



DOI: 10.22034/ijche.2023.385350.1287

This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Evaluation of PVDF /Cellulose /Nano MgO Membrane Efficiency in Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions

S. Birang¹, P. Gharbani^{2,3*}

1- M. Sc. Student of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

2- Associate Professor of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

3- Industrial Nanotechnology Research Center, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

Email: p-gharabani@iau.ac.ir

Abstract

Removal of antibiotics from water resources is essential for their harmful effects on living organisms. In this work, a polymeric membrane based on polyvinylidene fluoride deposited by cellulose loaded with Magnesium oxide nanoparticles (PVDF /Cellulose/MgO) has been prepared. The prepared membrane was characterized using FESEM, XRD, AFM, and contact angle measurement. The efficiency of the prepared membranes as an adsorbent for removing amoxicillin as a model pollutant was investigated. The effect of pH, amoxicillin concentration, and the time on the removal of amoxicillin was studied. The results showed that with a decrease in pH, a reduction in the initial concentration of amoxicillin, and an increase in time, the percentage of amoxicillin removal increases, and the maximum percentage of amoxicillin removal was obtained at about 85% at 200 mg/liter of amoxicillin, pH = 3, and 100 min. The kinetic of amoxicillin removal using PVDF/Cellulose/MgO membrane was also investigated. These results confirmed that PVDF/Cellulose/MgO membrane would be a potential adsorbent for removing amoxicillin from contaminated water.

Received: 9 February 2023

Accepted: 30 April 2023

Page Number: 124-136

Keywords:

Membrane,
Amoxicillin,
Polyvinylidene Fluoride,
Magnesium Oxide
Nanoparticles

Please Cite this Article Using:

Birang, S., & Gharbani, P. (2024). Evaluation of PVDF /Cellulose /Nano MgO Membrane Efficiency in Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 23(132), 124-136, [In Persian].



بررسی کارایی غشای PVDF/Cellulose/nano MgO در حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی

سحر بیرنگ^۱، پروین غربانی^۲ و^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۲- دانشیار شیمی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

۳- مرکز تحقیقات نانوفناوری صنعتی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

پیام‌نگار: p-gharabani@iau.ac.ir

چکیده

حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب آلوده به دلیل اثرات زیان‌آور آنها بر محیط‌زیست و موجودات زنده بسیار مهم است. در این تحقیق، یک غشای پلیمری بر پایه پلی‌وینیلیدین فلوراید با استفاده از ترسیب سلولز و نانوذرات اکسید منیزیم (PVDF/Cellulose/MgO) بررسی شد. غشای تهیه‌شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ نیروی اتمی و اندازه‌گیری زاویه تماس شناسایی شد. کارایی غشای تهیه‌شده به عنوان جاذب برای حذف آموکسی سیلین به عنوان آلاینده مدل بررسی شد و اثر pH، غلظت آموکسی سیلین و زمان بر حذف آموکسی سیلین مطالعه شد. نتایج نشان داد که با کاهش pH، کاهش غلظت اولیه آموکسی سیلین و افزایش زمان تماس، درصد حذف آموکسی سیلین افزایش می‌یابد و ۸۵٪ از حذف آموکسی سیلین در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از آموکسی سیلین، pH = ۳ و مدت زمان ۱۰۰ دقیقه به دست آمد. سینتیک حذف آموکسی سیلین نیز با استفاده از غشای PVDF/Cellulose/MgO بررسی شد. نتایج تأیید کرد که غشای PVDF/Cellulose/MgO یک جاذب بالقوه برای حذف آموکسی سیلین از آب آلوده است.

کلیدواژه‌ها:

غشای،
آموکسی سیلین،
پلی‌وینیلیدین فلوراید،
نانوذرات اکسید منیزیم

* اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده علوم پایه، واحد اهر
استناد به مقاله:

بیرنگ، سحر، و غربانی، پروین. (۱۴۰۳). بررسی کارایی غشای PVDF/Cellulose/nano MgO در حذف آموکسی سیلین از محلول‌های آبی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۳(۱۳۳)، ۱۲۴-۱۳۶.

۱. مقدمه

داروها، دسته جدیدی از آلاینده‌ها در محیط‌زیست هستند که در مقادیر زیاد در آب‌های سطحی یافت می‌شوند [۱]. بیش از ۹۰ درصد از داروهایی که به صورت خوراکی مصرف می‌شوند، تجزیه نمی‌شوند، بلکه به ترکیبات فعال تبدیل می‌شوند [۲]. آن‌ها با مقاوم کردن باکتری‌ها و تداخل طبیعی در رشد، نمو و حرکت انواع ریزاندام‌ها به زیست‌بوم آسیب می‌رسانند [۳]. آنتی‌بیوتیک‌ها در نتیجه استفاده گسترده در داروهای انسانی و حیوانی، نقش مهمی در آلودگی آب دارند. آن‌ها برای درمان عفونت‌های باکتریایی به کار می‌روند و بسیار مقاوم هستند [۴]. از آنجایی که آنتی‌بیوتیک‌ها در آب بسیار محلول هستند، روش‌های درمانی معمولی نمی‌توانند آن‌ها را از بین ببرند. آموکسی‌سیلین ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) یک آنتی‌بیوتیک متداول برپایه آنتی‌بیوتیک بتالاکتام است که سمیت شدیدی برای ریزاندام‌های آبزی دارد و مقاوم است [۵]. متداول‌ترین روش‌های حذف آنتی‌بیوتیک‌ها شامل تابش پرتو ماورای بنفش [۶]، ازن‌زنی [۷]، پالایش [۸]، تخریب زیستی [۹] و جذب [۱۰] است. فناوری غشایی یک فرایند فیزیکی است که به دلیل گزینش‌پذیری بالا، مصرف انرژی کم و بی‌نیازی از مواد شیمیایی اضافی، یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های تصفیه آب است [۱۱]. فیلتراسیون غشایی یک روش مؤثر برای حذف آلاینده‌ها از آب است و مطالعات متعددی در مورد حذف ریزآلاینده‌ها از آب به کمک غشاهای فیلتراسیون انجام شده است [۱۲]. سان و همکاران حذف آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین از آب را با غشاهای کربن ماتریکس مخلوط بررسی کردند [۱۳]. وانگ و همکاران از غشاهای نانوکامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی تک‌جداره و چندجداره برای حذف تریکلوزان و ایسوپروپن استفاده کردند [۱۴]. وو و همکاران بیس فنول A و نورفلوکساسین را با استفاده از CN‌های اصلاح‌شده با اسید و غشاهای اولترافیلتراسیون پلی‌وینیل‌کلراید از آب آشامیدنی حذف کردند [۱۵]. گوو و همکاران یک سامانه الکتروفتون سیال شده با سیلیکات تقویت‌شده با یک کاتالیزور نانومحصول برای حذف تتراسایکلین طراحی کردند [۱۶]. در تحقیقی، کوی و همکارانش برای حذف آنتی‌بیوتیک از آب، از فرایند انعقاد و کربن فعال استفاده کردند و مقدار بهینه منعقدکننده را در حدود $50-30$ mg/L به دست آوردند [۱۷]. هم‌چنین زینگ و همکاران، کارایی فرایند تلفیقی انعقاد، اکسایش با فنتون و ته‌نشینی را در حذف آنتی‌بیوتیک‌های غیرقابل تجزیه بررسی کردند و مقدار

