
BiVO₄/TiO₂ و GO/PVDF غشاهای ژانوس با ترشوندگی نامتقارن و عملکرد فتوکاتالیتیکی بر پایه از فاضلاب α -Ethinylestradiol برای خودتمیزشوندگی و تجزیه ۱۷

فاطمه نجفی کلیانی

کارشناس ارشد مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد بندرعباس، ایران

چکیده

غشاهای ژانوس با ترشوندگی نامتقارن و عملکرد فتوکاتالیتیکی به عنوان یکی از نوآورانه‌ترین فناوری‌ها در حوزه تصفیه پیشرفته آب و فاضلاب مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. در این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر در طراحی و کاربرد غشاهای ژانوس بر پایه ترکیبات BiVO₄/TiO₂ و GO/PVDF، با تمرکز بر ویژگی خودتمیزشوندگی و تجزیه انتخابی ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز (EDCs) به‌ویژه α -Ethinylestradiol (EE₂) بررسی شده است. اثرات هم‌افزایی ناشی از ترشوندگی جهت‌دار، جذب نوری گسترده‌تر، و جدایش مؤثر حامل‌ها در ساختارهای ناهمگن BiVO₄/TiO₂، در کنار تقابل هیدروفیلی و آب‌گریزی در لایه‌های GO/PVDF، به تفصیل مورد تحلیل قرار گرفته‌اند. در ادامه راهکارهای ساخت، مکانیسم‌های فتوکاتالیز و عملکرد این غشاهای در شرایط واقعی فاضلاب بررسی شده است. همچنین چالش‌ها و خلأهای پژوهشی موجود در مسیر تجاری‌سازی این نوع غشاهای و افق‌های آینده پژوهش در این حوزه نیز مورد بحث قرار گرفته است. هدف این مرور، ارائه تصویری جامع از پتانسیل غشاهای ژانوس چندکاره در حذف آلاینده‌های نوپدید و کمک به توسعه فناوری‌های پایدار در تصفیه آب می‌باشد.

واژگان کلیدی: غشاهای ژانوس، ترشوندگی نامتقارن، فتوکاتالیز، ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز (EDCs)، تجزیه انتخابی آلاینده‌ها

مقدمه

آلودگی منابع آبی توسط ترکیبات آلی مقاوم، به ویژه ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز (EDCs)، به یکی از نگرانی‌های اصلی زیست محیطی در دهه‌های اخیر تبدیل شده است.

EE₂ (Ethinylestradiol) با فرمول شیمیایی C₂₀H₂₄O₂، یک استروژن مصنوعی بسیار فعال است که عمدتاً در تولید داروهای ضد بارداری خوراکی به کار می‌رود. این ترکیب یک مشتق سنتزی از هورمون طبیعی استرادیول (E₂) است که با افزودن یک گروه اتینیل در موقعیت ۱۷α، پایداری زیستی و فعالیت استروژنی آن به شکل قابل توجهی افزایش یافته است. این ویژگی باعث شده که EE₂ حتی در مقادیر بسیار اندک در حد (ng/L) تواند تأثیرات فیزیولوژیکی مهمی بر موجودات زنده، به ویژه موجودات آبی بگذارد (Pi et al., ۲۰۲۴; Abibu, Bamigbade, Kolawole, Ajayi, & Sakariyau, ۲۰۲۱). پس از مصرف انسانی، از طریق ادرار و مدفوع وارد سیستم فاضلاب شده و به دلیل مقاومت بالا در برابر تخریب زیستی از مراحل معمول تصفیه فاضلاب می‌گذرد و در نهایت به منابع آبی آزاد وارد می‌شود. مطالعات نشان داده‌اند که وجود EE₂ در محیط‌های آبی می‌تواند باعث تغییرات رفتاری، اختلال در تولیدمثل و حتی تغییر جنسیت در ماهیان نر شود. از این رو، سازمان‌هایی نظیر سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) و اتحادیه اروپا، EE₂ را در فهرست «آلاینده‌های نوظدید با اولویت بالا» قرار داده‌اند. ماهیت مقاوم و پایداری بالا در برابر روش‌های متداول تصفیه، نیازمند توسعه روش‌های نوینی همچون فرآیندهای فتوکاتالیتیکی و غشاهای پیشرفته برای حذف انتخابی این ترکیب از پساب‌های شهری و صنعتی است. غشاهای ترکیبی حاوی مواد فتوکاتالیست فعال مانند BiVO₄ و TiO₂ در این زمینه چشم‌انداز امیدوارکننده‌ای ایجاد کرده‌اند. در میان فناوری‌های موجود، غشاها به دلیل قابلیت جداسازی فیزیکی و شیمیایی، در تصفیه آب بسیار مورد توجه قرار دارند. با این حال، چالش‌هایی نظیر گرفتگی سطح (fouling)، کارایی محدود در حذف آلاینده‌های آلی و نیاز به شست‌وشوی مکرر، محدودیت‌هایی برای استفاده گسترده از آن‌ها ایجاد نموده‌اند. در سال‌های اخیر، غشاهای «ژانوس» با ترشوندگی نامتقارن (H. C. Yang et al., ۲۰۱۸; Afsari, Shon, & Tijing, ۲۰۲۱)، به عنوان نسل جدیدی از غشاهای هوشمند معرفی شده‌اند که با بهره‌گیری از ویژگی‌های سطحی دوگانه (آبدوست/آب‌گریز)، می‌توانند جریان آب را به صورت جهت‌دار هدایت و مقاومت بیشتری در برابر گرفتگی نشان دهند (Li, Yang, & Xu, ۲۰۲۰). ترکیب این ساختارها با مواد فتوکاتالیستی نظیر BiVO₄ و TiO₂، به ویژه در حضور گرافن اکسید (GO) و پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF)، امکان ساخت غشاهای چندکاره را فراهم آورده است. این غشاها نه تنها قابلیت خودتمیزشوندگی دارند، بلکه می‌توانند در حضور نور، به طور فعال آلاینده‌های آلی پیچیده مانند EE₂ را تجزیه کنند. در این مقاله مروری، به بررسی جامع ساختار، عملکرد، مکانیزم‌ها و کاربردهای غشاهای ژانوس با قابلیت فتوکاتالیتیکی در حذف انتخابی EE₂ از فاضلاب پرداخته شده است. همچنین چالش‌های فنی، مسیرهای بهینه‌سازی و افق‌های آینده برای توسعه صنعتی این فناوری‌ها مورد بحث قرار گرفته است.

