

# بررسی اثر اصلاح نانوذره‌های ZIF-8 با سورفکتانت کاتیونی CTAB بر عملکرد غشاهای ماتریس آمیخته PVA/ZIF-8 در آب‌زدایی از ایزوپروپانول به روش تراوش تبخیری

مهسان مکاری نژاد، سیدسعید حسینی\*<sup>•</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

سیدعلی قدیمی

پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

عرفان اسدی<sup>••</sup>

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

**چکیده:** آب‌زدایی از ترکیب‌های آلی به منظور دستیابی به فراورده با ارزش و دارای خلوص بالا، یکی از مهم‌ترین بخش‌های صنایع شیمیایی محسوب می‌شود. در این پژوهش غشاهای ماتریس آمیخته متشکل از پلی وینیل الکل و فاز معدنی ZIF-8 اصلاح شده با سورفکتانت کاتیونی CTAB با هدف بهبود عملکرد آب‌زدایی از ایزوپروپانول در فرایند تراوش تبخیری مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوذره‌ها و غشاها با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوری، جذب-واجذب گاز، وزن‌سنجی گرمایی، پراش اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مشخصه‌یابی شدند. تصویرهای میکروسکوپی نشان داد که حضور CTAB ریخت‌شناسی نانوذره‌های ZIF-8 را از RD به TRD تغییر داد. اثر بارگذاری ذره‌های ZIF-8 اصلاح نشده از ۱ تا ۱۰ درصد وزنی در غشاها بر عملکرد جداسازی خوراک ایزوپروپانول دارای ۱۰ wt% آب در دمای ۳۰°C بررسی شد. سپس براساس ترکیب درصد بهینه یافت شده، عملکرد جداسازی غشای ماتریس آمیخته دارای ۵ wt% نانوذره‌های اصلاح شده با سورفکتانت ارزیابی شد که با ارایه شار تراوش یافته ۰/۹۴۲ kg/m<sup>2</sup>h و ضریب جداسازی ۱۷۴، نشان از موفقیت در دستیابی به عملکرد بهتر در مقایسه با غشاهای پلیمری خالص و ماتریس آمیخته بدون اصلاح داشت.

\* Email: saeid.hosseini@modares.ac.ir

\* عهده‌دار مکاتبات

• آدرس دیگر: انستیتو نانوفناوری و پایداری آب، دانشکده علوم، مهندسی و فناوری، دانشگاه آفریقای جنوبی، ژوهانسبورگ، آفریقای جنوبی

•• آدرس دیگر: پژوهشکده پتروشیمی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

**واژگان کلیدی:** ایزوپروپانول، تراوش تبخیری، پلی(وینیل الکل)، غشاهای ماتریس آمیخته، چارچوب ایمیدازولات زئولیتی، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید

**KEYWORDS:** Isopropanol, Pervaporation, Poly (vinyl alcohol), Mixed matrix membranes, Zeolitic imidazolate framework-8, Cetyltrimethylammonium bromide

#### مقدمه

شده در ماتریس پلیمری مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸]. با این وجود، پرکن‌های غیرآلی نیز با مشکل ناسازگاری بین فاز غیرآلی و فاز پلیمری روبرو هستند [۱۳]. در دهه‌های اخیر، چارچوب‌های فلزی آلی<sup>۶</sup> (MOFs) به عنوان ترکیب‌های بلوری آلی-غیرآلی به دلیل سازگاری خوب با پلیمر، حجم آزاد و مساحت سطح بالا و همچنین ساختار و اندازه روزنه‌های قابل تنظیم توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۵، ۲۱-۱۹].

چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولات (ZIFs) زیرمجموعه‌ای از MOFها هستند که در آن‌ها یون‌های فلزی به لیگاندهای ایمیدازولات (اتصال‌دهنده میان نمک و فلز) متصل می‌شوند [۲۲]. به عنوان یکی از مهم‌ترین ZIFها، ZIF-8 (۲-متیل‌ایمیدازول = Hmim،  $(Zn(Hmim)_2)$  با توپولوژی سودالیت (SOD) به دلیل سنتز آسان و پایداری گرمایی و شیمیایی بالا به طور گسترده برای تهیه MMMs به کار رفته است [۲۳، ۲۴]. ZIF-8 به دلیل داشتن اندازه روزنه ( $3/4 \text{ \AA}$ ) که به ترتیب بزرگ‌تر و کوچک‌تر از قطر سنتیکی آب ( $2/65 \text{ \AA}$ ) و ایزوپروپانول ( $4/5 \text{ \AA}$ ) است می‌تواند گزینه مناسبی برای جداسازی مخلوط آب و IPA باشد [۱۶]. تاکنون انواع گوناگونی از MMMs دارای پرکن ZIF-8 در جداسازی گاز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۰-۲۵]. در زمینه بازیابی حلال به وسیله PV نیز مطالعه‌هایی در این خصوص صورت گرفته است. به عنوان نمونه، ژو و همکاران<sup>۷</sup>، غشاهای ماتریس آمیخته PDMS/ZIF-8/GO را به وسیله رشد نانوذره‌های ZIF-8 روی سطح نانوصفحه‌های GO و اضافه کردن آن به PDMS تهیه و از آن برای بازیابی اتانول استفاده نمودند [۳۱]. در مقابل، مطالعه‌های اندکی در زمینه استفاده از MMMs مبتنی بر ZIF-8 در زمینه آب‌زدایی با تراوش تبخیری صورت گرفته است [۱۶، ۳۲، ۳۳].

ایزوپروپانول (IPA) به عنوان حلال در صنایع گوناگونی از جمله الکترونیک، چاپ و داروسازی کاربرد دارد. بیش‌تر این صنایع به خلوص بسیار بالا از IPA نیازمندند [۳-۱]. از آن جایی که مخلوط آب و ایزوپروپانول در ترکیب ۸۷ درصد وزنی از الکل تشکیل آژئوتروپ می‌دهند، آب‌زدایی از IPA با روش‌های مرسوم مانند تقطیر، پیچیده و بسیار انرژی بر می‌باشد. از این رو، تراوش تبخیری<sup>۱</sup> به عنوان جایگزینی مناسب برای فرایندهای جداسازی متداول شناخته می‌شود [۴]. تراوش تبخیری یک فرایند غشایی با مصرف انرژی کم و سازگار با محیط‌زیست است که از مدل انحلال-نفوذ<sup>۲</sup> برای انتقال جرم تبعیت می‌کند. PV در حوزه‌های گوناگونی از جمله جداسازی مخلوط‌های آژئوتروپیک، مخلوط‌های حساس به دما، مخلوط‌های با نقطه جوش نزدیک به هم و همچنین در حذف ترکیب‌های آلی فرار از پساب، جداسازی مخلوط‌های آلی-آبی و به طور گسترده در آب‌زدایی از حلال‌های آلی کاربرد دارد [۱۰-۵].

تاکنون از پلیمرها به عنوان ماده اصلی برای تهیه غشاهای تراوش تبخیری خصوصاً در حوزه آب‌زدایی از حلال‌ها استفاده شده است. از میان همه پلیمرهایی که برای ساخت غشاهای تراوش تبخیری به کار رفته است، پلی(وینیل الکل) (PVA)<sup>۳</sup> به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی که دارد هدف بسیاری از مطالعه‌ها قرار گرفته است [۱۱]. PVA نیز همانند دیگر غشاهای پلیمری با وجود برتری‌های بسیار زیاد مانند قابلیت تشکیل آسان فیلم و هزینه کم، با مشکل تورم در محلول‌های آبی روبرو است [۱۵-۱۲]. یکی از روش‌هایی که می‌تواند در حل این مشکل مؤثر واقع شود افزایش درجه اتصال عرضی<sup>۴</sup> در ماتریس پلیمر است، اگرچه افزایش افت شار را به همراه دارد [۱۶]. به منظور غلبه بر این مسئله، غشاهای ماتریس آمیخته<sup>۵</sup> (MMM) متشکل از پرکن‌های غیرآلی پراکنده

(۱) Pervaporation (PV)

