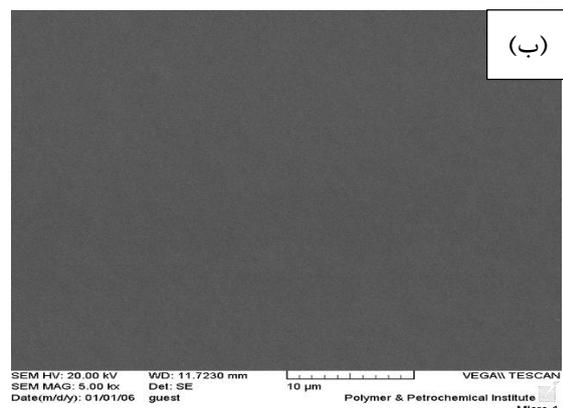
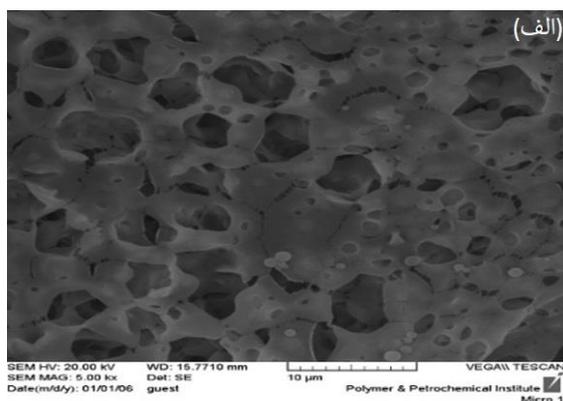
اثر منحصربه‌فرد متغیرهای مستقل شامل شدت جریان فاز آبی (خوراک)، شدت جریان فاز آلی، غلظت و دمای فاز آبی و تأثیرات متقابل متغیرهای مستقل بر روی شار استخراج پنی‌سیلین جی با RSM توسعه داده شد. این اثر با یک مدل درجه ۲ کاهش یافته شار استخراج را تخمین می‌زند. مدل باید P-value کوچک‌تر از ۰/۰۵ داشته باشد تا معنی‌دار باشد. بررسی صحت مدل و معنی‌دار شدن فاکتورها بر پایه F-value یا P-value است. هرچه F-value بزرگ‌تر و P-value کوچک‌تر باشد برای مدل مناسب‌تر است. مدل طراحی شده با روش CCD با وسعت نقاط محوری، مرکزی و فاکتوریل، B_0 ، B_i ، B_{ij} و ϵ را تعیین می‌کند. تابعی که ۴ متغیر عددی شامل دمای فاز آبی (A)، غلظت فاز آبی (B)، شدت جریان فاز آبی (C) و شدت جریان فاز آلی (D) را به هم ارتباط می‌دهد، با روش CCD برای تعیین ثوابت بر پایه صورت مرکزی ($\alpha=1$)، مانند رابطه (۷) مشخص شد. بدین منظور از نرم‌افزار Design Expert نسخه ۱۱ استفاده شد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- مقایسه ساختار غشاهای PVDF-HFP و PSF

در شکل (۱) برش عرضی غشا نشان داده شده است. غشای PVDF-HFP (شکل ۱-الف) یک ساختار باز با منافذ انگشتی بزرگ، لایه بیرونی بسیار نازک و لایه داخلی بدون پوسته دارد. غشای PSF (شکل ۱-ب) دارای ساختار انگشت مانند ضخیم نزدیک سطح خارجی و داخلی و ساختار اسفنج مانند کم ضخامت در سطح داخلی است. در تحقیقی که برای جداسازی دی‌اکسید کربن از آب با استفاده از غشای PSF و PVDF انجام شد، به دست آمد که غشای پلی سولفون دارای ساختار انگشت مانند ضخیم نزدیک سطح خارجی غشا، همراه با ساختار اسفنج مانند با ضخامت کم نزدیک سطح داخلی غشا است. غشای پلی وینیلیدین فلوراید دارای ساختار اسفنج مانند ضخیم همراه با ساختار انگشت مانند با ضخامت کم در سطح داخلی و بیرونی غشا است (Rahbari-Sisakht et al. 2012). (Kong and Li 2001) اثر افزودنی معدنی به عنوان غیر حلال بر گرانیروی محلول پلیمر PVDF با دو حلال NMP و DMAc را بررسی کردند. با کاهش غلظت غیر حلال اثر ناپایداری ترمودینامیکی در رقابت با سینتیک، به‌عنوان عامل

با پوست ریز متخلخل باز شده است. مورفولوژی مشابه برای غشاهای الیاف توخالی PVDF متخلخل گزارش شد که محلول آبی ۷۰٪ وزنی ۱-متیل ۲-پیرولیدون^۲ به عنوان مایع منفذ ساز استفاده شد (Mansourizadeh and Ismail 2011). می توان گفت که با تشکیل ساختار غشایی بهبود یافته انگشتی بزرگ (ساختار باز)، پوست بیرونی بسیار نازک و لایه داخلی بدون پوست غشاهای ساخته شده از الیاف توخالی PVDF-HFP و PSF عملکرد مطلوبی برای فرایند استخراج پنی سیلین جی در تماس دهنده غشایی مایع - مایع نشان دهند.

