



Research Paper

## Fabrication of Polyethersulfone Membrane Containing TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Separation of Amoxicillin from Aqueous Solutions by Nanofiltration Process

Soheila Ataei<sup>1</sup>, Mostafa Vatani<sup>1,\*</sup><sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Kashan, Iran

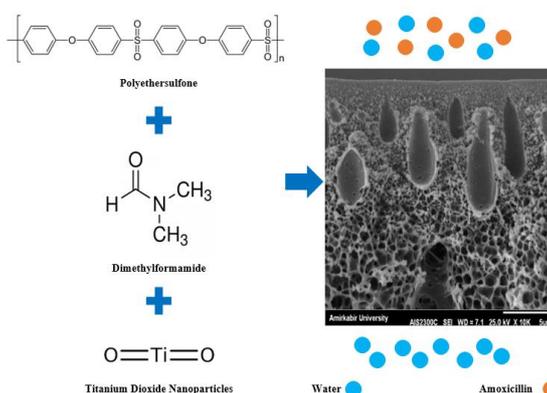
## ARTICLE INFO

Received 2025-09-07  
Accepted 2025-11-01  
Available online 2026-02-16  
ISSN: 2588-5316  
Online ISSN: 2588-5324

## Keywords:

Separation  
Membrane  
Nanofiltration  
Polyethersulfone  
TiO<sub>2</sub>

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ABSTRACT

**Research subject:** The presence of antibiotics in drinking water sources indicates the inefficient removal of pharmaceutical compounds by conventional treatment methods, and the environmental consequences of their presence cannot be ignored. This research aims to fabricate a polyethersulfone nanofiltration membrane modified with titanium dioxide nanoparticles for the removal of amoxicillin from aqueous solutions.

**Research approach:** In this study, pure polyethersulfone membranes and nanoparticle-modified membranes were fabricated using the phase inversion method. First, the base polymer concentration was optimized, and the membrane pore structure was controlled to achieve maximum separation performance. Subsequently, the selected membrane was modified with different nanoparticle loadings (0.2, 0.5, and 1 wt.%). A 22% polyethersulfone membrane with 79% rejection and a pure water flux of 1.19 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> was identified as the optimal membrane, and used for further modification. The membranes were characterized using FTIR, water contact angle, SEM, AFM, and XRD, along with evaluations of pure water flux and amoxicillin separation efficiency.

**Main results:** FTIR analysis and contact angle measurements showed a significant increase in membrane hydrophilicity due to the presence of hydroxyl groups in the TiO<sub>2</sub> structure. SEM images showed that nanoparticle incorporation increased membrane thickness and promoted the formation of small tear-like pores in the active layer, as well as elongated pores in the substrate. These structural changes increased porosity and enhanced pure water flux from 1.19 to a maximum of 53.04 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> for the membrane containing 1 wt.% nanoparticles. AFM analysis further revealed increased surface roughness with nanoparticle addition. The membrane containing 0.5 wt.% nanoparticles exhibited optimal performance, with a flux of 27.32 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> and a rejection of 85.72%. Overall, the results demonstrate that nanocomposite membranes show strong potential for the removal of non-biodegradable contaminants, such as amoxicillin, from water sources.

\* Corresponding author: [vatani@kashanu.ac.ir](mailto:vatani@kashanu.ac.ir)

Copyright© 2025, The Authors. This open-access article is published under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License which permits Share (copy and redistribute the material in any medium or format) and Adapt (remix, transform, and build upon the material) under the Attribution-NonCommercial terms.



مقاله تحقیقاتی

## ساخت غشای پلی‌اتر سولفون حاوی نانوذرات $TiO_2$ برای جداسازی آموکسی‌سیلین از محلول‌های آبی با فرایند نانوفیلتراسیون

سهیلا عطایی<sup>۱</sup>، مصطفی وطنی<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

### چکیده

**موضوع تحقیق:** حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آب آشامیدنی، نشان‌دهنده حذف ناکارآمد ترکیبات دارویی با روش‌های تصفیه‌ی مرسوم است که پیامدهای زیست‌محیطی حضور آن‌ها را نمی‌توان نادیده گرفت. هدف از انجام این پژوهش ساخت غشای نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون اصلاح‌شده با نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم، برای حذف آموکسی‌سیلین از محلول‌های آبی است.

**روش تحقیق:** در این مطالعه غشاهای پلی‌اتر سولفون خالص و غشاهای همراه با افزودنی نانوذرات با روش وارونگی فازی ساخته شد. ابتدا، غلظت پلیمر پایه بهینه شد و ساختار منافذ غشا برای دستیابی به حداکثر عملکرد جداسازی کنترل گردید. سپس غشای انتخاب‌شده با درصدهای مختلف نانوذره (۰/۲، ۰/۵، ۱ درصد وزنی) اصلاح شد. غشای پلی‌اتر سولفون ۲۲ درصد با ۷۹ درصد دفع و شار آب خالص  $1/19 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  به‌عنوان غشای بهینه شناسایی و برای اصلاحات بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. غشاهای با استفاده از FTIR، زاویه تماس آب، SEM، AFM، XRD همراه با ارزیابی شار آب خالص و راندمان جداسازی آموکسی‌سیلین، مشخصه‌یابی شد.

**نتایج اصلی:** آزمون FTIR و اندازه‌گیری زاویه تماس نشان داد که آب‌دوستی غشاهای، به دلیل حضور گروه هیدروکسیل در ساختار  $TiO_2$  به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته است. تصاویر SEM نشان داد که افزودن نانوذرات، ضخامت غشا را افزایش داده و تشکیل منافذ کوچک اشک‌مانند در لایه فعال و همچنین منافذ کشیده در زیرلایه را افزایش می‌دهد. این تغییرات ساختاری، تخلخل را افزایش داده و شار آب خالص را از  $1/19 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  به حداکثر  $53/04 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  برای غشای حاوی ۱ درصد وزنی نانوذرات افزایش می‌دهد. همچنین آنالیز AFM افزایش زیری سطح را با افزودن نانوذرات نشان داد. غشای حاوی ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات، عملکرد بهینه‌ای با شار  $27/32 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  و دفع ۸۵/۷۲ درصد نشان داد. به طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که غشاهای نانوکامپوزیتی پتانسیل بالایی را برای حذف آلاینده‌های غیرقابل تجزیه زیستی، مانند آموکسی‌سیلین، از منابع آب نشان می‌دهند.

### اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۱۶

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۸/۱۰

دسترس آنلاین: ۱۴۰۴/۱۱/۲۷

ISSN: 2588-5316

Online ISSN: 2588-5324

### کلیدواژه‌ها

جداسازی

غشا

نانوفیلتراسیون

پلی‌اتر سولفون

$TiO_2$

\* نویسنده مسئول: [vatani@kashanu.ac.ir](mailto:vatani@kashanu.ac.ir)

## ۱ مقدمه

ریزآلاینده‌های آلی که شامل محصولات مراقبت شخصی، داروها، آفت‌کش‌ها، هورمون‌های استروئیدی و مواد شیمیایی صنعتی می‌شود به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور معرفی می‌شوند. در این میان، ترکیبات فعال دارویی به‌دلیل افزایش استانداردهای سلامت انسان و استفاده گسترده از آن‌ها در پزشکی و دامپزشکی حائز اهمیتند. آلاینده‌های دارویی می‌توانند از طریق منابع مختلفی مانند پساب‌های بیمارستانی، پساب صنایع داروسازی، داروهای مورد استفاده‌ی انسان‌ها و حیوانات و همچنین داروهای مصرف‌نشده و تاریخ‌مصرف‌گذشته، وارد منابع آبی و خاکی شوند. در سال‌های اخیر، مهم‌ترین آلاینده‌های دارویی موجود در منابع آبی شامل آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌ها، مسکن‌ها، داروهای ضدالتهاب، مسدودکننده‌های بتا، و مواد ضد اشعه ایکس و تنظیم‌کننده‌های چربی هستند. حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی، حتی در غلظت‌های پایین منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود که به‌طور بالقوه اکوسیستم‌ها و سلامت انسان را تهدید می‌کنند [۲۰۱]. بیش از ۶۵ درصد از کل آنتی‌بیوتیک‌های مورد استفاده در دنیا، از گروه بتالاکتام به‌ویژه آموکسی‌سیلین هستند که به‌طور گسترده در این گروه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

به‌طور کلی روش‌های جداسازی زیستی، فیزیکی و شیمیایی یا فرایندهای ترکیبی برای حذف این نوع آلاینده‌ها استفاده می‌شود. با توجه به این که امروزه به‌دنبال تصفیه آب با فناوری‌های کم‌انرژی و کم‌هزینه بوده که اثرات زیست‌محیطی را به حداقل برسانند، فناوری‌های غشایی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. فرایندهای غشایی به‌دلیل مزایای خاص خود می‌توانند بر معایب روش‌های سنتی غلبه کنند. بنابراین می‌توانند به‌عنوان فناوری جدیدی، برای حذف آلاینده‌های دارویی مقاوم از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها از آب در نظر گرفته شوند. بازده جداسازی بالا، مصرف نسبتاً پایین انرژی و قابلیت ترکیب با سایر فرایندهای جداسازی، از مهم‌ترین مزایای روش غشایی است؛ در حالی که بارزترین محدودیت این روش قطبش غلظتی و گرفتگی غشا است که منجر به کاهش طول عمر غشا و افزایش هزینه‌ها خواهد شد. در سال‌های اخیر برای کاهش اثر معایب این روش و بهبود خواص غشاها، روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که یکی از مهم‌ترین روش‌ها، اصلاح غشاها با پلیمری توسط نانوذرات است. حضور نانوذرات در ماتریس غشایی پلیمری می‌تواند بر تمامی خواص فیزیکی و شیمیایی غشا اثر گذاشته و در نهایت، آب‌دوستی، نفوذپذیری و گزینش‌پذیری غشا را تغییر دهد [۴]. از میان مواد در مقیاس نانو، دی‌اکسیدتیتانیوم دارای خواصی مانند پایداری و آب‌دوستی بالا، آنتی‌باکتریال بودن، سمیت کم، هزینه پایین و در دسترس بودن است. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  پایداری مکانیکی و سازگاری شیمیایی خوبی برای سنتز غشای پلیمری دارند. همچنین سطح آن‌ها می‌تواند به‌راحتی توسط گروه‌های عاملی شیمیایی اصلاح شود. بنابراین این نانوذرات گزینه بسیار مناسبی برای سنتز و اصلاح غشاها با پلیمری هستند. افزون بر آن پلیمر پلی‌اتر سولفون به‌دلیل قیمت مناسب و در دسترس بودن، استحکام مکانیکی و شیمیایی و خواص مناسب خود، گزینه‌ی مناسبی برای ساخت غشا است [۵].