(۳) Poly Vinyl Alcohol

(۵) Mixed matrix membranes

(۷) Zhu et al

(۲) Solution-Diffusion

(۴) Crosslinking

(۶) Metal organic framework

می‌شوند. سورفکتانت یک ماده فعال سطحی آمفی‌فیلیک<sup>۱</sup> (دوگانه دوست) دارای گروه‌های آب‌گریز هیدروکربنی و گروه‌های آب‌دوست قطبی است که به ترتیب نقش دم و سر را دارند [۳۵]. در واقع استفاده از سورفکتانت سبب ایجاد مزوساختارها در حین فعال‌سازی چارچوب فلز-آلی با تأثیرگذاری بر ریخت‌شناسی و روزه‌ها می‌شود. شایان ذکر است که میزان غلظت سورفکتانت نیز تأثیر بسزایی در فرایند خود انباشتگی<sup>۹</sup> و شکل‌گیری صفحه‌ها دارد [۳۷،۳۶]. در سال ۲۰۱۱ میلادی اولین مطالعه در مورد اثر سورفکتانت‌ها روی اندازه و شکل ZIF-8 توسط پن و همکاران<sup>۱۰</sup> و با استفاده از سورفکتانت کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB)<sup>۱۱</sup> انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که زنجیره بلند هیدروکربنی در CTAB می‌تواند باعث جذب سطح آب‌گریز بلورهای ZIF-8 شود و به عنوان عامل پوشاننده برای کندتر کردن نرخ رشد بلوری عمل کند [۳۸]. نتیجه‌های پژوهش‌های همانند حاکی از این است که استفاده از سایر سورفکتانت‌های کاتیونی مانند F127، Tween 80 و Span 80 منجر به کاهش اندازه ذره‌ها و ریخت‌شناسی نامنظم ZIF-8 شده است [۳۹،۲۲]. ایجاد تطابق و برهمکنش میان بار سورفکتانت و فلز مرکزی از جمله برتری‌های این اصلاح در حین سنتز است. سورفکتانت CTAB در سنتز ZIF-8 سبب ایجاد برهمکنش میان گروه کربوکسیل (-COOH) و فلز  $Zn^{2+}$  در حلقه ۲-متیل ایمیدازول خواهد شد. همچنین می‌تواند اندازه بلور و ریخت‌شناسی را با توجه به میزان غلظت مورد استفاده از آن تنظیم کرد [۴۱،۴۰]. یانگ و همکاران<sup>۱۲</sup> تأثیر ریخت‌شناسی ذره‌های ZIF-8 و استفاده از CTAB را در جداسازی گاز پروپیلن/پروپان با اتصال عرضی ماتریس پلی (اتیلن اکسید) بررسی نمودند. نتیجه‌ها نشان داد میزان سطح ویژه و انتخاب پذیری نمونه‌های نانو میله‌ای از سایر ریخت‌شناسی‌ها بیش‌تر است [۲۴]. اسدی و همکاران نیز با روشی همانند ذره‌های ZIF-8 را اصلاح و برای جداسازی  $CO_2/CH_4$  مورد استفاده قرار دادند. نتیجه‌ها نشان داد که استفاده از سورفکتانت سبب رشد صفحه‌های خاص می‌شود و با افزایش جذب گاز همراه است [۴۲].

برای نمونه، شی و همکاران<sup>۱</sup> با پراکندن ۵۸-۱۲ درصد وزنی از ZIF-8 در ماتریس پلیمر PBI/GSH-8 با ساختاری متراکم و یکنواخت را تهیه کرده و آن را در آب‌زدایی از الکل‌ها مورد استفاده قرار دادند. غشای ماتریس آمیخته به‌دست آمده در مقایسه با غشای خالص افزایش شار را بدون کاهش شایان توجهی در انتخاب‌پذیری نشان داد. امیری/لرگانی و همکاران اثر افزودن ZIF-8 با بارگذاری‌های گوناگون بر روی عملکرد آب‌زدایی IPA غشای پلیمری PVA را مورد آزمایش قرار دادند. آن‌ها دریافتند که غشای با بارگذاری ۵ wt% با افزایش ۵ برابری شار نسبت به غشای PVA خالص، بهترین عملکرد تراوش تبخیری را از خود نشان می‌دهد. محمدی و همکاران با تهیه غشاهای ماتریس آمیخته CS/ZIF-8 به منظور آب‌زدایی از ایزوپروپانول افزایش شایان توجه شار کل به همراه کاهش اندک ضریب جداسازی را دیدند.

عموماً این نوع غشاها در مقایسه با غشای خالص افزایش جزئی انتخاب‌پذیری یا کاهش شایان توجه آن را نشان می‌دهند که این امر به علت ماهیت ایزوتروپیک و پخش تصادفی ذره‌های ZIF-8 است که اثر غربال مولکولی و همچنین عملکرد جداسازی بالای آن‌ها را محدود می‌کند. اخیراً به منظور برطرف نمودن مشکل تمایل بیش‌تر ZIF-8 به الکل نسبت به آب و همچنین افزایش انتخاب‌پذیری غشا، ZIF-8 عامل‌دار شده با آمین توسط ژانگ و وانگ<sup>۲</sup> در ماتریس پلیمری PVA پراکنده شدند. همگنی و عملکرد جداسازی غشاهای آن‌ها در مقایسه با MMM‌های دارای ZIF-8 اصلاح نشده افزایش یافت اما شار تراوش بهبود چندانی پیدا نکرد [۳۴].

سیر تکاملی تشکیل صفحه‌های ZIF-8 به این صورت است که نخست رشد بلوری با تشکیل یک مکعب دارای شش وجه (۱۰۰) شروع و به تدریج به  ${}^3TRD$  دارای شش وجه (۱۰۰) و دوازده وجه (۱۱۰) و نهایتاً به  ${}^4RD$  با دوازده وجه (۱۱۰) تبدیل می‌شود. در نتیجه سنتز کنترل شده بلورهای ZIF-8 نیازمند رشد انتخابی وجه‌های بلوری خاص است. یک روش متداول برای دستیابی به چنین کنترلی استفاده از سورفکتانت‌ها<sup>۵</sup> است که به عنوان بازدارنده رشد<sup>۶</sup> یا عامل پوشاننده<sup>۷</sup> جذب وجه‌های بلوری مشخص

(۱) Shi et al

(۳) Truncated rhombic dodecahedron

(۵) Surfactant

(۷) Capping agent

(۹) Self-assembly

(۱۱) Cetyltrimethylammonium bromide

(۲) Zhang and Wang

(۴) Rhombic dodecahedron

(۶) Growth inhibitors

(۸) Amphiphilic

(۱۰) Pan et al

(۱۲) Yang et al

با نسبت مولی  $\text{CTAB}/\text{Zn}^{2+}$  برابر ۱/۲ نیز در تهیه محلول اول مورد استفاده قرار گرفت.

### روش تهیه غشای خالص

برای ساخت غشای ۴ درصدی پلی(وینیل الکل)، مقدار محاسبه شده از پلیمر و حلال در حمام آب روی همزن مغناطیسی در دمای  $90^\circ\text{C}$  به مدت ۸ ساعت هم زده شد. سپس محلول پلیمری مدت کوتاهی کنار گذاشته شد تا به دمای محیط برسد، پس از آن برای انجام واکنش اتصال عرضی به ترتیب GA و HCl به میزان ۰/۰۱ گرم به آن اضافه شد و به مدت ۳-۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی در دمای محیط هم خورد. به منظور ریخته‌گری<sup>۲</sup> محلول پلیمری، نخست آن به دمای  $40^\circ\text{C}$  رسید، و پتری دیش در این دما پیش گرم شد. پس از ریخته شدن محلول درون پتری دیش، به منظور تبخیر حلال و انجام فرایند خشک شدن، غشا در طول شب در آن خلاء با دمای  $40^\circ\text{C}$  قرار داده شد.

### روش تهیه غشای ماتریس آمیخته

برای ساخت غشاهای ماتریس آمیخته PVA-ZIF-8 و PVA-CTAB@ZIF-8 نخست نانوذره‌ها با هدف حذف رطوبت به مدت ۱ الی ۲ ساعت در آن و در دمای  $120^\circ\text{C}$  قرار داده شدند. سپس مقدرهای مشخصی از آن‌ها توزین و به همراه حلال برای مدت حدوداً ۱۲ ساعت به وسیله همزن مغناطیسی و در دمای محیط هم زده شد و پس از آن، به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت گذاشته شد تا محلول همگنی از نانوذره‌ها به دست آمده شود. در ادامه، پس از این که محلول روی همزن مغناطیسی به دمای  $90^\circ\text{C}$  رسید پلیمر طی سه مرحله به آن اضافه شد و پس از هم خوردن کامل پلیمر، مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت. پس از رسیدن محلول به دمای محیط، GA و HCL برای انجام فرایند اتصال عرضی به آن اضافه شد. ادامه روند ساخت غشا همانند غشای خالص بوده که در بخش پیش توضیح داده شد. مرحله‌های ساخت غشاهای خالص و ماتریس آمیخته به طور خلاصه در شکل ۱ ارائه شده است.

