

Journal of Water and Wastewater, Vol. 32, No. 3, pp: 69-81

Acetone/Water Separation through Polydimethylsiloxane/PEBAX/Titania Nanocomposite Membrane by Pervaporation Method

H. Ghanbari¹, S. M. R. Hojjati², N. Azizi³

1. MSc. Graduate Student, Dept. of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran
(Corresponding Author) hojjati_m@iaushiraz.ac.ir
3. Assist. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Shiraz Branch, Islamic Azad University, Shiraz, Iran

(Received July 31, 2020 Accepted Dec. 3, 2020)

To cite this article:

Ghanbari, H., Hojjati, S. M. R., Azizi, N. 2021. "Acetone/water separation through polydimethylsiloxane/PEBAX/Titania nanocomposite membrane by pervaporation method" Journal of Water and Wastewater, 32(3), 69-81. Doi: 10.22093/wwj.2020.240981.3054. (In Persian)

Abstract

The need to separate acetone from waste water of industrial units such as dyeing, ink production, glazing, etc. has encouraged researchers to propose various separation methods for this purpose. Among different separation techniques, the pervaporation has been considered as a promising one due to its low energy consumption, operational simplicity and environmental compatibility. In this paper, the removal of acetone from water solution using the prepared polydimethylsiloxane/PEBAX/titania nanocomposite membrane by the pervaporation method has been investigated. After the fabrication of the membranes, they were characterized by various analyses including scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal gravimetric analysis, and contact angle to study morphology, chemical bonds changes, crystalline structure, thermal resistance, and hydrophobicity feature of the resultant membranes, respectively. Designing the experiments by Taguchi technique, the effect of three variables: feed concentration (4, 8 and 12 wt.%), titania nanoparticles content (0.0, 0.75 and 1.5 wt.%), and operating temperature (27, 37 and 47 °C) on the separation efficiency of acetone from water was surveyed. The characterization membranes' results are indicative of a proper distribution of the nanoparticles in the membranes matrices, dense structure of the membranes, the existence of expected functional groups in the membranes, as well as the increased hydrophobicity of the membranes. The FTIR outcomes confirm the presence of PEBAX, polydimethylsiloxane, along with the titania nanoparticles in



the fabricated membranes. Besides, the semi-crystalline structure of the membranes which is affirmed by the XRD analysis exhibits the existed crystalline and amorphous parts in their bodies. The SEM photos displays PEBA-based selective layer with its defect free and dense structure, along with the polydimethylsiloxane-based support layer containing the titania nanoparticles. The obtained results of this study indicated that with raising the titania nanoparticles loading, the separation efficiency of acetone from the water solution firstly increased due to the improved hydrophobicity of the membranes resulting from the well-dispersed titania nanoparticles and then decreased because of the aggregated nanofillers. Moreover, the results exhibited that there is a direct relation between the acetone concentration in feed and the acetone separation efficiency. It was also shown that as the operating temperature is enhanced from 27 to 37 °C, the separation efficiency increases remarkably, while it does not change significantly at the temperature more than 37 °C. The pervaporation experiments revealed the maximum acetone/water separation efficiency of 90.11% for the membrane embedded with 0.75 wt. % of the titania nanoparticles at 37 °C and 12 wt. % of feed concentration.

Keywords: Polydimethylsiloxane, PEBA, Titania Nanoparticles, Acetone, Pervaporation.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۲، شماره ۳، صفحه: ۶۹-۸۱

جداسازی استون از آب با استفاده از غشای نانوکامپوزیتی پلی دی متیل سیلوکسان/پباکس/تیتانیا به روش تراوش تبخیری

حسین قنبری^۱، سید محمودرضا حاجتی^۲، نوید عزیزی^۳

- ۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران
 (نویسنده مسئول) hojati_m@iaushiraz.ac.ir
 ۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

(دریافت ۹۹/۵/۱۰ پذیرش ۹۹/۹/۱۳)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

قنبری، ح.، حاجتی، س. م. ر.، عزیزی، ن.، ۱۴۰۰، "جداسازی استون از آب با استفاده از غشای نانوکامپوزیتی پلی دی متیل سیلوکسان/پباکس/تیتانیا به روش تراوش تبخیری" مجله آب و فاضلاب، ۳۲(۳)، ۶۹-۸۱. Doi: 10.22093/wwj.2020.240981.3054

چکیده

لزوم جداسازی استون از پساب واحدهای صنعتی مانند رنگ‌آمیزی، تولید جوهر، لعاب‌کاری سبب شد روش‌های گوناگونی توسط پژوهشگران پیشنهاد شود. امروزه استفاده از روش تراوش تبخیری به دلیل مصرف انرژی کم، سادگی عملیات و سازگاری با محیط زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. در این پژوهش جداسازی استون از آب به وسیله غشای نانوکامپوزیتی پلی دی متیل سیلوکسان/پباکس/تیتانیا در دستگاه تراوش تبخیری بررسی شد. برای تعیین خواص مورفولوژی، کریستالوگرافی و برهم‌کنش اجزا سازنده این غشا که به روش ریخته‌گری محلولی ساخته شده است از آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز و پراش اشعه ایکس، آنالیز گرماسنجی و آزمون زاویه تماس برای تعیین خاصیت آب‌گریزی استفاده شد. براساس روش طراحی آزمایش اثر سه متغیر: درصد وزنی خوراک شامل ۴، ۸ و ۱۲ درصد وزنی استون، درصد وزنی نانوذره تیتانیا شامل صفر، ۰/۷۵ و ۱۹/۵ و دمای عملیاتی شامل ۲۷، ۳۷ و ۴۷ درجه سلسیوس بر مقدار جداسازی استون از آب در دستگاه تراوش تبخیری بررسی شد. نتایج آزمون‌های فیزیکی و شیمیایی روی غشا بیانگر توزیع مناسب نانوذره، تشکیل بافت متراکم و منسجم، تشکیل گروه‌های عاملی مورد انتظار و همچنین افزایش خاصیت آب‌گریزی در غشا را تأیید می‌کند. بررسی طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز وجود هر دو ماده پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و پباکس به همراه نانوذره تیتانیوم را در غشا تأیید می‌کند و آزمایش پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد در ساختار غشا دو بخش بلوری و آمورف وجود دارد. نتایج سنجش میکروسکوپ الکترونی، سطح لایه انتخابگر غشا از جنس پباکس را کاملاً یکنواخت، بدون منفذ و فاقد هر نوع نقص و ترک و وجود زیرلایه به همراه نانوذره و لایه انتخابگر را در غشا نشان می‌دهد. نتایج این پژوهش نشان داد که با افزایش نانوذره ابتدا درصد جداسازی استون افزایش و سپس به دلیل انباشت و عدم پراکندگی نانوذره در ماتریس غشا مقدار درصد جداسازی استون کاهش می‌یابد. همچنین بررسی تأثیر غلظت استون در خوراک نشان داد رابطه مستقیمی بین درصد خوراک و درصد جداسازی استون وجود دارد. بررسی اثر دمای خوراک بر مقدار درصد جداسازی استون نشان می‌دهد که با افزایش دما در محدوده ۲۷ تا ۳۷ درجه سلسیوس مقدار درصد جداسازی استون افزایش می‌یابد و بیشتر از این محدوده تا دمای ۴۷ درجه سلسیوس از تأثیر این نقش بر درصد جداسازی استون کاسته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد بیشترین درصد جداسازی استون از آب در شرایط غشایی با درصد نانوذره ۰/۷۵، دمای خوراک ۳۷ درجه سلسیوس و غلظت خوراک ۱۲ درصد وزنی معادل ۹۰/۱۱ درصد است.

