

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir Journal of Studies on Color World, 15, 3(2025), 331-358 Article type: Review



# A Review of Photocatalytic Membrane Reactors and Their Application in the Treatment of Dye-containing Wastewater

#### Seyed Behnam Bagherzadeh\*

Department of Chemical, Materials and Polymer Engineering, Buein Zahra Technical University, P. O. Code: 3451866391, Buein Zahra, Qazvin, Iran.

#### ARTICLE INFO

Article history:

# ABSTRACT

Received: 29-04-2025 Accepted: 09-07-2025 Available online: 21-07-2025 Print ISSN: 2251-7278 Online ISSN: 2383-2223 DOI: 10.30509/jscw.2025.167536.1234

#### **Keywords:**

Photocatalytic Membrane Reactors Photocatalytic Membranes Membrane Separation Photocatalysis Process Dye Wastewater Treatment The present study provides an overview of recent developments and new approaches in the field of photocatalytic membranes (PMs) in photocatalytic membrane reactors (PMRs) and their application in the treatment of dye-containing wastewater. In this way, the main advantages and limitations of these reactors for practical and large-scale applications are reviewed. Certain parameters sometimes limit membrane separation processes; therefore, combining them with other methods, such as photocatalysis, can have a synergistic effect, overcoming membrane fouling and improving energy efficiency. The classification of photocatalytic membrane reactors is primarily based on the location of the photocatalyst relative to the membranes. This classification is thoroughly reviewed and the main factors affecting the two types of photocatalytic membrane reactors are also mentioned and these parameters are discussed. On the other hand, a general and all-round approach to the advancement of research in the field of PMs and PMRs is presented by addressing selected case studies.



Corresponding author: \* seyedbbhh@bzte.ac.ir

 $\odot$   $\odot$ 

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License





# مروری بر راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی و کاربرد آنها در تصفیه پساب حاوی مواد رنگزا <sup>سید بهنام باقرزاده\*</sup>

جكيده

استادیار، گروه مهندسی شیمی، مواد و پلیمر، مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، بوئین زهرا، قزوین، ایران، کدپستی: ۳۴۵۱۸۶۶۳۹۱.

#### اطلاعات مقاله

# تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۰۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۴/۳۰ شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳–۲۳۸۳

#### DOI: 10.30509/jscw.2025.167536.1234

## واژەھاى كليدى:

راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی غشاهای فوتوکاتالیزی جداسازی غشایی فرایند فوتوکاتالیز تصفیه یساب رنگزا

تحقیق حاضر مروری بر پیشرفتهای اخیر و رویکردهای جدید در زمینه غشاهای فوتوکاتالیزی (PMs) در راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی (PMRs) و کاربرد آنها در تصفیه پساب حاوی مواد رنگزا را ارائه میکند. به این ترتیب، مزایای اصلی و محدودیتهای موجود برای کاربردهای عملی و در مقیاس بزرگ این راکتورها مورد بررسی قرار میگیرد. فرایندهای جداسازی با غشا گاهی اوقات به علت برخی از عوامل فرایندی محدود میشود، بنابراین، همراهکردن آنها با روشهای دیگر مانند فوتوکاتالیز میتواند اثر همافزایی داشته باشد، بر گرفتگی غشا غلبه کند و بازده انرژی را بهبود بخشد. بنابراین، PMRs به ویژه برای جداسازی مخلوطها مناسب میباشند. طبقهبندی راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی عمدتاً بر اساس محل مرد فرارگیری فوتوکاتالیست با در نظر گرفتن محل غشاها است. این طبقهبندی به صورت کامل مورد بررسی قرار گرفته و همچنین به عوامل اصلی مؤثر بر دو نوع راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی اشاره شده و این عوامل مورد بحث قرار گرفتهاند. از سوی دیگر، یک رویکرد کلی و با در نظر گرفتن همه جوانب برای پیشرفت تحقیقات در زمینه PMS و PMR با



Corresponding author: \* seyedbbhh@bzte.ac.ir

 $\odot$ 

#### ۱– مقدمه

راکتورهای غشایی ( MRs) راکتورهای چند منظوره هستند که با ترکیب یک واکنش کاتالیزوری با فرایندهای جداسازی غشایی مشخص می شوند. نمونههای اولیه راکتورهای غشایی به دهه ۱۹۷۰ با استفاده از غشاهای پلیمری در واکنشهای آنزیمی و غشاهای فلزی برای واکنشهای دما بالا برمی گردد (۱). در حال حاضر، این راکتورها در زمینه زیستفناوری و همچنین در زمینههای زیستمحیطی مانند تصفیه یساب و تصفیه انتشار گازها دارای کاربردهای صنعتی هستند (۱, ۲). یک مورد جالب، فناوری راکتورهای زیستی غشایی (MBRs) است که به عنوان بهترین فناوری موجود برای تصفیه یساب شناخته شده است (۳). با این حال، در دهههای گذشته، علاقه فزاینده به فناوری راکتورهای غشایی در طیف گستردهای از کاربردها، نه تنها زیستفناوری، بلکه در زمینه پتروشیمی، تولید شیمیایی، اصلاح و پاکسازی زیستمحیطی و همچنین بخش انرژی مشهود است (۴، ۵). با در نظر گرفتن کاربردهای راکتورهای غشایی در حفاظت از محیطزیست، این راکتورها در بخشهای مختلف مانند تصفیه پساب با فرايندهاي اكسايش پيشرفته<sup>۳</sup> (AOPs) براي تخريب آلايندههاي آلي و خالص سازی انتشار گاز برای جذب CO<sub>2</sub> استفاده شدهاند (۲). نیروی محرکه اصلی این تلاشهای تحقیقاتی دانشگاهی و صنعتی، ضرورت نوآوری منابع فعلی در یک سیستم صنعتی فشرده در چشمانداز رشد یایدار است.

راهبرد تشدید فرایند (PI) (۶،۷) به عنوان یک ابزار کارآمد برای تحقق این رشد پایدار شناخته شده است. راهبرد PI شامل طراحی تجهیزات نوآورانه و روشهای توسعه فرایند است که می تواند با کاهش هزینههای تولید، اندازه تجهیزات، مصرف انرژی و تولید ضایعات، فرایند تولید و پردازش را بهبود بخشد و در عین حال کارایی فرایند، کنترل از راه دور، شار اطلاعات و انعطاف پذیری فرایند را ارتقا دهد (۸). راکتورهای غشایی نمونه خاصی از جداسازیهای واکنشی هستند که به خوبی به درخواستهای راهبرد PI پاسخ میدهند و واکنش را با فرایند جداسازی غشایی، نه تنها در سطح تجهیزات، بلکه با تحقق همافزایی عملکردی بین عملیات در گیر، جفت<sup>°</sup> می کنند (۷). این ترکیب همافزا<sup>ع</sup> در مقایسه با راکتورهای سنتی بسته به عملکرد خاصی که توسط غشا انجام میشود، می تواند چندین مزیت داشته باشد (۹). با توجه به جداسازی های واکنشی سنتى (به عنوان مثال، تقطير واكنشى، جذب واكنشى، تبلور/رسوب واکنشی)، راکتورهای غشایی این مزیت را دارند که ذاتاً از مسیرهای جداسازی تمیزتر و کارآمدتر استفاده کنند (۷). جداسازیهای غشایی در واقع معمولاً با دمای عملیاتی پایینتر در مقایسه با فرایندهای جداسازی

- <sup>3</sup> Advance oxidation processes
- <sup>4</sup> Process intensification

گرمایی مانند تقطیر مشخص میشوند و ممکن است راه حلی را در مورد کاتالیستها یا محصولات با پایداری حرارتی محدود ارائه دهند. علاوه بر این، فرایندهای جداسازی غشایی قادر به جداسازی اجزای غیرفرار با تفاوت در ابعاد، بار یا فراریت جزئی هستند.

انتقال انتخابی محصولات و یا واکنش گرها از طریق غشا می تواند بازده و/ یا گزینش پذیری برخی از فرایندها را افزایش دهد. به عنوان نمونه واکنش های استری سازی و هیدروژن زدایی (واکنش های کنترل شده ترمودینامیکی) هستند که در آن ها حذف آب یا هیدروژن به ترتیب، بازده واکنش را افزایش می دهد. استخراج یک واسطه ناپایدار از طریق غشا در یک راکتور غشایی ممکن است باعث بهبود گزینش پذیری واکنش شود. این مورد واکنش های اکسایش جزئی و واکنش های هیدروژن دار کردن است که در راکتورهای غشایی انجام می شود. همچنین، حذف انتخابی محصولات واکنش نیز ممکن است پردازش نهایی را بهبود بخشد (۱۰). طراحی راکتور غشایی نیازمند یک رویکرد چند رشته ای است که در آن مهندسی فرایند، سهم خود را به منظور دستیابی به ترکیب هم افزایی از فرایندهای جداسازی و واکنش ایفا کرده که امکان عملکرد بهینه را از نظر مهروری و پایداری فراهم می کند (۱۱).

هنگامی که یک غشا با یک فرایند فوتوکاتالیزی ترکیب میشود، راکتور غشایی به عنوان راکتور غشایی فوتوکاتالیزی (PMR<sup>۹</sup>) در نظر گرفته میشود (۱۲) و میتوان آن را در دو پیکربندی اصلی، بسته به نوع قرارگیری کاتالیست (۱۴، ۱۳، ۱۱) (الف) راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با فوتوکاتالیست محلول یا معلق<sup>۸</sup> و (ب) راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با فوتوکاتالیست تثبیت شده در/ بر روی یک غشا<sup>۹</sup> طراحی کرد.

نمایی از رایج ترین پیکربندی های راکتورهای غشایی فوتو کاتالیزی در شکل ۱ تا ۴ ارائه شده است. هر دو پیکربندی بسته به کاربرد خاص مزایا و محدودیت های خاصی را دارا می باشند. در یک PMR با یک فوتو کاتالیست محلول یا معلق، می توان از یک غشا با برش وزن مولکولی<sup>۱۰</sup> (MWCO) مناسب برای حفظ کاتالیزور در راکتور استفاده کرد. معمولاً پروتئین های کروی در محلول آبی برای اندازه گیری MWCO استفاده می شوند، با این حال در انتخاب غشا لازم است در نظر گرفته شود که MWCO به حلال و ترکیب محلول بستگی دارد و قطبیت ممکن است در طول واکنش به روشی مرتبط تغییر کند (۵۱). حفظ کاتالیست در محیط واکنش را می توان با بزرگ شدن کاتالیست تحت عنوان دندریمرها، پلیمرهای پرشاخه یا کاتالیست متصل به یک پلیمر محلول بهینه کرد (۱۶).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Membrane reactors

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Membrane bioreactor

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Coupling

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Synergic

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Photocatalytic Membrane Reactor

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> PMRs with solubilized or suspended photocatalyst

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> PMRs with photocatalyst immobilized in/on a membrane

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Molecular weight cut- off



شکل ۱: راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با استفاده از فوتوکاتالیست محلول یا معلق و تابش در ماژول غشا (۱۱). Figure 1: PMR utilizing photocatalyst in suspension, and irradiation of the membrane module (11).







شکل ۳: راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با استفاده از فوتوکاتالیست محلول یا معلق و تابش در مخزن اضافی (فوتوراکتور) واقع بین مخزن خوراک و ماژول غشا (۱۱). Figure 3: PMR utilizing photocatalyst in suspension, and irradiation of the additional reservoir (photoreactor) located between the feed tank and membrane module (11).



شکل ۴: راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با استفاده از فوتوکاتالیست تثبیت شده (الف) روی غشا و (ب) در ساختار غشایی (۱۱). Figure 4: PMR utilizing photocatalyst immobilized (a) on a membrane and (b) within a membrane structure (11).

علاوه بر این، غشا میتواند نقش چندگانه در محصور کردن کاتالیست، آلایندهها و واسطههای حاصل از تخریب در محیط واکنش را داشته باشد. در یک فوتوراکتور سنتی، واسطههای حاصل از تخریب در پساب تصفیهشده باقی میمانند که اغلب منجر به فرایندی ناکارآمد میشود، زیرا این واسطهها اغلب از آلایندههای اصلی خطرناکتر هستند. جفتشدن فرایند فوتوکاتالیزی و جداسازی غشایی میتواند با استفاده از غشایی با گزینش پذیری مناسب، پساب تصفیه شده عبوری عاری از آلایندهها و واسطههای حاصل از تخریب را به دست آورد (۱۷).

به طور دقیق تر راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی با فوتوکاتالیست محلول/ معلق را میتوان در موارد (الف) راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی نوع یکپارچه و (ب) راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی نوع تقسیم شدهطبقه بندی کرد. در نوع اول، واکنش فوتوکاتالیزی و فرایندهای جداسازی غشایی در یک دستگاه انجام میشود، یعنی یک غشای معدنی یا پلیمری در راکتور فوتوکاتالیزی دوغابی غوطهور میشود. در راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی نوع تقسیم شده، واکنش فوتوکاتالیزی و جداسازی غشایی در دو دستگاه مجزا، یعنی ماژول میشود (۸۱ ،۱۳). علاوه بر این، بر اساس یک رویکرد متفاوت، این نوع میشود (۸۱ ،۱۳). علاوه بر این، بر اساس یک رویکرد متفاوت، این نوع (الف) بالا/داخل مخزن خوراک، (ب) بالا/داخل واحد غشایی و (چ) بالا/داخل یک ظرف اضافی که بین مخزن خوراک و واحد غشایی قرار

در PMR ها با فوتوکاتالیست تثبیت شده، فوتوکاتالیست در محیط واکنش حل/معلق نمی شود، اما در/بر روی غشا تثبیت می شود و یک غشای فوتوکاتالیزی (PM) ایجاد می کند. در چنین سیستمی، غشا هم

به عنوان یک مانع انتخابی برای آلایندههایی که باید تخریب شوند عمل میکند و در نتیجه آنها را در محیط واکنش حفظ میکند و همچنین به عنوان پشتیبان برای فوتوکاتالیست ایفای نقش میکند. PMRها با فوتوکاتالیست تثبیتشده ذاتاً از نوع PMRهای یکپارچه هستند و این به معنای آن است که فرایندهای فوتوکاتالیزی و جداسازی غشایی در یک واحد انجام میشوند (۱۹).

به طور کلی، در مطالعات جدید گزارش شده است که PMRها با فوتوکاتالیست محلول/ معلق به دلیل مساحت سطح فعال بزرگ تر که تماس خوب بین فوتوکاتالیست و آلایندهها را تضمین می کند، اجازه دستیابی به بازدهی بالاتر را در مقایسه با سیستمهای تثبیتشده، فراهم می کند (۱۳، ۱۴). در نتیجه، با توجه به کاربردهای در مقیاس بزرگ، مطالعات درباره PMRها با فوتوکاتالیست محلول/ معلق بیشتر است (۲۲-۲۰). با این حال، گرفتگی<sup>'</sup>، که ناشی از رسوب نانوذرات فوتوکاتالیست (NPs) بر روی سطح غشا بوده و متعاقب آن با کاهش شار و پراکندگی نور همراه است، همچنان عملکرد این نوع از پیکربندی فوتوراکتور غشایی را محدود می کند.

در PMRها با فوتوکاتالیست تثبیتشده، تماس فوتوکاتالیست/ واکنش دهنده ها به دلیل محدودیت انتقال جرم روی فوتوکاتالیست تثبیت شده با مانع و محدودیت روبه رو می شود. با این حال، در این پیکربندی، به طور کلی امکان بازیابی، استفاده مجدد و احیای کاتالیست در چرخه های واکنش کاتالیستی متوالی به شکل آسان تری نسبت به حالت قبل وجود دارد. علاوه بر این، MPها به طور کلی عملکرد بهتری نسبت به غشاهای معمولی از نظر کاهش گرفتگی غشا و بهبود کیفیت تراوایی از خود نشان می دهند. غشاهای فوتوکاتالیزی می توانند آلاینده های آلی موجود در محلول های خوراک را با تولید

<sup>1</sup> Fouling

رادیکالهای واکنشی اکسیژن تحت تابش نور تخریب کنند، در نتیجه از تشکیل یک لایه کیک روی سطح غشا جلوگیری میکنند، غلظت آلاینده را در محفظه کاهش میدهند و همچنین کیفیت تراوایی را بهبود مى بخشند. علاوه بر اين، مشكل پراكندگى نور توسط ذرات فوتوكاتالیست كه بر عملكرد راكتورهای غشایی فوتوكاتالیزی با فوتوكاتاليست معلق تأثير منفى مى گذارد، با استفاده از غشاهاى فوتوكاتاليزي اجتناب مي شود. بنابراين، مي توان تاييد كرد كه استفاده از غشاهای فوتوکاتالیزی ممکن است عملکرد تصفیه پساب توسط PMRها را بهبود بخشد (۲۷-۲۴).