۲- تصفیه آلاینده‌های هورمونی با فناوری‌های پیشرفته غشایی و فتوکاتالیستی

۲-۱ ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز

در دهه‌های اخیر، با گسترش استفاده از داروهای شیمیایی، محصولات آرایشی-بهداشتی و مواد شیمیایی صنعتی، حضور آلاینده‌های نوظدید در منابع آبی به چالشی جدی در حوزه محیط زیست و سلامت عمومی تبدیل شده است. یکی از مهم‌ترین گروه‌های این

آلاینده‌ها، ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز Endocrine-Disrupting Compounds (EDCs) هستند که به دلیل پایداری بالا و فعالیت زیستی شدید، اثرات قابل توجهی بر موجودات زنده بر جای می‌گذارند. EDCها موادی هستند که می‌توانند مسیرهای طبیعی هورمونی بدن انسان یا سایر موجودات زنده را تقلید، مهار یا مختل نمایند. این ترکیبات از طریق مکانیزم‌هایی همچون اتصال به گیرنده‌های هورمونی (به‌ویژه گیرنده‌های استروژنی و آندروژنی) تغییر بیان ژن و مداخله در تنظیم هورمون‌ها، عملکرد سیستم غدد درون‌ریز را به هم می‌ریزند. اثرات ناشی از این اختلالات ممکن است شامل تغییرات رفتاری، بلوغ زودرس، کاهش باروری، تغییر جنسیت در جانوران نر، نقایص رشدی و حتی بروز سرطان در انسان‌ها باشد. در میان صدها ترکیب شیمیایی شناخته‌شده در رده EDC، 17α -Ethinylestradiol (EE_2) از اهمیت و نگرانی ویژه‌ای برخوردار است. EE_2 یک استروژن سنتزی بسیار قوی با فرمول شیمیایی $C_{20}H_{24}O_2$ است که عمدتاً به‌عنوان جزء فعال در قرص‌های ضدبارداری خوراکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب، از نظر ساختاری مشتق استرادیول (هورمون طبیعی جنسی زنانه) بوده و با افزودن یک گروه اتینیل در موقعیت 17α ، پایداری شیمیایی و زیستی آن به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. به دلیل همین پایداری، EE_2 حتی پس از عبور از دستگاه گوارش، جذب در بدن و دفع، بدون تغییر زیادی وارد محیط زیست می‌شود. بیشتر سیستم‌های تصفیه فاضلاب شهری قادر به حذف کامل EE_2 نیستند. به همین دلیل، این ترکیب معمولاً از طریق خروجی تصفیه‌خانه‌ها وارد رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و سایر منابع آبی می‌شود. تحقیقات تجربی نشان داده‌اند که EE_2 حتی در غلظت‌هایی در حدود ۱ تا ۱۰ نانوگرم در لیتر، می‌تواند منجر به بروز تغییرات فیزیولوژیک و تولیدمثلی جدی در آبزیان گردد. برای مثال، در ماهیان نر، این ترکیب می‌تواند تولید پروتئین زنانه ویتلوژنین (vitellogenin) را فعال کند، که نشان‌دهنده اثرات شبه‌استروژنی شدید است. همچنین مستنداتی مبنی بر کاهش نرخ تخم‌گذاری، ناباروری و تغییر جنسیت نیز گزارش شده‌اند. اهمیت موضوع تا جایی پیش رفته است که سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده (USEPA) و آژانس محیط‌زیست اروپا (EEA) EE_2 را در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت بالا برای پایش و حذف قرار داده‌اند. با توجه به مقاومت شیمیایی EE_2 ، روش‌های سنتی تصفیه از قبیل ته‌نشینی، کلرزی، جذب سطحی و حتی تصفیه بیولوژیکی قادر به حذف مؤثر آن نیستند (Ali et al., ۲۰۲۴; Klačić & Jirsa, ۲۰۲۲; Mazellier, ۲۰۰۸; Méité, & De Laat, ۲۰۰۸).

۲-۲ فناوری‌های رایج تصفیه EE_2

با افزایش مصرف داروهای استروژنی و ورود ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز به فاضلاب، نگرانی‌ها درباره بقای این آلاینده‌ها در محیط‌زیست شدت گرفته است. در میان این ترکیبات، 17α -Ethinylestradiol (EE_2) بدلیل پایداری شیمیایی و فعالیت زیستی بالا، یکی از مقاوم‌ترین آلاینده‌ها محسوب می‌شود. بسیاری از فناوری‌های موجود در تصفیه‌خانه‌های متداول، از جمله سامانه‌های بیولوژیکی، توانایی حذف کامل این ترکیب را ندارند. فرآیندهای بیولوژیکی نظیر لجن فعال یا سامانه‌های بیورآکتور غشایی (MBR)، اگرچه در کاهش بار آلی مؤثرند، اما کارایی محدودی در حذف ترکیبات مقاومی مانند EE_2 دارند. ساختار شیمیایی پایدار این ترکیب باعث می‌شود که تجزیه آن توسط میکروارگانیسم‌ها کند بوده و بخش قابل توجهی از EE_2 از محیط بیولوژیکی عبور کند. همچنین وجود شوک بارهای آلی، تغییر دما یا نوسان در pH می‌تواند عملکرد این سامانه‌ها را ناپایدار سازد. از سوی دیگر، استفاده از فناوری‌هایی نظیر جذب سطحی با کربن فعال، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس به‌عنوان روش‌هایی فیزیکی برای حذف EE_2 گزارش شده است. این روش‌ها به‌واسطه عملکرد غیربیوتیک خود، می‌توانند بخشی از این ترکیب را از فاز مایع حذف کنند. با این

