



## Research Paper

## Liquid-Liquid Extraction of Penicillin-G from Pharmaceutical Wastewater Via a Developed Polysulfone Hollow Fiber Membrane Contactor

Farzaneh Abbasi-Sourki<sup>1</sup>, Amir Mansourizadeh<sup>2</sup> and Mohammad Hossein Jazebizadeh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PhD Scholar, Department of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

<sup>2</sup>Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran

<sup>3</sup>Assist. Professor, Department of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

### Article information

**Received:** July 24, 2022

**Revised:** September 01, 2022

**Accepted:** September 03, 2022

### Keywords:

Fiber Membrane Contactor

Polysulfone

Antibiotic Extraction

Wastewater Treatment

\*Corresponding author:

[amir.mansourizadeh@iau.ac.ir](mailto:amir.mansourizadeh@iau.ac.ir)



### Abstract

The presence of pharmaceutical wastewater can pose significant challenges to the environment. Since conventional wastewater treatment processes are not efficient for the complete separation of drug materials, solvent extraction through a hollow fiber membrane contactor could be a promising alternative. In this study, a developed polysulfone (PSF) hollow fiber membrane was fabricated using a non-solvent phase separation (NIPS) method to extract penicillin G from aqueous solutions in the membrane contactor system. From the characterization experiments, the prepared polysulfone membrane demonstrates an outer surface contact angle of 69.6°, critical water entry pressure (CEP<sub>w</sub>) of 250 kPa, total porosity of 72.2%, and collapsing pressure of 500 kPa. The extraction of penicillin G from the aqueous phase was performed with a 5% w/w solution of Aliquat 336. The effect of the operating parameters on the extraction flux of penicillin G was investigated using the response surface method (RSM). The optimum penicillin G flux of 1.46×10<sup>-3</sup> kg/m<sup>2</sup>s was found at an operating pressure of 100 kPa, an aqueous phase flowrate of 70.5 ml/min, and an organic phase flowrate of 200 ml/min. Therefore, the developed PSF hollow fiber membrane contactor can be considered a proper choice to remove antibiotics (penicillin G) from aqueous solutions.

© 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/>).



### Introduction

The volume of antibiotics as causal pollutants in the environment, especially aquatic environments, has increased significantly. To remove and recycle pollutants from hospitals and

urban and industrial wastewaters, membrane technology has been designed. Membrane contactor technology has been applied for gas and liquid separation thanks to the advantages such as high contact area, low operating pressure, and high efficiency. Several studies on



extraction of Penicillin G through hydrophobic hollow fiber membranes such as polypropylene (PP), polyvinylidene fluoride (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) PVDF-HFP have been conducted. Polysulfone (PSF) with high chemical and mechanical stability has a high potential for fabrication of microporous hollow fiber membranes. Improved PSF membranes have shown good results in absorption of CO<sub>2</sub> through gas-liquid membrane contactors. Therefore, it is expected that a decent Penicillin G removal efficiency can be achieved through PSF hollow fiber liquid-liquid membrane contactors. For the first time, in this study, developed PSF hollow fiber membranes were used to extract Penicillin G by Aliquat 336 solution (5 wt.%) from wastewater and the extraction flux was optimized through RSM evaluation.

### Material and Methods

Polysulfone (Udel P-1700, SOLVAY) particles were used to fabricate hollow fiber membranes. N-methyl pyrrolidone as a solvent and glycerol as a non-solvent were used to prepare the polymer solution. The hollow fiber membranes were fabricated through a dry-wet spinning process. The prepared hollow fiber membranes were analyzed by overall porosity, CEPw, water contact angle, N<sub>2</sub> permeation, and FESEM examinations. The developed polysulfone hollow fiber membrane is used in the membrane 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 5% w/w aliquot 336 in oleyl alcohol solvent. The effect of the independent variables of the experiment, including aqueous phase flowrate, organic phase flowrate, and water phase pressure on the penicillin G extraction flux was studied by the central composite design (CCD) method in the response surface method (RSM).

### Results

From FESEM images, the prepared hollow fiber membrane showed an almost finger-like structure. Principally, the membrane structure prepared by a phase-inversion method is controlled by thermodynamic and kinetic effects. Adding non-solvents to the polymer solution can reduce the thermodynamic stability of the solution and generate a finger-like structure. On the other hand, the non-solvent can increase the

viscosity of the polymer solution (kinetic effect) which results in a sponge-like structure due to the delay phase-inversion process. It seems that the kinetic effect was overtaken by the thermodynamic effect for the prepared PSF membrane and an open finger-like structure was produced. In fact, the finger-like structure can minimize the resistance of the membrane for Penicillin G extraction through the membrane contactor system. From the N<sub>2</sub> permeation test, the improved polysulfone membrane exhibited large pore sizes and high surface porosity (see Table 1). This can be related to the increase of phase-inversion rate and the generated finger-like structure. Indeed, a significant number of finger-like structures can be extended to the outer surface to generate high surface porosity. The membranes with high surface porosity and nanometer pore sizes are more favorable for membrane contactor applications due to an increase in the contact area between phases and a higher wetting resistance.

The improved PSF membrane presented a high overall porosity of about 72% due to the open structure with large finger-like cavities. The PSF membrane showed a low hydrophobicity in terms of water contact angle. However, due to nanometer pore sizes a good wetting resistance with CEPw of 250 kPa was found. In addition, the PSF membrane demonstrated good mechanical stability with collapsing pressure of 500 kPa. The properties of the developed PSF hollow fiber membrane are given in Table 1.

Table 1 Properties of the porous PSF hollow fiber membrane

Parameter (unit)	Value
N <sub>2</sub> permeability (GPU)	1820
Mean pore size (μm)	36
Overall porosity (%)	72.2
Water contact angle (°)	69.9
Effective surface porosity (m <sup>-1</sup> )	218
CEPw (kPa)	250
Collapsing pressure(kPa)	500

The software proposed a reduced quadratic model, and the proposed model was confirmed in various ways. The proposed model has a P value of 0.0007 and an F value of 14.26. R<sup>2</sup> and Adj.R<sup>2</sup> had relative values that showed the accuracy of the proposed model by the software. The lack of fit was equal to 0.8660, which was not a significant value, confirming the accuracy and appropriateness of this model. Fig. 1 confirmed the model as the experimental was close to the importance of penicillin G extraction predicted by the model. This means that the model's

prediction accuracy was high, and the predicted values were very relative to the values of the experimental results.

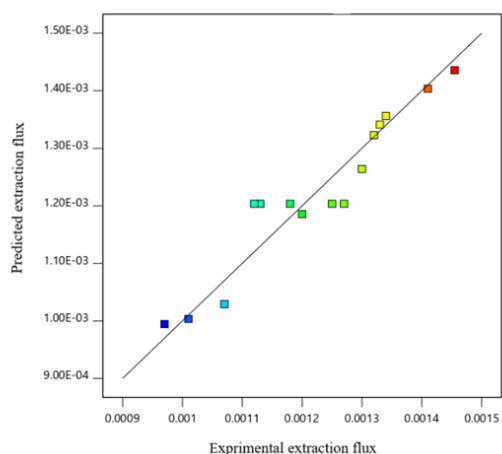


Fig. 1 Experimental versus predicted data for Pen-G extraction flux

The effect of aqueous phase flowrate and organic phase flowrate on the penicillin G extraction flux were tested. At a constant feed concentration of 120 ppm and a temperature of 25 °C, an increase in feed flow rate from 45 to 120 ml/min resulted in a slight change in the extraction flux, indicating small mass transfer resistance in the aqueous phase. On the other hand, with the increase in the flow rate of the organic phase from 35 to 200 ml/min, a noticeable increase in the extraction flux can be observed, which indicates the dominant mass transfer resistance in the organic phase. Since the driving force for mass transfer in the membrane contactors system is the concentration difference between the phases, by increasing the flow rate of the organic phase, the thickness of the boundary layer is reduced, and the driving force for mass transfer is improved.

## Conclusions

The developed porous PSF hollow fiber membranes were fabricated by a spinning process and applied in a liquid-liquid membrane contactor system for penicillin G extraction. From FESEM images, the PSF membrane demonstrated an open structure with large finger-like cavities. From N<sub>2</sub> permeation test, the mean pore size and effective surface porosity of 36 nm and 218 m<sup>-1</sup>, respectively. the polysulfone membrane showed an outer surface water contact angle of 69.9°, critical water entry pressure of 250 kPa, overall porosity of 72.2%, and collapsing pressure of 500 kPa. The optimal value of penicillin G extraction flux predicted by the model was found to be  $1.46 \times 10^{-3}$  kg/m<sup>2</sup>s at an aqueous flow rate of 70.5 ml/min, the organic flow rate of 200 ml/min, and pressure of 105 kPa. The value of error between the experimental ( $1.4 \times 10^{-3}$  kg/m<sup>2</sup>s) and the predicted flux was about 4.1%, which confirmed the accuracy of the model. Therefore, the liquid-liquid extraction through the developed polysulfone hollow fiber membrane contactor can be a possible alternative for removing antibiotics from wastewater.