مطالعه حاضر مروری از پیشرفتهای اخیر و دیدگاههای جدید درباره غشاهای فوتوکاتالیزی و راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی ارائه میدهد. تمرکز بر استفاده از غشاهای فوتوکاتالیزی و راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی در فرایند تصفیه پساب حاوی مواد رنگزا میباشد. سپس بر اساس برخي مطالعات موردي منتخب، معيارهاي طراحي و توسعه يک غشای فوتوکاتالیزی گزارش شده است. در نهایت، دستاوردهای اخیر در استفاده از نور مرئی و غلبه بر برخی محدودیتهای ذاتی غشاهای فوتوکاتالیزی، مانند از دست دادن متوسط فعالیت نوری و ظرفیتهای پردازش محدود به دلیل محدودیتهای انتقال جرم و طول عمر نامطلوب سیستم به دلیل یدیده آبشویی (فوتو کاتالیست بررسی اجمالی شده است.

## ۲- تصفیه یساب حاوی مواد رنگزا

در این قسمت ابتدا توضیحاتی راجع به مواد رنگزا در صنایع مختلف و پساب حاوی مواد رنگزا داده می شود و در ادامه به روش های تصفیه پساب حاوی این مواد پرداخته شده و مزیتهای استفاده از غشاهای فوتوکاتالیزی و راکتورهای غشایی فوتو کاتالیزی در تصفیه یساب حاوی مواد رنگزا توضیح داده می شود.

رنگزاها می توانند طبیعی یا مصنوعی باشند که در مکانهای مختلفی یافت می شوند و یکی از پرکاربردترین اقلام در زندگی روزمره ما هستند. رنگزاها اکنون به طور گسترده در صنایع مختلفی از جمله نساجی، لوازم آرایشی، پلاستیک و چاپ استفاده می شوند. دو جزء اساسی مولکول های رنگزا، رنگساز<sup>۳</sup> و رنگیار <sup>1</sup> هستند (۲۸، ۲۹). رنگسازها مسئول تولید رنگ هستند، در حالی که رنگیارها می توانند با محلول کردن مولکول در آب و افزایش میل ترکیبی آن با الیاف، رنگسازها را تقویت کنند (۲۸). رنگزاها مولکولهای آلی هستند که می توانند خود را به سطح الیاف متصل کنند تا به آنها رنگ بدهند. رنگزاهای مصنوعی در اشکال و اندازههای متنوعی وجود دارند و بر اساس ساختار شیمیایی، رنگ و کاربردشان طبقهبندی می شوند. رنگزاها در برخی شرایط بر اساس حلالیت شان به طور

- <sup>1</sup> Leaching
- <sup>2</sup> Dyes
- <sup>3</sup> Chromophores
- <sup>4</sup> Auxochromes
- <sup>5</sup> Direct

متفاوتی طبقهبندی میشوند. به عنوان مثال، رنگزاهای محلول شامل رنگزاهای اسیدی، بازی، مستقیم ؒ، دندانهای ؒ، واکنشی ۷ و رنگزاهای نامحلول شامل رنگزاهای آزو^، پراکنده ، گوگردی، حلالی ٬ و خمی ٬ هستند (۲۸، ۲۹). این تقسیمبندی رنگزاها در شکل ۵ نشان داده شده است. یساب مخلوط رنگزاها، آلایندهای قابل توجه و یکی از چالشها و همچنین مسائل مهم در دنیای کنونی هستند. پسابهای رنگزا به دلیل توسعه صنعتی و نیازهای بشر در حال افزایش هستند. طبق گزارش آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده، تنها ۱ کیلوگرم یارچه به حداقل ۴۰ لیتر آب خالص نیاز دارد که بسته به جنس پارچه و روش رنگرزی ممکن است افزایش یابد (۳۰). پساب تعداد زیادی از صنایع رنگرزی بدون تصفیه قبلی، تأثیرات منفی بالقوهای بر محیطزیست و سلامت انسان دارد (۳۱). رنگزاها کیفیت زیباییشناسی آبها را از بین میبرند، به فوتوسنتز آسیب می سانند، از رشد گیاهان جلوگیری می کنند، به زنجیره غذایی دسترسی پیدا می کنند، باعث تجمع زیستی می شوند و به طور بالقوه سمیت را افزایش میدهند (۳۲). پساب رنگزا حاوی طیف وسیعی از آلايندههاي آلي، رنگزاهاي سمي، فلزات سنگين مانند جيوه، كروم، كادميم، سرب و آرسنیک است (۳۱، ۳۳، ۳۴).

رنگزاهای آزو بیشترین کاربرد را در صنایع نساجی دارند که بزرگترین دسته (بالای ۶۰ درصد) را در بین گروههای مختلف رنگزاهای نساجی تشکیل میدهند (۳۶). رنگزاهای آزو مانند دیازو، مونوآزو، تریآزو، پلیآزو عمدتاً رنگزاهای آروماتیک سنتزی هستند که می توانند از دو یا چند گروه N = N که به حلقههای نفتالین و بنزن متصل شدهاند، ساخته شوند. رنگزاهای آزو کاربردهای متنوعی از جمله داروسازی، رنگرزی پارچه، لوازم آرایشی، غذا و چاپ کاغذ دارند. رنگزاهای آزو به دلیل مزایایی مانند مقرون به صرفه بودن، پایداری و توانایی ایجاد رنگ های متنوع در صنعت نساجی کاربرد دارند (۲۸،۲۹). وجود پسابهای رنگزا در منابع آب غیرقابل قبول است زيرا حيوانات و انسانها براى فعاليتهاى روزانه مانند حمام کردن، پخت و پز، آشامیدن و شستشو به آب نیاز دارند (۳۷). شکل ۶ فراوانی ترکیبات خطرناک موجود در پساب رنگزا را نشان می دهد. در بیشتر موارد، رنگها برای زیباسازی محصول و بهبود کیفیت آن استفاده می شوند. در نتیجه، در طول تولید، فرایند و پس از استفاده، باقیمانده رنگزا با تهدیدات سلامتی و زیستمحیطی زیادی همراه است. شکل ۷ به صنایعی که منابع احتمالی بوده و همچنین مسیرهای انتقال رنگزا به محیطزیست می پردازد. رویکردهای متعددی در زمینه تصفیه پساب رنگزا ایجاد شده است. به عنوان مثال، روشهای فیزیکی، شیمیایی، زیستی، پیشرفته و هیبریدی (ترکیبی) همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده از جمله این روش ها می باشند.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Mordant

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Reactive

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Azo

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Dispersion <sup>10</sup> Solvent

<sup>11</sup> Vat



شکل ۵: طبقهبندی رنگزاهای مصنوعی بر اساس حلالیت (۳۵). Figure 5: Classifications of synthetic dye based on solubility (35).



۳۳۷

.....



شکل γ: منابع و مسیر انتقال رنگزاها در محیطزیست (۳۸). Figure 7: Sources and transferring route of dyes in the environment (38).



**شکل ۸:** روش های رایج تصفیه پساب رنگزا (۳۵). **Figure 8:** Commonly applied dye wastewater treatment methods (35).

 ۱. نفوذ و انتشار واکنشدهنده از بالک مایع و از طریق یک لایه مرزی به سطح مشترک محلول-کاتالیست (انتقال جرم خارجی).
 ۲. نفوذ و انتشار بین و/ یا درون ذرهای واکنشدهنده به سایتهای فعال سطحی کاتالیست (انتقال جرم داخلی).
 ۳. جذب حداقل یکی از واکنشدهنده ها.
 ۹. انجام واکنشها در فاز جذب شده.
 ۵. دفع محصول(ها).
 ۶. حذف محصولات از ناحیه سطح مشترک به بالک محلول.

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۱٤۰٤)۳، ۵۸–۳۳۱

۱–۲ استفاده از غشاهای فوتوکاتالیزی در تصفیه پساب

سازوكار دقيق اكسايش فوتوكاتاليزى تركيبات آلى در آب به طور

گسترده در تحقیقات گذشته (۶۰–۳۹) مورد بحث قرار گرفته است و

در اینجا به طور خلاصه ارائه خواهد شد. سازوکار واکنش فوتوکاتالیزی

با در نظر گرفتن TiO2 به عنوان یک فوتوکاتالیست توضیح داده

می شود. فرایند کلی را می توان به مراحل زیر تقسیم کرد (۴۸، ۵۹):

۲-۱-۱- فرایند اکسایش فوتوکاتالیزی مواد رنگزا

حاوی مواد رنگزا

واکنشهای انجام شده تحت تأثیر نور ( (مرحله ۴) با جذب یک فوتون (hv) با انرژی کافی، یعنی برابر یا بیشتر از انرژی کاف نوار <sup>(</sup> (E<sub>g</sub>) فوتوکاتالیست فعال میشوند (۵۹). به طور خلاصه، سازوگار اکسایش فوتوکاتالیزی ترکیبات آلی تحت نور UV را میتوان به صورت روابط ۱-۱۲ ارائه کرد (۵۱،۶۱).

$\operatorname{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \operatorname{TiO}_2\left(e_{\operatorname{CB}^-} + h_{\operatorname{VB}^+}\right)$	()	)	
	· ·	·	

$TiO_2 (h_{VP}^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + H^+ + OH^-$	(۲)	)
1102(1178) + 1120 + 1102 + 11 + 011	- U ,	,

 $TiO_2 (h_{VB^+}) + OH^- \rightarrow TiO_2 + OH^-$ ( $\Upsilon$ )

$$TiO_2 (e_{CB}) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2$$
 (\*)

$$O_2 + H^+ \rightarrow HO_2$$
 (a)

 $\mathrm{HO}_{2}^{\cdot} + \mathrm{HO}_{2}^{\cdot} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2} \tag{($)}$ 

 $TiO_2 (e_{CB}) + H_2O_2 \rightarrow OH + OH$ (Y)

 $H_2O_2 + O_2^{\cdot \cdot} \rightarrow OH^{\cdot} + OH^{\cdot} + O_2 \tag{(b)}$ 

 $H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH$  (9)

Organic compound + OH'  $\rightarrow$  degradation products (1.)

- Organic compound +  $TiO_2(h_{VB}^+) \rightarrow oxidation products$  (11)
- Organic compound +  $TiO_2(e_{CB}) \rightarrow reduction products$  (17)

هنگامی که یک نیمهرسانا انرژی فوتون را جذب کرده که مساوی یا بزرگتر از پهنای کاف نوار آن است (hv≥Eg)، یک الکترون (-e) ممکن است از نوار ظرفیت<sup>۳</sup> (VB) به نوار هدایت<sup>؛</sup> (CB) انتقال یابد و در نتيجه يک جاي خالي الکتروني يا همان حفره (<sup>+</sup>h) ايجاد مي شود (رابطه ۱، شکل ۹). الکترون و حفره می توانند به سطح کاتالیست مهاجرت کنند، جایی که در واکنشهای اکسایش-کاهش<sup>°</sup> (روابط ۲ تا ۱۲) با گونههای مختلف جذب شده روی سطح کاتالیست شرکت می کنند. حفرات می توانند با H2O و یا OH<sup>-</sup> دارای پیوند سطحی واکنش دهند تا رادیکالهای هیدروکسیل OH را تولید کنند (روابط ۲ و ۳)، در حالی که الکترونها در طی واکنش با اکسیژن می توانند آنیونهای رادیکالی سوپراکسید · ·O2 را تولید کنند (رابطه ۴). رادیکالهای هیدروکسیل میتوانند در مسیری که توسط واکنشهای معادلات ۵ تا ۹ نشان داده شده است نیز تشکیل شوند. رادیکالهای هیدروکسیل (OH) قرار است گونههای اکسیدکننده اولیه در فرایندهای اکسایش فوتوکاتالیزی باشند (رابطه ۱۰) (۶۲). نمونهای از اكسايش تركيبات آلى توسط حفرات مى تواند به اصطلاح واكنش فوتو-

کلب<sup>9</sup> نامیده شود که در آن حفرات مستقیماً با اسیدهای کربوکسیلیک واکنش میدهند و CO2 تولید میکنند (۶۳). نقش مسیرهای کاهشی (رابطه ۱۲) در فرایند فوتوکاتالیست ناهمگن نسبت به اکسایش اهمیت کمی دارد (۵۱).

## ۲-۱-۲- فرایند جداسازی غشایی

غشاها به عنوان موانع گزینش پذیر برای جداسازی آلایندهها از محلول بالک در فرایند صافش عمل میکنند. این یک فرایند ساده است که میتواند به طور مداوم و بدون مواد شیمیایی اضافی اجرا شود. مولکولهای آب میتوانند از طریق منافذ غشا عبور کنند (۶۴)، بنابراین فرایندهای صافش غشایی را میتوان بر اساس اندازه منافذ و فشار اعمال شده طبقهبندی کرد. شکل ۱۰ فرایند جداسازی غشایی کلی را نشان میدهد که به اندازه منافذ گزینش پذیر برای جداسازی آلایندههای مختلف بستگی دارد. اسمز معکوس<sup>۷</sup> (RO)، میکروصافش<sup>۸</sup> (MF)، فراصافش<sup>۹</sup> (UF) و نانوصافش ۱۰ (NF) چهار طبقهبندی غشا بر اساس اندازه منافذ یا فشار اعمال شده هستند (۶۵).

سازوکارها و کاربردهای فرایند غشایی در شکل ۱۱ شرح داده شده است. برای تصفیه پساب، میتوان از دو نوع سیستم غشایی حرارتی یا هیدرولیکی تحت فشار استفاده کرد (۶۶).

اگرچه قبلاً ثابت شده است که این یک فناوری مؤثر است، اما فناوری غشایی دارای معایبی است. علاوه بر مصرف بالای انرژی، گرفتگی غشا به طور چشم گیری شار نفوذ را کاهش داده و هزینهها را افزایش میدهد (۶۷).



شکل ۹: نمایی از فرایند فوتوکاتالیست: A پذیرنده الکترون و B دهنده الکترون (۱۱). Figure 9: The schematic of photocatalysis process: A electron acceptor; and B electron donor (11).

<sup>10</sup> Nanofiltration

- <sup>4</sup> Conduction band
- <sup>5</sup> Redox

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Photo-Kolbe

<sup>7</sup> Reverse osmosis

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Microfiltration

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Ultrafiltration

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Photoinduced reaction

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Band gap energy

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Valence band



شکل ۱۰: نمودار فرایندهای جداسازی غشایی (۶۸). Figure 10: Diagram of the membrane separation processes (68).



شکل ۱۱: کاربردها و سازوکارهای فناوری غشایی (۶۹). Figure 11: Applications and mechanisms of membrane technology (69).

## ۲-۱-۳- راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی

راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی (PMR) راکتورهای هیبریدی هستند که فرایندهای غشایی و فوتوکاتالیزی را ادغام میکنند. فرایندهایی که در PMRها رخ میدهند شامل اکسایش آلایندهها توسط فوتوکاتالیستها و منبع پرتو UV /نور خورشید، حفظ فوتوکاتالیست در محیط واکنش و دفع برخی از مواد آلی انتخابی توسط غشا هستند (۴). PMRها سیستمهای غشایی تحت فشار مانند MF (۷۰)، UF (۱) و NF (۲۷) را با فرایند فوتوکاتالیز ترکیب میکنند.

در PMRها، غشا به عنوان یک مانع ساده برای فوتوکاتالیست و یک مانع انتخابی برای مولکولهای ترکیباتی که تخریب می شوند، عمل می کند. در نتیجه، این ادغام می تواند اثر بخشی فرایند تخریب را افزایش داده و آب با کیفیت بالا تولید کند (۲۱). PMRها مزایای زیادی نسبت به فوتوراکتورهای معمولی دارند. این مزایا شامل توانایی

غشا در حفظ فوتوکاتالیست در محیط واکنش و در نتیجه کنترل زمان اقامت مولکولها در داخل راکتور است. علاوه بر این، حذف همزمان کاتالیست و محصول از محلول واکنش، امکان یک فرایند پیوسته را فراهم میکند. اجتناب از استفاده از روشهای دیگر (مانند رسوبگذاری، انعقاد و لختهسازی) برای استخراج کاتالیستها از آب تصفیهشده به این معنی است که میتوان از فوتوکاتالیستها در مراحل متوالی استفاده مجدد کرد (۷۳).