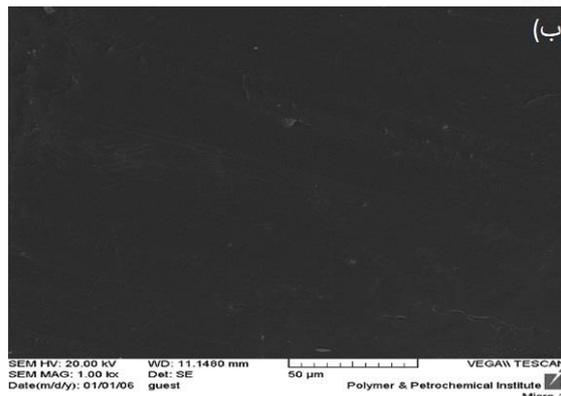
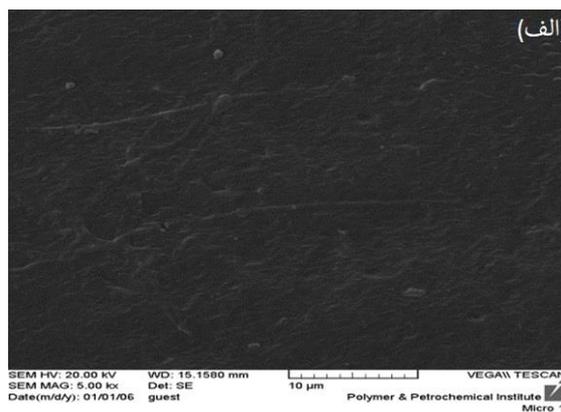


شکل ۳- تصویر FESEM از سطح داخلی غشا: الف- PVDF-HFP ب- PSF

Fig. 3 FESEM images of the inner surface of the membrane: a) PVDF-HFP and b) PSF

۲-۳- دیاگرام سه فازی و رفتار ترمودینامیکی محلول های پلیمری

در روش NIPS، ساختار غشاها به ترمودینامیک و سینتیک پلیمر - حلال - ضد حلال مربوط است. ترمودینامیک نواحی



شکل ۲- تصویر FESEM از سطح خارجی غشا: الف- PVDF-HFP ب- PSF

Fig. 2 FESEM images of the outer surface of the membrane: a) PVDF-HFP and b) PSF

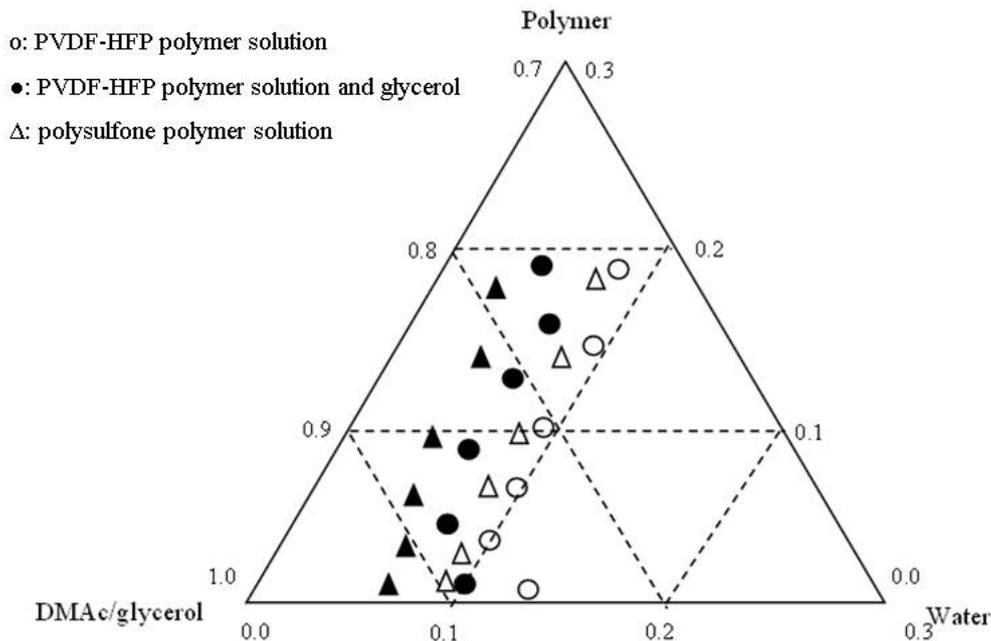
در شکل (۳) سطوح داخلی غشاهای PVDF-HFP و PSF آورده شده است. سطح داخلی غشای PVDF-HFP درصد تخلخل بیشتری را نشان داده است. در این پژوهش ساختار غشا بر پایه سامانه سه فازی پلیمر - حلال - آب، به منظور دستیابی به ساختاری پر تخلخل با حداقل مقاومت انتقال جرم طراحی شد. انتخاب محلول پلیمری بر اساس شرایط نزدیک به نقطه ابری^۱ است. حضور غلظت ثابت ترکیب غیر حلال اضافه شده (۴٪ وزنی گلیسرول)، باعث افزایش سرعت جداسازی فازی محلول پلیمری شد و جامد شدن غشاها سریع اتفاق افتاد. به دلیل رخ دادن ناپایداری ترمودینامیکی، وارونگی فازی سریع را نتیجه داد. این عمل منافذ انگشتی بزرگ و یک لایه بسیار نازک بر روی لایه خارجی پوسته تشکیل داد. علاوه بر این، استفاده از یک محلول ضعیف غیر حلال ۸۰٪ وزنی DMAC به عنوان مایع منفذ ساز منجر به تأخیر وارونگی فازی شد که باعث تشکیل یک لایه داخلی نازک اسفنج مانند

^۲N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)

^۱Cloud point

متیل استامید به عنوان حلال آلی استفاده شده است. اثر نسبت وزنی DMAC/glycerol در محلول پلیمری بر دیاگرام سه‌فازی با اندازه‌گیری نقاط ابری شدن بررسی شد و نتایج در شکل (۴) نشان داده شدند. برای رسیدن به غشایی با آب‌گریزی خوب و تخلخل سطحی بالا، ترکیب محلول پلیمری نزدیک به نقطه ابری انتخاب شد. در شکل (۴)، نقاط پررنگ نشان‌دهنده محلول پلیمری به همراه ضد حلال است. دیده می‌شود غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF بیشتر تحت تأثیر ضد حلال قرار گرفته است. با افزودن گلیسرول به محلول پلیمری، قدرت انحلال‌پذیری پلیمر در حلال کاهش یافته و وارونگی فاز سریع رخ داد، لذا تعداد منافذ انگشتی بزرگ بیشتر با پوسته خارجی بسیار نازک تشکیل گردید؛ پس ساختاری با تخلخل بیشتر در PVDF-HFP قابل پیش‌بینی است. این ساختار سطح قابل‌دسترسی بیشتری برای انتقال جرم بین دو فاز ایجاد کرده که در شار استخراج پنی‌سیلین جی تأثیر مثبت داشته و افزایش شار استخراج در غشای PVDF-HFP نسبت به PSF را نتیجه داد.

