BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
9(2), 819-828, 2022

BSEU Journal of Science
https://doi.org/10.35193/bseufbd.1080547

e-ISSN:2458-7575 (https://dergipark.org.tr/tr/pub/bseufbd)

Araştırma/ Makalesi - Research Article

Polimerik Membranlarda Zeolit Kullanımının Pervaporasyon Performansı Üzerine Etkisinin İncelenmesi

Investigation of the Effect of Zeolite Usage on Pervaporation Performance in Polymeric Membranes

Suat Kahya[1*]

Geliş / Received: 28/02/2022 ***Revize / Revised: 27/06/2022*** ***Kabul / Accepted: 27/06/2022***

ÖZ

Bu çalışmada, pervaporasyon yöntemiyle dimetilformamit/su karışımının ayrılması amacıyla sodyum aljinat/poli (vinil alkol)/klinoptilolit kompozit membran elde edilmiştir. Çapraz bağlı membranlar, (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), termal gravimetrik analiz (TGA) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları ile karakterize edilmiştir. Akı değeri (3,266 kg/m^2 sa) yüksek bulunmasına karşın, seçicilik için arzulanan sonuca ulaşılamamıştır. Ağırlıkça % 20 DMF çözeltisi için aktivasyon enerjisi 3,720 kcal/mol olarak ölçülmüştür. Zeolit ilavesinin membran performansına etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler- Pervaporasyon, Dimetilformamit, Kompozit Membran, Aktivasyon Enerjisi

ABSTRACT

In this study, sodium alginate/poly (vinyl alcohol)/clinoptilolite composite membrane was obtained for the separation of dimethylformamide/water mixture by pervaporation method. Cross-linked membranes were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM) instruments. Although the flux value (3.266 kg/m^2 h) was found to be high, the desired result for selectivity could not be achieved. The activation energy for the 20% by weight DMF solution was measured as 3,720 kcal/mol. The effect of zeolite addition on membrane performance was investigated.

Keywords- Pervaporation, Dimethylformamide, Composite Membrane, Activation Energy

[1]*Sorumlu yazar iletişim: suattkahya@gmail.com (https://orcid.org/0000-0002-1660-5771)
Acil Yardım ve Afet Yönetimi Bölümü, Sağlık Bilimleri Fakültesi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray, Türkiye

BŞEÜ Fen Bilimleri Dergisi
9(2), 819-828, 2022

BSEU Journal of Science
https://doi.org/10.35193/bseufbd.1080547

e-ISSN:2458-7575 (https://dergipark.org.tr/tr/pub/bseufbd)

I. GİRİŞ

Pervaporasyon, zor ayrılan karışımların ya da standart ayırma işlemlerinde daha fazla enerjinin gerektiği organik/su veya organik/organik karışımların ayrılmasında kullanılır. Bu karışımlardan bazı bileşenlerin geri kazanımında etkili olan pervaporasyonda, polimerik membran kullanımı yaygındır. Son zamanlarda, sadece polimerin tek başına kullanılmadığı kompozit membranlar da bu amaç için kullanılmaktadır. Yöntemde, besleme çözeltisi, karışım halindeki bileşenlerinden birini seçimli olarak geçiren membranın bir tarafına dokunmaktadır. Membranın alt kısmına vakum ya da düşürülmüş basınç uygulanır. Permeat buharı yoğuşturularak ürünün geri dönüşümü sağlanır [1]. Bileşenin kısmi basıncı, denge buhar basıncının altına inmesi sonucu bileşen membrandan geçip buhar olarak ayrılır. Ayırma, membrandan geçen karışım bileşenlerinin permeasyon hızı ile orantılıdır [2]. Kaynama noktaları yakın olan bileşenlerden oluşan karışımları bilinen klasik ayırma işlemleriyle ayırmak zordur, bu tip karışımların ayrılması PV yöntemiyle yapılabilir [3]. PV, genellikle organik çözücülerden suyun giderilmesi ve ikili karışımların ayrılması amacıyla kullanılır [4,5].

Hidrofilik membran olan poli (vinil alkol) (PVA), sıklıkla organik çözücülerin pervaporasyon yöntemiyle dehidrasyonunda kullanılır. PVA kristalliğinin yüksek olması düşük membran geçirgenliğine sahip olmasına yol açar ve bu durum ayırma işlemlerinde PVA membranlarının etkinliğini kısıtlar [6,7].

Hidrofilik doğal bir polimer olarak sodyum aljinat (NaAlg); ucuzluk, kolay bulunabilme gibi avantajlara sahip olarak ayırma işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır [8-10]. NaAlg'ın suda çözünürlüğünün fazla olması nedeniyle sulu çözeltilerin ayrılmasında NaAlg'ın kullanımı mümkün değildir. Bu yüzden, sulu çözeltilerin ayrılması, su sevmeyen polimer ile aşılama ve çapraz bağlama yoluyla ya da alaşım oluşturma aracılığıyla gerçekleştirilebilir.

Yapıları aydınlatılmış zeolit türlerinden olan klinoptilolit, mordenit, filipsit, şabazit, stilbit, ve analsim doğada bol miktarda bulunur, ofretit, paulingit, barrerit ve mazit ise nadiren görülür. Klinoptilolit, zeolit türleri içinde en fazla bulunan doğal zeolit olarak dünyada yaygın biçimde kullanıma sahiptir. Zeolit yapı olarak, alüminosilikat iskelet, değiştirilebilen katyonlar ve zeolitik su olmak üzere üç bileşene sahiptir [11]. Düzenli yapı, geniş iç yüzey alanı, homojen boyutlu gözenekler, termal kararlılığının iyi olması gibi birçok olumlu özelliklere sahip olan zeolitler, pek çok sınai, zirai ve çevresel uygulama için kullanıma uygundur. Temiz olması, inert olması ve toksik olmaması onu vazgeçilmez yapmaktadır [12].