حال، مشکلاتی همچون نیاز به تعویض یا احیای مکرر جاذب، انتقال آلودگی به فاز جامد، گرفتگی غشا و هزینه‌های عملیاتی بالا، اثربخشی این فناوری‌ها را در مقیاس صنعتی محدود می‌سازد. فرآیندهای شیمیایی، به‌ویژه اکسیداسیون پیشرفته، یکی دیگر از مسیرهای مورد استفاده در تصفیه EE^2 به شمار می‌رود. فناوری‌هایی مانند UV/H_2O_2 ، UV/O_3 و سیستم‌های مبتنی بر فتوکاتالیست‌هایی مانند TiO_2 قادرند از طریق تولید گونه‌های واکنش‌پذیر رادیکالی، مولکول‌های مقاومی نظیر EE^2 را به ترکیبات ساده‌تر یا معدنی‌شده تبدیل کنند. راندمان بالای حذف در این فرآیندها در شرایط آزمایشگاهی ثابت شده است، اما مشکلاتی مانند هزینه بالا، نیاز به انرژی، حساسیت به کیفیت فاضلاب و احتمال تولید محصولات جانبی سمی، از چالش‌های اصلی آن‌ها محسوب می‌شود (Feng et al., ۲۰۱۰; Pan et al., ۲۰۱۴; Pauwels et al., ۲۰۰۸; Z. Zhang et al., ۲۰۱۰). بررسی مطالعات اخیر نشان می‌دهد که هیچ‌یک از فناوری‌های متداول، به‌تنهایی کارایی کافی برای حذف کامل EE^2 در مقیاس واقعی ندارند. این محدودیت‌ها، پژوهشگران را به سوی استفاده از سامانه‌های ترکیبی و نوین سوق داده است. از جمله این سامانه‌ها، غشاهای فتوکاتالیستی با ساختار ژانوس هستند که با تلفیق مکانیسم‌های فیزیکی، شیمیایی و نوری، ظرفیت حذف انتخابی و کارآمد این نوع آلاینده‌ها را افزایش داده‌اند. در بخش‌های بعد، به بررسی عملکرد این غشاهای به‌عنوان یک فناوری نوظهور پرداخته خواهد شد (Feng et al., ۲۰۱۰).

۳- غشاهای ژانوس با ترشوندگی ناهمسان

در راستای غلبه بر محدودیت‌های فناوری‌های رایج تصفیه، استفاده از غشاهای هوشمند با قابلیت‌های چندگانه، به‌ویژه غشاهای ژانوس، مورد توجه روزافزون پژوهشگران قرار گرفته است. غشای ژانوس، به‌عنوان یک ساختار نوآورانه، از دو سطح ناهمسان از نظر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی تشکیل شده است. این غشاهای اغلب دارای یک سمت آبدوست و سمت دیگر آب‌گریز هستند که به آن‌ها اجازه می‌دهد عملکردی جهت‌دار و کنترل‌شده در انتقال سیال داشته باشند. این ناهمسانی در ترشوندگی منجر به شکل‌گیری اثرات فیزیکی مانند فشار موئینگی ناهمسان، انتقال یک‌طرفه مایع و مقاومت در برابر گرفتگی سطحی می‌شود (Meng et al., ۲۰۲۳). یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های غشاهای ژانوس، توانایی آن‌ها در هدایت جهت‌دار جریان آب و آلاینده‌هاست. با استفاده از طراحی هوشمند سطوح، می‌توان حرکت آب را از سمت آبدوست به سمت آب‌گریز تنظیم کرد، در حالی که حرکت معکوس آن به‌طور طبیعی سرکوب می‌شود. این ویژگی باعث می‌شود تا غشا در برابر گرفتگی ناشی از تجمع ذرات معلق، میکروارگانیسم‌ها یا آلاینده‌های آلی مقاوم‌تر باشد و عملکرد پایدارتری در طول زمان ارائه دهد. ترکیب ساختار ژانوس با فتوکاتالیست‌ها، امکان‌پذیری ساخت غشاهایی با قابلیت خودتمیزشوندگی و تجزیه هم‌زمان آلاینده‌ها را فراهم کرده است. در این ساختارها، یک سمت غشا معمولاً حاوی مواد فتوکاتالیستی مانند TiO_2 یا $BiVO_4$ است که در حضور تابش نوری (UV یا مرئی) قادر به تولید رادیکال‌های فعال برای تخریب ترکیبات آلی می‌باشند. در این میان، گرافن اکسید (GO) نیز به‌عنوان یک عامل اصلاح‌کننده آبدوستی و افزایش انتقال الکترون، نقش مهمی در بهبود عملکرد فتوکاتالیستی ایفا می‌کند. ترکیب مواد پلیمری با عملکرد غشایی مناسب مانند پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) با فتوکاتالیست‌های ذکرشده، امکان ایجاد بستری مکانیکی پایدار همراه با ویژگی‌های نوری و شیمیایی فعال را مهیا می‌سازد. این غشاهای مرکب، علاوه بر حذف فیزیکی ذرات و آلاینده‌ها، می‌توانند به تجزیه درجا (in-situ) ترکیبات مقاومی نظیر EE^2 کمک کرده و نیاز به فرایندهای جانبی یا شست‌وشوی مکرر را کاهش دهند (Hu et al., ۲۰۲۲; Pandeya et al., ۲۰۲۴; Shi, Zhang, Liu, Chang, & Guo, ۲۰۱۹).

و توانایی فتوکاتالیتیکی، به عنوان یک راهکار ترکیبی و مؤثر برای مقابله با آلاینده‌های نوپدید شناخته شده‌اند. این غشاها با تلفیق مکانیزم‌های فیلتراسیون، تجزیه شیمیایی و خودتمیزشوندگی، قابلیت قابل توجهی در افزایش راندمان، پایداری عملکرد و کاهش هزینه‌های عملیاتی در تصفیه فاضلاب دارند.