بهینه سولفات آهن را 120 mg/L به دست آوردند [۱۸]. در تحقیق دیگری کاستیک و همکاران، از غشای نانوفیلتراسیون برای حذف آرسنیک و آفت‌کش‌ها استفاده کردند [۱۹]. حسن‌زاده و همکاران مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف سفیکسیم را از محلول‌های آبی با غشای کیتوسان-کربن نیتريد گرافیتی-پلی‌وینیلیدن فلئورید به روش سطح پاسخ بررسی کردند و موفق به حذف $81/34\%$ از سفیکسیم در شرایط بهینه شدند [۲۰].

هدف از این مطالعه ایجاد یک غشای پلیمری جدید PVDF/Cellulose با افزودن نانوذرات منیزیم اکسید برای حذف آموکسی‌سیلین از محلول‌های آبی بود. در این راستا بعد از شناسایی غشای تهیه‌شده، اثر مشخصه‌های مدت‌زمان تماس، pH و غلظت اولیه آموکسی‌سیلین در فرایند حذف بررسی شد و نتایج نشان داد که بیشترین درصد حذف در غلظت 200 mg/L از AMX در مدت زمان 100 دقیقه و در pH مساوی ۳ اتفاق می‌افتد. سینتیک واکنش نیز بررسی شد.

۲. بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF, Mw ~ $435/000$ g/mol)، سلولز (میکروبلور، پودر، 20 میکرومتر) و کلرید منیزیم 6 آبه ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) از سیگما آلدریج تهیه شد. سود، اسید کلریدریک، دی‌متیل فرمامید و استون از شرکت مرک و آموکسی‌سیلین از شرکت داروسازی دانای تبریز خریداری شد.

۲-۲ سنتز نانوذرات منیزیم اکسید

برای تهیه نانوذرات MgO ، 100 گرم از $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ داخل یک بشر حاوی 500 میلی‌لیتر آب مقطر ریخته و 50 میلی‌لیتر از محلول یک نرمال NaOH به آرامی و قطره‌قطره بر روی آن اضافه شد. اضافه کردن قطرات NaOH، بر روی همزن با سرعت بالا انجام شد. پس از اتمام NaOH، محلول روی همزن تا زمانی که رسوب سفیدرنگی حاصل شود، با سرعت زیاد هم زده شد. $Mg(OH)_2$ حاصل صاف شد و برای از بین بردن ناخالصی‌ها چندین بار با آب دیونیزه شست‌وشو شد. نمونه حاصل در دمای $60^\circ C$ خشک شد و سپس به مدت 2 ساعت در کوره با دمای $450^\circ C$ قرار گرفت تا نانوذرات MgO حاصل شود.

بلورایزر با حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر حاوی محلول AMX و غشاهای مسطح به مساحت ۱ سانتی‌متر مربع بود. بلورایزر روی یک همزن قرار داده شد و در فواصل زمانی معین، ۵ میلی‌لیتر از محلول واکنش نمونه‌برداری شد. برای تعیین غلظت AMX از طیف‌سنج نوری UV-Vis Shimadzu در طول موج ۲۲۸ نانومتر استفاده شد. برای محاسبه درصد حذف AMX از رابطه زیر (معادل (۱)) استفاده شد.

$$R(\%) = \frac{[C]_0 - [C]_t}{[C]_0} \times 100 \quad (1)$$

$[C]_0$ و $[C]_t$ به ترتیب غلظت اولیه و در هر زمان $AMX (mgL^{-1})$ هستند.

۳. نتایج و بحث

۳-۱ الگوی پراش پرتو X (XRD)

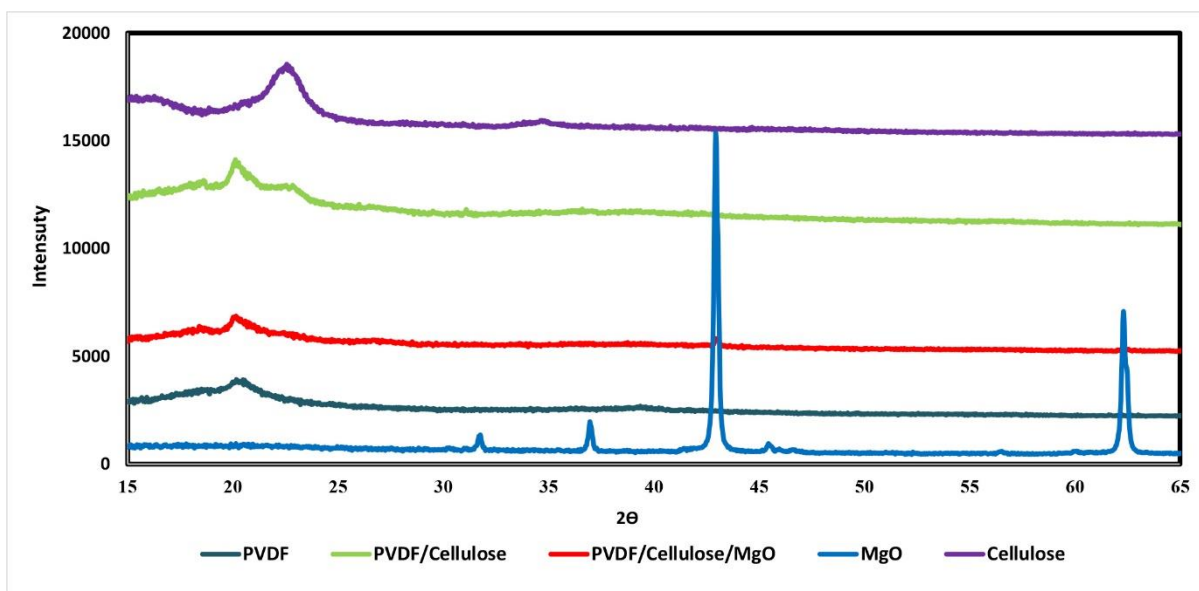
در شکل (۱) الگوی پراش پرتو X مربوط به نانوذرات MgO، سلولز، غشاهای PVDF، PVDF/Cellulose و PVDF/Cellulose/MgO نشان داده شده است. الگوی XRD، منیزیم اکسید پیک‌های واضح و آشکاری در زوایای $62/31^\circ$ ، $46/32^\circ$ و $36/96^\circ = 2\theta$ نشان می‌دهد که به ترتیب مربوط به صفحات (۲۰۰)، (۱۱۱) و (۲۲۰) فاز مکعبی خالص MgO با شماره کارت (JCPDS=۷۸-۰۴۶۰) هستند.