واژه‌های کلیدی: پلی دی متیل سیلوکسان، پباکس، نانوذره تیتانیا، استون، تراوش تبخیری



۱- مقدمه

به روش تراوش تبخیری بررسی شد. پس از ساخت غشاهای مورد نظر و انجام آزمون‌های طیف‌سنجی انتقال فوریه مادون قرمز^۱، آنالیز گرماسنجی^۲، پراش اشعه ایکس^۳ و زاویه تماس و انجام جداسازی استون از آب با استفاده از دستگاه تراوش تبخیری، مشخص شد که در شرایط بهینه متغیرهای مستقل شامل درصد وزنی خوراک، درصد وزنی نانوذره تیتانیا و دمای عملیاتی، می‌توان استون را از آب تا میزان ۹۰/۱۱ درصد با استفاده از دستگاه تراوش تبخیری جدا کرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد استفاده شده در ساخت غشا

برای ساخت غشا از پلیمر پلی دی متیل سیلوکسان با وزن مولکولی ۶۸۰۰ تا ۳۰۰۰۰ گرم بر مول، دانسیته ۰/۹۷۱ گرم بر مترمکعب با معادله شیمیایی $[n(C_2H_6OSi)]$ از شرکت BASF آلمان، پلیمر پبکس به صورت بلورهای سفید شفاف بیضی شکل با گرید ۲۵۳۳ ساخت شرکت مرک^۴ آلمان، نانوذرات تیتانیا (TiO_2) به شکل پودر سفید رنگ با اندازه ذرات ۲۰ نانومتر و مشخصه سطحی ۱۷۰ تا ۳۱۲ گرم بر مترمربع از شرکت Tecnan اسپانیا با CAS Number 13463-67-7: و حلال ان-ان-دی متیل استامید از شرکت مرک آلمان با CAS Number: 616-011-00-4 تهیه شد. استون با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد و جرم مولی ۵۸/۰۸ گرم بر مول ساخت شرکت مرک آلمان با CAS Number: 606-001-001-8 استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌ها

در این پژوهش برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار غشا از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه Perkin Elmer مدل RXI ساخت کشور آلمان در محدوده طول موج ۴۰۰ تا cm^{-1} استفاده شد. برای بررسی ساختار بلوری غشا نیز از دستگاه پراش پرتو X مدل D8 advance ساخت Bruker در دمای اتاق با تابش پرتو $K_{\alpha}-Cu$ ($\lambda=1/54\text{\AA}$) استفاده شد. برای بررسی

استون به‌عنوان حلال در صنایع مختلفی از جمله رنگ، لاک و جوهر و نیز به عنوان پیش ماده آماده سازی مونومرهایی مانند متیل متاکریلات و بیس فنل-A به‌طور گسترده استفاده می‌شود. پساب این واحدهای شیمیایی شامل آلاینده‌های خطرناک با غلظت‌های گوناگونی از استون است. هر چند در برخی موارد غلظت کم این ماده در پساب منع قانونی ندارد اما همین مقدار اندک در درازمدت می‌تواند برای اکوسیستم و انسان‌ها خطر آفرین باشد. برای جداسازی استون با حجم زیاد در پساب، لازم است از تأسیسات عظیم و پیچیده‌ای استفاده شود. در حال حاضر استفاده از روش‌هایی چون جذب سطحی با ژئولیت و خاک رس، عملیات دفع به‌وسیله هوا، اکسیداسیون، تقطیر و روش‌های بیولوژیکی برای جداسازی ترکیبات آلی فرار مانند استون از آب یا پساب، متداول است (Kim et al., 2002, Kujawa et al., 2015).

راه‌حل اقتصادی دیگری که می‌تواند برای جداسازی استون از پساب‌های آلوده حتی با غلظت‌های بسیار اندک توصیه کرد استفاده از روش تراوش تبخیری است. این روش شامل مرحله انتقال و جذب ترکیب مشخص از جریان فاز مایع توسط سطح غشا، عبور این ماده مورد نظر از غشا و دفع این ماده به فاز بخار و در نهایت تبدیل شدن آن به فاز جامد است.

از این روش می‌توان استون با غلظت‌هایی در حد ppm از پساب جدا کرد (Berenjian, 2012, Khan and Kr. Ghoshal, 2000) و نیاز ما را به استفاده از فرایندهای پیچیده با به‌کارگیری حلال و صرف انرژی زیاد برطرف کند (Peng et al., 2003).

پژوهش‌های متعددی بر روی غشاهای آب‌گریز با جنس ساختمانی مختلف برای جداسازی استون از آب انجام شده است که از آن جمله: غشای پلی دی متیل سیلوکسان (Durmaz, Hilmioglu and Ugur Nigiz, 2017)، غشای کامپوزیت پلی تترافلوئوراتیلن/پلی دی متیل سیلوکسان با زیر لایه پلی وینیل دی فلوراید (Durmaz Hilmioglu and Ugur Nigiz, 2017)، غشای پلی هدرال الیگومر سیلوکسان (Zhang et al., 2016)، غشای سدیم آلزینات/ پلی وینیل پیریلیدین (Yeang et al., 2013) به‌همراه نانوذره اشاره کرد.