در مطالعات متعددی از فرایندهای غشایی و غشاهای نانوکامپوزیتی برای حذف آلاینده‌های دارویی استفاده شده است. در میان آن‌ها بجنورد و همکارانش در سال ۲۰۱۸ غشاهای نانوکامپوزیت لایه نازک پلی‌آمیدی (پلی‌سولفون/پلی‌وینیل‌الکل/نانورس) را برای حذف سه آلاینده دارویی ایبوپروفن، ناپروکسن و آموکسی‌سیلین مورد استفاده قرار دادند. در این پژوهش با افزودن مواد نانو ساختار، شار آب خالص از ۶/۸ به  $1.4/4 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  افزایش و دفع نمک از ۹۵ درصد به ۷۸ درصد کاهش یافت [۶]. نصراللهی و همکارانش در سال ۲۰۲۰ غشاهای اولترافیلتراسیون میکرومتخلخل پلی‌اتر سولفون را با روش وارونگی فازی توسط غیرحلال تهیه کرده و سپس آن‌ها را با نانوذرات اکسیدمس اصلاح کردند. نتایج نهایی آن‌ها نشان داد که استفاده از این نانوذره بهبود خواص آب‌دوستی و ضدگرفتگی غشا را به دنبال دارد. غشا با ۰/۲ درصد وزنی افزودنی، شار آب حداکثری  $1.87/0 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  را به همراه داشت. به‌علاوه غشای مخلوط با ۰/۱ درصد وزنی افزودنی، بهترین عملکرد ضدرسوبی را با نسبت بازیابی شار ۶۰ درصد نشان داد [۷]. مودی و همکارانش در سال ۲۰۲۰، غشای پلی‌اتر سولفون اصلاح شده با نانو ورقه‌های زنولیتی ایمیدازولات فریم (ZIF-L) و نانو صفحات اکسیدگرافن کربوکسیله‌شده را برای حذف آموکسی‌سیلین از محلول آبی استفاده کردند و افزایش شار و مقاومت در برابر گرفتگی را بررسی نمودند. طبق نتایج، شار آب خالص به مقدار  $1.3/5 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  افزایش یافت و همچنین خاصیت ضدرسوب با بازیابی شار ۹۵/۱ درصد بهبود یافت. به‌علاوه درصد دفع آموکسی‌سیلین از ۷۴ تا ۹۸ درصد در این پژوهش ثبت شد [۸]. سنتز غشای اولترافیلتراسیون پلی‌سولفون اصلاح‌شده با نانوذرات  $\text{SiO}_2$  باهدف حذف آموکسی‌سیلین از محلول آبی، توسط شکاک و همکارانش بررسی شد. نتایج نشان داد که  $\text{SiO}_2$  به‌طور قابل توجهی آب‌دوستی و نفوذپذیری غشا را به دلیل حضور گروه‌های حاوی اکسیژن بهبود می‌بخشد. پیشرفت‌های قابل توجهی در خواص ضد رسوب غشاهای اصلاح شده مشاهده شد. شار آب خالص برای غشای اصلاح‌شده  $1.6/6 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  بود که با اصلاح غشا به  $1.2/28 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  رسید. ارزیابی عملکرد غشا نشان داد که با افزایش نانوذرات از ۰ تا ۴ درصد وزنی، عملکرد جداسازی آموکسی‌سیلین از ۶۶/۵۲ درصد به ۸۹/۸۱ درصد رسید [۹]. در تحقیق دیگری برای تصفیه‌ی مایع باقی‌مانده از مرحله تبلور سفالکسین، از غشاهای NF تجاری از نوع کامپوزیتی پلی‌آمید استفاده شده است. لیکور باقی‌مانده از مرحله تبلور سفالکسین حاوی ۷-آمینو-۳-دساکتوکسی سفالوسپورائیک اسید (7-ADCA) و D-فنیل‌گلايسین است که مواد اولیه ارزشمند برای تولید سفالکسین است. نتایج نشان دهنده این است که غشاها همگی دارای بار الکترون‌گاتیوی قوی در سطح، به‌علت وجود گروه‌های عاملی مختلف هستند. طبق نتایج گزارش‌شده، عملکرد جداسازی غشا به‌صورت دفع 7-ADCA تا ۷۶/۹۲ درصد و دفع D-فنیل‌گلايسین تا ۷ درصد ثبت شده است [۱۰]. بیلال و همکاران از نانولوله‌های دی‌اکسیدتیتانیوم به‌عنوان افزودنی در غشاهای نانوفیلتراسیون پلی‌اتر سولفون استفاده کردند. در این تحقیق، هدف افزایش خواص آب‌دوستی و ضدرسوب غشاهای خالص بوده است. غشاهای ماتریس مخلوط ساخته شده تحت آزمایش‌های نفوذپذیری آب و قابلیت دفع املاح قرار گرفتند که منجر به افزایش قابل توجهی در شار آب خالص از ۳۶ به  $1.72 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ، در غشاهایی با ۱ درصد وزنی افزودنی شد. علاوه بر این،

## ۲ بخش تجربی

### ۲-۱ مواد

پلیمر پلی‌اتر سولفون (PES E6020P, Mw=75000 g/mol) به‌عنوان پلیمر پایه از شرکت BASF آلمان تهیه شد. N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF) به‌عنوان حلال پلیمر از شرکت مرک آلمان خریداری شد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) مرک، در فاز آنا تا با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده استفاده شد. پودر خالص آموکسی‌سیلین از شرکت داروسازی دانا (Mw=365.5 gr/mol)، به‌عنوان مدل ریزآلاینده‌ی دارویی فراهم شد. همچنین در این پژوهش آب یون‌زدوده به‌عنوان غیرحلال استفاده شده است.

### ۲-۲ روش ساخت غشا

برای آماده‌سازی تمامی غشاها از روش وارونگی فازی استفاده شد. قبل از آماده‌سازی غشا، پلیمر پلی‌اتر سولفون در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۴۸ ساعت برای حذف هرگونه رطوبت در داخل آون قرار گرفت. سپس مقدار متفاوتی از پلی‌اتر سولفون خشک‌شده به‌تدریج در دی‌متیل‌فرمامید به‌عنوان حلال اضافه شد و به‌طور مداوم به‌مدت ۲۴ ساعت مخلوط شد تا محلول کاملاً همگن به‌دست آید. محلول همگن‌شده به‌مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفت تا حباب‌های احتمالی تشکیل‌شده از بین برود. پس از گذشت زمان لازم برای اطمینان از خروج تمامی حباب‌ها از محلول و عدم ایجاد سوراخ در غشا، از سامانه‌ی دسیکاتور همراه با پمپ خلأ استفاده شد و محلول به‌مدت ۲۰ دقیقه حباب‌زدایی شد. محلول پلیمری آماده‌شده با فیلم‌کش ثابت با عرض تیغه ۱۵ سانتی‌متر و ضخامت حدود ۲۰۰ میکرون روی صفحه‌ی شیشه‌ای تمیز که از قبل با استون تمیز شده بود ریخته‌گری شد. شیشه همراه با فیلم پلیمری بلافاصله در حمام انعقاد حاوی آب مقطر غوطه‌ور شد. دمای حمام انعقاد (CBT) و درصد پلیمر پایه طی مراحل مختلف ساخت غشا بهینه‌سازی شد. پس از اینکه فرایند انعقاد در حمام به‌طور کامل انجام شد، غشاها از حمام خارج شدند و برای اطمینان از خروج کامل حلال و رفع آلودگی‌های احتمالی، به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار داده شد. سپس غشاها بین دو کاغذ صافی تمیز به‌مدت یک روز در دمای محیط نگهداری شدند تا کاملاً خشک شوند. همچنین برای تهیه‌ی غشاها حاوی نانوذرات، ابتدا حلال در دو شیشه آزمایشی در بدار به دو قسمت تقسیم می‌شود. در ظرف شماره یک، پلیمر به حلال اضافه شده و بر روی هم‌زن قرار می‌گیرد تا محلولی همگن به‌دست آید و در ظرف شماره دو نانوذره با مقدار مشخص وزن‌شده طی مراحل مختلف به حلال افزوده می‌شود. در این حالت طی چند مرحله محلول ظرف شماره یک به ظرف شماره دو اضافه می‌شود. در هر مرحله محلول به‌مدت زمان ۱۵ دقیقه روی هم‌زن قرار گرفته و پس از آن به‌مدت ۱۵ دقیقه برای دستیابی به پراکندگی یکنواخت نانوذرات، در دستگاه فراصوت قرار می‌گیرد. بعد از طی تمامی این مراحل، محلول نهایی به‌مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه فراصوت قرار می‌گیرد و پس از حباب‌زدایی توسط دسیکاتور و پمپ خلأ، محلول همانند قسمت قبل آماده فیلم‌شدن می‌شود. ترکیب درصد تمامی غشاها ساخته‌شده در جدول ۱ و ۲ گزارش شده است.