### آنالیزهای ساختاری

در این پژوهش برای شناسایی کیفی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی موجود در ساختار نانوذره‌ها از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) (Bruker, Equinox55, Germany)

در مطالعه حاضر، نخست نانوذره‌های ZIF-8 سنتز و اثر بارگذاری آن‌ها از ۰ تا ۱۰ درصد وزنی (۰، ۱، ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰) در پلیمر PVA بر روی عملکرد آبدزایی از ایزوپروپانول wt% ۹۰ مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه ZIF-8 با سورفکتانت کاتیونی CTAB اصلاح و MOF به دست آمده با درصد وزنی بهینه به دست آمده از غشاهای PVA-ZIF-8 در ماتریس PVA پراکنده شد. سپس، غشاهای ماتریس آمیخته به دست آمده نیز با هدف تنظیم عملکرد PV از اثر trade-off (تقابل میان شار و ضریب جداسازی) به anti-trade-off و بهبود عملکرد جداسازی، در آبدزایی از IPA به کار رفته و عملکرد آبدزایی آن با غشاهای PVA خالص و PVA-ZIF-8 بهینه تهیه شده مقایسه شد.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

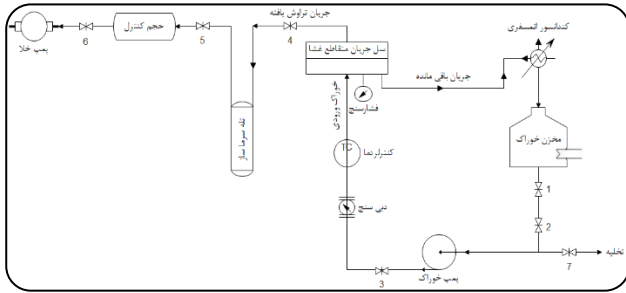
پلی(وینیل الکل) ( $130000 \text{ g/mol}$ )، درجه هیدرولیز بیش‌تر از ۹۸٪ از شرکت سیگماآلدريج تهیه شد. گلو تارآلدئید (GA)، محلول آبی (۵۰٪)، هیدروکلریک اسید (HCl)، ۲-متیل ایمیدازول ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , Hmim)، نیترات روی شش‌آبه ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، آمونیاک ( $\text{NH}_3$ )، دی متیل فرمامید ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , DMF)، متانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) و ستیل تری متیل آمونیوم برماید (CTAB) همگی از شرکت مرک تهیه شدند. ایزوپروپانول با خلوص ۹۹/۹۹٪ نیز از شرکت LG تهیه شد.

#### سنتز نانوذره‌های خالص و اصلاح شده ZIF-8

سنتز نانوذره‌های ZIF-8 با اندکی تغییر مطابق روش ارائه شده توسط کراویلون و همکاران<sup>۱</sup> انجام شد [۴۳]. به منظور تهیه نخست دو محلول جداگانه که اولی دارای زینک نیترات شش‌آبه و آمونیاک و دومی دارای ۲-متیل ایمیدازول و دی‌متیل فرمامید بود با نسبت مولی اجزای  $\text{Zn}^{2+}/\text{Hmim}/\text{DMF}/\text{NH}_3$  به ترتیب برابر با ۱/۲/۴۱/۳۰ تهیه و سپس به یکدیگر اضافه شدند. پس از اختلاط، محلول شیری رنگی به دست آمده شد. این محلول به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد، سپس سه بار توسط متانول در سانتریفوژ مورد شستشو قرار گرفت و سرانجام به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $110^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس قرار گرفت تا رسوب به دست آمده کاملاً خشک شده و به صورت پودر درآید. روش سنتز نانوذره‌های CTAB@ZIF-8 نیز همانند مرحله‌های ذکر شده می‌باشد، با این تفاوت که CTAB

(۱) Cravillon et al

(۲) Casting



شکل ۲ - شمایی دستگاه تراوش تبخیری مورد استفاده در این پژوهش

الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3TESCAN-XMU (ساخت جمهوری چک) انجام شد.

### آزمایش‌های تراوش تبخیری

آب‌زدایی از مخلوط خوراک ۹۰/۱۰ wt% آب/IPA در سامانه PV به وسیله غشاهای تهیه شده با سطح مؤثر ۶ cm<sup>2</sup> انجام شد. شمایی دستگاه تراوش تبخیری به همراه اجزای آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. فشار تراوش یافته در پایین دست توسط پمپ خلا (Pascal, 1PE111) در کم‌تر از ۱ mbar نگه داشته شد. پس از ۱ ساعت سامانه به حالت پایدار رسید و تراوش یافته توسط تله سرماسازی<sup>۱</sup> که درون مخزن نیتروژن مایع قرار داشت جمع‌آوری و سپس به منظور محاسبه شار<sup>۲</sup> کل تراوش یافته (J) که از معادله (۱) قابل محاسبه است، توزین شد.

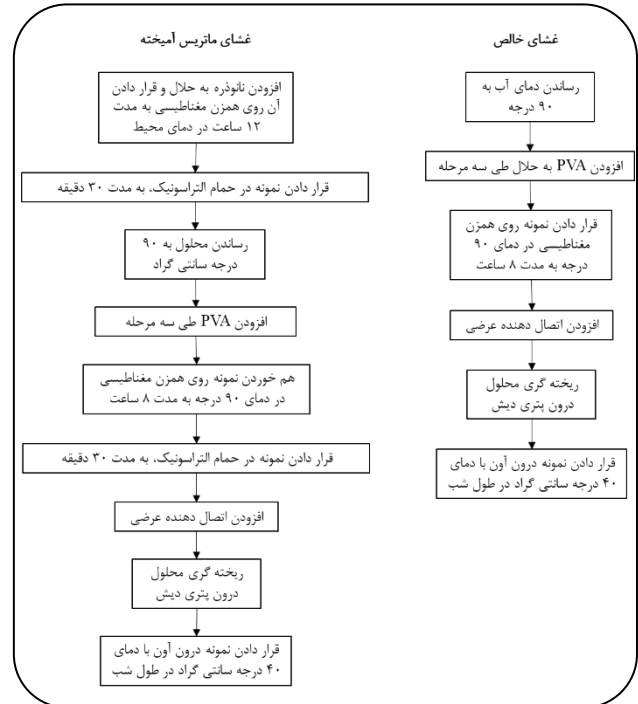
$$J = \frac{m}{A \cdot t} \quad (1)$$

که در آن m وزن تراوش یافته (kg)، A مساحت سطح مؤثر غشا (m<sup>2</sup>) و t زمان عملیاتی (h) می‌باشد. برای محاسبه ضریب جداسازی<sup>۳</sup> (α) به روش معادله (۲) نیز ترکیب درصد اجزا در تراوش یافته با استفاده از رفرکتومتر اندازه‌گیری شد.

$$\alpha = \frac{\frac{y_i}{y_j}}{\frac{x_i}{x_j}} \quad (2)$$

که در آن y و x به ترتیب کسر وزنی اجزا در تراوش یافته و خوراک و زیروند i و j به ترتیب مربوط به آب و ایزوپروپانول می‌باشد. شاخص جداسازی تراوش تبخیری<sup>۴</sup> (PSI) نیز به عنوان شاخصی از قابلیت جداسازی غشاها به صورت زیر محاسبه شد:

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (3)$$



شکل ۱ - مرحله‌های ساخت غشاهای خالص و ماتریس آمیخته

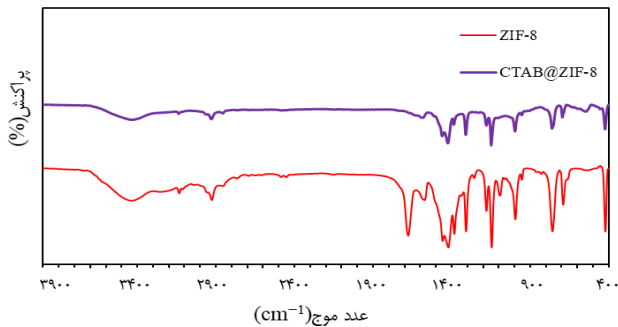
با طول موج در دامنه ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> استفاده شد. برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی مواد نانومتخلخل از جمله مساحت سطح ویژه و اندازه و حجم روزه‌های نانوذره‌ها می‌توان از خط‌های هم‌دما (ایزوترم) جذب نیتروژن و معادله BET استفاده نمود. بدین منظور جذب-وا جذب گاز نیتروژن در دمای ۷۷ کلین توسط دستگاه BELSORP-mini II (ساخت کشور ژاپن) صورت گرفت. آرایش اتم‌ها می‌تواند تأثیر زیادی بر روی ویژگی‌های فیزیکی و حتی شیمیایی یک ماده داشته باشد. یکی از روش‌هایی که به شناخت ساختار ماده و ویژگی‌های آن کمک می‌کند بلوروگرافی است. از این رو برای اندازه‌گیری‌های پراش پرتو ایکس نانوذره‌ها و همچنین تعیین الگوهای پراش پرتو ایکس غشاها از دستگاه ZIMENS مدل D5000 (ساخت کشور آلمان) و با طول موج ۱/۵۴ Å استفاده شد. آنالیز وزن‌سنجی گرمایی (TGA) با دستگاه (METTLER) آنالیز (TOLEDO) (ساخت کشور سوئیس) با نرخ گرمای ۱۰ درجه بر دقیقه و نرخ جریان نیتروژن ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. به منظور بررسی چگالی حقیقی، آزمون هلیوم پیکنومتری در دمای اتاق با دستگاه Accupyc II 1130 (ساخت کشور آمریکا) انجام شد. تصویربرداری از نانوذره‌ها و غشاها نیز توسط دستگاه میکروسکوپ

