

جداسازی اتیل استات از آب از طریق تراوش تبخیری با استفاده از غشای پایه سیلیکونی جدید

## Separation of ethyl acetate from Water via Pervaporation Using a novel Silicone-based Membrane

دنیا صادقی فاتح<sup>۱</sup>، علی پورخلیل<sup>۲\*</sup>، حسن فرخ زاد<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی زیست پزشکی دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشکده مهندسی علوم زیستی

۲. استادیار مهندسی زیست پزشکی دانشگاه تهران، دانشکده علوم و فناوری‌های میان‌رشته‌ای، دانشکده مهندسی علوم زیستی، صندوق پستی

۱۴۳۹۸۱۷۴۳

۳. استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۳۱۱۴۱۶۸۴۶

\* مسئول مکاتبات، ایمیل:

[ali.poorkhalil@ut.ac.ir](mailto:ali.poorkhalil@ut.ac.ir)

Donya Sadeghi Fateh<sup>1</sup>, Ali Poorkhalil<sup>1\*</sup>, Hasan Farrokhzad<sup>2</sup>

1. B. Sc. Student in Biomedical Engineering, School of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran.
2. Assistant Professor in Biomedical Engineering, School of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science and Technology, University of Tehran, Tehran, 1439817435, Iran.
۳. Assistant Professor in Chemical Engineering, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, 13114-16846, Iran

\*Corresponding Author: Ali Poorkhalil Ph.D., Faculty of Life Science Engineering, College of Interdisciplinary Science

And Technology, University of Tehran, PO Box 1439817435, Tehran, Iran.

Email: [ali.poorkhalil@ut.ac.ir](mailto:ali.poorkhalil@ut.ac.ir)

در این مطالعه، عملکرد غشای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با نام تجاری ELASTOSIL® RT 601 A/B برای جداسازی اتیل استات از آب در فرایند تراوش تبخیری بررسی شد. این غشا به دلیل شباهت ساختاری با PDMS و خواص آب‌گریزی مطلوب، همراه با قیمت پایین‌تر و دسترسی آسان، به عنوان گزینه بهینه انتخاب گردید. ارزیابی غشا با استفاده از فن‌های FTIR، FESEM و اندازه‌گیری زاویه تماس آب انجام شد. آزمایش‌های تراوش تبخیری در محدوده دمایی ۳۰ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد و غلظت خوراک ۵ تا ۱۵ درصد وزنی اتیل استات تحت فشار خلأ ۲۰۰ میلی بار انجام گرفت. نتایج نشان داد که در غلظت ۵ درصد وزنی و دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد، غشا به شار کلی ۰/۷۳ کیلوگرم بر مترمربع ساعت و گزینشگری ۳۳/۲ دست یافت. افزایش دما تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد، شار عبوری را تقریباً دو برابر کرد، اما گزینشگری ۲۰ درصد کاهش یافت. همچنین، افزایش غلظت خوراک به ۱۵ درصد وزنی، شار را دو برابر نمود، اما گزینشگری ۴۰ درصد افت کرد. این پژوهش نشان می‌دهد که غشای ELASTOSIL® RT 601 A/B به دلیل کارایی بالا، هزینه کمتر و دسترسی آسان، گزینه مناسبی برای جداسازی اتیل استات از آب در شرایط عملیاتی مختلف است.

**کلمات کلیدی:** تراوش تبخیری، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، غشا، اتیل استات، جداسازی

### Abstract:

This study investigated the performance of a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane, commercially known as ELASTOSIL® RT 601 A/B, for separating ethyl acetate from water via pervaporation. The membrane was selected due to its structural similarity to PDMS, excellent hydrophobicity, lower cost, and wider availability. Characterization techniques such as FTIR, FESEM, and water contact angle measurements were employed to evaluate the membrane. Pervaporation experiments were conducted at temperatures ranging from 30 to 50°C and feed concentrations of 5 to 15 wt% ethyl acetate under a vacuum pressure of 200 mbar. The results demonstrated that at 5 wt% feed concentration and 30°C, the membrane achieved a total flux of 0.73 kg/m<sup>2</sup>.h and a selectivity of 33.2. Increasing the temperature to 50°C nearly doubled the permeate flux but reduced selectivity by 20%. Similarly, raising the feed concentration to 15 wt% doubled the flux but decreased selectivity by 40%. The study highlights the efficacy of ELASTOSIL® RT 601 A/B as a cost-effective and accessible membrane for ethyl acetate-water separation under varying operational conditions.

Keywords: Pervaporation, PDMS, Ethyl acetate, Separation, Membrane

## ۱- مقدمه

فرآیندهای جداسازی مبتنی بر غشا در صنایع مدرن به طور گسترده استفاده می‌شوند و تکنیک تراوش تبخیری<sup>۱</sup> به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های جداسازی غشایی شناخته می‌شود [۱]. تراوش تبخیری یک فرآیند جداسازی است که از یک غشای متراکم استفاده می‌کند. در این فرآیند، خوراک مایع در یک طرف غشا قرار دارد و طرف دیگر تحت خلأ یا جریان گاز قرار می‌گیرد [۲، ۳]. اختلاف فشار جزئی بین دو طرف غشا، نیروی محرکه لازم برای انتقال انتخابی اجزا از میان غشا را فراهم می‌کند [۴]. این انتقال انتخابی وابسته به نفوذپذیری و نرخ انتشار<sup>۲</sup> اجزا در غشا است که هر دو تحت تأثیر گرادیان فشار و فشار جزئی هستند [۵].

تراوش تبخیری به‌عنوان جایگزینی مؤثر برای تقطیر سنتی مطرح است، به‌ویژه در جداسازی ترکیبات با نقاط جوش نزدیک یا مخلوط‌های آزنوتروپیک. این فرآیند در مقایسه با تقطیر، مزایای متعددی از جمله کاهش هزینه‌های انرژی، به دلیل انجام فرایند در دمای پایین [۶]، بهره‌وری بالاتر، ایمنی بیشتر و سازگاری با محیط‌زیست دارد [۷]. این ویژگی‌ها، تراوش تبخیری را به‌عنوان یک فناوری پاک و دوستدار محیط‌زیست معرفی کرده است [۸]. این روش در حوزه‌های مختلفی از جمله آب‌زدایی ترکیبات آلی، حذف آلاینده‌های آلی فرار از آب و جداسازی مخلوط‌های آلی-آلی کاربرد دارد [۹].

اتیل استات، که به‌عنوان استر اتیل اسید استیک، اتر استیک و اتیوکسی‌اتان نیز شناخته می‌شود، یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی  $C_4H_8O_2$  است [۱۰]. این ماده مایعی شفاف و بی‌رنگ با بویی میوه‌ای و خوشایند است که مشابه بوی برخی چسب‌ها یا پاک‌کننده‌های لاک ناخن می‌باشد. اتیل استات بسیار فرار است و نقطه جوش پایینی دارد ( $77/1^\circ C$ )، که آن را به‌عنوان یکی از بهترین حلال‌ها در صنایع مختلف معرفی کرده است [۱۰، ۱۱]. این ماده در تمامی حلال‌های آلی رایج مانند الکل‌ها، کتون‌ها و گلیکول‌ها حلالیت بسیار بالایی دارد، اما حلالیت آن در آب به‌طور قابل‌توجهی کمتر از ۰.۲۵٪ (حدود ۸ gr در ۱۰۰ ml آب در دمای اتاق) است. افزایش دما منجر به افزایش حلالیت اتیل استات در آب می‌شود. اتیل استات در تولید چسب‌ها، لاک‌های نیتروسولوزی، پوشش‌ها، استرها، داروها، عطرها و حتی در صنایع غذایی به‌عنوان عامل استخراج آب کاربرد دارد [۱۲، ۱۳].

عملکرد فرایند تراوش تبخیری به غشاهای مورد استفاده بستگی دارد.

ارزیابی عملکرد غشاها با بررسی فاصله عامل حلالیت (Ra) آغاز می‌شود. این عامل به‌صورت کمی شباهت بین عامل‌های حلالیت بسیار و حلال را در فضای سه‌بعدی عامل‌های حلالیت اندازه‌گیری می‌کند. هدف اصلی این ارزیابی، تعیین میزان تطابق و سازگاری شیمیایی بسیار با حلال است که به‌عنوان یک فاکتور کلیدی در عملکرد غشا عمل می‌کند (معادله ۱). برای درک بهتر رابطه بین بسیار و حلال، مفهوم تفاوت انرژی نسبی (RED<sup>۳</sup>) نیز مورد استفاده قرار گرفت. این معیار که در معادله ۲ تعریف شده است، نسبت فاصله عامل حلالیت (Ra) به شعاع تعامل (Ro) را بررسی می‌کند. شعاع تعامل (Ro) محدوده‌ای را مشخص می‌کند که در آن یک حلال می‌تواند به‌طور مؤثر با بسیار برهم‌کنش داشته باشد [۱۴]. به بیان ساده‌تر:

• RED کمتر از ۱ نشان‌دهنده این است که حلال و بسیار از نظر شیمیایی به یکدیگر نزدیک بوده و تعامل قوی دارند که به معنی حلالیت بالا و ترکیب‌پذیری مؤثر است.