یک سیستم هیبریدی غشایی فوتوکاتالیزی ترکیبی، گرفتگی نزدیک به صفر را نشان میدهد. قرار گرفتن مستقیم سطح غشا در معرض پرتو فرابنفش میتواند باعث یک واکنش فوتوکاتالیزی شود که رسوب موجود در سطح غشا را از مواد آلی آروماتیک به ترکیبات آلیفاتیک تبدیل میکند و در نتیجه گرفتگی غشا را کاهش میدهد (۷۴، ۷۵). اثر همافزایی فوتوکاتالیست و جداسازی غشایی، امکان

عملکرد مداوم در سیستمهایی را فراهم میکند که در آنها چندین فرايند به طور همزمان رخ ميدهند. اين فرايندهاي همزمان شامل واکنش، مواد تجزیه نشده و نگهداری واسطههای آنها در داخل راکتور فوتوكاتالیزی و بازیابی یا استفاده مجدد از فوتوكاتالیستهای معلق یا تثبیتشده هستند (۷۶). در نتیجه، PMRها دستگاههای سبز هستند که در پیکربندیهای مختلف به کار میروند، جایی که فوتوکاتالیست و جداسازی غشایی به صورت همافزایی با هم ترکیب می شوند تا آلایندهها را با حداقل تأثیر زیستمحیطی و هزینه کمتر به صورت شیمیایی تبدیل کنند. از دیگر مزایای احتمالی PMRها میتوان به بازده بالای انرژی، پیمانهای یا ماژولار <sup>(۱</sup> بودن و سهولت در افزایش مقياس اشاره كرد. PMRها به دليل استفاده گسترده از فرايند فوتوكاتاليز، رويكردي اميدوار كننده براي حذف آلايندهها از يساب ارائه مي دهند (۲۵). طراحي يک راکتور غشايي فوتوکاتاليزي يکي از جنبههای برجستهای است که بر بازده حذف رنگزا تأثیر می گذارد و نیاز به درک اساسی از خواص مواد، پیکربندی و سنتز غشا، رفتار آلاینده، فرمولبندی شیمیایی و سینتیک واکنش دارد. راکتور غشایی

فوتوکاتالیزی به دلیل واکنش فوتوکاتالیزی که در سطح غشا رخ می دهد، توجه گستردهای را به خود جلب کرده است، که با مهار تجمع فوتوکاتالیستها، در نتیجه حفظ فرایند و کاهش تمایل به گرفتگی غشا در طول فرایندهای تصفیه، مزایای آن را دو چندان می کند. علاوه بر این، راکتور غشایی فوتوکاتالیزی در حالت پیوسته عمل کرده و غشای آن به عنوان مانعی عمل می کند که جداسازی محصولات را آسان و انتقال جرم را کنترل می کند، همچنین زمان واکنش و سطح تماس مؤثری را ارائه میدهد و بازیافت فوتوکاتالیست را بهبود میبخشد (۷۷). همان طور که گفته شد، غشاهای مورد استفاده در PMR عموما UF ، MF و NF هستند (۷۸). اجزای اساسی کنترل کننده عملکرد PMR عبارتند از منبع نور، ماده فوتوكاتاليست و طراحي راكتور كه شامل ماده زيرلايه غشا و ییکربندی PMC می شود. نتایج تعدادی از مطالعات انجام شده در زمینه استفاده از غشاهای فوتوکاتالیزی گوناگون به منظور حذف و تخریب مواد رنگزای مختلف در جدول ۱ و جدول ۲ آورده شده است. در ادامه به ویژگیها و انتخاب مواد زیرلایه برای غشای فوتوکاتالیزی به همراه روش های ساخت آنها می پر دازیم.

<b>۱</b> : حذف الایندهها با استفاده از انواع مختلف غشا (۷۹).	دور
--	-----

Table 1: Removal of pol	lutants using different	varieties of the	membrane (79)
-------------------------	-------------------------	------------------	---------------

S. no.	Membrane type Pollutant remo		References
1	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -enriched geopolymer-based photocatalytic membrane (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /GPCM)	Basic Green Dye	(80)
2	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /Graphene Oxide/3-aminopropyltriethoxysilane/PVDF composite membrane	Rhodamine B and Methylene Blue	(80)
3	N-vinylcaprolactam-TiO <sub>2</sub> -acrylic acid (VCL-TiO <sub>2</sub> -AA) polymer nanocomposite modified polysulfone ultrafiltration membrane	Methylene Blue	(81)
4	AgCO@UiO/Graphene Oxide membrane	Rhodamine B, Methylene Blue, Methyl Red	(82)
5	N-doped TiO_2–ZrO_2/TiO_2 composite ultrafiltration membrane	Methyl Orange	(80)
6	Meso-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin-immobilized sulfonated polysulfone/polyethersulfone blend membrane (TMPyP@SPSf/PES)	Rhodamine B	(83)
7	Cadmium sulphide/polymethyl methacrylate nanocomposite membrane (CdS/PMMA)	Rhodamine B	(84)
8	TiO <sub>2</sub> -coated polyvinylidene fluoride flat sheet membrane (PVDF)	Reactive Blue 19	(85)
9	$g\text{-}C_3N_4/\text{TiO}_2\ composite\ photocatalyst/polyacrylic\ acid/polytetrafluoroethylene\ ultrafiltration\ membrane\ (CNTO/PAA/PTFE\ UFM)$	Methylene Blue	(86)
10	Composite membrane Polysulfone/Nitrogen, Palladium co-doped $\mathrm{TiO}_2$	Eosin Yellow	(87)
11	Multi-wall carbon nanotubes/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /polyacrylonitrile (PAN) ternary composite fibre membrane	Rhodamine B	(88)
12	Graphene oxide/polyacrylonitrile composite membranes (GO/PAN)	Indigo, Methylene Blue, Thymol Blue, Congo Red	(89)
13	Acrylonitrile butadiene styrene/polyurethane blend membrane (ABS/PU)	Disperse Yellow 23, Disperse Red 60, Disperse Blue 183, Vat Brown 55, Vat Blue 66 and Vat Red 10	(90)
14	TiO <sub>2</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> porous membrane	Methylene Blue	(91)
15	Polysulfone/Titanium dioxide/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes (PSF/TiO <sub>2</sub> /MWCNT)	Acid Black 1	(92)
16	Polyvinylidene fluoride/meso-TiO2 hybrid membrane	Methyl Orange	(93)

<sup>1</sup> Modularity

Table 2: Summary of recent photocatalytic membrane reactor systems for industrial wastewater treatment (94).					
Photocatalyst	Membrane	Contaminant	Removal efficiency	References	
WO <sub>3</sub> and GO	PES	Total suspended solids COD Color	100 76 70	(95)	
TiO <sub>2</sub> , BiVO <sub>4</sub> , and WO <sub>3</sub>	PVDF	Oil and COD	> 97	(96)	
TiO <sub>2</sub>	AAO	Methylene blue	80	(97)	
$TiO_2$	PVDF and PMMA	Congo Red Tartrazine	99 81	(98)	
MIL-53(Fe)	PVDF	Tetracycline	99	(99)	
Zr/TiO <sub>2</sub>	SiC	Humic acid	86	(100)	
TiO <sub>2</sub>	PVDF-TrFE	COD Total hydrocarbons TOC Suspended solids Phosphate Nitrate	99.59 96.69 97.72 96.58 100 100	(101)	
TiO <sub>2</sub> -P25	2-Nitrobenzaldehyde	Oxytetracycline	> 90	(24)	
WO <sub>2.89</sub>	PES	Tinzaparin sodium	44.89	(102)	
GAC-TiO <sub>2</sub>	PVDF	Sulfamethoxazole	100	(103)	
$g-C_3N_4$	PSF	Humic acid	93.5	(104)	
$SiO_2$ and $TiO_2$	SiC	Microorganisms	> 96	(105)	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CuBi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PES	Dye	94.6	(106)	
NH <sub>2</sub> -MIL125(Ti)	PSF	Methylene blue	97	(107)	
$TiO_2$	PP	Gemfibrozil	90	(108)	
NH <sub>2</sub> -MIL-88B(Fe)	Poly aryl ether nitrile	Sulfadiazine	99.97	(109)	
TiO <sub>2</sub>	PE	Methyl orange Congo red Methylene blue Tetracycline hydrochloride	98.5 100 98.4 >96.6	(110)	
ZnO-MnO <sub>2</sub> @SiO <sub>2</sub>	PSF	COD Phenol NH3–N TDS	78.92 68.33 75.69 73.26	(111)	
TiO <sub>2</sub>	CuO-cellulose	Virus and bacterial	> 99.99	(112)	
TiO <sub>2</sub>	PSF, PVDF and PTFE	Diclofenac and 17a-ethinylestradiol	> 90	(113)	
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	PANI	Cr(VI)	98.5	(114)	
TiO <sub>2</sub>	Alumina within a PMMA	Diclofenac metoprolol Iopamidol Methylene blue	97 85 86	(115)	

**جدول ۲:** خلاصهای از سیستمهای راکتور غشایی فوتوکاتالیزی اخیر برای تصفیه پساب صنعتی (۹۴). 19) ble 2: Summary of recent photocatalytic membrane reactor systems for industrial wastewater treatment

۳- تهیـه و انتخـاب مواد برای سـاخت غشـاهای
 فوتوکاتالیزی

یک کاتالیست (فوتوکاتالیست) ایده آل باید ویژگیهایی همچون هزینه کم، گزینش پذیری بالا، پایداری بالا در شرایط واکنش، غیر سمی بودن و خواص سبز مانند قابلیت بازیابی، یعنی امکان بازیابی و استفاده مجدد

از کاتالیست را با هم دارا باشد (۱۱۶، ۱۱۷). در این منظر، ناهمگنسازی<sup>۱</sup> کاتالیستهای همگن در/ روی یک زیرلایه پیامدهای جالبی دارد زیرا امکان بازیابی و استفاده مجدد از یک سیستم کاتالیستی را برای چندین بار فراهم می کند. در میان روشهای مختلف ناهمگنسازی، به دام افتادن یک کاتالیست در یا روی یک غشا امکان

<sup>1</sup> Heterogenization

جدیدی را برای طراحی فرایندهای کاتالیستی کارآمد جدید ارائه میدهد.

در طراحی یک غشای کاتالیستی، مسائل عمده در انتخاب مواد غشا، پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی در شرایط واکنش است. در مورد غشاهای فوتوکاتالیزی نیز پایداری نوری و شفافیت غشا از جمله نگرانیهای حیاتی هستند. علاوه بر این، ویژگیهای انتقالی غشا، مانند نفوذپذیری یا تراوایی و گزینش پذیری، باید در نظر گرفته شود و میتوان با انتخاب مناسب ساختار و ترکیب غشا آنها را تنظیم کرد. در مورد غشای فوتوکاتالیزی، ادغام و جایگذاری فوتوکاتالیست پیچیدگی بیشتری را در فرایند ساخت ایجاد میکند، زیرا کاتالیست باید محکم در غشا محبوس شده و ساختار و فعالیت آن در طول فرایند آمادهسازی غشا حفظ شود. علاوه بر این، ویژگیها (از جمله ویژگیهای انتقالی) یک غشای کاتالیستی معمولاً با خواص یک غشای پلیمری بکر که در همان شرایط آزمایشگاهی تهیه میشود متفاوت است.

مواد مختلفی برای تهیه غشاهای فوتوکاتالیزی نظیر مواد آلی، معدنی و فلزی استفاده میشوند. به طور خاص، غشاهای پلیمری محبوب ترین مواد آلی مورد استفاده برای تهیه غشاهای فوتوکاتالیزی هستند. پلیمرهای معمولی که به عنوان مواد غشایی در نظر گرفته شدهاند شامل پلی آمید (۱۱۸)، پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) شدهاند ترفتالات (PET) (۱۲۲)، پلی یورتان (PAN) (۱۲۱)، پلی اتیلن ترفتالات (PAT) (۲۲۱)، پلی آکریلونیتریل (PAN) (۱۲۳) و پلی تترافلوئورواتیلن (PTF) (۱۲۴)، میباشند.

از آنجایی که غشای فوتوکاتالیزی در تماس مستقیم با محیط واکنش است، احتمال آسیب آن توسط تابش و گونههای اکسیدکننده (به عنوان مثال رادیکالهای (OH) باید در نظر گرفته شود. اغلب، ساییدگی سطح غشا به دلیل کنش مکانیکی ذرات معلق در محیط واکنش، آسیب بیشتری را نسبت به تأثیر محیط اکسیدکننده به غشا وارد میکند (۷۲). بر این اساس، غشاهای سرامیکی معدنی، به لطف پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی عالی خود، ممکن است گزینه جایگزین خوبی برای غشاهای پلیمری در تهیه غشای فوتوکاتالیزی باشند. در واقع، محدودیت اصلی برای استفاده از غشای سرامیکی، هزینه ساخت بالاتر آن در مقایسه با غشای پلیمری میباشد (۱۲۵).

برای جلوگیری از آبشویی کاتالیست از غشا و داشتن چسبندگی خوب بین ماده غشا و کاتالیست با پراکندگی بهینه، تثبیت پایدار کاتالیست اهمیت اساسی دارد. برای دستیابی به این اهداف میتوان از راهبردهای مختلف برای تثبیت کاتالیست استفاده کرد. اتصالات کووالانسی به طور کلی یک تثبیت پایدار را تضمین میکنند. با این

حال، همچنین برهمکنشهای الکترواستاتیک، برهمکنشهای ضعیف (واندروالس یا پیوندهای هیدروژنی) و یا محصورسازی کاتالیست برای تثبیت مؤثر آن مورد بهرهبرداری قرار میگیرند (۱۲۶).

در موارد مختلف، تثبیت کاتالیست در طی فرایندهای تشکیل غشا با پراکندگی آن در محلول پلیمری انجام می شود. میل ترکیبی پلیمر/کاتالیست را می توان با عامل دارکردن شیمیایی مناسب یک یا هر دو جز تنظیم کرد. در حالت ایده آل، حلال مورد استفاده برای واکنش باید برای کاتالیست غیر حلال باشد و لازم است که غشا بیش از حد متورم نشود (۱۲۷).

برای یک غشای متخلخل، انتخاب ماده غشا برای خواص انتقالی در مقایسه با یک غشای متراکم اهمیت کمتری دارد، زیرا نفوذ از طریق منافذ غشا رخ میدهد (۱۵). با این حال، مواد غشایی برای پایداری غشا و همچنین برای ترشوندگی و تمایل به گرفتگی مرتبط است.

روش و شرایط آماده سازی غشا به مواد غشا و همچنین ساختار و ریخت مورد نظر بستگی دارد. روشهای مختلف آمادهسازی غشا میتواند به طور مناسب برای تهیه غشاهای کاتالیزی استفاده شود: جداسازی فاز<sup>1</sup>، پوششدهی<sup>۲</sup>، پلیمریزاسیون بین سطحی<sup>۲</sup>، تفجوشی<sup>3</sup>، کشش<sup>°</sup> و حکاکی مسیر<sup>3</sup>، نمونههایی از این دست هستند (۱۲۸). روشی که بیشترین استفاده و تطبیقپذیری برای غشاهای پلیمری را دارد، روش جداسازی فاز است.

## ۳-۱- پوششدهی غوطهوری با ذرات فوتوکاتالیست

یک روش تثبیت سطحی که به طور گسترده مورد استفاده قرار میگیرد پوشش دهی غوطه وری<sup>۷</sup> است. وانگ<sup>۸</sup> و همکارانش (۱۲۹) سنتز غشاهای 2012 با کیفیت بالا را بر روی پایه های آلومینا مورد مطالعه قرار دادند و غشاهای فوتوکاتالیزی تهیه شده را در تخریب رنگزای متیل اورانژ<sup>۹</sup> (MO) آزمایش کردند. به طور خاص، غشاهای فوتوکاتالیزی با روش پوشش دهی دورانی<sup>۱۰</sup> با استفاده از روش سل-ژل نایچ به دست آمده نشان می دهد که روش آماده سازی پیشنهاد شده، نتایچ به دست آمده نشان می دهد که روش آماده سازی پیشنهاد شده، و کاتالیستی بهبود یافته مشخص می شوند را امکان پذیر می کند. مساحت سطح بالا (g/ ۱۶۳ م ۱۹۶۲–۱۹) و تخلخل (۲/۱۶–۴۹/۲ درصد) به دست آمده و همچنین همگنی و یکنواختی بدون ترک و تخریب بالای MO (۲/۲–۴۹/۶ درصد) حاصل شد.