(۱) Cold trap

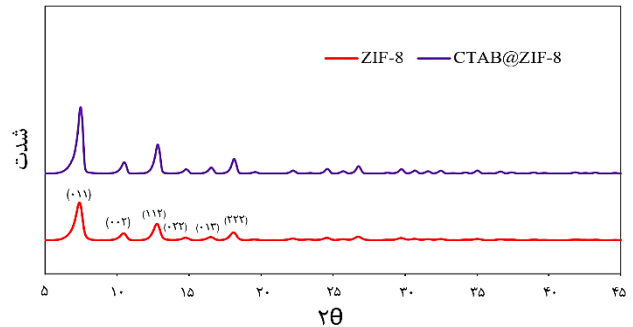
(۳) Separation factor

(۲) Flux

(۴) Pervaporation Separation Index



شکل ۴ - طیف FT-IR نانوذره‌های ZIF-8 و CTAB@ZIF-8



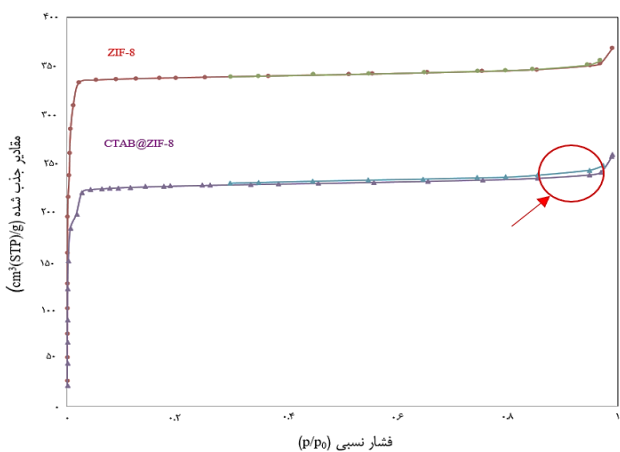
شکل ۳ - الگوی XRD نانوذره‌های ZIF-8 و CTAB@ZIF-8

## نتیجه‌ها و بحث

### مشخصه‌یابی نانوذره‌ها

شکل ۳ الگوی XRD را برای ذره‌های ZIF-8 و CTAB@ZIF-8 نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل پیداست پیک‌های مشخصه ZIF-8 در  $2\theta$  های برابر  $7/4^\circ$ ،  $10/42^\circ$ ،  $12/76^\circ$ ،  $14/78^\circ$ ،  $16/54^\circ$  و  $18/08^\circ$  ظاهر می‌شود که انعکاس پراش برای این پیک‌ها به ترتیب مربوط به صفحه‌های  $(011)$ ،  $(002)$ ،  $(112)$ ،  $(-112)$ ،  $(-113)$  و  $(113)$  است. همه پیک‌های اصلی نانوذره‌های ZIF-8 به خوبی با الگوی XRD به دست آمده از داده‌های تک بلور نوع SOD منتشر شده در مقاله‌ها همخوانی دارند [۳۴-۴۶]. این امر تایید می‌کند که نانوذره‌های سنتز شده ZIF-8 اصلاح ذره‌ها با سورفکتانت سبب افزایش شدت پیک‌ها به خصوص در صفحه‌های  $(011)$  و  $(112)$  شد که نشان‌دهنده افزایش بلورینگی نسبت به ZIF-8 است [۴۷].

آنالیز FT-IR به منظور نشان دادن تغییر در ساختار شیمیایی ذره‌های ZIF-8 و CTAB@ZIF-8 انجام شد که نتیجه‌های آن در شکل ۴ ارائه شده است. نانوذره‌های سنتز شده ZIF-8 پیک‌های مشخصه‌ای را در  $995$  تا  $1309$   $\text{cm}^{-1}$  و طول موج کمتر از  $800$   $\text{cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که به ترتیب مربوط به خمش درونی<sup>۱</sup> و بیرونی<sup>۲</sup> حلقه‌های ایمیدازول است. باندهای موجود در  $1383$  تا  $1457$   $\text{cm}^{-1}$  عمدتاً مربوط به کشش کامل حلقه می‌باشد و پیک موجود در  $422$   $\text{cm}^{-1}$  به خاطر حالت ارتعاشی Zn-N می‌باشد [۴۹، ۴۸]. علاوه بر این، پیک‌های مشخصه در  $1146$  و  $1580$  و  $1677$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب شاخصی از حضور باندهای جذب C-N، C=N و C=C است [۵۰]. باند جذب در  $2926$   $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی آلیفاتیک C-H است [۵۱]. انجام اصلاح‌ها سبب کاهش شدت پیک‌های موجود و حذف پیک C=C شده است. برای نمونه CTAB@ZIF-8، پیک‌های جذبی در طول موج  $2926$   $\text{cm}^{-1}$  و  $2854$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب

شکل ۵ - خط‌های هم‌دمای (ایزوترم) جذب-واجذب  $\text{N}_2$  برای نمونه‌های CTAB@ZIF-8 و ZIF-8

بر ارتعاش‌ها کششی گروه متیل ( $\text{CH}_3$ ) و متیلن ( $\text{CH}_2$ ) زنجیره هیدروکربنی CTAB دلالت دارد [۵۲].

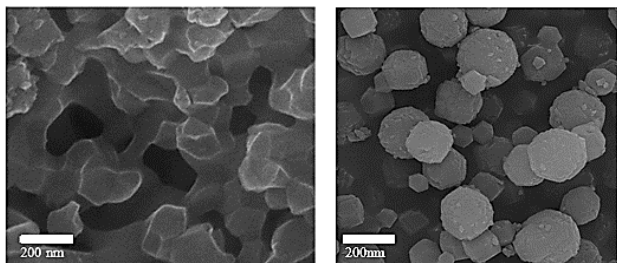
شکل ۵ نتیجه‌های آنالیز BET (جذب-واجذب  $\text{N}_2$ ) در  $77$  درجه کلوین را نشان می‌دهد. مساحت سطح ویژه و حجم روزنه کل ذره‌ها نیز در جدول ۱ ارائه شده است. بر اساس دسته‌بندی آیوپاک، خط‌های هم‌دمای (ایزوترم) جذب برای نمونه ZIF-8 خالص از نوع I (میکرومتخلخل) و برای نمونه CTAB@ZIF-8 از نوع IV (مزومتخلخل) می‌باشد. در نمونه اصلاح شده وجود هیستریزس (نوع H3)، شیب تند در فشارهای نسبی بالا ( $>0/8$ ) و عدم انطباق مسیر رفت و برگشت حاکی از ایجاد اثر استحکام کششی ساختار و وجود مزوروزنه‌ها در ساختار است [۵۳، ۱۹]. ذره‌های ZIF-8 مساحت سطح و حجم روزنه بیشتری را نسبت به ذره‌های CTAB@ZIF-8 دارا هستند. این امر شاید به این دلیل است که CTAB اضافه شده روی سطح ZIF-8 رسوب کرده و به صورت جزئی باعث بسته شدن روزنه و کاهش مساحت سطح شده است [۴۷].

(۱) in-plane bending of the ring

(۲) out-of-plane bending of the ring

جدول ۱ - مشخصه‌های فیزیکی به دست آمده از BET و هلیوم پیکنومتری برای ذره‌های سنتز شده

نمونه	دانسیتة حقیقی (g/cm <sup>3</sup> )	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	سطح لانگمیر (m <sup>2</sup> /g)	حجم روزه کل (cm <sup>3</sup> /g)	حجم مزوروزه‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
ZIF-8	۱/۵۲	۱۳۱۳/۶	۱۵۶۹/۵۹	۰/۵۶۸	۰/۰۵۳
CTAB@ZIF-8	۱/۵۴	۸۸۹/۷۶	۱۰۶۷/۸۷	۰/۳۹۹	۰/۰۵۷

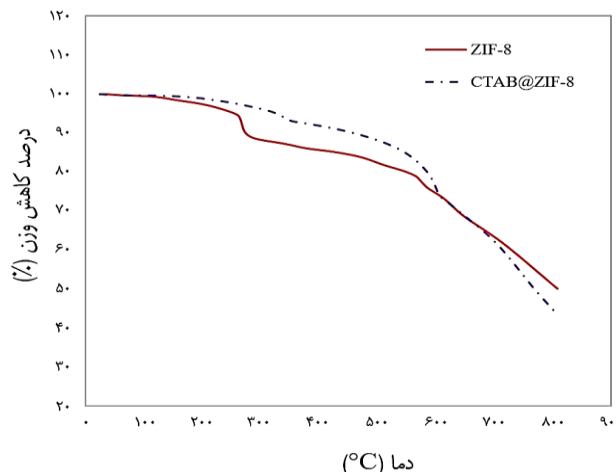


شکل ۷ - تصویرهای FESEM (الف) ZIF-8، (ب) CTAB@ZIF-8

CTAB ریخت‌شناسی آن از حالت پراکنده و بی‌قاعده به حالت منظم و شش وجهی (TRD) تبدیل شده است. برهمکنش رقابتی بین متیل ایمیدازول-CTA<sup>+</sup> و متیل ایمیدازول-Zn<sup>2+</sup> رشد بلورهای ZIF-8 و وجه‌های خاص را کند می‌کند [۲۴]. در واقع دنباله بلند هیدروکربنی آب‌گریز CTAB به دلیل بیش‌تر بودن انرژی برهمکنش وجه (۱۰۰) ترجیحاً جذب این وجه‌ها می‌شود و از آن جایی که سریع‌ترین رشد برای ZIF-8 در این وجه اتفاق می‌افتد، رشد بلوری در راستای این صفحه‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد [۳۸].