<sup>۱</sup> Pervaporation

<sup>۲</sup> Flux

<sup>۳</sup> Relative Energy Difference

• RED بیشتر از ۱ نشان‌دهنده این است که حلال و بَسپار تطابق شیمیایی ضعیفی دارند و تعامل آن‌ها محدود است که منجر به حلالیت پایین می‌شود.

این تحلیل به‌ویژه برای شناسایی حلال‌های مناسب جهت طراحی و انتخاب غشاها بسیار اهمیت دارد. اگر یک ترکیب مقدار RED کمتر از ۱ داشته باشد، به‌عنوان یک سامانه مناسب شناخته می‌شود، چراکه تطابق شیمیایی خوبی با بَسپار دارد. در مقابل، مقدار RED بالاتر از ۱ نشان می‌دهد که حلال برای استفاده با بَسپار انتخابی مناسب نیست [۱۵].

تعداد غشاهای آبریز شناسایی شده برای تراوش تبخیری بسیار کمتر از غشاهای آبدوست این فرایند است، زیرا مواد آبریز محدودی در دسترس هستند و تنها تعداد کمی از آنها، که عمدتاً شامل پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان<sup>۴</sup> و پلی (اتر-بلاک-آمید)<sup>۵</sup> می‌شوند، قادر به تشکیل ساختارهای مناسب برای جداسازی مولکولی هستند [۲، ۱۶]. غشا های پلیمری آبریز معمولاً تمایل به جذب مواد آلی در محلول آبی را دارند و حذف ترکیبات آلی مواد از آب در فرایند تراوش تبخیری استفاده می‌شوند. در این میان، غشاهای پلیمری به دلیل هزینه کمتر و سهولت تولید، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶، ۱۷]، در حالی که غشاهای معدنی به دلیل انتخاب‌پذیری و نفوذپذیری بالاتر، مزایای ویژه‌ای دارند. غشاهای پلیمری رایج در این فرایند معمولاً از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و پلی‌اتر بلاک آمید ساخته می‌شوند [۶، ۱۸]. انتخاب مواد غشا بر اساس نظریه پارامترهای حل‌شدگی انجام می‌شود و عواملی مانند سهولت تشکیل فیلم، استحکام مکانیکی و عملکرد در شرایط عملیاتی مختلف مورد توجه قرار می‌گیرند [۱۹، ۲۰]. غشاهای PDMS عملکرد جداسازی عالی برای بازیابی ترکیبات آلی از محلول‌های آبی را از خود نشان می‌دهند. این ماده برای تشکیل یک غشا مستحکم نیاز به یک ماده به عنوان کراس لینکر دارد که معمولاً این کراس لینکر ها به صورت پیشساز تجاری همراه با PDMS هستند [۲۱، ۲۲].

عملکرد غشای آب‌گریز در فرایند تراوش تبخیری مبتنی بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سطح غشا و سازوکارهای نفوذ انتخابی اجزای مخلوط است. این نوع غشاها به‌واسطه‌ی طبیعت غیرقطبی خود، تمایل بیشتری به جذب و انتقال ترکیبات آلی کم قطب مانند الکل‌ها، کتون‌ها و استرها دارند، درحالی‌که نفوذ و عبور آب را به طور مؤثری محدود می‌کنند. عملکرد آن‌ها عمدتاً تحت تأثیر دو فاکتور کلیدی قرار دارد: حلالیت و نفوذپذیری اجزای مخلوط در ماتریس غشا. ابتدا ترکیب هدف در سطح خوراک در غشا حل شده، سپس درون ساختار بَسپار نفوذ کرده و در سمت کم‌فشار یا خلأ تبخیر می‌شود. ویژگی آب‌گریزی غشا باعث افزایش انتخاب‌پذیری نسبت به اجزای آلی و کاهش نفوذ مولکول‌های آب می‌شود که این امر در افزایش راندمان جداسازی بسیار مؤثر است. افزون بر این، دما، فشار جزئی بخار اجزا، ضخامت لایه فعال و ساختار ریز غشا نیز نقش تعیین‌کننده‌ای در بهینه‌سازی عملکرد آن دارند. برای مثال، غشاهای ساخته‌شده از PDMS به دلیل انعطاف‌پذیری زنجیره‌های پلیمری و خاصیت آب‌گریزی بالا، قادر به ارائه شار زیاد و انتخاب‌پذیری مطلوب برای ترکیبات آلی سبک هستند. در مجموع، عملکرد غشاهای آب‌گریز ارتباط نزدیکی با طراحی ساختاری، ترکیب مواد سازنده و شرایط عملیاتی دارد که هر یک به طور مستقیم بر راندمان فرایند تراوش تبخیری تأثیر می‌گذارند [۲۳].

فرایند جداسازی اتیل استات از آب با روش تراوش تبخیری طی سه دهه گذشته مورد توجه ویژه‌ای در تحقیقات علمی و توسعه‌های صنعتی قرار گرفته است. این روش به عنوان جایگزینی کم‌مصرف انرژی نسبت به فرایندهای کلاسیک جداسازی مانند تقطیر، به‌ویژه در جداسازی مخلوط‌های آزنوتروپیک یا مخلوط‌هایی با اختلاف نقطه جوش کم، مطرح شده است. در فرایند تراوش تبخیری برای جداسازی اتیل استات از

<sup>4</sup> PDMS

<sup>5</sup> PEBA

آب، علاوه بر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، مواد پلیمری و معدنی مختلف دیگری نیز به کار رفته‌اند که به بهبود عملکرد غشاهای استفاده‌شده در این فرایند کمک می‌کنند. این مواد عمدتاً به‌منظور بهبود شار عبوری، افزایش انتخاب‌پذیری و بهبود پایداری شیمیایی و مکانیکی غشاها استفاده می‌شوند. PEBA یکی از این مواد است که به دلیل ویژگی‌های نیمه‌آبدوست خود، معمولاً در غشاهای کامپوزیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ترکیب با مواد معدنی مانند زئولیت‌ها، PEBA عملکرد خوبی در جداسازی ترکیبات آلی سبک از آب نشان داده است. به‌ویژه در یک مطالعه، غشاهای PEBA/ZSM-5 برای جداسازی اتیل استات از آب عملکرد بهتری نسبت به غشاهای PDMS معمولی داشتند [۲۴]. پلی‌وینیل‌الکل (PVA) نیز به‌عنوان یک پلیمر آبدوست در جداسازی ترکیبات آلی از آب به‌ویژه در سیستم‌های واکنش-جداسازی هم‌زمان به کار می‌رود [۲۵]. در فرایند استریفیکاسیون اتیل استات، استفاده از غشاهای PVA باعث حذف آب تولیدشده از واکنش و افزایش بازده تبدیل می‌شود. این غشاها می‌توانند با تغییرات شیمیایی مانند کراس‌لینکینگ یا استیلاسیون ویژگی‌های خود را بهبود بخشند و عملکرد جداسازی را افزایش دهند [۲۶]. پلی‌اتر سولفون (PES) معمولاً به‌عنوان لایه نگهدارنده در غشاهای دولایه استفاده می‌شود و ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی مناسبی دارد که می‌تواند به پایداری غشاهای فعال کمک کند. این لایه نگهدارنده باعث می‌شود که غشا در برابر شرایط عملیاتی مختلف مقاوم باشد و عملکرد بهتری را در فرایند تراوش تبخیری از خود نشان دهد [۲۷].

تا به امروز، PDMS با برند SYLGARD® 184 به‌عنوان یکی از پرکاربردترین مواد برای ساخت غشاهای تراوش تبخیری مورد استفاده قرار گرفته است. این ماده به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی، از جمله آب‌گریزی بالا، انعطاف‌پذیری مناسب، پایداری حرارتی و شیمیایی، و سهولت فرایند شکل‌دهی، به طور گسترده در جداسازی ترکیبات آلی فرار (مانند اتیل استات) از محلول‌های آبی به‌کاررفته است. باوجود مزایای گسترده‌ای که SYLGARD® 184 در ساخت غشاهای PDMS برای تراوش تبخیری دارد، یکی از محدودیت‌های مهم آن هزینه نسبتاً بالا و دسترسی محدود در برخی مناطق است. این ماده به‌عنوان یک محصول تجاری با خلوص بالا و ویژگی‌های مهندسی‌شده، قیمت بالاتری نسبت به سایر انواع PDMS غیرتجاری یا سنتزهای آزمایشگاهی دارد. در پروژه‌های تحقیقاتی یا صنعتی در مقیاس بزرگ، این موضوع می‌تواند از لحاظ اقتصادی یک چالش جدی به شمار آید، به‌ویژه زمانی که نیاز به تولید غشاهای وسیع یا چندلایه وجود داشته باشد [۲۸].