<sup>8</sup> Wang

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Phase separation

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Coating

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Interfacial polymerization

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Sintering

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Stretching

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Track-etching

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Dip coating

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Methyl orange

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Spin-coating

چاکرابورتی<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۳۰) نانوذرات TiO<sub>2</sub> را روی غشاهای UF الیاف پلیمری توخالی<sup>۲</sup> (HFs) تثبیت کردند در حالی که از سه روش تثبیتسازی (الف) یوشش دهی یاششی <sup>۳</sup>، (ب) یوشش دهی در خلا<sup>۴</sup> و (ج) یوشش دهی غوطهوری سل-ژل استفاده کردند. غشاهای PES و یلی وینیل كلرايد PAN HF-(PVC) به عنوان يايه كاتاليست مورد استفاده قرار گرفتند. در مورد پوششدهی پاششی و پوششدهی در خلا، لیچینگ/ جدا شدن قابل توجه نانوذرات مشاهده شده است. این نتیجه در حالی توضیح داده شد که نانوذرات به صورت فیزیکی و نه به صورت شیمیایی تثبیت شده بودند. بنابراین، یک پوشش ناپایدار روی سطح غشا به دست آمد. علاوه بر این، غشاهای فوتوکاتالیزی پوشش داده شده به روش پاششی و پوشش داده شده در خلا به ترتیب به دلیل خوشهبندی TiO2 که لایههای مقاومتی اضافی در برابر نفوذ آب در سراسر غشا ایجاد کرده و همچنین مسدودشدن منافذ غشا توسط كلوخههاى TiO2 نفوذپذيرى ناچيزى را نشان دادند. اين موضوع توسط تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي (SEM) نیز تایید شد (۱۳۰). پوششدهی سل-ژل به عنوان سومین روش تثبیت فوتوکاتالیست روی سطح غشا مورد آزمایش قرار گرفت. در این مورد محلول پوشش یک سل رقیق شده بود که با استفاده از یک دستگاه لایه نشان غوطهوری ساده در مقیاس آزمایشگاهی روی غشا پوشش داده شد. روش پوششدهی به منظور دستیابی به تثبیت بهتر نانوذرات TiO2 بر روی غشا در حالی که کاهش تراوایی در غشای پوشش داده شده محدود می شود، بهینه سازی شد. تصاویر SEM و طیف های رامان، تثبیت TiO<sub>2</sub> را بر روی پایه پلیمری تأیید کردند و نشان دادند که پوششدهی به روش سل-ژل به دست آوردن یک لایه TiO2 یایدار را امکان پذیر می کند. تراوایی آب خالص برای غشاهای پوشش داده شده حدود ۸۰-۶۵ درصد درصد کمتر از غشاهای بدون یوشش برای هر دو PES و PVC-PAN بود (۱۳۰).

### ۲-۳- الكتروريسي ذرات فوتوكاتاليست

دالز<sup>4</sup> و همکارانش (۱۱۸) غشاهای نانوالیاف پلیآمید حاوی نانوذرات TiO<sub>2</sub> را با روش الكتروريسى ج تهيه كردند. فعاليت فوتوكاتاليزي غشاهاي فوتو کاتالیزی آمادهشده با در نظر گرفتن تخریب نوری رنگزای متیلن بلو<sup>۷</sup> (MB) نشان داده شد. نتایج تخریب نوری (تا ۸۴ درصد پس از ۲ ساعت تابش پرتو فرابنفش) فعالیت فوتوکاتالیزی عالی نانوذرات TiO2 تثبیت شده بر روی ساختار نانوالیاف را نشان داد. پس از ۶ ساعت تابش پرتو فرابنفش، تخريب فوتوكاتاليزي تا ٩٩ درصد افزايش يافت، بنابراين حذف تقريبا كامل رنگزای MB حاصل شد. پايداري غشاهاي فوتوكاتاليزي مورد

- <sup>2</sup> Polymeric hollow fibers
- <sup>3</sup> Spray coating
- <sup>4</sup> Vacuum coating
- <sup>5</sup> Daels
- <sup>6</sup> Electrospinning
- <sup>7</sup> Methylen blue

تأیید قرار گرفت و نشان داد که نانوذرات فوتوکاتالیست با موفقیت بر روی الیاف الکتروریسی شده جایگذاری و گنجانده شدهاند.

با استفاده از رویکرد مشابه، نور ً و همکارانش (۱۳۱) نانوالیاف PVDF/c) دى اكسيد تيتانيم الكتروريسى شده (PVDF/TNF) را با پرس داغ TNF بر روی غشای ورقه مسطح PVDF آماده کردند. غشاها در طی سه مرحله متوالى آماده شدند. اول از همه، پايه پليمري، يعنى غشاي ورقه مسطح PVDF با روش وارونگی فاز انتشار اصلاح شده<sup>۹</sup> تهیه شد. سپس TiO2-NFs با روش الکتروریسی در دمای اتاق سنتز شدند. -TiO2 NFs الکتروریسی شده شده بر روی یک فویل آلومینیمی جمع آوری شد. در نهایت، TiO2-NFs قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی غشای bar) تحت فشار داغ قرار گرفت. روش پرس داغ در فشار ثابت (bar ۸۰) با تغییر دماهای عملیاتی (۶۰، ۱۰۰، ۱۶۰ و C° ۱۸۰) انجام شد. غشاهایی که در دمای C° ۶۰ تحت پرس داغ قرار گرفته بودند، ساختار نامطلوبی از خود نشان دادند، زیرا TiO2-NFs به طور کامل چسبیده نبودند.

### ٣-٣- كندوياش ذرات فوتوكاتالىست

یکی دیگر از روشهای ممکن برای ساخت غشاهای فوتوکاتالیزی با فوتوكاتاليست پوشش داده شده بر روى پايه جامد، از طريق كندوپاش یک فیلم تیتانیم در بالای غشا است (۱۳۲). با استفاده از این رویکرد، فیشر<sup>۱۱</sup> و همکارانش (۱۳۳) نانولولههای TiO<sub>2</sub> را با کندوپاش یک لایه تیتانیم بر روی یک ماده پلیمری متخلخل، یعنی غشای PES، به راحتی سنتز کردند. مرحله کندویاش با آندش<sup>۱۲</sup> تیتانیم به نانولولههای TiO<sub>2</sub> و متعاقب آن تبلور به فاز فعال فوتوكاتاليزي آناتاز<sup>١٣</sup> تحت شرايط معمول و ملایم (در دمای زیر <sup>°</sup> ۲۰ ۱۲۰) دنبال شد. غشاهای فوتوکاتالیزی آماده شده با فعالیت فوتوکاتالیزی که در مقایسه با یک فیلم TiO<sub>2</sub> روی غشا تا شش برابر افزایش یافت مشخص شدند. این نتیجه به افزایش مساحت سطح و توانایی بیشتر ساختارهای نانو لولهای آناتاز روی غشا، برای استفاده و بهر مبرداری از نور نسبت داده شد.

#### ۴-۳-رسوب نانوذرات فوتوکاتالیست در فاز گاز

غشاهای فوتوکاتالیزی پوشش داده شده با لایههای نازک نانوساختار TiO<sub>2</sub> و Pt/TiO<sub>2</sub> نیز با رسوب یک مرحلهای نانوذرات فاز گاز بر روی فیلترهای الیاف شیشهای تولید شدهاند (۱۳۴). غشاهای فوتوکاتالیزی به دست آمده، یوشش داده شده با فیلمهای نانوساختار Pt/TiO2، در تولید

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chakarabortv

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Nor

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Modified diffusion phase inversion technique

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Sputtering

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Fischer

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Anodizing <sup>13</sup> Anatase

فوتوکاتالیزی هیدروژن با تبدیل فوتو-بخار<sup>۱</sup> اتانل مورد آزمایش قرار گرفتند. افزایش سرعت واکنش در مقایسه با مقدار به دست آمده با استفاده از فیلمهای فعال نوری Pt/TiO2 که با استفاده از روشهای مرسوم تر روی یک بستر کوارتز پوشش داده شدهاند، مشاهده شد. این افزایش نرخ تولید H2 به دلیل نفوذ از طریق فیلترهای الیاف شیشهای پوشش داده شده، به افزایش زمان تماس مخلوط واکنش دهنده با فیلمهای فعال نوری نسبت داده شد. روشهای توضیح داده شده به دست آوردن غشاهای فوتوکاتالیزی دارای پوشش، که در آن فوتوکاتالیست به طور محکم روی سطح غشای نگهدارنده پوشش داده می فوتوکاتالیری امکان پذیر می کند. محدودیتهای اصلی این سیستمهای فوتوکاتالیزی شامل آبشویی فوتوکاتالیست و کاهش نفوذپذیری غشا به دلیل افزایش

## ۳-۵- غشاهای فوتوکاتالیزی مخلوط و مستقل

در مورد غشاهای فوتوکاتالیزی مخلوط<sup>۲</sup>، فوتوکاتالیست در بستر غشایی مخلوط می شود. با این روش، امکان آبشویی فوتوکاتالیست در مقایسه با غشاهای فوتوکاتالیزی پوشش داده شده کاهش می یابد. پرکاربردترین غشاهای مورد استفاده برای به دام انداختن فوتوکاتالیست، غشاهای پلیمری PVDF بودند (۱۳۵، ۱۳۶). علاوه بر این، غشاهای پلیمری دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفتند (۱۳۹–۱۳۷). آئوجیت<sup>۳</sup> و همکارانش دی اکسید تیتانیم P25 را به کمک روش تبخیر حلال تهیه کردند (شکل دی اکسید تیتانیم یکاو را به کمک روش تبخیر حلال تهیه کردند (شکل

ریزساختار متخلخل به هم پیوسته و توزیع همگن نانوذرات TiO2 در منافذ غشایی را نشان داد.

تولید غشاهای فوتوکاتالیزی مستقل<sup>۶</sup>، که در آن غشای فوتوکاتالیزی با یک فوتوکاتالیست خالص تهیه میشود، اغلب از طریق اکسایش آندی<sup>۷</sup> الکتروشیمیایی یک زیرآیند فلزی فوتوکاتالیست و به دنبال آن جداسازی لایه نانولوله فوتوکاتالیست و عملیاتهای بازپخت متفاوت انجام میشود. در مقایسه با غشاهای فوتوکاتالیزی پوشش دادهشده یا مخلوط، در غشاهای فوتوکاتالیزی مستقل، مرحله تثبیت غیرضروری است، بنابراین امکان آبشویی فوتوکاتالیست را کاهش میدهد. در این موضوع، ژائو<sup>۸</sup> و همکارانش (۱۴۱) غشاهای آرایهای دو انتها باز متبلور شده معمن ژائو<sup>۸</sup> و همکارانش (۱۴۱) غشاهای آرایهای دو انتها باز متبلور شده معان بازی توسط فرایند (۱۴۰ ا طراحی و آماده کردند. غشاهای فوتوکاتالیزی توسط فرایند ایتروکاتالیزی آماده شدند. این بر اساس یک توالی آندش–بازپخت–آندش– نوتوکاتالیزی آماده شده در تجزیه فوتوکاتالیزی NIN-دی متیل فرمامید فوتوکاتلیزی آماده شده در تجزیه فوتوکاتالیزی NIN-دی متیل فرمامید (DMF) گازی، که یک ترکیب آلی فرار معمول موجود در گازهای خروجی کارخانههای تولیدی است، آزمایش شدند و نتایج بسیار جالبی به دست آمد.

همان طور که در تحقیقات مختلف گزارش شده است، به منظور استفاده مؤثر از غشاهای فوتوکاتالیزی، تهیه سیستمهایی با پایداری مناسب، تخلخل و تثبیت بادوام و طولانی مدت ذرات کاتالیست ضروری است. با در نظر گرفتن این ویژگیها، آمادهسازی و استفاده از غشاهای مبتنی بر الیاف یک رویکرد جالب و امیدوارکننده از نظر افزایش فعالیت فوتوکاتالیزی غشاهای فوتوکاتالیزی را به نمایش میگذارد (۱۴۲).



شکل ۱۲: نمایی از تهیه غشاهای فوتوکاتالیزی نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیم/ پلی (وینیلیدین-تری فلوئورواتیلن) (TiO2/PVDF-TrFE) به کمک روش ریخته گری حلال. (الف) حمام اولتراسونیک از N.N–دی متیل فرمامید (DMF) و نانوذرات TiO2. (ب) هم زدن مغناطیسی DMF، نانوذرات TiO2، و PVDF-TrFE. (ج) ریخت محلول روی زیرآیند شیشهای. (د) تبخیر حلال در دمای اتاق. و (ه) غشا پس از تبخیر کامل حلال (۱۴۰). **Figure 12:** Schematic representation of the preparation of TiO2/poly(vinylidenefluoride–trifluoroethylene) (TiO2/PVDF-TrFE) nanocomposite photocatalytic membranes (PMs) by solvent casting, (a) ultrasonic bath of N,N-dimethylformamide (DMF) and TiO2 nanoparticles (NPs), (b)

magnetic stirring of DMF, TiO<sub>2</sub> NPs, and PVDF-TrFE, (c) pouring of the solution on a glass support, (d) solvent evaporation at room temperature, and, (e) membrane after complete evaporation of the solvent (140).

- <sup>1</sup> Photo-steam reforming
- <sup>2</sup> Blended PMs
- <sup>3</sup> Aoudjit
- <sup>4</sup> Poly(vinylidenefluoride-trifluoroethylene)
- 5 Morphological

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Free-standing PMs

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Anodize

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Zhao

۴- کاربردهای راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی در
 تصفیه پساب رنگزا و پساب دارویی
 ۹-۱- راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی مبتنی بر TiO و Ag
 مطالعات اولیه در مورد استفاده از غشاهای مبتنی بر TiO در
 راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی توسط اندرسون<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۴۳,
 ۱۴۴) در حدود ۳۰ سال پیش انجام شد.

TiO2 مولیناری<sup>۲</sup> و همکارانش (۱۴۵) در سال ۲۰۰۲ فوتوکاتالیست TiO2 را در یک غشای پلیمری به دام انداخته و عملکرد غشای فوتوکاتالیزی را با عملکردی که با استفاده از همان فوتوکاتالیست در حالت محلول یا معلق به دست آمد مقایسه کردند. منبع نور مورد استفاده یک لامپ جیوه فشار متوسط بود که در محدوده بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر با حداکثر پیک انتشار ۳۶۶ نانومتر ساطع می کرد. بازده فوتوکاتالیزی کاتالیست به دام افتاده در مقایسه با کاتالیست محلول یا معلق کمتر بود.

برخی از ویژگیهای مهم غشاهای معدنی پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالاتر آنها نسبت به مواد پلیمری است. با شروع از این ملاحظه، ژانگ<sup>۳</sup> و همکارانش (۱۴۶) با استفاده از روش سل-ژل، غشاهای فوتوکاتالیزی TiO2/Al2O3 را تهیه کرده و آنها را در تجزیه رنگزای آزو دایرکت بلک<sup>۴</sup> (DB 168) آزمایش کردند. یک لامپ جیوه فشار بالا، با حداکثر انتشار در ۳۶۵ نانومتر، به عنوان منبع تابش استفاده شد. تخریب نورکافتی<sup>°</sup> رنگزا به میزان ۷۰ درصد و ماندگاری رنگزا غشا به میزان ۶۵ درصد پس از ۳۰۰ دقیقه با عملکرد مداوم به دست آمد. بازده حذف رنگزا با استفاده از تابش پرتو فرابنفش با صافش غشایی به طور قابل توجهی بهبود یافت و پس از ۳۰۰ دقیقه تابش پرتو فرابنفش به ۸۲ درصد رسید که نشاندهنده یک اثر همافزایی است.

امکان استفاده از یک منبع نور سبز، مانند خورشید، برای فعال کردن فوتوکاتالیست، یک گام اساسی در استفاده از سیستمهای راکتور غشایی فوتوکاتالیزی در مقیاس بزرگ است. بنابراین، توسعه سیستمهای فوتوکاتالیزی تثبیتشده با بازده کوانتومی بالا تحت تابش نور مرئی اهمیت زیادی دارد. در این راستا باید در نظر گرفت که افزایش شدت تابش معمولاً باعث کاهش بازده کوانتومی فرایندهای فوتوکاتالیزی میشود که به معنای استفاده محدود از تابش نور مرئی است.

