

Online ISSN: 3041-9042 Homepage: https://jsse.uk.ac.ir/



Performance study of Fe-TiO₂ Tubular Photocatalytic Membranes on Alumina Support for Separation of Dyes Contaminant from Aqueous Solution

Mohammad Hussein Hakimzadeh 100, Sona Jamshidi 220

Department of Chemical Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran, <u>M.Hakimzadeh@iaut.ac.ir</u>
Corresponding author, Department of Chemical Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran. E-mail:

S.Jamshidi@iaut.ac.ir

Article Info	ABSTRACT			
Article type: research paper	Objective: Dyes, as environmental contaminants, impact for the entire ecosystem and the human beings. Hence, it is essential to separate from dye			
Article history: Received: 13 December 2024 Received in revised form: 14 February 2025 Accepted: 12 April 2025 Published online 18 June 2025	effluents. Several technologies were investigated for separate non- degradation of dye contaminate that photocatalytic membrane are appropriate candidate due to the multiple action such as rejection a photodegradation of dye contaminates. Method: The Fe doped TiO ₂ photocatalyst layer was coated on the cerar support by dip coating method, while the photocatalyst layer w synthesized by sol gel method. The synthesized membrane w			
Keywords: Photocatalytic membrane Degradation and removal Operating condition Dyes contaminants	characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). Malachite green (MG) as a dyes contaminants was adopted to test the photocatalytic performance of prepared membrane. Different parameters that affected dye contaminate removal and flux of prepared membrane were discussed, including pH, initial concentration of dyes contaminants (C_0), light source, and transmembrane pressure (ΔP).			
	Results: The structural properties confirmed that the photocatalytic membranes were successfully prepared on ceramic support. The results recommend that the degradation of pollutants was favored at a low initial concentration, the alkaline condition under UV irradiation. The pH of the initial solution was not affected on permeate flux. The permeate fluxes of the synthesized membrane were increased at high trans membrane pressure. Conclusion: The optimized parameters were found to be the working solution pH=9 and C ₀ =5 ppm, $\Delta P=1$ bar under UV irradiation. The addition of Fe to TiO ₂ photocatalyst enabled the composite membrane to possess visible-light photo catalysis and ultrafiltration simultaneously.			

Citation Hakimzadeh, Jamshidi, (2025). Performance study of Fe doped TiO2 Photocatalytic Membranes for Separation of Dye Pollutant from Aqueous Solution, 17 (1), 37-54. http://doi.org/ 10.22103/jsse.2025.4769



© The Author(s).

Publisher: Shahid Bahonar University of Kerman







بررسی عملکرد غشای فوتوکاتالیستی لوله ای Fe-TiO2 بر پایه آلومینا در جداسازی آلاینده رنگی از محلول آبی

محمد حسین حکیم زاده⁰۱٬ صونا جمشیدی™

۱. گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز ، ایران. رایانامه: <u>M.Hakimzadeh@iaut.ac.ir</u> ۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز ، ایران. رایانامه:<u>S.jamshidi@iaut.ac.ir</u>

چکیدہ	اطلاعات مقاله
هدف: رنگها به عنوان یک آلاینده محیطی، بر روی کل اکوسییسیتم و انسیان تأثیر میگذارند. از این رو جداسازی اینگونه مواد آلاینده از پسابهای رنگی صنعتی ضروری است.	نوع مقاله: علمی پژوهشی
رو شهای مختلفی برای حذف و جدا سازی آلاینده های رنگی مورد برر سی قرار گرفته است که غشاهای فوتوکاتالیستی با عملکرد چند گانه در دفع آلاینده ها و تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده های رنگی میتواند گزینه مناسبی باشد.	تاريخچه مقاله:
مواد و رو شها: لایه فوتوکاتالیا ستی دی اکا سید تیتانیوم دایه شده با آهن بر روی پایه های غشای سرامیکی به روش غوطه وری پو شش داده شد. مشخصات غشای سنتز شده با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکرو سکوپ الکترونی روبشی(SEM) و آنالیز طیف منتح مادین قربنی تردیا فی به (FTIP) تو بنگی در بالا شرقت بر نام و زیان آلاینده	دریافت: ۱۴۰۳/۰۹/۲۳ دریافت فایل اصلاح شده نهایی: ۱۴۰۳/۱۱/۲۶ یذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۲۳
سنجی مادون قرمر - بیدیل قوریه (۲۳۱۸) تعیین تردید. ما اسیت سبر به عنوان الاینده رنگی برای بررسی عملکردی غشای فوتوکاتالیستی انتخاب گردید. پارامتر های موثر عملیاتی مانند pH، غلظت اولیه آلاینده رنگی (C0)، منبع نور و اختلاف فشار دو سمت غشا	انتشار: ۱۴۰۴/۰۳/۲۸
(ΔP) بر شار عبوری غ شا تهیه شده و ضریب جدا سازی الاینده رنگی مورد برر سی قرار گرفتند.	کلمات کلیدی:
نتایج : نتایج حاکی از تشـکیل موفقیت آمیز لایه فوتوکاتالیسـیتی بر روی پایه غشـایی بود.	غشاى فوتوكاتاليستى
نتايج نشــان داد كه تخريب فوتوكاتاليســتي آلايندهها در غلظت اوليه پايين ماده آلاينده،	تخریب و جداسازی
شرایط قلیایی تحت تابش UV بی شتر بود. pH محلول اولیه بر شار نفوذی تأثیری ندا شت.	شرايط عملياتي
شار عبوری از غشای سنتز شده در اختلاف فشارهای افزایش یافت. نتیجه گیری: شرایط عملیاتی بهینه در PH =۹، غلظت اولیه ΔP=۱ bar ،۵ppm تحت نور UV بدست آمد. افزودن آهن به فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم منجر به انجام همزمان فرآیند فوتوکاتالیسیتی در محدوده نور مرئی و جداسازی غشایی گردید.	آلایندہ رنگی