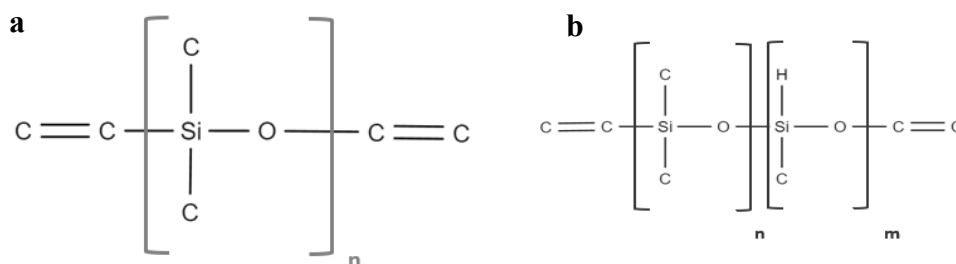
در مقابل پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ELASTOSIL® RT 601 دارای خواصی مشابه SYLGARD® 184 دارد، اما مزیت کلیدی ELASTOSIL® RT 601 قیمت بسیار مناسب‌تر آن نسبت به SYLGARD® 184 است. در بازار جهانی، ELASTOSIL معمولاً با قیمتی حدود ۳۰ تا ۵۰ درصد ارزان‌تر از SYLGARD عرضه می‌شود، به‌ویژه در خریدهای عمده یا صنعتی. این اختلاف قیمت در مقیاس‌های آزمایشگاهی ممکن است چشمگیر نباشد، اما در کاربردهای صنعتی یا تولید انبوه غشا، صرفه‌جویی اقتصادی قابل‌توجهی ایجاد می‌کند.

در این پژوهش، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان که به‌صورت تجاری با نام ELASTOSIL® RT 601 A/B عرضه می‌شود، به دلیل انعطاف‌پذیری بالا و انتخاب‌پذیری مناسب به‌عنوان غشا انتخاب شد. علاوه بر این، قیمت این ماده نسبت به گزینه‌های مشابه مانند SYLGARD® 184 مقرون‌به‌صرفه‌تر است. برای ارزیابی ساختار و مورفولوژی غشا از فن‌های FTIR، SEM استفاده شد. در نهایت، تأثیر عامل‌های عملیاتی شامل دمای خوراک و غلظت آن بر عملکرد غشا، به‌منظور بررسی قابلیت جداسازی اتیل استات از آب، مورد مطالعه قرار گرفت.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

ELASTOSIL® RT 601 A/B از شرکت واکر، آلمان خریداری شد. استات اتیل با خلوص ۹۹/۷٪ از شرکت Lifyl Chemicals، چین خریداری گردید. برای تهیه محلول‌ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شد و پلی‌استر بدون بافت به‌عنوان لایه پشتیبان برای جلوگیری از آسیب به غشا به کار رفت. شکل ۱ ساختار شیمیایی RT ۶۰۱ را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختار شیمیایی RT601 PART A/B، شکل (a) پارت A و شکل (b) پارت B

Fig. 1. Chemical structure of RT601 PART A/B, a)PART A, b) PART B

### ۲-۲- دستگاه‌ها و روش‌ها

#### ۲-۲-۱- آماده‌سازی غشا

جدول ۱ مواد غشای مورد استفاده در آزمایش‌های تراوش تبخیری را به همراه پارامترهای حلالیت هانسن مربوط به هر کدام نمایش می‌دهد. عنوان ابزاری مؤثر در تحلیل برهم‌کنش‌های بین مواد پلیمری و حلال‌ها شناخته می‌شوند و نقش مهمی در طراحی و انتخاب غشاهای مناسب برای فرایند تراوش تبخیری ایفا می‌کنند. این پارامترها بر اساس نظریه تقسیم انرژی بین مولکولی به سه مؤلفه اصلی تقسیم می‌شوند: نیروی پراکندگی، نیروی قطبی و نیروی پیوند هیدروژنی. مجموع برداری این سه مؤلفه، میزان نزدیکی یا دوری خواص یک پلیمر به یک حلال خاص را نشان می‌دهد. هنگامی که فاصله هانسن بین پلیمر سازنده غشا و یک حلال خاص کوچک باشد، آن حلال به راحتی در پلیمر حل یا جذب می‌شود؛ این ویژگی به‌طور مستقیم بر گزینشگری و شار غشا تأثیر می‌گذارد [۲۹]. در غشاهای آبگریز، فاصله زیاد بین پارامتر هانسن آب و پلیمر منجر به دفع مؤثر مولکول‌های آب می‌شود، در حالی که ترکیبات آلی با فاصله کمتر، به راحتی جذب و از غشا عبور می‌کنند. (از این رو، تحلیل کمی پارامترهای هانسن امکان پیش‌بینی سازگاری بین غشا و اجزای خوراک را فراهم می‌کند و بهینه‌سازی طراحی غشا برای کاربردهای خاص را تسهیل می‌سازد [۳۰-۳۲].

جدول ۱- عامل حلالیت هانسن برای آب و PDMS [32]

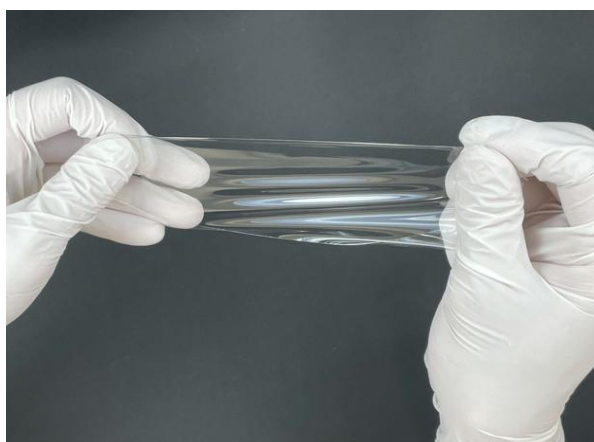
Table 1. The Hansen Solubility Parameters (HSPs)[32]

	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$R_0$
water	15.6	16	42.3	-
Ethyl Acetate	15.8	5.3	7.2	-
PDMS	17	2.9	2.6	5.7

$$(R_a)^2 = 4. (\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (1)$$

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2)$$

جهت آماده‌سازی غشا در ابتدا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان PDMS PART A و PDMS PART B با نسبت استوکیومتری (A/B: 1/9) استفاده از روش بلندینگ ترکیب شدند. پس از مخلوط‌شدن ماده روی شیشه از جنس پلکسی ریخته می‌شود و با استفاده از فیلم کش، فیلمی نازک با ضخامت ۳۰۰ میکرون به دست می‌آید. پس از آن نمونه را به مدت ۲۰ الی ۴۰ دقیقه در آون  $60^\circ\text{C}$  قرار داده شد. دلیل انتخاب این دما استفاده از پلکسی بوده که در دماهای بالاتر از  $60^\circ\text{C}$  شروع به تغییر شکل دادن می‌کند. نمونه پس از این مدت به پخت کامل رسیده و به راحتی از سطح شیشه پلکسی جدا می‌شود. شکل ۲، تصویر ظاهری غشای تهیه شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نمونه‌ای از غشا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان تهیه شده روی صفحه پلکسی

Fig2. A PDMS sample prepared on plexi glass

### ۲-۲-۲- بررسی خصوصیات غشا

اندازه‌گیری طیف‌سنجی تبدیل فوری مادون قرمز برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در نمونه PDMS انجام شد. این آزمایش برای تحلیل ساختار و مکانیزم واکنش‌های درگیر در مراحل پردازش مفید خواهد بود. آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه PerkinElmer Spectrum IR نسخه ۱۰,۷,۲ انجام شد. اندازه‌گیری‌ها در بازه میان قرمز از  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  ثبت گردید.

برای بررسی ساختار غشای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان PDMS ELASTOSIL® RT 601 A/B، تصاویر از مورفولوژی سطحی و مقطعی آن تهیه شد. تحلیل‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل DSM-960A شرکت Zeiss انجام شد.

ارزیابی خاصیت ترشوندگی سطحی هیدروژل سیلیکون و آب‌دوستی ماده بر اساس آزمایش زاویه تماس انجام می‌شود. این آزمایش با روش static sessile drop انجام گردید و روش تحلیل آن با استفاده از دستگاه تحلیل دستی منحنی (SHARIFSOLAR-CA-500A) بود.