Membran performansını iyileştirmek için NaAlg, kitosan ve selüloz gibi doğal polimerlere zeolit katılmasıyla NaAlg'ın modifiye edilmesi gibi girişimler olmuştur. Günümüzde halen bu girişimler sürmektedir [13].

Bu çalışmada, NaAlg/PVA/Clt (Klinoptilolit) matriks membran kullanılarak dimetilformamit/su karışımlarının pervaporasyon yöntemiyle ayrılabilirliği incelenmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

A. Kullanılan Malzemeler

Çalışmada, Sigma firmasının orta viskoziteli sodyum aljinatı kullanıldı. Merck firmasından alınan N,N-Dimetilformamit su ile çözelti haline getirilerek DMF/su ayrılabilirliği amacıyla kullanıldı. Kompozit membran hazırlamak için Sigma-Aldrich firmasına ait PVA (72.000 g/mol) kullanıldı. HCl (Carlo Erba) ve kütlece % 2,5'luk glutaraldehit (Merck) çapraz bağlama amacıyla kullanıldı. Klinoptilolit (zeolit) (Etibank A.Ş.,Balıkesir-Bigadiç) membran hazırlamada kullanıldı ve tanecik büyüklüğü yaklaşık olarak 38 µm olarak ölçüldü.Çapraz bağlı çözeltiye eklenen zeolit türü heulandit grubu üyesi olan klinoptilolit'dir. Balıkesir-Bigadiç yöresinden alınan klinoptilolit Etibank A.Ş.'den temin edilmiştir. Büyük tanecik boyutlu klinoptilolit öğütülmüş ve elekten geçirilerek ≈38 µm olanlar kullanılmıştır. Zeolit eklenmesinin amacı; zeolitlerin yüksek gözenekli, sağlam yapılı, seçici difüzyon ve moleküler özelliği nedeniyle ayırma işleminde akı ve seçicilik değerlerinde performans artışının olup olmadığının araştırılmasıdır.

B. Zeolit Dolgulu Membran Elde Edilmesi

Zeolit dolgulu membran eldesi için, poli (vinil alkol) ve sodyum aljinat çözeltileri karıştırıldı. Karıştırılan sodyum aljinat ve poli (vinil alkol) çözeltilerinden hacimce 80/20'lik sodyum aljinat/poli (vinil alkol) (NaAlg/PVA) çözeltisi hazırlandı. Elde edilen çözeltiye, ½ saat boyunca yayma işlemi sonrası klinoptilolit (zeolit) eklenerek 12 saat karıştırıldı. NaAlg/PVA çözeltisi baz alınarak kullanılan klinoptilolit kütlesi saptandı. Petri

kabına alınan karışım, 60 ° C'deki etüvde 24 saat bekletilerek elde edilen membran kurutuldu. Bu membranlara glutaraldehit (v/v, % 2,5) ve HCI (v/v, % 3) ilave edilerek çapraz bağlama yapıldı. Çapraz bağlı çözeltiye, zeolit (%5-%20 arası) ilave edilerek, zeolit miktarına göre oluşturulan membranlar P-1'den başlayıp P-4'e kadar isimlendirildi. 60 ± 10 µm kalınlıktaki membranlar, pervaporasyonda kullanılana kadar saf suda tutuldu.

C. IR Analizi

NaAlg, Clt, NaAlg/PVA ve NaAlg/PVA/zeolit membranlarının ince dökülmüş filmleri hazırlandı ve membranların spektrumları Mattson-1000 model spektrometre ile elde edildi.

D. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Azot atmosferinde (10 °C/dk. ısıtma hızı) kalorimetre ile membranların DSC eğrileri elde edildi.

E. Termal Gravimetrik Analiz (DTA)

TG/DTA analiz cihazı (Japon, Schimadzu) kullanılarak, membranların termal stabilitesi 25-400 ° C sıcaklıkta taranarak (10 ° C/dk. ısıtma hızı ve 20 ml/dk. N_2 gazı geçişi) ölçüldü.

F. SEM Analizi

Altınla kaplandıktan sonra, membranların migrografları, JSM 6060 LV (Japon, JEOL) model SEM cihazı ile alındı.

G. Deneysel İşlemler

Çalışmada kullanılan membranlar hassas olarak lastik contalar yardımı ile pervaporasyon hücresine vidalanıp yerleştirildi. Pervaporasyon aparatı, sabitlenmiş sıcak su banyosuna konuldu ve düzenek hazır hale geldiği zaman vakum cihazına eklemlendi. Pervaporasyon hücresinin üst kısmına konulan farklı konsantrasyonlardaki dimetilformamit çözeltileri ile deneyler yapıldı. Peristaltik pompa, derişim polarlığını önlemek için kullanıldı ve dimetilformamit çözeltisi deney süresince bu pompadan geçirildi. Buhar fazda ayrılan ürün devar kaplarına daldırılmış tuzaklarda (sıvı azot içermekte) toplanarak tartıldı. Son olarak, Atago DD-5 tip dijital refraktometre ile ve kalibrasyon eğrisinden yardım alınarak ürünlerin dimetilformamit içerikleri tespit edildi.