استناد: حکیم زاده، جمشیدی (۱۴۰۴). "بررسی عمکرد غشای فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن در جداسازی آلاینده رنگی از محلول آبی" نشریه علوم و مهندسی جداسازی، (۱) ۱۷، ۵۴–۳۷.. http//doi.org/ 10.22103/jsse.2025.4769



۱–مقدمه

یکی از مهمترین نگرانی های مربوط به فاضلاب اغلب صنایع، محتوای رنگ بسیار شدید آن ها است. مالاشیت سبز به عنوان آلاینده رنگی، یک ترکیب جهش زا و سرطان زا شناخته شده است. پسابهای نساجی به عنوان یکی از بزرگترین منبع آلاینده شناخته شده است که اثرات زیســـــت محیطی مخربی بهجا میگذارد و مواد رنگی موجود در این نوع پسابها خطری در کمین آبهای زیرزمینی و موجودات ساکن این اکوسیستم است. با توجه به محدودیت های ستختگیرانه و رو به افزای شی که برای ترکیبات آلی از جمله رنگزاها در پساب های صنعتی و ضع شده است، ضروری است که قبل از تخلیه، حذف شوند [۱].

روشــهای مختلفی برای حذف مواد رنگی وجود دارد که از آن جمله می توان به روشــهای اکســیداســیون، فوتوکاتالیستی، فناوری غشایی، جذب و غیره اشاره نمود. یکی از شاخه های که در سالهای اخیر مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است، فرآیندهای فوتوکاتالیستی می باشد. فرآیندهای اکسایش فتوکاتالیزوری از نوع واکنش های ناهمگن می باشــند چرا که در این واکنش ها عمدتا دو فاز جامد و مایع وجود دارد. فرآیندهای مذکور تخریب انواع گوناگونی از ترکیبات را با هزینه های پایین فراهم می نماید. این فرآیندها ترکیبی از یک فتوکاتالیزور و اشعهی UV یا مرئی هســـتند. طی این فرآیندها مواد آلاینده موجود در آب در اثر تابش و در حضــور کاتالیزورها به مواد معدنی از قبیل آب و دی اکســیدکربن تبدیل می شـوند. فتوکاتالیزورهایی که در فرآیند اکسـایش فتوکاتالیزورها به مواد استفاده می شود عمدتاً اکسیدها و سولفیدهای فلزی بوده و دارای خاصیت نیمه ر سانایی می با شد. دی اکسید تیتانیوم یکی از مهم ترین نیمه رساناها است که در تحقیقات مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله مزایای آن می توان به پایین بودن انرژی باند، غیر ســمی بودن و در دســترس بودن اشــرسی در اخر در می بود دواص آن می توان به پایین مودن انرژی باند، غیر ســمی بودن و در مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله مزایای آن می توان به پایین بودن انرژی باند، غیر ســمی بودن و در فرم آنیونی مثل نیتروژن، ف سفر، گوگرد و عنا صر هالوژن (فلوئور، برم و ید) و یا فرم کاتیونی مثل پالادیوم، مس، نقره، آهن استفاده شده است[۲–۷].