## ۲-۲-۳- آزمون تراوش تبخیری

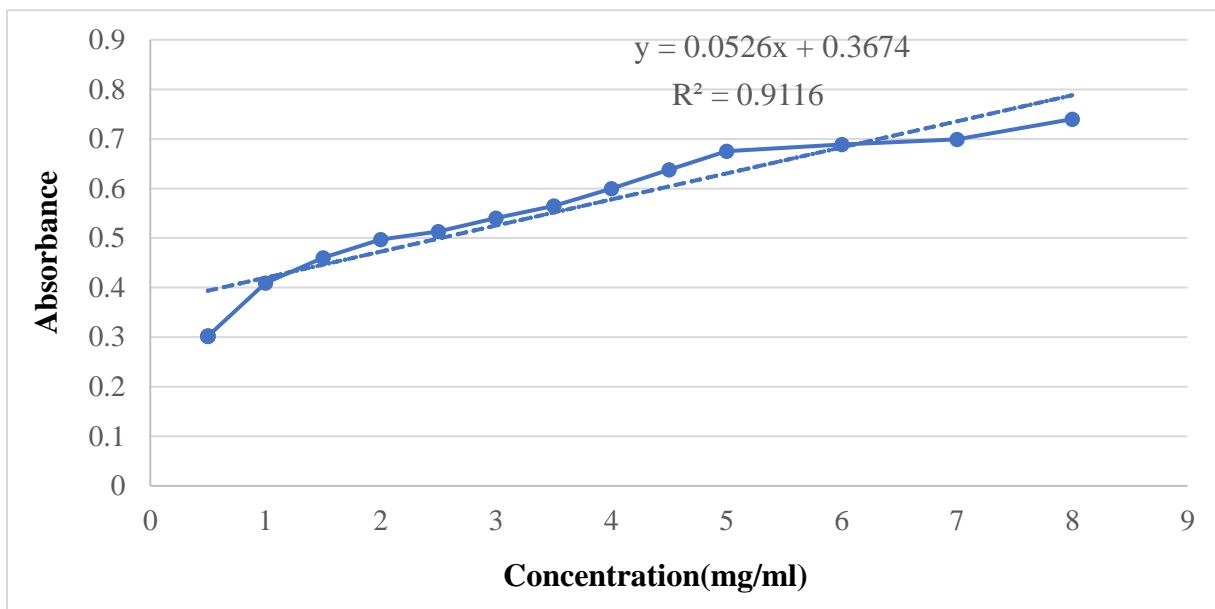
شکل ۴ سامانه انجام فرایند تراوش تبخیری را نشان می‌دهد. مخزن تغذیه از جنس استیل ضدزنگ با استفاده از یک المنت گرمایی گرم شده و دمای آن توسط دماسنج کنترل و نظارت می‌شود. محلول خوراک با دبی ثابت  $0.2 \text{ Lit/min}$  به داخل ماژول از جنس استیل ضدزنگ که غشا در آن قرار دارد، پمپاژ می‌شود. هنگامی که محلول خوراک با غشا تماس پیدا می‌کند، به دو جریان تقسیم می‌شود. یکی از جریان‌ها از طریق غشا به فضای خلأ زیر تله نفوذ می‌کند که توسط اختلاف فشار بخار پاره‌ای از میان آن گذرانده می‌شود. جریان باقی‌مانده که از غشا عبور نکرده بود، به مخزن خوراک بازگردانده و مجدداً پمپاژ می‌شود. یک پمپ خلأ سمت جریان تراویده غشا و تله بخار را خلأ می‌کند، درحالی‌که یک فشارسنج، فشار خلأ را در  $0.2 \text{ bar}$  ثابت نشان می‌دهد. خروجی تله نیز به پمپ و کیوم متصل است. در پایان آزمایش، محصول جمع‌آوری شده در تله سرد با استفاده از ترازوی رقمی (مدل DLS-۱۰۰-۵، بادقت  $0.001 \text{ gr}$ ) وزن‌کشی شد و غلظت آن با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Visible (مدل Perkin Elmer 551s) اندازه‌گیری شد [۳۳].

برای انجام آزمون تراوش تبخیری ابتدا یک محلول استاندارد با غلظت مشخص تهیه شد که بر اساس حلالیت استات اتیل در آب تنظیم گردید. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف از نمونه تهیه شد و آزمون UV برای اندازه‌گیری جذب هر محلول انجام شد. سپس بیک منحنی کالیبراسیون ترسیم شد و با استفاده از آن یک معادله خطی به دست آمد. شکل ۳ این منحنی کالیبراسیون را نشان می‌دهد. از معادله به دست آمده از نمودار کالیبراسیون غلظت محلول آب و اتیل استات موجود در محاسبه می‌شود.

$$y = 0.0526x + 0.3674 \quad (6)$$

که در آن  $y$  میزان جذب و  $x$  مقدار غلظت نمونه است. پس از انجام آزمون جذب UV برای نمونه با غلظت نامشخص، و پیدا کردن مقدار جذب آن با استفاده از معادله ۶ مقدار غلظت محلول آب و اتیل استات در خروجی به دست می‌آید [۳۳]. طول موج UV برای اتیل استات خالص حدود ۲۱۰ می‌باشد. عملکرد غشا از نظر نفوذپذیری و جریان تحت عامل‌های عملیاتی مختلف، از جمله دما و غلظت خوراک، تجزیه و تحلیل

و مقایسه شد. جزئیات این موضوعات به طور کامل در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت. پس از این، تأثیر دما و غلظت خوراک بر جریان و انتخاب‌پذیری بررسی خواهد شد. لازم به ذکر است تمامی آزمون‌های تراوش تبخیری سه بار تکرار شده است.



شکل ۳- نمودار کالیبراسیون UV Visible

Fig. 3. UV visible calibration curve

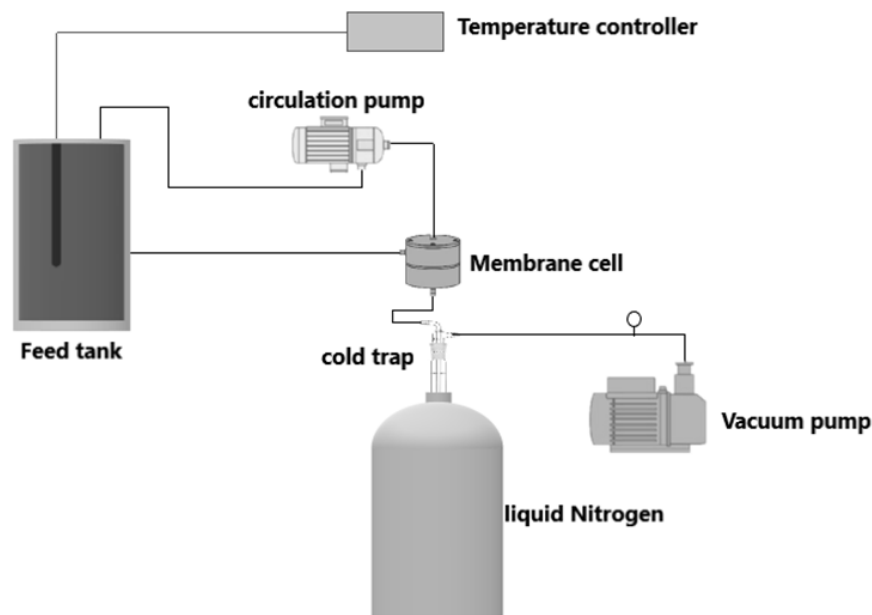
خصوصیات نفوذپذیری غشاها با استفاده از عامل انتخاب‌پذیری ( $\alpha_{pv}$ )، فلاکس نفوذ ( $J_{pv}$ ) و شاخص جداسازی (PSI) با استفاده از معادلات زیر به ترتیب مشخص می‌شوند:

$$\alpha_{pv} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3)$$

$$J_p = \frac{W_p}{At} \quad (4)$$

$$PSI = J_p(\alpha_{pv} - 1) \quad (5)$$

که در آن  $y_A$  و  $y_B$  به ترتیب کسرهای جرمی الکل و آب در محصول نفوذی هستند و  $x_A$  و  $x_B$  به ترتیب کسرهای جرمی الکل و آب در خوراک می‌باشند. جریان نفوذ ( $J_p$ ) بر حسب کیلوگرم بر مترمربع ساعت ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) با استفاده از  $W_p$ ، جرم محصول نفوذی ( $\text{kg}$ )،  $A$ ، مساحت مؤثر غشا ( $\text{m}^2$ ) و  $t$ ، زمان نفوذ (ساعت) محاسبه شد.