Pervaporasyonda seçicilik faktörü aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\alpha_{sep.W/DMF} = \frac{P_W / P_{DMF}}{F_W / F_{DMF}} \quad (1)$$

Burada, P_W, P_{DMF} üründeki A ve B bileşenlerinin mol kesirleri, F_W ve F_{DMF} ise besleme çözeltisindeki mol kesirlerini temsil eder.

$$J = \frac{W}{A\ t} \quad (2)$$

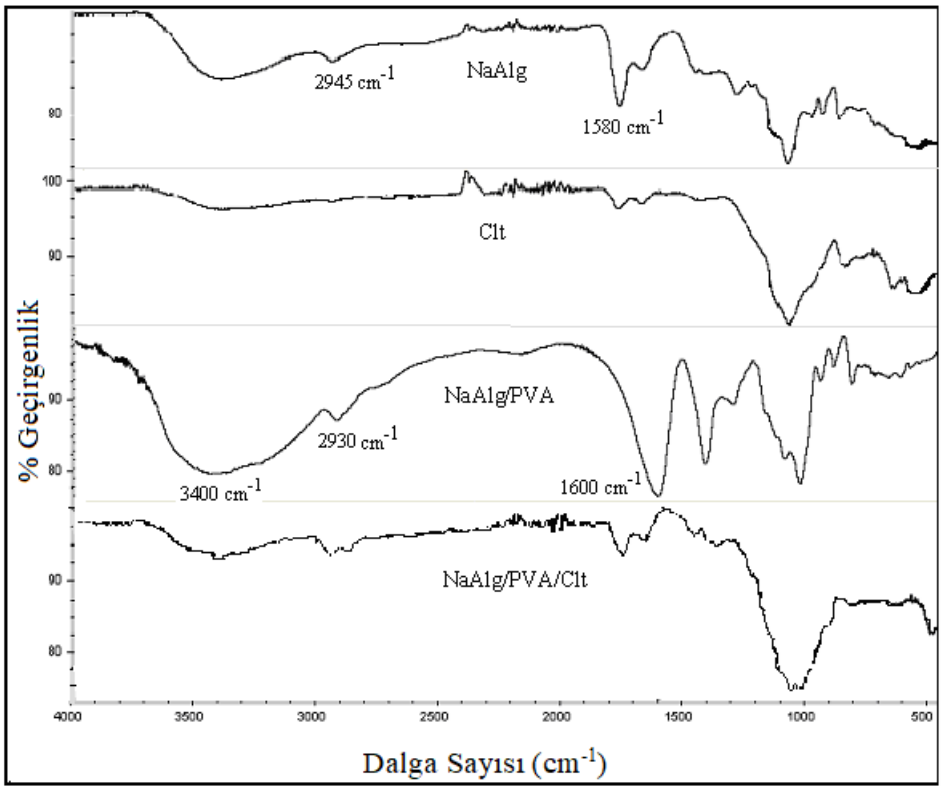
Burada, J yani akı, sıvının membrandan birim zamanda, birim alandan, hacim, kütle ya da mol cinsinden akış hızıdır. Akı, kütle cinsinden kg/m^2 sa, hacim cinsinden L/m^2 sa ve mol cinsinden mol/m^2 sa olarak ifade edilir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Membranların Karakterize Edilmesi

FTIR (Şekil 1), DSC (Şekil 2), TGA (Şekil 3) ve SEM (Şekil 4) ile zeolit dolgulu kompozit membranların karakterizasyonu yapıldı. Şekil 1'den hareketle 3000-3500 cm^{-1}'de görülen pik sodyum aljinatın O-H gerilme bandıdır. Sodyum aljinat/klinoptilolit membran için 3400 cm^{-1}'de gözlemlenen pik sodyum aljinat biriminin O-H gerilmesini gösterir. 1100 ve 1720 cm^{-1}'deki pikler sırayla sodyum aljinatın karboksilin simetrik ve asimetrik gerilmelerine aittir. 1050 - 1100 cm^{-1} arasındaki sivri pik, sodyum aljinatın C-O gerilimine veya saf klinoptilolit'deki (zeolit) silisyum-oksijen arasındaki bağlara ait olabilir. 600 ve 800 cm^{-1}'deki pikler klinoptilolit'in alüminyum-oksijen arasındaki gerilmesini temsil eder [14]. 3000-3600 cm^{-1} dalga boylarında

görülen geniş bant, PVA'nın hidroksil gruplarının (-OH) bantları gerilimi sonucu oluşmuştur. 2850-2900 arası ve 1450 cm^{-1}'deki titreşim bantları PVA'nın ara zincirindeki –CH gerilmeleri ile oluşmuştur. 1050-1170 cm^{-1} arasındaki pik C-C gerilmesi sonucu ya da karbon zincirinin aynı tarafındaki –OH grupları arasında moleküller içi hidrojen bağlarının varlığıyla açıklanabilir. NaAlg/PVA spektrumunda 3000-3500 cm^{-1}'de görülen bant, NaAlg'ın ve PVA'nın yapısındaki –OH gruplarından dolayı oldukça genişlemiştir. NaAlg'ın spektrumundaki 1580 cm^{-1}'deki pik C=O grubuna aittir. NaAlg/PVA'nın FTIR spektrumunda bu pikin 1600 cm^{-1}'e kaydığı görülmektedir. Bu kayma, PVA ile NaAlg arasındaki etkileşimin olduğunu göstermektedir. C-H grubunun gerilim bantları PVA, NaAlg ve NaAlg/PVA membranlar için sırasıyla 2950, 2945 ve 2930 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

