



## جداسازی مخلوط آب و استون توسط نانولوله‌های سیلیکون کاربیدی

جعفر عظمت\*

گروه آموزش شیمی، دانشگاه فرهنگیان، صندوق پستی ۸۸۹-۱۴۶۶۵ تهران. ایران

**چکیده:** یکی از چالش‌های مهم در حوزه شیمی و مهندسی، جداسازی مخلوط‌های آب و مواد از همدیگر می‌باشد. در این مقاله، به بررسی جداسازی مخلوط آب و استون با استفاده از نانولوله‌های سیلیکون کاربیدی با کایرالیته (۴،۴) و (۵،۵) با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته شده است. نتایج پژوهش نشان داد مخلوط آب و استون با استفاده از نانولوله‌های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) قابل جداسازی است، به نحوی که مولکول‌های آب از نانولوله‌های ذکر شده عبور کرد ولی مولکول‌های استون به دلیل اندازه بزرگ و ممانعت فضایی قادر به عبور از آنها نبودند. در مقابل، در سیستم شامل نانولوله‌های (۵،۵) هر دو گونه قادر به عبور از نانولوله بودند، لذا این سیستم قادر به جداسازی مخلوط حاضر نبود. نتایج بدست آمده توسط آنالیز پتانسیل نیروی میانگین قابل اعتبارسنجی بود و نتایج نشان داد که در نانولوله‌های (۴،۴) به دلیل ممانعت فضایی مولکول‌های استون قادر به عبور از آنها نیستند. علاوه بر این، در این پژوهش تاثیر افزایش فشار اعمالی به سیستم و افزایش دمای سیستم بررسی شد. همچنین تاثیر میدان الکتریکی نیز در فرایند جداسازی نیز مورد بررسی قرار گرفت.

**واژگان کلیدی:** نانولوله سیلیکون کاربیدی، آب، استون، پتانسیل نیروی متوسط، جداسازی.

[j.azamat@cfu.ac.ir](mailto:j.azamat@cfu.ac.ir)

می‌کند و یک حلال مهم برای تمیز کردن در آزمایشگاه است. برای محلول آبی استون، تقابل گروه کربونیل استون با آب، پیوند هیدروژنی ایجاد می‌کند. استون اگرچه به شدت قابل اشتعال است، ولی به طور گسترده به عنوان حلال برای حمل و نقل ایمن و ذخیره‌سازی استیلن به کار می‌رود. در حدود یک سوم از استون تولید شده به عنوان حلال استفاده می‌شود.

استون به عنوان یک حلال قطبی، می‌تواند به هر نسبتی با آب مخلوط شود تا یک مخلوط امتزاج پذیر ایجاد شود. نقطه جوش استون ۵۶/۵۳ درجه سانتی‌گراد است. در دما و فشار معین، مخلوط آب و استون می‌تواند بسته به نسبت استون به

### ۱- مقدمه

مخلوط‌های دوتایی آبی به دلیل کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف صنعتی، به طور گسترده مورد بررسی قرار می‌گیرند. در برخی موارد، این مخلوط‌های دوتایی ویژگی‌های متفاوتی از ماده خالصی که از آن‌ها ساخته می‌شوند، دارند. استون  $((\text{CH}_3)_2\text{CO})$  یکی از حلال‌های آلی صنعتی است که طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی دارد و حلال خوبی برای بسیاری از پلاستیک‌ها و برخی الیاف مصنوعی است. استون یک مایع بی‌رنگ، فرار، شدیداً قابل اشتعال است و تعداد زیادی از مولکول‌های آلی را حل

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۵/۲۵

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۶/۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۶/۲۲

پاییز ۱۴۰۳ | شماره ۳ | سال یازدهم

آب، آژوتروپ تشکیل دهد. هنگامی که آژوتروپ تشکیل شد، استون و آب همزمان تبخیر می شوند و فرآیند جداسازی را خراب می کنند. با این حال، در فشار اتمسفر، مخلوط استون و آب به شکل آژوتروپیک نیست. جداسازی استون از محلول آبی در فرآیند بیوشیمیایی بسیار مهم است. مخلوط آب و استون با وجود عدم تشکیل مخلوط آژوتروپیک در فشار اتمسفر، از نظر جداسازی به علت امتزاج پذیری بالا یک چالش محسوب می شود. مخلوط آب و استون یک مخلوط غیر ایده آل است که رفتار فازی کاملاً غیرعادی را نشان می دهد. برای یک مخلوط غیر ایده آل، قانون راول را نقض می کند و منحرف می شود. با توجه به تفاوت در نقطه جوش استون و آب، تقطیر سنتی اغلب برای جدا کردن استون از سیستم آب-استون استفاده می شود.