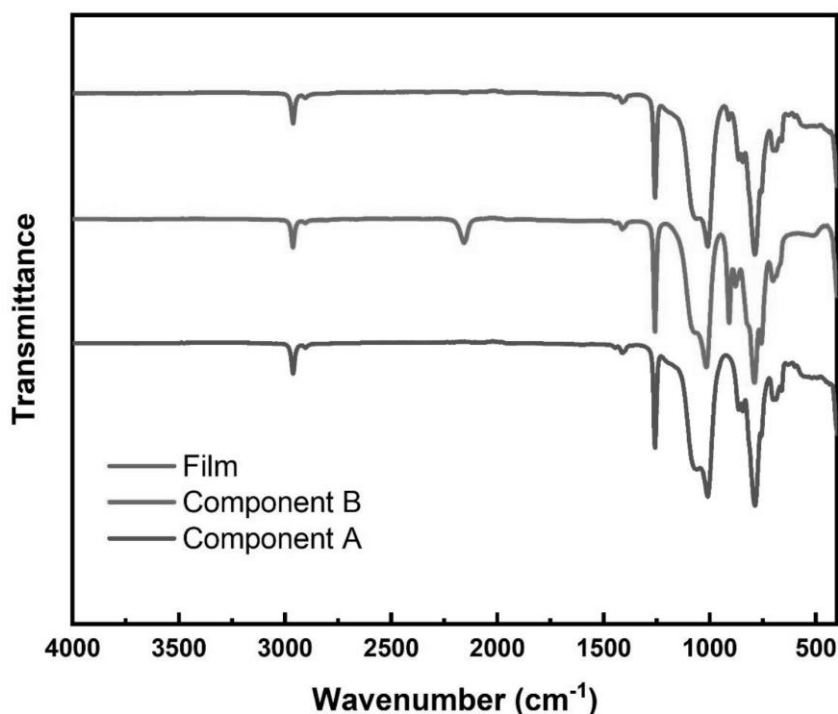
شکل ۴- شماتیک سامانه طراحی شده به منظور انجام فرایند تراوش تبخیری

Fig. 4. Schematic Diagram of the Pervaporation Setup

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ساختار شیمیایی PDMS

پیوندهای شیمیایی مواد با استفاده از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی شده‌اند. شکل ۳ طیف FTIR مربوط به سه نمونه شامل نمونه A، نمونه B و فیلم نهایی را نشان می‌دهد. هر سه طیف شامل باندهایی هستند که معرف ساختارهای سیلیکونی و گروه‌های آلی متصل به آن‌ها می‌باشند. دقت طیف‌سنجی FTIR در این مطالعه حدود  $2 \pm \text{cm}^{-1}$  در محدوده  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  است. در نمونه‌ی A، پیک‌های مشخص در محدوده‌ی  $2961\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی نامتقارن گروه  $\text{Si-CH}_3$  نسبت داده می‌شود. همچنین پیک  $1256 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر شکل گروه  $\text{Si-CH}_3$  و پیک‌های  $1448\text{--}1410 \text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده حضور گروه‌های کربونیل هستند. پیک‌های  $786$ ،  $758$  و  $601 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب معرف گروه‌های  $\text{Si-CH}_3$ ،  $\text{Si-C}$  و  $\text{Si-Cl}$  هستند. حضور باند  $703 \text{ cm}^{-1}$  نیز به پیوند  $\text{Si-Ph}$  (فنیل) نسبت داده می‌شود. در طیف نمونه B، تغییراتی در شدت و مکان برخی پیک‌ها مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده واکنش شیمیایی یا برهم‌کنش بین گروه‌های فعال موجود در نمونه A و مواد دیگر است. به‌ویژه کاهش شدت باند  $\text{Si-Cl}$  در ناحیه  $601 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند بیانگر مصرف این گروه در واکنش‌های میان‌فازی باشد. طیف FTIR مربوط به فیلم نهایی ترکیبی از ویژگی‌های هر دو جزء اولیه را نشان می‌دهد، ولی در آن باندهای مشخص مربوط به گروه‌های واکنش‌داده همچون  $\text{Si-Cl}$  ضعیف یا حذف شده‌اند، که نشان‌دهنده انجام واکنش و تشکیل ساختار نهایی می‌باشد. همچنین حضور باندهای در محدوده  $1100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$  که به کشش‌های  $\text{Si-O-Si}$  مربوط است، مؤید شکل‌گیری شبکه سیلوکسانی در ساختار فیلم نهایی است. [۳۴، ۳۵]

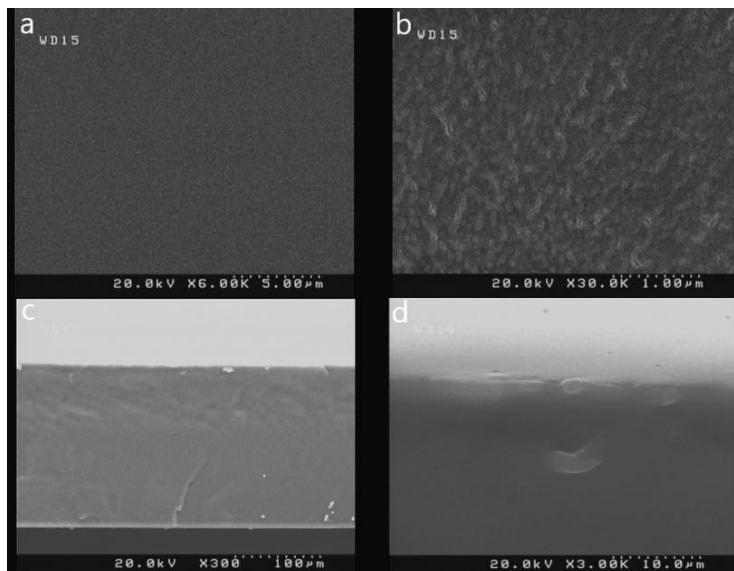


شکل ۵- طیف FTIR ELASTOSIL® RT 601 فیلم تشکیل شده، پارت A و پارت B

Fig. ۵. The FTIR Spectrum of Silicon film, part A and part B of ELASTOSIL® RT 601

### ۳-۲- آزمون FESEM

شکل ۶ تصاویر FESEM ثبت شده از غشای تهیه شده بر پایه PDMS ساختاری فاقد تخلخل مرئی و کاملاً متراکم را هم در نمای سطحی و هم در مقطع عرضی نشان می دهد. این ساختار متراکم ویژگی ای معمول در غشاهای پلیمری غیرمتخلخل (dense membranes) است که برای فرایند تراوش تبخیری طراحی شده اند، به ویژه در کاربردهایی که نیاز به انتقال مولکولی انتخابی از طریق مکانیزم نفوذ - انحلال (solution-diffusion mechanism) دارند. در نمای مقطع عرضی (cross-sectional view)، ضخامت یکنواخت لایه فعال PDMS دیده می شود که نشان دهنده کیفیت بالای فرایند شکل دهی (casting) و پخت یکنواخت غشا است. همچنین، در نمای سطحی (surface view)، سطح صاف و بدون ترک یا تخلخل تأیید می کند که لایه فعال بدون نقص فیزیکی تشکیل شده است که این موضوع برای جلوگیری از عبور ناخواسته آب و افزایش selectivity نسبت به اتیل استات ضروری است. این ساختار فیزیکی کاملاً منطبق با هدف غشای تراوش تبخیری است، چرا که در این فرایند جداسازی، بر خلاف روش هایی مثل اولترافیلتراسیون یا نانوفیلتراسیون، منافذ قابل عبور وجود ندارد و جداسازی صرفاً به تفاوت در حلالیت و نفوذپذیری مولکولی بین اجزای خوراک بستگی دارد؛ بنابراین، ساختار متراکم مشاهده شده تأییدگر عملکرد انتخابی غشا و نقش مؤثر آن در جداسازی اتیل استات از آب است [۳۶، ۳۷].

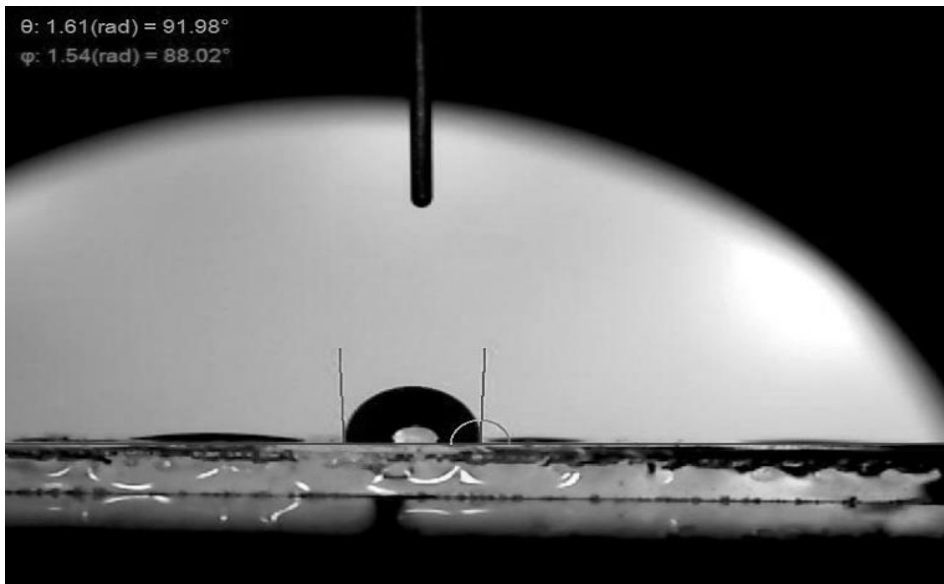


شکل ۶- تصویر FESEM ماده PDMS (ELASTOSIL® RT ۶۰۱ A/B) ، (b و a) تصویر سطح ماده و (c و d) تصویری از مقطع عرضی ماده