آزمایش‌های پایداری بلندمدت، کاهش اندکی در شار (با حفظ بازده حذف رنگ) در مدت زمان ۳۶ ساعت را نشان دادند که این امر پایداری غشا را تأیید کرد. آزمایش‌های ضد رسوب، نسبت بازیابی شار ۹۳ درصد را نشان داد که نشان‌دهنده مقاومت عالی در برابر رسوب است [۱۱]. جاسیم و همکاران برای کاهش رسوب‌گذاری غشاهای پلی‌اتر سولفون، از افزودن ترکیبات آب‌دوست به محلول پلیمری استفاده کردند. بدین منظور غشاهای پلی‌اتر سولفون با روش وارونگی فازی و با غلظت‌های مختلف از نانوذرات اکسیدگرافن ساخته شدند. نتایج نشان دادند که با افزودن نانوذرات، تخلخل و آب‌دوستی افزایش، تمایل به رسوب‌گذاری کمتر و همچنین گزینش‌پذیری بهبود می‌یابد. طبق نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، زمانی که ساختار غشا از حالتی با تخلخل کمتر به ساختاری با تخلخل بیشتر تغییر می‌کند شار آب تا ۸۳ درصد افزایش می‌یابد [۱۲]. میرخلفی و همکاران به بهینه‌سازی خواص غشای پلی‌اتر سولفون و افزایش اثربخشی آن‌ها در حذف آلاینده‌های دارویی پرداختند. در این تحقیق از زئولیت Ce-NaY به‌منظور افزایش تخلخل، آب‌دوستی و ویژگی‌های ضد رسوبی استفاده شده است که غشاهای اصلاح‌شده، دارای پایداری حرارتی بهتر و ساختاری متخلخل بودند. غشای بهینه حاوی ۰/۶ درصد افزودنی در فشار ۵ بار به شار آب 1.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> ۸۶ رسید که بالاتر از شار آب غشای خالص بود. آزمایش‌های ضد گرفتگی، نسبت بازیابی شار ۹۲ درصد را برای غشا بهینه نشان دادند. همچنین آزمایش‌های دفع دارو، حذف ۹۴ درصد تا ۹۷ درصد از داروهای مختلف، از جمله آموکسی‌سیلین، پنی‌سیلین، لووفلوکساسین، فاموتیدین، رانیتیدین و سفامیزین را نشان دادند. این تحقیق نشان داد که فرایند نانوفیلتراسیون، ظرفیت بالاتری برای حذف داروهایی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها را دارد [۱۳]. دینگ و همکاران در سال ۲۰۲۵ به ادغام نانو ذرات دو فلزی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> غشاهای نانو کامپوزیتی لایه نازک پرداختند. این اقدام منجر به شار آب 1.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> ۱۰/۵ و دفع نمک سولفات سدیم ۹۷/۱ درصد شد. به‌علاوه میزان دفع تتراسایکلین، کلیندامایسین فسفات و توپراماسین به ترتیب ۹۷/۱، ۹۵ و ۸۷ درصد بوده که تحت تأثیر ترکیب مولکولی و بار آن‌ها قرار داشت [۱۴]. منصورحسین و همکارانش برای اصلاح غشاهای پلی‌اتر سولفون برای حذف رنگ از فاضلاب صنعتی، از سنتز نوعی نانو ساختار هیبریدی که شامل نانوسیم‌های تیتانیوم پوشش داده‌شده با نانوذرات آهن (TiO<sub>2</sub> NWS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بود استفاده کردند. نتایج نشان دادند که غشا با ۰/۷ گرم از محتوای نانو ساختار، دارای شار آب خالص 1.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> ۹۳ و دفع رنگ بیش از ۹۸ درصد است [۱۵]. در برخی مطالعات غشای استفاده‌شده، تجاری یا از نوع اولترافیلتراسیون بوده است. همچنین در بقیه مطالعات از سایر نانوذرات برای بهبود خواص غشا استفاده شده است. طبق مطالعات انجام‌شده، به‌علت بالاتر بودن برش وزن مولکولی (MWCO) غشاهای اولترافیلتراسیون از وزن مولکولی اکثر آلاینده‌های دارویی و به‌دنبال آن کاهش کارایی مکانیزم غربال مولکولی، فرایند اولترافیلتراسیون بازده پایینی در حذف آلاینده‌های دارویی دارد [۱۶]. همچنین تهیه غشاهای چندلایه نسبت به غشاهای تک‌لایه پرهزینه‌تر و فرایند ساخت پیچیده‌تری دارد. بنابراین در این مطالعه غشای پلیمری پلی‌اتر سولفون حاوی نانوذرات TiO<sub>2</sub> ساخته‌شده و سپس به بررسی عملکرد این غشا در حذف آموکسی‌سیلین از محلول آبی در فرایند نانوفیلتراسیون پرداخته خواهد شد.

SEM ساخت شرکت فیلیپس هلند مدل XI30 برای آزمون غشاها استفاده شد. برای آماده‌سازی، ابتدا نمونه‌ها درون آب خالص خیس شده، سپس درون نیتروژن مایع منجمد و شکسته شده و تمامی نمونه‌ها قبل از آزمایش برای پیشگیری از تجمع الکترون‌ها با لایه نازکی از فلز طلا پوشش داده می‌شوند.

### ۲-۳-۴ آزمون زاویه تماس (Contact Angle)

این آزمون برای توصیف خصوصیات سطحی غشاها انجام می‌گیرد. تغییرات در خواص آب‌دوستی غشاهای سنتز شده با اندازه‌گیری زاویه تماس با استفاده از روش قطره ساکن (چسبیده) مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور ۴ تا ۵ میکرولیتر از آب مقطر با استفاده از سرنگ میکرو به بالای غشا وارد شد و زاویه بین سطح غشا و قطره چسبیده تعیین شد. برای به حداقل رساندن خطا و اطمینان از صحت نتایج، بخش‌های مختلف هر غشا به‌طور تصادفی در سه تکرار اندازه‌گیری شده و مقادیر میانگین گزارش شدند.

### ۲-۳-۵ آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای بررسی توپوگرافی سطح غشا از این روش استفاده شده که در آن به بررسی پستی بلندی‌های سطح پرداخته می‌شود. نمونه‌ها در اندازه‌های  $10 \times 10$  میکرومتر و ضخامت حدود  $100$  میکرون با روش تماسی تحت آزمون قرار گرفتند. در این آزمون پارامترهای مختلفی از جمله مقدار میانگین زبری (Ra)، میانگین اختلاف بین پایین‌ترین دره‌ها و بلندترین قله‌ها (Rt) و جذر میانگین مربعات (Rq) محاسبه می‌شود.

### ۲-۳-۶ تخلخل و میانگین شعاع منافذ

تخلخل غشا ( $\epsilon$ ) به‌صورت درصد حجم منافذ تقسیم بر حجم کل غشا تعریف می‌شود. بر این اساس، با استفاده از روش وزن‌سنجی و با تعیین وزن مایع (آب خالص)، در منافذ غشا و مطابق معادله ۱، درصد تخلخل محاسبه می‌شود [۹]:

$$\epsilon = \frac{W_w - W_d}{\rho_w AL} * 100 \quad (1)$$

در این رابطه  $\epsilon$  درصد تخلخل،  $W_w$  وزن غشا مرطوب (gr)،  $W_d$  وزن غشا خشک (gr)،  $\rho_w$  چگالی آب ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ )، A مساحت سطح غشا ( $\text{cm}^2$ ) و L ضخامت غشا (cm) است.

برای انجام این کار ابتدا از هر غشا سه نمونه‌ی خشک‌شده در ابعاد تقریباً یکسان ( $5 \times 7$  سانتی‌متر) برش داده می‌شود. سپس وزن غشاهای خشک توسط ترازوی دیجیتال چهار رقم اعشار اندازه‌گیری شده و پس از آن در آب مقطر به مدت ۲۴ ساعت نگاه‌داری می‌شود. بعد از گذشت ۲۴ ساعت، غشاهای مرطوب از آب مقطر خارج شده و با یک دستمال کاغذی، آب سطحی آن‌ها با دقت گرفته شده و در نهایت غشا مرطوب مجدداً وزن می‌شود. این عمل سه بار در فاصله زمانی سه روز متوالی تکرار می‌شود تا از اشباع شدن غشاها اطمینان حاصل شود. در نهایت میانگین درصد تخلخل هر سه غشا به صورت عدد نهایی گزارش می‌شود. پس از محاسبه درصد تخلخل و دبی حجمی عبوری از هر غشا، میانگین شعاع منافذ، طبق رابطه

### جدول ۱ ترکیب درصد اجزای غشاهای خالص

Table 1 Percentage composition of pure membrane components

Membrane number	PES (wt. %)	DMF (wt. %)	CBT(°C)
MB1	15	85	30
MB2	20	80	30
MB3	20	80	25
MB4	21	79	25
MB5	22	78	25
MB6	22	78	23
MB7	22	78	20

### جدول ۲ ترکیب درصد اجزای غشای حاوی نانوذرات $\text{TiO}_2$

Table 2 Percentage composition of membrane components containing  $\text{TiO}_2$  nanoparticles

Membrane number	PES(wt. %)	$\text{TiO}_2$ (wt. %)	DMF(wt. %)	CBT(°C)
MT1	22	0.2	77.8	20
MT2	22	0.5	77.5	20
MT3	22	1	77.0	20

### ۲-۳ آزمون‌های مشخصه‌یابی

#### ۲-۳-۱ آزمون FT-IR

برای تشخیص حضور گروه‌های عاملی از آزمون FT-IR استفاده می‌شود. در این آزمون شناسایی گروه‌های عاملی موجود در غشا از طریق تاباندن پرتو فروسرخ، جذب تابش توسط گروه‌های عاملی و انعکاس حرکات خاص مولکولی شامل ارتعاش، خمش و کشش انجام می‌شود. برای انجام این آزمون از غشا در اندازه  $4 \times 2$  سانتی‌متر استفاده شد. غشا با آب مقطر شستشو داده شده و در آن در دمای  $40$  درجه قرار داده شد تا خشک شود.

#### ۲-۳-۲ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

دستگاه XRD، اشعه ایکس را در زوایای مختلف به نمونه می‌تاباند و نتیجه را به صورت نمودار ترسیم می‌کند. در این نمودار قله‌هایی دیده می‌شود که هر قله مربوط به پراش اشعه ایکس از مجموعه‌ی صفحات اتمی خاصی است. با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore، نمودار به دست آمده با نمودارهای مرجع مقایسه شده و ماده مورد آزمایش شناسایی می‌شود. در این پژوهش برای اطمینان از خلوص نانوذرات و شناسایی آن‌ها در ساختار غشا، از این آزمون استفاده شده است.