#### مشخصه‌یابی غشاها

الگوی XRD برای غشاهای خالص و ماتریس آمیخته پلی‌وینیل‌الکل در شکل ۸ ارائه شده است. پیک پراش تیز برای غشای PVA خالص در ۱۹/۷ = ۲θ مشاهده شد که با سطوح (۱۰۱) مطابقت دارد [۵۷،۳۳]. پیک تیز مربوط به ساختار نیمه بلوری PVA می‌باشد که به علت برهمکنش پیوند هیدروژنی گروه هیدروکسید (OH) در ماتریس پلیمر است [۵۹،۵۸]. الگوی XRD غشای PVA-ZIF-8 با بارگذاری ۱ درصد وزنی در مقایسه با غشای PVA خالص تفاوت محسوسی را نشان نداد و هیچ پیکی از نانوذره‌های ZIF-8 در آن قابل تشخیص نیست که علت این امر می‌تواند بارگذاری کم مواد در غشای ماتریس آمیخته باشد [۶۰]. با افزایش بارگذاری ZIF-8 اصلاح نشده از ۲/۵ تا ۱۰ درصد وزنی و همچنین افزودن ZIF-8 اصلاح شده با بارگذاری بهینه ۵ درصد پیک‌های مشخصه مربوط به آن‌ها با ۱۰/۷۷، ۱۳/۹۲، ۱۶/۴۷، ۱۷/۹۷ = ۲θ در غشای ماتریس آمیخته ظاهر شدند. این بدان معناست که ذره‌های ZIF-8 به خوبی در ماتریس پلیمر جای گرفته‌اند.

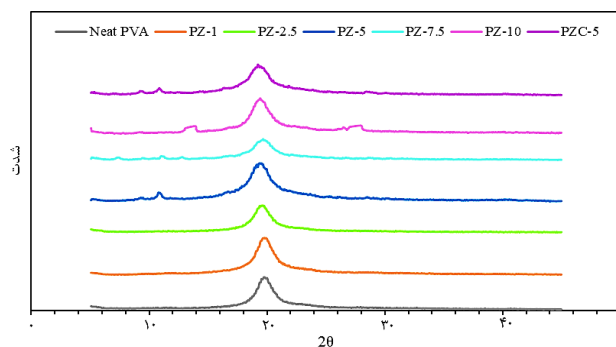
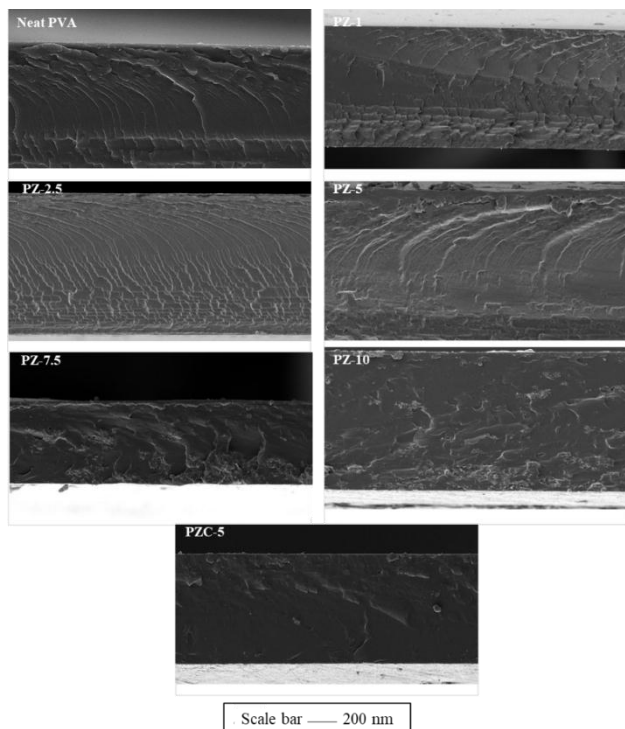


شکل ۶ - پروفایل آنالیز سنجش وزن گرمایی (TGA) در نانوذره‌ها

شکل ۶ آنالیز سنجش وزن گرمایی (TGA) نانوذره‌ها را نشان می‌دهد. مطابق نمودار در هر دو نمونه کاهش وزن حدود ۵٪ تا دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس در اثر تخییر رطوبت مشاهده شد. کاهش وزن ثانویه از بازه دمایی ۲۶۷ تا ۵۷۳ درجه سلسیوس (حدود ۲۰٪ وزنی) و ۳۴۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس (حدود ۱۵٪ وزنی) به ترتیب برای نمودار مادر و اصلاح شده است. این کاهش وزن به دلیل تجزیه لیگاند (اتصال‌دهنده) چارچوب فلز-آلی تا بازه دمایی ۵۲۰ درجه سلسیوس است [۵۴]. منطبق نبودن پروفایل‌ها در این بازه به دلیل اختلاف دمایی تخریب CTAB (۲۳۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس) نسبت به Hmim (۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس) می‌باشد [۵۲،۲۴]. بیش‌ترین کاهش وزن برای هر دو نمونه در بازه دمایی ۵۸۰ درجه سلسیوس اتفاق افتاد؛ که به واسطه واجذب کامل گروه‌های دارای کربن ایجاد می‌شود [۵۲].

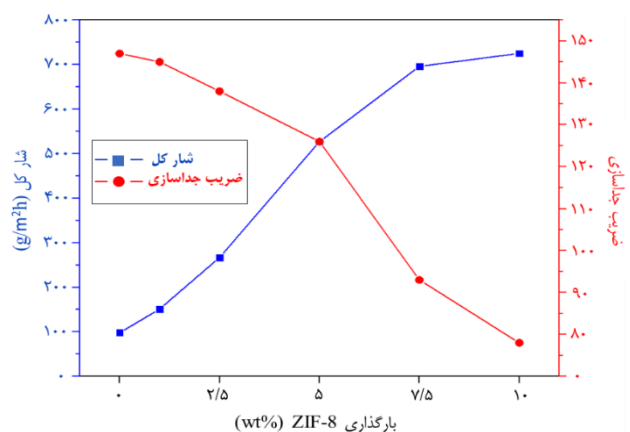
شکل ۷ تصویرهای FESEM را برای نانوذره‌های ZIF-8 و CTAB@ZIF-8 نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی ذره‌ها از حالت RD به TRD در نمونه اصلاح شده با سورفکتانت تغییر یافت. مقایسه تصویرها با پژوهش‌های پیشین و مطابقت تصویرها با آن‌ها این مسئله را تایید می‌کند [۵۶،۵۵]. عامل‌ها بسیاری همانند: نسبت مولی یون فلزی/اتصال‌دهنده، زمان، دمای واکنش و pH محیط و افزودنی‌ها برای اصلاح ساختار در رشد بلور تأثیر گذار است [۳۷]. همان‌گونه که در شکل مشخص است با اصلاح ZIF-8 توسط سورفکتانت





شکل ۸ - الگوی XRD غشاهای خالص و ماتریس آمیخته

شکل ۹ - تصویرهای FESEM از مقطع عرضی غشاهای PVA خالص و ماتریس آمیخته



شکل ۱۰ - عملکرد تراوش تبخیری غشاهای ماتریس آمیخته PVA با بارگذاری‌های گوناگون از ZIF-8 (دمای عملیاتی ۳۰، خوراک آب/IPA با نسبت ۹۰/۱۰)

۵ درصد وزنی می‌تواند به علت تخلخل بالاتر ذره‌ها و ایجاد شکاف‌ها یا فضای خالی بین سطحی میان پلیمر و ذره باشد. همان‌گونه که در تصویرهای FESEM نیز پیداست در بارگذاری ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی از ZIF-8 ذره‌ها کلوخه می‌شوند و در نتیجه آن با بیش‌تر شدن حجم

تصویرهای FESEM برای غشاهای خالص و ماتریس آمیخته پلی‌وینیل‌الکل در شکل ۹ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود غشای PVA ساختاری متراکم با الگوی متداول دهانه مانند<sup>۱</sup> دارد که پیش‌تر توسط امیری‌لرگانی و کاسترو مونوز<sup>۲</sup> نیز گزارش شده است [۳۳، ۶۰]. این ساختار دهانه مانند به دلیل تغییر شکل در اثر شکست در نیتروژن مایع به وجود می‌آید. وقتی نانوذره‌ها به فاز پلیمری اضافه می‌شوند تراکم غشا به علت شکست فشردگی پلیمر-پلیمر توسط ذره‌ها کم‌تر می‌شود [۳۲]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود ناهمگونی و اعوجاج غشا با افزایش بارگذاری نانوذره بیش‌تر شده است. از آن جایی که ذره‌های ZIF-8 دارای ماهیت آب‌گریز هستند و حلال مورد استفاده برای تهیه غشاها نیز آب است، این ذره‌ها به جای پخش شدن در آب تمایل به جمع شدن در کنار یکدیگر دارند. تا بارگذاری ۵ درصد وزنی از ZIF-8 ذره‌ها به تقریب به‌طور یکنواخت در ماتریس پلیمری پراکنده شده‌اند، اما در بارگذاری‌های بالاتر ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی از این ذره‌ها پدیده کلوخه شدن<sup>۳</sup> کاملاً دیده می‌شود. همان‌گونه که در شکل هم مشاهده می‌شود، ZIF-8 اصلاح شده به طور همگن و بهتر از ZIF-8 اصلاح نشده درون ماتریس پلیمری پخش شده است که این امر می‌تواند نتیجه بهبود ویژگی‌های سطح مشترک پلیمر-پرکن توسط سورفکتانت و برهمکنش و سازگاری بهتر ذره‌ها با ماتریس پلیمری باشد [۱۳].