در صنایع شیمیایی، جداسازی مخلوط های مایع چند جزئی به یک یا چند محصول با خلوص بالا، یکی از حیاتی ترین وظایف است. روش های مختلفی برای جداسازی این مخلوط استفاده می شود، مانند تقطیر، استخراج مایع-مایع، تبلور، تبخیر و غیره که در این میان تقطیر به مراتب گسترده ترین و طولانی ترین است. امروزه دانشمندان در تلاشند تا روش های جدیدی پیدا کنند تا آن ها را قادر سازند تا بدون مصرف کردن انرژی بیشتر، حلال ها را از سایر اجزای محلول تفکیک نمایند [۱-۳]. استفاده از نانولوله ها برای جداسازی این مخلوط ها ایده ای نوین است که ممکن است به دلیل خصوصیات خاص نانولوله ها، مزیت هایی داشته باشد. یکی از این نانوساختارها، نانولوله های سیلیکون کاربیدی هستند. برای تولید نانولوله های سیلیکون کاربیدی از روش های مختلفی مانند روش تحت فشار گرمایی همراه با محلول های شیمیایی، و تحت فشار گرمایی همراه با گازهای شیمیایی استفاده می شود. این فرآیندها به ویژه برای کنترل اندازه و شکل نهایی نانولوله ها اهمیت دارند. نانولوله های سیلیکون کاربیدی دارای خواص الکترونیکی، مکانیکی، حرارتی و شیمیایی منحصر به فردی هستند. این خواص شامل هدایت الکتریکی بسیار بالا، مقاومت مکانیکی قابل توجه، پایداری شیمیایی در دماهای بالا، و خاصیت هیدروفوبیک می باشند. این نانولوله ها دارای خواص ویژه ای هستند که می توانند به عنوان جاذب، کاتالیزور یا فیلترهای بسیار کارآمد عمل کنند. نانولوله های سیلیکون کاربیدی به طور کلی معمولاً به محیط زیست آسیب

نمی رسانند. با این حال، همواره باید احتیاطات لازم در مورد استفاده و دفع این نانوذرات به عمل آید. نانولوله های سیلیکون کاربیدی از جمله نانومواد هستند که می توانند در صنعت برای انجام فرآیندها و جداسازی های مخلوط های مختلف به کار روند.

با توجه به تنوع اندازه نانولوله های سیلیکون کاربیدی، می توان نوعی از آن را یافت که دارای قطر مناسبی باشد تا اجازه دهد مولکول های آب از آنها به راحتی عبور کنند ولی مولکول های استون به دلیل اندازه بزرگتر نتوانند از آنها عبور کنند. به هر حال، با توجه به این که اطلاعات کافی برای بررسی جزئیات مکانیزم ها و بهبودهای احتمالی در جداسازی نانولوله های سیلیکون کاربیدی در دماهای مختلف وجود نداشت، لذا این پژوهش انجام گرفت. جداسازی توسط نانولوله های سیلیکون کاربیدی یک موضوع پژوهشی جذاب و نوآورانه است که در حال حاضر به عنوان یکی از بخش های مهم نانو تکنولوژی مورد مطالعه قرار می گیرد. این فرایند جداسازی می تواند برای جداسازی مواد مختلف در سطح نانو با توجه به خصوصیات ویژه نانولوله های سیلیکون کاربیدی استفاده شود. در ادامه، به برخی از فرایندهای جداسازی با استفاده از نانولوله های سیلیکون کاربیدی می پردازیم:

(۱) جداسازی نانوذرات: نانولوله های سیلیکون کاربیدی با ساختار نانومتریکی خود، قابلیت جذب نانوذرات را دارند. این نانوذرات می توانند نانوذرات فلزی، نانوذرات سیلیکا و ذرات دیگر باشند. با استفاده از این خاصیت، نانولوله های سیلیکون کاربیدی می توانند نانوذرات مختلف را از محیط های مختلف جدا کنند.