۴- مواد سازنده غشاهای فتوکاتالیستی ژانوس

انتخاب دقیق ترکیب‌های سازنده غشا در طراحی سامانه‌های فتوکاتالیستی، نقش تعیین‌کننده‌ای در کارایی نهایی آن‌ها در حذف آلاینده‌های مقاوم دارد. در غشاهای ژانوس با عملکرد نوری، استفاده از نیمه‌رساناهای فعال مانند TiO_2 و BiVO_4 ، به همراه تقویت‌کننده‌هایی همچون گرافن اکسید (GO) و پلیمرهایی نظیر PVDF، باعث بهینه‌سازی فرآیند تجزیه آلاینده‌ها و افزایش پایداری ساختاری غشا می‌شود. این بخش به بررسی ویژگی‌های عملکردی و ساختاری این مواد می‌پردازد. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) یکی از پرکاربردترین مواد فتوکاتالیستی در حوزه محیط‌زیست است. این ترکیب به دلیل پایداری شیمیایی، سمیت پایین و قیمت مناسب، انتخاب اول بسیاری از محققان بوده است. با این حال، محدودیت اصلی TiO_2 در فعالیت نوری آن است که عمدتاً در محدوده اشعه فرابنفش (UV) فعال می‌شود. از آنجا که تنها درصد اندکی از نور خورشید در این بازه قرار دارد، کارایی آن در شرایط طبیعی نسبتاً محدود است. برای غلبه بر این مشکل، ترکیب TiO_2 با نیمه‌رساناهای فعال در نور مرئی مانند بی‌وانادات بیسموت (BiVO_4) به عنوان راهکاری مؤثر مطرح شده است. BiVO_4 دارای باندگپ باریکی در حدود ۲.۴-۲.۵ الکترون‌ولت است که به آن اجازه می‌دهد در محدوده نور مرئی فعال شده و الکترون-حفره تولید کند. ساختار هتروجانکشن بین BiVO_4 و TiO_2 منجر به بهبود جدایش حامل‌های بار، کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره و در نهایت افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ترکیب می‌شود (Pandeya et al., ۲۰۲۴; C. Yang et al., ۲۰۱۹; Yu et al., ۲۰۲۳). در کنار این نیمه‌رساناها، گرافن اکسید (GO) نقش کلیدی در بهبود عملکرد غشا ایفا می‌کند. ساختار دوبعدی GO با سطح ویژه بالا، تعداد زیاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و هدایت الکتریکی مطلوب، زمینه را برای انتقال مؤثر الکترون از سطح فتوکاتالیست به محیط اطراف فراهم می‌کند. علاوه بر این، GO موجب بهبود آبدوستی سطح غشا، افزایش مقاومت مکانیکی و کاهش گرفتگی سطحی نیز می‌شود. حضور آن در ساختار غشا باعث ایجاد مسیرهای رسانای الکترونی و بهبود سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیتیکی می‌گردد (Liu, Chen, Mao, & Liu, ۲۰۲۱; Wu, Shi, Ning, Long, & Zheng, ۲۰۲۲; H. Zhang et al., ۲۰۲۱). پلی‌وینیلیدین فلوراید (PVDF) نیز به دلیل خواص مکانیکی مطلوب، پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و سازگاری با فرآیندهای ساخت، انتخاب مناسبی برای تهیه غشاهای کامپوزیتی محسوب می‌شود. این پلیمر همچنین زمینه مناسبی برای تثبیت ذرات فتوکاتالیست فراهم می‌سازد و از جدا شدن آن‌ها در حین عملکرد جلوگیری می‌کند (Ghalavand, Koohmareh, & Homayoonfal, ۲۰۲۵; Lee, Thomas, Liu, & Tung, ۲۰۲۲). ساختار متخلخل PVDF امکان نفوذ مناسب آب را فراهم می‌سازد، در حالی که خواص سطحی آن با اصلاح به وسیله GO یا سایر عامل‌ها قابل کنترل است. ترکیب این چهار ماده در قالب غشاهای ژانوس، منجر به شکل‌گیری ساختاری چندکاره می‌شود که همزمان دارای توانایی حذف فیزیکی آلاینده‌ها، فعال‌سازی نوری، هدایت الکترونی و مقاومت ساختاری بالا است. تعامل بین این اجزا، نقشی اساسی در عملکرد غشا در شرایط واقعی فاضلاب دارد.

۵- عملکرد غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی در حذف EE_2 از فاضلاب

کاربرد غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی در حذف ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز، به ویژه 17α -Ethinylestradiol (EE_2)، به عنوان یک راهکار نوآورانه و مؤثر در حوزه تصفیه آب مطرح شده است. (Moreira, Santos, Bila, & da Fonseca, ۲۰۲۲; Pi et al., ۲۰۲۴) این سامانه‌ها به دلیل دارا بودن سطوح ناهمسان از نظر ترشوندگی و قابلیت انجام واکنش‌های نوری تجزیه‌ای، امکان حذف هم‌زمان فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌ها را فراهم می‌سازند. در غشاهای ترکیبی حاوی TiO_2 , $BiVO_4$, GO و $PVDF$ ، فرایند حذف EE_2 به صورت هم‌افزا و چندمکانیسمی صورت می‌گیرد که شامل جذب سطحی، فتوکاتالیز ناهمگن و ممانعت از گرفتگی سطحی است. بر اساس مرور پژوهش‌های صورت گرفته، اثربخشی این نوع غشاها در حذف EE_2 به عواملی نظیر ساختار غشا، نوع و مقدار فتوکاتالیست، شدت و طول موج نور تابیده شده، و کیفیت آب خام بستگی دارد. در اغلب مطالعات، افزایش درصد $BiVO_4$ نسبت به TiO_2 موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در نور مرئی شده است، در حالی که حضور GO باعث بهبود جدایش الکترون-حفره و تسهیل انتقال الکترون از فاز فتوکاتالیست به محیط آبی شده است. همچنین مشاهده شده که اعمال نور مرئی با شدت متوسط به همراه این نوع غشاها، منجر به تخریب بیش از ۹۰٪ EE_2 در مدت زمان کمتر از دو ساعت می‌شود؛ در حالی که غشاهای فاقد ویژگی فتوکاتالیستی صرفاً توانایی جذب یا دفع نسبی این ترکیب را دارند. از دیدگاه مکانیزمی، حذف EE_2 در این سامانه‌ها عمدتاً از طریق تولید گونه‌های رادیکالی فعال نظیر $OH^\bullet$ و $O_2^{\bullet-}$ انجام می‌شود. در حضور تابش نوری، الکترون‌های لایه ظرفیت فتوکاتالیست به لایه رسانش منتقل شده و حفره‌هایی با پتانسیل اکسیدکنندگی بالا ایجاد می‌کنند. این حفره‌ها قادر به اکسید کردن آب یا یون‌های هیدروکسید و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که می‌توانند پیوندهای شیمیایی پایدار موجود در مولکول EE_2 را شکسته و منجر به تجزیه آن شوند. در ساختارهای کامپوزیتی حاوی GO ، مسیرهای رسانای الکترونی باعث کاهش نرخ بازترکیب الکترون-حفره شده و در نتیجه کارایی فتوکاتالیز افزایش می‌یابد. مزیت دیگر این غشاها، عملکرد خودتمیزشوندگی آن‌هاست که منجر به کاهش گرفتگی سطحی (fouling) و حفظ پایداری عملکرد در طول زمان می‌شود. همچنین، ساختار ناهمسان سطوح غشا باعث می‌شود که آلودگی‌ها عمدتاً بر روی سمت فتوکاتالیستی متمرکز شده و به واسطه واکنش‌های نوری تجزیه گردند. این ویژگی در مقایسه با غشاهای متعارف که به سرعت دچار کاهش فلاکس می‌شوند، یک برتری عملیاتی مهم محسوب می‌شود. (Karnjanamit, Thammakhet-Buranachai, Jutaporn, & Khongnakorn, ۲۰۲۴; Pandeya et al., ۲۰۲۴; Pi et al., ۲۰۲۴) در چندین مطالعه نیمه صنعتی نیز نشان داده شده که این نوع غشاها، در کنار حذف EE_2 ، توانایی مقابله هم‌زمان با سایر ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز، داروهای ضد التهاب، آنتی بیوتیک‌ها و حتی فلزات سنگین را دارند. این کارایی چندمنظوره، همراه با امکان استفاده از نور طبیعی خورشید، پتانسیل بالایی برای پیاده‌سازی این فناوری در مقیاس واقعی ایجاد می‌کند. در جدول ۱ و ۲ مقایسه عملکرد و تحلیل ساختار غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی در حذف نشان داده شده است.