شکل ۱۰ نمودار شار کل به همراه ضریب جداسازی بر حسب بارگذاری پرکن ZIF-8 را برای غشاهای خالص و ماتریس آمیخته در شرایط عملیاتی ثابت خوراک با ۱۰ درصد وزنی آب و دمای خوراک ۳۰°C نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی ZIF-8 از ۱ تا ۱۰ درصد وزنی شار کل افزایش و ضریب جداسازی کاهش یافته است. این افزایش شار تا بارگذاری

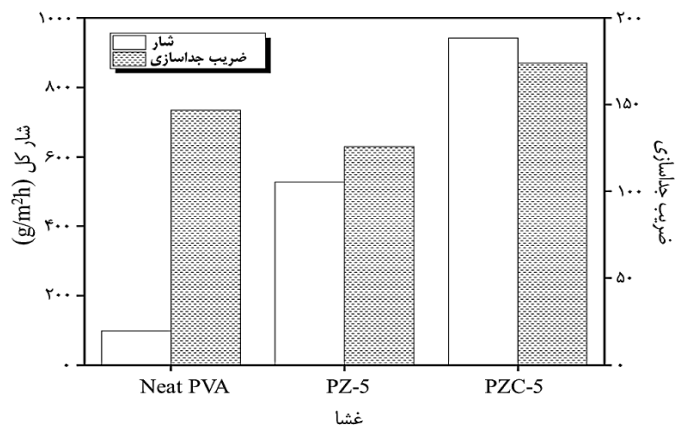
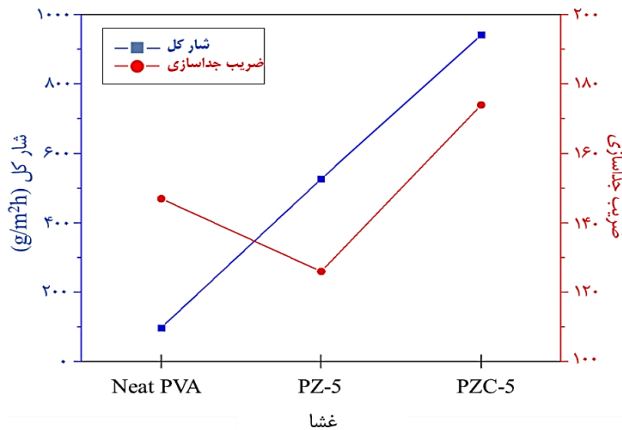
(۱) Crater-like  
(۳) Agglomeration

(۲) Castro-Muñoz



جدول ۲ - مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با نتیجه‌های به دست آمده از سایر مقاله‌ها

مراجع	PSI (kg/m <sup>2</sup> h)	ضریب جداسازی	شار (kg/m <sup>2</sup> h) (°C)	دما (°C)	بارگذاری پرکن (wt%)	غلظت خوراک (wt%/wt% IPA)	غشای ماتریس آمیخته
[۳۲]	۱۷۳/۵۵۵	۱۶۸۶	۰/۱۰۳	۶۰	۳۳/۷	۸۵/۱۵	PBI/ZIF-8
[۴]	۴۳/۷۷۶	۳۸۵	۰/۱۱۴	۶۰	۳۰	۸۵/۱۵	P84/ZIF-90
[۳۳]	۱۱۳/۷۰۸	۱۳۲	۰/۸۶۸	۳۰	۵	۹۰/۱۰	PVA/ZIF-8
[۵۸]	۹۳/۲۹۴	۵۱۸۴	۰/۰۱۸	۴۰	۵	۹۰/۱۰	PVA/Ag-Naz
این پژوهش	۱۶۲/۹۶۶	۱۷۴	۰/۹۴۲	۳۰	۵	۹۰/۱۰	PVA/CTAB@ZIF-8



شکل ۱۱ - عملکرد تراوش تبخیری غشاهای PVA خالص، PZ-5 و PZC-5

را نیز می‌توان با نفوذپذیری بیش‌تر به خاطر FFV بالاتر و حلالیت آب بیش‌تر به خاطر آب‌دوستی بیش‌تر غشا توجیه نمود [۶۳]. از سویی ایجاد مزوروزنه‌ها نیز تأثیر بسزایی در بهبود عملکرد غشاهای اصلاح شده داشته است [۲۰].

مقایسه غشای ماتریس آمیخته PZC-5 با دیگر غشاهای تراوش تبخیری برای جداسازی مخلوط آب و ایزوپروپانول در جدول ۲ ارایه شده است. این غشا نه تنها ضریب جداسازی قابل مقایسه‌ای برای آب‌زدایی ایزوپروپانول به نمایش می‌گذارد، بلکه شار تراوش بسیار بالاتری را نیز داراست. بنابراین، غشای ماتریس آمیخته نوین PVA/CTAB@ZIF-8 عملکرد قابل قبولی برای آب‌زدایی از ایزوپروپانول توسط تراوش تبخیری دارد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی عملکرد جداسازی غشاهای ماتریس آمیخته PVA/ZIF-8 و PVA/CTAB@ZIF-8 در آب‌زدایی از ایزوپروپانول توسط فرایند تراوش تبخیری پرداخته شد. بر اساس نتیجه‌ها به دست آمده، غشای ماتریس آمیخته PVA با بارگذاری ۵ درصد وزنی از نانوذره‌های ZIF-8 اصلاح شده توسط سورفکتانت

آزاد و نفوذ سریع‌تر اجزا شار افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش بارگذاری ذره‌های ZIF-8 در MMMs، جذب مولکول‌های IPA به دلیل ماهیت آب‌گریز این ذره‌ها بیش‌تر شده و با افزایش شار تراوش IPA ضریب جداسازی کاهش می‌یابد [۳۳، ۱۶].

### بررسی عملکرد تراوش تبخیری غشای PVA و غشاهای ماتریس آمیخته

با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، غشای ماتریس آمیخته دارای ۵ درصد وزنی از پرکن ZIF-8 (PZ-5) به عنوان غشای بهینه انتخاب شد و در ادامه غشای ماتریس آمیخته دارای ۵ درصد وزنی از پرکن CTAB@ZIF-8 (PZC-5) تهیه و در فرایند تراوش-تبخیری مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، شار و انتخاب‌پذیری این غشا در مقایسه با غشای PVA خالص و غشای PZ-5 افزایش پیدا کرده است. افزایش ضریب جداسازی می‌تواند مربوط به توزیع همگن ذره‌های CTAB@ZIF-8 و سازگاری خوب آن با ماتریس PVA و همچنین، آب‌دوستی بالاتر غشای ماتریس آمیخته PVA/CTAB@ZIF-8 باشد؛ که شاید به علت برهمکنش الکترواستاتیک بین گروه هیدروکسیل PVA و سر آب‌دوست با بار مثبت CTAB است [۶۲، ۶۱، ۳۴]. این افزایش شار

از سورفکتانت CTAB به عنوان عامل پوشاننده به منظور کنترل ریخت‌شناسی نانوذره‌های ZIF-8 و استفاده از آن در ساخت MMMs مورد استفاده در این مقاله می‌تواند روش مناسبی برای جداسازی مخلوط آب/IPA باشد.