(۲) جداسازی مخلوط های آژوتروپیک: همانطور که پیش تر ذکر شد، مخلوط های آژوتروپیک به علت دمای ثابت از بین بردن نیاز به روش های جداسازی خاصی دارند. احتمالاً با تغییر خصوصیات سطح نانولوله های سیلیکون کاربیدی، می توان این جداسازی را در دماهای مختلف بهبود بخشید.

(۳) فیلتراسیون نانوذرات: نانولوله های سیلیکون کاربیدی می توانند به عنوان فیلترهای نانویی عمل کنند. با تنظیم سایز مناسب نانولوله ها و تغییر خصوصیات آنها، می توان اجازه عبور مواد مورد نظر (مانند آب یا گازها) را داده و از ذرات بزرگ تر جلوگیری کرد.

۴) تصفیه آب: نانولوله‌های سیلیکون‌کاربیدی می‌توانند در فرایندهای تصفیه آب نقش مهمی ایفا کنند. با جذب آلاینده‌ها یا نانوذرات مخرب از آب، می‌توان کیفیت آب را بهبود بخشید و آب را مناسب برای مصارف مختلف (مانند شرب، کشاورزی و صنعت) کرد.

محدودیت اصلی این مطالعه اعتبار سنجی نتیجه شبیه‌سازی به دست آمده از شبیه‌سازی با منبع قابل اعتماد داده‌های تجربی است. داده‌های تجربی برای مخلوط استون-آب به راحتی در ادبیات باز موجود نیست و بررسی‌های انجام شده نشان داد که هنوز این سیستم به صورت عملی مطالعه نشده است. به همین جهت کار انجام شده می‌تواند برای شروع کارهای عملی راهنما و منبع قابل اعتمادی باشد.

## ۲- مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

### ۲-۱- آماده‌سازی سیستم

محاسبات دینامیک مولکولی یکی از دقیق‌ترین روشها برای بررسی فرایندها و برهمکنش بین ساختارها در مقیاس اتمی است. این روش پنجره‌ای را برای رفتار میکروسکوپی یک سیستم نانومقیاس از طریق محاسبه موقعیت هر اتم در طول یک دوره زمانی خاص باز می‌کند. دینامیک مولکولی به حرکت فیزیکی اتم‌ها و مولکول‌ها با استفاده از قانون دوم نیوتن اشاره دارد. در این پژوهش از نانولوله‌های سیلیکون‌کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵) به قطر تقریبی ۶/۹۴ آنگستروم و ۸/۵۹ آنگستروم و طول ۲۵ آنگستروم استفاده شد. برای شروع شبیه‌سازی باید پیکربندی اولیه سیستم طراحی و آماده می‌شد.

به منظور اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های انجام شده، می‌بایست نتایج این کار با یک کار تجربی مشابه مقایسه می‌شد. ولی به دلیل عدم وجود سیستم مشابه در کارهای تجربی، اعتبار سنجی نتایج به شیوه‌ای دیگر انجام شد. به این نحو که جعبه‌های شبیه‌سازی آب و استون خالص با استفاده از میدان نیروی مورد نظر شبیه‌سازی شد و ضریب نفوذ گونه‌های موجود در این جعبه‌های شبیه‌سازی محاسبه شد و مقدار آنها با مقدار بدست آمده از داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شد که نتایج نشان داد که داده‌های تئوری و آزمایشگاهی هم‌خوانی خوبی با

هم داشتند و لذا بر این اساس می‌توان به سایر نتایج حاصل از شبیه‌سازی اعتماد کرد.

ضریب نفوذ آب در جعبه خالص آب و نیز ضریب نفوذ استون در جعبه خالص استون در دمای ۲۹۸ کلوین بدست آمد که محاسبات مقدار  $2.83 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  برای آب خالص و مقدار  $1.221 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  برای استون خالص را نشان داد که این عدد با مقادیر بدست آمده در مطالعات تجربی تطابق خوبی داشت [۴-۶]. در عین حال این نتایج نشان داد که میدان نیروی انتخاب شده برای این پژوهش، مناسب می‌باشد.