۲-۳ تهیه فیلتر PVDF/Cellulose/MgO

برای تهیه فیلتر PVDF/Cellulose/MgO، ۰/۷ گرم PVDF در ۵ میلی‌لیتر استون و ۵ میلی‌لیتر دی‌متیل فرمامید حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای $30^\circ C$ هم زده شد. سپس ۰/۱ گرم سلولز و ۰/۴ گرم نانوذرات MgO اضافه و به مدت ۱ ساعت در دمای $30^\circ C$ هم زده شد. محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت زیر دستگاه فراصوت قرار گرفت، سپس محصول روی شیشه تمیز ریخته شد و با استفاده از تیغ جراحی به طور کامل پخش شد تا در دمای اتاق خشک شود. غشاهای PVDF و PVDF/Cellulose به ترتیب بدون اضافه کردن سلولز و نانوذرات منیزیم اکسید به روشی که در بالا ذکر شد، تهیه شدند. برای خنثی کردن غشاها از محلول هیدروکسید سدیم (۱ مولار) استفاده شد. غشاهای به دست آمده با آب مقطر شسته و در دمای اتاق خشک شدند.

۲-۴ روش حذف آموکسی‌سیلین (AMX)

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. برای حذف AMX از محلول‌های آبی، سه مشخصه مهم مدت زمان، غلظت اولیه AMX و pH با استفاده از غشاهای تهیه شده، بررسی شد. برای انجام آزمایش، غشا به قطعات کوچک بریده و به محلول AMX اضافه شد. سامانه ناپیوسته مورد استفاده در این مطالعه شامل یک

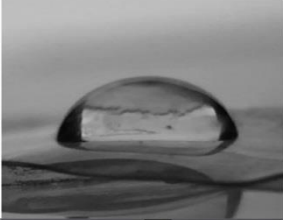




شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس MgO، Cellulose، PVDF، PVDF/Cellulose and PVDF/Cellulose/MgO.

Figure 1. XRD patterns of MgO, Cellulose, PVDF, PVDF/Cellulose and PVDF/Cellulose/MgO.

پیک‌های پراش تیز و شارپ تأییدکننده بلوریتی بالای نانوذرات MgO سنتز شده است. طیف XRD سلولز نشان‌دهنده طیف‌هایی در $35/3^\circ$ ، $22/63^\circ$ و $15/7^\circ = 2\theta$ است که منطبق بر فاز شبکه‌ای 004 ، 200 و 110 سلولز است. طیف بلوری اصلی در $20/63^\circ = 2\theta$. با شدت بالا، تأییدکننده حضور سلولز بلوری است. طیف XRD غشای PVDF نشان‌دهنده دو پیک پراش در $39-3^\circ$ و $20-3^\circ = 2\theta$ است که پیک ظاهر شده در $20/3^\circ = 2\theta$ مربوط به فاز α است در حالی که پیک ظاهر شده در $39/3^\circ = 2\theta$ مربوط به فاز γ PVDF است [۲۴-۲۱]. طیف XRD غشای $\text{PVDF}/\text{Cellulose}$ نشان می‌دهد که طیف‌های حاصل در 39° ، $20/08^\circ = 2\theta$ تأییدکننده حضور PVDF و طیف‌های حاصل در $36/4^\circ$ و $22/85^\circ = 2\theta$ تأییدکننده حضور سلولز است و بدین ترتیب، تهیه فیلتر $\text{PVDF}/\text{Cellulose}$ تأیید می‌شود [۲۵]. در طیف XRD غشای $\text{PVDF}/\text{Cellulose}/\text{MgO}$ نیز، طیف‌های در ناحیه 39° و $20/06^\circ = 2\theta$ نشان‌دهنده حضور PVDF ، طیف‌های ناحیه $35/3^\circ$ و $22/6^\circ = 2\theta$ نشان‌دهنده حضور سلولز در طیف مشاهده شده است. وجود نانوذرات منیزیم در طیف XRD نیز با طیف‌های $62/36^\circ$ ، $42/32^\circ$ و $36^\circ = 2\theta$ تأیید می‌شود.

۳-۲ اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) با استفاده از اندازه‌گیری زاویه تماس می‌توان اطلاعاتی در مورد آب‌گریزی یا آبدوستی سطح غشا به دست آورد. زاویه تماس معیار خوبی برای ارزیابی آب‌گریزی و آبدوستی غشاست. زاویه تماس به زاویه مابین گوشه قطره و سطح صاف اطلاق می‌شود. اگر زاویه تماس کمتر از 10° درجه باشد، نمونه فوق، آبدوست، اگر زاویه تماس کمتر از 30° درجه باشد، نمونه آبدوست، اگر زاویه تماس بیشتر از 30° درجه و کمتر از 90° درجه باشد، آب‌گریز و اگر بیشتر از 150° درجه باشد، فوق آب‌گریز خواهد بود [۲۶]. زاویه تماس غشای PVDF در حدود $77 \pm 4^\circ$ ، زاویه تماس غشای $\text{PVDF}/\text{Cellulose}$ در حدود $61 \pm 2^\circ$ و زاویه تماس غشای $\text{PVDF}/\text{Cellulose}/\text{MgO}$ در حدود $76 \pm 1^\circ$ به دست آمد (شکل ۲)؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که هر سه غشای تهیه شده خاصیت آب‌گریزی دارند. نانوذرات MgO جزو ذرات آبدوست هستند؛ لذا اضافه کردن آن به غشا باید باعث کاهش آب‌گریزی شود؛ اما همان‌طور که پیداست اضافه کردن نانوذرات MgO ، باعث افزایش جزئی زاویه تماس و در نتیجه افزایش جزئی آب‌گریزی شده است. دلیل این پدیده را می‌توان به پراکندگی

Sample	Contact angle	Image
PVDF	77 ± 4	
PVDF/Cellulose	61 ± 2	
PVDF/Cellulose/MgO	76 ± 1	

شکل ۲. زوایای تماس غشاهای PVDF ، $\text{PVDF}/\text{Cellulose}$ and $\text{PVDF}/\text{Cellulose}/\text{MgO}$.

Figure 2. Contact angle of PVDF ، $\text{PVDF}/\text{Cellulose}$ and $\text{PVDF}/\text{Cellulose}/\text{MgO}$ membrane.