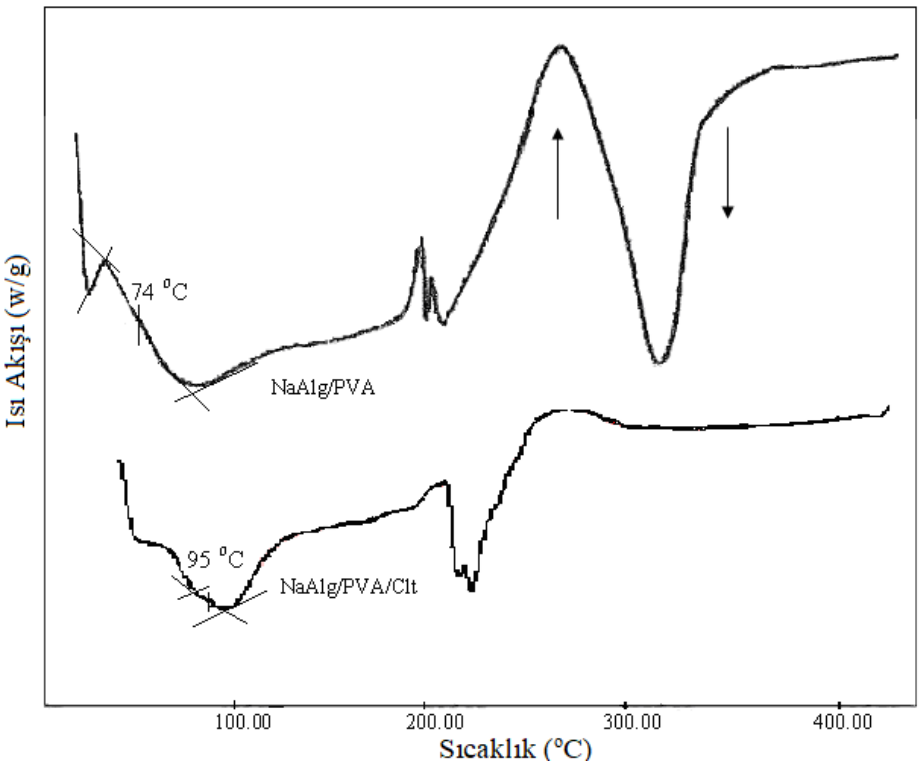


Şekil 1. NaAlg/PVA/Clt, NaAlg/PVA, NaAlg membranlarının ve klinoptilolit'in IR spektrumu

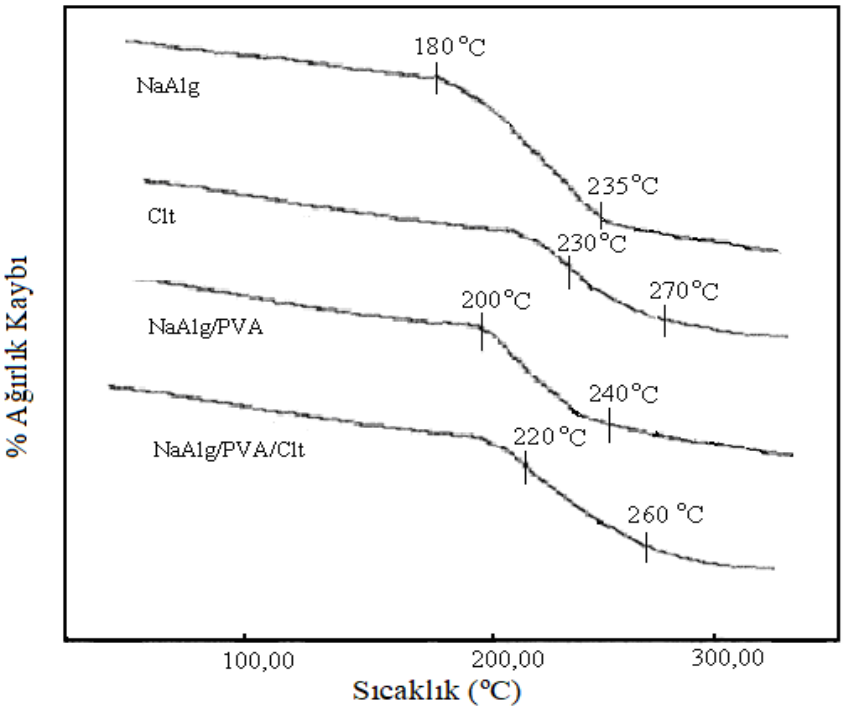
TGA ve DSC ile yapılan ısıl analiz çalışmalarının sonuçları Şekil 2 ve Şekil 3'de verildi. Şekil 2'de çalışmada kullanılan sodyum aljinat polimerinin T_g sıcaklığının 85 ºC olduğu görülmektedir. Sodyum aljinat/klinoptilolit membran için T_g değeri 92 ºC bulunmuştur. Erime noktaları keskin piklerde görülmektedir. Sodyum aljinat/klinoptilolit ve sodyum aljinatın T_g değerleri sırasıyla 195 ve 185 ºC olarak belirlenmiştir. NaAlg polimeri 85 ºC 'de Tg değerine sahiptir, NaAlg/PVA membranı için bu değer 73,5 ºC olarak belirlenmiştir. PVA için ise Tg değeri 65 ºC'dir. Bu sonuçlar PVA ve NaAlg arasında karışma olduğunun kanıtı olarak değerlendirilebilir. PVA'nın yapıya girmesiyle su molekülleri ile hidrojen bağı oluşur, membranın su tutuculuğu artar ve membran daha fazla şişer. Şişen membrandan aktarım daha kolay olur ve hem su hemde dimetilformamit molekülleri geçer. Neticede yapıya giren PVA miktarı arttıkça akı artar, suya karşı seçicilik azalır.

Klinoptilolit, sodyum aljinat ve NaAlg/Clt mebranların mukayese edilmiş TG eğrileri Şekil 3 ile verilmiştir. Çapraz bağlanmış sodyum aljinatın ağırlık kaybının 180 ºC'de başlayıp 235 ºC'de en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir. Çapraz bağlanmış sodyum aljinat/klinoptilolit ve NaAlg/PVA/Clt membran için ağırlık azalması 205 ve 220 ºC'de başlamaktadır. Klinoptilolit dolgulu membran için bozunmanın daha yüksek değerlere kaydığı görülmüştür. Klinoptilolitin, membran geçişine katkı yaptığı buradan anlaşılabilir. Çapraz bağlı NaAlg/PVA/zeolit membran 220-260 ºC aralığında ağırlık kaybına uğramıştır. NaAlg/PVA/Clt kompozit membranların termal stabilitesinde bir artış olduğuna dair bu ağırlık kaybından çıkarım yapabiliriz. Mallikarjunagouda ve Aminabhavi [15], pervaporasyon yöntemiyle toluen/alkol karışımlarının ayrılabilirliğini silikalit zeolit gömülü kitosan matriks membran kullanarak incelemişler, çapraz bağlı saf kitosan için ağırlık

kaybının 240-280 ºC ve 530-560 ºC olmak üzere iki aşamada olduğunu raporlamışlardır. Çapraz bağlı silikalit yüklü kitosanın 270-330 ºC ve 620-670 ºC civarında iki ayrı ağırlık kaybı olduğunu belirtmişlerdir.