در این پژوهش، ساخت و بررسی غشای کامپوزیتی پلی دی متیل سیلوکسان/پبکس/تیتانیا برای جداسازی استون از آب

¹ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

² Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

³ X-Ray Diffraction (XRD)

⁴ Merck

⁵ Wide Angel X-Ray Diffraction (WAXD)



۲-۴- ساخت غشا

برای ساخت غشای پلی دی میتیل سیلوکسان (زیر لایه) ابتدا مقدار مشخصی از نانوذرات تیتانیوم در حجم معینی از حلال هگزان به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت هم زده و به کمک حمام اولتراسونیک پخش شد تا توزیع ذرات به شکل مناسبی در حلال امکان پذیر شود. سپس در دمای محیط، از هر جزء دی میتیل سیلوکسان A و B به مقدار ۳ گرم به ظرف حاوی حلال هگزان و نانوذره تیتانیوم اضافه شد و دوباره با همزن مغناطیسی هم زده شد. برای یکنواختی نانوذره، محلول ساخته شده به مدت ۱ ساعت در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. قبل از عملیات فیلم کشی محلول، لازم است محلول های پلیمری تهیه شده را به مدت ۱ ساعت برای خروج حباب ها در حالت سکون قرار داد. در عملیات فیلم کشی، لایه اول غشا با ضخامت ۲۳۰ میکرومتر از جنس پلی دی میتیل سیلوکسان بر روی شیشه تهیه و سپس به همراه شیشه درون آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس قرار گرفت تا قالب پلیمری مایع به حالت جامد (غشا) تبدیل شد.

به روش مشابه برای ساخت غشای پیاکس به عنوان لایه انتخابگر، ابتدا محلول ۱۰ درصد وزنی پلیمر پیاکس را در حلال ان-ان دی میتیل استامید ریخته و به کمک همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲ ساعت هم زده شد. برای قالب گیری غشا، ابتدا محلول را به مدت ۱ ساعت در حالت سکون قرار داده و سپس آن را روی غشا پلی دی میتیل سیلوکسان که قبلا تهیه شد ریخته و فیلم کشی شد. غشا تهیه شده را به مدت ۴ ساعت برای پخت و تثبیت لایه پیاکس، درون آن قرار داده شد.

با توجه به انتخاب درصد نانوذره (صفر، ۰/۷۵ و ۱/۵ درصد) ابتدا با استفاده از معادله ۱ و ۲ برای تهیه غشا ۵۰ درصد پلیمر پلی دی میتیل سیلوکسان، مقدار وزنی حلال و نانوذرات مورد نیاز برای هر درصد به طور جداگانه محاسبه شد

$$\frac{\text{گرم پلیمر}}{x (\text{گرم حلال})} = \frac{\% \text{ پلیمر}}{\% \text{ نانو ذره} - (\% \text{ پلیمر} - 100\%)} \quad (1)$$

$$\frac{\text{گرم پلیمر}}{\% \text{ نانو ذره}} = \frac{\% \text{ پلیمر}}{y (\text{گرم نانو ذره})} \quad (2)$$

ریخت شناسی و مورفولوژی غشای تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی مدل Vega3 تسکان^۱ ساخت کشور جمهوری چک با ولتاژ شتاب دهی الکترون ۱۰ کیلوولت استفاده شد. برای بررسی پایداری حرارتی سوپر جاذب های ساخته شده از دستگاه آنالیز حرارتی وزن سنجی Mettler مدل TGA/DSC1 ساخت کشور سوئیس و در محدوده دمایی ۲۵ تا ۶۵۰ درجه سلسیوس و با سرعت حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و در محیط بی اثر حاوی نیتروژن خشک و با سرعت جریان ۲۰ میلی لیتر بر دقیقه استفاده شد.

۲-۳- طراحی آزمایش

هدف از طراحی آزمایش، به حداقل رساندن تعداد آزمایش ها با صرف کمترین مواد مصرفی و زمان برای بررسی اثر متغیرهای مستقل مختلف بر متغیرهای وابسته خروجی است. در این پژوهش از طراحی آزمایش به روش تاگوچی برای بررسی اثر سه متغیر مستقل: درصد وزنی نانوذره، درصد وزنی استون و دمای خوراک استفاده شد. برای تعیین محدوده درصد وزنی نانوذره چند نمونه با نسبت های مختلف ساخته و در دستگاه تراوش تبخیری آزمایش شد. نتایج نشان داد بیشترین تأثیر نانوذره در محدوده صفر تا ۱/۵ درصد وزنی اتفاق می افتد. محدوده درصد وزنی استون در خوراک و محدوده دمایی خوراک نیز بر اساس پژوهش های مشابه در نظر گرفته شد. به این ترتیب برای بررسی اثر این سه متغیر بر درصد جداسازی استون از آب از نرم افزار Minitab آرایه L₉ استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- طراحی آزمایش در برنامه مینی تب ۱۷

Table 1. Experimental design in Minitab 17 software

Experiment	Percentage of nanoparticles	Temperature (°C)	Feed percentage
1	0	27	4
2	0	37	8
3	0	47	12
4	0.75	27	8
5	0.75	37	12
6	0.75	47	4
7	1.5	27	12
8	1.5	37	4
9	1.5	47	8

¹ Tescan



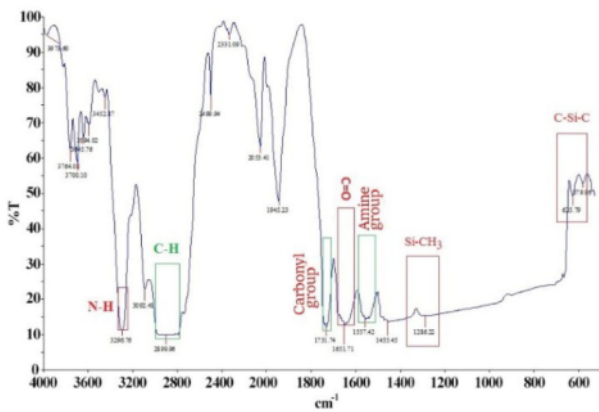


Fig. 2. FTIR spectrum of polydimethylsiloxane/PEBAX composite membrane without titania nanoparticles loading

شکل ۲- نمودار FTIR از نمونه غشا کامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پیباکس بدون نانوذرات تیتانیم

عاملی N-H در بخش پلی آمیدی، همگی مربوط به پلیمر پیباکس است (Rabiee et al., 2014, Griffiths and Haseth, 2007). در لایه پلی دی میتیل سیلوکسان، قله در عدد موج 635 cm^{-1} مربوط به گروه های عاملی C-Si-C، قله در عدد موج 1286 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه عاملی Si-CH₃ و قله در عدد موج 1740 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل است. این نتایج وجود هر دو ماده پلی دی میتیل سیلوکسان و پیباکس را در غشا تایید می کند (Pavia et al., 1996, Sun and Liu, 2011).