## Acknowledgment

We want to express our gratitude to all the professors and friends, especially the personnel of the Central Laboratory and the Membrane Center of the Azad University of Gachsaran. They provided the utmost cooperation in this research.

## Data Availability

The data obtained in this research are presented in the article.

## Conflicts of interest

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



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: [www.jewe.ir](http://www.jewe.ir)

مقاله پژوهشی

## استخراج مایع-مایع پنی‌سیلین جی از پساب دارویی به‌وسیله تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی پلی‌سولفون توسعه‌یافته

فرزانه عباسی سورکی<sup>۱</sup>، امیر منصوری زاده<sup>۲\*</sup> و محمد حسین جاذبی‌زاده<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران  
<sup>۲</sup>استادیار، گروه مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات علوم و فناوری غشا، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران  
<sup>۳</sup>استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

### اطلاعات مقاله

### چکیده

تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۰۶/۰۲]  
تاریخ بازنگری: [۱۴۰۱/۰۶/۱۰]  
تاریخ پذیرش: [۱۴۰۱/۰۶/۱۲]

### واژه‌های کلیدی:

استخراج آنتی‌بیوتیک  
پلی‌سولفون  
تصفیه پساب  
تماس‌دهنده‌های غشایی

### \*نویسنده مسئول:

[amir.mansourizadeh@iau.ac.ir](mailto:amir.mansourizadeh@iau.ac.ir)



وجود پساب‌های دارویی می‌تواند چالش‌های قابل‌توجهی در محیط‌زیست ایجاد کند. فرایندهای تصفیه پساب معمولی برای جداسازی کامل مواد دارویی کارآمد نیستند، لذا استخراج با حلال از طریق یک تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی می‌تواند گزینه امیدوارکننده باشد. در این پژوهش، غشای الیاف توخالی توسعه‌یافته پلی‌سولفون (PSF) به روش جداسازی فازی با غیر حلال (NIPS) تولید و استخراج پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی در تماس‌دهنده غشایی انجام گرفت. غشای پلی‌سولفون دارای مشخصات، زاویه تماس سطحی  $69/6^\circ$ ، فشار بحرانی ورود آب  $250 \text{ kPa}$ ، تخلخل کلی  $72/2\%$  و فشار تخریب  $50 \text{ kPa}$  بود. استخراج پنی‌سیلین جی به‌وسیله محلول  $5\%$  وزنی آلیکوات  $336$  انجام شد. اثر پارامترهای عملیاتی بر شار استخراج پنی‌سیلین جی و بهینه‌سازی آنها با روش سطح پاسخ (RSM) انجام شد. ماکزیمم شار استخراج  $1/46 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2\text{s}$  در فشار عملیاتی  $10 \text{ kPa}$ ، شدت جریان‌شدت جریان محلول آبی  $70/5 \text{ ml/min}$  و شدت جریان محلول آلی  $200 \text{ ml/min}$  به‌دست آمد. بنابراین، تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی پلی‌سولفون می‌تواند گزینه مناسب برای حذف آنتی‌بیوتیک (پنی‌سیلین جی) از محلول‌های آبی باشد.

### ۱- مقدمه

با محدودیت منابع آب و گسترش فعالیت‌های صنعتی و فاضلاب ماحصل، آلودگی منابع آبی چالش بزرگ محیط‌زیست است (Abbasi et al. 2021). اما داروها جزء لاینفک زندگی مدرن هستند و درمان بیماری‌های انسان و دام بدون آنها ممکن نیست (Ghoochian et al. 2019; Khan et al. 2021). لذا، وجود آلاینده‌های آلی در محیط‌زیست به‌ویژه محیط‌های آبی به‌طور قابل‌توجهی افزایش‌یافته است. به‌عنوان مثال غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان آلاینده‌های آلی بین  $0/3$  تا  $200 \mu\text{m/l}$  برآورد شده است (Brown et al. 2006; Chang et al. 2010).



توخالی با قطر کوچک باعث افزایش دانسیته پرشدگی و افزایش نسبت سطح به حجم در ماژول غشایی می‌شود که در افزایش تولید محصول خالص نقش بسزایی دارد (Mansourizadeh et al. 2022). به‌طور کلی مهم‌ترین چالش سیستم‌های تماس‌دهنده‌های غشایی، مرطوب شدن غشا با مایع جاذب و ناپایداری آن در عملیات طولانی‌مدت است. به‌منظور دستیابی به یک عملیات پایدار و طولانی‌مدت در تماس‌دهنده غشایی پژوهش‌های زیادی در زمینه بهبود ساختار غشاها انجام شده است.

پلی‌سولفون<sup>۲</sup> (PSF) به‌دلیل مقاومت بالای مکانیکی، شیمیایی، حرارتی و داشتن آب‌گریزی نسبی، برای ساخت غشاهای ریز - متخلخل در کاربردهای متفاوت مورد استفاده قرار گرفته است (Plisko et al. 2016; Ovcharova et al. 2017). پلی‌سولفون دارای پتانسیل بالایی برای ساخت غشاهای الیاف توخالی ریز متخلخل جهت کاربرد تماس‌دهنده غشایی است. به‌منظور افزایش سرعت جداسازی فازی و تولید غشاهای بسیار متخلخل، افزودنی‌های غیرحلال پلیمری با جرم مولکولی پایین بسیار استفاده می‌شوند. یکی از مشکلات قابل‌توجه در رابطه با کاربرد غشاهای متخلخل، بحث گرفتگی غشاها است. در کاربردهای تماس‌دهنده غشایی مایع - مایع، به دلیل آنکه نیروی محرکه انتقال جرم، اختلاف غلظت است و یک جریان پیوسته از میان روزنه‌های غشا وجود ندارد معمولاً مشکل گرفتگی روزنه‌های غشا به وجود نمی‌آید (Bakeri et al. 2012). در استخراج پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی و آنالیز واکنش‌های تعادلی و انتقال جرم مقادیر خوبی برای نفوذ پنی‌سیلین جی در فاز آبی و آلی به دست آمد. درصد استخراج بین ۹۶ تا ۹۸٪ گزارش شد (Hossain and dean 2008).

با توجه به اینکه غشاهای الیاف توخالی توسعه‌یافته پلی-سولفون در تماس‌دهنده‌های غشایی گاز مایع کارایی خوبی نشان داده‌اند، هدف از این پژوهش حذف آنتی‌بیوتیک از پساب دارویی به‌وسیله تماس‌دهنده غشایی مایع - مایع بود. برای این منظور، ابتدا غشاهای توسعه‌یافته ریز متخلخل الیاف توخالی پلی‌سولفون به روش جداسازی فازی با غیر

جهت جبران آب، استفاده مجدد از آب‌های مصرفی به‌صورت فاضلاب تصفیه‌شده در بخش‌های مختلف انجام می‌شود؛ بنابراین فراهم کردن آب باکیفیت برای صنایع و جوامع مختلف بشری و همچنین حذف و بازیافت آلاینده‌ها از فاضلاب‌های بیمارستانی - شهری و صنعتی بسیار مهم است (Nath 2008). به این منظور سیستم‌های گوناگونی من جمله مهم‌ترین آنها فناوری غشایی طراحی شده است. تماس‌دهنده‌های غشایی<sup>۱</sup> 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 دیگری فراهم می‌آورند. این امر با عبور جداگانه جریان‌ها در دو سمت یک غشا آب‌گریز یا آب‌دوست ریز - متخلخل صورت می‌گیرد. یکی از سیال‌ها در درون منافذ غشا بی‌حرکت قرار می‌گیرد، بنابراین یک سطح تماس در دهانه هر حفره غشا تشکیل می‌شود.