UF در این موضوع، آتاناسکو<sup>9</sup> و همکارانش (۱۴۷) سه نوع غشا UF سرامیکی فوتوکاتالیزی فعال را تهیه و آزمایش کردند. این غشاهای فوتوکاتالیزی با پوششدهی غوطهوری سه فوتوکاتالیست مختلف بر پایه TiO2 بر روی سطح داخلی و خارجی مونولیتهای تک کانالی UF به

- <sup>1</sup> Anderson
- <sup>2</sup> Molinary
- <sup>3</sup> Zhang <sup>4</sup> Direct black
- <sup>5</sup> Photolytic
- <sup>6</sup> Athanasekou

صورت TiO<sub>2</sub> دوپشده با نیتروژن (N-TiO<sub>2</sub>)، TiO<sub>2</sub> دوپ شده با گرافن اكسيد (GO-TiO2) و TiO2 با يوسته آلى لايهاى تهيه شدند. فعاليت فوتوکاتالیزی این غشاهای فوتوکاتالیزی در تخریب و تجزیه دو رنگزای آزو، متیلن بلو (MB) و متیل اورانژ (MO)، در یک دستگاه فوتوکاتالیزی که در شرايط انتها-بسته<sup>۷</sup> ييوسته كار مي كند، ارزيابي شد. هر دو بخش داخلي و خارجی غشاهای فوتوکاتالیزی تحت تابش قرار گرفتند. سمت خارجی (یوسته) غشاهای فوتوکاتالیزی با دو منبع مختلف (الف) تابش نزدیک به UV در محدوده ۳۸۰-۳۱۵ نانومتر، با حداکثر انتشار در ۳۶۵ nm و (ب) نور مرئی تحت تابش قرار گرفت. ۱۰ لامپ LED مینیاتوری UVA که در محدوده HEO-۴۲۰ nm نور را ساطع می کنند یا شش لامپ LED نور مرئی که در ۴۶۰ nm انتشار نور دارند، برای تابش به سمت داخلی (lumen) غشاهای فوتوکاتالیزی استفاده شد. نتایج نشان داد که تمام غشاهای فوتوکاتالیزی در برابر مشکلات رایج ایجاد شده در حذف رنگزا با صافش غشایی معمولی، مانند تمایل به گرفتگی، افزایش مصرف انرژی و تشکیل یسابهای احتباس شده حاوی آلاینده در غلظتهای بالا، مؤثر بودند. بهترین تخریب رنگزا (۵۷ و ۲۷ درصد برای MB و MO) با استفاده از غشای فوتوکاتالیزی N-TiO2 تحت تابش UV به دست آمد. این تخریبهای نامطلوب رنگزاها شواهدی را نشان میدهد که غشاهای فوتوکاتالیزی استفاده شده برای ممانعت در برابر عبور رنگزاها، با وجود رسوب فوتوكاتاليست، كافى نيستند.

همان طور که قبلا گفته شد، آئوجیت<sup>۸</sup>و همکارانش (۱۴۰) برخی از غشاهای فوتوکاتالیزی را با تثبیت نانوذرات TiO2-P25 در یک غشای پلی (وینیلیدین-تری فلوئورواتیلن) ((P(VDF-TrFE)) تهیه کردند. نانوذرات آماده شده در تخریب فوتوکاتالیزی رنگزای تارترازین<sup>۹</sup> در فوتوراکتور خورشیدی که در شکل ۱۳ نشان داده شده است مورد آزمایش قرار گرفتند.

نانولولههای کربنی چند دیواره (MWCNTs) با ویژگیهای جالبی مانند مساحت سطح بالا، جابهجایی الکترونیکی عالی و پایداری مشخص میشوند. این ویژگیها این ماده را به یک افزودنی خوب برای تهیه سیستمهای فوتوکاتالیزی که با فعالیت و پایداری فوتوکاتالیزی رضایتبخش مشخص میشوند، تبدیل میکند. بر این اساس و همیشه با هدف استفاده از تابش خورشیدی، وو<sup>۱۰</sup> و همکارانش (۸۸) با ترکیب روش الکتروریسی با یک واکنش درجا برای به دست آوردن Ag<sub>3</sub>PO4 غشاهای الیاف کامپوزیتی سه تایی<sup>۱۱</sup>، که عملکرد فوتوکاتالیزی خوبی داشتند را تهیه کردند. این TCFMها با MWCNTها و Ag<sub>3</sub>PO4 ترکیب شده و با PAN پشتیبانی شدهاند.

<sup>7</sup> Dead-end

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Aoudjit

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Tartrazine

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Wu

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> TCFMs



شکل ۱۳: نمایی از فوتوراکتور خورشیدی پیشنهادی: (۱) فلاسک حاوی محلول رنگزای تارترازین، (۲) پمپ پریستالتیک و (۳) فوتوراکتور حاوی غشای فوتوکاتالیزی (۱۴۰).

**Figure 13:** Schematization of the proposed solar photoreactor: (1) flask containing tartrazine solution; (2) peristaltic pump; and, (3) photoreactor containing the PM (140).

نتایج نشان داد که افزودن MWCNTs به غشاهای الیاف کامپوزیتی دوتایی<sup>۱</sup> Ag<sub>3</sub>PO4/PAN برای به دست آوردن یک غشای فوتوکاتالیزی فعال تحت تابش نور مرئی روش مناسبی است. در واقع، کاف نوار غشاهای الیاف کامپوزیتی دوتایی Ag<sub>3</sub>PO4/PAN با افزودن MWCNTs کاهش یافت و سیستم سهتایی را قادر ساخت از نوری که با طول موجهای بالاتر مشخص می شود استفاده کند.

پاسترانا-مارتینز<sup>۲</sup> و همکارانش (۱۴۸) تأثیر NaCl محلول را بر عملکرد سه غشای فوتوکاتالیزی که با عناوین M-P25 M-TiO<sub>2</sub> و M-GOT نشان داده شدهاند را تعیین کردند. این غشاها با تثبیت بر روی یک غشای سلولزی صفحهای TiO<sub>2</sub> P25 ساخته شده در آزمایشگاه و TiO<sub>2</sub> اصلاح شده با گرافن اکسید (GO-TiO<sub>2</sub>) به دست

آمدند. این غشاهای فوتوکاتالیزی برای تخریب نوری رنگزای متیل اورانژ (MO) مورد آزمایش قرار گرفتند. یک لامپ بخار جیوه فشار متوسط برای کار تحت تابش نزدیک به UV استفاده شد. برای انجام آزمایشات تحت تابش نور مرئی یک فیلتر با برش وزن مولکولی ۴۳۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشها به صورت مداوم تحت صافش انجام شد. سه بستر آبی مختلف، آب مقطر (UV)، آب شور شبیهسازی شده (SBW، SBV<sup>1</sup> NaCl)، و آب دریا (INA)، آب ۳۵) در نظر گرفته شدند. در شکل ۱۴، نتایج به دست آمده با استفاده از آب مقطر به عنوان بستر آبی خلاصه شده است.

راماسوندارام<sup>۳</sup> و همکارانش (۱۴۹) صافی فولاد ضد زنگ یکپارچه<sup>۴</sup> TiO2-NFs را با طی مراحل متوالی (شکل ۱۵) آماده کردند، که شامل یک مرحله پرس داغ نیز بود. اول از همه، یک لایه TiO<sub>2</sub>-NFs الکتروریسی شد.



شکل ۱۴: تجزیه فوتوکاتالیزی متیل اورانژ (MO) در آب مقطر (DW) در حالت پیوسته تحت تابش نور نزدیک به UV-vis نزدیک و نور مرئی (۱۴۸). Figure 14: Photocatalytic degradation of Methyl Orange (MO) in distilled water (DW) in continuous mode under near UV-vis and visible light irradiation (148).



شکل 18: نمایی از فرایند آمادهسازی مورد استفاده برای تهیه غشاهای فوتوکاتالیزی فیلتر فولاد ضد زنگ (SSF PMs) (۱۴۹). Figure 15: Schematization of the preparation process used for preparing the stainless steel filter PMs (SSF PMs) (149).

<sup>1</sup> BCFMs <sup>2</sup> Pastrana-Martinez

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ramasundaram

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> SSF

۷۷DF ماده شده سپس با استفاده از لایه میانی نانوالیاف PVDF ( ۹۷DF-NFs) به عنوان یک اتصال دهنده به سطح SSF به کمک فرایند پرس داغ متصل شد. پنج ضخامت مختلف لایه SSF-NFs به منظور ارزیابی تأثیر این عامل بر روی پایداری و فعالیت غشاهای فوتوکاتالیزی SSF تهیه شده در نظر گرفته شد. ثبات و پایداری پنج غشای فوتوکاتالیزی SSF مختلف با ارسال پنج محلول حاوی آنها در آب به فرایند فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ضخامت ۳۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ضخامت ۳۰ لایه SSF-NFs مقدار بهینه برای نشان داد که ضخامت ۳۰ تایی هد. نتایج به دست آمده فرایند فراصوت به مدت ۴۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده فرایند فراصوت به مدت ۴۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده فرایند فراصوت به مدت ۴۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده فرایند فراصوت به مدت ۳۰ دقیقه ارزیابی شد. نتایج به دست آمده قرار گرفت. نتایج الای مورد ازمایش خدم مجموعه آزمایشی مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخریب نوری CMD زمانی که ضخامت قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخریب نوری Tio2-NFs درصا قرار گرفت. نتایج نشان داد که تخریب نوری ITiO2-NFs درصا نشانه است. افزایش بیشتر ضخامت اثر چشمگیری بر تجزیه دارو یافته است. افزایش بیشتر ضخامت اثر چشمگیری بر تجزیه دارو نداشت. این روند احتمالاً به دلیل کاهش نفوذ نور بود.

## ۴-۲- غشاهای فوتوکاتالیزی مبتنی بر پلی اکسومتالات

یک مثال جالب از آمادهسازی غشای فوتوکاتالیزی، ناهمگنسازی در/روی غشاهای پلیمری دکاتنگستات پلی اکسومتالات<sup>۱</sup> (<sup>4</sup>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>) است. پلی اکسومتالات (POM) خوشههای اکسید فلزی پلی آنیونی از فلزات گذرا هستند (۱۵۰)، که دارای خواص امیدوارکنندهای برای کاربرد در واکنشهای اکسایش برای تصفیههای شیمیایی و همچنین تصفیه پساب هستند.

دکاتنگستات خواص قابل توجهی را برای تصفیه فوتوکاتالیزی پساب از خود نشان می دهد زیرا طیف جذبی آن که با حداکثر جذب در nm ۳۲۴ مشخص می شود، تا حدی با طیف انتشار خورشیدی هم پوشانی دارد که مسیر بالقوه را برای کاربردهای خورشیدی دوستدار محیطزیست باز می کند (۱۵۱). فرایند فوتوکاتالیزی بهبودیافته توسط دکاتنگستات یک فرایند چند مرحلهای است که میتواند با فعالسازی بستر، یا زمانی که واکنش در آب انجام می شود، با فعالسازی حلال رخ دهد (شکل ۱۶) (۱۵۱، ۱۵۱). مولکول های اکسیژن رادیکال های آلی را شده و امکان اکسایش مجدد فوتوکاتالیست را فراهم می کند که منجر به بستن چرخه می شود. با این حال، دکاتنگستات همچنین دارای برخی محدودیتهای مرتبط است. از جمله میتوان به بازده کوانتومی کم، مساحت سطح پایین، گزینش پذیری ضعیف و پایداری محدود در H





فناوری غشا میتواند برای غلبه بر این محدودیتها نظیر بازیافت چند باره فوتوکاتالیست ناهمگن و امکان تنظیم گزینش پذیری واکنش به عنوان تابعی از پیوستگی زیرآیند-غشا کمک کند. علاوه بر این، میکرو محیط پلیمری ساختاریافته که توسط غشا ارائه میشود میتواند بر پایداری و فعالیت کاتالیست تأثیر بگذارد.

در این منظر، سیستمهای اکسیژنرسانی نوری ناهمگن نوآورانهای که قادر به استفاده از نور مرئی، اکسیژن، دمای ملایم و حلال با اثرات زیستمحیطی کم (مانند آب یا واکنشهای منظم) هستند، با تثبیت دکاتنگستات و سایر پلی اکسومتالاتها (POMs) در غشاهای پلیمری ساخته شده از پلی دی متیل سیلوکسان<sup>۲</sup> (PDMS)، FVDF و Hyflon طراحی و توسعه داده شدند (شکل ۱۷) (۱۵۸–۱۵۵، ۱۵۲).

## ۳-۴- راکتور زیستی غشایی فوتوکاتالیزی<sup>۳</sup> (PMBR)

ساتیا<sup>۴</sup> و همکارانش (۹۵) برای بررسی کارایی اکسید تنگستن با دانههای آلژینات اکسید گرافن (WO3/GO) برای تخریب فوتوکاتالیزی رنگزا با استفاده از راکتور زیستی غشایی الیاف توخالی<sup>۵</sup> پلی اترسولفون تحت تابش پرتو مرئی، آزمایشاتی انجام دادند. برای سنتز گرافن اکسید از روش اصلاح شده هامر استفاده شد. سنتز تنگستن اکسید شامل استفاده از پودر کلسید تنگستن ، پلیوینیل پیرولیدون<sup>2</sup>، سدیم آلژینات و حمام کلرید فوتوکاتالیزی با زمان تماس ۳ h پمپ شد. در سطح پایین راکتور فوتوکاتالیزی، یک هواده برای اختلاط همگن محلول قرار داده شد. علاوه فوتوکاتالیزی، ای راکتور فوتوکاتالیزی، نور مرئی ۵۰ ۸ ۹ به داخل آن تابیده شده و پساب پس از فرایند فوتوکاتالیز به راکتور زیستی غشایی منتقل می شود (شکل ۱۸).

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۱٤۰٤)۳، ۵۸–۳۳۱

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Sathya

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Hollow Fiber

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> polyvinylpyrrolidone

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Polyoxometalate decatungstate

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Polydimethylsiloxane

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Photocatalytic membrane bioreactor



شکل ۱۷: فرمول شیمیایی پلیمرهای مورد استفاده به عنوان مواد غشایی برای ناهمگنسازی پلی اکسومتالات ها (۱۰). Figure 17: Chemical formula of the polymers used as membrane materials for the heterogenization of polyoxometalates (10).



شکل ۱۸: سامانه آزمایشگاهی بیوراکتور غشایی فوتوکاتالیزی (PMBR) (۷۹). Figure 18: Experimental setup of photocatalytic membrane bioreactor (PMBR) (79).

در راکتور زیستی غشایی، زمان ماند هیدرولیکی ۸ ۱۰ و غلظت جامد معلق در مایع مخلوط ۸۰۰۰۰ صفظ شد. آزمایش دو بار با استفاده از اکسید تنگستن (WO3) و همچنین اکسید تنگستن (WO3) به همراه دانههای آلژینات گرافن اکسید (GO) در راکتور فوتوکاتالیزی انجام شد. تحت بارگذاری کاتالیست به میزان Mo۲ و زمان واکنش ۸ ۳، تجزیه و تعلیل پساب راکتور فوتوکاتالیزی نشان داد که درصد بالاتری از حذف رنگزا و COD در مورد GO3/GO، به ترتیب ۲۵ و ۴۶ درصد حاصل شد، در حالی که این مقادیر در مورد WO3، به ترتیب ۲۱ و ۳۶ درصد بود. بازده بالاتر GO) در WO3 به این دلیل است که اکسید گرافن به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل میکند و ترکیب مجدد الکترونها و حفرهها را از بیوراکتور غشایی به دلیل رشد بیشتر زیست توده، ۷۶ درصد حذف OD و ۷۰ درصد حذف رنگزا را نشان میدهد که ناشی از MDR

### ۴-۴- غشاهای فوتوکاتالیزی C-TiO2-CFA/PAN

امپلان<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۵۹) حذف رنگزاهای گلدن یلو<sup>۲</sup> (GY) و متیل اورانژ (MO) مورد استفاده در صنعت نساجی را با استفاده از

<sup>1</sup> Mpelane

<sup>3</sup> Carbon-doped titanium dioxide-coal fly ash

نانوکامیوزیت جدید کربن- دوپشده با دی اکسید تیتانیم- خاکستر بادی<sup>۲</sup> (C-TiO<sub>2</sub>-CFA/PAN) بر یایه غشای یلی آکریلونیتریل<sup>۴</sup> مورد بررسی قرار دادند. بهینهسازی فوتوکاتالیست به همراه تأثیر pH، میزان بارگذاری فوتوکاتالیست (۰، ۱، ۵/۱ و ۲ درصد C-TiO2-CFA) و غلظت اولیه رنگزا نیز ارزیابی شد. نانوکامپوزیت C-TiO2-CFA/PAN با روش سل-ژل و از طریق روش وارونگی فاز سنتز و بر روی غشای پلىآكريلونيتريل تثبيت شد. آزمون ميكروسكوپ الكترونى روبشى (SEM) نشان می دهد که غشای ساخته شده نامتقارن با یک لایه بالایی نازک و زیرلایه متخلخل است. بهینهسازی فوتوکاتالیست برای تخریب رنگزاها با نسبتهای مختلف C-TiO2:CFA در شکل ۱۹ نشان داده شده است. شکل ۱۹ نشان میدهد که نسبت بهینه C-TiO2:CFA، ۴:۱ است که بازده تخریب ۷۰/۵ درصد برای متیل اورانژ و ۹۳/۸ درصد برای رنگزای گلدن یلو در ۱۸۰ دقیقه را دارا میباشد. بازده تخریب ۹۰/۳ درصد برای متیل اورانژ و ۸۹/۹ درصد برای گلدن یلو با استفاده از بارگذاری فوتوکاتالیست C-TiO2-CFA/PAN حاصل شد، که افزایش بارگذاری فوتوکاتالیست منجر به افزایش تخریب فوتوکاتالیزی رنگزا می شود. همچنین، مشاهده شد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا، به دلیل کدورت محلول، بازده تخریب کاهش مییابد، همان طور که در شکل ۲۰ نشان داده شده است. علاوه بر این، فعالیت فوتوکاتالیزی بالاتری در pH یایین تر مشاهده شد. این به این دلیل است که سطح فوتو کاتالیست TiO2 بار مثبت نشان می دهد و رنگزاهای متیل اورانژ و گلدن یلو در شرایط اسیدی ساختار زویتریونی<sup>°</sup> از خود نشان میدهند، به همین دلیل جذب رنگزاها روی سطح فوتو کاتالیست افزایش یافته و منجر به افزایش سرعت تخریب نوری آنها میشود.