در ادامه، مخلوط آب-استون تهیه شد. البته قبل از ایجاد سیستم نهایی که شامل نانولوله و مخلوط آب-استون بود، کمینه‌سازی انرژی برای جعبه مخلوط آب-استون در دمای ۲۹۸ کلوین انجام گرفت. پس از کمینه‌سازی انرژی این جعبه شبیه‌سازی، از آن به عنوان جعبه مخلوط حلال آب-استون جهت اضافه شدن به سیستم اصلی شبیه‌سازی در کنار نانولوله‌های مورد نظر استفاده شد و جعبه نهایی شبیه‌سازی همانطور که در شکل ۱ مشخص است، ایجاد شد و شبیه‌سازی دینامیک مولکولی برای بررسی عبور آب یا استون از درون نانولوله‌های سیلیکون‌کاربیدی صورت گرفت. این جعبه شبیه‌سازی دارای مخلوط آب-استون (۳۰۰ مولکول آب و ۷۵ مولکول استون) بود. ابعاد کلی جعبه شبیه‌سازی نیز  $144 \times 30 \times 30$  آنگستروم بود که شامل مخلوط حلال، نانولوله و صفحات گرافن به عنوان دیواره بود.

نانولوله‌های به کار برده شده در این کار شامل نانولوله‌های سیلیکون‌کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵) بود. البته علاوه بر این دو نوع، نانولوله‌های با قطر بزرگتری نیز استفاده شدند که به دلیل بزرگی قطر آنها، قادر به جداسازی مخلوط مورد نظر آب-استون نبودند و هر دو گونه از آنها عبور می‌کرد.

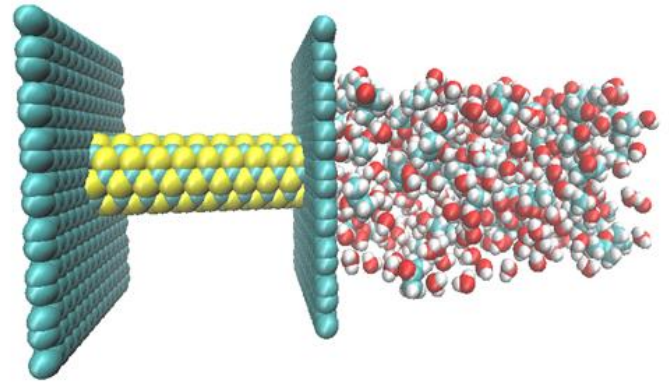
$$E_{LJ} = \left\{ 4\sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b} \left[ \left( \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2r_{ab}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{q_a \cdot q_b}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}} \right\} \quad (1)$$

که در این رابطه  $\sigma_a$  و  $\varepsilon_a$  پارامترهای لنارد جونز برای گونه اتمی  $a$  هستند، و  $r_{ab}$  فاصله بین دو اتم  $a$  و  $b$  می‌باشد. همچنین  $q_a$  و  $q_b$  بارهای جزئی اتم‌های مربوطه هستند که مقادیر آنها در جدول ۱ آورده شده است. میدان نیروی به کار رفته در کار میدان نیروی CHARMM36 [۱۳] بود. برای محاسبه برهمکنش‌های غیرپیوندی بین گونه‌های مختلف در یک سیستم نیز از قوانین ترکیب لورنز- برتوله استفاده می‌شود [۱۴].

جدول (۱) پارامترهای لنارد جونز مورد استفاده برای گونه‌های مختلف

گونه اتمی	$\varepsilon$ (Kcal/mol)	$R_{min}$ (Å)	بار جزئی (q)
کربن در گروه کربونیل استون	0.1100	4.000	0.448
اکسیژن در گروه کربونیل استون	0.1200	3.400	-0.570
کربن در استون	0.0550	4.350	+0.061
هیدروژن در استون	0.0220	2.640	0.000
هیدروژن در آب	0.0460	0.449	+0.417
اکسیژن در آب	0.1521	3.536	-0.834
سیلیکون در نانولوله	0.469	3.32	+0.6
کربن در نانولوله	0.086	3.04	-0.6
کربن در گرافن	0.086	3.82	0

در این پژوهش به منظور جداسازی مخلوط مورد نظر توسط نانولوله‌های سیلیکون کاربیدی، نیاز به اعمال یک نیروی خارجی به سیستم طراحی شده بود. این کار با اعمال یک نیروی



شکل (۱) نمایی از جعبه شبیه‌سازی به ابعاد  $30 \times 30 \times 144$  آنگستروم شامل مخلوط آب- استون (در سمت چپ جعبه)، صفحات گرافن (آبی رنگ)، نانولوله سیلیکون کاربیدی (زرد و آبی).