اخیراً، تماس‌دهنده‌های غشایی به‌طور وسیع جهت فرایندهای جداسازی، برای مثال جذب گاز و تصفیه پساب‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند (Mansourizadeh et al. 2022). تماس‌دهنده‌های غشایی دارای سطح تماس خیلی بزرگ‌تر نسبت به تماس‌دهنده‌های مرسوم هستند. این تجهیزات می‌توانند به علت راندمان بالاتر جذب گاز نسبت به تجهیزات مرسوم با کاهش اندازه ۶۳-۶۵ واحدهای جذب و دفع گاز به کار گرفته شوند (Mansourizadeh et al. 2022). در این میان غشا به‌عنوان قلب یک فرایند غشایی از عوامل تأثیرگذار اقتصادی به‌منظور بازیافت اجزا بارزش از پساب‌ها، تصفیه پساب‌های شیمیایی و بیولوژیکی محسوب می‌شود (Rahimpour et al. 2018). از مزایای فناوری غشایی در مقایسه با فناوری‌های سنتی تصفیه آب، نیاز به فضای کمتر، نیاز به سرمایه‌گذاری نسبتاً کمتر، عملکرد نسبتاً آسان‌تر، مصرف انرژی کمتر و همچنین تولید پسماند کمتر هستند. ویژگی‌هایی مانند سطح زیاد در واحد حجم تماس‌دهنده غشایی، کنترل مستقل آهنگ جریان گاز و مایع بدون مشکلات عملیاتی مثل طغیان و کف کردن باعث ارجحیت این سیستم‌ها نسبت به تماس‌دهنده‌های معمولی شده است. در مقایسه با غشاهای تخت، استفاده از غشاهای الیاف

<sup>2</sup>Polysulfon<sup>1</sup>Membranes Contactor



حباب‌های آن حذف شد. در این حالت محلول جهت تهیه غشاها با دستگاه ریسندگی الیاف توخالی آماده است. از یک سیستم ریسندگی جهت ساخت غشاها الیاف توخالی استفاده شد (FarhadiManesh et al. 2019). بعد از رسیدن غشاها به مدت ۳ day در آب مقطر نگهداری می‌شوند و قبل از خشک‌شدن به مدت ۱۵ min در اتانول خالص قرار داده شد تا از تخریب حفره‌ها و چروکیدگی غشاها در مدت‌زمان خشک‌شدن جلوگیری شود.

## ۲-۳-۲- مشخصه‌یابی غشاها الیاف توخالی

۲-۳-۲-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) جهت مشاهده ساختار سطحی داخلی و خارجی و سطح مقطع غشا استفاده می‌شود که می‌توان اندازه حفره‌ها و ریخت‌شناسی غشا را تشریح نمود. در این روش ابتدا تکه‌هایی از غشا در نیتروژن مایع شکسته شده و بر روی پایه‌های آلومینیومی کوچک کاشته می‌شوند سپس با سیستم مخصوص به‌وسیله طلا پوشش داده می‌شوند، غشا در این حالت جهت تعیین ساختار با دستگاه FESEM آماده است.

## ۲-۳-۲- تراوایی نیتروژن

تراوایی نیتروژن برای غشاها متخلخل غیرمتقارن، سایز حفره و به‌ویژه تخلخل سطحی را نسبت به طول مؤثر حفره تخمین می‌زند. آهنگ نفوذ گاز در بین غشاها نامتقارن متخلخل می‌تواند بر اساس ترکیبی از جریان پویزل<sup>۸</sup> و نادسن<sup>۹</sup> فرض شود (Mousavi et al. 2021a). روش تراوایی گاز به‌صورت اصلاح شده ارائه گردید تا بتوان اندازه متوسط منافذ و تخلخل سطحی مؤثر نسبت به طول مؤثر منافذ غشای نامتقارن را تعیین کرد (Mousavi et al. 2021a). با فرض منافذ استوانه‌ای در پوسته سطحی غشا، تراوایی گاز با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد (Ismail and Mansourizadeh 2010).

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

$$J_A = K_0 + P_0 \text{ و یا}$$

که،  $J_A$  تراوایی گاز بر حسب  $(\text{mol}/\text{m}^2\text{sPa})$ ،  $r_p$  و  $L_p$  به-ترتیب شعاع منافذ و طول منافذ مؤثر با واحد  $(\text{m})$ ،  $\varepsilon$

حلال با دستگاه ریسندگی تولید شدند، مشخصه‌یابی ساختار غشاها تولید شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، تراوایی نیتروژن، درصد تخلخل کلی، فشار مرطوب شدن و فشار تخریب انجام شد. در نهایت، استخراج پنی‌سیلین جی<sup>۱</sup> از پساب توسط یک سیستم تماس‌دهنده غشایی مایع - مایع انجام و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی با روش RSM<sup>۲</sup> و با کمک نرم‌افزار طراحی آزمایش (DoE)<sup>۳</sup> انجام شدند.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی

برای ساخت غشای PSF، ذرات پلی‌سولفون (PSf Udel) از شرکت بلژیکی SOLVAY تهیه شد. ان‌متیل پیرولیدون (NMP)<sup>۴</sup> به‌عنوان حلال پلیمر و گلیسرول به‌عنوان افزودنی غیر حلال از شرکت مرک تهیه شدند. جهت عدم تغییر حفره‌های غشا و ساختار آن حین خشک‌شدن در هوا از اتانول خالص مرک استفاده گردید. پودر نمک پتاسیم پنی‌سیلین جی‌سیگما آلدريج به‌عنوان آنتی‌بیوتیک، سدیم استات و استیک اسید گلاسیال<sup>۵</sup> مرک، برای تهیه بافر، استفاده شد. اولیل‌الکل<sup>۶</sup> ۸۵٪ مرک و Aliquat<sup>۷</sup> ۳۳۶ (C<sub>25</sub>H<sub>54</sub>ClN)<sup>۶</sup> ۹۸٪ مرک به‌عنوان حلال آلی از شرکت شیمی تجهیز تهران - ایران تهیه شدند.

### ۲-۲- تولید غشاها الیاف توخالی اصلاح شده

جهت تهیه محلول پلیمری ابتدا مقدار معینی حلال در فلاسک مخصوص ریخته شده و سپس همزن روشن شد. ۴٪ وزنی گلیسرول به حلال اضافه تا کاملاً حل شود. گلیسرول به‌عنوان افزودنی غیر حلال، باعث افزایش سرعت تغییر فازی می‌گردد که نتیجه آن تولید غشاها بسیار متخلخل است. سپس ذرات پلی‌سولفون به‌اندازه ۱۷٪ وزنی به‌تدریج اضافه شد. به‌تدریج اضافه‌کردن پلیمر از کلوخه شدن و چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند و محلولی کاملاً همگن حاصل می‌شود. دمای محلول با گرمکن روی ۶۰ °C تنظیم شد. پس از حدود ۱۲ hr محلول پلیمری یکنواختی آماده شد که در ظرف درب‌دار ریخته شده و با سیستم اولتراسونیک

<sup>1</sup>Potassium penicillin G

<sup>2</sup>Response Surface Method

<sup>3</sup>Design of Experiment

<sup>4</sup>Methyl pyrrolidone

<sup>5</sup>Glacial acetic acid

<sup>6</sup>Olyl alcohol

<sup>7</sup>Aliquat 336(Methyl trioctyl ammonium chloride)

## ۲-۳-۴- درجه تخلخل کلی

از روش وزن‌سنجی و اندازه‌گیری دانسیته محاسبه می‌شود که نشان‌دهنده حجم حفره‌ها به حجم کل غشا است. برای محاسبه وزن غشا تعداد ۵ عدد غشا تازه پس از ساخت که مرطوب هستند (قبل از خشک‌کردن در هوا) به طول ۵ cm و وزن ۵۰ می‌شوند. جهت وزن غشا خشک نمونه‌ها در خشک‌کن تحت دمای ۱۰۵ °C به مدت ۳ h قرار داده می‌شوند. دانسیته پلیمر ( $\rho_p$ ) ۱/۲۷ g/ml است. با روش اندازه‌گیری دانسیته می‌توان درجه تخلخل کلی ( $\epsilon_m$ ) را محاسبه نمود (Rehman et al. 2019).  $\rho_f$  دانسیته الیاف توخالی است که با استفاده از رابطه (۵) محاسبه شدند:

$$\epsilon_m(\%) = \left[ 1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right] \times 100 \quad (4)$$

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

که،  $w$  وزن الیاف،  $L$  طول الیاف،  $d_o$  و  $d_i$  به ترتیب قطر خارجی و داخلی الیاف توخالی هستند.

## ۲-۳-۵- زاویه تماس سطحی

به روش سنجش نیروی کشش با دستگاه المانی KRUSS اندازه‌گیری شده است. کاربردهای اصلی اندازه‌گیری زاویه تماس، تعیین میزان آب‌گریزی یا آب دوستی، خودتمیزشوندگی، انرژی سطح و سایر خواص سطح است (Tong et al. 2015).

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

با آزمایش فشار تخریب به صورت تخمینی بررسی شد. در استفاده از ماژول مشابه آزمایش تراوایی گازی، با افزایش فشار گاز نیتروژن در پوسته ماژول<sup>۱</sup> در نهایت فشاری که باعث کاهش یا افزایش ناگهانی تراوایی گاز می‌شد را به عنوان فشار تخریب غشا در نظر گرفته شد. در این آزمایش فشار به تدریج در بازه‌های ۰/۵ bar (۵۰ kPa) افزایش داده شد و در هر فشار غشا به مدت ۵ min تحت فشار ماند. جهت بررسی تخریب غشا، ماژول باز شده و غشاهای تخریب شده به طور ظاهری بررسی شد (Johari et al. 2020).