Fig. ۶ . FESEM image of polydimethylsiloxane (PDMS) membrane (ELASTOSIL® RT 601 A/B)

### ۳-۳- زاویه تماس

شکل ۷ تصویر ثبت شده از زاویه تماس قطره آب بر سطح غشای ساخته شده از PDMS زاویه‌ای برابر با ۹۱ درجه را نشان می‌دهد که بیانگر ماهیت آب‌گریز این غشا است. در این زاویه، سطح غشا تمایل کمی به جذب یا خیس شدن توسط آب دارد و در عوض، با کاهش انرژی سطحی، قطره را روی سطح نگه می‌دارد، بدون اینکه گسترده شود. در فرایند تراوش تبخیری برای جداسازی اتیل استات از آب، آب‌گریز بودن غشا نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد جداسازی دارد. از آنجاکه PDMS تمایل بیشتری به جذب و عبور ترکیبات آلی فرار مانند اتیل استات نسبت به آب دارد، زاویه تماس بالا نشان می‌دهد که غشا به طور مؤثری می‌تواند انتقال انتخابی اتیل استات را تسهیل کند در حالی که عبور مولکول‌های آب را محدود می‌سازد. این ویژگی به افزایش انتخاب‌پذیری غشا نسبت به اتیل استات/آب منجر می‌شود که یکی از اهداف اصلی در طراحی غشا برای این فرایند جداسازی است؛ بنابراین، زاویه تماس ۹۱ درجه مؤید این نکته است که غشای PDMS مورد استفاده، ویژگی‌های سطحی مناسبی برای کاربرد در تراوش تبخیری ترکیبات آلی سبک از محیط آبی دارد و از نظر ترمودینامیکی، سطح آن برای جذب انتخابی حلال آلی نسبت به آب بهینه شده است [38].



شکل ۷- زاویه تماس بین آب و غشا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان  
**Fig. ۷. Contact angle with water for the polydimethylsiloxane membrane (ELASTOSIL® RT 601 A/B)**

### ۳-۴- آزمون تراوش تبخیری

بررسی مقدار عامل RED که بر اساس عامل‌های حلالیت هانسن تعیین می‌شود، نشان می‌دهد که RED کمتر از ۱ بیانگر سازگاری مناسب میان حلال و بسپار است. در این مطالعه، مقدار عامل RED برای ترکیب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و اتیل‌استات حدود ۰/۹۸ به دست آمد که نزدیک بودن این عدد به واحد، نشان‌دهنده‌ی تعامل مؤثر و نزدیکی خواص شیمیایی بین این دو ماده است؛ به‌گونه‌ای که منجر به حلالیت بالا می‌شود. در مقابل، مقدار RED برای ترکیب PDMS و آب عددی بزرگ‌تر از ۱ بود که این موضوع بیانگر تفاوت زیاد در ماهیت شیمیایی آن‌ها و در نتیجه، ناسازگاری و حلالیت بسیار پایین PDMS در آب است [۳۱].

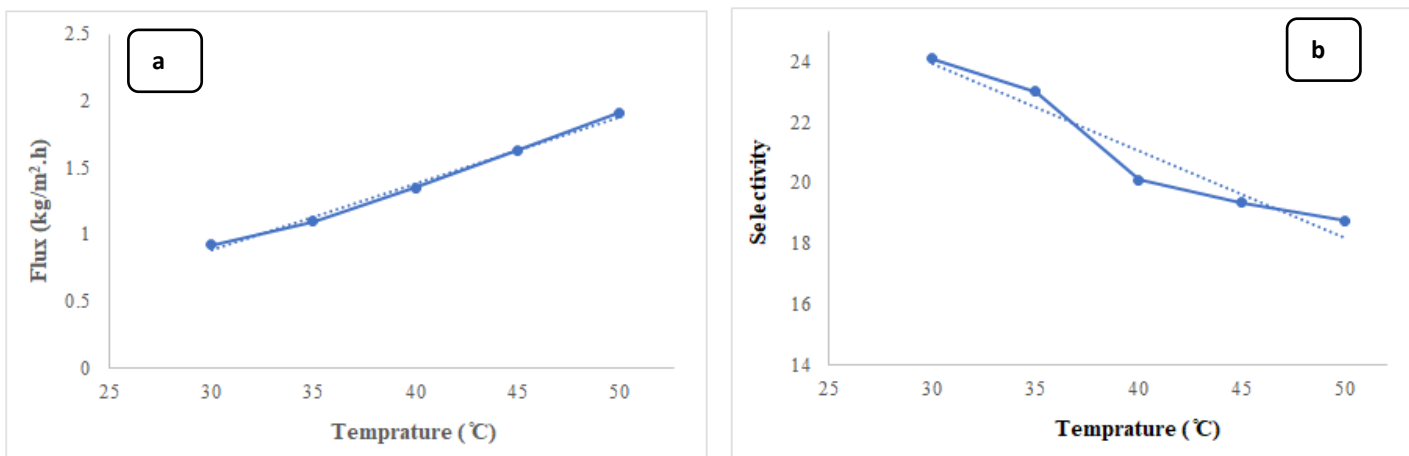
در این پروژه فرایند تراوش تبخیری در دو بخش، با غلظت ثابت و در دماهای متغیر، در دمای ثابت و غلظت خوراک متغیر و در هر مرحله با سه بار تکرار فرایند انجام شد با توجه به غلظت مایع جمع شده در تله مقدار جریان و مقدار گزینشگری محاسبه شد. نتایج این بخش به صورت کامل در بخش بعدی گزارش و تحلیل شده است [39,40].

### ۳-۵- عملکرد غشا در فرایند تراوش تبخیری

#### ۳-۵-۱- تأثیر دما

برای ارزیابی تأثیر دمای خوراک بر عملکرد غشای ELASTOSIL® RT 601 A/B، آزمایش‌های تراوش تبخیری در بازه دمایی  $50^{\circ}\text{C}$  - ۳۰ انجام شد نتایج حاصل نشان داد که با افزایش دما، شار عبوری به‌صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد. این افزایش عمدتاً به دلیل بالارفتن فشار بخار اتیل‌استات در دماهای بالاتر است که موجب افزایش اختلاف فشار بخار بین دو سوی غشا و در نتیجه تقویت نیروی محرکه انتقال جرم می‌شود (شکل ۸-۸). همچنین، افزایش دما باعث کاهش ویسکوزیته و افزایش جنبش حرارتی مولکول‌ها شده و نفوذ آن‌ها از میان ساختار پلیمری غشا را تسهیل می‌نماید. در مقابل، انتخاب‌پذیری سامانه نسبت به اتیل‌استات با افزایش دما روندی کاهشی

از خود نشان داد که این موضوع به افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمری و کاهش اثر برهم‌کنش‌های ترجیحی میان غشا و اتیل استات نسبت داده می‌شود. در واقع، افزایش دما منجر به افزایش نفوذپذیری آب نیز شده و بدین ترتیب نسبت عبور اتیل استات نسبت به آب کاهش می‌یابد (شکل 8-b). افزون بر این، انرژی حرارتی بالاتر می‌تواند موجب تضعیف برهم‌کنش‌های فیزیکی یا شیمیایی نظیر جذب سطحی یا حل‌شوندگی انتخابی شود که در نهایت کاهش کارایی جداسازی و افت انتخاب‌پذیری را در پی دارد. نکته حائز اهمیت در عملکرد این غشا، خاصیت آب‌گریزی بالای آن است که تأثیر مثبتی بر فرایند جداسازی اتیل استات از آب دارد؛ چرا که سطح آب‌گریز غشا مانع از جذب و نفوذ بخار آب در ساختار پلیمری شده و در نتیجه، جداسازی مؤثرتر اتیل استات از مخلوط‌های آبی را فراهم می‌سازد. این ویژگی سبب می‌شود که کاهش انتخاب‌پذیری در دماهای بالا تا حدی تعدیل شده و عملکرد کلی سامانه حفظ شود.