غشای فوتوکاتالیستی، فناوری جدیدی می باشد که امروزه توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. این فناوری ترکیبی از غشا و فوتوکاتالیست است. در سالهای اخیر، غشای فوتوکاتالیستی به دو صورت مورد استفاده قرار گرفته شده است. در حالت اول، غشا و بستر پر شده فوتوکاتالیستی به کار گرفته می شود که غشای مورد استفاده نقش منحصرا جدا کننده را دارد. در حالت دوم غشا هم به عنوان لایه جداکننده و هم به عنوان لایه فوتوکاتالیستی عمل می کند. در این حالت، خود غشا می تواند خاصیت کاتالیستی داشته باشد و یا با پوشش دهی لایه فوتوکاتالیستی به روی غشای موردنظر می توان نقش فوتوکاتالیستی را به غشای مورد نظر افزود. بنابراین حذف و جداسازی همزمان آلاینده ها از محلولهای آبی با استفاده از فناوری غشای فوتوکاتالیستی امکان پذیر می باشد[۸].

در این تحقیق برای اولین بار غشای فوتوکاتالیستی برای حذف ماده رنگی مالاشیت سبز مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از غشای سرامیکی با طرح لوله ای استفاده گردید که بر روی آن لایه غشایی فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن پوشش داده شد. بعد از سنتز و تعیین مشخصات غشای فوتوکاتالیستی، تاثیر پارامتر های عملیاتی از قبیل pH، غلظت اولیه ماده آلاینده و اختلاف فشار دو سمت غشا مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مراحل انجام آزمایشگاهی

در این تحقیق مالاشیت سبز (به عنوان ماده آلاینده رنگی)، اتانول (به عنوان حلال)، پلی اتیلن گلیکول (PEG 6000، به عنوان محیط پلیمری احیا کننده ذره آهن)، نیترات آهن (به عنوان نمک ذره آهن)، تیتانیوم ایزوپروپر کساید (پیش ماده اولیه دی اکسید تیتانیوم) و اسید نیتریک استفاده گردید که همگی ساخت شرکت Merck میباشد. غشاهای کامپوزیتی سرامیکی با طرح لولهای (ساخت شرکت دانش پژوهان صنعت نانو) به عنوان پایه غشایی در این تحقیق بکار گرفته شد که میانگین اندازه حفرات ۵۷۰nm می باشد.

ساخت غشای کامپوزیتی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن شامل دو مرحله اصلی می باشد:

تهیه ذرات آهن: به منظور تهیه ذرات آهن، PEG 6000 را دردمای C° ۸۰ در داخل حمام آب قرار داده می شود. سپس نمک نیترات آهن طی یک ساعت به تدریج اضافه نموده و به مدت یک ساعت کاملا همزده می شود. بعد از اتمام مدت زمان مذکور، محلول تهیه شده در داخل اولتراسونیک به مدت یک ساعت در دمای C° ۸۰ قرار می گیرد تا از تجمع ذرات سنتز شده جلوگیری شود.

به منظور تعیین اندازه ذرات تهیه شده از دستگاه زتاسایزر ساخت شرکت Malvern، تعیین ساختار بلوری غشای از دستگاه پراش اشعه ی ایکس (XRD، مدل Brukar DB Advanced)، تعیین موفولوژی و ریز ساختار از آنالیز SEM (ساخت شرکت TESCAN-LMU/ پژوهشگاه متالوژی رازی)، تعیین پیوند های لایه غشایی از آنالیز FTIR (مدل TENSOR 27 ساخت کشور آلمان، دانشگاه تبریز) استفاده گردید.

به منظور بررسی تستهای عملکردی غشای فوتوکاتالیستی، از سامانه تست غشایی استفاده گردید که در شکل (۱) نشان داده شده است. تاثیر پارامترهای pH در محدوده ۷ الی ۹، غلظت اولیه مالاشیت سبز در محدود ۵ الی ۱۵ (۱) نشان داده شده است. تاثیر پارامترهای PH در محدوده ۷ الی ۹، غلظت اولیه مالاشیت سبز در محدود ۵ الی ۱۵ (GK-4 ای ۲ بار در سه حالت بدون نور، نور مرئی (۹ وات، چین GK-4) و نور اختلاف فشار دوسمت غشا در محدوده ۱۵ الی ۲ بار در سه حالت بدون نور، نور مرئی (۹ وات، چین GK-4) و نور اختلاف فشار دوسمت فشا در محدوده ۱۵ الی ۲ بار در سه حالت بدون نور، نور مرئی (۹ وات، چین UV) و نور UV (ساخت شرکت Philips) مورد برسی قرار گرفت. شار عبوری از غشا از رابطه (۱) محاسبه شده است.