۳-۴ نتایج میکروسکوپ الکترونی نشر میدانی (FESEM) برای بررسی و تعیین ریختمان غشاهای تهیه شده از آنالیز FESEM استفاده شد. تصاویر FESEM گرفته شده از سطح و مقطع عرضی غشاهای تهیه شده در شکل (۳) نشان داده شده است. تصاویر سطح و مقطع عرضی غشای PVDF، نشان دهنده غشای نسبتاً متراکم است (شکل (۳)-a). تصویر سطح غشای PVDF بعد از نشان دادن سلولز در شکل (۳)-b یک سطح یک نواخت و برجسته را ایجاد کرده که نشان می دهد افزایش سلولز، سطح نسبتاً صاف PVDF را به صورت برجسته در آورده است. شکل مقطع عرضی PVDF/Cellulose نیز نشان می دهد که پیوندهای عرضی تشکیل یافته است. بعد از اضافه کردن نانوذرات MgO به غشای PVDF/Cellulose (شکل (۳)-c)، مشاهده می شود که نانوذرات MgO پوشش یک نواخت و متراکم تری را بر روی سطح غشا PVDF/Cellulose ایجاد کرده اند. تصویر FESEM از برش مقطع عرضی هم به طور واضح نانوذرات MgO را به صورت برجسته تر بر روی سطح غشا نشان می دهد.

۳-۵ بررسی کارایی غشای PVDF/Cellulose/nano MgO در حذف AMX

در این قسمت اثر سه مشخصه مهم مدت زمان، غلظت اولیه AMX و pH بر حذف AMX با استفاده از غشاهای تهیه شده بررسی و نتایج در زیر ارائه شده است.

۳-۵-۱ اثر مدت زمان تماس

در شکل (۴)، درصد حذف AMX در pH های مختلف با افزایش زمان نشان داده شده است. مطابق شکل، مدت زمان، نقش به سزایی در حذف AMX دارد. در واقع، افزایش زمان فرایند در هر سه pH، منجر به جذب سطحی هر چه بیشتر مولکول های AMX بر روی سطح غشا شده و در نتیجه درصد حذف افزایش می یابد که دلیل آن افزایش جذب AMX بر سطح غشا با افزایش زمان است. در واقع افزایش زمان منجر به جذب سطحی هر چه بیشتر مولکول های AMX بر روی سطح غشا می شود که در نتیجه غلظت آن در محلول کاهش می یابد. مطابق شکل، افزایش زمان تا ۱۰۰ دقیقه باعث افزایش جذب سطحی می شود و بعد از آن با افزایش زمان به حالت تعادل می رسد؛ لذا ۱۰۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

ناهمگن نانوذرات MgO و کلوخه شدن نانوذرات MgO ارتباط داد [۲۷].

۳-۳ نتایج میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

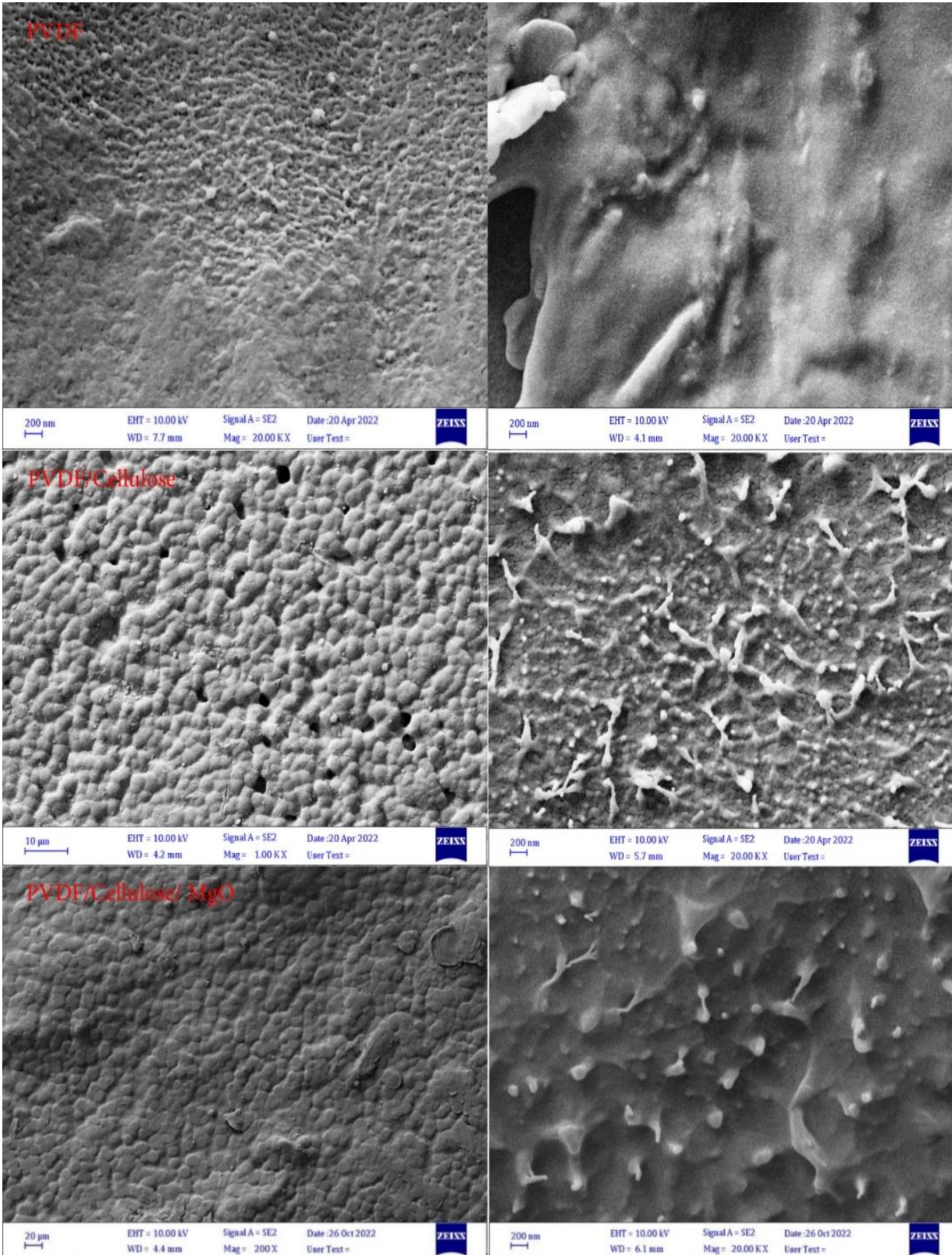
برای بررسی ریختمان (مورفولوژی) سطح غشاها به مشخصه هایی مثل اندازه منافذ، چگونگی توزیع آن ها و زبری سطح نیاز است که برای اندازه گیری میزان تخلخل و اندازه منافذ و توزیع آن ها می توان از AFM استفاده کرد. از تصاویر و آنالیز AFM به ترتیب برای بررسی ریختمان سطح غشا و ارزیابی مقدار زبری سطح استفاده شد. ضخامت، میانگین زبری (Ra) و ریشه میانگین مربعات زبری (RMS) فیلترهای تهیه شده در جدول (۱) نشان داده شده است.