پایداری و جدایی فاز را نشان می‌دهد که نقش بارزی در فرایند تشکیل و عملکرد غشا دارد. سینتیک دو مرحله دارد. تبخیر حلال در زمان خشک‌شدن و جدایی فاز در زمان غوطه‌وری در حمام ضد حلال است (Ahmad et al. 2023). ساختار نهایی غشای الیاف توخالی با کنترل سرعت جداسازی فازی در حین فرایند ساخت قابل تشخیص است. افزودن غیر حلال به محلول پلیمری می‌تواند سرعت جداسازی فازی را افزایش دهد که در تولید ساختاری باز با حفره‌های بندانگشتی بزرگ نقش بسزایی دارد (Ahmad et al. 2023). برای جداسازی با غشا، آب‌گریزی و تخلخل دو گزینه بسیار مهم هستند. آب‌گریزی غشا به طبیعت پلیمر و خواص سطحی پلیمر بستگی دارد. تخلخل سطحی و سایز حفرات با سرعت وارونگی فاز محلول پلیمری قابل کنترل است (Wang et al. 2000). ترکیب محلول پلیمری، ساختار و خواص غشا را کنترل می‌کند. اضافه کردن یک ضد حلال به ترکیب پلیمری با غلظت مخصوصی از پلیمر شرایط ترمودینامیکی را ناپایدار کرده که نتیجه آن سرعت وارونگی فاز بالا است (Bakeri et al. 2012). در این تحقیق گلیسرول به عنوان ضد حلال و دی



شکل ۴- نقاط ابری سامانه سه‌فازی پلیمر/دی متیل استامید - گلیسرول/ آب در دمای ۲۵ °C

Fig. 4 Cloudy points of polymer/dimethylacetamide-glycerol/water system at 25°C

محلول پلیمری استفاده شد. برای تعیین مشخصات غشاهای توسعه‌یافته، آزمون‌های تراوایی نیتروژن، مقاومت مرطوب شدن، زاویه تماس سطحی، درجه تخلخل کلی انجام شده و

۳-۳- مقایسه مشخصات دو غشای PVDF-HFP و PSF در این پژوهش به منظور تهیه غشاهای بسیار آب‌گریز الیاف توخالی PVDF-HFP و PSF از غیر حلال گلیسرول در

نتایج به دست آمده برای دو غشا در جدول (۳) مقایسه شده اند. درصد تخلخل کلی غشای الیاف توخالی PVDF-HFP ۸۴/۴ است که نسبت به غشای PSF بیشتر است. تخلخل کلی نشان دهنده حجم فضای خالی در ساختار غشای جامد است. تخلخل کلی بیشتر تأیید کننده ساختار بازتر غشا بوده که باعث تراوایی بیشتر و مقاومت انتقال جرم کمتر برای فرایند استخراج است. پس شار استخراج بیشتری را برای غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF به دنبال دارد. اما ساختار بازتر بر روی مقاومت مکانیکی اثر منفی دارد و در نتیجه مقاومت مکانیکی غشای PVDF-HFP از مقاومت مکانیکی غشای PSF کمتر است.

جدول ۳- خصوصیات غشاهای PVDF-HFP و PSF
Table 3 Characteristics of PVDF-HFP and PSF membrane

| Parameter (unit) | PSF | PVDF-HFP |
|-------------------------------------------------------------|------|----------|
| N ₂ permeability (GPU) | 1820 | 4080 |
| Mean pore size (μm) | 36 | 27 |
| Overall porosity (%) | 72.2 | 84.4 |
| Water contact angle (°) | 69.9 | 93.8 |
| Effective surface porosity (m ⁻¹) ¹⁾ | 218 | 581 |
| CEP _w (kPa) | 250 | 350 |
| Collapsing pressure (kPa) | 500 | 350 |

نتایج به دست آمده برای دو غشا در جدول (۳) مقایسه شده اند. درصد تخلخل کلی غشای الیاف توخالی PVDF-HFP ۸۴/۴ است که نسبت به غشای PSF بیشتر است. تخلخل کلی نشان دهنده حجم فضای خالی در ساختار غشای جامد است. تخلخل کلی بیشتر تأیید کننده ساختار بازتر غشا بوده که باعث تراوایی بیشتر و مقاومت انتقال جرم کمتر برای فرایند استخراج است. پس شار استخراج بیشتری را برای غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF به دنبال دارد. اما ساختار بازتر بر روی مقاومت مکانیکی اثر منفی دارد و در نتیجه مقاومت مکانیکی غشای PVDF-HFP از مقاومت مکانیکی غشای PSF کمتر است.