بعد از عمل فیلتراسیون، غلظت مالاشیت سبز در خوراک و خروجی غشا با استفاده از اسپکتروفتومتر (ساخت شرکت SHIMADZU) در $\lambda_{max}=615 \text{ nm}$ اندازه گیری شده سپس غلظت مالاشیت سبز با به کارگیری منحنی استاندارد تخمین زده شد. در نهایت درصد جداسازی مالاشیت سبز (R) بر طبق رابطه (۲) محاسبه گردید. (۲) که C_p و C_f به ترتیب غلظت مالاشیت سبز موجود در مواد تراوش شده از غشا و خوراک هستند. قبل از بررسی هر کدام شرایط عملیاتی مذکور، شار عبوری آب دیونیزه از غشای سنتز شده در اختلاف فشار دو سمت غشا ۱ بار مورد بررسی قرار می گرفت. هدف از این کار شستشوی غشا قبل از انجام هر تست و بررسی مواردی از قبیل طول عمر غشا، پایداری شیمیایی و گرفتگی غشا بود



شکل ۱: تصویر سامانه تست غشایی مورد استفاده در این تحقیق Fig. 1: Image of membrane filtration apparatus used in this work

۳- نتیجه گیری و بحث
۲-۳ تعیین مشخصات غشای فوتوکاتالیستی Fe-TiO2

به منظور تعیین اندازه ذرات آهن سنتز شده در محیط پلیمری از آنالیز توزیع اندازه ذرات ا ستفاده گرددید که نتایج حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می گردد میانگین اندازه ذرات آهن سنتز شده در حدود ۲۶۰ نانو متر می باشد. اعتقاد بر این است که تشکیل ذرات آهن در مقیاس نانو می باشد ولی به دلیل خاصیت مغناطیسی این نوع از ذرات احتمال کلوخه شدن در آن وجود دارد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح و سطح مقطع غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن در شکل های ۳ و ۴ ارائه شده است. همانطور که از تصاویر مشخص است لایه غشایی سنتز شده، لایه ای یکنواخت می باشد. همچنین لایه غشایی سنتز شده ضخامتی کمتر از ۲ میکرومتر را دارا می باشد.



PEG شکل (۲): توزیع اندازه ذرات آهن در محلول پلیمری Fig. 2: Size distribution analysis of Fe particles in PEG solution



شکل۳: تصاویر SEM ازسطح غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن با بزرگنمایی (الف)۵۰۰۰۰ و (ب) **Fig. 3:** SEM surface images of Fe doped TiO₂ membrane: (a) 50000 (b) 20000



۵۰۰۰ (ب) ۱۵۰۰ (سکل ۴: تصاویر SEM از سطح مقطع غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن با بزرگنمایی (الف) ۱۵۰۰، (ب Fig. 4: SEM cross section images of Fe doped TiO₂ membrane: (a) 1500 (b) 5000

نتایج تست FTIR دی اکسید تیتانیوم خالص و دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن در شکل ۵ مشاهده می شود. در هردو تصویر، پیک موجود در عدد موجی ۳۴۳۶ مربوط به پیوندهای H-O مولکولهای آب می با شد که بر روی دی اکسید تیتانیوم جذب شده است. پیوندهای مشابهی در عد موجی ۱۶۴۷ نیز مشاهد می گردد. پیک های مربوط به پیوند O-Ti در عدد موجی ۵۰۰–۸۰۰ مشاهده می گردد. بعلاوه پیک موجود در عدد موجی ۱۰۰۰ مربوط به پیوند Ti-O می با شد. همانطور که مشاهده می شود با افزودن مقادیر پایینی از فلز آهن، تغییری در ساختار دی اکسید تیتانیوم ایجاد نشده است. پیک مربوط به پیوند O-FT می در عد موجی ۱۰۰۰ مربوط مشاهده می باشد. همانطور که مشاهده می شود با افزودن مقادیر پایینی از فلز آهن، تغییری در ساختار

نتایج آنالیز XRD غ شای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن به منظور برر سی ساختار و فاز بلوری در شکل ۶ نشان داده شده است. برای مقایسه پیک های از الگوی مرجع دی اکسید تیتانیوم روتایل (-96 ICDD File No: 96) استفاده گردید. همانطور که مشاهده می گردد غشای سنتز شده به صورت بلوری می باشد. پیک های مشاهده شده در ۲۶/۴۷، ۲۶/۲۲، ۳۹/۲۷، ۳۹/۲۹، ۴۱/۳۵، ۴۴/۰۵، ۴۴/۰۵ و ۲۶/۹۱ به ترتیب مربوط به شکل ف ضایی (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۱۱۱)، (۲۱۰)، (۲۱۰)، و (۲۲۰) فاز روتایل می با شد. ساختار آناتاس دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن نیز در شکل مشاهده می شود و شدت پیک ها بیشتر از فاز روتایل می با شد. بر اساس معادله شرر، اندازه بلورها فاز آناتاس و روتایل به ترتیب برابر ۵۰ و ۸۵ نانو متر می باشد. همچنین پیک قابل توجهی مربوط به آهن مشاهد نگردید. دلیل این امر این است که شعاع یونی آهن (۱۶۹ انگستروم) و تیتانیوم (۱۷۶۰ انگستروم) تقریبا مشابه می باشد و هم پوشانی پیک ها بوجود آمده است.