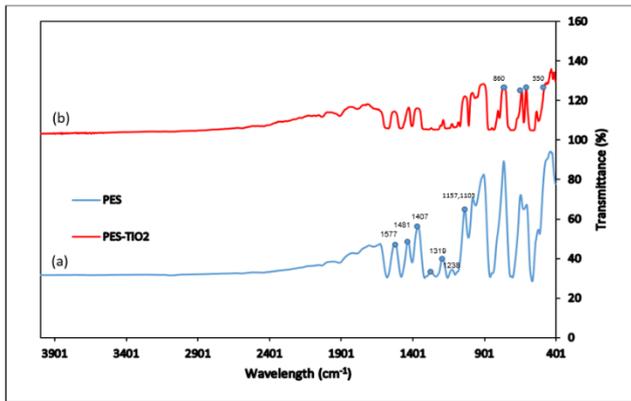
#### ۲-۳-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

این آزمون به صورت گسترده برای مشخص کردن ویژگی‌های کیفی (مشاهده بصری) و کمی (شکل و اندازه حفرات، ضخامت لایه‌ها، تخلخل و غیره) و همچنین سطح مقطع عرضی غشاها به کار می‌رود. در این پژوهش از دستگاه

### ۳ بحث و نتایج

#### ۳-۱ آزمون FT-IR

طیف تبدیل فوریه-فروسرخ پلی‌اترسولفون خالص (a) و پلی‌اترسولفون/دی‌اکسید تیتانیوم (b) در شکل ۱ آورده شده است. همان‌طور که در قسمت a مشاهده می‌شود حضور حلقه‌های بنزن باید سه قله را در محدوده ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰  $\text{cm}^{-1}$  نشان دهد که در طیف پلی‌اترسولفون، سه قله در ۱۵۷۷، ۱۴۸۱ و ۱۴۰۷  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده شد. وجود گروه اتر به دلیل وجود دو قله کششی آن در ۱۳۱۹ و همچنین ۱۲۳۸  $\text{cm}^{-1}$  تأیید شد. دو قله کششی نشان‌دهنده حضور گروه سولفون نیز در ۱۱۵۷ و ۱۱۰۳  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده شد. داده‌های فوق از طیف پلی‌اترسولفون با مطالعات گزارش شده قبلی مطابقت دارد [۲۳، ۲۲، ۲۱]. بخش b نوار وسیع که در محدوده ۸۶۰-۵۵۰  $\text{cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود به ارتعاش خمشی Ti-O نسبت داده می‌شود و تشکیل پیوند اکسید فلزی در نمونه را تأیید می‌کند [۲۴].

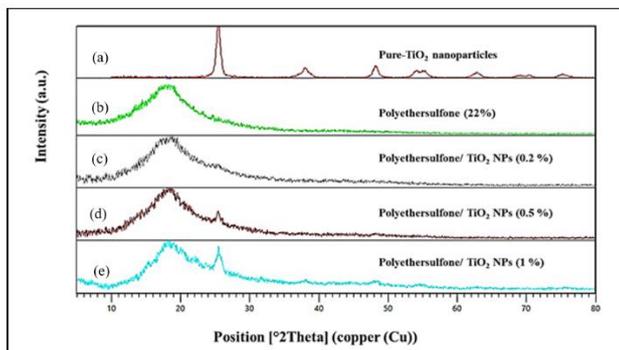


شکل ۱ طیف FT-IR پلی‌اترسولفون خالص و غشا همراه با نانوذره

Figure 1 FT-IR spectrum of pure polyethersulfone membrane and nanoparticle-containing membrane

#### ۳-۲ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم خالص (a)، غشا پلی‌اترسولفون ۲۲ درصد (b)، و غشای کامپوزیت پلی‌اترسولفون با محتوای ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (c-e) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم خالص و غشاهای مختلف

Figure 2 X-ray diffraction patterns of pure titanium dioxide nanoparticles and different membranes

Guerout-Elford-Ferry و داده‌های موجود، مطابق با معادله ۲ به دست می‌آید [۹]. برای محاسبه ضخامت دقیق هر غشا از تصاویر SEM و نرم‌افزار Digimizer نیز استفاده شد.

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times 8 \times \eta \times L \times Q}{\varepsilon \times A \times \Delta P}} \quad (2)$$

در این رابطه  $r_m$  میانگین شعاع منافذ غشا (m)،  $\varepsilon$  درصد تخلخل غشای مورد نظر،  $L$  ضخامت غشا (m)،  $\eta$  گرانشی آب در دمای مورد نظر ( $8.9 \times 10^{-4}$  Pa.s)،  $Q$  دبی حجمی محلول عبوری از غشا ( $\text{m}^3/\text{s}$ )،  $A$  مساحت سطح غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $P$  فشار عملیاتی (Pa) است.

#### ۲-۴ بررسی عملکرد غشا

##### ۲-۴-۱ آزمایش‌های شار آب خالص

برای ارزیابی عملکرد غشاهای سنتز شده و کارایی آن‌ها، از سامانه غشایی جریان عرضی در مقیاس آزمایشگاهی استفاده شد. سامانه غشایی شامل مخزن خوراک ۱۰ لیتری مجهز به سامانه پایداری دما و حسگر دما، پمپ تأمین فشار (۱ تا ۲۰ بار)، فشارسنج و مدول غشایی از جنس فولاد 316L با سطح موثر ۳۵ سانتی‌متر مربع است. برای اندازه‌گیری شار آب خالص، در ابتدا فشار از ۲ تا ۱۰ بار بسته به نوع فرایند از اولترافیلتراسیون به نانوفیلتراسیون تنظیم شد و حجم تراوه به مدت ۲ ساعت در فواصل ۱۵ دقیقه ثبت شد. با بهینه‌سازی درصد پلیمر پایه و رسیدن به فرایند نانوفیلتراسیون و غشای بهینه، طبیعی است که با توجه به ماهیت فرایند، فشار عملیاتی تغییر کند. در نهایت زمانی که غشای بهینه حاصل شد تمامی آزمایش‌ها در فشار ثابت و دمای  $25 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. داده‌های شار آب خالص طبق معادله ۳ گزارش می‌شود:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} \quad (3)$$

در این رابطه  $J$  شار آب خالص ( $\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )،  $Q$  حجم تراوه (lit)،  $A$  مساحت غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $t$  زمان (h) است.

##### ۲-۴-۲ آزمایش‌های جداسازی آموکسی‌سیلین

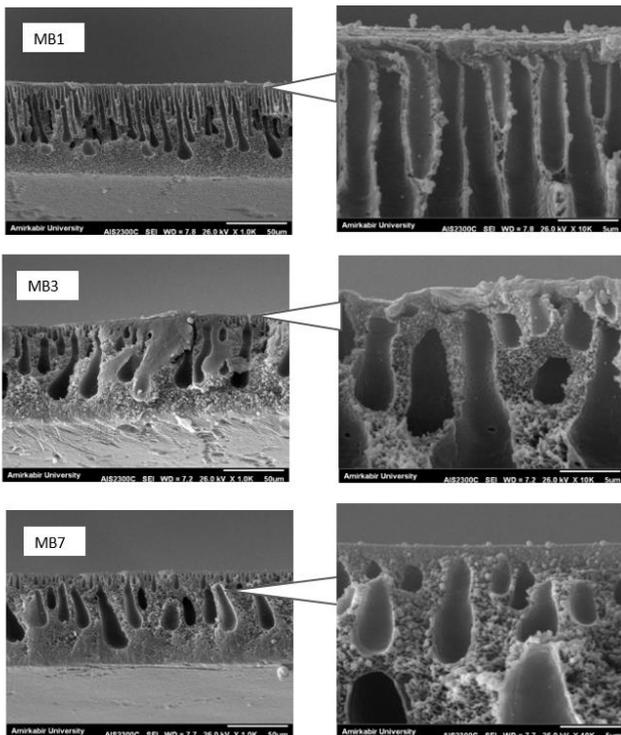
در این مرحله، میزان شار از محلول آموکسی‌سیلین و بازده حذف توسط فرایندهای اولترافیلتراسیون و نانوفیلتراسیون، با غشاهای ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت. غلظت اولیه دارو در محلول خوراک ۱۰۰ mg/l است. همچنین غلظت آموکسی‌سیلین در تراوه با استفاده از طیف‌سنجی نوری UV-Vis در بیشینه طول موج ۲۲۹ نانومتر اندازه‌گیری شد [۱۷، ۱۸، ۱۹]. در نهایت با استفاده از معادله ۴، میزان دفع و درصد جداسازی آموکسی‌سیلین توسط غشاها محاسبه شد [۲۰]:

$$R(\%) = \frac{CF - CP}{CF} \times 100 \quad (4)$$

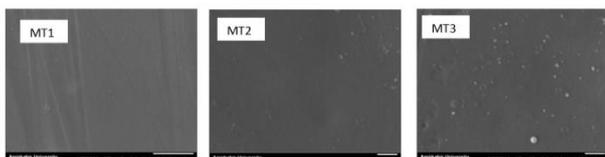
در این رابطه  $R$  ضریب دفع،  $CP$  غلظت در جریان عبوری و  $CF$  غلظت در خوراک است.

همان‌طور که مشهود است غشاها همگی دارای ساختاری نامتقارن هستند که شامل لایه متراکم روئین (سطح فعال غشا) و ساختار متخلخل است. با افزایش غلظت نانوذره  $TiO_2$  از ۰/۲ درصد تا ۱ درصد وزنی، ضخامت لایه پوسته بیشتر شده و تعداد منافذ کوچک اشک‌مانند در این لایه افزایش می‌یابد. علت این امر افزایش گرانیروی محلول ریخته‌گری در اثر افزایش درصد نانوذره است که موجب ایجاد لایه پوسته متراکم‌تر در غشا می‌شود [۳۵]. با افزایش غلظت افزودنی، طول و تعداد حفرات اشک‌مانند در زیر افزایش یافته و تا قسمت‌های پایینی ادامه می‌یابد. بدیهی است که این امر موجب افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش شار خواهد شد. تغییرات به‌وجودآمده در مورفولوژی غشاها به‌علت تغییر در سرعت جابه‌جایی حلال و غیرحلال است. نانوذرات  $TiO_2$  با ماهیت آب‌دوست خود و برهم‌کنش بالا با غیرحلال آب، منجر به تبادل سریع‌تر حلال و غیرحلال شده و با تسریع فرایند جدایش فازی، تعداد و اندازه حفرات انگشت‌مانند را افزایش می‌دهند [۳۶].

در شکل ۵ نقاط سفیدرنگ در تصاویر سطحی غشاها، وجود نانوذرات در ماتریس غشای پلی‌اترسولفون را تأیید می‌کند. در تصویر (MT3) ظهور نقاط پررنگ و بزرگ‌تر سفید می‌تواند نشان‌دهنده درصد پایینی از کلوخگی در غلظت‌های بالاتر نانوذره باشد.