جدول ۳- خصوصیات غشاهای PVDF-HFP و PSF
Table 3 Characteristics of PVDF-HFP and PSF membrane

| Parameter (unit) | PSF | PVDF-HFP |
|-------------------------------------------------------------|------|----------|
| N ₂ permeability (GPU) | 1820 | 4080 |
| Mean pore size (μm) | 36 | 27 |
| Overall porosity (%) | 72.2 | 84.4 |
| Water contact angle (°) | 69.9 | 93.8 |
| Effective surface porosity (m ⁻¹) ¹⁾ | 218 | 581 |
| CEP _w (kPa) | 250 | 350 |
| Collapsing pressure (kPa) | 500 | 350 |

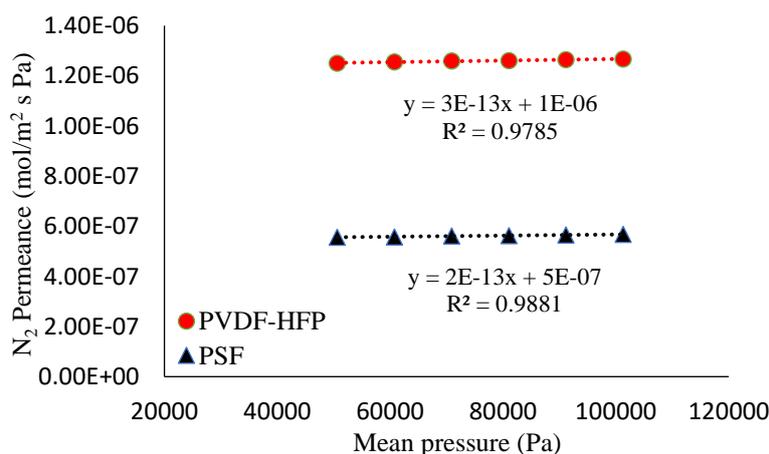
نتایج به دست آمده برای دو غشا در جدول (۳) مقایسه شده اند. درصد تخلخل کلی غشای الیاف توخالی PVDF-HFP ۸۴/۴ است که نسبت به غشای PSF بیشتر است. تخلخل کلی نشان دهنده حجم فضای خالی در ساختار غشای جامد است. تخلخل کلی بیشتر تأیید کننده ساختار بازتر غشا بوده که باعث تراوایی بیشتر و مقاومت انتقال جرم کمتر برای فرایند استخراج است. پس شار استخراج بیشتری را برای غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF به دنبال دارد. اما ساختار بازتر بر روی مقاومت مکانیکی اثر منفی دارد و در نتیجه مقاومت مکانیکی غشای PVDF-HFP از مقاومت مکانیکی غشای PSF کمتر است.

نتایج به دست آمده برای دو غشا در جدول (۳) مقایسه شده اند. درصد تخلخل کلی غشای الیاف توخالی PVDF-HFP ۸۴/۴ است که نسبت به غشای PSF بیشتر است. تخلخل کلی نشان دهنده حجم فضای خالی در ساختار غشای جامد است. تخلخل کلی بیشتر تأیید کننده ساختار بازتر غشا بوده که باعث تراوایی بیشتر و مقاومت انتقال جرم کمتر برای فرایند استخراج است. پس شار استخراج بیشتری را برای غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF به دنبال دارد. اما ساختار بازتر بر روی مقاومت مکانیکی اثر منفی دارد و در نتیجه مقاومت مکانیکی غشای PVDF-HFP از مقاومت مکانیکی غشای PSF کمتر است.

جدول ۳- خصوصیات غشاهای PVDF-HFP و PSF
Table 3 Characteristics of PVDF-HFP and PSF membrane

| Parameter (unit) | PSF | PVDF-HFP |
|-------------------------------------------------------------|------|----------|
| N ₂ permeability (GPU) | 1820 | 4080 |
| Mean pore size (μm) | 36 | 27 |
| Overall porosity (%) | 72.2 | 84.4 |
| Water contact angle (°) | 69.9 | 93.8 |
| Effective surface porosity (m ⁻¹) ¹⁾ | 218 | 581 |
| CEP _w (kPa) | 250 | 350 |
| Collapsing pressure (kPa) | 500 | 350 |

قطر متوسط حفره کم تر برای غشای PVDF-HFP نسبت به PSF، نشان می دهد حفرات در غشای PVDF-HFP باریک تر هستند. باتوجه به زاویه تماس سطحی بالاتر این غشا و مقاومت مرطوب شدن بالاتر آن می توان نتیجه گیری کرد که غشای



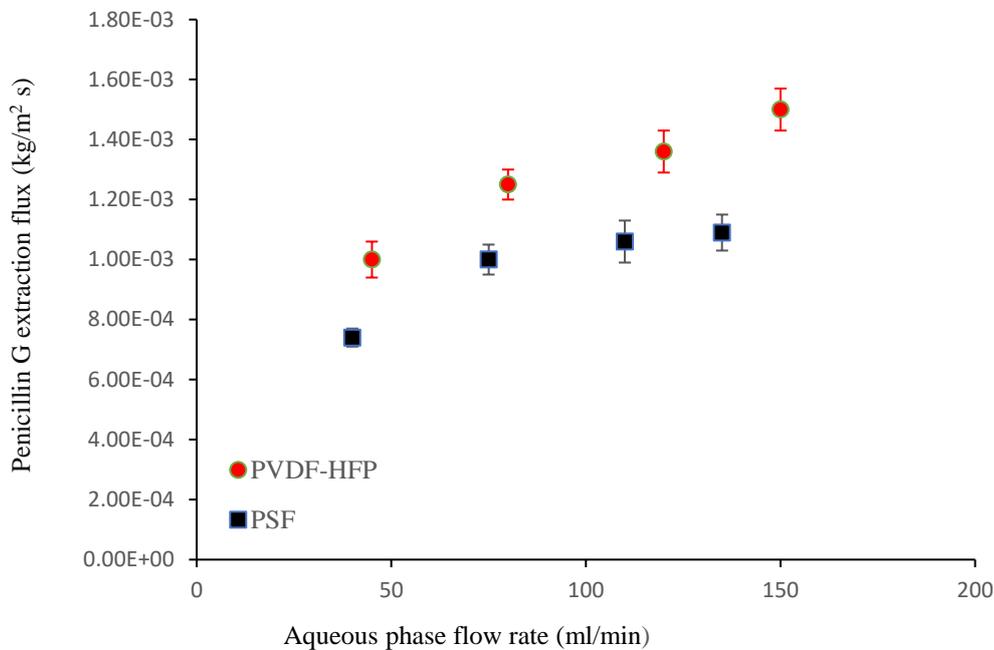
شکل ۵- مقایسه تراوایی گازی غشاهای PVDF-HFP و PSF