## ۲-۳-۷- فشار بحرانی ورود آب

فشار بحرانی ورود آب از رابطه (۶) محاسبه می‌شود. در رابطه (۶)،  $\theta$  زاویه تماس سطحی و  $\gamma$  کشش سطحی سیال هستند  $d_{p,max}$  اندازه بزرگ‌ترین حفره سطحی و  $\Delta P$

تخلخل سطح و  $R$  ثابت جهانی گاز  $8.314 \text{ J/molK}$ ،  $\pi$  عدد پی ۳/۱۴،  $M$  وزن مولکولی گاز با واحد (kg/kmol)،  $\mu$  ویسکوزیته با واحد  $(\text{m}^2/\text{s})$ ،  $T$  دمای گاز بر حسب  $K$  و  $P$  فشار متوسط بر حسب Pa است. باتوجه به رابطه (۱)، با رسم نمودار  $J_A$  در مقابل فشار متوسط، با استفاده از عرض از مبدأ ( $K_0$ ) و شیب ( $P_0$ ) خط به دست آمده، اندازه متوسط منافذ و نسبت تخلخل سطحی مؤثر به طول منافذ  $\frac{\epsilon}{L_p}$  تخمین زده شد. رابطه (۲) شعاع متوسط منافذ سطحی و رابطه (۳) نسبت تخلخل مؤثر سطحی به طول منافذ را نشان می‌دهد (Ismail and Mansourizadeh 2010).

$$r_p = \frac{16}{3} \left( \frac{P_0}{K_0} \right) \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \mu \quad (2)$$

$$\frac{\epsilon}{L_p} = \frac{8\mu RT P_0}{r_p^2} \quad (3)$$

در آزمون تراوایی گاز،  $N_2$  خالص به عنوان گاز آزمون استفاده می‌شود. میزان فشار جریان بالایی (ورودی) از ۱۰۰ تا ۲۰۰ kPa با فواصل ۲۰ kPa شروع شد. در این آزمون تعداد دو عدد الیاف به طول ۱۰ cm برای ساخت ماژول غشایی استفاده و آب‌بندی می‌گردد. 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 جریان‌سنج از نوع حباب صابون اندازه‌گیری شد. آزمایش ۳ بار تکرار شد و مقدار متوسط گزارش گردید. مقدار جریان تراوش بر سطح انتقال (سطح خارجی الیاف) همان میزان تراوایی غشا است. این آزمایش در دمای ۲۵ °C انجام می‌گیرد و شار تراوایی گاز  $N_2$  بر حسب سطح خارجی الیاف محاسبه می‌گردد.

## ۲-۳-۳- مقاومت مرطوب شدن

جهت مشخص کردن میزان مقاومت غشا در مقابل خیس شونده‌گی از تست مقاومت مرطوب شدن استفاده شد که از همان ماژول غشایی تست تراوایی گاز استفاده شد. ابتدا آب مقطر به وسیله پمپ دیافراگمی در قسمت تیوب غشا فشرده شد. سپس فشار به تدریج در اندازه‌های ۵۰ kPa اضافه شد. در هر فشار به مدت ۱۵ min نگه داشته شد. ظاهر شدن اولین قطره مایع بر روی سطح خارجی غشا به عنوان فشار مرطوب شدن معرفی شد (Mousavi et al. 2021b).

<sup>۱</sup>module



شکل ۱- ماژول تماس دهنده غشایی مایع-مایع

Fig. 1 Liquid-Liquid membrane contactor module

جدول ۱- خصوصیات ماژول غشایی الیاف توخالی پلی سولفون  
Table 1 Characteristics of the hollow fiber membrane module

Parameter	Value
Number of fibers	60
Module length (mm)	300
Effective fiber length (mm)	200
Fiber i.d. (mm)	0.4
Fiber o.d. (mm)	0.6
Module density (%)	15

محلول آبی و آلی توسط پمپ‌های دیافراگمی به ترتیب در تیوب و پوسته ماژول غشایی به صورت غیر همسو جریان می‌یابند. هدف بررسی اثر متغیرهای مستقل آزمایش جدول (۲) بر متغیر وابسته شار استخراج پنی‌سیلین جی است. در استفاده از نرم‌افزار طراحی آزمایش ۱۵ آزمایش در شرایط عملیاتی مختلف پیشنهاد شد.

جدول ۲- متغیرهای مستقل آزمایش و دامنه تغییرات آنها

Table 2 The range of experimental independent variables for extraction of Pen-G

Variable (unit)	symbol	level(-1)	level(0)	level(+1)
Aqueous phase flow rate (ml/min)	A	45	82.5	120
Organic phase flow rate (ml/min)	B	35	117.5	200
Aqueous phase pressure (kPa)	C	1	2.5	4

دستگاه UV/VIS، اندازه‌گیری شده و با استفاده از نمودار استاندارد که در محدوده غلظتی رسم شد، غلظت‌های خروجی خوانده شد. شار استخراج پنی‌سیلین جی با رابطه (۷) محاسبه شد (Hossain and dean 2008).

$$J_A = \frac{(C_{in} - C_{out})Q_{aq}}{A_{total}} \times 100 \quad (7)$$

که،  $C_{in}$  = غلظت ورودی فاز آبی (ppm)،  $C_{out}$  = غلظت خروجی فاز آبی (ppm)،  $A$  = سطح کل الیاف ( $m^2$ )،  $Q_{aq}$  = شدت جریان فاز آبی و  $J_A$  = شار استخراج پنی‌سیلین جی تعریف می‌شوند.

اختلاف فشار مورد نیاز برای ورودی سیال به حفره غشا جامد است (Mousavi et al. 2021b).

$$\Delta P = \frac{-4\gamma \times \cos \theta}{d_{p,max}} \quad (6)$$

۴-۲- تست استخراج مایع - مایع پنی‌سیلین جی  
محلول خوراک با حل کردن مقداری از پنی‌سیلین جی خالص در بافر تهیه شده از اسید استیک و نمک آن با ۵ pH= آماده شد. مقدار pH با pH متر HANNA instrumwnts ساخت کشور Romania سنجیده شد. خوراک با غلظت ۱۲۰ تا ۲۵۰ ppm ساخته شد. برای ساختن حلال آلی، ۵٪ وزنی حامل آلی کووات ۳۳۶ در ۹۵ g حلال اولیل الکل حل شد. در همه آزمایش‌ها غلظت پنی‌سیلین جی با استفاده از اسپکتروفتومتر PerkinElmer UV-vis ساخت کشور امریکا در طول موج ۲۳۵ nm اندازه‌گیری شد. برای هر آزمایش ۲۰۰ تا ۳۰۰ ml محلول خوراک استفاده شد. هر محلول بلافاصله برای آزمایش استخراج آنتی‌بیوتیک در سیستم تماس دهنده غشایی استفاده شد تا درجه تجزیه پنی‌سیلین جی کاهش یابد. ماژول غشایی مایع - مایع برای استخراج آنتی‌بیوتیک و مشخصات ماژول غشایی به ترتیب در شکل (۱) و جدول (۱) آورده شده است.

## ۵-۲- آزمایش‌های تماس دهنده غشایی

ابتدا فاز آبی (خوراک) درون لوله توسط پمپ جریان پیدا کرد. سپس فاز آلی (شامل ۵٪ حامل) در پوسته توسط پمپ به‌آهستگی جریان یافت. فشار و شدت جریان مایع درون پوسته و الیاف توخالی توسط شیرهای تعبیه‌شده تنظیم شد. فشار مایع در لوله‌ها نسبت به پوسته باید بیش‌تر باشد (۵۰ kPa) تا از نشت حلال آلی به درون خوراک آبی جلوگیری شود. پس از راه‌اندازی سیستم به مدت ۳۰ min در سرویس قرار گرفت تا به حالت پایدار رسید. از خروجی فاز آبی در شرایط عملیاتی مختلف نمونه‌گیری شد. جذب با استفاده از



## ۲-۶- طراحی آزمایش و تحلیل آماری

پنی سیلین جی به عنوان جواب انتخاب شد. اثر منحصربه فرد متغیرهای مستقل شامل شدت جریان فاز آبی (خوراک)، شدت جریان فاز آلی، فشار فاز آبی و تأثیرات متقابل متغیرهای مستقل بر روی شار استخراج پنی سیلین جی (متغیر وابسته) با RSM توسعه داده شد. این اثر با یک مدل درجه ۲ کاهش یافته شار استخراج را تخمین می زند. مدل باید P-value کوچکتر از ۰/۰۵ داشته باشد تا معنی دار باشد. بررسی صحت مدل و معنی دار شدن فاکتورها بر پایه F-value یا P-value است. هرچه F-value بزرگتر و P-value کوچکتر باشد برای مدل مناسبتر است. طراحی شده با روش CCD با وسعت نقاط محوری، مرکزی و فاکتوریل،  $B_0$ ،  $B_{ij}$ ،  $B_{ii}$ ،  $B_i$  و  $\varepsilon$  را تعیین می کند. تابعی که سه فاکتور عددی شامل: شدت جریان فاز آبی (A)، شدت جریان فاز آلی (B) و فشار فاز آبی (C) را به هم ارتباط می دهد، با روش CCD برای تعیین ثوابت بر پایه صورت مرکزی ( $\alpha=1$ )، مانند رابطه (۸) مشخص شد.