جدول ۱. ضخامت، میانگین زبری (Ra) و ریشه میانگین مربعات زبری (RMS) فیلترهای تهیه شده.

Table 1. Thickness, average roughness (Ra) and roughness root mean square (RMS) of prepared membranes.

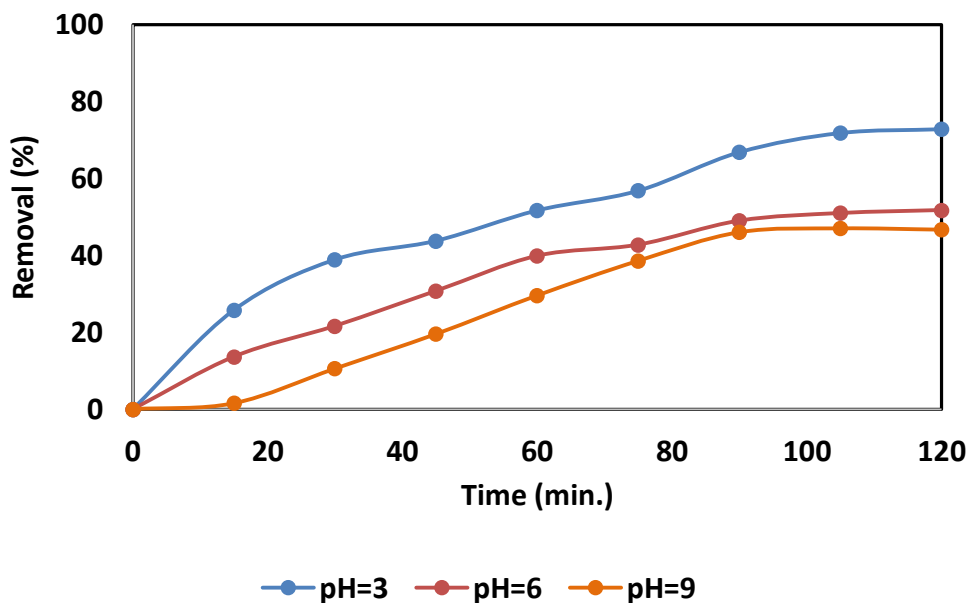
Membrane	Thickness(nm)	RMS	R _a (nm)
PVDF	265.5	109	89.66
PVDF/Cellulose	455.8	35.58	29.56
PVDF/Cellulose/nano MgO	608.4	101.2	79.99

همان طور که دیده می شود R_a برای PVDF/cellulose/MgO، PVDF/cellulose و PVDF، به ترتیب به صورت ۷۹/۹۹، ۲۹/۵۶ و ۸۹/۶۶ و مقدار RMS برای (۱۰۹ nm) PVDF، برای (۳۵/۵۸ nm) PVDF/cellulose و برای (۷۹/۹۹ nm) PVDF/cellulose /nano MgO به دست آمد. بیان این نکته ضروری است که تغییر زاویه تماس بین قطره آب و سطح ماده، افزون بر مقدار آب دوستی سطح به زبری آن نیز بستگی دارد. نتایج نشان داده است که افزودن ذرات معدنی به داخل ماتریس پلیمری باعث افزایش زبری سطح می شود. کاهش میزان زبری غشا PVDF/Cellulose/nano MgO در مقایسه با غشای PVDF تأیید می کند که غشای مذکور در مقایسه، کمتر با مشکل انسداد غشا مواجه خواهد شد.



شکل ۳. تصاویر FESEM (سمت راست: مقطع عرضی، سمت چپ: سطح) از غشاهای تهیه شده.

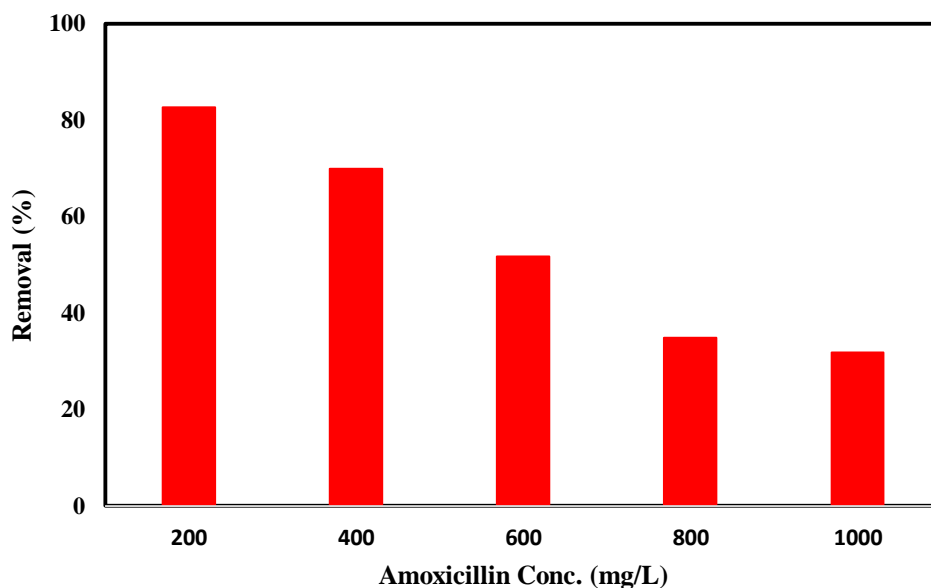
Figure 3. FESEM image of (left: surface; right:cross section) prepared membrane.



شکل ۴. بررسی اثر زمان و pH، $[\text{AMX}]_0=200 \text{ mg/L}$.
 Figure 4. The effect of time and pH, $[\text{AMX}]_0=200 \text{ mg/L}$.

بالاست و امکان جذب بر روی غشا بیشتر است که دلیل آن وجود جایگاه‌های فعال خالی در ابتدای فرایند است. با افزایش غلظت AMX و اشباع شدن جایگاه‌های فعال، درصد حذف نیز کاهش می‌یابد و از ۸۵ به ۳۱٪ می‌رسد.

۳-۵-۲ اثر غلظت اولیه AMX
 مطابق شکل (۵) با افزایش غلظت اولیه AMX، درصد حذف آن کاهش یافت و بالاترین راندمان حذف در غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. چنان‌که مشاهده می‌شود، در ابتدا غلظت AMX



شکل ۵. اثر غلظت اولیه AMX: $\text{pH}=3$; $\text{Time}=100 \text{ min}$.
 Fig. 5: The effect of initial AMX concentration; $\text{pH}=3$; $\text{Time}=100 \text{ min}$.