Fig. 5 Comparison between gas permeability of PVDF-HFP and PSF membranes

مقاومت انتقال جرم فاز مایع با افزایش سرعت است. با افزایش سرعت و آشفتگی جریان، ضخامت لایه مرزی انتقال جرم کم شده که در کاهش مقاومت انتقال جرم و افزایش شار استخراج نقش مهمی دارد.

۴-۳- بررسی شار استخراج پنی سیلین جی برای غشاهای PVDF-HFP و PSF

در شکل (۶) نمودار اثر شدت جریان فاز آبی بر شار استخراج پنی سیلین جی آورده شده است. با افزایش شدت جریان فاز آبی شار استخراج افزایش داشته است که به دلیل کاهش



شکل ۶- اثر شدت جریان فاز آبی بر شار استخراج پنی سیلین جی در غشاهای PSF و PVDF-HFP

Fig. 6 Effect of aqueous phase flow rate on penicillin G extraction flux in PVDF-HFP and PSF membranes

۳-۵- بهینه سازی شرایط عملیاتی استخراج

پنی سیلین جی

در این پژوهش با توجه به مقادیر P-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ مدل، F-value برابر ۱۱۰ برای مدل، R^2 (۰/۹۹۲) و $Adj.R^2$ (۰/۹۸۴) صحت مدل مشخص شد. در تخمین ضرایب مدل، ضرایب AC، BC، B₂ و C₂ به علت داشتن F-value پایین، توسط مدل صرف نظر شدند. با استفاده از ANOVA جدول (۴) و با توجه به بالاترین مقدار F-value (تأثیر هر کدام از فاکتورها به تنهایی) این نتیجه را می توان گرفت که شدت جریان فاز آلی نسبت به سایر متغیرها بیشترین تأثیر را در شار استخراج پنی سیلین جی دارد. در تأثیر متقابل متغیرها، غلظت محلول آبی و دما نسبت به سایر پارامترها تأثیر بیشتری بر شار استخراج داشته است و در ارتباط با توان دو متغیرها، اثر توان دو دما بیشتر از توان دو شدت جریان فاز آلی بر روی شار استخراج پنی سیلین جی بود. در اینجا عدم تناسب برابر با

با افزایش شدت جریان فاز آبی از $۴/۵ \times ۱۰^{-۱}$ تا $۹/۹۷ \times ۱۰^{-۴}$ ml/min تا $۱/۵ \times ۱۰^{-۲}$ ، شار استخراج PVDF-HFP از $۹/۹۷ \times ۱۰^{-۴}$ تا $۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$ kg/m².s افزایش داشته است. در حالی که غشای PSF در شرایط یکسان، افزایش شار از $۷/۴ \times ۱۰^{-۴}$ تا $۱/۱ \times ۱۰^{-۳}$ kg/m².s داشته است. این تفاوت افزایش در شار استخراج، به دلیل ساختار توسعه یافته PVDF-HFP است. ساختمان باز غشای PVDF-HFP سطح در دسترس بیشتری برای انتقال جرم دارد، همچنین آب گریزتر بودن این غشا که باعث کمتر خیس شدن آن و در نتیجه مقاومت انتقال جرم کمتر در غشا می شود. جمع این دو مزیت نسبت به غشای PSF باعث می شود شار استخراج بالاتری در جداسازی پنی سیلین جی از خود نشان دهد شکل (۶).

۰/۸۱۷ است که مقدار قابل توجهی نیست که این تأییدی بر دقت و مناسب بودن این مدل هست.

جدول ۴- آنالیز واریانس برای مدل درجه ۲ کاهش یافته

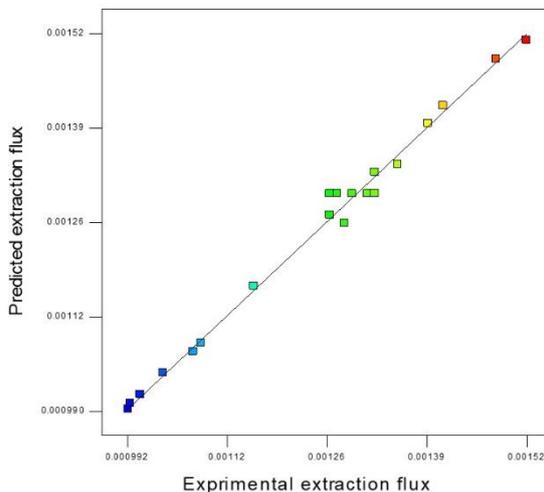
Table 4 Analysis of variance (Partial sum of squares - Type III)