شکل ۳ آزمون FTIR غشا کامپوزیتی با نانوذرات تیتانیم را نشان می دهد که علاوه بر قله های مربوط به گروه های عاملی پیباکس و پلی دی میتیل سیلوکسان که قبلاً گفته شد، قله در عدد موج 801 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Ti-O-Ti شبکه ای، نوار جذبی ظاهر شده در عدد موج 1631 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Ti-O، و قله 3353 cm^{-1} نشان دهنده گروه OH- مربوط به وجود نانوذرات تیتانیم است (Zadmard et al., 2013).

۳-۲- بررسی نتایج XRD

از این آزمون برای شناسایی تعیین خلوص ترکیبات بلورین استفاده می شود، بنابراین برای اطمینان از اصالت نانوذره و پلیمرهای استفاده شده از آزمون XRD استفاده می شود. قله های 25 ، 38 ، 47 ، 55 و 63 در 2θ در شکل ۴ مربوط به نانوذره تیتانیم، وجود

۲-۵- فرایند تراوش تبخیری

خوراک استفاده شده در دستگاه تراوش تبخیری، محلول استون در آب با درصدهای وزنی 4 ، 8 و 12 است که در هنگام تماس این محلول با سطح غشای نانوکامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پیباکس، جز استون به دلیل خاصیت نفوذپذیری در غشای آب گریز نفوذ کرده و پس از عبور از آن، به علت فشار پایین ایجاد شده توسط پمپ خلا در سمت دیگر غشا، جز استون از فاز مایع به فاز بخار تبدیل می شود. استون پس از نفوذ و تبدیل شدن به فاز بخار، در تله بخار سردسازی و به شکل جامد جمع آوری می شود. شماتیک این فرایند در شکل ۱ آمده است. برای تعیین درصد خلوص استون جداسازی شده از دستگاه اسپکتروفتومتر استفاده می شود و مطابق معادله ۳ درصد جداسازی گزارش می شود

$$\text{درصد جداسازی} = \frac{\text{غلظت خوراک ورودی} - \text{غلظت تراوش کرده از غشا}}{\text{غلظت تراوش کرده از غشا}} \times 100 \quad (3)$$

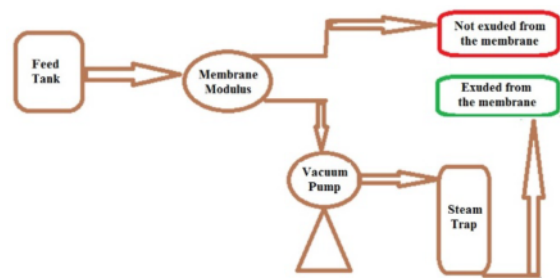


Fig. 1. Schematic of the flow diagram of the pervaporation setup

شکل ۱- شماتیک نمودار جریان دستگاه تراوش تبخیری

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج FTIR

هدف از این آزمون، تشخیص معرفی گروه های عاملی و پیوندهای موجود در ساختار شبکه ای غشا است. شکل ۲ آزمون FTIR غشا کامپوزیتی بدون نانوذره تیتانیم را نشان می دهد. قله در عدد موج 1557 cm^{-1} مربوط به گروه آمینی در زنجیره بلوری، قله در عدد موج 1651 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C=O، قله در عدد موج 1731 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل در بخش پلی آمید، قله در عدد موج 2999 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه عاملی C-H آلیفاتیک و قله در عدد موج 3296 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه



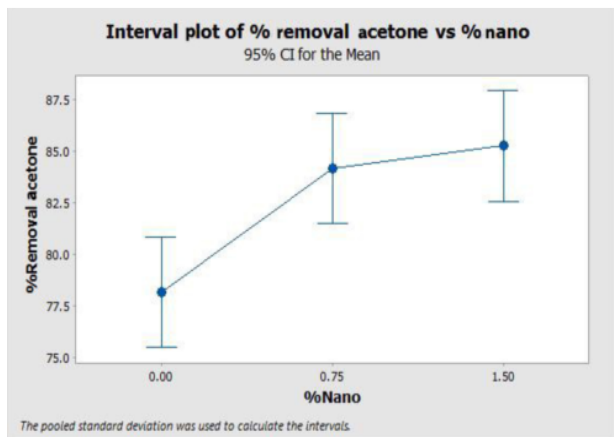


Fig. 5. XRD pattern of polydimethylsiloxane / Pebax composite membrane

شکل ۵- نمودار طیف XRD غشا کامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پباکس

۳-۳- نتایج سنجش SEM

برای اطمینان از توزیع مناسب نانوذره تیتانیا در غشای کامپوزیتی و کیفیت بافت و سطح غشا از این سنجش استفاده می‌شود. شکل ۶-۵a، نشان می‌دهد سطح لایه غشای انتخابگر پباکس که ماهیت آب‌گریزی دارد، کاملاً یکنواخت، بدون منفذ و فاقد هر نوع نقص و ترک است. شکل ۶-۵b، تصویری از برش عرضی غشا کامپوزیتی فاقد نانوذره را نشان می‌دهد که به وضوح وجود هر دو لایه پلی دی میتیل سیلوکسان به‌عنوان زیرلایه و لایه پلیمر پباکس به‌عنوان لایه انتخابگر غشا را با بافتی متراکم و منظم قابل مشاهده است. شکل ۶-۵c، مربوط به تصویر برش عرضی لایه اول غشا کامپوزیتی با ۷۵/۰ درصد نانوذره تیتانیوم است و به‌طور مشخص، پراکندگی یکنواخت نانوذرات را در لایه پلی دی میتیل سیلوکسان نشان می‌دهد. وجود نانوذره به میزان مناسب باعث اصلاح خاصیت لایه پلی دی میتیل سیلوکسان و افزایش جداسازی استون از آب است. برای بررسی تأثیر میزان درصد نانوذره در بافت غشا، تصویری از سطح مقطع غشا با ۵/۱ درصد نانوذرات تیتانیوم، شکل ۶-۵d تهیه شده است و نشان می‌دهد چنانچه مقدار نانوذره از حدی افزایش یابد به دلیل توزیع و پراکندگی نامناسب، نانوذره، کلوخه در غشا تشکیل می‌شود که این امر منجر به کاهش درصد جداسازی استون از آب می‌شود.