شکل ۳ تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای خالص با غلظت‌های مختلف پلیمر  
Figure 3 SEM images of the cross-section of pure membranes with different polymer concentrations



شکل ۵ تصاویر SEM از سطح غشاهای حاوی نانوذرات  
Figure 5 SEM images of the surface of nanoparticle-containing membranes

در الگوهای نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص (شکل a)، قله‌ها در  $25/53^\circ$ ،  $37/93^\circ$ ،  $48/25^\circ$ ،  $54/18^\circ$ ،  $55/21^\circ$ ،  $62/76^\circ$ ،  $69/00^\circ$ ،  $70/44^\circ$  و  $75/33^\circ$  به‌ترتیب مربوط به وجوه بلوری (۱۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱)، (۲۰۴)، (۱۱۶)، (۲۲۰) و (۲۱۵) است که با طیف استاندارد الگوهای پراش پرتو ایکس صفحات بلوری آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم مطابقت دارد [۲۷،۲۵]. مطالعات پراش اشعه ایکس غشاهای پلی‌اترسولفون ۲۲ درصد (b) نشان می‌دهد که آن‌ها به‌طور کلی آمورف هستند که شامل برآمدگی گسترده در ۲θ محدوده‌ی ۱۰ تا ۳۰ درجه است [۲۸،۲۵]. در ادامه، غشای کامپوزیت پلی‌اترسولفون با محتوای ۰/۲، ۰/۵ و ۱ درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (c-e) مورد بررسی قرار گرفت. تفاوت الگوهای پراش پرتو ایکس در شکل c، d و e نشان می‌دهد که هر سه الگو تا حدودی دارای بازتاب‌های مشابه است؛ اما با افزایش درصد وزنی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم قله‌هایی با شدت بلندتر نمایان می‌شود. غشای هیبریدی پلی‌اترسولفون/دی‌اکسید تیتانیوم (۱ درصد وزنی) دارای سه قله با مشخصه بلوری در  $25/49^\circ$ ،  $37/99^\circ$  و  $48/33^\circ$  است که مشابه قله‌های مشخصه پودر بلوری دی‌اکسید تیتانیوم خالص است. همچنین علاوه بر اوج پراکندگی پلی‌اتر-سولفون که آمورف است، قله‌ها در مقایسه با نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید خالص اندکی به سمت راست جابه‌جا شده است. همان‌طور که مشهود است، نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در طول فرایند تشکیل غشا، در غشا باقی می‌مانند.

### ۳-۳ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

تصاویر SEM مقطعی از غشای پلی‌اترسولفون خالص و تصاویر مقطعی و سطحی از غشا حاوی نانوذرات را می‌توان در شکل‌های ۳ تا ۵ مشاهده کرد. شکل ۳ تصویر سطح مقطع غشاهای خالص (حاوی ۱۵ و ۲۰ و ۲۲ درصد پلی‌اترسولفون) را نشان می‌دهد. به‌طور کلی غلظت‌های پایین پلیمر، منجر به تشکیل غشایی با تخلخل بیشتر با حفره‌های انگشت‌مانند (Finger-like) و کانال‌های بزرگ و طولانی می‌شود. با افزایش غلظت پلیمر، حفره‌ها به حالت کوچک‌تر اشک‌مانند (Tear-like) و در نهایت به ساختار بدون حفره اسفنج‌گونه میل می‌کند به‌طوری که غشا ۲۲ درصد دارای منافذ کوچک نزدیک به سطح و منافذ بزرگ‌تر ناقص (انتها بسته) است و در این حالت بیشتر ضخامت غشا را ساختار اسفنجی تشکیل می‌دهد. نتایج مشابه برای پلی‌سولفون و پلی‌اترسولفون مشاهده و توسط محققین گزارش شد [۳۲،۳۱،۳۰،۲۹،۹]. این تغییرات ساختاری را می‌توان به جنبه‌های ترمودینامیکی و سینتیکی فرایند وارونگی فازی نسبت داد. با افزایش غلظت پلیمر از ۱۵ تا ۲۲ درصد، گرانیروی محلول ریخته‌گری افزایش یافته و بنابراین سرعت تبادل حلال و غیرحلال کاهش می‌یابد که این امر منجر به کاهش کانال‌های انگشت‌مانند و همچنین ایجاد لایه پوست ضخیم‌تر (سطح فعال غشا) می‌شود. این پدیده به این علت است که زمان جابه‌جایی حلال و غیر حلال طولانی‌تر شده و در این فاصله زمانی که برای خروج حلال نیاز است، ذرات پلیمری موجود در لایه‌های اطراف، جای حلال را پر می‌کنند که این عامل باعث ایجاد فضای متراکم‌تری می‌شود [۳۴،۳۳].

شکل ۴ تغییرات مورفولوژیکی سطح مقطع غشای خالص ۲۲ درصد پلی‌اترسولفون را در اثر افزودن نانوذره با مقادیر مختلف نشان می‌دهد.



شکل ۶ زاویه تماس غشاهای خالص  
Figure 6 Contact angle of pure membranes



شکل ۷ زاویه تماس غشاهای حاوی نانوذرات  
Figure 7 Contact angle of membranes containing nanoparticles

جدول ۳ زاویه تماس غشاهای مختلف

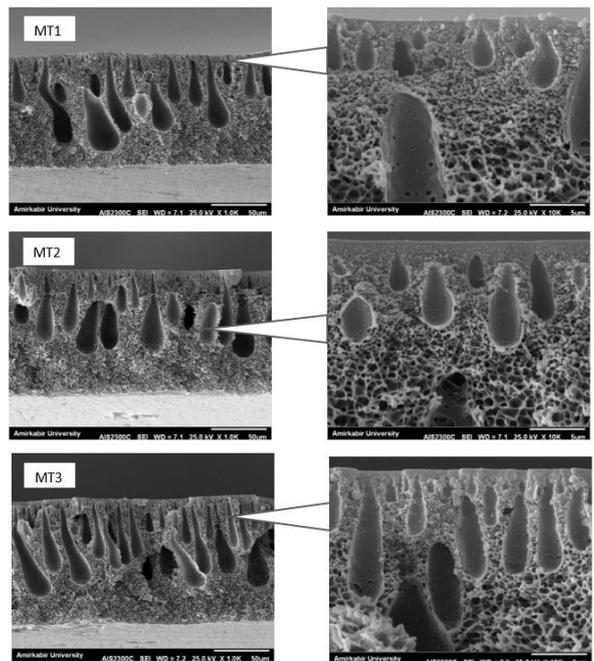
Table 3 Contact angle of different membranes

Membrane type	Contact angle
MB1	69.29
MB3	72.90
MB7	79.96
MT1	67.97
MT2	60.20
MT3	50.56

### ۳-۵ آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

با افزایش درصد پلیمر پایه، از مقدار میانگین زبری (Ra) کاسته و سطح صاف تر می‌شود. تغییر در پارامترهای زبری متناسب با تغییر اندازه منافذ است [۴۱]. در واقع، هنگامی که سطح شامل فرورفتگی‌های عمیق (منافذ) و قله‌های بلند (کلوخه‌ها) است پارامترهای زبری بالایی انتظار می‌رود. بنابراین با افزایش درصد پلیمر و کاهش اندازه منافذ، زبری کاهش می‌یابد. همچنین می‌توان مشاهده کرد که غشا با زبری سطح بالا، نشان‌دهنده شار زیاد و غشا با سطح صاف، نشان‌دهنده شار پایین است که همین رابطه توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۴۲، ۴۳، ۴۴]. در جدول ۴ پارامترهای زبری غشاهای ساخته شده ارائه شده است.

غشای اصلاح شده حاوی ۰/۵ درصد نانوذره، دارای زبری بالاتری نسبت به غشای خالص با همان ترکیب درصد پلیمر است؛ به طوری که عدد زبری میانگین از ۲۳/۵۵ به مقدار ۴۴/۴ نانومتر افزایش یافته است. دلیل افزایش زبری سطح را می‌توان به قرار گرفتن نانوذرات بر روی سطح غشا و اندازه‌های مختلف منافذ غشا نسبت داد. همچنین تجمع نانوذرات بر روی سطح غشا به ویژه در غلظت‌های بالای نانوذرات، بر روی زبری اثرگذار است [۳۵، ۴۵، ۴۶]. تغییر روند افزایش زبری در Rt نسبت به Ra و Rq در سایر مقالات نیز به همین صورت بوده است [۹، ۱۲]. نتایج آزمایش‌ها نشان دادند که افزایش زبری سطح غشا، تأثیر منفی بر عملکرد غشا نداشته که این امر نشان می‌دهد اثرات آب‌دوستی بیشتر از اثرات زبری می‌تواند بر عملکرد غشا تأثیر داشته باشد.



شکل ۴ تصاویر SEM از سطح مقطع غشاهای حاوی غلظت‌های مختلف نانوذرات  
Figure 4 SEM images of the cross-section of membranes containing different concentrations of nanoparticles

### ۳-۴ آزمون زاویه تماس (Contact Angle)

شکل ۶ اثر افزایش غلظت پلی‌اتر سولفون بر زاویه تماس را نشان می‌دهد. همان‌طور که پیداست با افزایش درصد پلیمر، زاویه تماس افزایش یافته و از میزان آب‌دوستی غشا کاسته می‌شود. اثر غلظت پلیمر بر آب‌دوستی غشا با مقادیر زاویه تماس، باید از نظر اندازه منافذ و تخلخل توضیح داده شود [۳۲]. افزایش غلظت پلیمر، سرعت انتشار بین حلال و غیرحلال را کاهش می‌دهد. این امر موجب کاهش تخلخل غشا و اندازه منافذ، در نتیجه کاهش آب‌دوستی و نفوذپذیری غشا می‌شود، که نتایج آزمون زاویه تماس این امر را تأیید می‌کند.

در شکل ۷، زاویه تماس غشاهای حاوی نانوذرات  $TiO_2$  با درصدهای مختلف با غشای خالص بهینه، مقایسه شده است. با افزایش غلظت نانوذرات، زاویه تماس کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش قابل توجه آب‌دوستی غشا است. این افزایش آب‌دوستی به حضور نانوذرات  $TiO_2$  نسبت داده می‌شود زیرا این نانوذرات دارای تعداد زیادی گروه هیدروکسیل هستند. افزایش چگالی گروه‌های آب‌دوست بر سطح غشا در طی فرایند وارونگی فازی، موجب کاهش انرژی بین‌سطحی غشا با آب می‌شود و در نتیجه زاویه تماس کاهش می‌یابد. نتایج مشابهی نیز توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [۹، ۲۵، ۳۵، ۳۷، ۳۸]. در جدول ۳ نتایج آزمون زاویه تماس برای غشاهای مختلف گزارش شده است.