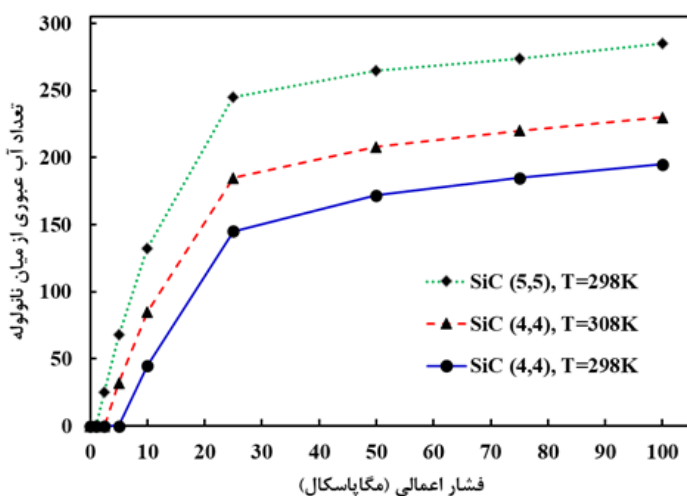
در این پژوهش، از گام زمانی ۱ فمتوثانیه و شعاع قطع ۱۲ آنگستروم برای برهم‌کنش‌های وان‌دروالسی و همچنین از روش PME برای نیروهای بلندبرد استفاده شد [۷]. در تمامی شبیه‌سازی‌ها ابتدا سیستم‌ها به تعادل رسیده و سپس توسط ترموستات لانگوین دمای آن به ۲۹۸ کلوین رسید [۸] و در نهایت تمامی شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مدت زمان ۱۰ نانوثانیه انجام شد. البته در بخشی از کار به منظور مطالعه تاثیر افزایش دما بر سیستم، علاوه بر دمای حاضر، دمای ۳۰۸ کلوین نیز مورد بررسی قرار گرفت. البته به دلیل نقطه جوش پایین استون، بررسی دماهای بالاتر توجیه علمی نداشت.

در طول شبیه‌سازی، نانولوله‌ها و دیواره‌های گرافن ثابت بوده در حالی که آب و استون قادر به حرکت بودند. در ضمن نانولوله‌ها نیز ثابت شده بودند. از مدل آب TIP3P در این پژوهش استفاده شد [۹]. تمامی شبیه‌سازی‌ها توسط نرم‌افزار NAMD2.14 [۱۰] انجام گرفته و با استفاده از نرم‌افزار VMD1.9.3 [۱۱] آنالیز نتایج و نمودارها بدست آمده است. لازم به ذکر است تمامی شبیه‌سازی‌ها ۳ الی ۴ بار تکرار شده‌اند و نتایج نمودارها حاصل از میانگین نتایج شبیه‌سازی‌ها می‌باشد. انرژی برهمکنش‌های وان‌دروالسی در این سیستم، از طریق رابطه (۱) محاسبه شد [۱۲]:

جداسازی مخلوط آب- استون استفاده شد. در شرایط عادی و بدون اعمال هیچ نیروی خارجی، فرآیند جداسازی رخ نداد و گونه های موجود وارد نانولوله نشدند، لذا نیاز به اعمال یک نیروی خارجی به سیستم بود تا این فرآیند صورت گیرد. لذا همان طور که در بخش قبلی توضیح داده شد، فشار خارجی در محدوده مشخصی به سیستم اعمال شد تا روند جداسازی گونه ها بررسی شود. این کار در فشارهای مختلف انجام شد و تعداد گونه های عبوری از مسیر نانولوله رصد و شمارش شد. البته میزان و نوع گونه های عبوری در دو نانولوله متفاوت بود که در ادامه به نتایج کار اشاره خواهد شد.