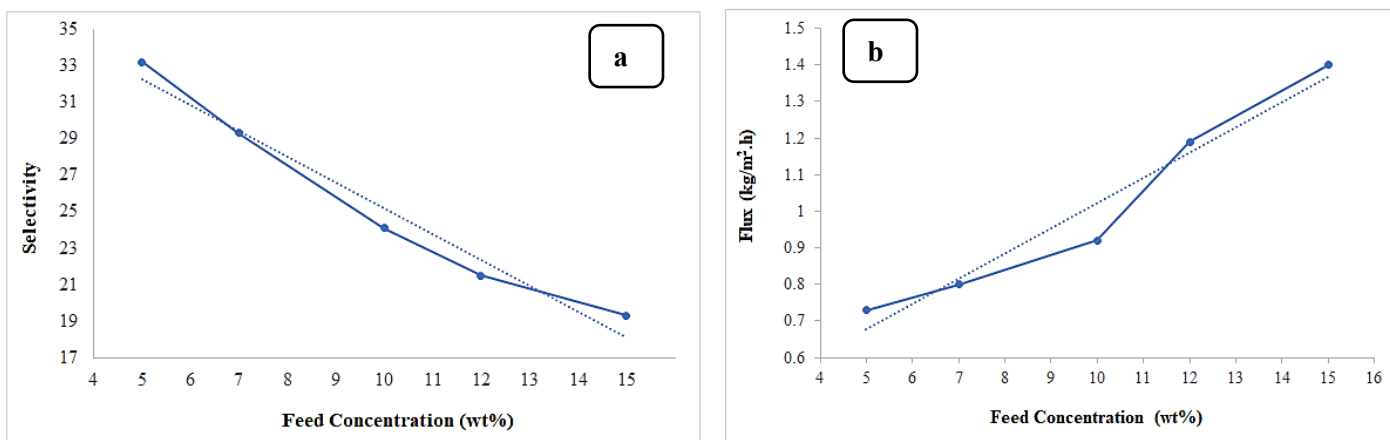


شکل ۸- تأثیر دما بر (a) میزان جریان کلی (b) انتخاب‌پذیری محلول خوراک ۱۰٪ وزنی اتیل استات.

Fig. 8. The effect of temperature on a) total flux b) selectivity with 10 wt% ethyl acetate feed.

بود، اما در بازه ۱۰ تا ۱۵ درصد وزنی، کاهش انتخاب‌پذیری با آنچه در مطالعات قبلی نیز گزارش شده همخوانی دارد. در این شرایط، افزایش بیش از حد فشار جزئی اتیل استات ممکن است باعث برهم‌خوردن تعادل جذب و نفوذ در غشا شده و عبور آب را نیز تسهیل نماید. با وجود این، خاصیت آب‌گریزی ذاتی غشای مورد استفاده همچنان نقش مهمی در ممانعت از نفوذ بخار آب ایفا می‌کند و تا حدودی از کاهش بیشتر

انتخاب پذیری جلوگیری می‌نماید؛ بنابراین، عملکرد غشا تحت تأثیر هم‌زمان افزایش شار و افت نسبی انتخاب پذیری در غلظت‌های بالاتر قرار می‌گیرد که باید در طراحی فرایند به طور دقیق مدنظر قرار گیرد.



شکل ۹- تأثیر غلظت خوراک بر (a) میزان جریان کلی (b) انتخاب پذیری در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد

Fig. 9. The effect of feed concentration a) total flux b) selectivity at 30°C.

#### ۴- نتیجه گیری

فرایند تراوش تبخیری، به تنهایی یا در ترکیب با سایر روش‌های جداسازی، به عنوان یک راهکار اقتصادی و کارآمد برای جداسازی استات اتیل از مخلوط‌های آبی در نظر گرفته می‌شود. در این مطالعه، از غشای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با نام تجاری ELASTOSIL® RT 601 A/B برای جداسازی استات اتیل از آب از طریق فرایند تراوش تبخیری استفاده شد. هدف از این پژوهش، بررسی عملکرد غشا تحت شرایط عملیاتی مختلف، از جمله دمای فرایند و غلظت خوراک، و ارزیابی تأثیر این عوامل بر نرخ عبور و انتخاب پذیری غشا بود.

نتایج آزمایش‌ها نشان داد که افزایش دما منجر به افزایش نرخ عبور کلی<sup>۶</sup> شد، به این معنا که مولکول‌های استات اتیل با سرعت بیشتری از غشا عبور کردند. این پدیده را می‌توان به افزایش انرژی جنبشی مولکول‌ها و تسهیل فرایند نفوذ از طریق غشا نسبت داد. با این حال، در دماهای بالاتر، انتخاب پذیری غشا کاهش یافت که نشان می‌دهد تمایز بین عبور استات اتیل و آب کمتر شده است. به طور مشابه، افزایش غلظت استات اتیل در خوراک نیز موجب افزایش نرخ عبور شد، اما تأثیر منفی بر انتخاب پذیری داشت، به این معنی که نسبت استات اتیل به آب در جریان عبوری کمتر از مقدار مطلوب شد.

در بررسی فرایندهای تراوش تبخیری، معمولاً از معادلات رایج این حوزه برای تحلیل نتایج استفاده می‌شود. این معادلات برای محلول‌های ایده‌آل مناسب هستند، اما در مورد محلول‌های غیر ایده‌آل، مانند سامانه مورد مطالعه در این تحقیق، ممکن است منجر به تفاسیر نادرست شوند. به همین دلیل، در چنین سامانه‌هایی علاوه بر نرخ عبور، انتخاب پذیری نیز گزارش می‌شود. با این حال، باید توجه داشت که انتخاب پذیری بر اساس نسبت غلظت مؤلفه‌های نفوذی و غیرنفوذی در جریان عبوری نسبت به خوراک محاسبه می‌شود و در برخی شرایط ممکن است تصویر دقیقی از عملکرد غشا ارائه ندهد.

<sup>۶</sup> flux

نتایج این پژوهش نشان داد که غشای سیلیکونی ELASTOSIL® RT 601 A/B عملکرد مؤثری در فرایند تراوش تبخیری برای جداسازی اتیل استات از مخلوط‌های آبی دارد، به طوری که با افزایش دمای خوراک، شار عبوری به طور محسوسی افزایش یافته است. این افزایش عمدتاً به دلیل بالا رفتن فشار بخار اتیل استات، کاهش ویسکوزیته و افزایش جنبش مولکولی در دماهای بالاتر است که موجب تسهیل نفوذ ترکیبات از میان ساختار پلیمری غشا می‌شود. در مقابل، انتخاب‌پذیری نسبت به اتیل استات با افزایش دما کاهش یافته که می‌توان آن را به افزایش نفوذپذیری آب و کاهش برهم‌کنش‌های ترجیحی میان غشا و اتیل استات نسبت داد. مقایسه نتایج با مطالعات پیشین که عمدتاً بر پایه غشاهای PDMS از نوع Sylgard صورت گرفته‌اند، نشان‌دهنده هم‌راستایی روندها در زمینه تأثیر دما بر شار و انتخاب‌پذیری است. باین‌حال، ویژگی متمایز تحقیق حاضر استفاده از غشای ELASTOSIL است که علاوه بر عملکرد مطلوب، از لحاظ اقتصادی نیز مزیت چشمگیری نسبت به Sylgard دارد؛ چرا که این نوع PDMS معمولاً هزینه بالایی دارد و در مقیاس صنعتی کمتر مقرون‌به‌صرفه است. در حالی که غشای به‌کاررفته در این پژوهش، باقیمت بسیار پایین‌تر، توانسته عملکردی قابل‌مقایسه ارائه دهد. همچنین، خاصیت آب‌گریزی بالای ELASTOSIL نقش مهمی در کاهش تأثیر منفی افزایش دما بر انتخاب‌پذیری داشته و موجب حفظ نسبی راندمان جداسازی در شرایط عملیاتی سخت‌تر شده است. این یافته‌ها، پتانسیل بالای این غشا را برای کاربردهای صنعتی مقرون‌به‌صرفه در بازیابی حلال‌های فرار نشان می‌دهد.

## ۵- منابع

- [1] Zhan, X., Gao, T., Lu, J., Liu, J., Wang, M., & Li, J. (2020). POSS/PDMS MMMs with reversal trade-off effect: characterization and enhanced permeation flux. *Desalination and Water Treatment*, 187, 287-300. doi:<https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25416>, doi: <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25416>.
- [2] Liu, G., & Jin, W. (2021). Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives. *Journal of Membrane Science*, 636, 119557, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119557>.
- [3] Wee, S.-L., Tye, C.-T., & Bhatia, S. (2008). Membrane separation process—Pervaporation through zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, 63(3), 500-516, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.07.010>.
- [4] Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2015). The driving force as key element to evaluate the pervaporation performance of multicomponent mixtures. *Separation and Purification Technology*, 148, 94-102, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.006>.
- [5] Shirazi, Y., Ghadimi, A., & Mohammadi, T. (2012). Recovery of alcohols from water using polydimethylsiloxane–silica nanocomposite membranes: Characterization and pervaporation performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(4), 2871-2882, doi: <https://doi.org/10.1002/app.35313>.
- [6] Lakshmy, K. S., Lal, D., Nair, A., Babu, A., Das, H., Govind, N., Penkova, A. (2022). Pervaporation as a successful tool in the treatment of industrial liquid mixtures. *Polymers*, 14(8), 1604. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/8/1604>.
- [7] Andre, A., Nagy, T., Toth, A. J., Haaz, E., Fozer, D., Tarjani, J. A., & Mizsey, P. (2018). Distillation contra pervaporation: Comprehensive investigation of isobutanol-water separation. *Journal of Cleaner Production*, 187, 804-818, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.157>.
- [8] Wang, S., Dai, Y., Ma, Z., Qi, H., Chen, Z., Shen, Y., . . . Zhu, Z. (2021). Application of energy-saving hybrid distillation-pervaporation process for recycling organics from wastewater based on thermoeconomic and environmental analysis. *Journal of Cleaner Production*, 294, 126297, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126297>.