جدول ۱- مقایسه عملکرد غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی در حذف

دفعات بازیابی غشا	نوع فاضلاب	ثابت سرعت (min^{-1})	مدل سینتی کی	راندمان حذف (%)	زمان تماس (دقیقه)	شدت تابش (mW/cm^2)	طول موج (نانومتر)	نوع نور	فاز فتوکاتالیستی	ساختار غشا
بیش از ۵ بار (افت $< 10\%$)	آب سنتتیک (آب مقطر + EE^2)	۰,۰۴۱	شبه مرتبه اول	۹۴,۵	۱۲۰	۸۵	۷۰۰-۴۲۰	مرئی	$\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$	PVDF/GO/ $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2$
۳ بار	فاضلاب شهری واقعی	۰,۰۲۶	شبه مرتبه اول	۷۶,۲	۹۰	۶۰	۳۶۵	فرا بنفش (UV-A)	TiO_2 (P۲۵)	PSf-GO- TiO_2
۴ بار	آب خالص + EE^2	—	شبه مرتبه دوم	۸۸,۷	۶۰	۷۵	۴۵۰	مرئی	BiVO_4	PAN/ BiVO_4 / GO
۶ بار	پساب دارویی	۰,۰۳۷	شبه مرتبه اول	۹۱,۲	۹۰	۹۵	۴۶۰	مرئی	$\text{BiVO}_4@\text{ZnO}$	PES/GO- ZnO/BiVO_4
۷ بار	پساب سنتتیک با EE^2 و E^2	۰,۰۵۴	شبه مرتبه اول	۹۷,۱	۱۲۰	۱۲۰	۷۰۰-۳۶۵	ترکیبی (UV + مرئی)	Ag-TiO_2	PVDF/GO@ Ag-TiO_2

جدول ۲- تحلیل ساختار-عملکرد غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی

ویژگی	EE^2 حذف (%)	پایداری در نور طبیعی	مقاومت در برابر گرفتگی	مکانیزم غالب جدایش بار	گرادیان ترشوندگی ($^\circ$)	نوع فاز ناهمسان	فاصله باند انرژی (eV)	ترکیب سطح فتوکاتالیستی	ترکیب سطح آبدوست	نوع ساختار ژانوس
خودتمیز شوند فعال	۹۴-۹۷%	بله	بسیار بالا (بیش از ۹۰٪ کاهش fouling)	جدایش نوار II نوع + $\pi\text{-}\pi$ GO	$110 \rightarrow 45$	دوگانه مرئی-پشتی	۲,۴-۳,۲	$\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$	GO اصلاح شده	PVDF/GO- $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$

PAN/BiVO ₄	PAN	BiVO ₄	۲,۴	تکسطح ی	۸۵ → ۵۵	انتقال آهسته الکترون	متوسط	بله (کندتر)	۸۵-۸۹٪	سیک و ارزان
PSf- GO/TiO ₂	PSf	TiO ₂ (P ^{۲۵})	۳,۲	دوگانه با گرافن	۱۲۰ → ۷۰	افت بالای e ⁻ /h ⁺	متوسط رو به پایین بالا	فقط با UV قوی بله	۷۵-۸۰٪	مناسب سیستم یسته
PES/GO- BiVO ₄ @Zn O	PES	BiVO ₄ /Zn O	۲,۶- ۳,۰	-پوسته هسته	۹۰ → ۵۰	انتقال فاز Zn ²⁺ → BiVO ₄			۹۰-۹۲٪	ساختار هسته‌ای پیچیده
PVDF/Ag- TiO ₂ /GO	PVDF	Ag- TiO ₂ /GO	۲,۲- ۳,۲ (اثر Ag)	سه‌لایه	۱۰۰ → ۴۰	تحریک پلاسمو ن سطحی	بسیار بالا	بله، حتی در نور خورش ید	۹۷٪	عملکرد پایدار در محیط واقعی

۶- تجزیه نهایی EE^۲ و بررسی محصولات جانبی

در اغلب مطالعات مرتبط با حذف (EE^۲)-Ethinylestradiol، تمرکز اصلی بر کاهش غلظت اولیه این ترکیب و دستیابی به راندمان حذف بالا است. با این حال، یک جنبه بسیار مهم و گاه نادیده گرفته شده، نوع و ماهیت ترکیبات میانی و نهایی حاصل از تجزیه EE^۲ می‌باشد. از آنجا که EE^۲ دارای ساختار حلقوی مقاوم، پیوندهای دوگانه آروماتیک و گروه‌های عاملی فعال است، فرآیند تخریب آن در سیستم‌های فتوکاتالیستی معمولاً به صورت مرحله‌ای انجام می‌شود. در نتیجه، ممکن است ترکیبات آلی میانجی با فعالیت زیستی یا سمیت نسبی نیز در مسیر تخریب ایجاد گردند (Kudlek, ۲۰۱۸; Larcher, Delbès, Robaire, ۲۰۱۲ & Yargeau). در سیستم‌های فتوکاتالیستی مبتنی بر TiO₂، BiVO₄ یا ZnO، مکانیسم‌های اکسیداسیون پیشرفته معمولاً شامل تولید رادیکال‌های OH• و O₂•⁻ هستند که به صورت غیرانتخابی به پیوندهای شیمیایی در ساختار EE^۲ حمله می‌کنند. این فرآیندها به تدریج موجب شکسته شدن حلقه استروئیدی و تبدیل آن به ترکیبات ساده‌تر نظیر فنول‌ها، آلدهیدهای آروماتیک، کربوکسیلیک اسیدها و نهایتاً CO₂ و H₂O می‌شوند. بررسی‌های کروماتوگرافی (GC-MS, LC-MS/MS) در برخی مطالعات نشان داده‌اند که در حضور غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی بهینه شده، معدنی‌سازی کامل EE^۲ در شرایط نوری مناسب ممکن است اتفاق بیفتد. با این حال، در بسیاری از موارد، اطلاعات دقیق درباره ترکیبات واسطه تولیدشده ارائه نمی‌شود و یا تنها به بررسی کاهش جذب نوری (UV-Vis) اکتفا می‌گردد. این موضوع، خلأ مهمی در ارزیابی ایمنی نهایی فرآیند ایجاد می‌کند. به‌ویژه آنکه برخی محصولات میانی، نظیر estrone-like compounds یا ترکیبات نیمه‌آروماتیک، ممکن است خود دارای خاصیت شبه‌استروئیدی باشند. از این رو، پایش محصولات جانبی تجزیه EE^۲ و بررسی سمیت آن‌ها با روش‌هایی نظیر bioassay یا آزمون‌های ecotoxicity، گامی ضروری در تحلیل جامع عملکرد سیستم‌های تصفیه به‌شمار می‌رود. در جدول ۳- تحلیل پارمترهای موثر بر تولید رادیکال‌های فعال در غشاهای فتوکاتالیستی نشان داده شده است.