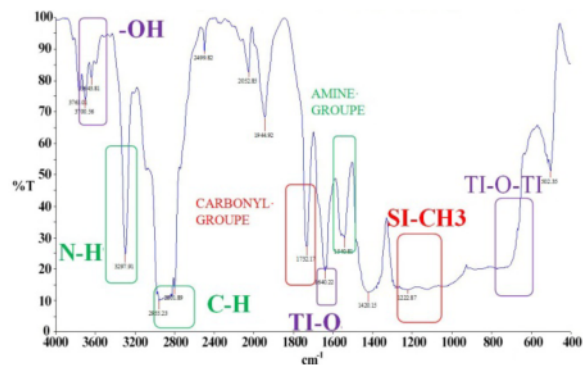


Fig. 3. FTIR spectrum of polydimethylsiloxane composite membrane with 0.75 wt.% of titania nanoparticles loading

شکل ۳- نمودار FTIR از نمونه غشا کامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان با ۷۵/۰ درصد نانوذرات تیتانیوم

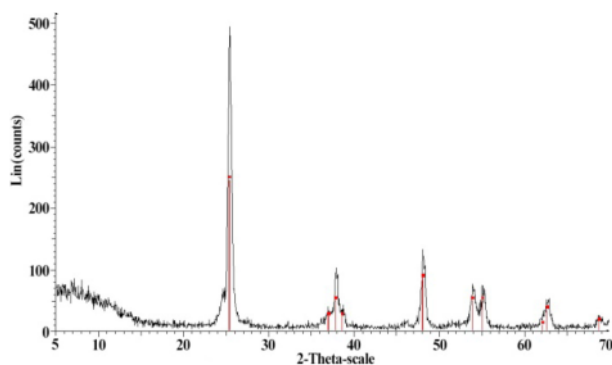


Fig. 4. XRD pattern of Titania nanoparticles

شکل ۴- نمودار طیف XRD نانوذرات تیتانیا

ساختار کریستالی و اصالت نانوذره تیتانیوم را تأیید می‌کند. آزمون XRD غشا کامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پباکس در شکل ۵ دو قله را نشان می‌دهد. به‌طور کلی در این آزمون، وجود قله‌های بلند و باریک نمایانگر بخش بلوری و قله‌های کوتاه و پهن بخش آمورف در پلیمر را نشان می‌دهد (Surya Murali et al., 2014a). بنابراین در قله اول و در زاویه 2θ معادل ۱۴، مربوط به ساختار بلوری پلی دی میتیل سیلوکسان است (Tsuji et al., 1993, Srividhya and Reddy, 2007) و قله دوم در زاویه 2θ حدود ۲۵، مربوط به ساختار بلوری، پباکس است که با سابقه پژوهش‌های مرتبط هم‌خوانی دارد (Surya Murali et al., 2014b, Murali et al., 2010).



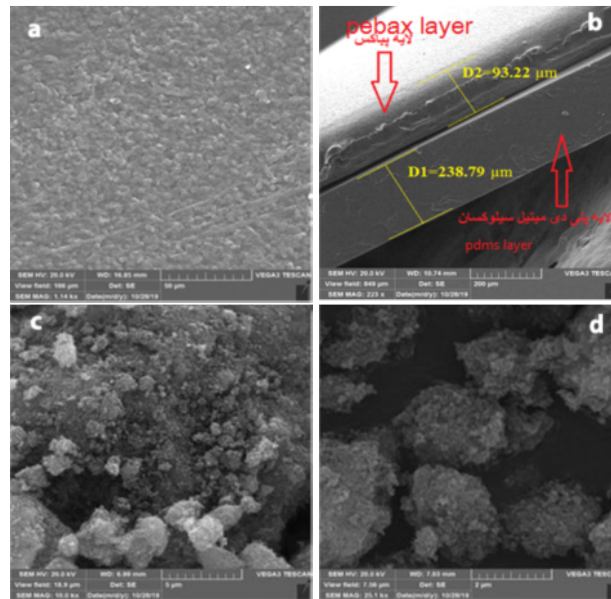


Fig. 6. SEM photo, a) The surface of the membrane without nanoparticles. b) Cross section of composite membrane, c) Cross section of the first layer of the membrane with 0.75 wt.% of titania nanoparticles loading, d) Cross section of the first layer of the membrane with 1.5 wt.% of titania nanoparticles loading

شکل ۶- عکس SEM، (a) سطح رویی غشاء بدون نانوذره، (b) برش عرضی غشاء کامپوزیتی، (c) برش عرضی لایه اول غشاء با ۰/۷۵ درصد نانوذره تیتانیا

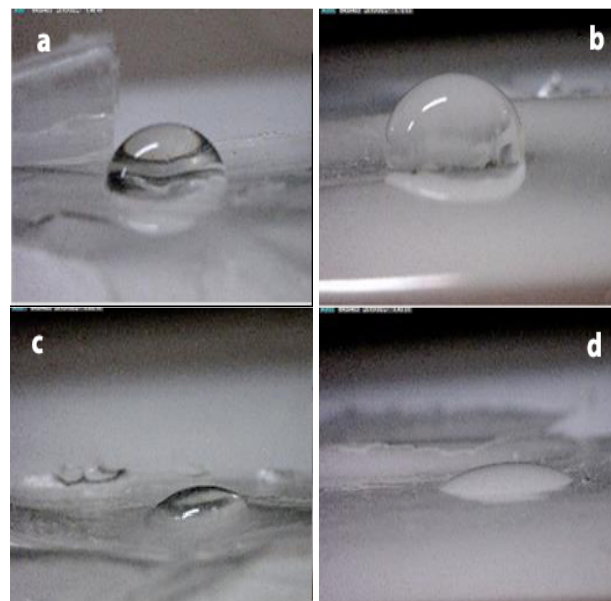


Fig. 7. Contact angle, a) Water droplet on the membrane without titania nanoparticles, b) Water droplet on the membranes containing 0.75 wt.% of the nanoparticles, c) Acetone droplet on the membrane without the nanoparticles, d) Acetone droplet on the membrane containing 0.75 wt.% of the nanoparticles

شکل ۷- زاویه تماس، (a) قطره آب با غشاء بدون نانوذره، (b) قطره آب با غشاء حاوی ۰/۷۵ درصد نانوذره، (c) قطره استون با غشاء بدون نانوذره تیتانیا و (d) قطره استون با غشاء حاوی ۰/۷۵ درصد نانوذره تیتانیا



اما محدوده دمایی تخریب دوم برای نمونه غشای نانوکامپوزیتی کمتر از غشای کامپوزیتی است که این نتیجه می‌تواند ناشی از تغییر ریزساختار پلی دی میتیل سیلوکسان (میزان جدایش فازی نرم و سخت و تغییر در درجه تبلور بخش‌های نرم و سخت پلی دی میتیل سیلوکسان) باشد.