شکل ۵ : آنالیز FTIR از غشاهای (الف) دی اکسید تیتانیوم خالص و (ب) دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن **Fig.5:** FTIR analysis of (a) pure TiO₂ and (b) Fe doped TiO₂ membrane



Fig. 6: XRD patterns of Fe doped TiO_2 membrane

۲-۳ تست های عملکردی

تاثیر نور و PH: به منظور بررسی تاثیر نوع نور بر حذف فرآیند فوتوکاتالیستی، تستهای عملکردی را در سه حالت تاریک، نور مرئی و نور UV مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل های Yو ۸ ارائه شده است. در حالت تاریک، مهمترین عامل جداکننده مالاشیت سبز، اندازه حفرات غشا و غربال مولکولی می باشد. با افزودن نور به محیط جداکننده فعالیت فوتوکاتالیستی نیز افزایش می یابد که منجر به تاثیر همزمان غربال مولکولی و فعالیت فوتوکاتالیستی غشای سنتز شده می گردد که این مهم منجر به افزایش میزان جداسازی می گردد. همانطور که در شکل Y مشخص است با افزایش شدت نور، میزان تخریب و جداسازی مالاشیت سبز نیز افزایش می یابد. هم چنین و در این نمودار تاثیر H نیز نشان داده شده است. با افزایش میزان بازی بودن محلول، خواص فوتوکاتالیستی تقویت غشا نداشت که دور از انتظار نمی باشد. چرا که جریان عبوری از غشا براساس جریان نادسن و ویسکوز می باشد که غشا نداشت که دور از انتظار نمی باشد. چرا که جریان عبوری از غشا براساس جریان نادسن و ویسکوز می باشد که پارامترهایی از قبیل دما و فشار می تواند بر شار عبوری آن تاثیر گذار باشد.

تاثیر غلظت مالاشیت سبز: غلظت مالاشیت سبز در سه غلظت ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. همانطور که در شکل مشاهده می گردد با افزایش غلظت از دیدگاه غشایی، به دلیل تشکیل کیک و پلاریزاسیون غلظتی، ضریب جداسازی افزایش می یابد. ولی جداسازی مالاشیت سبز طی دو فرآیند همزمان جداسازی غشایی و تخریب فوتوکاتالیستی انجام می گیرد. از آنجاییکه با افزایش غلظت احتمال تخریب نوری و در نتیجه ضریب جداسازی کاهش می بابد. لذا می توان گفت که با افزایش غلظت دو تاثیر مثبت و منفی بر ضریب جداسازی مالاشیت سبز وجود دارد. نتایج آزمایشگاهی حاکی از آن بود که به صورت نسبتا ضغیفی با افزایش غلظت، ضریب جداسازی کاهش می یابد بنابراین تاثیر کاهش شدت فوتوکاتالیستی غالب تر می با شد. طوریکه در حالت تاریک، ضریب جدا سازی روند نسبتا افزایشی دارد. با افزایش غلظت و تشکیل کیک، مقاومت در برابر انتقال جرم افزایش یافته در نتیجه منجر به کاهش شار عبوری از غشا می شود. نتایج شکل ۹ موید همین مطلب می باشد. حکیم زادہ و جمشیدی



شکل ۷: تاثیر شدت نور بر ضریب جداسازی مالاشیت سبز Fig. 7: The effect of light source on the Malachite green removal







شکل ۹: تاثیر غلظت مالاشیت سبز بر ضریب جداسازی

Fig. 9: The effect of initial concentration on the Malachite green removal



شکل ۱۰: تاثیر غلظت مالاشیت سبز بر شار عبوری از غشا Fig. 10: The effect of initial concentration on the permeate flux

تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا: تاثیر فشار و pH بر ضریب جدا سازی مالا شیت سبز نیز مورد برر سی قرار گرفت. با افزایش اختلاف فشار در دو سمت غشا، احتمال عبور از نواقص غشایی و نواقص آب بندی بیشتر می شود. لذا با افزایش اختلاف فشار دو سمت غشا، میزان جداسازی از محلولهای آبی کاهش می یابد (شکل ۱۱). هم چنین همانطور که در شکل ۱۲ مشاهد می گردد، شار جریان عبور کرده از غشا با افزایش اختلاف فشار عملیاتی دو سمت غشا افزایش می یابد. نیروی محرکه برای عبور از غشا، اختلاف فشار در دو سمت غشا می با شد که افزایش نیروی محرکه منجر به افزایش شار عبوری می گردد. همچنین قابل ذکر است که PH های مختلف بر شار جریان عبور کرده از غشا نیز تاثیر معنی داری ندا شت که این مهم به دلیل عدم تاثیر pH به عنوان نیروی محرکه ی غشایی بر شار جریان عبوری از غشا می باشد.