۳-۵-۳ اثر pH

در فرایند حذف AMX، واکنش و راندمان حذف به شدت به pH محلول وابسته است. در این تحقیق، تأثیر pH محلول بر حذف AMX به وسیله سامانه PVDF/Cellulose/MgO در سطوح مختلف، ارزیابی شد (شکل ۶). همان طور که در شکل پیداست، راندمان حذف AMX در pH اسیدی به حداکثر مقدار خود در حدود ۸۵٪ رسید؛ اما در سطوح pH خنثی و قلیایی، درصد حذف کاهش یافت. برای یافتن پاسخ این پدیده، pH_{zpc} کاتالیزور حساب شد و مساوی ۵/۵ به دست آمد. بنابراین، سطح غشا در pH=۵ دارای بار مثبت بود و AMX در pH اسیدی دارای شکل آنیونی بود. بنابراین جاذبه الکترواستاتیکی قوی بین غشای دارای بار مثبت و AMX دارای بار منفی دلیل اصلی درصد حذف بالا AMX در pH اسیدی بود [۲۷]. از این رو، شرایط اسیدی برای حذف داروی AMX به وسیله غشا PVDF/Cellulose/MgO مناسب بود، در واقع در pH اسیدی، کاتالیزور بار مثبت دارد و AMX بیشتری دریافت می کند.

۳-۵-۴ مقایسه کارایی سه فیلتر PVDF/Cellulose/MgO،

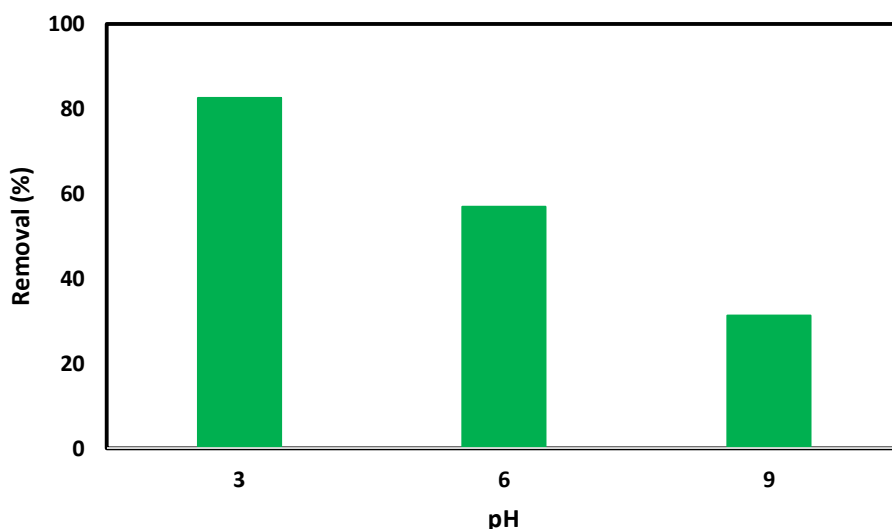
PVDF/Cellulose، PVDF، AMX در حذف

برای مقایسه کارایی سه فیلتر PVDF/Cellulose/MgO، PVDF/Cellulose، PVDF در حذف AMX، محلول هایی از AMX

با غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در pH=۳ تهیه و در زمان ۱۰۰ دقیقه، کارایی سه نوع فیلتر مذکور بررسی شد. نتایج در شکل (۷) نشان می دهد که کارایی PVDF/Cellulose در حذف AMX در مقایسه با PVDF افزایش یافته است. AMX در pH اسیدی دارای گروه COOH- و در pH بازی دارای گروه عاملی COO- است. از طرفی سلولز در محلول آبی دارای بار منفی است، لذا در pH اسیدی، جاذبه بین گروه عاملی منفی سلولز با گروه عاملی COOH- باعث افزایش درصد جذب AMX روی سلولز خواهد بود [۲۸].

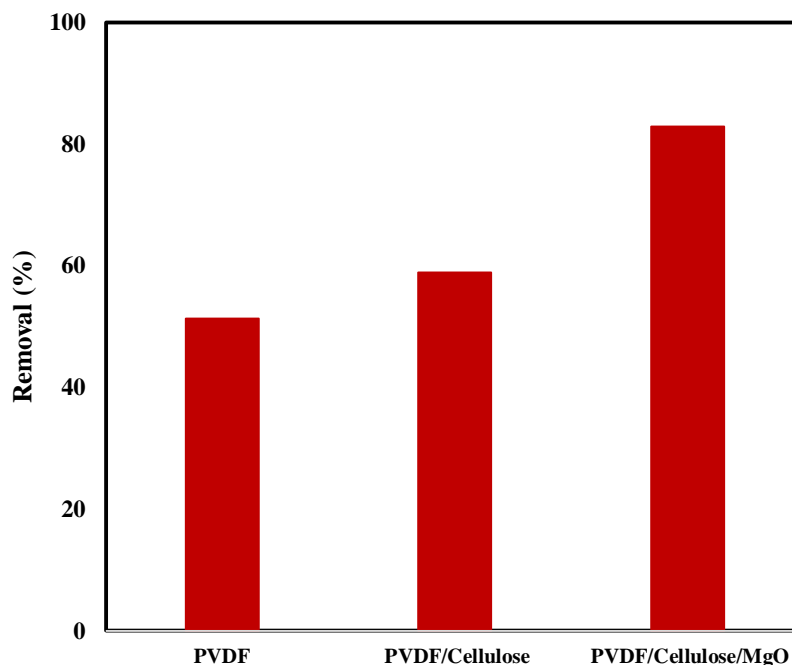
از طرفی دیگر کارایی فیلتر PVDF/Cellulose/MgO در حذف AMX بیش از دو فیلتر دیگر بوده و تأیید کننده این است که با اصلاح کردن غشای PVDF/Cellulose می توان به طور مؤثری کارایی آن را افزایش داد. در واقع افزایش نانوذرات به سطح پلیمر و متعاقب آن افزایش مساحت سطح ویژه در دسترس برای جذب آموکسی سیلین، دلیل کارایی بالای PVDF/Cellulose/MgO در حذف AMX است. درصد حذف AMX با غشاهای PVDF، PVDF/Cellulose، PVDF/Cellulose/MgO به ترتیب در حدود ۵۱/۴۳، ۵۸/۷۸ و ۸۲/۸۷٪ بود.

نتایج مقدار حذف آنتی بیوتیک های مختلف با غشاهای بر پایه PVDF در جدول (۲) نشان داده شده است.