جدول ۳- طراحی آزمایش اثر متغیرهای مستقل بر شار استخراج پنی سیلین جی (متغیر وابسته)

Table 3 Designed experiments and the obtained response for the dependent variables

Run	Run Type	A	B	C	Response
1	C	82.5	117.5	2.5	0.00112
2	C	82.5	117.5	2.5	0.00125
3	A	82.5	200	2.5	0.00141
4	C	82.5	117.5	2.5	0.00127
5	A	82.5	117.5	4	0.00145
6	A	45	117.5	2.5	0.00107
7	A	120	117.5	2.5	0.0012
8	F	45	35	1	0.00097
9	A	82.5	35	2.5	0.0010
10	A	82.5	117.5	1	0.0013
11	C	82.5	117.5	2.5	0.00118
12	F	120	200	1	0.00133
13	C	82.5	117.5	2.5	0.00113
14	F	120	35	4	0.00132
15	F	45	200	4	0.00134

که، A: دبی فاز مایع (ml/min)، B: دبی فاز آلی (ml/min)، C: فشار (bar) و پاسخ همان شار استخراج ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ ) می باشد.

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i=1}^n B_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} B_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (8)$$

اسفنجی شکل در بین حفره هاست. اصولاً ساختار غشا در فرایند جداسازی توسط دو اثر ترمودینامیکی و سینتیکی کنترل می شود (Sun et al. 2013; Ajdar et al. 2020).

افزودن غیر حلالها به محلول پلیمری، پایداری ترمودینامیکی محلول را کاهش می دهد. این امر سرعت جداسازی فازی را افزایش داده و در نهایت، یک غشا با پوسته نازک سطحی و حفره های بندانگشتی بزرگ تولید می کند. از

## ۳- یافته ها و بحث

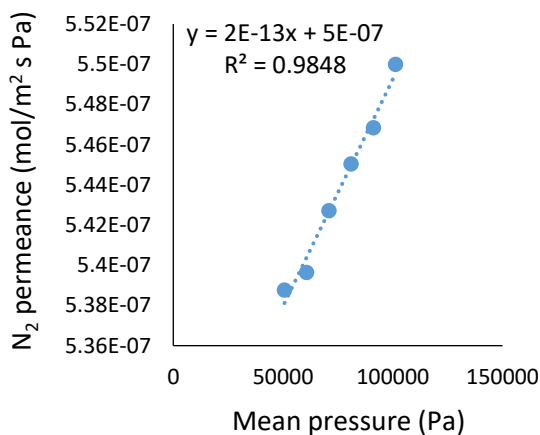
## ۳-۱- ریخت شناسی غشای PSF

مواد سازنده پلیمر PSF طوری انتخاب شده است که یک غشای الیاف توخالی نامتقارن با نفوذپذیری و مقاومت بالا در برابر خیس شدن داشته باشیم. تصاویر میکروسکوپ الکترونی شامل سطح مقطع، سطح خارجی و سطح داخلی در شکل (۲) نشان داده شده اند. تصاویر نشان می دهند که ساختار غشا دارای حفره های انگشتی مانند همراه با قسمت های

حفره‌های قطره‌ای شکل دارد. در واقع به علت حضور ترکیب غیر حلال اضافه شده (۴٪ وزنی گلیسرول) ناپایداری ترمودینامیکی رخ داده و در نتیجه وارونگی فازی سریع اتفاق افتاده است که باعث تولید منافذ انگشتی بزرگ و یک‌لایه بسیار نازک بر روی لایه خارجی پوسته شده است. علاوه بر این، استفاده از یک محلول ضعیف غیر حلال ۷۰٪ وزنی از آن متیل پیرولیدون به‌عنوان مایع منفذ ساز منجر به تأخیر وارونگی فازی می‌شود که می‌تواند یک‌لایه داخلی نازک اسفنج‌مانند با حفره‌های انگشتی ایجاد کند. در حقیقت، حذف پوسته سطحی داخلی و تشکیل پوسته بسیار نازک سطحی خارجی باعث کاهش مقاومت غشا در فرایند انتقال جرم می‌گردد. نتایج مشابهی برای غشاهای الیاف توخالی ریز متخلخل PSF برای جذب CO<sub>2</sub> در تماس‌دهنده غشایی گزارش شده است. در پژوهش انجام شده، مشخص شد که با استفاده از ۹۰٪ حلال در سیال حفره ساز، سطح داخلی بدون پوسته تشکیل شده است (Rahbari-Sisakhti et al., 2012).

### ۲-۳- تراوایی گازی غشای پلی سولفون

شکل (۳) تراوایی گاز نیتروژن را برای غشای PSF به‌صورت تابعی از فشار متوسط نشان می‌دهد.

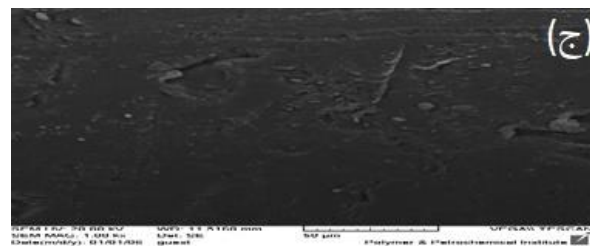
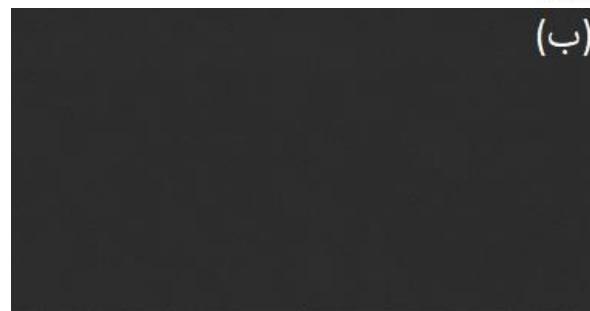
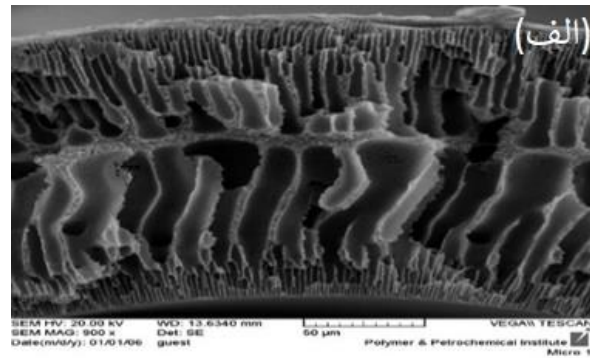


شکل ۳- تراوایی گازی غشای PSF

Fig. 3 Gas permeability of PSF membrane

با شیب و عرض از مبدأ خط تراوایی و معادلات آورده شده مقدار اندازه متوسط حفره و تخلخل مؤثر سطحی برای غشای ساخته شده در جدول (۴) آمده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزودن غیر حلال به محلول پلیمری اندازه حفره‌ها بزرگ‌تر و تخلخل سطحی نیز افزایش داشته است. افزایش اندازه

سوی دیگر غیر حلال ویسکوزیته محلول پلیمری را افزایش می‌دهد. این عمل نفوذ حلال از محلول پلیمری به آب و نفوذ آب به محلول پلیمری را کاهش می‌دهد که این پدیده باعث تأخیر در فرایند جداسازی شده و ساختاری اسفنجی شکل را در غشاها به وجود می‌آورد.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی برای الیاف توخالی PSF: الف- برش عرضی ب- سطح داخلی و ج- سطح خارجی

Fig. 2 FESEM micrographs of PSF hollow fiber membrane: a) cross-section; b) inner skin layer and c) outer surface layer

افزودن ۴٪ وزنی گلیسرول به محلول پلیمری قدرت حلال را کاهش داده، پساب کم‌تری برای رسوب‌گذاری محلول و تشکیل غشا جامد لازم است، این پدیده ناپایداری ترمودینامیکی محلول را نشان می‌دهد. پس سرعت جداسازی فازی افزایش‌یافته و ساختاری باز و متخلخل تشکیل می‌شود (Sadrzadeh and Bhattacharjee 2013). بر اساس شکل، لایه خارجی پوسته دارای منافذ انگشتی با یک پوسته نازک و لایه داخلی پوسته ساختمان اسفنجی با مقداری

بندانگشتی کوچک‌تر و لایه اسفنجی ضخیم‌تر شده‌اند؛ بنابراین؛ همان‌طور که در جدول (۴) آمده است، داشتن فشار تخریب بالا را می‌توان به ساختار متراکم‌تر با افزایش ضخامت لایه اسفنجی نسبت داد. فشار بحرانی ورود آب طبق رابطه لاپلاس - یانگ در رابطه (۸)، با اندازه حفره سطحی در تماس با سیال، کشش سطحی سیال و زاویه تماس سطحی<sup>۵</sup> غشا بستگی دارد (Rezaei et al. 2017).