شکل ۱۱: تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا بر ضریب جداسازی

Fig. 11: The effect of transmembrane pressure on the Malachite green removal



شکل ۱۲: تاثیر اختلاف فشار دو سمت غشا بر شار عبوری از غشا Fig. 12: The effect of transmembrane pressure on the permeate flux

۳-۳ بررسی تاثیر حضور ذرات آهن

به منظور بررسی حضور ذرات سنتز شده آهن، غشای فوتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم بدون حضور آهن به همان روش سنتز گردید همانطور که در شکل ۱۳ م شخص ا ست حضور در صد کم آهن بر شار عبوری غشای فوتوكاتاليستی بی تاثیر بوده و نشان دهنده عدم تغییر در ساختار فضایی دی اكسید تیتانیوم بعد از افزودن آهن می باشد. ولي حضور آهن بر ميزان تخريب و جداسازي مالاشيت سبز تاثير نسبتا قابل توجهي دارد. به منظور برر سي تاثیر حضور آهن، ابتدا مکانیسم فرایند تخریب در حضور فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بررسی می شود.

دی اکسیدتیتانیوم به عنوان یک نیمه رسانا خاصیت فوتوکاتالیستی دارد. در نیمه رساناها بین نوار ظرفیت (VB) و نوار ر سانایی (CB) شکاف انرژی وجود دارد. در مواد نیمه ر سانا شکاف انرژی کمتر از مواد نار سانا ا ست. بنابراین با تابش نور به فوتوکاتالیزور نیمه ر سانا باعث جذب فوتون هایی که انرژی مساوی یا بیشتر از انرژی شکاف دارند می شود و همین موجب برانگیخته شدن الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی می شود که باعث ایجاد حفره در محل خالی الکترون نوار ظرفیت می شود. الکترون توسط یک پذیرنده، جذب شده و سبب کاهش آن می شود و راديكال هيدروكسيل كه فوق العاده اكسنده است توليد مي شود. به همين ترتيب حفره در طول انتقال به سطح كاتاليزور از گونه دهنده، الكترون جذب كرده و آن را اكســيد مي كند. گروه هيدروكســيلي حلال، حفره يا گروه هيدروكسي سطح كاتاليزور را به راديكال هيدروكسي تبديل مي كند (رابطه ۳) (٣)

 $TiO_2+hv \rightarrow e^-+h^+$

$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\circ$	$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\circ$
$e^{-}+O_2 \rightarrow 0^{\circ}_2^{-}$	$0^{\circ}_{2}^{-}$ +H ⁺ \rightarrow HOO [°]

حضور ذرات آهن باعث پایین آمدن نوار هدایت و در نتیجه کاهش شکاف انرژی می شود. به منظور تایید این مو ضوع از پودر دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن در محدوده ۲۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر، آنالیز اسیکتروفوتومتر گرفته شد که نتایج حاصل در شکل ۱۴ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱۴ مشاهده می شود در حضور آهن، نمودار به سمت راست (محدوده نور مرئی) جابجا شده است.



شکل۱۳: شارعبوری از غشا و ضریب جداسازی غشاهای آهن-دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم خالص Fig. 13: Permeate flux and malachite green removal of pure TiO_2 and Fe doped TiO_2 membranes



شکل ۱۴: آنالیز اسپکتروفتومتری پودر دی اکسید تیتانیوم خالص و دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن Fig. 14: UV–Vis absorption spectra of pureTiO₂ and Fe doped TiO₂ powder

به منظور برر سی پایداری شیمیایی غشای سنتز شده، درطول چرخه های مختلف تستهای عملکردی، شار عبوری آب خالص در اختلاف فشار دو سمت غشا بدون منبع نور مورد برر سی قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل ۱۵ ارائه شده است. در طول چرخه های مختلف تست های عملکردی، شار عبوری آب خالص ثبات قابل قبولی داشت و نشان دهنده پایداری شیمیایی بالای غشای سنتز شده در محیط های بازی و در حضور مواد آلاینده رنگی است. عدم کاهش قابل توجه شار عبوری میتواند بیانگر این مهم نیز باشد که گرفتگی غشا بسیار ناچیز است و طی چرخه های مختلف تست عملکردی، ماده آلاینده در سطح غشا تخریب فوتوکالیستی انجام گرفته است.



شکل 1۵: نتایج شار عبوری آب خالص از غشای دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن در چرخه های مختلف Fig. 15: The pure water fluxes of photocatalytic membrane at different Runs

در جدول ۱، عملکرد روش غشایی فوتوکاتالیستی مورد استفاده در این تحقیق در حذف و تخریب ماده آلاینده رنگی مالاشیت سبز با سایر روشها مقایسه گردیده است.