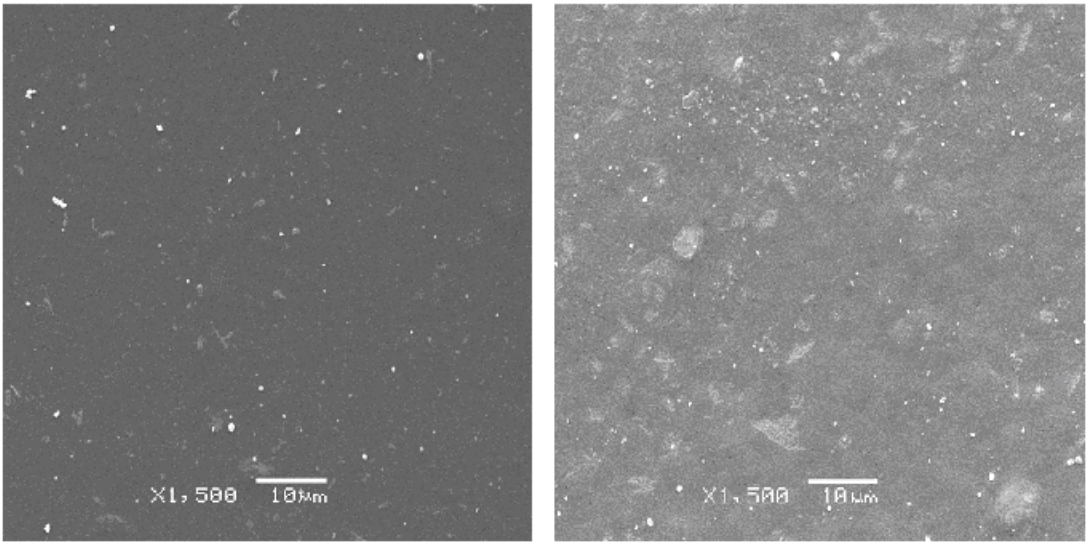


Şekil 2. NaAlg/PVA ve NaAlg/PVA/Clt kompozit membranların mukayeseli DSC eğrisi



Şekil 3. NaAlg, NaAlg/PVA, NaAlg/PVA/Clt membranların ve Clt'in karşılaştırmalı TG eğrisi

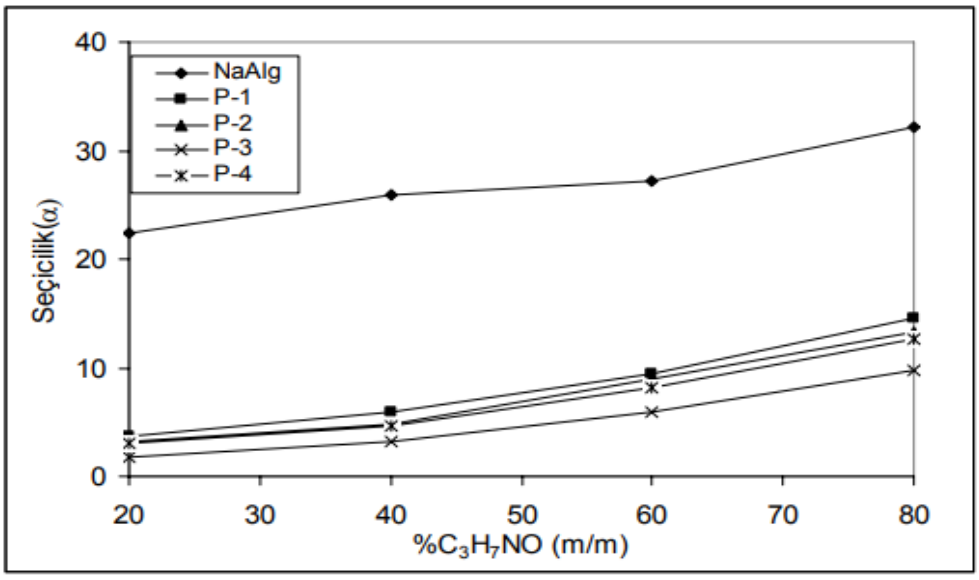
Şekil 4'de sodyum aljinat/klinoptilolit ve sodyum aljinat/PVA/klinoptilolit membranların yüzey yapısı SEM mikrografı alınarak verilmiştir. Morfolojik açıdan, sodyum aljinat/klinoptilolit membranın daha eşit dağılımlı ve az gözenekli olduğu görülmektedir.