جدول ۴- خواص غشای الیاف توخالی PSF

Table 4 Properties of the porous PSF hollow fiber membrane

Parameter (unit)	Value
N <sub>2</sub> permeability	1820
Mean pore size (μm)	36
Overall porosity (%)	72.2
Water contact angle (°)	69.9
Effective surface porosity (m <sup>-1</sup> )	218
CEPw (kPa)	250
Collapsing pressure(kPa)	500

فشار بحرانی ورود آب بالا به دلیل ساختار اسفنجی غشای پلی سولفون است. ساختار اسفنجی یک مسیر پر پیچ‌وخم را برای عبور سیال ایجاد می‌کند تا سیال نتواند به‌آسانی از غشا عبور کند. پس فشار مرطوب شدن افزایش می‌یابد. فشار مرطوب شدن بالا و زاویه تماس بالای غشای پلی سولفون نشانه آب‌گریزی بیشتر غشا است. آب‌گریزی بیشتر باعث کم‌تر خیس شدن غشا و خیس شونده‌گی کمتر، مقاومت انتقال جرم کم‌تر غشا را در پی دارد در نتیجه شار استخراج بالایی را برای غشای پلی سولفون نتیجه می‌دهد.

### ۳-۴- استخراج پنی‌سیلین جی به روش RSM

این پژوهش با توجه به مقادیر P-value برابر با ۰/۰۰۰۷، مدل، F-value برابر ۱۴/۴۹ برای مدل، R<sup>2</sup> (۰/۸۵۲) و AdjR<sup>2</sup> (۰/۹۱۵) صحت مدل تأیید شد. در تخمین ضرایب مدل، ضرایب AB, BC, B2 به علت داشتن F-value پایین، توسط مدل صرف‌نظر شدند. با استفاده از ANOVA جدول (۵) و با توجه به بالاترین مقدار F-value تأثیر هر کدام از فاکتورها به‌تنهایی این نتیجه را می‌توان گرفت که شدت جریان فاز آلی نسبت به سایر فاکتورها بیشترین تأثیر را در شار استخراج پنی‌سیلین جی دارد. در تأثیر متقابل فاکتورها، شدت جریان فاز خوراک (محلول آبی) و فشار نسبت به سایر پارامترها تأثیر بیشتری بر شار استخراج

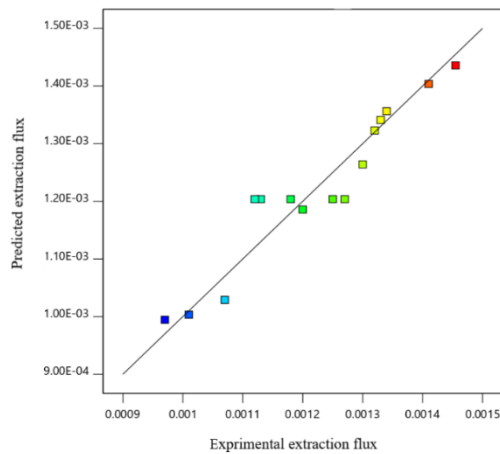
حفره‌های سطحی را به افزایش سرعت جداسازی فازی و کاهش ضخامت پوسته سطحی می‌توان مرتبط دانست. افزایش تخلخل مؤثر سطحی به دلیل تشکیل تعداد بیشتری از حفره‌های بندانگشتی بوده که تا سطح خارجی امتداد یافته‌اند. در نتیجه غشایی با تخلخل سطحی بالا و روزنه‌های سطحی نانومتری تولید شده که مناسب برای کاربرد تماس دهنده غشایی است که با تصاویر میکروسکوپی این ساختار تأیید شده است.

### ۳-۳- مشخصات غشاهای الیاف توخالی PSF

غشاهای ساخته شده، با تست‌های تراوایی نیتروژن<sup>۱</sup>، فشار مرطوب شدن<sup>۲</sup>، فشار تخریب<sup>۳</sup> و درجه تخلخل کلی<sup>۴</sup> مشخصه‌یابی شده‌اند و نتایج به‌دست‌آمده در جدول (۴) آورده شده است. درجه تخلخل کلی (درصد فضای خالی غشا) به روش وزن سنجی با استفاده از رابطه (۴) محاسبه شده است. افزودن غیر حلال گلیسرول به محلول پلیمری مقدار تخلخل کلی را به‌طور جز کاهش می‌دهد که این به دلیل نازک‌تر و کوچک‌تر شدن حفره‌های بندانگشتی است. به‌طور کلی غشاهای با ساختار بندانگشتی دارای تخلخل بیشتری نسبت به غشاهای با ساختار اسفنجی هستند (Mansourizadeh and Ismail 2010). غشای الیاف توخالی پلی سولفون نشان می‌دهد که ساختمان غشای پلی سولفون تخلخل بالایی دارد. تخلخل بالا، سطح در دسترس بالاتری برای انتقال جرم بین فاز آلی و آبی قرار می‌دهد. در نتیجه مقدار بیشتری از آنتی‌بیوتیک به داخل فاز آلی منتقل می‌شود و شار استخراج بالاتری حاصل می‌شود. مقاومت مکانیکی غشاها با تست فشار تخریب سنجیده شده و نتایج در جدول (۴) آورده شده‌اند. به‌طور کلی، غشاهای نامتقارن پلیمری با ساختار اسفنجی، مقاومت مکانیکی بیشتری نسبت به غشاهای با ساختار بندانگشتی نشان می‌دهند (Zhu et al. 2017). در واقع، با تغییر ساختار از بندانگشتی به اسفنجی شکل، حجم فضای خالی غشا کاهش می‌یابد که منجر به ساختاری با تراکم بیشتر می‌گردد. در این تحقیق، اضافه‌کردن غیرحلال گلیسرول به محلول پلیمری باعث افزایش سرعت جداسازی فازی و تشکیل حفره‌های

<sup>1</sup>N<sub>2</sub> permeability<sup>2</sup>CEPw (Critical Enter Pressure water)<sup>3</sup>Collapsing pressure<sup>4</sup>Overall porosity<sup>5</sup>Water Contact Angle

دقت پیش‌بینی مدل بالا بوده و مقادیر پیش‌بینی شده به مقادیر نتایج آزمایشگاهی بسیار نزدیک است.



شکل ۴- مقایسه داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های پیش‌بینی شده

برای شار استخراج پنی‌سیلین جی

در تماس دهنده غشایی الیاف توخالی PSF

Fig. 4 Experimental versus predicted data for Pen-G extraction flux

داشته است و در ارتباط با توان دو فاکتورها، اثر توان دو فشار بیشتر از توان دو شدت جریان فاز آلی بر روی شار استخراج پنی‌سیلین جی بود. در اینجا عدم تناسب<sup>۱</sup> برابر با ۰/۸۶۶۰ است که مقدار قابل توجهی نمی‌باشد و این تأییدی بر دقت و مناسب بودن این مدل است. ارتباط بین متغیرهای مستقل (فاکتورهای آزمایش) و متغیر وابسته (شار استخراج پنی‌سیلین جی) پیشنهاد شده توسط نرم‌افزار در رابطه (۹) آمده است.

$$\text{Extraction Flux} = 9.29 \times 10^{-4} + (9) \\ 8.70 \times 10^{-6} A + 2.4242 \times 10^{-6} B - 4.22 \times 10^{-4} C \\ + 1.866 \times 10^{-6} AC - 6.837 \times 10^{-8} A^2 + 6.5 \times 10^{-5} C^2$$

شکل (۴) نمودار بین داده‌های واقعی و داده‌های پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد. با توجه به جدول (۵) مقدار  $R^2$  و  $\text{Adj}R^2$  به ترتیب برابر با ۰/۸۵۲ و ۰/۹۱۵ است. این نزدیکی مقادیر  $R^2$  و  $\text{Adj}R^2$  نشان‌دهنده نزدیک بودن داده‌های آزمایشگاهی به مقادیر پیش‌بینی شده استخراج پنی‌سیلین جی به وسیله مدل است. این بدان معنی است که