طبق مطالعات انجام شده در مقالات مشابه، غشاهای آب‌دوست شده، کمتر مستعد جذب آلاینده و گرفتگی هستند. همچنین در فرایندهای تمیز کردن، غشاهای آب‌دوست به راحتی تمیز می‌شوند زیرا از محلول‌هایی با پایه آب استفاده می‌شود که به نفوذ مولکول آب و حذف ناخالصی‌ها کمک می‌کند. این روش تمیز کردن مبتنی بر آب، روشی سازگار با محیط زیست محسوب می‌شود [۳۹، ۴۰].

### ۳-۷ عملکرد جداسازی

#### ۳-۷-۱ ارزیابی شار آب خالص (PWF)

همان‌طور که در جدول ۶ ملاحظه می‌شود غشا پلی‌اترسولفون خالص ۱۵ و ۲۲ درصد به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین میزان شار آب را داشته‌اند. با افزایش درصد پلیمر پایه، ساختار و مورفولوژی غشا تغییر می‌کند. همچنین با توجه به ماهیت آب‌گریز غشا پلی‌اترسولفون با افزودن مقدار بیشتر پلیمر، هر چه از فرایند اولترافیلتراسیون به سمت نانوفیلتراسیون پیش می‌رویم از میزان شار عبوری کاسته و فشار عملیاتی افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت پلیمر و کاهش سرعت انتشار بین حلال و غیرحلال، تخلخل غشا و اندازه منافذ کاهش یافته و منجر به آب‌دوستی و نفوذپذیری کمتر غشا می‌شود. وجود لایه فوقانی ضخیم‌تر مشاهده‌شده از مطالعه SEM با نتایج نشان‌داده‌شده در جدول ۶ مطابقت دارد. از آنجا که شار آب با ضخامت غشا نسبت معکوس دارد، با ضخیم‌تر شدن لایه بالایی، شار کمتری (مقاومت هیدرولیکی بیشتر) مشاهده می‌شود [۳۲].

با اصلاح غشای خالص ۲۲ درصد و افزودن نانوذرات در غلظت‌های مختلف، بهبود قابل توجهی در شار مشاهده می‌شود. این افزایش شار بیانگر ایجاد حفرات بیشتر در ساختار غشا و تغییر در مورفولوژی آن بر اثر حضور نانوذرات آب‌دوست است، پدیده‌ای که با نتایج تصاویر SEM نیز مطابقت دارد. بر اساس نتایج آزمون زاویه تماس، نانوذرات با کاهش زاویه تماس و افزایش آب‌دوستی غشا، موجب بهبود شار آب خالص شده‌اند. علاوه بر این، غشاهای آب‌دوست به دلیل تمایل کمتر به رسوب‌گذاری و گرفتگی، احتمال افزایش شار عبوری آب را بیشتر می‌کنند. همچنین افزایش تخلخل در غشاهای اصلاح‌شده نقش مؤثری در بهبود شار داشته است به گونه‌ای که مقدار شار آب از ۱/۱۹ به حداکثر  $53/04 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  افزایش یافته است. این امر نشان‌دهنده اثر مثبت نانوذرات بر افزایش آب‌دوستی و خاصیت ترشوندگی غشا است.

جدول ۶ نتایج شار آب خالص برای غشاهای مختلف

Table 6 The results of pure water flux for different membranes

Membrane type	PWF ( $\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	P (bar)
MB1(PES15%)	62.00	2
MB2(PES20%)	5.30	7
MB3(PES20%)	5.12	7
MB4(PES21%)	3.89	10
MB5(PES22%)	2.17	10
MB6(PES22%)	1.52	10
MB7(PES22%)	1.19	10
MT1(PES22%+TiO <sub>2</sub> 0.2%)	5.75	10
MT2(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 0.5%)	28.66	10
MT3(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 1%)	53.04	10

### جدول ۴ پارامترهای زبری سطح غشاهای مختلف

Table 4 Surface roughness parameters of different membranes

Membrane	Ra (nm)	Rq (nm)	Rt (nm)
MB1	56.64	62.98	442.51
MB2	42.97	48.25	228.56
MB7	23.55	27.10	182.03
MT2	44.40	52.33	298.51

### ۳-۶ تخلخل و میانگین شعاع منافذ

با استفاده از رابطه‌های ۱ و ۲، نتایج تخلخل سنجی و شعاع میانگین نمونه‌ها تعیین شد که در جدول ۵ قابل مشاهده است. با افزایش درصد پلیمر پایه، میزان تخلخل و به تبع آن اندازه حفرات کاسته شده است که این امر با تصاویر SEM قسمت‌های قبل مطابقت دارد. بیش‌ترین و کم‌ترین تخلخل به ترتیب مربوط به غشا پلی‌اترسولفون ۱۵ درصد و ۲۲ درصد است. همچنین TiO<sub>2</sub> بر تخلخل غشاهای اصلاح‌شده تأثیر دارد؛ به طوری که تخلخل همه‌ی غشاهای اصلاح‌شده نسبت به غشای خالص پلی‌اترسولفون بهبود می‌یابد. همان‌طور که در مباحث قبلی اشاره شد خصوصیات تخلخل غشا به نرخ انتقال جرم محلول پلیمر در طول فرایند وارونگی فازی بستگی دارد [۴۷]. گروه‌های آب‌دوست نانوذرات TiO<sub>2</sub>، فرایند تشکیل غشا را با افزایش نرخ تبادل بین حلال و غیرحلال، تسریع می‌بخشند. بنابراین فرایند شکل‌دهی منافذ افزایش می‌یابد [۳۶]. این امر نشان می‌دهد که تا حدودی اثر آب‌دوستی بر مورفولوژی غشا، بر اثر گرانی غلبه می‌کند و به این ترتیب تخلخل و اندازه منافذ غشا با افزودن نانوذره افزایش می‌یابد. نتایج مشابه توسط همکاران مشاهده شد [۳۲، ۹]. از غلظت ۰/۵ تا ۱ درصد تغییر خاصی در اندازه منافذ مشاهده نمی‌شود که به این علت است که در غلظت‌های بالا، نانوذرات در میان بخش‌های زنجیرهای پلیمری قرار می‌گیرند و مانع از گسترش آن‌ها می‌شوند. در نتیجه اندازه منافذ در غلظت‌ها بالاتر تغییر چندانی نمی‌کند [۳۷].

جدول ۵ مقادیر درصد تخلخل و میانگین شعاع حفرات

Table 5 Values of porosity percentage and average pore radius

Membrane	ε%	rm(nm)	Type
MB1(PES15%)	71.41	21.00	UF
MB2(PES20%)	47.00	2.57	NF
MB3(PES20%)	39.49	2.31	NF
MB4(PES21%)	38.23	2.00	NF
MB5(PES22%)	36.74	1.62	NF
MB6(PES22%)	35.54	1.38	NF
MB7(PES22%)	31.38	1.32	NF
MT1(PES22%+TiO <sub>2</sub> 0.2%)	32.56	2.84	NF
MT2(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 0.5%)	34.12	6.00	NF
MT3(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 1%)	51.61	6.36	NF

موجب کاهش درصد جداسازی شده که این به دلیل ایجاد حفرات بزرگ‌تر در ساختار غشا و کاهش اثر غربال مولکولی است [۴۸]. برای مقایسه نتایج این مطالعه با تحقیقات پیشین، عملکرد غشاهای مختلف در جداسازی آموکسی سیلین از آب در جدول ۸ ارائه شده است.

جدول ۷ نتایج شار و دفع

Table 7 Permeation flux and rejection results

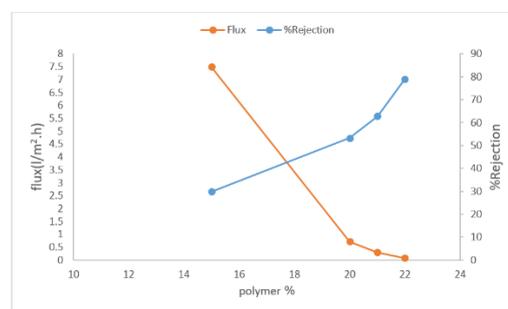
Membrane	%R	Permeation flux (l.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Type
MB1(PES15%)	29.81	55.01	UF
MB2(PES20%)	53.31	5.00	NF
MB3(PES20%)	56.10	3.23	NF
MB4(PES21%)	62.83	2.98	NF
MB5(PES22%)	72.33	2.00	NF
MB6(PES22%)	73.51	1.49	NF
MB7(PES22%)	79.00	0.72	NF
MT1(PES22%+TiO <sub>2</sub> 0.2%)	81.11	5.11	NF
MT2(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 0.5%)	85.72	27.32	NF
MT3(PES22%+ TiO <sub>2</sub> 1%)	70.03	51.81	NF

#### ۴ نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر غشا پلی‌اترسولفون خالص و غشا پلی‌اترسولفون حاوی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم با روش وارونگی فاز ساخته شد. این غشا به منظور حذف مولکول آموکسی سیلین از آب مورد استفاده قرار گرفت. هدف اصلی از انجام این پروژه ساخت غشایی با شار و بازده مناسب بود تا بتواند در جداسازی آلایندة دارویی از محیط آبی موثر واقع شود. در این راستا بهینه‌سازی درصد پلیمر پایه، جهت حصول نتایج مطلوب و اثر افزودنی بر میزان شار و دفع دارو بررسی شد. همچنین آزمون‌های مختلف طیف‌سنجی فرسوخ، پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آزمون زاویه تماس و میکروسکوپ نیروی اتمی انجام شد. نتایج نشان داد غشای پلی‌اترسولفون در محدوده فرایند نانوفیلتراسیون، بازده بالایی در حذف آموکسی سیلین دارد؛ اما عیب آن شار پایین غشاهای نانوفیلتراسیون است که با اصلاح غشا سعی در بهبود آن شده است. با افزایش درصد پلیمر پایه و کاهش دمای حمام، اندازه منافذ کاهش یافته است در نتیجه اثر غربال مولکولی افزایش و به تبع آن درصد جداسازی بهبود می‌یابد. به طوری که با افزایش درصد پلیمر از ۱۵ تا ۲۲ و کاهش دمای حمام از ۳۰ تا ۲۰ درجه سانتی‌گراد، درصد جدایش دارو از ۲۹/۸۱ به ۷۹ درصد رسید. در نتایج آزمون FT-IR و XRD حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم به وضوح قابل مشاهده است. تصاویر SEM نشان داد که با افزودن نانوذرات، تشکیل منافذ کوچک اشک‌مانند در لایه فعال افزایش یافت. بدیهی است که این امر موجب افزایش تخلخل و در نتیجه افزایش شار آب خالص، از ۱/۱۹ l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> به مقدار بیشینه ۵۳/۰۴ l.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> (غشا با ۱ درصد وزنی نانوذره) شد. همچنین افزایش آب‌دوستی غشاها در اثر افزودن نانوذرات TiO<sub>2</sub> با کاهش زاویه تماس و افزایش نفوذپذیری تأیید شد. نتایج آزمون AFM نشان می‌دهد که افزودن نانوذره، موجب افزایش زبری غشا می‌شود. همچنین با افزایش شار و درصد