کاتیونی CTAB با شار تراوش برابر  $0.942 \text{ kg/m}^2\text{h}$  و ضریب جداسازی برابر ۱۷۴ که به ترتیب منجر به افزایش  $861/22$  و  $78/75$  درصدی شار و همچنین افزایش  $18/37$  و  $38/10$  درصدی ضریب جداسازی در غشای PVA خالص و غشای ماتریس آمیخته دارای ۵ درصد وزنی ZIF-8 اصلاح نشده می‌شود؛ نسبت به این دو غشا از عملکرد جداسازی بهتری برخوردار است. پارامترهای شار و ضریب جداسازی در مقایسه با سایر غشاهای بررسی شده در این زمینه نیز، مقدارهای قابل قبولی را نشان می‌دهد. در نتیجه، استفاده

تاریخ دریافت: ۱۶/۰۶/۱۴۰۰؛ تاریخ پذیرش: ۲۵/۱۱/۱۴۰۰

## مراجع

- [1] Das P., Ray S.K., Kuila S.B., Samanta H.S., Singha N.R., [Systematic Choice of Crosslinker and Filler for Pervaporation Membrane: a Case Study with Dehydration of Isopropyl Alcohol–Water Mixtures by Polyvinyl Alcohol Membranes](#), *Separation and Purification Technology*, **81(2)**: 159-173 (2011).
- [2] Thorat G.B., Gupta S., Murthy Z.V.P., [Synthesis, Characterization and Application of PVA/Ionic Liquid Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol](#), *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **25(10)**: 1402-1411 (2017).
- [3] Zhang Y., Du P., Shi R., Hong Z., Zhu X., Gao B., Gu X., [Blocking Defects of Zeolite Membranes with WS2 Nanosheets for Vapor Permeation Dehydration of Low Water Content Isopropanol](#), *Journal of Membrane Science*, **597**: 117625 (2020).
- [4] Hua D., Ong Y.K., Wang Y., Yang T., Chung T.S., [ZIF-90/P84 Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol](#), *Journal of Membrane Science*, **453**: 155-167 (2014).
- [5] Smitha B., Suhanya D., Sridhar S., Ramakrishna M., [Separation of Organic–Organic Mixtures by Pervaporation—A Review](#), *Journal of Membrane Science*, **241(1)**: 1-21 (2004).
- [6] Shao P., Huang R.Y.M., [Polymeric Membrane Pervaporation](#), *Journal of Membrane Science*, **287(2)**: 162-179 (2007).
- [7] Tamaddondar M., Pahlavanzadeh H., Hosseini S.S., Ruan G., Tan N.R., [Self-Assembled Polyelectrolyte Surfactant Nanocomposite Membranes for Pervaporation Separation of MeOH/MTBE](#), *Journal of Membrane Science*, **472**: 91-101 (2014).
- [8] Ong Y.K., Shi G.M., Le N.L., Tang Y.P., Zuo J., Nunes S.P., Chung T.S., [Recent Membrane Development for Pervaporation Processes](#), *Progress in Polymer Science*, **57**: 1-31 (2016).
- [9] رجیبی ل.، بختیاری ا.، جعفری ز.، [ساخت غشای آمیزه آگارز/پلی‌وینیل‌الکل برای جداسازی تراوش تبخیری آب/اتانول، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۴\) ۳۸: ۲۲۴-۲۱۷ \(۱۳۹۸\).](#)
- [10] Hosseini S.S., Mehralian E., Ekbatan M.H., Li P., [Polystyrene Derivative-Blended Nanocomposite Membranes for Pervaporation Dehydration of Hydrazine](#), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **38(3)**: 587-603 (2021).

- [11] Hosseini S.S., Pahlavanzadeh H., Tamadondar M., [Dehydration of Organic Compounds using Poly Vinyl Alcohol Membranes in Pervaporation Process](#), *Iranian Journal of Chemical Engineering*, **13**: 76-84 (2014).
- [12] Durmaz-Hilmioglu N., Yildirim A.E., Sakaoglu A.S., Tulbentci S., [Acetic Acid Dehydration by Pervaporation](#), *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **40(3)**: 263-267 (2001).
- [13] Su Z., Chen J.H., Sun X., Huang Y., Dong X., [Amine-Functionalized Metal Organic Framework \(NH<sub>2</sub>-MIL-125 \(Ti\)\) Incorporated Sodium Alginate Mixed Matrix Membranes for Dehydration of Acetic Acid by Pervaporation](#), *RSC Advances*, **5(120)**: 99008-99017 (2015).
- [14] Jia Z., Wu G., [Metal-Organic Frameworks Based Mixed Matrix Membranes for Pervaporation](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **235**: 151-159 (2016).
- [15] Wu G., Jiang M., Zhang T., Jia Z., [Tunable Pervaporation Performance of Modified MIL-53 \(Al\)-NH<sub>2</sub>/Poly \(Vinyl Alcohol\) Mixed Matrix Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **507**: 72-80 (2016).
- [16] Fazlifard S., Mohammadi T., Bakhtiari O., [Chitosan/ZIF-8 Mixed-Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol](#), *Chemical Engineering & Technology*, **40(4)**: 648-655 (2017).
- [17] Gao Z., Yue Y., Li W., [Application of Zeolite-Filled Pervaporation Membrane](#), *Zeolites*, **16(1)**: 70-74 (1996).
- [18] Flynn E.J., Keane D.A., Tabari P.M., Morris M.A., [Pervaporation Performance Enhancement Through the Incorporation of Mesoporous Silica Spheres into PVA Membranes](#), *Separation and Purification Technology*, **118**: 73-80 (2013).
- [19] Sun L.B., Li J.R., Park J., Zhou H.C., [Cooperative Template-Directed Assembly of Mesoporous Metal-Organic Frameworks](#), *Journal of the American Chemical Society*, **134(1)**: 126-129 (2012).
- [20] Zhang W., Liu Y., Lu G., Wang Y., Li S., Cui C., Huo F., [Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Size-, Shape-, and Space-Distribution-Controlled Pore Structure](#). *Advanced Materials*, **27(18)**: 2923-2929 (2015).
- [21] Xu Y.M., Chung T.-S., [High-Performance UiO-66/Polyimide Mixed Matrix Membranes for Ethanol, Isopropanol and N-Butanol Dehydration via Pervaporation](#), *Journal of Membrane Science*, **531**: 16-26 (2017).
- [22] Xing T., Lou Y., Bao Q., Chen J., [Surfactant-Assisted Synthesis of ZIF-8 Nanocrystals in Aqueous Solution via Microwave Irradiation](#), *Cryst. Eng. Comm*, **16(38)**: 8994-9000 (2014).
- [23] Zhang K., Lively R.P., Zhang C., Koros W.J., Chance R.R., [Investigating the Intrinsic Ethanol/Water Separation Capability of ZIF-8: an Adsorption and Diffusion Study](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **117(14)**: 7214-7225 (2013).
- [24] Yang F., Mu H., Wang C., Xiang L., Yao K.X., Liu L., Yang Y., Han Y., Li Y., Pan Y., [Morphological Map of ZIF-8 Crystals with Five Distinctive Shapes: Feature of Filler in Mixed-Matrix Membranes on C3H<sub>6</sub>/C3H<sub>8</sub> Separation](#), *Chemistry of Materials*, **30(10)**: 3467-3473 (2018).

- [25] Ordonez M.J.C., Balkus J.K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., [Molecular Sieving Realized with ZIF-8/Matrimid® Mixed-Matrix Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **361(1-2)**: 28-37 (2010).
- [26] Yang T., Chung T.-S., [High Performance ZIF-8/PBI Nano-Composite Membranes for High Temperature Hydrogen Separation Consisting of Carbon Monoxide and Water Vapor](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **38(1)**: 229-239 (2013).
- [27] Hwang S., Chi W.S., Lee S.J., Im S.H., Kim J.H., Kim J., [Hollow ZIF-8 Nanoparticles Improve the Permeability of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Gas Separation](#), *Journal of Membrane Science*, **480**: 11-19 (2015).
- [28] Amedi H.R., Aghajani M., [Aminosilane-Functionalized ZIF-8/PEBA Mixed Matrix Membrane for Gas Separation Application](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **247**: 124-135 (2017).
- [29] Soleimany A., Karimi-Sabet J., Hosseini S.S., [Experimental and Modeling Investigations Towards Tailoring Cellulose Triacetate Membranes for High Performance Helium Separation](#), *Chemical Engineering Research and Design*, **137**: 194-212 (2018).
- [30] Barooah M., Mandal B., [Synthesis, Characterization and CO<sub>2</sub> Separation Performance of Novel PVA/PG/ZIF-8 Mixed Matrix Membrane](#), *Journal of Membrane Science*, **572**: 198-209 (2019).
- [31] Zhu, T., Xu S., Yu F., Yu X., Wang Y., [ZIF-8@ GO Composites Incorporated Polydimethylsiloxane Membrane with Prominent Separation Performance for Ethanol Recovery](#), *Journal of Membrane Science*, **598**: 117681 (2020).
- [32] Shi G.M., Yang T., Chung T.S., [Polybenzimidazole \(PBI\)/Zeolitic Imidazolate Frameworks \(ZIF-8\) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols](#), *Journal of Membrane Science*, **415**: 577-586 (2012).
- [33] Amirilargani M., Sadatnia B., [Poly \(Vinyl Alcohol\)/Zeolitic Imidazolate Frameworks \(ZIF-8\) Mixed Matrix Membranes for Pervaporation Dehydration of Isopropanol](#), *Journal of Membrane Science*, **469**: 1-10 (2014).
- [34] Zhang H., Wang Y., [Poly \(Vinyl Alcohol\)/ZIF-8-NH<sub>2</sub> Mixed Matrix Membranes for Ethanol Dehydration via Pervaporation](#), *AIChE Journal*, **62(5)**: 1728-1739 (2016).
- [35] Ghosh S., Ray A., Pramanik N., [Self-Assembly of Surfactants: An Overview on General Aspects of Amphiphiles](#), *Biophysical Chemistry*, **265**: 106429 (2020).
- [36] Avci C., Imaz I., Carné-Sánchez A., Pariente J.A., Tasios N., Pérez-Carvajal J., Alonso M.I., Blanco A., Dijkstra M., López C., Maspocho D., [Self-Assembly of Polyhedral Metal–Organic Framework Particles into Three-Dimensional Ordered Superstructures](#), *Nature Chemistry*, **10(1)**: 78-84 (2018).
- [37] Troyano J., Carné-Sánchez A., Avci C., Imaz I., Maspocho D., [Colloidal Metal–Organic Framework Particles: The Pioneering Case of ZIF-8](#), *Chemical Society Reviews*, **48(23)**: 5534-5546 (2019).
- [38] Pan Y., Heryadi D., Zhou F., Zhao L., Lestari G., Su H., Lai Z., [Tuning the Crystal Morphology and Size of Zeolitic Imidazolate Framework-8 in Aqueous Solution by Surfactants](#), *Cryst. Eng. Comm.*, **13(23)**: 6937-6940 (2011).