- [9] Van Hoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., & Leysen, R. (2004). Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Separation and Purification Technology*, 37(1), 33-49, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.08.003>.
- [10] Van Hoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C., & Leysen, R. (2004). Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Separation and Purification Technology*, 37(1), 33-49, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.019>.
- [11] Meng, D., Dai, Y., Xu, Y., Wu, Y., Cui, P., Zhu, Z., Wang, Y. (2020). Energy, economic and environmental evaluations for the separation of ethyl acetate/ethanol/water mixture via distillation and pervaporation unit. *Process Safety and Environmental Protection*, 140, 14-25, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.04.039>.
- [12] Slater, C. S. (1997). Recovery of ethyl acetate from process effluents using pervaporation technology. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 32(5), 1339-1352, doi: <https://doi.org/10.1080/10934529709376613>.
- [13] Penkova, A., Polotskaya, G., & Toikka, A. (2015). Pervaporation composite membranes for ethyl acetate production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 87, 81-87, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.11.015>.
- [14] Knozowska, K., Kujawski, W., Zatorska, P., & Kujawa, J. (2018). Pervaporative efficiency of organic solvents separation employing hydrophilic and hydrophobic commercial polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 564, 444-455, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.030>.
- [15] Genduso, G., Farrokhzad, H., Latré, Y., Darvishmanesh, S., Luis, P., & Van der Bruggen, B. (2015). Polyvinylidene fluoride dense membrane for the pervaporation of methyl acetate–methanol mixtures. *Journal of Membrane Science*, 482, 128-136, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.008>.
- [16] Hasanoğlu, A., Salt, Y., Keleşer, S., Özkan, S., & Dinçer, S. (2005). Pervaporation separation of ethyl acetate–ethanol binary mixtures using polydimethylsiloxane membranes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44(3), 375-381, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.06.001>.
- [17] Shi, W., Han, X., Bai, F., Hua, C., & Cao, X. (2021). Enhanced desulfurization performance of polyethylene glycol membrane by incorporating metal organic framework MOF-505. *Separation and Purification Technology*, 272, 11892, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118924>.
- [18] Zhang, Z., Liu, Y., Lin, Z., Wu, R., Fang, R., Guo, W., & Yao, J. (2024). Boosting pervaporation performance of polyether block amide membranes by embedding structural-evolution zeolitic imidazolate framework-71s for phenol/water separation. *Separation and Purification Technology*, 339, 126593, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126593>.
- [19] Parvez, A. M., Luis, P., Ooms, T., Vreysen, S., Vandezande, P., Degève, J., & Van der Bruggen, B. (2012). Separation of ethyl acetate–isooctane mixtures by pervaporation and pervaporation-based hybrid methods. *Chemical Engineering Journal*, 210, 252-262, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.091>.
- [20] Bell, C., Gerner, F., & Strathmann, H. (1988). Selection of polymers for pervaporation membranes. *Journal of Membrane Science*, 36, 315-329, doi: [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(88\)80025-5](https://doi.org/10.1016/0376-7388(88)80025-5).
- [21] Chen, J., Li, J., Qi, R., Ye, H., & Chen, C. (2008). Pervaporation performance of crosslinked polydimethylsiloxane membranes for deep desulfurization of FCC gasoline: I. Effect of different sulfur

- species. *Journal of Membrane Science*, 322(1), 113-121, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.032>.
- [22] Ong, Y. K., Shi, G. M., Le, N. L., Tang, Y. P., Zuo, J., Nunes, S. P., & Chung, T.-S. (2016). Recent membrane development for pervaporation processes. *Progress in Polymer Science*, 57, 1-31, doi: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.02.003>.
- [23] Rostovtseva, V., Faykov, I., & Pulyalina, A. (2022). A review of recent developments of pervaporation membranes for ethylene glycol purification. *Membranes*, 12(3), 312. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2077-0375/12/3/312>
- [24] Vatani, M., Raisi, A., & Pazuki, G. (2018). Pervaporation separation of ethyl acetate from aqueous solutions using ZSM-5 filled dual-layer poly (ether-block-amide)/polyethersulfone membrane. *RSC advances*, 8(9), 4713-4725, doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA13382K>
- [25] Hosseini, Seyed Saeed, Pahlevanzadeh, Hassan, and Tamadondar, Marziyeh. in persian, (2014). Dehydration of Organic Compounds Using Polyvinyl Alcohol (PVA) Membrane in a Pervaporation Process. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 13(72), [Online]. Available: [https://www.ijche.ir/article\\_112379\\_1678bdc6338cb96371202b894aeb856d.pdf](https://www.ijche.ir/article_112379_1678bdc6338cb96371202b894aeb856d.pdf).
- [26] Ali, Z., Zhang, X., Khan, P., Li, J., Zhang, N., Wang, Q., Shan, L. (2025). Self-assembled ILs-PVA micelle nanostructure impart the pervaporation membrane with high ethanol dehydration performance. *Journal of Membrane Science*, 715, 123481, doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.123481>.
- [27] Jiang, L., Luo, T., Yuan, S., Wang, Y., Xiao, X., Wang, R., Van der Bruggen, B. (2025). Recent Advances in Membrane Synthesis by Interfacial Polymerization for Pervaporation. *Advanced Functional Materials*, 2500708, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.202500708>.
- [28] Johnston, I. D., McCluskey, D. K., Tan, C. K., & Tracey, M. C. (2014). Mechanical characterization of bulk Sylgard 184 for microfluidics and microengineering. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 24(3), 035017, doi: <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/24/3/035017>.
- [29] Wang, H., & Wang, M. (2020). Comparison of membrane-based acid-recovering processes under different driving forces using tailor-made proton permselective membrane. *Separation and Purification Technology*, 248, 117011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117011>.
- [30] Kamelian, F. S., Mohammadi, T., & Naeimpoor, F. (2019). Fast, facile and scalable fabrication of novel microporous silicalite-1/PDMS mixed matrix membranes for efficient ethanol separation by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 229, 115820, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115820>.
- [31] Hansen, C. M. (2007). *Hansen solubility parameters: a user's handbook*: CRC press.
- [32] Stefanis, E., & Panayiotou, C. (2008). Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method. *International Journal of Thermophysics*, 29, 568-585, doi: <https://doi.org/10.1007/s10765-008-0415-z>.
- [33] Nandiyanto, A. B. D., Ragadhita, R., & Aziz, M. (2023). How to calculate and measure solution concentration using UV-vis spectrum analysis: Supporting measurement in the chemical decomposition, photocatalysis, phytoremediation, and adsorption process. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 8(2), 345-362, doi: <https://doi.org/10.17509/ijost.v8i2.57783>.
- [34] Ramlan, N., Zubairi, S. I., & Maskat, M. Y. (2022). Response surface optimisation of polydimethylsiloxane (PDMS) on borosilicate glass and stainless steel (SS316) to increase

hydrophobicity. *Molecules*, 27(11), 3388, [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/11/3388>.

[35] Bodas, D., & Khan-Malek, C. (2006). Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments. *Microelectronic engineering*, 83(4-9), 1277-1279, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.01.195>.

[36] Baker, R. W. (2023). *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons.

[37] Song, X., Song, X., Zhang, Y., & Fan, J. (2023). Improving the Pervaporation Performance of PDMS Membranes for Trichloroethylene by Incorporating Silane-Modified ZSM-5 Zeolite. *Polymers*, 15(18), 3777, , [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/18/3777>.

[38] Kujawska, A., Knozowska, K., Kujawa, J., Li, G., & Kujawski, W. (2020). Fabrication of PDMS based membranes with improved separation efficiency in hydrophobic pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 234, 116092, doi: <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116092>.

[39] Mohammadi, Saber, Akhavan Sharif, Masoud, and Rashidi, Fariborz. in persian, (2014). An Experimental Study on the Effect of Silica Nanoparticles on the Wettability of Porous Media. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 13(75), doi: <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.17355400.1393.13.75.4.8>

[40] Javadi, Hassan, Vaezi, Mohammad Javad, and Babalou, Ali Akbar. in persian, (2023). A Review on the Modification of Zeolite Membranes by Polymer Solution Dipping Method: Enhancing Carbon Dioxide Separation Performance. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(130), 27–42. doi: 10.22034/ijche.2023.352767.1225 , doi: <https://doi.org/10.22034/ijche.2023.352767.1225>.