جدول ۵- آنالیز واریانس ANOVA برای RSM

Table 5 ANOVA for RSM

source	Sum of squares	df	Mean Square	F-value	p-value Prob> F	
Model	2.625E-07	6	4.375E-08	14.49	<0.0007	significant
A	3.682EE-08	1	3.682E-08	12.20	<0.0082	
B	8.000E-08	1	8.000E-08	26.51	<0.0009	
C	4.420E-08	1	3.420E-08	14.65	<0.0050	
AC	1.470E-08	1	1.470E-08	4.87	0.0584	
A <sup>2</sup>	2.671E-08	1	2.671E-08	8.85	0.0177	
C <sup>2</sup>	6.187E-08	1	6.187E-08	20.50	0.0019	
Residual	2.415E-08	8	3.018E-09			
Lack of fit	5.546E-09	4	1.387E-09	0.2982	0.866	not significant
Pure error	1.860E-08	4	4.650E-09			
Cor Total	2.866E-07	14				
R <sup>2</sup>	0.9158		Adjusted R <sup>2</sup>	0.8526		

افزایش شار استخراج کاملاً ناچیز است که نشانه مقاومت انتقال جرم اندک در فاز آبی است. یک نتیجه مشابه برای استخراج پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی با الیکووات ۳۳۶ در حلال شل سول تی کی<sup>۱</sup> با تماس دهنده غشایی مشاهده شده است که با افزایش شدت جریان فاز آبی نه تنها افزایشی در شار استخراج مشاهده نشده؛ بلکه درصد استخراج پنی‌سیلین

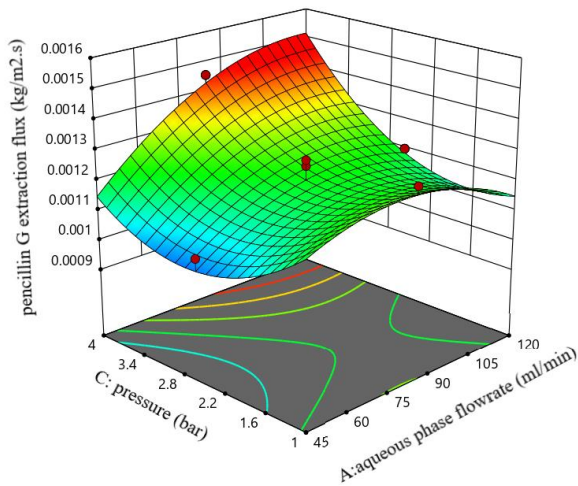
که، A: دبی فاز مایع، B: دبی فاز آلی، و C: فشار

### ۳-۵- تأثیر شدت جریان فاز آبی و شدت جریان فاز آلی بر شار استخراج پنی‌سیلین جی

تغییرات شدت جریان فاز آبی از ۴۵ تا ۱۲۰ ml/min آزمایش شد. تأثیر این تغییرات بر شار استخراج در شکل (۵) دیده می‌شود. در غلظت ثابت خوراک ۱۲۰ ppm و دما ۲۰ °C با افزایش شدت جریان خوراک از ۴۵ تا ۱۲۰ ml/min

<sup>۱</sup>Shellsol TK

است که در آن حداکثر شار استخراج با حداقل گرفتگی همراه باشد. لذا؛ فشار ۱ bar به عنوان فشار بهینه انتخاب شد. بعد از فشار ۲/۵ bar به دلیل رفع پلاریزاسیون غلظتی افزایش شار با افزایش فشار دیده می شود (Fallahnejad Zeynab et al. 2017).



شکل ۶- تأثیر فشار بر شار استخراج پنی سیلین جی در تماس-  
دهنده مایع - مایع PSF

Fig. 6 Surface plot of Pen-G extraction flux as a function of pressure and aqueous phases flowrate

#### ۴- نتیجه گیری

۱- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) نشان می دهد، غشای پلی سولفون دارای ساختار انگشت مانند ضخیم نزدیک سطح داخلی و منافذ انگشتی کوچک تر نزدیک سطح خارجی است..

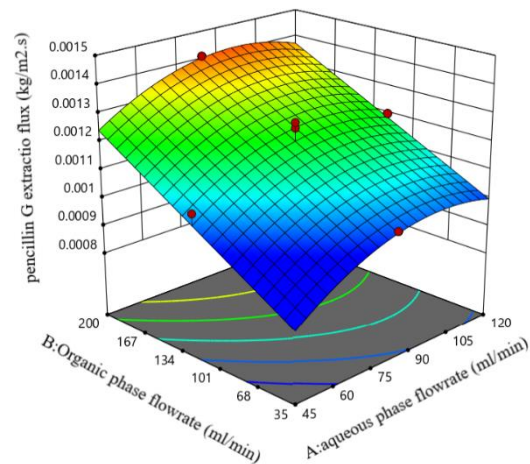
۲- اندازه متوسط حفره و تخلخل مؤثر سطحی به دست آمده است. افزودن غیرحلال به محلول پلیمری باعث افزایش سرعت جداسازی فازی و کاهش ضخامت پوسته سطحی شد. کاهش ضخامت پوسته سطحی به دلیل تخلخل سطحی بالاتر، شار جداسازی خوبی را نتیجه داد.

۳- ویژگی هایی غشا PSF عبارت بودند از زاویه تماس سطحی ۶۹/۶٪، فشار بحرانی ورود آب ۲۵۰ kPa، تخلخل کلی ۷۲/۲٪ و فشار تخریب ۵۰۰ kPa.

۴- شدت جریان فاز آبی ۷۰/۵ ml/min، شدت جریان فاز آلی ۲۰۰ ml/min و فشار ۱۰<sup>۵</sup> kPa مقادیر بهینه پیش بینی شده مدل برای غشای پلی سولفون به دست آمد.

۵- شار استخراج پنی سیلین جی در شرایط عملیاتی بهینه مقدار ۱۰<sup>-۲</sup> × ۱/۴۶ kg/m<sup>2</sup>s توسط مدل پیش بینی شد.

جی کاهش داشته است (Deb et al. 2021). در تغییرات فاز آلی، با افزایش شدت جریان فاز آلی از ۳۵ تا ۲۰۰ ml/min یک افزایش مشخص در شار استخراج دیده می شود که نشان دهنده غلبه بر غالب بودن مقاومت انتقال جرم در فاز آلی است. نیروی محرکه برای انتقال جرم در سیستم تماس 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 می کند. در پژوهشی که برای استخراج حلال با اسید استیک از فاز آبی در داخل فاز آلی متیل ایزوبوتیل کتون با استفاده از تماس دهنده غشایی ریز متخلخل پلی پروپیلن انجام گرفت. نتیجه نشان داد که با افزایش شدت جریان فاز آلی از ۵ به ۲۰ ml/min مقدار ضریب انتقال جرم در حدود ۶۶٪ افزایش یافت (Prasad et al. 1986).



شکل ۵- ترسیم سطح شار استخراج پنی سیلین جی به صورت تابعی از شدت جریان فاز آلی و شدت جریان فاز آبی

Fig. 5 Surface plot of Pen-G extraction flux as a function of organic and aqueous phases flow rate

#### ۳-۶ اثر فشار بر شار استخراج پنی سیلین جی

در شکل (۶) تغییرات شار استخراج پنی سیلین جی با فشار دیده می شود. در افزایش فشار از ۱ تا ۲/۵ bar کاهش شار استخراج دیده می شود. این امر به دلیل گرفتگی شدید حفرات و فشردن ذرات آلاینده بر سطح غشا به وجود می آید. در نتیجه ای مشابه در پژوهشی که بر جداسازی پساب نفتی با غشاهای الیاف توخالی انجام شد، این نتیجه به دست آمد که افزایش فشار منجر به افزایش شار استخراج از یک سو و افزایش گرفتگی از سوی دیگر می گردد. افزایش فشار منجر به گرفتگی شدید حفرات و فشردن ذرات آلاینده بر روی سطح غشا می شود. فشار بهینه در آزمایش ها فشاری



### دسترسی به داده‌ها

داده‌های به دست آمده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

### تضاد منافع نویسندگان

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

مقدار خطای آزمایش بین شار استخراج آزمایش  $\text{kg/m}^2\text{s}$   $10^{-3} \times 1/40$  و شار استخراج پیش‌بینی شده در حدود  $1/40$  به‌دست آمد که صحت مدل را پیش‌بینی می‌کند.