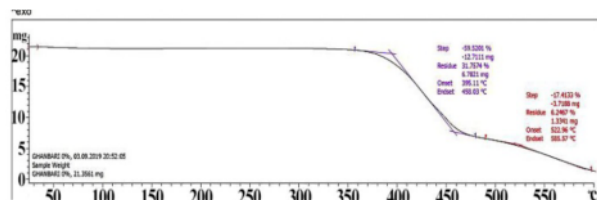


Fig. 8. TGA of polydimethylsiloxane/PEBAX composite membrane without Titania nanoparticles loading

شکل ۸- TGA غشا نانوکامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پبکس بدون نانوذره تیتانیا

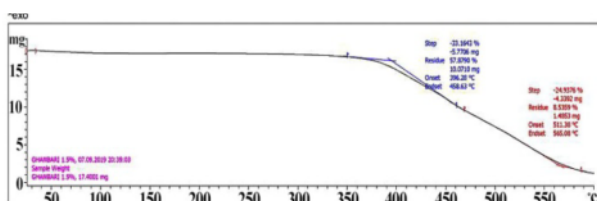


Fig. 9. TGA of polydimethylsiloxane/PEBAX composite membrane with 1.5 wt. % of Titania nanoparticles loading

شکل ۹- TGA غشا نانوکامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پبکس با ۱/۵ درصد نانوذره تیتانیا

۳-۶- فرایند جداسازی استون از آب با استفاده از تراوش تبخیری

در طراحی آزمایش، پارامترهای درصد وزنی نانوذره در سه سطح صفر، ۰/۷۵ و ۱/۵ درصد، دما در سه سطح ۲۷، ۳۷ و ۴۷ درجه سلسیوس و درصد وزنی خوراک در سه سطح ۴، ۱۲ و ۲۰ درصد، مطابق روش تاگوچی به نرم‌افزار Minitab 17 داده شد. چگونگی انجام آزمایش‌ها مطابق آرایه L9 توسط این نرم‌افزار ارائه شد که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. برای هر یک از آزمون‌ها، درصد جداسازی استون از آب مطابق معادله ۳ محاسبه و مقدار آن در جدول ۳ ثبت شد. نمودارهای سطح پاسخ متغیرهای مستقل: درصد وزنی نانوذره تیتانیا، دمای خوراک و درصد وزنی استون در خوراک بر درصد جداسازی استون از آب به ترتیب در نمودارهای

۳-۴- آزمون آب دوستی غشا

در شکل ۷ اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب و قطره استون روی سطح غشا کامپوزیتی بدون نانوذره تیتانیوم و غشا نانو نانوکامپوزیتی با ۰/۷۵ درصد نانوذره تیتانیوم نشان می‌دهد، زاویه تماس قطره استون با سطح غشا کامپوزیتی در هر دو صورت بدون نانوذره و با نانوذره کمتر از زاویه تماس قطره آب با غشا کامپوزیتی بدون نانوذره تیتانیا و با نانوذره است. در نتیجه با زیاد شدن زاویه تماس قطره آب با غشا، میزان آب‌گریزی غشا افزایش می‌یابد. این نتایج نشان از تأثیر لایه انتخابگر پبکس و نانوذرات در آب‌گریزی غشاهای ساخته شده برای عملیات جداسازی استون است. مقدار زاویه تماس در جدول ۲، نشان داده شده است.

جدول ۲- نتایج زاویه تماس قطره آب و استون با غشا

Table 2. Results of the contact angle of water droplets and acetone with the membrane

Image number	Right angle	left angle	Average
A	Angle 90.55	Angle 84.13	87.34
B	Angle 91.09	Angle 98.91	95.00
C	Angle 46.32	Angle 47.30	46.81
D	Angle 34.73	Angle 29.86	32.29

۳-۵- بررسی نتایج آنالیز گرماسنجی (TGA)

از آنجا که عملیات تراوش تبخیری با حرارت دادن همراه است بنابراین لازم است اثر حرارت بر غشا به وسیله آنالیز گرماسنجی بررسی شود. نتایج این آنالیز در شکل ۸ برای غشا کامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پبکس در حالت بدون نانوذرات تیتانیوم وجود دو تخریب را نشان می‌دهد. تخریب اول در محدوده دمایی ۱۱/۳۹۵ تا ۰۳/۴۵۸ درجه سلسیوس و تخریب دوم در محدوده دمایی ۲۲/۵۲۲ تا ۵۷/۵۸۵ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. آزمون TGA شکل ۹ مربوط به غشا نانوکامپوزیتی پلی دی میتیل سیلوکسان / پبکس با ۱/۵ درصد نانوذرات تیتانیا، دو تخریب را نشان می‌دهد. تخریب اول در محدوده دمایی ۲۸/۳۹۶ تا ۶۳/۴۵۸ درجه سلسیوس و تخریب دوم در محدوده دمایی ۳۸/۵۱۱ تا ۰۸/۵۶۵ درجه سلسیوس است.