#### ۳-۷-۲ دفع آموکسی سیلین

شکل ۸ میزان دفع و شار نفوذ غشاهای خالص را نشان می‌دهد. اهمیت بهینه‌سازی درصد پلیمر پایه این‌گونه بیان می‌شود که درصد پلیمر روی ساختار، حفرات و در نهایت عملکرد غشا اثر مستقیم دارد. درصد پلیمر بالا موجب کاهش تخلخل و افزایش مقاومت مکانیکی می‌شود؛ اما نفوذپذیری و تراوایی را کاهش می‌دهد. در مقابل، درصد پایین‌تر پلیمر ممکن است منجر به غشای متخلخل شود در نتیجه بهینه‌سازی درصد پلیمر پایه، تعادلی بین شار آب و قدرت جداسازی (دفع) ایجاد می‌کند. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، عملکرد غشا ۱۵ درصد یعنی فرایند اولترافیلتراسیون در جداسازی آلایندة دارویی پایین است. همچنین به علت بالاتر بودن برش وزن مولکولی غشاهای اولترافیلتراسیون (حدود ۱۰۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰۰ دالتون) از وزن مولکولی آلایندة‌های دارویی (۲۰۰ تا ۸۰۰ دالتون)، سازوکار حذف بر مبنای اندازه در غشای اولترافیلتراسیون کارایی ندارد.



شکل ۸ میزان دفع و شار نفوذ غشاهای پلی‌اترسولفون

Figure 8 Rejection rate and permeation flux of polyethersulfone membranes

طبق مطالعات انجام‌شده، سازوکار حذف بر پایه‌ی اندازه (غربال‌گری مولکولی) عامل اصلی جداسازی ترکیبات خنثی و آب‌دوست است و می‌تواند در غشاهای نانوفیلتراسیون موجب بازده حذف بسیار بالا، در حدود ۸۵ درصد، شود [۱۶]. با افزایش درصد پلیمر پایه همان‌گونه که از جدول ۷ مشخص است به دلیل وارد شدن به محدوده‌ی نانوفیلتراسیون، درصد دفع آموکسی سیلین افزایش می‌یابد که این امر اهمیت بهینه‌سازی پلیمر را در دفع آموکسی سیلین نشان می‌دهد به طوری که در غلظت‌های بالاتر پلیمر، جداسازی بر مبنای حذف اندازه خواهد بود. با افزایش درصد پلیمر پایه و به دنبال آن افزایش گرانیوی محلول ریخته‌گری، فرایند جدایش فازی به تأخیر می‌افتد و موجب تراکم بیشتر منافذ و کوچک شدن حفرات غشا تا محدوده نانوفیلتراسیون می‌شود [۲۹، ۳۰]. به علاوه کاهش دمای حمام انعقاد بر کوچک تر شدن منافذ غشا اثرگذار بوده است که این امر اثر غربال مولکولی را در غشای نانوفیلتراسیون تقویت می‌کند. بنابراین با افزایش غلظت پلیمر، از مقدار شار عبوری کاسته و درصد دفع افزایش می‌یابد.

همان‌طور که نتایج جدول ۷ نشان می‌دهد با افزودن نانوذرات، شار عبوری از غشا تا حد زیادی بهبود یافته است که می‌توان این امر را به افزایش تخلخل غشا، کاهش زاویه تماس و افزایش آب‌دوستی نسبت داد. در واقع با افزایش درصد نانوذرات، نفوذ مولکول‌های آب به غشا تسهیل یافته و درصد دفع دارو به مقدار کمی افزایش می‌یابد. همچنین نانوذرات، فضاهای خالی بین زنجیره‌های پلی‌اترسولفون را اشغال کرده و به مقدار کمتری از مولکول‌های دارو، اجازه عبور می‌دهند. از طرفی افزودن ۱ درصد نانوذره

و غلظت خوراک ورودی بر بازده جداسازی بپردازند. یکی از محدودیت‌های این نوع غشاها، گرفتگی آن‌ها است که با آزمون‌های بلندمدت می‌توان عملکرد صنعتی آن‌ها را بررسی کرد. همچنین از دیگر محدودیت‌های مهم غشاها، پلیمری، پایداری شیمیایی پایین و احتمال پارگی آن‌ها است. از این‌رو، برای به‌کارگیری این غشاها در مقیاس صنعتی، بررسی و بهبود پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی آن‌ها ضروری بوده و انجام مطالعات بیشتر در این زمینه پیشنهاد می‌شود.

جداسازی، در مجموع نانوذره اثر مثبتی بر غشاهای خام ایجاد کرده و تأثیر منفی بر خواص غشا نداشته است. در ادامه با افزایش نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، عملکرد جداسازی آموکسی‌سیلین از ۷۹ به ۸۵/۷۲ درصد رسید. یافته‌ها نشان می‌دهند غشا حاوی ۰/۵ درصد نانوذره با شار  $27/32 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  و دفع ۸۵/۷۲ درصد بهترین عملکرد را دارد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که غشا اصلاح‌شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به دلیل خواص آبدوستی بالا، شار و دفع قابل قبول، می‌تواند نتایج رضایت‌بخشی را در کاربردهای عملی ارائه دهد. تحقیقات آینده می‌توانند به بررسی تأثیر شرایط دیگری همچون دما، فشار

#### جدول ۸ نتایج تحقیقات پیشین

Table 8 The results of previous research

No.	Membrane name	Process type	Effluent type	Operating conditions	% Rejection	PWF	Ref
1	SR2, SR3	NF	synthetic	C:500 mg/L T:22 °C P:12.5 bar	64.9	SR2 7.5 SR3 2.1 l/(m <sup>2</sup> .h.bar)	[49]
2	NF-CK	NF	synthetic	T:25 °C PH:5 C:5 mol/lit	>70	-	[50]
3	NF-HL	NF	synthetic	T:25 °C PH:5 C:5 mol/lit	>70	-	[50]
4	UF-JK	UF	synthetic	T:25 °C PH:5 C:5 mol/lit	40	-	[50]
5	PEG-400 PEG-1500 PEG-3000 PEG-6000	NF	synthetic	pH=8.3 irradiation time=30 min T: 25 °C P:3 bar C:100 mg/L	<60	-	[51]
6	NF Membrane	NF	synthetic	T:25 °C, P:3 bar C:100 mg/L	85	103.8 l.m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup>	[52]
7	AnMBR	UF	pharmaceutical wastewater	-	73.2	-	[53]