- [39] Fan X., Wang W., Li W., Zhou J., Wang B., Zheng J., Li X., [Highly Porous ZIF-8 Nanocrystals Prepared by a Surfactant Mediated Method in Aqueous Solution with Enhanced Adsorption Kinetics](#), *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6(17)**: 14994-14999 (2014).
- [40] Zanon A., Verpoort F., [Metals@ZIFs: Catalytic Applications and Size Selective Catalysis](#), *Coordination Chemistry Reviews*, **353**: 201-222 (2017).
- [41] Zheng G., Chen Z., Sentosun K., Pérez-Juste I., Bals S., Liz-Marzán L.M., Pastoriza-Santos I., Pérez-Juste J., Hong M., [Shape Control in ZIF-8 Nanocrystals and Metal Nanoparticles@ ZIF-8 Heterostructures](#), *Nanoscale*, **9(43)**: 16645-16651 (2017).
- [42] Asadi E., Ghadimi A., Hosseini S.S., Sadatnia B., Rostamizadeh M., Nadeali A., [Surfactant-Mediated and Wet-Impregnation Approaches for Modification of ZIF-8 Nanocrystals: Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation](#), *Microporous and Mesoporous Materials*, **329**: 111539 (2021).
- [43] Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S. J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M., [Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework](#), *Chemistry of Materials*, **21(8)**: 1410-1412 (2009).
- [44] Wu C.S., Xiong Z.H., Li C., Zhang J.M., [Zeolitic Imidazolate Metal Organic Framework ZIF-8 with Ultra-High Adsorption Capacity Bound Tetracycline in Aqueous Solution](#), *RSC Advances*, **5(100)**: 82127-82137 (2015).
- [45] Thi Thanh M., Vinh Thien T., Thi Thanh Chau V., Dinh Du P., Phi Hung N., Quang Khieu D., [Synthesis of Iron Doped Zeolite Imidazolate Framework-8 and its Remazol Deep Black RGB Dye Adsorption Ability](#), *Journal of Chemistry*, **2017**: 5045973 (2017).
- [46] Shahrak M.N., Ghahramaninezhad M., Eydifarash M., [Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Efficient Adsorption and Removal of Cr \(VI\) Ions from Aqueous Solution](#), *Environmental Science and Pollution Research*, **24(10)**: 9624-9634 (2017).
- [47] Lin K.-Y.A., Yang H., Lee W.-D., [Enhanced Removal of Diclofenac from Water Using a Zeolitic Imidazole Framework Functionalized with Cetyltrimethylammonium Bromide \(CTAB\)](#), *Rsc Advances*, **5(99)**: 81330-81340 (2015).
- [48] Hu Y., Kazemian H., Rohani S., Huang Y., Song Y., [In Situ High Pressure Study of ZIF-8 by FT-IR Spectroscopy](#), *Chemical Communications*, **47(47)**: 12694-12696 (2011).
- [49] Bustamante E.L., Fernández J.L., Zamaro J.M., [Influence of the Solvent in the Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 \(ZIF-8\) Nanocrystals at Room Temperature](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **424**: 37-43 (2014).
- [50] Japip S., Erifin S., Chung T.-S., [Reduced Thermal Rearrangement Temperature via Formation of Zeolitic Imidazolate Framework \(ZIF\)-8-based Nanocomposites for Hydrogen Purification](#), *Separation and Purification Technology*, **212**: 965-973 (2019).
- [51] Zhang H., Shi X., Li J., Kumar P., Liu B., [Selective Dye Adsorption by Zeolitic Imidazolate Framework-8 Loaded UiO-66-NH<sub>2</sub>](#), *Nanomaterials*, **9(9)**: 1283 (2019).

- [52] Jiang M., Cao X., Zhu D., Duan Y., Zhang J., [Hierarchically Porous N-doped Carbon Derived from ZIF-8 Nanocomposites for Electrochemical Applications](#), *Electrochimica Acta*, **196**: 699-707 (2016).
- [53] Glover T.G., Mu B., “[Gas Adsorption in Metal-organic Frameworks: Fundamentals and Applications](#)”, *CRC Press*, (2018).
- [54] Wu Y.N., Zhou M., Zhang B., Wu B., Li J., Qiao J., Guan X., Li F., [Amino Acid Assisted Templating Synthesis of Hierarchical Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Efficient Arsenate Removal](#), *Nanoscale*, **6(2)**: 1105-1112 (2014).
- [55] Linder-Patton O.M., de Prinse T.J., Furukawa S., Bell S.G., Sumida K., Doonan C.J., Sumbly C.J., [Influence of Nanoscale Structuralisation on the Catalytic Performance of ZIF-8: a Cautionary Surface Catalysis Study](#), *CrystEngComm*, **20(34)**: 4926-4934 (2018).
- [56] Sann E.E., Pan Y., Gao Z., Zhan S., Xia F., [Highly Hydrophobic ZIF-8 Particles and Application for Oil-Water Separation](#), *Separation and Purification Technology*, **206**: 186-191 (2018).
- [57] Hsu P.Y., Hu T.Y., Kumar S.R., Chang C.H., Wu K.C.W., Tung K.L., Lue S.J., [Highly Zeolite-loaded Polyvinyl Alcohol Composite Membranes for Alkaline Fuel-Cell Electrolytes](#), *Polymers*, **10(1)**: 102 (2018).
- [58] Kwon Y., Chaudhari S., Kim C., Son D., Park J., Moon M., Shon M., Park Y., Nam S., [Ag-Exchanged NaY Zeolite Introduced Polyvinyl Alcohol/Polyacrylic Acid Mixed Matrix Membrane for Pervaporation Separation of Water/Isopropanol Mixture](#), *RSC Advances*, **8**: 20669-20678 (2018).
- [59] Gupta S., Thorat G.B., Murthy Z.V.P., [Mixed Matrix PVA-GO-TiO<sub>2</sub> Membranes for the Dehydration of Isopropyl Alcohol by Pervaporation](#), *Macromolecular Research*, **28**: 587-595 (2020).
- [60] Castro-Muñoz R., Buera-González J., de la Iglesia O., Galiano F., Fíla V., Malankowska M., Rubio C., Figoli A., Téllez C., Coronas J., [Towards the Dehydration of Ethanol Using Pervaporation Cross-Linked Poly \(Vinyl Alcohol\)/Graphene Oxide Membranes](#), *Journal of Membrane Science*, **582**: 423-434 (2019).
- [61] Semsarzadeh M.A., Ghalei B., [Preparation, Characterization and Gas Permeation Properties of Polyurethane–Silica/Polyvinyl Alcohol Mixed Matrix Membranes](#), *Journal of membrane science*, **432**: 115-125 (2013).
- [62] Negm N.A., Mohamed A.S., Ahmed S.M., Abd El-Raouf M., [Polymer-Cationic Surfactant Interaction: 1. Surface and Physicochemical Properties of Polyvinyl Alcohol \(PVA\)-S-Alkyl Isothiouronium Bromide Surfactant Mixed Systems](#), *Journal of Surfactants and Detergents*, **18(2)**: 245-250 (2015).
- [63] Xu Y.M., Japip S., Chung T.-S., [Mixed Matrix Membranes with Nano-Sized Functional UiO-66-Type MOFs Embedded in 6FDA-HAB/DABA Polyimide for Dehydration of C1-C3 Alcohols via Pervaporation](#), *Journal of Membrane Science*, **549**: 217-226 (2018).