جدول ۳- تحلیل پارمترهای موثر بر تولید رادیکال‌های فعال در غشاهای فتوکاتالیستی

پارامتر	مکانیزم اثر	$\text{OH}^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ تأثیر بر تولید	وابستگی به نوع فتوکاتالیست	بازه بهینه عملکرد	ریسک در شرایط غیربهینه
pH محلول	کنترل سطح بار و حلالیت اکسیژن	کمی pH افزایش در اسیدی (۵-۶)	TiO_2 و BiVO_4 بالا برای	۵-۷	کاهش جذب نور کاهش تولید رادیکال
شدت نور	افزایش انرژی فعال سازی حامل ها	افزایش تا رسیدن به اشباع	بسیار بالا	$70-120 \text{ mW/cm}^2$	تولید حرارت اضافی افت بازده کوانتومی
GO حضور	افزایش انتقال الکترون، کاهش باز ترکیب	کاهش باز ترکیب $\text{OH}^\bullet$ افزایش تولید	بالا برای سیستم های TiO_2	۱-۳ wt%	→ تراکم بیش از حد کاهش تراوایی غشا
ترکیب $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$	تشکیل هتروجانکشن نوع II	جدایش بهتر الکترون-حفره، تولید بیشتر رادیکال	بحرانی برای عملکرد	نسبت ۳:۱ تا ۵:۱	تداخل طیفی با کاهش انتقال بار

۷- پایداری بلندمدت و مقاومت در برابر گرفتگی سطحی در شرایط واقعی

پایداری عملکرد و مقاومت در برابر گرفتگی سطحی (fouling) از جمله مهم ترین چالش ها در کاربرد عملی غشاهای فتوکاتالیستی، به ویژه در شرایط پیچیده و متغیر فاضلاب های واقعی محسوب می شود. برخلاف محیط های آزمایشگاهی که اغلب با آب های سنتتیک و ترکیبات کنترل شده کار می کنند، در کاربردهای واقعی، عوامل متعددی همچون ذرات معلق، مواد آلی محلول، میکروارگانیسم ها و نوسانات کیفی جریان، می توانند منجر به افت شدید در عملکرد غشا شوند. غشاهای ژانوس با طراحی ناهمسان سطحی خود، این قابلیت را دارند که از طریق ایجاد گرادین ترشوندگی، جریان آب را به صورت جهت دار هدایت کرده و تماس مستقیم آلاینده ها با سطح فتوکاتالیستی را کنترل کنند. این ویژگی منحصر به فرد باعث کاهش احتمال رسوب گذاری یا انسداد منافذ سطح می شود. همچنین، حضور مواد فتوکاتالیستی نظیر TiO_2 یا BiVO_4 در ساختار سطحی، موجب اکسید شدن آلاینده های آلی و زیستی تجمع یافته بر روی غشا و فعال شدن مکانیزم خودتمیزشوندگی در حضور تابش نوری می گردد. مطالعات نشان داده اند که برخی از این غشاهای می توانند بدون نیاز به شست و شوی شیمیایی یا تعویض، تا بیش از ۵ تا ۷ چرخه عملکردی در شرایط نوری پایدار باقی بمانند. به ویژه در غشاهایی که از گرافن اکسید (GO) در ساختار خود بهره می برند، به دلیل خاصیت ضدباکتریایی و افزایش آبدوستی سطح، نرخ گرفتگی زیستی نیز به صورت قابل توجهی کاهش یافته است. با این حال، در شرایط فاضلاب های شهری و صنعتی واقعی که معمولاً شامل ترکیبی از مواد معلق، چربی ها، یون های مزاحم و فلزات سنگین هستند، همچنان احتمال افت راندمان و افزایش فشار عملیاتی در بلندمدت وجود دارد. به همین دلیل، نیاز به ارزیابی عملکرد این غشاهای در پیلوت های بزرگ مقیاس، بررسی سینتیک fouling و توسعه روش های هوشمند برای بازیابی غشا (نظیر شست و شوی نوری یا برگشت پذیری فشار) از جمله مسیرهای تحقیقاتی پراهمیت آینده محسوب می شود.

۸- ابعاد اقتصادی و زیست محیطی در طراحی و کاربرد غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی

در کنار ویژگی‌های فنی و عملکردی غشاهای ژانوس فتوکاتالیستی، توجه به ابعاد اقتصادی و زیست‌محیطی این فناوری برای ارزیابی امکان‌پذیری پیاده‌سازی آن در مقیاس صنعتی، اهمیت فراوانی دارد. در حال حاضر، بسیاری از مطالعات تمرکز خود را بر راندمان حذف آلاینده‌ها معطوف کرده‌اند، در حالی که هزینه ساخت، مصرف انرژی، دوام بلندمدت، و اثرات زیست‌محیطی مستقیم و غیرمستقیم غشاها کمتر مورد تحلیل جامع قرار گرفته‌اند. از دیدگاه اقتصادی، استفاده از فازهای فتوکاتالیستی مانند BiVO_4 ، ZnO ، TiO_2 یا ترکیبات مبتنی بر نقره و گرافن، همراه با نیاز به طراحی سطوح ناهمسان و اعمال لایه‌نشانی‌های چندمرحله‌ای، فرآیند ساخت غشا را نسبتاً پیچیده و گران‌قیمت می‌سازد. همچنین، در مواردی که از نور مصنوعی (UV یا LED) به‌عنوان منبع تحریک استفاده می‌شود، هزینه‌های مصرف انرژی در مقایسه با فرآیندهای بیولوژیکی یا غشاهای ساده افزایش می‌یابد (Ferreira & Azenha, ۲۰۲۴; Pandeya et al., ۲۰۲۴). با این وجود، غشاهای ژانوس دارای مزایای اقتصادی بلندمدتی نیز هستند. به دلیل ویژگی خودتمیزشوندگی، این غشاها نیاز به شست‌وشوی مکرر با مواد شیمیایی را کاهش داده و عمر عملیاتی آن‌ها نسبت به غشاهای سنتی افزایش می‌یابد. همچنین، به دلیل عملکرد ترکیبی (جذب، جداسازی، و تخریب هم‌زمان آلاینده‌ها)، این غشاها می‌توانند جایگزین چندین واحد تصفیه مجزا در سیستم‌های مرسوم شوند که منجر به صرفه‌جویی در فضا، انرژی و تجهیزات می‌گردد. بهره‌گیری از نور طبیعی خورشید به‌عنوان منبع تحریک نوری، به‌ویژه در مناطقی با تابش مناسب، می‌تواند هزینه‌های انرژی را به میزان چشمگیری کاهش دهد. از منظر زیست‌محیطی نیز، استفاده از غشاهای فتوکاتالیستی می‌تواند کاهش تولید لجن ثانویه، کاهش وابستگی به مواد شیمیایی اضافی، و کاهش اثرات سمی ناشی از محصولات جانبی تصفیه ناقص را به همراه داشته باشد. همچنین، در صورت انتخاب دقیق مواد سازنده و طراحی سازگار با محیط زیست، امکان بازیافت یا تخریب بیولوژیکی اجزای غشا در پایان عمر مفید آن فراهم می‌شود. به همین دلیل، انجام ارزیابی چرخه عمر (LCA) و تحلیل انرژی-هزینه برای طراحی‌های مختلف غشاهای ژانوس، یک نیاز ضروری برای آینده‌پژوهی و تجاری‌سازی موفق این فناوری محسوب می‌شود (Hu et al., ۲۰۲۳; Hu et al., ۲۰۲۲; Pi et al., ۲۰۲۴).

نتیجه‌گیری

با گسترش روزافزون حضور ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز نظیر $17\alpha\text{-Ethinylestradiol (EE}_2\text{)}$ در منابع آبی و ناکارآمدی نسبی فناوری‌های سنتی تصفیه در حذف این آلاینده‌ها، توسعه راهکارهای نوین همچون غشاهای ژانوس با عملکرد فتوکاتالیستی به‌عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده مطرح شده است. این غشاها با بهره‌گیری از ساختارهای ناهمسان از نظر ترشوندگی، ترکیب با نیمه‌رساناهای فعال در نور مرئی و مواد رسانای سطحی مانند GO، امکان حذف هم‌زمان فیزیکی و شیمیایی آلاینده‌ها را فراهم می‌سازند. مرور مطالعات نشان داد که طراحی ساختاری این غشاها نقش تعیین‌کننده‌ای در راندمان حذف EE_2 ، تولید مؤثر رادیکال‌های فعال و پایداری عملکرد در برابر گرفتگی دارد. در عین حال، استفاده از ترکیباتی مانند $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ در ساختار فتوکاتالیستی و ترکیب آن با بسترهای پلیمری مناسب نظیر PVDF و PAN، موجب بهبود جدایش بار الکتریکی، کاهش بازترکیب و ارتقای معدنی‌سازی نهایی EE_2 می‌گردد. با این حال هنوز چالش‌هایی نظیر مقیاس‌پذیری، هزینه تولید و ارزیابی دقیق محصولات جانبی باقی مانده است که نیازمند توجه بیشتر در تحقیقات آینده هستند. از سوی دیگر، بررسی‌های موجود نشان می‌دهد که تلفیق طراحی هوشمند، استفاده از انرژی تجدیدپذیر (نظیر نور خورشید) و به‌کارگیری فناوری‌های سبز در ساخت غشا، می‌تواند زمینه را

برای توسعه سیستم‌های تصفیه کارآمد، پایدار و اقتصادی فراهم آورد. در نهایت، مسیر آینده توسعه این غشاها نیازمند پژوهش‌های بین‌رشته‌ای است که ترکیبی از مهندسی مواد، محیط‌زیست، نانو فناوری و مدل‌سازی سینتیکی را در بر گیرد.

منابع

- Abibu, W. A., Bamigbade, G., Kolawole, A. O., Ajayi, T., & Sakariyau, A. W. (۲۰۲۱). Current trends in steroidal 17α -ethynylestradiol (EE $_2$) removal from the environment: a review. *Applied Environmental Research*, 43(۲), ۱۳۰-۱۵۸.
- Afsari, M., Shon, H. K & „Tijing, L. D. (۲۰۲۱). Janus membranes for membrane distillation: Recent advances and challenges. *Advances in colloid and interface science*, 289, ۱۰۲۳۶۲.
- Ali, H., Yasir, M., Masar, M., Suly, P., Sopik, T., Zubair, M., . . . Kuritka, I. (۲۰۲۴). Titanium dioxide and halloysite loaded polylactic acid-based membrane continuous flow photoreactor for 17α -ethynylestradiol (EE $_2$) hormone degradation: Optimization, kinetics, mechanism, and reusability study. *Catalysis Today*, 432, ۱۱۴۶۰۲.
- Feng, Y., Zhang, Z., Gao, P., Su, H., Yu, Y., & Ren, N. (۲۰۱۰). Adsorption behavior of EE $_2$ (17α -ethynylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of Hazardous Materials*, 175(۱-۳), ۹۷۰-۹۷۶.
- Ferreira, V. R., & Azenha, M. (۲۰۲۴). Advancements in visible light-driven micro/nanomotors for photodegradation of environmental pollutants. *Environmental Science: Advances*.
- Ghalavand, B., Koohmareh, G. A., & Homayoonfal, M. (۲۰۲۵). Achieving superior Laplace pressure in electrospun PVDF/PAN Janus membranes: A morphological approach. *Separation and Purification Technology*, 354, ۱۲۹۱۱۶.
- Hu, C.-C., Chen, Y.-C., Ajebe, E. G., Tsai, M.-C., Hung, W.-S., Tsai, H.-C., . . . Lai, J.-Y. (۲۰۲۳). A study on photocatalytic Janus membrane reactor for direct conversion of low concentration carbon dioxide in air to methane: Effects of combination of two-dimensional carbon nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 478, ۱۴۷۳۵۸.
- Hu, C.-C., Wang, C.-Y., Tsai, M.-C., Lecaros, R. L. G., Hung, W.-S., Tsai, H.-A., . . . Lai, J.-Y. (۲۰۲۲). Polyimide/Cu-doped TiO $_2$ Janus membranes for direct capture and photocatalytic reduction of carbon dioxide from air. *Chemical Engineering Journal*, 450, ۱۳۸۰۰۸.