<sup>4</sup> Polyacrylonitrile

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Golden yellow

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Zwitterionic



شکل **۱۹:** تخریب رنگزاهای (a) متیل اورانز و (b) گلدن یلو با نسبتهای مختلف C-TiO<sub>2</sub>:CFA). **Figure 19:** Degradation of (a) Methyl Orange (b) Golden Yellow dye with different proportion of C-TiO<sub>2</sub>:CFA (159).



شکل ۲۰: بازده حذف (درصد) بر حسب زمان با افزایش غلظت اولیه رنگزا (a) متیل اورانز و (b) گلدن یلو (۱۵۹). Figure 20: Removal Efficiency (%) versus Time with increase in initial dye concentration (a) Methyl Orange, and (b) Golden Yellow dye (159).

4-4- غشاهای فوتوکاتالیزی CA-PU/ZnO

راجسواری<sup>۱</sup> و همکارانش (۱۳۸) آزمایشی را برای بررسی تأثیر تخریب فوتوکاتالیزی رنگزا تحت شرایط آزمایشگاهی مختلف مانند زمان تابش، غلظت اولیه رنگزا و PH با استفاده از غشای اکسیدروی- مخلوط شده با استات سلولز- پلی یورتان<sup>۲</sup>(CA-PU/ZnO) که با استفاده از روش اختلاط پراکندگی محلول برای حذف رنگزاهای راکتیو رد<sup>۳</sup> (RR 11) و راکتیو اورانژ<sup>۴</sup> (RO 84) تهیه شده بود، انجام دادند. علاوه بر این، در این آزمایش، نانوذرات ZnO به روش سل-ژل سنتز شدند. شکل ۲۱ چیدمان آزمایش را نشان میدهد که در آن قیف حاوی غشای آماده

شده با محلول رنگزا است و در فواصل زمانی مختلف (۱۰ تا ۶۰ دقیقه) در زیر نور خورشید نگهداری می شود. مشخص شد که با افزایش زمان تابش، بازده تخریب رنگزا افزایش می یابد و پس از ۴۰ دقیقه به اوج خود می رسد و سپس ثابت می ماند. بنابراین، زمان تابش ۴۰ دقیقه برای مطالعه ثابت نگه داشته شده است. همچنین مشاهده شد که در مقدار PH=۷، بازده تخریب بالاتری برای رنگزاهای R011 و R084 توسط غشای CA-PU/ZnO حاصل شد.

<sup>4</sup> Reactive orange

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rajeswari

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zinc oxide-blended cellulose acetate-polyurethane

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Reactive red



شکل ۲۱: سامانه آزمایشگاهی برای تخریب رنگزا با استفاده از غشای CA-PU/ZnO (۱۳۸). Figure 21: Experimental Setup for Dye Degradation using CA-PU/ZnO membrane (138).

pH خنثی برای عملکرد بهتر مناسب است، زیرا در pH پایین، ZnO با اسیدها واکنش داده و نمک تولید می کند، در حالی که در pH بالا پس از واکنش با بازها، کمپلکس تشکیل می دهد. به همین ترتیب، تجزیه mg/L نشان داد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا از ۵۰ به mg/L ۲۵۰، بازده تخریب آن کاهش می یابد، زیرا تولید یون هیدروکسیل با پوشیده شدن مکان های فعال فوتوکاتالیست با مولکول های رنگزا، کاهش می یابد.

## ۴-۶- راکتور غشایی فوتوکاتالیزی خورشیدی با Fe<sup>3+</sup>-Doped ZnO/polyester

آشار <sup>۱</sup> و همکارانش (۱۶۰) تخریب فوتوکاتالیزی رنگزای راکتیو بلو<sup>۲</sup> (RB5) را با استفاده از راکتور غشایی فوتوکاتالیزی خورشیدی مبتنی بر Fe<sup>3+/</sup>ZnO/polyester بررسی کردند. این آزمایش در یک ظرف

۳۹ شیشهای بوروسیلیکات شامل ML محلول رنگزای RB5 (بنگزای RB5 به Fe<sup>3+</sup>/ZnO/PMR با مقدار ۳۰)، قطعهای با ابعاد ۵ cm² از Fe<sup>3+</sup>/ZnO/PMR و RD ۳۰ غلظت 202 ۶۰ mg به عنوان میانگین بارگذاری کاتالیست و ۳۰ mM غلظت 1202 در PH با لامپهای دیلایت مصنوعی سرد D65 (۷۲ W) تحت دمای ۳۰ تا ℃ ۳۵ انجام شد. نتایج نشان میدهد که رنگزای شاهد، هیچ تغییری در غلظت با زمان نشان نداد. Fe<sup>3+</sup>/ZnO/PMR حداکثر بازده تخریب رنگزا را در ۱۰۸ دقیقه نشان داد زیرا دوپ کردن +Fe<sup>3</sup> با RO کاف نوار را کاهش میدهد و در نتیجه سرعت تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش (شکل ۲۲). همچنین، فعالیت فوتوکاتالیزی بالاتر همراه با هیدروکسیل افزایش (شکل ۲۲). همچنین، فعالیت فوتوکاتالیزی بالاتر افزایش سرعت جذب رنگزا به دلیل زبری سطح و آبدوستی بالاتر نسبت داده شد.



شکل ۲۲: (i) سامانه آزمایشگاهی راکتور غشایی فوتوکاتالیزی خورشیدی مبتنی بر ii) Fe<sup>3+</sup>/ZnO/polyester با زمان (۱۶۰). Figure 22: (i) Experimental Setup of Fe<sup>3+</sup>/ZnO/polyester-based solar PMR (ii) Degradation of Reactive Blue 5 Dye with time (160).

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۲۱۵۰۵)۳، ۳۵۸–۳۳۱

۳۵۱

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Reactive blue

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ashar

## ۵- نتیجهگیری

در سالهای گذشته، پیشرفتهای قابل توجهی در طراحی و توسعه غشاهای فوتوکاتالیزی و راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی و همچنین کاربرد آنها در تصفیه یساب حاوی مواد رنگزا حاصل شده است. راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی جداسازیهای واکنشی هستند که همافزایی عملکردی را بین یک فرایند جداسازی مبتنی بر غشا و یک تبدیل فوتوکاتالیزی در توافق با اصول راهبردی تشدید فرایند تحقق می بخشند. هنگامی که یک غشا با یک فرایند فوتوکاتالیزی ترکیب می شود، راکتور غشایی به عنوان راکتور غشایی فوتو کاتالیزی (PMR) در نظر گرفته می شود و می توان آن را در دو پیکربندی اصلی، بسته به نوع قرارگیری کاتالیست (الف) راکتور غشایی فوتوکاتالیزی با فوتوكاتاليست محلول يا معلق. و (ب) راكتور غشايي فوتوكاتاليزي با فوتوكاتاليست تثبيت شده در/ بر روى يك غشا طراحي كرد. تركيب فرایندهای فوتوکاتالیزی و غشایی، یک روش امیدوار کننده برای تصفیه یساب صنعتی است. راکتورهای غشایی فوتوکاتالیزی (PMR) با فوتوكاتالیستهای تثبیتشده نیازی به جداسازی و بازیافت فوتوكاتالیست ندارند، بنابراین منجر به گرفتگی كمتر غشا می شوند. با این حال، آنها به دلیل مساحت سطح کل کمتر فوتوکاتالیست در واحد حجم، بازده فوتوکاتالیزی پایینی دارند. در نتیجه، PMRهای دارای فوتوكاتاليستهاي معلق به دليل تواناييشان در افزايش و بهبود عملکرد یک واکنش فوتوکاتالیزی، برای استفاده در مقیاس بزرگ کاربردیتر هستند. انتخاب یک غشای مناسب ضروری است زیرا باید نسبت به محصول مورد نظر بسيار نفوذيذير باشد و آلايندهها و

8- مراجع

membranes. Chem Eng Sci. 2018;191:332-42. https://doi. org/10.1016/j.ces.2018.06.062.

- Charpentier J-C. Modern Chemical Engineering in the Framework of Globalization, Sustainability, and Technical Innovation. Ind. Eng. Chem. Res. 2007;46(11):3465-85. https://doi.org/10.1021/ie061290g.
- Stankiewicz A. Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. Chem Eng Process. Process Intensif. 2003;42(3):137-44. https:// doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00084-3.
- Drioli E, Stankiewicz AI, Macedonio F. Membrane engineering in process intensification—An overview. JMembr Sci 2011;380(1):1-8. https://doi.org/10.1016/ j.memsci. 2011.06.043.
- Sirkar KK, Shanbhag PV, Kovvali AS. Membrane in a reactor: a functional perspective. Ind Eng Chem Res. 1999;38(10):3715-37. https://doi.org/10.1021/ie990069j.
- Argurio P, Fontananova E, Molinari R, Drioli E. Photocatalytic membranes in photocatalytic membrane reactors. processes. 2018;6(9). https:// doi. org/ 10.3390/pr6090162.

فوتوکاتالیست را در خود نگه دارد تا حذف سریع محصول از محیط واکنش آسان تر شود. PMRهایی که از TiO2 استفاده می کنند به دلیل اثربخشی جداسازی بالاتر و نیاز کم به نگهداری، در تصفیه پساب بسیار عالی در نظر گرفته میشوند. استفاده از PMRها برای حذف مواد آلی و اکسایش جزئی مزایای متعددی دارد، از جمله میتوان به توانایی افزایش طول عمر غشاهای پلیمری با استفاده از نور مرئی به عنوان منبع تابش و بهبود بازیابی فوتوکاتالیست با استفاده از مواد جدید در تهیه مواد فوتوکاتالیست و پوششهای نیمهرسانا روی فیبرهای نوری اشاره کرد. پیشبینی میشود که کاتالیستهای تازه توسعهیافته در کنند. در نهایت، مسائل اصلی که باید مورد توجه قرار گیرد، توسعه غشاهای فوتوکاتالیزی و ماژولهای غشایی با هزینههای قابل قبول، پایدار در طیف گستردهای از شرایط عملیاتی، مقاوم در برابر گرفتگی و دارای عملکرد بالا و قابل تکرار در طولانی مدت است.

### تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا تشکر و قدردانی مینماید.

#### تعارض منافع

در این مقاله هیچگونه تعارض منافعی توسط نویسنده گزارش نشده است.

- Wöltinger J, Karau A, Leuchtenberger W, Drauz K. Membrane reactors at degussa. in: kragl u, editor. technology transfer in biotechnology: from lab to industry to production. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 289-316. https://doi.org/10.1007/ b98909.
- Ibrahim MH, El-Naas MH, Zhang Z, Van der Bruggen B. CO<sub>2</sub> capture using hollow fiber membranes: a review of membrane wetting. Energy & Fuels. 2018;32(2):963-78. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03493.
- Le-Clech P, Chen V, Fane TAG. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. J Membr Sci. 2006;284(1):17-53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006 .08.019.
- Ashley A, Thrope B, Choudhury MR, Pinto AH. Emerging investigator series: photocatalytic membrane reactors: fundamentals and advances in preparation and application in wastewater treatment. Environ Sci Water Res Technol. 2022;8(1):22-46. https://doi.org/10.1039/D1EW00513H.
- Phan DD, Babick F, Trinh THT, Nguyen MT, Samhaber W, Stintz M. Investigation of fixed-bed photocatalytic membrane reactors based on submerged ceramic

- Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. Sep Purif Technol. 2010;73(2):71-91. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010. 03.021.
- Molinari R, Marino T, Argurio P. Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. Int J Hydrogen Energy. 2014;39(14):7247-61. https://doi.org/ 10.1016/j.ijhydene.2014.02.174.
- Zheng X, Shen ZP, Shi L, Cheng R, Yuan DH. Photocatalytic membrane reactors (pmrs) in water treatment: configurations and influencing factors. Catal. 2017;7(8):224. https://doi.org/10.3390/catal7 080224.
- Molinari R, Lavorato C, Argurio P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. Catal Today. 2017;281:144-64. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06. 047.
- Vankelecom IFJ. Polymeric Membranes in catalytic reactors. Chem Rev. 2002;102(10):3779-810. https://doi. org/10.1021/cr0103468.
- Dioos BML, Vankelecom IFJ, Jacobs PA. Aspects of immobilisation of catalysts on polymeric supports. Adv Synth Catal. 2006;348(12-13):1413-46. https:// doi.org/10.1002/adsc.200606202.
- Molinari R, Mungari M, Drioli E, Di Paola A, Loddo V, Palmisano L, et al. Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification. Catal Today. 2000;55(1):71-8. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00227-8.
- Molinari R, Lavorato C, Argurio P. Photocatalytic reduction of acetophenone in membrane reactors under UV and visible light using TiO2 and Pd/TiO2 catalysts. Chem Eng J. 2015;274:307-16. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.12 0
- Zakria HS, Othman MHD, Kamaludin R, Sheikh Abdul Kadir SH, Kurniawan TA, Jilani A. Immobilization techniques of a photocatalyst into and onto a polymer membrane for photocatalytic activity. RSC Adv. 2021;11(12):6985-7014. https://10.1039/D0RA10964A.
- Sclafani A, Palmisano L, Schiavello M. Phenol and nitrophenol photodegradation using aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. Aquatic and surface photochemistry: CRC Press; 2018. p. 419-26.
- Hairom NHH, Mohammad AW, Kadhum AAH. Effect of various zinc oxide nanoparticles in membrane photocatalytic reactor for Congo red dye treatment. Sep Purif Technol. 2014;137:74-81. https://doi.org/10.1016/j. seppur.2014.09.027.
- 22. Molinari R, Carsuo A, Argurio P, Poerio T, Degradation of the drugs Gemfibrozil and Tamoxifen in pressurized and depressurized membrane photoreactors using suspended polycrystalline TiO<sub>2</sub> as catalyst. J Membr Sci. 2008;319(1):54-63. https://doi.org/10.1016/j.memsci.200 8.03.033.
- Lavorato C, Argurio P ,Mastropietro TF, Pirri G, Poerio T, Molinari R. Pd/TiO<sub>2</sub> doped faujasite photocatalysts for acetophenone transfer hydrogenation in a photocatalytic membrane reactor. J Catal. 2017;353:152-61. https:// doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.015.
- Espíndola JC, Cristóvão RO, Mendes A, Boaventura RAR, Vilar VJP. Photocatalytic membrane reactor performance towards oxytetracycline removal from synthetic and real matrices: Suspended vs immobilized TiO<sub>2</sub>-P25. Chem Eng J. 2019;378:122114. https://doi.org/10.1016 /j.cej.2019.12211 4.

- 25. Samuel O, Othman MHD, Kamaludin R, Kurniawan TA, Li T, Dzinun H, et al. Treatment of oily wastewater using photocatalytic membrane reactors: A critical review. J Environ Chem Eng. 2022;10(6):108539. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2022.108539.
- 26. Zhang W, Ding L, Luo J, Jaffrin MY, Tang B. Membrane fouling in photocatalytic membrane reactors (PMRs) for water and wastewater treatment: A critical review. Chem Eng J. 2016;302:446-58. https://doi.org/10.1016/ j.cej.2016.05.071.
- 27. Liu S, Véron E, Lotfi S, Fischer K, Schulze A, Schäfer AI. Poly(vinylidene fluoride) membrane with immobilized TiO<sub>2</sub> for degradation of steroid hormone micropollutants in a photocatalytic membrane reactor. J Hazard Mater. 2023;447:130832. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023. 130832.
- Samsami S, Mohamadizaniani M, Sarrafzadeh M-H, Rene ER, Firoozbahr M. Recent advances in the treatment of dyecontaining wastewater from textile industries: Overview and perspectives. Process Saf Environ Prot. 2020;143:138-63. https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034.
- Sharma J, Sharma S, Soni V. Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. Reg Stud Mar Sci. 2021;45:101802. https://doi.org/ 10.1016/j.rsma.2021.101802.
- 30. Behera M, Nayak J, Banerjee S, Chakrabortty S, Tripathy SK. A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. J Environ Chem Eng. 2021;9(4):105277. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2021.105 277.
- 31. Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, Okasha KM, Mahmoud YAG, Elsamahy T, et al. A critical review on the treatment of dyecontaining wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. Ecotoxicol Environ Saf. 2022;231:113160. https://doi org/10.1016 /j.ecoenv .2021 .113160.
- 32. Mudhoo A, Ramasamy DL, Bhatnagar A, Usman M, Sillanpää M. An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus. Ecotoxicol Environ Saf. 2020;197:110587. https://doi.org/10.1016/j. ecoenv.2020.110587.
- 33. Titchou FE, Zazou H, Afanga H, El Gaayda J, Ait Akbour R, Nidheesh PV, et al. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. Chem Eng Process.: Process Intensif. 2021;169:108631. https://doi. org/10.1016/j.cep.2021.108631.
- 34. Oyeniran DO, Sogbanmu TO, Adesalu TA. Antibiotics, algal evaluations and subacute effects of abattoir wastewater on liver function enzymes, genetic and haematologic biomarkers in the freshwater fish, Clariasgariepinus. Ecotoxicol Environ Saf. 2021;212:111982. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv. 2021.111982.
- 35. Solayman HM, Hossen MA, Abd Aziz A, Yahya NY ,Leong KH, Sim LC, et al. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. J Environ Chem Eng. 2023;11(3):109610. https://doi.org/10.1016/j. jece.2023.109610.
- Thangaraj S, Bankole PO, Sadasivam SK. Microbial degradation of azo dyes by textile effluent adapted, Enterobacter hormaechei under microaerophilic condition.

#### نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۳(۱٤۰٤)، ۳۵۸–۳۳۱

Microbiol Res. 2021;250:126805. https://doi.org/10.1016/ j.micres.2021.126805.

- Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. J Environ Chem Eng. 2018;6(4):4676-97. https://doi.org/ 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- 38. Dutta S, Gupta B, Srivastava SK, Gupta AK. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. Mater Adv 2021;2(14):4497-531. https://doi.org/10.1039/D1MA003 54B.
- Akira F, Xintong Z. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. C R Chim. 2006;9(5-6):750-60. https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.02. 055.
- 40. Alfano OM, Bahnemann D, Cassano AE, Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. Catal Today. 2000;58(2):199-230. https:// doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00252-2.
- 41. Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. A study of the DR23 dye photocatalytic degradation utilizing a magnetic hybrid nanocomposite of MIL-53(Fe)/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Facile synthesis and kinetic investigations. J Mol Liq. 2020;301:112427. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.11 2427.
- 42. Bagherzadeh SB, Kazemeini M, Mahmoodi NM. Preparation of novel and highly active magnetic ternary structures (metalorganic framework/cobalt ferrite/graphene oxide) for effective visible-light-driven photocatalytic and photo-Fenton-like degradation of organic contaminants. J. Colloid Interface Sci. 2021;602:73-94. https://doi.org/ 10.1016/j.jcis.2021.05.181.
- Bahnemann D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. Sol Energy. 2004;77(5):445-59. https://doi. org/10.1016/j.solener.2004.03.031.
- Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev. 2000;1(1):1-21. https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00) 00002-2
- 45. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. J Photochem Photobiol C: Photochem Rev. 2008;9(1):1-12. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003.
- 46. Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Adv Environ Res. 2004;8(3):501-51. https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7.
- 47. Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal Today. 1999;53(1):115-29. https://doi. org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R. L. Burwell Jr. (1912-2003), Former head of Ipatieff laboratories, Northwestern University, Evanston (III). Top Catal. 2003;34(1):49-65. https://doi.org/10.1007/s11244-005-37 88-2.
- 49. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem Rev. 1995;95(1):69-96. https://doi. org/10.1021/cr00033a004.
- Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review. Ind. Eng Chem Res. 2004;43(24):7683-96. https://doi.org/10.1021/ie0

498551.

- Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Appl Catal B Environ. 2004;49(1):1-14. https://doi.org/10. 1016/j.apcatb.2003. 11.010.
- Litter MI. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. Appl Catal B: Environ. 1999;23(2):89-114. https://doi.org/10.1016/S0926-3373 (99) 00069-7
- Ljubas D. Solar photocatalysis—a possible step in drinking water treatment. Energy. 2005;30(10):1699-710. https:// doi.org/10.1016/j.energy.2004.11.010.
- 54. Mahmoodi NM, Bagherzadeh SB. Synthesis of binary and ternary MOF/carbon based composites (MOF/carbon nitride/graphene oxide) for the visible-light assisted destruction of tetracycline and textile dye. Nano Mater Sci. 2024. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2024.04.015.
- Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. J Photochem Photobiol A Chem. 1997; 108(1):1-35. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)001 18-4.
- 56. Ollis DF, Pelizzetti E, Serpone N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environ Sci Technol. 1991;25(9):1522-9. https://doi.org/10.1021/es00021a001.
- 57. Pirkanniemi K, Sillanpää M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. Chemosphere. 2002;48(10):1047-60. https://doi.org/10. 1016/S0045-6535(02)00168-6
- Thiruvenkatachari R, Vigneswaran S, Moon IS. A review on UV/TiO2 photocatalytic oxidation process (Journal Review). Korean J Chem Eng. 2008;25(1):64-72. https:// doi.org/10.1007/s11814-008-0011-8.
- Van Gerven T, Mul G, Moulijn J, Stankiewicz A. A review of intensification of photocatalytic processes. Chem Eng Process:Process Intensif. 2007;46(9):781-9. https://doi.org/ 10.1016/j.cep.2007.05.012.
- 60. Yaron P. Preferential photodegradation why and how? C.
  R. Chim. 2006;9(5-6):774-87. https://10.1016/j.crci.2005 .03.032.
- Reutergådh LB, Iangphasuk M. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO<sub>2</sub> and us photocatalysis. Chemosphere. 1997;35(3):585-96. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00122-7.
- Qamar M, Saquib M, Muneer M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. Dyes Pigm. 2005;65(1):1-9. https://doi.org/10.1016/j.dyepig. 2004.06.006.
- Vautier M, Guillard C, Herrmann J-M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. J Catal. 2001;201(1):46-59. https://doi.org/ 10.1006/jcat.2001.3232.
- 64. Samhaber WM, Nguyen MT. Chapter 11 Economical aspects in photocatalytic membrane reactors. In: Basile A, Mozia S, Molinari R, editors. CTFD(Bio-)membranes: Elsevier; 2018. p. 317-45. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813549-5.00011-6.
- 65. Yang G, Li J, Cheng Z, Qin Q, Zhang H, Lu N, et al. Revealing key meso-particles responsible for irreversible membrane fouling in an integrated oxidation-coagulation ultrafiltration system: Fouling behavior and interfacial interaction mechanism. Chem Eng J. 2023;454:140482. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140482.

۳۵۴

- Bera SP, Godhaniya M, Kothari C. Emerging and advanced membrane technology for wastewater treatment: A review. J Basic Microbiol. 2022;62(3-4):245-59. https://doi.org/ 10.1002/jobm.202100259.
- 67. Wang Q, Lin W, Chou S, Dai P, Huang X. Patterned membranes for improving hydrodynamic properties and mitigating membrane fouling in water treatment: A review. Water Res. 2023;236:119943. https://doi.org/10.1016 /j.watres.2023.119943.
- García A, Rodríguez B, Giraldo H, Quintero Y, Quezada R, Hassan N, et al. Copper-modified polymeric membranes for water treatment: a comprehensive review. Membr. 2021;11(2):93. https://doi.org/10.3390/membranes110200 93.
- 69. Chen L, Xu P, Wang H. Photocatalytic membrane reactors for produced water treatment and reuse: fundamentals, affecting factors, rational design, and evaluation metrics. J Hazard Mater. 2022;424:127493. https://doi.org/10.1016 /j.jhazmat.2021.127493.
- Rani CN, Karthikeyan S, Prince Arockia Doss S. Photocatalytic ultrafiltration membrane reactors in water and wastewater treatment - A review. Chem Eng Process: Process Intensif. 2021;165:108445. https://doi.org/10.1016 /j.cep.2021.108445.
- 71. Asha RC, and Kumar M. Sulfamethoxazole in poultry wastewater: Identification, treatability and degradation pathway determination in a membrane-photocatalytic slurry reactor. J. Environ. Sci. Health, Part A. 2015;50(10):1011-9. https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1038161.
- Mozia S, Darowna D, Wróbel R, Morawski AW. A study on the stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes in a photocatalytic membrane reactor. J Membr Sci. 2015;495:176-86. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015. 08.024.
- 73. Hussain A, Jianhua H, Muhammad T, S. AS, Ur RZ, Muhammad B, et al. Recent advances in BiOX-based photocatalysts to enhanced efficiency for energy and environment applications. Catal Rev. 2024;66(1):119-73. https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2041836.
- 74. Sibhatu AK, Weldegebrieal GK, Sagadevan S, Tran NN, Hessel V. Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation. Chemosphere. 2022;300:134623. https://doi. org/10.1016/j.chemosphere.2022.134623.
- 75. Mirza NR, Huang R, Du E, Peng M, Pan Z, Ding H, et al. A review of the textile wastewater treatment technologies with special focus on advanced oxidation processes (AOPs), membrane separation and integrated AOP-membrane processes. Desalin Water Treat. 2020;206:83-107. https:// doi.org/10.5004/dwt.2020.26363.
- 76. Slusarski-Santana V, Fiorentin-Ferrari LD, Massochin SDP, Maestre KL, Triques CC, Fiorese ML. Combination of Photocatalysis and membrane separation for treatment of dye wastewater. In: Muthu SS, Khadir A ,editors. Advanced oxidation processes in dye-containing wastewater: Volume 2. Singapore: Springer Nature Singapore; 2022:365-403. https://doi.org/10.1007/978-981-19-0882-8\_14.
- 77. Basile A, Mozia S, Molinari R. CTFD(Bio-) membranes: photocatalytic membranes and photocatalytic membrane Reactors. Elsevier; 2018.
- 78. Koe WS, Lee JW, Chong WC, Pang YL, Sim LC. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane. Environ Sci Pollut Res. 2020;27(3):2522-65. https://doi.

org/10.1007/s11356-019-07193-5.

- 79. Bhattacharya A, Ambika S. Progression and application of photocatalytic membrane reactor for dye removal: an overview. In: Muthu SS, Khadir A, editors. Membrane based methods for dye containing wastewater: recent advances. Singapore :Springer Singapore; 2022. 49-77. https://doi.org/10.1007/978-981-16-4823-6\_4.
- 80. Chen H, Zhang YJ, He PY, Li CJ, Li H. Coupling of selfsupporting geopolymer membrane with intercepted Cr(III) for dye wastewater treatment by hybrid photocatalysis and membrane separation. Appl Surf Sci. 2020;515:146024. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146024.
- Singh R, Sinha MK, Purkait MK. Stimuli responsive mixed matrix polysulfone ultrafiltration membrane for humic acid and photocatalytic dye removal applications. Sep Purif Technol. 2020;250:117247. https://doi.org/ 10.1016/ j.seppur.2020.117247.
- 82. Zeng H, Yu Z ,Shao L, Li X, Zhu M, Liu Y, et al. Ag2CO3@UiO-66-NH2 embedding graphene oxide sheets photocatalytic membrane for enhancing the removal performance of Cr(VI) and dyes based on filtration. Desalin. 2020;491:114558. https://doi.org/10.1016/j. desal.2020.114 558.
- 83. Wang M, Zhang Y, Yu G, Zhao J ,Chen X, Yan F, et al. Monolayer porphyrin assembled SPSf/PES membrane reactor for degradation of dyes under visible light irradiation coupling with continuous filtration. J Taiwan Inst Chem Eng. 2020;109:62-70. https://doi.org/10.1016/j .jtice.2020 .02.013.
- Hussien MSA, Mohammed MI, Yahia IS. Flexible photocatalytic membrane based on CdS/PMMA polymeric nanocomposite films: multifunctional materials. Environ Sci Pollut Res. 2020;27(36):45225-37. https://doi.org/10.1007 /s11356-020-10305-1.
- 85. Penboon L, Khrueakham A, Sairiam S. TiO<sub>2</sub> coated on PVDF membrane for dye wastewater treatment by a photocatalytic membrane. Water Sci Technol. 2019;79(5):958-66. https:// doi.org/10.2166/wst.2019.023.
- 86. Chi L, Qian Y, Guo J, Wang X, Arandiyan H, Jiang Z. Novel g-C3N4/TiO2/PAA/PTFE ultrafiltration membrane enabling enhanced antifouling and exceptional visible-light photocatalytic self-cleaning. Catal Today. 2019;335:527-37. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.027.
- Kuvarega AT, Khumalo N, Dlamini D, Mamba BB. Polysulfone/N,Pd co-doped TiO<sub>2</sub> composite membranes for photocatalytic dye degradation. Sep Purif Technol. 2018;191:122-33. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07. 064.
- Wu X-Q, Shen J-S, Zhao F, Shao Z-D, Zhong L-B, Zheng Y-M. Flexible electrospun MWCNTs/Ag3PO4/PAN ternary composite fiber membranes with enhanced photocatalytic activity and stability under visible-light irradiation. J Mater Sci 2018;53(14):10147-59. https://doi.org/10.1007/ s10853-018-2334-0.
- Fryczkowska B. The application of ultrafiltration composite GO/PAN membranes for removing dyes from textile wastewater. Desalin Water Treat. 2018;128:79-88. https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22599.
- Mandegari M, Fashandi H. Untapped potentials of acrylonitrile-butadiene-styrene/polyurethane (ABS/PU) blend membrane to purify dye wastewater. JEnviron Manage. 2017;197:464-75. https://doi.org/10.1016/ j.jenvman.2017. 04.026.

#### نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۱٤۰٤)۳، ۳۵۸–۳۳۱

- 91. Mastropietro TF, Meringolo C, Poerio T, Scarpelli F, Godbert N, Di Profio G, et al. Multistimuli activation of TiO<sub>2</sub>/α-alumina membranes for degradation of methylene blue. Ind Eng Chem Res. 2017;56(39):11049-57. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02778.
- 92. Koutahzadeh N, Esfahani MR, Arce PE. Sequential use of uv/h2o2—(psf/tio2/mwcnt) mixed matrix membranes for dye removal in water purification: membrane permeation, fouling, rejection, and decolorization. Environ Eng Sci. 2016;33(6):430-40. https://doi.org/10.1089/ees.2016.0023.
- 93. Wang M, Yang G, Jin P, Tang H, Wang H, Chen Y. Highly hydrophilic poly(vinylidene fluoride)/meso-titania hybrid mesoporous membrane for photocatalytic membrane reactor in water. Sci Rep. 2016;6(1):19148. https://doi.org/ 10.1038/srep19148.
- 94. Khader EH, Mohammed TJ, Albayati TM, Harharah HN, Amari A, Saady NMC, et al. Current trends for wastewater treatment technologies with typical configurations of photocatalytic membrane reactor hybrid systems: A review. Chem Eng Process: Process Intensif. 2023;192:109503. https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109503.
- 95. Sathya U, Keerthi P, Nithya M, Balasubramanian N. Development of photochemical integrated submerged membrane bioreactor for textile dyeing wastewater treatment. Environ Geochem Health. 2021;43(2):885-96. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00570-x.
- 96. Nascimben Santos E, Ágoston Á, Kertész S, Hodúr C, László Z, Pap Z, et al. Investigation of the applicability of TiO2, BiVO4, and WO3 nanomaterials for advanced photocatalytic membranes used for oil-in-water emulsion separation. Asia-Pacific J Chem Eng. 2020;15(5):e2549. https://doi.org/10. 1002/apj.2549.
- 97. Berger TE, Regmi C, Schäfer AI, Richards BS. Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO2 on ceramic membranes in single-pass flow-through operation. J Membr Sci. 2020;604:118015. https://doi.org/ 10.1016/j.memsci.2020.118015.
- Bouziane Errahmani K, Benhabiles O, Bellebia S, Bengharez Z, Goosen M, Mahmoudi H .Photocatalytic nanocomposite polymer-tio2 membranes for pollutant removal from wastewater. Catal. 2021;11(3):402. https://doi.org/10.3390/ catal11030402.
- 99. Wu C-J, Valerie Maggay I, Chiang C-H, Chen W, Chang Y, Hu C, et al. Removal of tetracycline by a photocatalytic membrane reactor with MIL-53(Fe)/PVDF mixed-matrix membrane. Chem Eng J. 2023;451:138990. https://doi.org /10.1016/j.cej.2022.138990.
- 100. Sakhaie S, Taghipour F. UV-LED silicon carbide composite photocatalytic membrane reactor for the degradation of organic contaminants. Chemosphere. 2023;328:138593. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138593.
- 101. Zioui D, Salazar H, Audjit L, Martins P, Lanceros-Mendez S. Photocatalytic polymeric nanocomposite membrane towards oily wastewater. Preprints. 2019. https:// doi.org/10.20944/preprints201904.0060.v1.
- 102. Abdullah RR, Shabeeb KM, Alzubaydi AB, Figoli A, Criscuoli A, Drioli E, et al. Characterization of the efficiency of photo-catalytic ultrafiltation PES membrane modified with tungsten oxide in the removal of tinzaparin sodium. Eng Technol J. 2022;40(12):1-10. https://doi.org/10.30684/ ETJ.2022.134070.1219.
- 103. Asha RC, Priyanka YMS, and Kumar M. Sulfamethoxazole removal in membrane-photocatalytic reactor system– experimentation and modelling. Environ. Technol.