### سپاسگزاری

بدین‌وسیله از همه اساتید و دوستان به‌ویژه کارکنان آزمایشگاه مرکزی و مرکز غشا دانشگاه آزاد گچساران که نهایت همکاری را در این پژوهش به‌عمل آوردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

### References

- Abbasi, M. A., Ali, Z., Qamar, Z., Shahzad, K., Siddiqui, H. K., Atif, M., Ali, Z. and Khalid, W. (2021). Phase pure synthesis of lanthanum doped bismuth ferrite nanostructures for the adsorption of doxorubicin. *J. Ceramic. Int.*, 47(10, Part A. 14390-14398. DOI: [10.1016/J.CERAMINT.02.018](https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.02.018).
- Ajdar, M., Azdarpour, A., Mansourizadeh, A. and Honarvar, B. (2020). Improvement of porous polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene hollow fiber membranes for sweeping gas membrane distillation of ethylene glycol solution. *Chin. J. Chem. Eng.*, 3002–3010. DOI: [10.1016/j.cjche.05.004](https://doi.org/10.1016/j.cjche.05.004).
- Bakeri, Gh., Matsuura, T., Ismail, A. F. and 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.01.022](https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.01.022).
- Brown K. D., Jerzy Kulis, J., Thomson, B., Chapman, T. H. and Mawhinney, D. B. (2006). Occurrence of antibiotics in the hospital, residential and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *J. Sci. Total Environ.*, 366(2–3), 772-783. DOI: [10.1016/J.SCITOTENV.10.007](https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.10.007).
- Chang X., Meyer, M. T., Liu, X., Zhao, Q., Chen, H., Chen, J. A., Qiu, Z., Yang, L., Cao, J., Shu, W. (2010). Determination of antibiotics in sewage from hospitals, nurseries and slaughterhouses, wastewater treatment plants, and source water in the Chongqing region of Three Gorge Reservoir in China. *J. Environmental Pollution.*, 158(5), 1444-1450. DOI: [10.1016/J.ENVPOL.12.034](https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.12.034).
- Cao, Y., Khan, A., Sarkar, S. and Albadarin, A. B. (2021). Extraction of penicillin G from aqueous solution using a membrane contactor: Numerical investigation. *Arab. J. Chem.*, 14(7), 103230. DOI: [10.1016/j.arabjc.103230](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.103230).
- Deb, A., Debnath, A. and 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), 1579–1592. DOI: [10.1080/01932691.1775093](https://doi.org/10.1080/01932691.1775093).
- Fallahnejad, Zeynab., Bakeri, Gh. and Rahimnejad, M. (2017). Study on the application of membrane technology and performance of nanostructured polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane in the treatment of oily wastewater. *J. Env. Sci. Tech.*, 19(4), 261-273 DOI: [10.22034/JEST.2017.10729](https://doi.org/10.22034/JEST.2017.10729) [In Persian].
- FarhadiManesh, M., Mansourizadeh, A. and 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].
- Ghoochian, M., Ahmad Panahi, H., Sobhanardakani, S., Taghavi, L. and Hassani, A.H. (2019). Synthesis and application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /thermosensitive/PAMAM-CS nanoparticles as a novel adsorbent for removal of tamoxifen from water samples. *J.*

- Microchem., 145, 1231-1240. DOI: [10.1016/J.MICROC.12.004](https://doi.org/10.1016/J.MICROC.12.004).
- Hossain, M. and Dean, J. (2008). Extraction of penicillin G from aqueous solution-analysis of reaction equilibrium and mass transfer. *J. Separ. Purif. Technol.*, 62(2), 437-443. DOI: [10.1016/J.SUPPORT.02.012](https://doi.org/10.1016/J.SUPPORT.02.012).
- Ismail, A. F. and Mansourizadeh, A. (2010). Comparative study on the structure and performance of porous polyvinylidene fluoride and polysulfone hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> absorption. *J. Membr. Sci.*, 365(1-2), 319-328. DOI: [10.1016/J.MEMSCI.09.021](https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.09.021).
- Johari, A., Razmjouei, M., Mansourizadeh, A. and Emadzadeh, D. (2020). Fabrication of blend 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.106733](https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.106733).
- Khan, M. I., Nadeem, I., Majid, A. and Shakil, M. (2021). Adsorption mechanism of the palbociclib anticancer drug on two different functionalized nanotubes as a drug delivery vehicle: A first principle's study. *J. Appl. Surf. Sci.*, 546. DOI: [10.1016/J.APSUSC.149129](https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.149129).
- Mansourizadeh, A., Ismail, A. F. (2010). Effect of additives on the structure and performance of polysulfone hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> absorption. *J. Member. Sci.*, 348(1-2), 260-267. DOI: [10.1016/J.MEMSCI.11.010](https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.11.010).
- Mansourizadeh, A. and Ismail, A. F. (2011). Preparation and characterization of porous PVDF hollow fiber membranes for CO<sub>2</sub> absorption: Effect of different non-solvent additives in the polymer dope. *J. Green. Gas Control.*, 5(4), 640-648. DOI: [10.1016/J.IJGGC.03.009](https://doi.org/10.1016/J.IJGGC.03.009).
- Mansourizadeh, A., Rezaei, I., Lau, W. J., Seah, M. Q., and 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.107631](https://doi.org/10.1016/j.jece.107631).
- Mousavi, S. A., Arab Aboosadi, Z., Mansourizadeh, A. and 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.125439](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.125439).
- Mousavi, S. A., Arab Aboosadi, Z., Mansourizadeh, A. and 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.201](https://doi.org/10.2166/wst.201).
- Nath, K. (2008). *Membrane separation processes*. Prentice Hall Of India Private Limited, New Delhi.
- Ovcharova, A., Vasilevsky, V., Borisov, I., Bazhenov, S., Volkov, A., Bilydukevich, A. and Volkov, V. (2017). Polysulfone porous hollow fiber membranes for ethylene-ethane separation in gas-liquid membrane contactor. *J. Sep. Purif. Technol.*, 183, 162-172. DOI: [10.1016/J.SEPPUR.03.023](https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.03.023).
- Plisko, T. V, Bilydukevich, A. V., Usosky, V. V., Volkov, V. V. (2016). Influence of polyethylene glycol's concentration and molecular weight on the structure and permeability of polysulfone hollow fiber membranes. *J. Petr. Chem.*, 56(4), 321-329. DOI: [10.1134/S096554411604006X](https://doi.org/10.1134/S096554411604006X).
- Prasad, R., Kiani, A., Bhave, R. R., and Sirkar, K. K. (1986). Further studies on solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous hydrophobic membrane. *J. Member. Sci.*, 26(1), 79-97. DOI: [10.1016/S0376-7388\(00\)80114-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)80114-3).
- Rehman, W. U., Muhammad, A., Younas, M., Wu, C., Hu, Y. and 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. Member. Sci.*, 584, 66-78. DOI: [10.1016/J.MENISCI.04.042](https://doi.org/10.1016/J.MENISCI.04.042).
- Rahbari-Sisakht, M., Ismail, A. F. and Matsuura, T. (2012). Effect of bore fluid composition on structure and performance of asymmetric polysulfone hollow fiber membrane contactor

- for CO<sub>2</sub> absorption. *J. Sep. Purif. Technol.*, 88, 99-106. DOI: [10.1016/J.SEPPUR.12.012](https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.12.012).
- Rahimpour, A., Jahanshahi, M., Rajaeian, B. and Rahimnejad, M. (2018). TiO<sub>2</sub> entrapped nano-composite PVDF/SPES membranes: preparation, characterization, antifouling, and antibacterial properties. *J. Desal.*, 278(1-3), 343–353. DOI: [10.1016/J.DESAL.05.049](https://doi.org/10.1016/J.DESAL.05.049).
- Rezaei, M., Warsinger, D. M., Lienhard, J. H. and Samhaber, W. M. (2017). Wetting prevention in membrane distillation through superhydrophobicity and recharging an air layer on the membrane surface. *J. Membr. Sci.*, 530, 42-52. DOI: [10.1016/j.memsci.02.013](https://doi.org/10.1016/j.memsci.02.013).
- Silva, A. G. M., Hornes, M. O., Mitterer, M. L. and Queiroz, M. I. (2009). Application of coagulants in the pretreatment of fish wastewater using factorial design. *J. Desal. Water Treat.*, 1(1-3), 208–214. DOI: [10.5004/DWT.123](https://doi.org/10.5004/DWT.123).
- Sun, A. C., Kosar, W., Zhang, Y. and Feng, X. (2013). A study of thermodynamics and kinetics pertinent to forming PVDF membranes by phase inversion. *J. Desal.*, 309, 156–164. DOI: [10.1016/J.DESAL.10.005](https://doi.org/10.1016/J.DESAL.10.005).
- Sadrzadeh, M., Bhattacharjee, S. (2013). Rationalize phase inversion membranes by tailoring thermodynamics and kinetics of casting solution using polymer additives. *J. Member. Sci.*, 441, 31–44. DOI: [10.1016/J.MEMSCI.04.009](https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.04.009).
- Tong, D., Wang, X., Ali, M., Lan, C. Q., 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.11.026](https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.11.026).
- Zhu, K., Zhang, S., Luan, J., Mu, Y. F., Du, Y. and Wang, G. (2017). Fabrication of ultrafiltration membranes with enhanced antifouling capability and stable mechanical properties via the strategies of blending and cross-linking. *J. Member. Sci.*, 539, 116–127. DOI: [10.1016/J.MEMSCI.05.061](https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.05.061).

### How to cite this paper:

Abbasi-Sourki, F., Mansourizadeh, A. and 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)