مرجع Ref	میزان جداسای/ تخریب مالاشیت سبز (./) MG Removal / Degradation	شرایط عملیاتی Operation Condition	روش Method
[9]	91	pH=5, C ₀ =10ppm, Time=40 min	Fe-H ₂ O2 فنتون با Fenton using Fe2/H2O2
[10]	80.1	pH=8 , T=20°C Tim=240min	جذب سطحی با جاذب Fe0@Chitson/Celluos Adsorption with Fe0@Chitson/Celluos adsorbent
[11]	95	$C_0=100 \text{ mg/L}$, T=25°C , Time= 3 h	جذب سطحی با جاذب آلومینا سنتز شده / خاک رس فعال شده با اسید Adsorption using alumina/acid-activated clay adsorbent
[12]	99	C ₀ =20 mg/L, Time =150 min , Sunlight	اکسیداسیون پیشرفته (فوتوکاتالیست CuO Advanced oxidation (copper oxide photocatalyst)
[12]	96	C ₀ =20 mg/L, Time =150 min , Sunlight	اکسیداسیون پیشرفته (فوتوکاتالیست CuCo ₂ O4 Advanced oxidation (copper cobaltite photocatalyst)
[13]	96	C ₀ =20 mg/L, Time =150 min , Sunlight	اکسیداسیون پیشرفته (فوتوکاتالیست CuO-TiO ₂ Advanced oxidation (CuO- TiO ₂ photocatalyst)
[14]	94.99	C ₀ =10mg/L , T=30°C	غشايی (غشای مايع امولسيون w/v Span 80 2% (2% w/v D2EHPA, 0.1 N HCl Membrane (emulsion liquid w/v Span 80 2%membrane 2% w/v D2EHPA, 0.1 N HCl)
[15]	93.15	pH=6 , C ₀ = 135 mg/L	غشایی (غشای مایع امولسیون نانو ذرات SiO2 در غشای مایع) Membrane (hydrophobic SiO2 nanoparticles in liquid membrane)
[16]	96	pH=9, C ₀ =180 mg/L	+ غشایی (پلی وینیل الکل دی اکتیل متالات) Membrane (polyvinyl chloride + bis-(2-ethylhexyl) phosphate + dioctyl phthalate)
This work	95	pH=9, C ₀ =5 ppm , Δ P=1 bar , UV irradiation	غشای فوتوکاتالیسیتی (دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن) Photocatalytic membrane (Fe doped_TiO2)

جدول ۱: مقایسه غشای فوتوکالیستی دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن با سایر روشها برای جداسازی مالاشیت سبز Table 1: Comparison of Fe doped TiO₂ photocatalytic membrane with other methods used for the removal of MG همانطور که مشاهد می گردد هر کدام از رو شها در شرایط عملیاتی مختلفی انجام گرفته است. در حالت کلی می توان گفت که با توجه به پیوسته بودن فرآیند غشایی فوتوکاتالیستی مورد استفاده در این تحقیق و میزان بالای در صد جداسازی و تخریب مالاشیت سبز، می تواند گزینه مناسبی در حذف آلاینده های رنگی از پسابهای صنعتی باشد.

۴- نتیجه گیری

نتایج تعیین مشخصات غشای سنتز شده دی اکسید تیتانیوم داپه شده با آهن، حاکی از آن بود که لایه ای یکنواخت و عاری از هرگونه نقص و در ابعاد نانومتری سنتز گردیده که لایه غ شایی ضخامتی کمتر از ۲ میکرومتر را دارا می باشد. در تمامی غلظت های ماده آلاینده، با افزایش شدت نور میزان تخریب و جداسازی مالاشیت سبز نیز افزایش می یابد. با افزایش میزان بازی بودن محلول، خواص فوتوکاتالیستی تقویت و در نتیجه جدا سازی بیشتری اتفاق می افتد. شدت نور و میزان بازی بودن محلول تاثیری بر شار جریان عبوری از غشا نداشت چرا که جریان عبوری از غشا براساس جریان نادسن و ویسکوز می باشد که پارامترهایی از قبیل دما و فشار می تواند بر شار عبوری آن تاثیر گذار با شد. با افزایش غلظت، ضریب جدا سازی کاهش می یابد بنابراین تاثیر کاهش شدت فوتوکاتالیستی غالب تر می با شد. با افزایش فلظت، ضریب جدا سازی کاهش می یابد بنابراین تاثیر کاهش شدت فوتوکاتالیستی غالب تر می غ شا، میزان جدا سازی از محلولهای آبی کاهش می یابد همچنین شار جریان عبور کرده از غ شا با افزایش اختلاف غ شا، میزان جدا سازی از محلولهای آبی کاهش می یابد همچنین شار جریان عبور کرده از غ شا با افزایش اختلاف فشار عملیاتی دو سمت غشا افزایش می یابد. HP های مختلف بر شار جریان عبور کرده از غشا با افزایش اختلاف نداشت که این مهم به دلیل عدم تاثیر HP به عنوان نیروی محرکه ی غشایی بر شار جریان عبوری از غشا می باشد.