| Source | Sum of squares | DF | Mean square | F-value | P-value Prob> F |
|---------------------|----------------|----|-------------|---------|---------------------|
| Modell | 4.86E-007 | 10 | 4.86E-008 | 110. | < 0.0001* |
| A-Temperature | 6.13E-008 | 1 | 6.13E-008 | 139. | < 0.0001 |
| B-concentration | 1.80E-009 | 1 | 1.80E-009 | 4.09 | 0.0740 |
| C-Aqueous flow rate | 1.25E-008 | 1 | 1.25E-008 | 28.4 | 0.000475 |
| D-Organic flow rate | 1.17E-007 | 1 | 1.17E-007 | 265. | < 0.0001 |
| AB | 1.95E-008 | 1 | 1.95E-008 | 44.3 | < 0.0001 |
| AD | 3.84E-009 | 1 | 3.84E-009 | 8.72 | 0.0161 |
| BD | 1.03E-008 | 1 | 1.03E-008 | 23.3 | 0.000932 |
| CD | 1.35E-010 | 1 | 1.35E-010 | 0.30 | 0.593 |
| A2 | 1.82E-008 | 1 | 1.82E-008 | 6 | 0.000122 |
| D2 | 8.73E-009 | 1 | 8.73E-009 | 41.3 | 0.00160 |
| Residual | 3.96E-009 | 9 | 4.41E-010 | 19.8 | |
| Lack of fit | 1.36E-009 | 5 | 2.73E-010 | | 0.817 ^{ns} |
| Pure terror | 2.60E-009 | 4 | 6.50E-010 | 0.420 | |
| Cor total | 4.90E-007 | 19 | | | |

s: not significant *: Significant

معادله ارتباط بین متغیرهای مستقل (A, B, C, D) و شار استخراج پنی سیلین جی، متغیر وابسته (Y) پیشنهاد شده نرم افزار در رابطه (۸) آمده است.

$$Y = +0.00129 + 0.000175 \times A - 3.00E^{-005} \times B - 4.11E^{-005} \times C + 0.000241 \times D + 0.000115 \times AB + 5.11E^{-005} \times AD + 8.36E^{-005} \times BD - 4.29E^{-006} \times CD - 7.65E^{-005} \times A^2 - 5.30E^{-005} \times D^2 \quad (8)$$



شکل ۷- داده‌های آزمایشگاهی در مقایسه با داده‌های

پیش‌بینی شده برای شار استخراج پنی سیلین جی PVDF-HFP

Fig. 7 Experimental data compared with predicted data for the extraction flux of penicillin G PVDF-HFP

شکل (۷) نمودار داده‌های تجربی در مقابل پیش‌بینی شده برای شار استخراج پنی سیلین جی را نشان می‌دهد. با توجه به شکل مقادیر R^2 و $Adj. R^2$ به ترتیب برابر ۰/۹۹/۲ و ۰/۹۸/۴ هستند. R^2 برابر با ۰/۹۹/۲ نشان دهنده این است که مدل به دست آمده در پیش‌بینی نقاط آزمایشگاهی موفق است. مقدار ۰/۹۸/۴ برای $Adj. R^2$ مقدار میانگین واریانس توسط مدل را نشان می‌دهد. R^2 پیش‌بینی شده برابر با ۰/۹۶/۴ به وسیله مدل، بسیار نزدیک به R^2 ۰/۹۹/۲ است. این نزدیکی نشان می‌دهد که داده‌های تجربی شار استخراج Pen-G به خوبی با مقادیر پیش‌بینی شده به وسیله مدل مطابقت داشت. بدین معنی که مدل به دست آمده برای غشای PVDF-HFP داده‌های تجربی را نسبت به مدل غشای PSF بهتر برازش می‌کند.

دهنده غشایی اختلاف غلظت بین فازها است. افزایش سرعت شدت جریان فاز آلی ضخامت لایه مرزی را کاهش داده و نیروی محرکه برای انتقال جرم بهبود پیدا می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر هستند:

۱- در مقایسه خصوصیات غشاهای PVDF-HFP و PSF مشخص شد که غشای PVDF-HFP نسبت به غشای PSF به دلیل درصد تخلخل بالاتر، منافذ باریک‌تر، تراوایی بیشتر، زاویه تماس آب بزرگ‌تر و فشار بحرانی ورود آب بالاتر برای استخراج پنی‌سیلین جی از پساب دارویی مناسب‌تر است.

۲- نتایج نرم‌افزار DOE نشان داد، غشای PVDF-HFP شار استخراج بالاتری را در جداسازی آنتی‌بیوتیک از پساب دارویی، در مقایسه با غشای PSF از خود نشان داده است.

۳- تماس دهنده‌های غشایی الیاف توخالی مایع - مایع PVDF-HFP توسعه‌یافته گزینه مناسبی برای جداسازی آنتی‌بیوتیک از پساب‌های دارویی هستند.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از همه اساتید و دوستان بخصوص پرسنل آزمایشگاه مرکزی و مرکز غشا دانشگاه آزاد گچساران که نهایت همکاری را در این پژوهش به عمل آوردند تشکر و قدردانی می‌شود.

دسترسی به داده‌ها

داده‌های این تحقیق در صورت درخواست قابل دسترس خواهد بود.

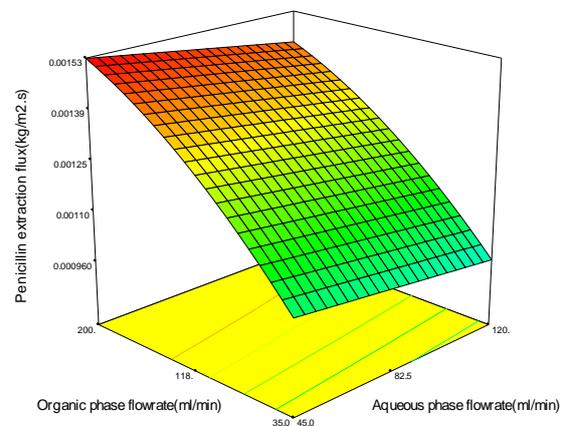
تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

References

Abbasi-Sourki, F., Mansourizadeh, A., & Jazebizadeh, M. H. (2023). Liquid-Liquid extraction of penicillin-g from pharmaceutical wastewater via a developed polysulfone hollow fiber membrane contactor. *Environ. Water Eng.*, 9(2), 179–194. DOI: [10.22034/ewe.2022.350118.1798](https://doi.org/10.22034/ewe.2022.350118.1798).