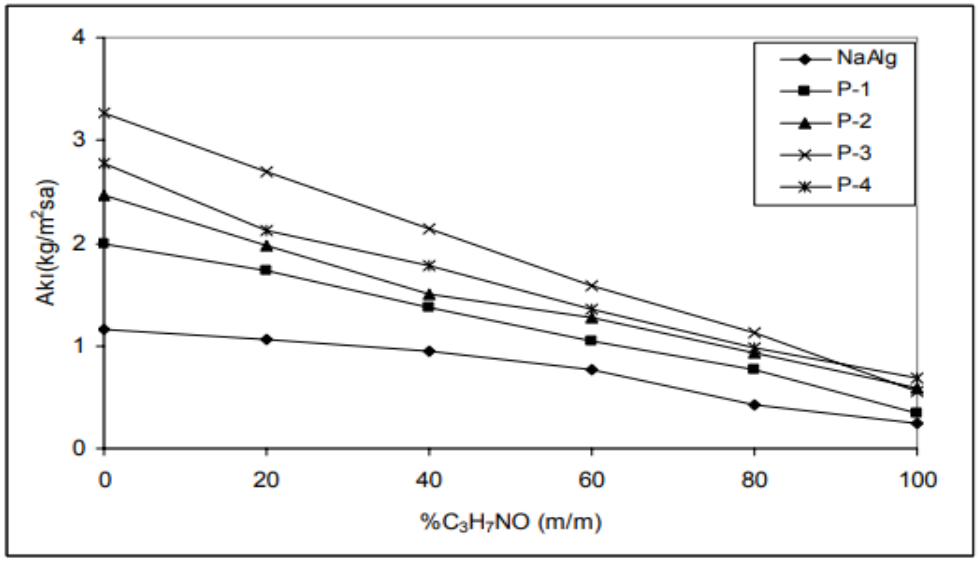
Şekil 4. NaAlg/PVA membrane ve NaAlg/PVA/Clt membranın 1500 büyütmeli SEM migrograflar

B. Pervaporasyonda Besleme Çözeltisi Derişiminin Seçicilik ve Akıya Etkisi

Önceki çalışmamızda [16] kullandığımız 60 µm olan optimum membran kalınlığı bu çalışmada da kullanıldı. Değişik derişimlerde dimetilformamit-su karışımlarının ayrılabilirliği çalışılmış, sonuçlar Şekil 5 ve 6 ile verilmiştir. Zeolit dolgulu membranlara benzer şekilde PVA ilavesiyle yüksek dimetilformamit derişimi için toplam akıda azalma, seçicilikte ise artma görülmüştür. NaAlg/zeolit membranların akısından biraz daha yüksek akı değerleri elde edilmesine karşın seçicilikte bir miktar azalma görülmüştür. Huang ve arkadaşları [17], PVA/ZSM-5 karışık matriks memranlar elde ederek izopropanol/su karışımlarının ayrılabilirliğini araştırmışlardır. Besleme çözeltisi derişiminin artmasıyla akının azaldığını, seçiciliğin ise arttığını raporlamışlardır. Bu çalışmada paralel sonuçlar elde edilmiştir.



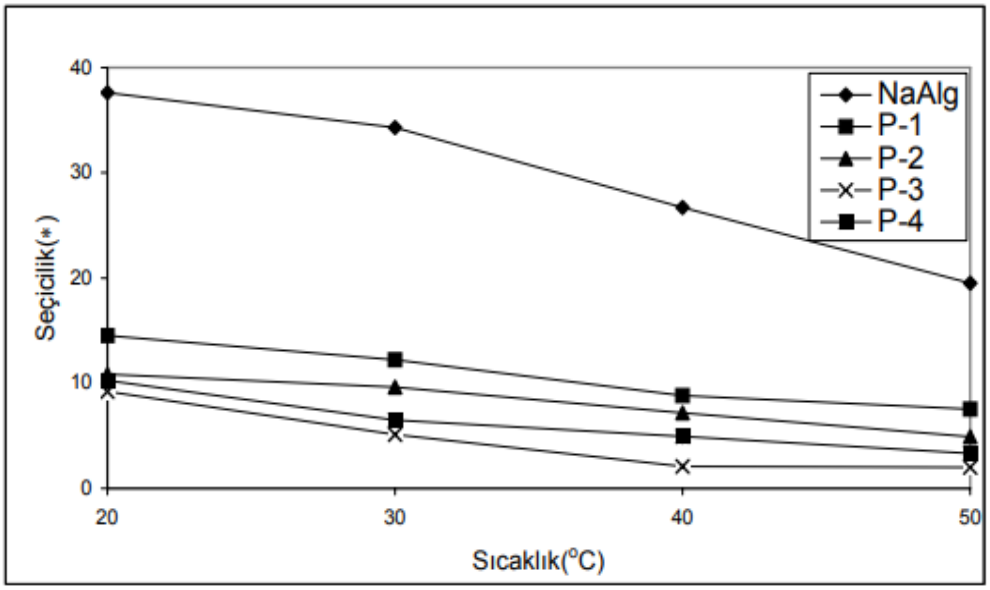
Şekil 5. NaAlg/PVA/zeolit membranlarda, pervaporasyon yönteminde seçiciliğinin bçd ile değişmesi



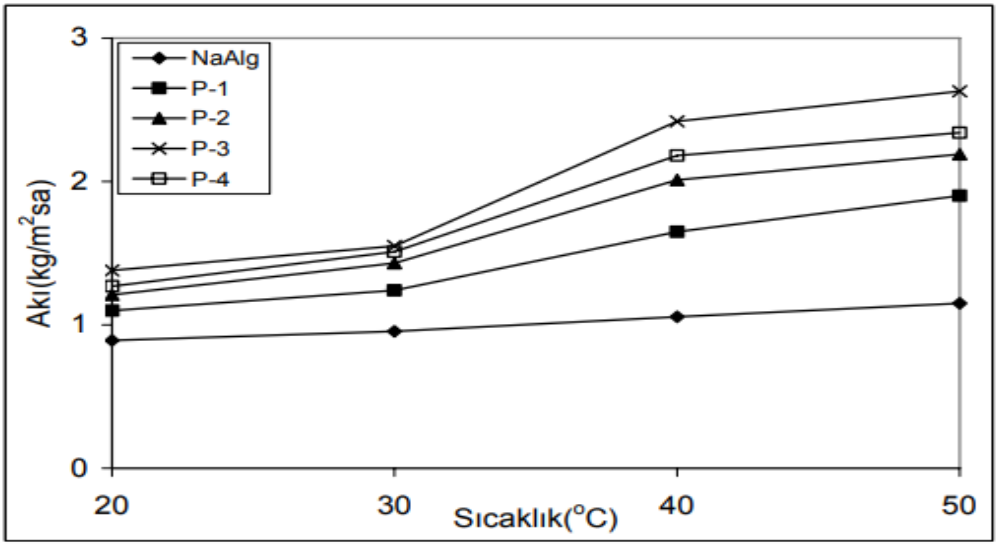
Şekil 6. NaAlg/PVA/zeolit membranlarda, pervaporasyon yönteminde akının bçd ile değişmesi