2019;40(13):1697-704. https://doi.org/10.1080/09593330. 2018.1428227.

- 104. Salehian S, Heydari H, Khansanami M, Vatanpour V, Mousavi SA. Fabrication and performance of polysulfone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mixed matrix membrane in a photocatalytic membrane reactor under visible light irradiation for removal of natural organic matter. SepPurif Technol. 2022;285:120291. https://doi.org/ 10. 1016/j.seppur.2021.120291.
- 105. Bernardo J, Sério J, Oliveira B, Marques AP, Huertas R, Crespo JG, et al. Towards a novel combined treatment approach using light-emitting diodes and photocatalytic ceramic membranes. Water. 2022;14(3):292. https://doi.org/ 10.3390/w14030292.
- 106. Azimifar M, Ghorbani M, Peyravi M. Fabrication and evaluation of a photocatalytic membrane based on Sb2O3/CBO composite for improvement of dye removal efficiency. J Mol Struct. 2022;1270:133957. https:// doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133957.
- 107. Ahmadi A, Sarrafzadeh M-H, Hosseinian A, Ghaffari S-B. Foulant layer degradation of dye in Photocatalytic Membrane Reactor (PMR) containing immobilized and suspended NH2-MIL125(Ti) MOF led to water flux recovery. J Environ Chem Eng. 2022;10(1):106999. https://doi. org/10.1016/ j.jece.2021.106999.
- 108. Molinari R, Limonti C, Lavorato C, Siciliano A, Argurio P. Upgrade of a slurry photocatalytic membrane reactor based on a vertical filter and an external membrane and testing in the photodegradation of a model pollutant in water. Chem Eng J. 2023;451:138577. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022. 138577.
- 109. Feng X, Long R, Liu C, Liu X. Novel dual-heterojunction photocatalytic membrane reactor based on Ag<sub>2</sub>S/NH<sub>2</sub>-MIL-88B(Fe)/poly(aryl ether nitrile) composite with enhanced photocatalytic performance for wastewater purification. Chem Eng J. 2023;454:139765. https://doi.org/10.1016/ j.cej.2022.139765.
- 110. Zhang G, Yu Y, Tu Y, Liu Y, Huang J, Yin X, et al. Preparation of reusable UHMWPE/TiO<sub>2</sub> photocatalytic microporous membrane reactors for efficient degradation of organic pollutants in water. Sep Purif Technol. 2023;305:122515. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.12 2515.
- 111. Kusworo TD, Kumoro AC, Aryanti N, Kurniawan TA, Dalanta F, Alias NH. Photocatalytic polysulfone membrane incorporated by ZnO-MnO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> composite under UV light irradiation for the reliable treatment of natural rubberladen wastewater. Chem Eng J. 2023;451:138593. https:// doi.org/10.1016/j.cej.2022.138593.
- 112. Ahmed Shehab M, Szőri-Dorogházi E, Szabó S, Valsesia A, Chauhan T, Koós T, et al. Virus and bacterial removal ability of TiO2 nanowire-based self-supported hybrid membranes. Arab J Chem. 2023;16(1):104388. https://doi.org/10. 1016/j.arabjc.2022.104388.
- 113. Dekkouche S, Morales-Torres S, Ribeiro AR, Faria JL, Fontàs C, Kebiche-Senhadji O, et al. In situ growth and crystallization of TiO2 on polymeric membranes for the photocatalytic degradation of diclofenac and  $17\alpha$ ethinylestradiol. Chem Eng J. 2022;427:131476. https:// doi.org/10.1016/j.cej.2021.131476.
- 114. Rathna T, PonnanEttiyappan J, D R. Fabrication of visiblelight assisted TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-PANI membrane for effective reduction of chromium (VI) in photocatalytic membrane reactor. Environ Technol Innov. 2021;24:102023. https://

#### نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۱٤-٤)۳، ۳۵۸–۳۳۱

doi.org/10.1016/j.eti.2021.102023.

- 115. Heredia Deba SA, Wols BA, Yntema DR, Lammertink RGH. Effects of the water matrix on the degradation of micropollutants by a photocatalytic ceramic membrane. Membranes. 2022;12(10):1004. https://doi.org/10.3390/ membranes12101004.
- 116. Gladysz JA. Recoverable catalysts. ultimate goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface. Pure Appl Chem. 2001;73(8):1319-24. https://doi.org/10.1351/pac 200173081319.
- 117. Hill CL. Controlled green oxidation. Nature. 1999; 401(6752):436-7. https://doi.org/10.1038/46704.
- 118. Daels N, Radoicic M, Radetic M, Van Hulle SWH, De Clerck K. Functionalisation of electrospun polymer nanofibre membranes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles in view of dissolved organic matter photodegradation. Sep Purif Technol. 2014;133:282-90. https://doi.org/10.1016/j.seppur. 2014.06.040.
- 119. Wu G, Cui L, Xu Y, Lu X. Photocatalytic membrane reactor for degradation of phenol in aqueous solution. Fresenius Environ Bull. 2007;16(7):812-6.
- 120. Fischer K ,Gawel A, Rosen D, Krause M, Abdul Latif A, Griebel J, et al. Low-Temperature synthesis of anatase/rutile/brookite tio<sub>2</sub> nanoparticles on a polymer membrane for photocatalysis. Catal 2017;7(7):209. https:// doi.org/10.3390/catal7070209.
- 121. Kim JH, Joshi MK, Lee J, Park CH, Kim CS. Polydopamine-assisted immobilization of hierarchical zinc oxide nanostructures on electrospun nanofibrous membrane for photocatalysis and antimicrobial activity. J Colloid Interface Sci. 2018;513:566-74. https://doi.org/10.1016 /j.jcis.2017.11.061.
- 122. Artoshina OV, Rossouw A, Semina VK, Nechaev AN, Apel PY. Structural and physicochemical properties of titanium dioxide thin films obtained by reactive magnetron sputtering, on the surface of track-etched membranes. Pet Chem. 2015;55(10):759-68. https://doi.org/10.1134/S0965544115 100011.
- 123. Shi Y, Yang D, Li Y, Qu J, Yu Z-Z. Fabrication of PAN@TiO<sub>2</sub>/Ag nanofibrous membrane with high visible light response and satisfactory recyclability for dye photocatalytic degradation. Appl Surf Sci. 2017;426:622-9. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.302.
- 124. Li N, Tian Y, Zhang J, Sun Z, Zhao J, Zhang J, et al. Precisely-controlled modification of PVDF membranes with 3D TiO<sub>2</sub>/ZnO nanolayer: enhanced anti-fouling performance by changing hydrophilicity and photocatalysis under visible light irradiation. J Membr Sci. 2017;528:359-68. https:// doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.048.
- 125. Zhang J, Wu H, Shi L, Wu Z, Zhang S, Wang S, et al. Photocatalysis coupling with membrane technology for sustainable and continuous purification of wastewater. Sep Purif Technol. 2024;329:125225. https://doi.org/10.1016 /j.seppur.2023.125225.
- 126. Drioli E, Fontananova E. Catalytic membranes embedding selective catalysts: preparation and applications. In: Barbaro P, Liguori F, editors. Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production: materials and processes. Dordrecht: Springer Netherlands; 2010. p. 203-29. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3696-4\_6.
- 127. Paredes L ,Murgolo S, Dzinun H, Dzarfan Othman MH, Ismail AF, Carballa M, et al. Application of immobilized TiO<sub>2</sub> on PVDF dual layer hollow fibre membrane to improve the photocatalytic removal of pharmaceuticals in different

water matrices. Appl Catal B Environ. 2019;240:9-18. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.067.

- 128. Strathmann H. Introduction to membrane science and technology: John Wiley & Sons; 2011.
- 129. Wang X, Shi F, Huang W, Fan C. Synthesis of high quality TiO<sub>2</sub> membranes on alumina supports and their photocatalytic activity. Thin Solid Film. 2012;520(7):2488-92. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.10.023.
- Chakraborty S, Loutatidou S, Palmisano G, Kujawa J, Mavukkandy MO, Al-Gharabli S, et al. Photocatalytic hollow fiber membranes for the degradation of pharmaceutical compounds in wastewater. J Environ Chem Eng. 2017;5(5):5014-24. https://doi.org/10.1016/j.jece. 2017.09.038.
- 131. Nor NAM, Jaafar J, Ismail AF, Mohamed MA, Rahman MA, Othman MHD, et al. Preparation and performance of PVDF-based nanocomposite membrane consisting of TiO<sub>2</sub> nanofibers for organic pollutant decomposition in wastewater under UV irradiation. Desalin. 2016;391:89-97. https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.01.015.
- 132. Kaijun Z, Li Q, and Yu W. Preparation and performance of PMMA/R-TiO2 and PMMA/A-TiO2 electrospun fibrous films. Integr Ferroelectr. 2018;188(1):31-43. https:// doi.org/10.1080/10584587.2018.1454760.
- 133. Fischer K, Gläser R, Schulze A. Nanoneedle and nanotubular titanium dioxide – PES mixed matrix membrane for photocatalysis. Appl Catal B: Environ. 2014;160-161:456-64. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.054.
- 134. Della Foglia F, Chiarello GL, Dozzi MV, Piseri P, Bettini LG, Vinati S, et al. Hydrogen production by photocatalytic membranes fabricated by supersonic cluster beam deposition on glass fiber filters. Int J Hydrogen Energy. 2014; 39(25):13098-104. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014 .06.088.
- 135. Zhang E, Wang L, Zhang B, Xie Y, Sun C, Jiang C, et al. Modification of polyvinylidene fluoride membrane with different shaped α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals for enhanced photocatalytic oxidation performance. Mater Chem Phys. 2018;214:41-7. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018 .04.084.
- 136. Chen Q, Yu Z, Pan Y, Zeng G, Shi H, Yang X, et al. Enhancing the photocatalytic and antibacterial property of polyvinylidene fluoride membrane by blending Ag–TiO2 nanocomposites. J Mater Sci: Mater Electron. 2017;28(4):3865-74. https://doi.org/10.1007/s10854-016-59 99-7.
- 137. Hoseini SN, Pirzamani AK, Aroon MA, Pirbazari AE. Photocatalytic degradation of 2, 4-dicholorophenol by Codoped TiO2 (Co/TiO<sub>2</sub>) nanoparticles and Co/TiO<sub>2</sub> containing mixed matrix membranes. J Water Process Eng. 2017;17:124-34. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.015.
- 138. Rajeswari A, Vismaiya S, Pius A. Preparation, characterization of nano ZnO-blended cellulose acetatepolyurethane membrane for photocatalytic degradation of dyes from water. Chem Eng J. 2017;313:928-37. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.124.
- 139. Yin J, Deng B. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. J Membr Sci. 2015;479:256-75. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019.
- 140. Aoudjit L, Martins PM, Madjene F, Petrovykh DY, Lanceros-Mendez S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. J Hazard Mater. 2018;344:408-16. https:// doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.053.

- 141. Zhao Y, Ma L, Chang W ,Huang Z, Feng X, Qi X, et al. Efficient photocatalytic degradation of gaseous N,Ndimethylformamide in tannery waste gas using doubly openended Ag/TiO<sub>2</sub> nanotube array membranes. Appl Surf Sci. 2018;444:610-20. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03. 038.
- 142. Papageorgiou SK, Katsaros FK, Favvas EP, Romanos GE, Athanasekou CP, Beltsios KG, et al. Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. Water Res. 2012;46(6):1858-72. https://doi.org/10.1016/j. watres.2012.01.005.
- 143. Anderson MA, Gieselmann MJ, Xu Q. Tinania and alumina ceramic membranes. J Membr Sci. 1988;39(3):243-58. https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)80932-1.
- 144. Moosemiller MD, G. HJC, Anderson MA. Physicochemical properties of supported γ-al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and tio<sub>2</sub> ceramic membranes. Sep Sci Technol. 1989;24(9-10):641-57. https://doi.org/10.1080/01496398908049798.
- 145. Molinari R, Palmisano L, Drioli E, Schiavello M. Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification. J. Membr Sci. 2002;206(1):399-415. https://doi.org/10.1016/S0376-7388 (01)00785-2.
- 146. Zhang H, Quan X, Chen S, Zhao Y. Fabrication of photocatalytic membrane and evaluation its efficiency in removal of organic pollutants from water. Sep Purif Technol. 3005;50(2):147-55. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005. 11.018.
- 147. Athanasekou CP, Moustakas NG, Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Figueiredo JL, Faria JL, et al. Ceramic photocatalytic membranes for water filtration under UV and visible light. Appl Catal B: Environ. 2015;178:12-9. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.021.
- 148. Pastrana-Martínez LM, Morales-Torres S, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AMT. Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water. Water Res. 2015;77:179-90. https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.014.
- 149. Ramasundaram S, Yoo HN, Song KG, Lee J, Choi KJ, Hong SW. Titanium dioxide nanofibers integrated stainless steel filter for photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds. J Hazard Mater. 2013;258-259:124-32. https:// doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.047.
- 150. Pope MT, Jeannin Y, Fournier M. Heteropoly and isopoly oxometalates: Springer; 1983.
- 151. Maldotti A, Molinari A, Amadelli R. Photocatalysis with Organized Systems for the Oxofunctionalization of

Hydrocarbons by O<sub>2</sub>. Chem Rev. 2002;102(10):3811-36. https://doi.org/10.1021/cr010364p.

- 152. Bonchio M, Carraro M, Scorrano G, Fontananova E, Drioli E. Heterogeneous Photooxidation of Alcohols in Water by Photocatalytic Membranes Incorporating Decatungstate Adv Synth Catal. 2003;345(9-10):1119-26. https://doi.org/ 10.1002/adsc.200303076.
- 153. Mylonas A, Papaconstantinou E, Roussis V. Photocatalytic degradation of phenol and p-cresol by polyoxotungstates. mechanistic implications. Polyhedron. 1996;15(19):3211-7. https://doi.org/10.1016/0277-5387(96)00034-4.
- 154. Texier I, Giannotti C, Malato S, Richter C, Delaire J. Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. Catal Today. 1999;54(2):297-307. https://doi. org/10.1016/S0920-5861(99)00191-1.
- 155. Bonchio M, Carraro M, Gardan M, Scorrano G, Drioli E, Fontananova E. Hybrid photocatalytic membranes embedding decatungstate for heterogeneous photooxygenation. Top Catal. 2006;40(1):133-40. https:// doi.org/10.1007/s11244-006-0115-5.
- 156. Fontananova E, Donato L, Drioli E, Lopez LC, Favia P, d'Agostino R. Heterogenization of Polyoxometalates on the Surface of Plasma-Modified Polymeric Membranes. Chem Mater. 2006;18(6):1561-8. https://doi.org/ 10.1021/cm 051739g.
- 157. Drioli E, Fontananova E, Bonchio M, Carraro M, Gardan M, Scorrano G. Catalytic membranes and membrane reactors: an integrated approach to catalytic process with a high efficiency and a low environmental impact. Chin J Catal. 2008;29(11):1152-8. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(09)60017-6.
- 158. Carraro M, Gardan M, Scorrano G, Drioli E, Fontananova E, Bonchio M. Solvent-free, heterogeneous photooxygenation of hydrocarbons by Hyflon® membranes embedding a fluorous-tagged decatungstate. Chem Commun. 2006(43):4533-5. https://doi.org/10.1039/B610551C.
- 159. Mpelane A, Katwire DM, Mungondori HH, Nyamukamba P, Taziwa RT. Application of novel c-TiO<sub>2</sub>-cfa/pan photocatalytic membranes in the removal of textile dyes in wastewater. Cataly. 2020;10(8):909. https://doi.org/10. 3390/catal10080909.
- 160. Ashar A, Bhatti IA, Ashraf M, Tahir AA, Aziz H, Yousuf M, et al. Fe<sup>3+</sup>@ ZnO/polyester based solar photocatalytic membrane reactor for abatement of RB5 dye. J Clean Prod. 2020;246:119010. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.11 9010.

#### How to cite this article:

Bagherzadeh SB. A review of photocatalytic membrane reactors and their application in the treatment of dye-containing wastewater. J Stud Color World. 2025;15(3):331-358. https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167536.1234 [In Persian].