مدل باید P-value کوچک‌تر از ۰/۰۵ داشته باشد تا معنی‌دار باشد. بررسی صحت مدل و معنی‌دار شدن فاکتورها بر پایه F-value یا P-value است. هرچه F-value بزرگ‌تر و P-value کوچک‌تر باشد برای مدل مناسب‌تر است. با توجه به جدول ANOVA و نمودارهای مربوط به PVDF-HFP، F-value برای غشای PVDF-HFP برابر با ۱۱۰ و P-value برای غشای PVDF-HFP (۰/۰۰۰۱) که نشان از افزایش صحت مدل به دست آمده برای غشای PVDF-HFP است. همچنین، ضریب همبستگی برای PVDF-HFP (۰/۹۹۲) است که این جداول و نمودارها مزیت PVDF-HFP را برای جداسازی پنی‌سیلین جی از پساب بیمارستانی نشان می‌دهند.



شکل ۸- ترسیم سه بعدی شار استخراج پنی‌سیلین جی به صورت تابعی از شدت جریان فاز آلی و فاز آبی

Fig. 8 3D plot of penicillin-G extraction flux as a function of organic and aqueous phases flow rate

شکل (۸) تأثیر شدت جریان فاز آلی بر شار استخراج را نشان می‌دهد. شدت جریان فاز آلی از ۳۵ تا ۲۰۰ ml/min یک افزایش مشخص در شار استخراج دیده می‌شود که نشان دهنده غلبه بر مقاومت انتقال جرم در فاز آلی و افزایش ضریب انتقال جرم است. نیروی محرکه برای انتقال جرم در سامانه تماس

Abbasi-Sourki, F., Jazebizadeh, M. H., Mansourizadeh, A., Hojjati, M. R. (2021). Extraction of penicillin-G from pharmaceutical wastewaters via a developed hydrophobic PVDF-HFP hollow fiber membrane contactor and process optimization.

- Environ. Technol. Innovation.*, 22,101426. DOI: [10.1016/j.eti.2021.101406](https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101406).
- Abbasi, M. A., Ali, Z., Qamar, Z., Shahzad, K., Siddiqui, H. K., Atif, M., Ali, Z., & Khalid, W. (2021). Phase pure synthesis of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures for the adsorption of doxorubicin. *Int. J. Ceramics.*, 47(10), 14390-14398. DOI: [10.1016/j.ceramint.2021.02.018](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.018)
- Ahmad, T., Rehman, L. M., Al-Nuaimi, R., Benjamin Boross de Levay, J-P., Thankamony, R., Mubashir, M., & Lai, Z. (2023). Thermodynamics and kinetic analysis of membrane: Challenges and perspectives. *Chemosphere.*, 337, 139430. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2023.139430](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139430)
- Bakeri, Gh., Matsuura, T., Ismail, A. F. & Rana, D. (2012). A novel surface-modified polyetherimide hollow fiber membrane for gas-liquid contacting processes. *J. Sep. Purif. Technol.*, 89, 160–170. DOI: [10.1016/j.seppur.2012.01.022](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.01.022)
- Chuanfang, Yang., & Cussler, E. L. (2000). Reactive extraction of penicillin G in hollow-fiber and hollow-fiber fabric modules. *Biotechnol. Bioeng.*, 69(1). DOI: [10.1002/\(sici\)1097-0290\(20000705\)69:1<66::aid-bit8>3.0.co;2-i](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0290(20000705)69:1<66::aid-bit8>3.0.co;2-i).
- Deb, A., Debnath, A., & Saha, B. (2021). Sono-assisted enhanced adsorption of ferrochrome Black-T dye onto a novel polymeric nanocomposite: Kinetic, isotherm, and response surface methodology optimization. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 42(11), 1-14. DOI: [10.1080/01932691.2020.1775093](https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1775093).
- Elik, A. (2022). Application of central composite design in parameters optimization of nano-structured supramolecular solvent based on liquid-liquid microextraction to determine total lead in food, vegetables, grilled meat products, and water samples. *Sustain. Chem. Pharm.*, 29, 100801. DOI: [10.1016/j.scp.2022.100801](https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100801).
- Egea-Corbacho, A., Gutierrez Ruiz, S., & Quiroga-Alonso, J. M. (2019). Removal of emerging contaminants from wastewater using nanofiltration for subsequent reuse: Full-scale pilot plant. *J. Clean. Prod.*, 214, 514–523. DOI: [10.1016/j.jclepro.2018.12.297](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.297).
- FarhadiManesh, M., Mansourizadeh, A., & Honarvar, B. (2019). Fabrication and characterization of developed polysulfone hollow fiber membranes for stream dehumidification A gas in a gas-liquid membrane contactor. *J. New Mater.*, 11(40), 45-58 [in Persian].
- Fontananova, E., Jansen, J. C., Cristiano, A., Curcio, E., & Drioli, E. (2006). Effect of Additives in the Casting Solution on the Formation of PVDF Membranes. *Desal.*, 192, 190-197. DOI: [10.1016/j.desal.2005.09.021](https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.09.021)
- Hossain, M., & Dean, J. (2008). Extraction of penicillin G from aqueous solution- reaction equilibrium and mass transfer analysis. *Sep. Purif. Tec.*, 62(2), 437-443. DOI: [10.1016/j.seppur.2008.02.012](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.012).
- Haghgoo, A. A., Cheraghi, M., Sobhanardakani, S., Lorestani, B., & Izadkhah, V. (2022). Prepare AC/KOH and AC/Fe₃O₄/ZnO nanocomposite from waste rice straw to remove cyclophosphamide from aqueous solutions. *Toxin. Rev.*, 42(1). DOI: [10.1080/15569543.2022.2124422](https://doi.org/10.1080/15569543.2022.2124422)
- Ismail, A. F., & Mansourizadeh, A. (2010). Comparative study on the structure and performance of porous polyvinylidene fluoride and polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption. *J. Membr. Sci.*, 365(1-2), 319-328. DOI: [10.1016/j.memsci.2010.09.021](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.09.021).
- Johari, A., Razmjouei, M., Mansourizadeh, A. & Emadzadeh, D. (2020). Fabrication blends hydrophilic polyamide-imide (Torlon®)-sulfonated poly (ether ether ketone) hollow fiber membranes for oily wastewater treatment. *J. Polymer Test.*, 91. DOI: [10.1016/j.polymertesting.2020.106733](https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106733).
- Kong, J., & Li, K. (2001). Preparation of PVDF Hollow-Fiber Membranes via Immersion Precipitation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81, 1643-1653. DOI: [10.1002/app.1595.abs](https://doi.org/10.1002/app.1595.abs)
- Lazarova, Z. (2002). Application of large-scale hollow fiber membrane contactors for simultaneous extractive removal and stripping