### ۳-۱- عبور حلال از نانولوله ها

در سیستم حاضر ابتدا نانولوله سیلیکون کاربیدی (۴،۴) بررسی شد و از آن به عنوان کانال در جعبه شبیه سازی استفاده شد. در عدم حضور نیروی خارجی هیچ گونه ای وارد نانولوله نشد. این اتفاق در مورد استون به دلیل بزرگی اندازه آن و در مورد آب به دلیل آب گریز بودن این نوع نانولوله بود. لذا به منظور هدایت گونه ها از کانال نانولوله، به سیستم فشار خارجی اعمال شد. در ابتدا و در فشارهای پایینی همچنان گونه ها قادر به عبور از نانولوله نبودند ولی با افزایش فشار اندک اندک این روند شروع شد و همان طور که در شکل ۲ مشاهده می شود، در فشارهای مختلف میزان مختلفی از مولکول های آب از نانولوله (۴،۴) و (۵،۵) عبور کرد.



شکل (۲) میزان عبور مولکول های آب از طریق نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵) در فشارهای مختلف.

ثابت در جهت های  $X, Y, Z$  بر روی مولکول های مورد نظر صورت گرفت. به این منظور نیروی  $F$  در جهت محور  $Z$  سیستم اعمال شد که این نیرو به صورت فشار هیدرواستاتیک خارجی در سیستم احساس می شود. رابطه (۲) بیان کننده رابطه میان نیروی اعمالی و فشار هیدرواستاتیک متناظر است [۱۵]:

$$F = \frac{\Delta P \times A}{n} \quad (2)$$

در این رابطه  $F$  (pN) میزان نیروی اعمالی به هر مولکول آب،  $\Delta P$  (MPa) فشار هیدرواستاتیک جعبه شبیه سازی،  $A$  (m<sup>2</sup>) مساحت سطح مقطع غشا،  $n$  تعداد مولکول های آب موجود در سیستم است. این روش در بسیاری از کارهای دیگر نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۶-۲۰]. محدوده فشار اعمالی به سیستم از ۵ تا ۱۰۰ مگاپاسکال بود. این محدوده به این جهت انتخاب شد که در پایین تر از این محدوده عملاً هیچ گونه ای از سیستم عبور نمی کرد و اعمال فشاری بالاتر از این محدوده نیز نیازی نبود، چون تقریباً در بالاترین فشار اعمالی جداسازی کامل رخ داد و به جهت رعایت پایداری سیستم و صرفه جویی در انرژی، فشارهای بالاتر از ۱۰۰ مگاپاسکال به سیستم اعمال نشد.

برای بررسی احتمال عبور یا عدم عبور آب و استون از مسیر داخل یک نانولوله، می توان از محاسبات پتانسیل نیروی میانگین<sup>۱</sup> بهره برد. در این پژوهش برای بدست آوردن PMF، از روش نمونه برداری چتری استفاده شد. بدین منظور یک پتانسیل بایاس هماهنگ برای هر مولکول تست شد. گونه های مورد نظر در جهت  $Z$  سیستم، از ۱۵- تا ۱۵+ آنگستروم در حال حرکت قرار گرفتند. هر کدام از پنجره های شبیه سازی، به مدت ۱ نانوثانیه شبیه سازی شده و در نهایت اطلاعات بدست آمده با استفاده از برنامه WHAM آنالیز شد تا PMF آب و استون در سیستم مورد نظر بدست آید.

### ۳- نتایج و بحث

در این تحقیق از نانولوله های سیلیکون کاربیدی با کایرالیته (۴،۴) و (۵،۵)، در دو سیستم به صورت جداگانه، جهت

<sup>1</sup> Potential of mean force (PMF)

استون فقط قادر به عبور از نانولوله (۵،۵) شد. این بررسی بدین منظور انجام شد که نشان دهیم رفتار سیستم های مورد مطالعه به صورت خالص و یا مخلوط با هم تفاوتی دارند یا نه. البته در این جا به میزان عبور گونه‌ها در سیستم های خالص اشاره‌ای نمی‌شود، زیرا که مقدار عبور آنها در سیستم های خالص نمی‌تواند نشانگر پارامتر تاثیرگذاری در جداسازی سیستم مخلوط آب/استون باشد.