References

[1] Dutta S., Adhikary S., Bhattacharya S., Roy D., Chatterjee S., Chakraborty A., Banerjee D., Ganguly A., Nanda S., Rajak P. (2024) "Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation" Journal of Environmental Management, 353, 120103, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103.

[2] Fatolah M., Khayati Gh.R. (2021) "Rapid Synthesis of ZnS-CuS Nanocomposite and its Photocatalytic Application for Methylene Blue Removal from Aqueous Media" Journal of Separation Science and Engineering, 12(2), 70-81, https://doi.org/10.22103/jsse.2021.2771 (in Persian).

[3] Javanbakht V., Kanani M. (2022) "Preparation of alginate foam via freeze-drying and post-cross-linking method and its application for dye removal from aqueous solution" Journal of Separation Science and Engineering, 14(1), 1-12, https://doi.org/10.22103/jsse.2022.3188 (in Persian).

[4] Seif V., Peyman H., Roshanfekr H., (2022) "Design, synthesis and study of a new polymer – ion liquid nanofiltration membrane modified with iron/choline chloride nanocomposite to remove water contaminants by experimental design (DOE) method" Journal of Separation Science and Engineering, 14(1), 91-17, https://doi.org/10.22103/jsse.2022.3410 (in Persian).

[5] Moradihamedani P. (2022) "Polymer Bulletin Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review" Polymer Bulletin, 79, 2063-2631, https://doi.org/10.1007/s00289-021-03603-2.

[6] Samarasinghe L., Muthukumaran Sh., Baskaran K. (2024) "Recent advances in visible light-activated photocatalysts for degradation of dyes: A comprehensive review" Chemosphere, 349, 140818, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140818.

[7] Shen J., Wu Yn., Fu L. (2014) Preparation of doped TiO_2 nanofiber membranes through electrospinning and their application for photocatalytic degradation of malachite green. Journal of Material Science, 49, 2303–2314, https://doi.org/10.1007/s10853-013-7928.

[8] Pastrana-Martínez M., Morales-Torres S., Pérez-Molina A., Maldonado-Hódar F. (2021) "Chapter 14 - Photocatalytic membranes: Synthesis, properties, and applications" Photocatalytic Systems by Design, 385-406, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820532-7.00018-7.

[9] Anju Rose P., Sunil J. T., Dinoop L. S. (2022) "Green synthesis of iron nanoparticles for malachite green removal" Materials Today Communications, 33, 104759, https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104759.

[10] Mostaf R., Abukhadra A. (2022) "Characterization of Fe0@Chitosan/Cellulose structure as effective green adsorbent for methyl Parathion, malachite Green, and levofloxacin Removal: Experimental and theoretical studies" Journal of Molecular Liquids, 368, Part A, 120730, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120730.

[11] Soufal F., Zehhaf A., Reguig B., Chouli F. (2022) "Adsorption efficiency of malachite green dye (MG) using a novel composite adsorbent based on synthesized alumina/acid-activated clay, Desalination and Water Treatment, 273, 236-245, https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28872.

[12] Gouasmia A., Zouaoui E., Abdelkader Mekkaoui A., Haddad A., Bousba D. (2022) "Highly efficient photocatalytic degradation of malachite green dye over copper oxide and copper cobaltite photocatalysts under solar or microwave irradiation" Inorganic Chemistry Communications, 145, 110066, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110066.

[13] Djebbari, E. Zouaoui, N. Ammouchi, C. Nakib, D. Zouied, K. (2021) "Degradation of Malachite green using heterogeneous nanophotocatalysts (NiO/TiO₂, CuO/TiO₂) under solar and microwave irradiation" SN Applied Sciences, 3 (2), 255, https://doi.org/10.1007/s42452-021-04266-4.

[14] Akash R., Himanshu P., Omprakash K. (2022) "Application of emulsion liquid membrane for removal of malachite green dye from aqueous solution: Extraction and stability studies" Chemical Engineering Journal Advances, 12, 100398, https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100398.

[15] Jalilvand P., Rahbar-Kelishami A., Mohammadi T., Shayesteh H. (2020) Optimizing of malachite green extraction from aqueous solutions using hydrophilic and hydrophobic nanoparticles, Journal of Molecular Liquids, 308, 113014, https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113014.

[16] Ying Ling Y., Mohd Suah F. B. (2017) "Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane" Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (1), 785-794, https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.001.