این آنالیز نشان می‌دهد محدوده دمایی تخریب اول برای غشاهای کامپوزیتی بدون نانوذره و با نانوذره تقریباً یکسان است،



جدول ۳- درصد جداسازی استون در شرایط طراحی آزمایش

Table 3. Acetone separation efficiency (%) under experimental design conditions

Experiment	Titania nanoparticles loading (wt. %)	Temperature (°C)	Feed concentration (wt.%)	Acetone separation efficiency (%)
1	0	27	0	73.24
2	0	37	0	79.35
3	0	47	0	82.00
4	0.75	27	0.75	80.07
5	0.75	37	0.75	90.11
6	0.75	47	0.75	82.40
7	1.5	27	1.5	84.82
8	1.5	27	1.5	82.01
9	1.5	27	1.5	89.00

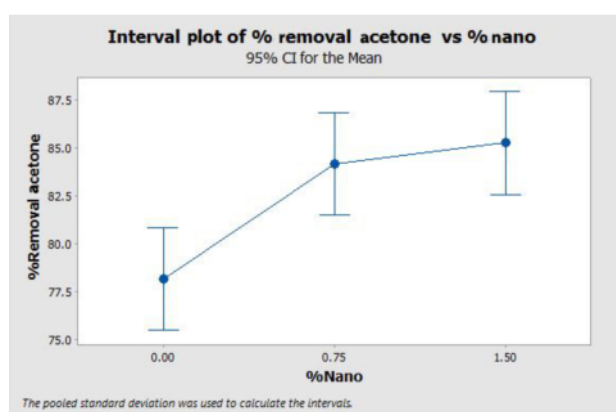


Fig. 10. Effect of nanoparticle content on acetone removal efficiency (%)

شکل ۱۰- تأثیر میزان نانوذره بر درصد جداسازی استون

موجود در خوراک از غشا عبور کند. شکل ۱۱ بیانگر ارتباط مستقیم افزایش دما بر میزان جداسازی استون از آب در محدوده دمایی ۲۷ تا ۳۷ درجه سلسیوس است اما در محدوده دمایی ۳۷ تا ۴۷ درجه سلسیوس سرعت روند افزایشی کاهش می‌یابد. البته باید توجه داشت که با افزایش دما و به دنبال آن افزایش شار عبوری از غشا، از میزان ضریب غنی‌سازی استون یا درصد خلوص استون در جریان عبوری از غشا کاسته می‌شود.

۳-۹- بررسی اثر درصد خوراک بر میزان جداسازی در فرایند غشایی

نمودار شکل ۱۲ نشان می‌دهد افزایش درصد خوراک باعث افزایش درصد جداسازی استون شد. علت را می‌توان به رابطه مستقیم شدت

شکل‌های ۱۰، ۱۱ و ۱۲ آمده است.

۳-۷- بررسی اثر میزان درصد نانوذره تیتانیم بر میزان جداسازی در فرایند غشایی

شکل ۱۰ نشان می‌دهد با افزایش درصد نانوذره از صفر به ۰/۷۵ درصد وزنی، ابتدا میزان درصد جداسازی استون از آب از ۷۶ به ۸۴ درصد افزایش می‌یابد و در ادامه با افزایش نانوذره تا ۱/۵ درصد وزنی به دلیل تجمع و انباشت نانوذره و عدم پراکندگی مناسب نانوذره در ماتریس غشا منجر به کاهش جداسازی می‌شود. در غلظت‌های بیشتر نانوذره و در محدوده ۱/۵ تا ۲ درصد وزنی، تجمع نانوذرات به حدی افزایش می‌یابد که بر اساس کلوخه شدن نانوذرات و اندازه افزایش آنها نواحی بین سطحی نانوذره- پلیمر چسبندگی ضعیفی داشته و بازدهی جداسازی را کاهش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد بیشترین مقدار جداسازی در مقدار نانوذره ۰/۷۵ درصد وزنی است.

۳-۸- بررسی اثر دما بر میزان جداسازی در فرایند غشایی

با توجه به اینکه ضریب انتقال جرم تابع دماست با افزایش دمای خوراک نیروی محرکه انتقال جرم افزایش می‌یابد. از طرف دیگر با بالا رفتن دمای خوراک به دمای غشای پلیمری افزوده می‌شود که منجر به افزایش انعطاف‌پذیری و حجم آزاد برای نفوذ مولکول‌ها را فراهم می‌کند. بنابراین انتظار می‌رود با افزایش دمای خوراک، شار عبوری استون از غشا افزایش یابد و مقدار بیشتری از استون



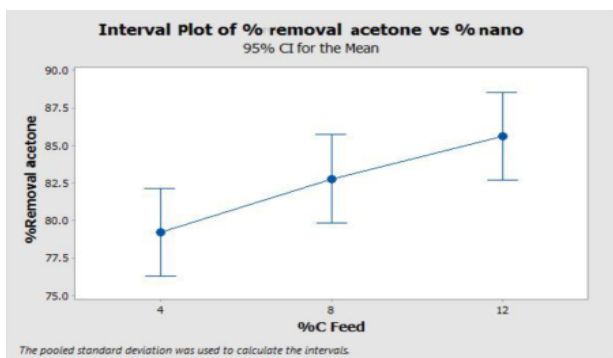


Fig. 12. Diagram of the effect of % feed on acetone removal efficiency (%)

شکل ۱۲- نمودار تأثیر میزان درصد خوراک بر درصد جداسازی استون

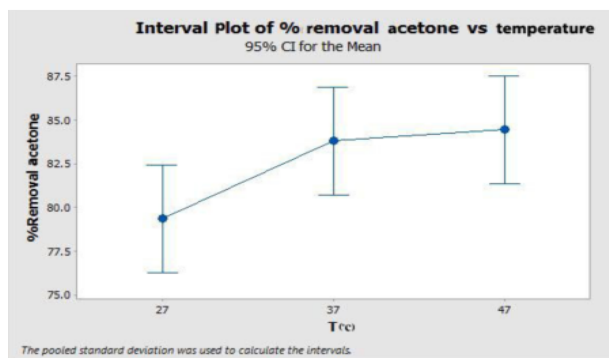


Fig. 11. The effect of temperature on acetone removal efficiency (%)

شکل ۱۱- تأثیر میزان دما بر درصد جداسازی استون

جدول ۴- مقایسه عملکرد غشای موجود با غشای دیگر گزارش شده برای جداسازی استون

Table 4. Comparison of existing membrane performance with other membranes reported for acetone separation

Membrane	Feed percentage	Temperature (°C)	Separation efficiency (%)	Reference
PDMS & SDS	2	37	72 77	Shin et al., 2015
PDMS	4	27	81	Zhang et al., 2016
(PVA-g-AN/HEMA) ZnO	20	40	84.5	Merve Olukman et al., 2021
PDMS/Pbax/Titania	12	37	90.11	This study

عملیاتی ۲۷، ۳۷ و ۴۷ درجه سلسیوس، بر درصد جداسازی استون از آب استفاده شد. نتیجه این پژوهش نشان داد که با افزایش نانوذره ابتدا درصد جداسازی استون افزایش و سپس به دلیل انباشت و عدم پراکندگی نانوذره در ماتریس غشا مقدار درصد جداسازی استون کاهش می‌یابد. همچنین بررسی تأثیر غلظت استون در خوراک نشان می‌دهد که ارتباط مستقیمی بین درصد خوراک و درصد جداسازی استون وجود دارد. تأثیر دمای خوراک بر مقدار درصد جداسازی استون نشان می‌دهد که با افزایش دما در محدوده ۲۷ تا ۳۷ درجه سلسیوس مقدار درصد جداسازی استون افزایش می‌یابد و بیشتر از این محدوده تا دمای ۴۷ درجه سلسیوس از تأثیر این نقش بر درصد جداسازی استون کاسته می‌شود. نتایج نشان داد بیشترین درصد جداسازی استون از آب در شرایط درصد نانوذره ۱۲/۷۵، دمای خوراک ۳۷ درجه سلسیوس و غلظت خوراک ۱۲ درصد وزنی معادل ۹۰/۱۱ درصد است. در جدول ۴ میزان درصد جداسازی استون با پژوهش‌های دیگر مقایسه شده است.