C. Pervaporasyon Yönteminde Çalışma Sıcaklığının Seçicilik ve Akıya Etkisi

Yöntemde sodyum aljinat/PVA/klinoptilolit membranlarla çalışma sıcaklığının seçicilik ve akıya etkisini incelemek amacıyla deneyler 20-50 ºC arasında yapıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 7 ve 8 ile sunulmuştur. PVA ilavesiyle elde edilen klinoptilolit dolgulu sodyum aljinat membranların tamamında sıcaklık 20 ºC' den 50 ºC'ye yükseltildiğinde seçiciliğin düştüğü, akının ise çok hızlıca yükseldiği gözlemlenmiştir. Tsai ve arkadaşları [18], polielektrolit/hidrolize poliakrilonitril kompozit membran kullanarak etanolün ayrılabilirliğini çalışmışlar ve sıcaklık artışıyla akının arttığını, seçiciliğin azaldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada da benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

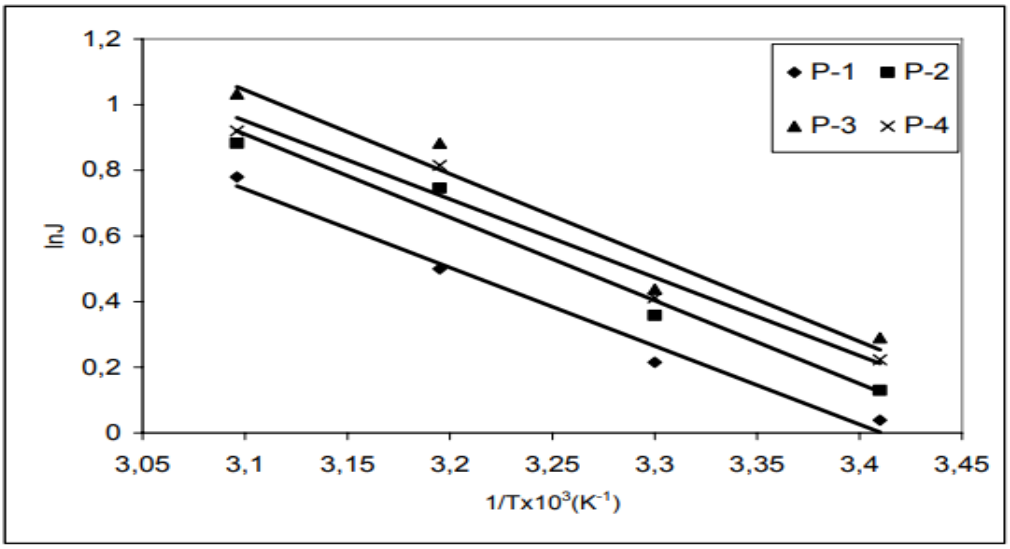


Şekil 7. NaAlg/PVA/Clt membranlar için pervaporasyon yönteminde seçiciliğin sıcaklık ile değişmesi



Şekil 8. NaAlg/PVA/zeolit membranlar için, pervaporasyon yönteminde akının sıcaklık ile değişmesi

Membran performansına etki eden önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. lnJ-1/T grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Aktivasyon enerjisi, akı-1/T grafiğinin eğiminden (%15 klinoptilolit (m/m) içeren sodyum aljinat membran için) yararlanılarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi 3,720 olarak bulunmuştur. Bu değer saf NaAlg için 6,75; NaAlg/PVA için 5,070 ve NaAlg/Zeolit için ise 4,290 olarak elde edilmiştir. Saf sodyum aljinat membran için 6,75 kcal/mol olarak bulunan aktivasyon enerjisi, klinoptilolit dolgulu membrandan daha yüksek değere ulaşmıştır. Dolgulu polimerik membranlar için aktivasyon enerjisinin az olması istenir. Aktivasyon enerjisinin düşük olması akının yüksek olacağına işaret eder. Elde edilen sonuçlar bunu teyit etmektedir.



Şekil 9. NaAlg/PVA/Clt membranlar için, lnJ'nin 1/T ile değişmesi

IV. SONUÇLAR

Çalışmada DMF-su karışımlarının ayrılabilme durumu gkutaraldehit ile çapraz bağlı NaAlg/PVA/Clt membranlar kullanılarak pervaporasyon yöntemiyle incelendi. Açıklanan veriler; 40 °C sabit sıcaklık, 0,5 mbar basınç, 60 µm membran kalınlığı ve 80/20 (v/v) NaAlg/PVA oranında değişik kütle yüzdelerinde zeolit içeren membranlar kullanılarak elde edilmiştir. Önceki çalışmalarımıza [16,19,20] göre en yüksek akı değerine ulaşılmıştır (3,266 kg/m^2 sa), geçiş aktivasyon enerjisi P-3 membran için 3,720 kcal/mol (saf NaAlg 6.750