14. Ding Y., Zhang H., Shen L., Jiao Y., Xu Y., and Lin H., Pioneering integration of bimetallic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles into polyamide nanofiltration membranes for enhanced antibiotic wastewater treatment, *Journal of Cleaner Production*, 518, 145969-145977, 2025.
15. Hussein M.M., Alsahy Q.F., Gar Alalm M., and El-Halwany M.M., Optimization of Developed TiO<sub>2</sub> NWs-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Modified PES Membranes for Efficient NBB Dye Removal, *ChemEngineering*, 9 (4), 82-102, 2025.
16. Taheran M., Brar S.K., Verma M., Surampalli R.Y., Zhang T.C., and Valéro J.R., Membrane Processes for Removal of Pharmaceutically Active Compounds (PhACs) from Water and Wastewaters, *Science of The Total Environment*, 547, 60-77, 2016.
17. Bojnourd F.M., and Pakizeh M., Preparation and Characterization of a PVA/PSf Thin Film Composite Membrane After Incorporation of PSSMA into a Selective Layer and its Application for Pharmaceutical Removal, *Separation and Purification Technology*, 192, 5-14, 2018.
18. Derakhsheshpoor R., Homayoonfal M., Akbari A., and Mehrnia M.R., Amoxicillin Separation from Pharmaceutical Wastewater by High Permeability Polysulfone Nanofiltration Membrane, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11(9), 1-10, 2013.
19. Homayoonfal M., and Mehrnia M.R., Amoxicillin Separation from Pharmaceutical Solution by pH Sensitive Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 130, 74-83, 2014.
20. Brami M V., Oren Y., Linder C., and Bernstein R., Nanofiltration Properties of Asymmetric Membranes Prepared by Phase Inversion of Sulfonated Nitro-polyphenylsulfone, *Polymer (Guildf)*, 111, 137-147, 2017.
21. Koloti L.E., Gule N.P., Arotiba O.A., and Malinga S.P., Recent Applications of Laccase Modified Membranes in the Removal of Bisphenol A and Other Organic Pollutants, *Emerging Trends in Chemical Sciences*, 285-312, 2017.
22. Alenazi N.A., Hussein M.A., Alamry K.A., and Asiri A.M., Nanocomposite-based aminated Polyethersulfone and Carboxylate Activated Carbon for Environmental Application. A real sample analysis, *Journal of Carbon Research*, 4(2), 1-22, 2018.
23. Noel Jacob K., Senthil Kumar S., Thanigaivelan A., Tarun M., and Mohan D., Sulfonated Polyethersulfone-based Membranes for Metal Ion Removal via a Hybrid Process, *Journal of Membrane Science*, 49, 114-122, 2014.
24. Shirke B.S., Korake P V., Hankare P.P., Bamane S.R., and Garadkar K.M., Synthesis and Characterization of Pure Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 821-824, 2011.
25. Wu G., Gan S., Cui L., and Xu Y., Preparation and Characterization of PES/TiO<sub>2</sub> Composite Membranes, *Applied Surface Science*, 7080-7086, 2008.
26. Hosseini-Sarvari M., and Dehghani A., Visible-light-driven photochemical activity of ternary Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Oxidation C (sp<sup>3</sup>)-H and C (sp<sup>2</sup>)-H Bonds, *New Journal of Chemistry*, 44(39), 16776-16785, 2020.
27. Kumar K.A., Subalakshmi K., and Senthilselvan J., Effect of Mixed Valence State of Titanium on Reduced Recombination for Natural Dye-Sensitized Solar Cell Applications, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 1921-1932, 2016.
28. Modi R., Mehta R., Brahmabhatt H., and Bhattacharya A., Tailor made thin film composite membranes: Potentiality Towards Removal of Hydroquinone from Water, *Journal of Polymers and the Environment*, 25, 1140-1146, 2017.
29. Barth C., Goncalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., and Wolf B.A., Asymmetric Polysulfone and Polyethersulfone Membranes: Effects of Thermodynamic Conditions During Formation on their Performance, *Journal of Membrane Science*, 169, 287-299, 2000.
1. Lucas D., Badia-Fabregat M., Vicent T., Caminal G., Rodríguez-Mozaz S., Balcázar J.L., and Barceló D., Fungal Treatment for the Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Veterinary Hospital Wastewater, *Chemosphere*, 301-308, 2016.
2. Deblonde T., Cossu-Leguille C., and Hartemann P., Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6), 442-448, 2011.
3. Saitoh T., and Shibayama T., Removal and Degradation of  $\beta$ -lactam Antibiotics in Water Using Didodecyldimethylammonium Bromide-modified Montmorillonite Organoclay, *Journal of Hazardous Materials*, 317, 677-685, 2016.
4. Zhang J., Wang Z., Zhang X., Zheng X., and Wu Z., Enhanced Antifouling Behaviours of Polyvinylidene Fluoride Membrane Modified through Blending with Nano-TiO<sub>2</sub>/Polyethylene glycol Mixture, *Applied Surface Science*, 345, 418-427, 2015.
5. Tamimi H., Shishe S.a.z.m., Farzam M., and Jafari D., A Review of Titanium Dioxide Nanoparticles: Properties, Synthesis Methods and their Application in Organic Coatings. *International Conference on Engineering and Applied Sciences* (2015).
6. Bojnourd F.M., and Pakizeh M., Preparation and Characterization of a Nanoclay/PVA/PSf Nanocomposite Membrane for Removal of Pharmaceuticals from Water, *Applied Clay Science*, 326-338, 2018.
7. Nasrollahi N., Aber S., Vatanpour V., and Mahmoodi N.M., Development of Hydrophilic Microporous PES Ultrafiltration Membrane Containing CuO Nanoparticles with Improved Antifouling and Separation Performance, *Materials Chemistry and Physics*, 338-350, 2019.
8. Modi A., and Bellare J., Amoxicillin Removal Using Polyethersulfone Hollow Fiber Membranes Blended with ZIF-L Nanoflakes and cGO Nanosheets: Improved Flux and Fouling-Resistance, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 1-9, 2020.
9. Shakak M., Rezaee R., Maleki A., Jafari A., Safari M., Shahmoradi B., Daraei H., and Lee S.M., Synthesis and Characterization of Nanocomposite Ultrafiltration Membrane (PSF/PVP/SiO<sub>2</sub>) and Performance Evaluation for the Removal of Amoxicillin from Aqueous Solutions, *Environmental Technology & Innovation*, 17, 2020.
10. Wu M., Ruan X., Tinotenda K.R., Hou B., Jiang X., and He G., Cefalexin Crystallization Residual Liquor Separation via Nanofiltration Based Multistage Process, *Separation and Purification Technology*, 251, 1-8, 2020.
11. Bilal A., Yasin M., Akhtar F.H., Gilani M.A., Almohamadi H., Younas M., Mushtaq A., Aslam M., Hassan M., Nawaz R., Aqsha A., Sunarso J., Bilal M.R., and Khan A.L., Enhancing water purification by integrating titanium dioxide nanotubes into polyethersulfone membranes for improved hydrophilicity and anti-fouling performance, *Membranes (Basel)*, 14 (5), 116-137, 2024.
12. Jassim Z.S., Braihi A.J., and Shabeeb K.M., Performance of Graphene Oxide-Titanium Dioxide, Polyethersulphone Membranes for Industrial Wastewater Treatment, *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 25 (9) 336-347, 2024.
13. Mirkhalafi S., Mohammadnezhad B., Mousazadehgavan M., Kiehadroudinezhad M., Altaee A., Hosseinzadeh-Bandbafha H., Hashim K., Technical and Environmental Sustainability of Pharmaceutical Wastewater Treatment Using Ce-NaY Zeolite-Modified Polyethersulfone (PES) Membranes: A Life Cycle Assessment Approach, *ACS ES&T Water Journal*, 5(7), 3813-3830, 2025.

46. Qiu S., Wu L., Pan X., Zhang L., Chen H., and Gao C., Preparation and Properties of Functionalized Carbon Nanotube/PSF Blend Ultrafiltration Membranes, *Journal of Membrane Science*, 342(1), 165-172, 2009.
47. Hong J., and He Y., Polyvinylidene Fluoride Ultrafiltration Membrane Blended with nano-ZnO Particle for Photo-Catalysis Self-Cleaning, *Desalination*, 332(1), 67-75, 2014.
48. Ganiyu S.O., Van Hullebusch E.D., Cretin M., Esposito G., and Oturan M.A., Coupling of Membrane Filtration and Advanced Oxidation Processes for Removal of Pharmaceutical Residues: A Critical Review, *Separation and Purification Technology*, 156 (3), 891-914, 2015.
49. Zazouli M.A., Susanto H., Nasser S., and Ulbricht M., Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration, *Water Research*, 43 (13), 3270-3280, 2009.
50. Javier Benitez F., Acero J. L., Real F. J., Roldan G., and Rodriguez E., Ultrafiltration and nanofiltration membranes applied to the removal of the pharmaceuticals amoxicillin, naproxen, metoprolol and phenacetin from water, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (6), 858-866, 2011.
51. Derakhsheshpoor R., Homayoonfal M., Akbari A., and Mehrnia M.R., Amoxicillin separation from pharmaceutical wastewater by high permeability polysulfone nanofiltration membrane, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11, 1-10, 2013.
52. Homayoonfal M., and Mehrnia M.R., Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 130, 74-83, 2014.
53. Huang B., Wang H.C., Cui D., Zhang B., Chen Z.B., and Wang A.J., Treatment of pharmaceutical wastewater containing  $\beta$ -lactams antibiotics by a pilot-scale anaerobic membrane bioreactor (AnMBR), *Chemical Engineering Journal*, 341, 238-247, 2018.
30. Tam C.M., Dal-Cin M., and Guiver M.D., Polysulfone membranes. IV. Performance Evaluation of Radel A/PVP Membranes, *Journal of Membrane Science*, 78(1), 123-134, 1993.
31. Dal-Cin M.M., Tam C.M., Guiver M.D., and Tweddle T.A., Polysulfone Membranes. V. Poly (Phenyl Sulfone)(Radel R)-poly (Vinyl Pyrrolidone) Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 783-792, 1994.
32. Sotto A., Boromand A., Balta S., Kim J., and Van der Bruggen B., Doping of Polyethersulfone Nanofiltration Membranes: Antifouling Effect Observed at Ultralow Concentrations of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10311-10320, 2011.
33. Panda S.R., and De S., Preparation, Characterization and Performance of ZnCl<sub>2</sub> Incorporated Polysulfone (PSF)/Polyethylene glycol (PEG) Blend Low Pressure Nanofiltration Membranes, *Desalination*, 347, 52-65, 2014.
34. Aminudin N.N., Basri H., Harun Z., Yunos M.Z., and Sean G.P., Comparative Study on Effect of PEG and PVP as Additives on Polysulfone (PSF) Membrane Structure and Performance, *Journal Teknologi*, 65(4), 47-51, 2013.
35. Moghimifar V., Livari A.E., Raisi A., and Aroujalian A., Enhancing the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using NaX zeolite and Titanium oxide Nanoparticles, *RSC Advances*, 5(69), 55964-55976, 2015.
36. Sukitpaneet P., and Chung T.S., Molecular Elucidation of Morphology and Mechanical Properties of PVDF Hollow Fiber Membranes from Aspects of Phase Inversion, Crystallization, and Rheology, *Journal of Membrane Science*, 340(1), 192-205, 2009.
37. Faneer K.A., Rohani R., and Mohammad A.W., Synthesis and Characterisation of Polyethersulfone Membranes Incorporated with Titanium Dioxide Nanoparticles for Xylitol Separation from Mixed Sugars Solution, *Journal of Physical Science*, 2017.
38. Abdorrezae Z., and Raisi A., A Hybrid Ultrafiltration/Nanofiltration/Pervaporation Membrane Process for Intensifying the Refining of Crude Canola Oil and Solvent Recovery, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169, 3-15, 2021.
39. Alipoori S., Rouh, H., Linn E., Stumpf H., Mokarizadeh H., Esfahani M.R., Wujcik E.K., Polymer-based Devices and Remediation Strategies for Emerging Contaminants in Water, *ACS Applied Polymer Materials*, 3(2), 549-577, 2021.
40. Gul A., Hruza J., and Yalcinkaya F., Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini-review, *Polymers*, 13 (6), 846-870, 2021.
41. Bessieres A., Meireles M., Coratger R., Beauvillain J., and Sanchez V., Investigations of Surface Properties of Polymeric Membranes by Near Field Microscopy, *Journal of Membrane Science*, 109(2), 271-284, 1996.
42. Liu Y., and Kumar S., Polymer/Carbon Nanotube Nano Composite Fibers-A Review, *ACS Applied Materials & Interfaces Journal*, 6(9), 6069-6087, 2014.
43. Lama G., Mejjide J., Sanromán A., and Pazos M., Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: Current Approaches for Wastewater Treatment, *Catalysts*, 12(3), 1-31, 2022.
44. Roberts J., Kumar A., Du J., and Hepplewhite C.J., Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Australia's largest Inland Sewage Treatment Plant, and its Contribution to a Major Australian River During High and Low Flow, *Science of The Total Environment*, 541(24), 1625-1637, 2015.
45. Yin J., Kim E.S., Yang J., and Deng B., Fabrication of a Novel Thin-Film Nanocomposite (TFN) Membrane Containing MCM-41 Silica Nanoparticles (NPs) for Water Purification, *Journal of Membrane Science*, 423, 238-246, 2012.