- Karnjanamit, N., Thammakhet-Buranachai, C., Jutaporn, P & ,Khongnakorn, W. (۲۰۲۴). Monitoring of Estrone from Hospital Wastewater and its Removal by Photocatalytic Membrane Reactor. *Applied Environmental Research*, 46(۲) .
- Klaic, M., & Jirsa, F. (۲۰۲۲). ۱۷α-Ethinylestradiol (EE۲): concentrations in the environment and methods for wastewater treatment—an update. *Rsc advances*, ۱۲(۲۰), ۱۲۷۹۴-۱۲۸۰۵ .
- Kudlek, E. (۲۰۱۸). Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes. *Water*, 10(۷), ۹۵۵ .
- Larcher, S., Delbès, G., Robaire, B., & Yargeau ,V. (۲۰۱۲). Degradation of ۱۷α-ethinylestradiol by ozonation—Identification of the by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity. *Environment international*, 39(۱), ۶۶-۷۲ .
- Lee, S. L., Thomas, J., Liu, C.-L., & Tung, K.-L. (۲۰۲۲). A greener approach to design Janus PVDF membrane with polyphenols using one-pot fabrication for emulsion separation. *Journal of Membrane Science*, 656, ۱۲۰۶۱۶ .
- Li, H. N., Yang, J., & Xu, Z. K. (۲۰۲۰). Asymmetric surface engineering for Janus membranes. *Advanced Materials Interfaces*, 7(۷), ۱۹۰۲۰۶۴ .
- Liu, Q., Chen, M., Mao, Y., & Liu, G. (۲۰۲۱). Theoretical study on Janus graphene oxide membrane for water transport. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 15, ۹۱۳-۹۲۱ .
- Mazellier, P., Méité, L., & De Laat, J. (۲۰۰۸). Photodegradation of the steroid hormones ۱۷β-estradiol (E۲) and ۱۷α-ethinylestradiol (EE۲) in dilute aqueous solution. *Chemosphere*, 73(۸), ۱۲۱۶-۱۲۲۳ .
- Meng, L., Shi, W., Li, Y., Li, X., Tong, X., & Wang, Z. (۲۰۲۳). Janus membranes at the water-energy nexus: a critical review. *Advances in colloid and interface science*, 318, ۱۰۲۹۳۷ .
- Moreira, C. G., Santos, H. G., Bila, D. M., & da Fonseca, F. V. (۲۰۲۲). Assessment of fouling mechanisms on reverse osmosis (RO) membrane during permeation of ۱۷α-ethinylestradiol (EE۲) solutions. *Environmental Technology*, 43(۲۰), ۳۰۸۴-۳۰۹۶ .
- Pan, Z., Stemmler, E. A., Cho, H. J., Fan, W., LeBlanc, L. A., Patterson, H. H., & Amirbahman, A. (۲۰۱۴). Photocatalytic degradation of ۱۷α-ethinylestradiol (EE۲) in the presence of TiO۲-doped zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, ۲۷۹, ۱۷-۲۵ .
- Pandeya, S., Ding, R., Ma, Y., Han, X., Gui, M., Mulmi, P., . . . Li, Z. (۲۰۲۴). Self-standing CdS/TiO۲ Janus nanofibrous membrane: COD removal, antibacterial activity and photocatalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(۳), ۱۱۲۵۲۱ .

- Pauwels, B., Wille, K., Noppe, H., De Brabander, H., Van de Wiele, T., Verstraete, W., & Boon, N. (۲۰۰۸). 17α -ethinylestradiol cometabolism by bacteria degrading estrone, 17β -estradiol and estriol. *Biodegradation*, 19, ۶۸۳-۶۹۳.
- Pi, X., Zhang, X., Tang, Y., He, C., Luo, L., Ji, S., & Jiang, F. (۲۰۲۴). Visible-light-driven Bi_2WO_6 /biochar composite photocatalyst efficiently degrades 17α -ethinylestradiol (EE_2) (and 17β -estradiol (E_2) under persulfate synergy. *Journal of Water Process Engineering*, 66, ۱۰۵۹۸۵.
- Shi, Y., Zhang, Q., Liu, Y., Chang, J., & Guo, J. (۲۰۱۹). Preparation of amphiphilic TiO_2 Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(۵), ۷۸۶-۷۹۴.
- Wu, H., Shi, J., Ning, X., Long, Y.-Z., & Zheng, J. (۲۰۲۲). The high flux of Superhydrophilic-superhydrophobic Janus membrane of cPVA-PVDF/PMMA/GO by layer-by-layer electrospinning for high efficiency oil-water separation. *Polymers*, 14(۳), ۶۲۱.
- Yang, C., Han, N., Han, C., Wang, M., Zhang, W., Wang, W., . . . Zhang, X. (۲۰۱۹). Design of a Janus F-TiO_2 @ PPS porous membrane with asymmetric wettability for switchable oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(۲۵), ۲۲۴۰۸-۲۲۴۱۸.
- Yang, H. C., Xie, Y., Hou, J., Cheetham, A. K., Chen, V., & Darling, S. B. (۲۰۱۸). Janus membranes: creating asymmetry for energy efficiency. *Advanced materials*, ۳۰(۴۳), ۱۸۰۱۴۹۵.
- Yu, X., Kang, S., Jiao, X., Lai, H., Wang, R., & Cheng, Z. (۲۰۲۳). A smart underoil “water diode” Janus TiO_2 mesh membrane. *Chemical Engineering Journal*, 456, ۱۴۱۰۳۸.
- Zhang, H., Xie, H., Han, W., Yan, X., Liu, X., He, L., . . . Zapfen, J. A. (۲۰۲۱). Graphene oxide-reduced graphene oxide Janus membrane for efficient solar generation of water vapor. *ACS Applied Nano Materials*, 4(۲), ۱۹۱۶-۱۹۲۳.
- Zhang, Z., Feng, Y., Liu, Y., Sun, Q., Gao, P., & Ren, N. (۲۰۱۰). Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE_2 (17α -ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/ H_2O_2 technology. *Journal of Hazardous Materials*, 181(۱-۳), ۱۱۲۷-۱۱۳۳.