kcal/mol) düşük bulunmuştur. Kompozit membranlar için düşük aktivasyon enerjisi daha önce belirttiğimiz gibi istenen bir durumdur. Aktivasyon enerjisinin düşük olması akının yüksek olacağına işaret etmektedir. DMF derişiminin artmasıyla seçiciliğin arttığı, akının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır.% 15 zeolit içeren membran için akı değeri 3,266 kg/m^{2}sa olarak bulunmasına karşın seçicilik değeri 2,45 olarak bulunmuştur. Düşük DMF derişiminde (yüksek su derişiminde) membranda amorf bölgelerin artması daha fazla şişmeye neden olur. Şişmenin fazla olması polimer zincirlerinin esnekliğinin artmasına yol açar ve membrandan difüzyon geçişi azalır ve neticede seçicilik düşer. Başka bir neden suyun moleküler boyutunun (0,26 nm) DMF'den (0,55nm) küçük olması olabilir. Bu durum yüksek su derişiminde seçiciliğin düşük bulunmasının nedeni olabilir. Ayrıca, yüksek DMF derişiminde membranın şişmesinin artması DMF molekülleriyle Clt matriks arasındaki etkileşimle de ilgili olabilir. DMF, yüksek dipol momente (3,85 D) sahip olduğundan Clt ve DMF'in daha güçlü etkileşimde olmasını beklemek mümkündür. Bu da seçiciliğin düşük olmasının nedenlerinden birisi olabilir

KAYNAKLAR

[1] Richardson, J. F., Harker, J. H., & Backhurst, J. R. (2002). Coulson and Richardson's Chemical Engineering. *Butterworth-Heinemann, Oxford*, 2(5), 437-474.

[2] Feng, X. & Huang, R.Y.M. (1997). Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 1048-1066.

[3] Athayde, A. L., Baker, R. W., Daniels, R., Le, M. H., & Ly, J. H. (1997). Pervaporation for wastewater treatment. *Chemtech*, 1, 34-39.

[4] Aminabhavi, T. M., Naidu, B. V. K., Sridhar, S., & Rangarajan, R. (2005). Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using polymeric membranes: Modeling and simulation aspects. *Journal of Applied Polymer Science*, 295, 1143-1153.

[5] Alghezawi, N., Şanlı, O., Aras, L., & Asman, G. (2005). Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation. *Chemical Engineering Processessing*, 44, 51-58.

[6] Rhim, J. M., Sohn, M. Y., Joo, H. J., & Lee, K. H. (1993). Pervaporation separation of binary organic aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. I. Characterization of the reaction between PVA and PAA. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 679-684.

[7] Nam, S. Y., Chun, H. J., & Lee, Y. M. (1999). Pervaporation separation of water-isopropanol mixture using carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 241-249.

[8] Kittur, A. A., Tambe, S. M., Kulkarni, S. S., & Kariduraganavar, M. Y. (2004). Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite incorporated sodium alginate membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2101-2109.

[9] Kurkuri, M. D., Toti, U. S., & Aminabhavi, T. M. (2002). Syntehesis and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for the pervaporation separation of water + isopropanol mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3642-3651.

[10] Toti, U. S. & Aminabhavi, T. M. (2004). Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separationof water + acetic acid and water + isopropanol mixtures. *Journal of Membrane Science*, 228(2), 199-208.

[11] Wang, S. & Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, Department of Chemical Engineering, Curtin University of Technology, Australia, College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, *Chemical Engineering Journal*, 11-24.

[12] Nagrockiene, D. & Girskas, G. (2016). Research into the properties of concrete modified with natural zeolite, Addition, a Department of Building Materials, Vilnius Gediminas Technical University, Lithuania, Research Institute of Buildings Materials and Products, Vilnius Gediminas Technical University. *Construction and Building Materials* 113, 964-969.

[13] Bhat, S. D. & Aminabhavi, T. M. (2006). Novel sodium alginate composite membranes incorporated with SBA-15 molecular sieves for the pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane at 30 ^{o}C. *Microporous Mesoporous Materials*, 91, 206-214.

[14] Naidu, B. V. K., Bhat, S. D., Sairam, M., Wali, A. C., Sawant, D. P., Halligudi, S. B., Mallikarjuna, N. N., & Aminabhavi, T. M. (2005). Comparison of the pervaporation separation of a water-acetonitrile mixture with zeolite-filled-polyaniline semi interpenetrating polymer network membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 1968- 1978.

[15] Mallikarjunagouda, B. P. & Aminabhavi, T. M. (2008).Pervaporation separation of toluene/alcohol mixtures using silicalite zeolite embedded chitosan mixed matrix membranes. *Separation and Purifcation Technology*, 62, 128-136.
[16] Kahya, S., Kondolot Solak, E., & Şanlı, O. (2010). Sodium alginate/poly(vinyl alcohol) alloy membranes for the pervaporation, vapor permeation and vapor permeation with temperature difference separation of dimethylformamide/water mixtures: A comparative study. *Vacuum*, 84, 1092-1101.
[17] Huang, Z., Ru, X., Zhu, Y. T., Guo, Y., & Teng, L. (2019). Poli(vinyl alcohol)/ZSM-5 zeolite mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol/water solution through response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, 144, 19-34.
[18] Tsai, H. A., Hsu, C. Y., Huang, S. H., Lee, K. R., & Hung, W. S. (2018). The preparation of polyelectrolyte/hydrolyzed polyacrylonitrile composite hollow fiber membrane for pervaporation. *Journal of Taiwan Institue of Chemical Engineers*, 91, 623-633.
[19] Kahya, S., Şanlı, O., & Çamurlu, E. (2011). Crosslinked sodium alginate and sodium alginate-clinoptilolite (natural zeolite) composite membranes for pervaporation separation of dimethylformamide-water mixtures: A comparative study. *Desalination and Water Treatment*, 25, 297-309.
[20] Kahya, S. & Şanlı, O. (2014). Separation of dimethylformamide/water mixtures through sodium alginate and sodium alginate/clinoptilolite composite membranes by vapor permeation with and without feed-membrane temperature difference. *Desalination and Water Treatment*, 52, 3517-3525.