شکل ۶. اثر pH: [AMX]₀=200 mg/L; Time= 100 min.

Figure 6. The effect of pH; Time= 100 min; [AMX]₀=200 mg/L.



شکل ۷. مقایسه کارایی سه فیلتر PVDF, PVDF/Cellulose, PVDF/Cellulose/MgO در حذف AMX؛
 در حذف AMX؛ [AMX]₀=200 mg/L؛ pH=3؛ Time= 100 min.

Figure 7. Comparison of PVDF, PVDF/Cellulose and PVDF/Cellulose/MgO membrane in removal of AMX;
 pH=3; Time= 100 min; [AMX]₀=200 mg/L.

جدول ۲. مقایسه کارایی فیلترهای مختلف بر پایه PVDF در حذف آنتی بیوتیک‌ها.

Table 2. Comparison of various membrane efficiency based on PVDF in removal of antibiotics.

Membrane	Antibiotic	% Removal	mg/g	Ref
PVDF/SMA/HEA	Tetracycline	92.8		[29]
PVDF/SMA/HEA	Chloramphenicol	99.9		[29]
PVDF/SMA/HEA	Erythromycin	97.1		[29]
GO/PVDF nanofiber membrane	Tetracycline		17.92	[30]
PVDF	Tobramycin	78		[31]
PVDF	Cefotaxime	100		[31]
PVDF	Ciprofloxacin	100		[31]
PVDF-P(L-DOPA)-ZnO	Oxytetracycline	71		[32]
PVDF/Cellulose/MgO	Amoxicillin	82.87		This paper

حذف AMX با غشای PVDF/Cellulose/MgO در غلظت‌های مختلف در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه در شکل (۸) نشان داده شده است. برای یافتن ثابت سینتیک (k) حذف AMX از معادله شبه درجه اول رابطه (۲) استفاده می‌شود [۲۹].

$$\ln(C_t/C_0) = -kt$$

۳-۵-۵ سینتیک

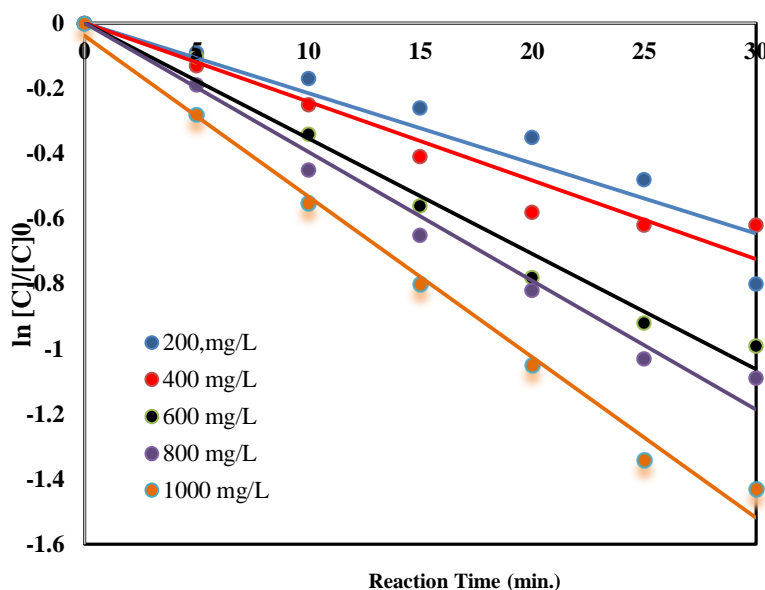
سینتیک یک فرایند شیمیایی به غلظت اولیه ارتباط دارد. در این مطالعه، اثر غلظت اولیه AMX روی سینتیک حذف آن در غلظت‌های مختلفی از AMX (۱۰۰۰-۲۰۰ mg/L) بررسی شد. مشخصه‌های دیگر در طول فرایند ثابت نگه داشته شدند. سرعت

اندازه‌گیری زاویه تماس (CA) آنالیز شدند. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که غشای PVDF/Cellulose/MgO در مقایسه با دو غشای PVDF و PVDF/Cellulose، قابلیت بیشتری در حذف AMX دارد. اثر مشخصه‌های کلیدی مثل غلظت اولیه AMX، زمان و pH بر روی درصد حذف AMX با استفاده از غشای PVDF/Cellulose/MgO بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش زمان، کاهش غلظت اولیه AMX و کاهش pH درصد حذف افزایش می‌یابد. بررسی سینتیک فرایند نشان داد که سینتیک حذف AMX با PVDF/Cellulose/MgO از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند و با افزایش غلظت AMX، سرعت حذف افزایش می‌یابد.

از روی شیب نمودار خط $\ln(C_t/C_0)$ بر حسب t ، مقادیر k به دست می‌آید که در غلظت‌های مختلف، حساب و در شکل (۸) رسم شده است. همان‌طور که در جدول (۳) دیده می‌شود ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت AMX از ۱۰۰۰-۲۰۰۰ mg/L، افزایش می‌یابد.

۴. نتیجه‌گیری

در این تحقیق، غشاهای PVDF/Cellulose، PVDF/Cellulose/MgO سنتز شدند و با استفاده از روش‌های دستگاهی پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و



شکل ۸. سینتیک شبه مرتبه اول حذف AMX با غشای PVDF/Cellulose/MgO: pH=3; Time= 100 min

Figure 8. Pseudo first order kinetic of AMX using PVDF/Cellulose/MgO membrane; pH=3; Time= 100 min;

جدول ۳. ثابت‌های سرعت حذف AMX بر روی غشای PVDF/Cellulose/MgO در غلظت‌های مختلف: pH=3; Time= 100 min

Table 3. Rate constant of AMX removal onto PVDF/Cellulose/MgO membrane in various concentrations; pH=3; Time= 100 min.

Concentration (mg/L)	K (min^{-1})	R ²
200	0.0364	0.976
400	0.0439	0.9787
600	0.0562	0.9876
800	0.0609	0.982
1000	0.0714	0.9932