- of penicillin G. *J. Membrane Sci.*, 202(1-2), 151-164. DOI: [10.1016/s0376-7388\(01\)00748-7](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(01)00748-7).
- Lee, S. C. (2004). Kinetics of reactive extraction of penicillin G by Amberlite LA-2 in kerosene. *AlchEJ.*, 50, 119-126. DOI: [10.1002/aic.10011](https://doi.org/10.1002/aic.10011).
- Mansourizadeh, A., Rezaei, I., Lau, W. J., Seah, M. Q., & Ismail, A. F. (2022). A review on recent progress in environmental applications of membrane contactor technology. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10(3), 107631. DOI: [10.1016/j.jece.2022.107631](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107631).
- Mansourizadeh, A., & Ismail, A. F. (2011). Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO₂ absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 5, 640-648. DOI: [10.1016/j.ijggc](https://doi.org/10.1016/j.ijggc).
- Mousavi, S. A., Arab Aboosadi, Z., Mansourizadeh, A., & Honarvar, B. (2021a). Surface-modified porous polyetherimide hollow fiber membrane for sweeping gas membrane distillation of dyeing wastewater. *Colloid Surf. A.*, 610, 125439. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2020.125439](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125439).
- Mousavi, S. A., ArabAboosadi, Z., Mansourizadeh, A., & Honarvar, B. (2021b). Modification of porous polyetherimide hollow fiber membrane by dip-coating of Zonyl® BA for membrane distillation of dyeing wastewater. *Water Sci. Technol.*, 83(12), 3092-3102. DOI: [10.2166/wst.2021.201](https://doi.org/10.2166/wst.2021.201).
- Richardson, B. J., Lam, P. K. S., & Martin, M. (2005). Emerging chemicals of concern: Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Asia, with particular reference to Southern China. *Mar. Pollut. Bull.*, 50 (9), 913-920. DOI: [10.1016/j.marpolbul.2005.06.034](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.034).
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Rajaeian, B., & Rahimnejad, M. (2018). TiO₂ entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling, and antibacterial properties. *J. Desal.*, 278(1-3), 343-353. DOI: [10.1016/j.desal.2011.05.049](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.049).
- Rahbari-Sisakht, M., Ismail, A. F. & Matsuura, T. (2012). Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor for CO₂ absorption. *J. Sep. Purif. Technol.*, 88, 99-106. DOI: [10.1016/j.seppur.2011.12.012](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.12.012).
- Rehman, W. U., Muhammad, A., Younas, M., Wu, C., Hu, Y., & Li, J. (2019). Effect of membrane wetting on the performance of PVDF and PTFE membranes in the concentration of pomegranate juice through osmotic distillation. *J. Membr. Sci.*, 584, 66-78. DOI: [10.1016/j.memsci.2019.04.042](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.042).
- Smith, E., & Hossain, M. (2007). Extraction and recovery of penicillin G in a hollow-fiber membrane contactor. *Asia-Pacific, J. Chem. Eng.*, DOI: [10.1002/apj.81](https://doi.org/10.1002/apj.81).
- Sarkar, B. Mandal, S., Tsang, Y. F., Kumar, P., Kim, K. H., & Ok, Y. S. (2018). Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. *Sci. Total Environ.*, 612, 561-581. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.08.132](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.132).
- SobhanArdakani, S., Cheraghi, M., Jafari, A., & Zandipak, R. (2020). PECVD synthesis of ZnO/Si thin film as a novel adsorbent for removal of azithromycin from water samples. *Int. J. Environ. Analyt. Chem.*, 102(17). DOI: [10.1080/03067319.2020.1793973](https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1793973).
- Sayerh, F., Mouhir, L., Saafadi, L., & Khazraji, M. (2023). Review of hospital effluents: special emphasis on characterization, impact, and treatment of pollutants and antibiotic resistance. *Environ. Monit. Assess.*, 195, 393. DOI: [10.1007/s10661-023-11002-5](https://doi.org/10.1007/s10661-023-11002-5).
- Tong, D., Wang, X., Ali, M., Q-Lan, C., Wang, Y., Drioli, E., Wang, Z., & Cui, Z. (2015). Preparation of Hyflon AD60/PVDF composite hollow fiber membranes for vacuum membrane distillation. *J. Sep. Purif. Technol.*, 157, 1-8. DOI: [10.1016/j.seppur.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.026).
- Wang, D., Li, K., & Teo, W K. (2000). Porous PVDF asymmetric hollow fiber membranes prepared with the use of small molecular additives. *J. Membr. Sci.*, 178, 13-23. DOI: [10.1016/s0376-7388\(00\)00460-9](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00460-9).