انتقال جرم و اختلاف گرادیان غلظت دو طرف غشا و همچنین ماهیت آب‌گریزی لایه انتخابگر پی‌اکس نسبت داد. در حقیقت با افزایش مقدار وزنی استون در خوراک، از طرفی گرادیان غلظت شار عبوری استون از غشا افزایش و از طرف دیگر به دلیل آب‌گریزی بودن لایه انتخابگر پی‌اکس بیشتر به مولکول‌های استون نسبت به آب اجازه عبور از غشا داده می‌شود. بنابراین همان‌طور که انتظار می‌رود در غلظت بیشتر استون در خوراک، درصد جداسازی نیز افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، جداسازی استون از آب به وسیله غشای نانوکامپوزیتی پلی دی متیل سیلوکسان/پی‌اکس/تیتانیا در دستگاه تراوش تبخیری بررسی شد. از روش تاگوچی برای طراحی آزمایش‌ها و بررسی اثر درصد وزنی نانوذره تیتانیا صفر، ۰/۷۵ و ۱/۵، درصد وزنی خوراک ۸، ۴ و ۱۲ درصد وزنی استون و دمای



۵- قدردانی

نویسندگان پژوهش از مدیریت دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز به دلیل حمایت مالی در راستای انجام این پژوهش قدردانی می‌کنند.

References

- Berenjian, A., Chan, N., & Malmiri, H. J. 2012. Volatile organic compounds removal methods: a review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 8, 220-229.
- Durmaz Hilmioğlu, N. & Ugur Nigiz, F. 2017. Removal of acetone from wastewater by POSS loaded PDMS membrane. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 61(3), 163-170.
- Griffiths, P. R. & Haseth, J. A. D. 2007. *Fourier transform infrared spectrometry*. A John Wiley & Sons. Inc., Pub., USA.
- Khan, F. I. & Kr. Ghoshal, A. 2000. Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13, 527-545.
- Kim, H. J., Nah, S. S. & Min, B. R. 2002. A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal. *Advances in Environmental Research*, 6, 255-264.
- Kujawa, J., Cerneaux, S. & Kujawski, W. 2015. Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 474, 11-19.
- Murali, R. S., Sridhar, S., Sankarshana, T. & Ravikumar, Y. V. L. 2010. Gas permeation behavior of Pebax-1657 nanocomposite membrane incorporated with multiwalled carbon nanotubes. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49, 6530-6538.
- Sahin, M. O. & Sanli, O. 2021. In situ synthesis of ZnO nanoparticles in poly(vinyl alcohol) membranes and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation. *Journal of Molecular Structure*, 1225, 129285.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M. & Kriz, G. S. 1996. *Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*. Harcourt Brace College Publishers, California, USA.
- Peng, M., Vane, L. M. & Liu, S. X. 2003. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. *Journal of Hazardous Materials*, 98, 69-90.
- Rabiee, H., Soltanieh, M., Mousavi, S. A. & Ghadimi, A. 2014. Improvement in CO₂/H₂ separation by fabrication of poly(ether-b-amide6)/glycerol triacetate gel membranes. *Journal of Membrane Science*, 469, 43-58.
- Srividhya, M. & Reddy, B. 2007. Structure-gas transport property relationships of hexafluoroisopropylidene based poly (imide-siloxane)s. *Journal of Membrane Science*, 296, 65-76.
- Sun, Y. & Liu, W. 2011. Synthesis and properties of triblock copolymers containing PDMS via AGET ATRP. *Polymer Bulletin*, 68, 1815-1829.
- Surya Murali, R., Ismail, A. F., Rahman, M. A. & Sridhar, S. 2014a. Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. *Separation and Purification Technology*, 129, 1-8.
- Surya Murali, R., Praveen Kumar, K., Ismail, A. F. & Sridhar, S. 2014b. Nanosilica and H-mordenite incorporated poly (ether-block-amide)-1657 membranes for gaseous separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 291-298.
- Shin, C., Baer, Z. C., Chen, X. C., Ozcam, A. E., Clark, D. S. & Balsara, N. P. 2015. Block copolymer pervaporation membrane for in situ product removal during acetone-butanol-ethanol fermentation. *Journal of Membrane Science*, 484, 57-63.



- Tsujita, Y., Yoshimura, K., Yoshimizu, H., Takizawa, A., Kinoshita, T., Furukawa, M., et al. 1993. Structure and gas permeability of siloxane-imide block copolymer membranes: 1. effect of siloxane content. *Polymer*, 34, 2597-2601.
- Yeang, Q. W., Zein, S. H. S., Sulong, A. B. & Tan, S. H. 2013. Comparison of the pervaporation performance of various types of carbon nanotube-based nanocomposites in the dehydration of acetone. *Separation and Purification Technology*, 107, 252-263.
- Zhang, Q. Z., Li, B. B., Li, P. X., Li, D. Y., Yang, P. & Sun, D. 2016. Pervaporation of acetone/water mixture by PDMS-PTFE/PVDF composite membrane. *Desalination and Water Treatment*, 57, 23489-23504.
- Zadmard, R. Kazemi, A. & Abbasszadeh, P. 2013. Modification of TiO₂ nanoparticles with 5,7,11,23-tetra-tert-butylcalix[4] arene and its application for gas separation properties of mixed matrix membranes (MMM) for gas sweetening. *Journal of Applied Research in Chemistry (JARC)*, 7(3), 49-57. (In Persian)
- Zhang, Y., Benes, N. E. & Lammertink, R. G. 2016. Performance study of pervaporation in a microfluidic system for the removal of acetone from water. *Chemical Engineering Journal*, 284, 1342-1347.