- [1] Porrhng, S., Rahemi, N., Davaran, S., Mahdavi, M., & Hassanzadeh, B. (2021). Synthesis of High Biocompatible Mesoporous Silica Nanocarriers with Regular and Uniform Pore Distribution for Doxorubicin Drug Delivery. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(115), 31-42.
- [2] Zhu, J., Tian, M., Zhang, Y., Zhang, H., & Liu, J. (2015). Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification. *Chemical Engineering Journal*, 265, 184-193.
- [3] Mosavi, S. S., Zare, E. N., Behniafar, H., & Tajbakhsh, M. (2023). Removal of amoxicillin antibiotic from polluted water by a magnetic bionanocomposite based on carboxymethyl tragacanth gum-grafted-polyaniline. *Water*, 15(1), 202.
- [4] Homem, V., & Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management*, 92(10), 2304-2347.
- [5] Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969.
- [6] Mehrizad, A., & Gharbani, P. (2016). Removal of methylene blue from aqueous solution using nano-TiO₂/UV process: optimization by response surface methodology. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, 9(2), 135-143.
- [7] Gharbani, P. (2017). Synthesis of polyaniline-tin (II) molybdophosphate nanocomposite and application of it in the removal of dyes from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, 242, 229-234.
- [8] Gasemloo, S., Sohrabi, M. R., Khosravi, M., Dastmalchi, S., & Gharbani, P. (2016). Fabrication of sulfated nanofilter membrane based on carboxymethyl cellulose. *Water Science and Technology*, 74(11), 2611-2619.
- [9] Khezerlou, S., Babazadeh, M., Mehrizad, A., Gharbani, P., & Es' hagh, M. (2021). Preparation of hydroxyapatite-calcium ferrite composite for application in loading and sustainable release of amoxicillin: optimization and modeling of the process by response surface methodology and artificial neural network. *Ceramics International*, 47(17), 24287-24295.
- [10] Fard, B. H., Khojasteh, R. R., & Gharbani, P. (2018). Preparation and characterization of visible-light sensitive nano Ag/Ag₃VO₄/AgVO₃ modified by graphene oxide for photodegradation of reactive orange 16 dye. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 28, 1149-1157.
- [11] Davoudi Darzi, S., Hashmi Nasr, F., Sadeghi, F., & Khalili-Garakani, A. (2022). Application of Membrane Processes in Supply and Development of Sustainable Water and Energy in Country. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(121), 33-54.
- [12] Saadat, M. M., Norouzbahari, S., & Esmaeili, M. (2021). An insight into hollow fiber membrane contactor technology and its position in separation of carbon dioxide gas. *Iran. Chem. Eng. J.*, 20(118), 66-77.
- [13] Sun, M., Cui, M., Wang, Y., Fan, X., & Song, C. (2020). Enhanced permeability and removal efficiency for phenol and perfluorooctane sulphonate by a multifunctional CNT/Al₂O₃ membrane with electrochemical assistance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 20(9), 5951-5958.
- [14] Wang, F., Chen, Z., Zhu, Z., & Guo, J. (2022). Construction of visible light responsive ZnO/Ng-C₃N₄ composite membranes for antibiotics degradation. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 1696-1706.
- [15] Wu, H., Niu, X., Yang, J., Wang, C., & Lu, M. (2016). Retentions of bisphenol A and norfloxacin by three different ultrafiltration membranes in regard to drinking water treatment. *Chemical engineering journal*, 294, 410-416.
- [16] Guo, D., Liu, Y., Ji, H., Wang, C. C., Chen, B., Shen, C., ... & Liu, W. (2021). Silicate-enhanced heterogeneous flow-through electro-Fenton system using iron oxides under nanoconfinement. *Environmental Science & Technology*, 55(6), 4045-4053.
- [17] Choi, K. J., Kim, S. G., & Kim, S. H. (2008). Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 38-43.
- [18] Xing, Z. P., & Sun, D. Z. (2009). Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1264-1268.
- [19] Košutić, K., Furač, L., Sipos, L., & Kunst, B. (2005). Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 42(2), 137-144
- [20] Hassanzadeh, P., Gharbani, P., Derakhshanfard, F., & Memar Maher, B. (2021). Preparation and characterization of PVDF/gC₃N₄/chitosan polymeric membrane for the removal of direct blue 14 dye. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 3693-3702.

- [21] Siyal, S. H., Javed, M. S., Ahmad, A., Sajjad, M., Batool, S., Khan, A. J., Akram, Sh., Allothman, A. A., Alshgari, R. A., & Najam, T. (2021). Free-standing 3D $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NF}$ micro-flowers composed of porous ultra-long nanowires as an advanced cathode material for supercapacitor. *Current Applied Physics*, 31, 221-227.
- [22] Datta, J., & Nandi, A. K. (1997). Cocrystallization of poly (vinylidene fluoride) and vinylidene fluoride-tetrafluoro-ethylene copolymer blends: 3. Structural study. *Polymer*, 38(11), 2719-2724.
- [23] Okada, D., Kaneko, H., Kato, K., Furumi, S., Takeguchi, M., & Yamamoto, Y. (2015). Colloidal crystallization and ionic liquid induced partial β -phase transformation of poly (vinylidene fluoride) nanoparticles. *Macromolecules*, 48(8), 2570-2575.
- [24] Cai, X., Lei, T., Sun, D., & Lin, L. (2017). A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC advances*, 7(25), 15382-15389.
- [25] Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for biofuels*, 3, 1-10.
- [26] Chau, T. T. (2009). A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals engineering*, 22(3), 213-219.
- [27] Abdulsalam, M., Che Man, H., Goh, P. S., Yunos, K. F., Zainal Abidin, Z., Isma MI, A., & Ismail, A. F. (2020). Permeability and antifouling augmentation of a hybrid PVDF-PEG membrane using nano-magnesium oxide as a powerful mediator for POME decolorization. *Polymers*, 12(3), 549.
- [28] Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., & Eskandari, M. (2013). Preparation, characterization and adsorption potential of the NH_4Cl -induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical engineering journal*, 217, 119-128.
- [29] Lin, Y. C., Liu, K. M., Chiu, P. L., Chao, C. M., Wen, C. S., Wang, C. Y., & Tseng, H. H. (2022). Enhancing the hydrophilicity and biofoulant removal ability of a PVDF ultrafiltration membrane via π - π interactions as measured by AFM. *Journal of Membrane Science*, 641, 119874.
- [30] Park, J. A., Nam, A., Kim, J. H., Yun, S. T., Choi, J. W., & Lee, S. H. (2018). Blend-electrospun graphene oxide/Poly (vinylidene fluoride) nanofibrous membranes with high flux, tetracycline removal and anti-fouling properties. *Chemosphere*, 207, 347-356.
- [31] Guo, J., Farid, M. U., Lee, E. J., Yan, D. Y. S., Jeong, S., & An, A. K. (2018). Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater. *Journal of Membrane Science*, 551, 12-19.
- [32] Popa, A., Toloman, D., Stefan, M., Petran, A., Macavei, S., Ulinici, S., ... & Pana, O. (2021). Hybrid PVDF-P (L-DOPA)-ZnO membranes for dyes and antibiotics removal through simultaneous action of adsorption and photocatalysis processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106812.
- [33] Mohammed, A. A., Al-Musawi, T. J., Kareem, S. L., Zarrabi, M., & Al-Ma'abreh, A. M. (2020). Simultaneous adsorption of tetracycline, amoxicillin, and ciprofloxacin by pistachio shell powder coated with zinc oxide nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(3), 4629-4643.