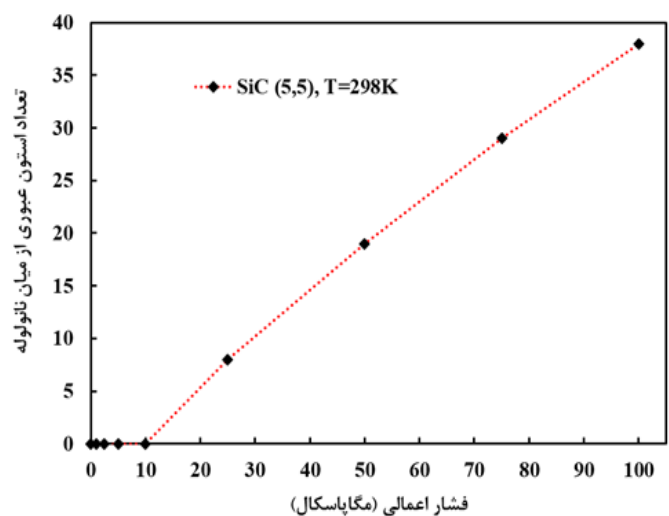
همان طور که گفته شده، جهت عبور و جداسازی حلال ها از طریق نانولوله های مذکور، از فشار خارجی به عنوان یک نیروی خارجی جهت اعمال نیرو به گونه های موجود استفاده شد تا بتوانند از نانولوله عبور کنند. در بخش دیگری از کار از میدان الکتریکی نیز به عنوان نیروی خارجی استفاده شد تا تاثیر آن نیز در عبور گونه ها از نانولوله بررسی شود. نتایج نشان داد که اعمال میدان الکتریکی خارجی در عبور گونه‌ها از نانولوله تاثیری نداشت و نتوانست به عنوان یک نیروی خارجی باعث عبور گونه ها از نانولوله شود. البته مطالعات قبلی زیادی در این زمینه انجام شده که نشان داده با استفاده از اعمال میدان الکتریکی می‌توان به جداسازی گونه‌های متفاوت دست یافت [۲۱-۲۳]. البته نقطه مشترک این مطالعات یونی بودن گونه های مورد بررسی بوده، به این معنی که اعمال میدان الکتریکی در جداسازی گونه‌های یونی از هم دیگر موثر واقع می‌شود، ولی در سیستم حاضر که گونه‌های مورد بررسی به صورت مولکولی بودند، اعمال میدان الکتریکی بر روند جداسازی آنها مؤثر واقع نشد.

### ۳-۲- بررسی برهمکنش دیواره نانو لوله‌ها با آب و استون از طریق پتانسیل نیروی میانگین

به منظور بررسی قابلیت عبور گونه های مورد بررسی قبل از انجام شبیه سازی دینامیک مولکولی، برهمکنش دیواره نانولوله های سیلیکون کاربیدی با مولکول های آب و استون مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پتانسیل نیروی میانگین مولکول‌های آب و استون در دو سیستم شامل نانولوله های (۴،۴) و (۵،۵) محاسبه شد که در شکل ۴ نمایش داده شده است. این پارامتر نشانگر میزان برهمکنش نانولوله مورد نظر با آب و استون است. نتایج حاصل از این آنالیز منطبق بر نتایج حاصل از شبیه سازی است.

همان طور که در شکل نیز دیده می‌شود، میزان عبور آب در نانولوله های (۴،۴) در دو دمای ۲۹۸ کلین و ۳۰۸ کلین بررسی شده است و نتایج نشان داد که با افزایش دمای سیستم، تعداد مولکول های آب عبوری از سیستم زیادتر شد. البته در نانولوله های (۵،۵) تاثیر افزایش دما بر روی سیستم بررسی نشد، زیرا در این سیستم میزان عبور به اندازه کافی بالا بود.

در هیچ یک از فشارهای بررسی شده در سیستم شامل نانولوله (۴،۴) مولکول های استون قادر به عبور از نانولوله نبودند که این مساله در واقع خواست اصلی این پژوهش بود، زیرا که با عبور آب و عدم عبور استون فرایند جداسازی آب از استون توسط این سیستم رخ داد. ولی در سیستم شامل نانولوله (۵،۵) با وجود اینکه به دلیل اندازه بزرگ آن، میزان عبور آب زیاد تر بود ولی علاوه بر آب، مولکول های استون نیز از فشار ۲۵ مگاپاسکال به بعد قادر به عبور از نانولوله شدند. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش میزان فشار اعمالی به سیستم، تعداد استون های عبوری از نانولوله (۵،۵) نیز افزایش می‌یابد.



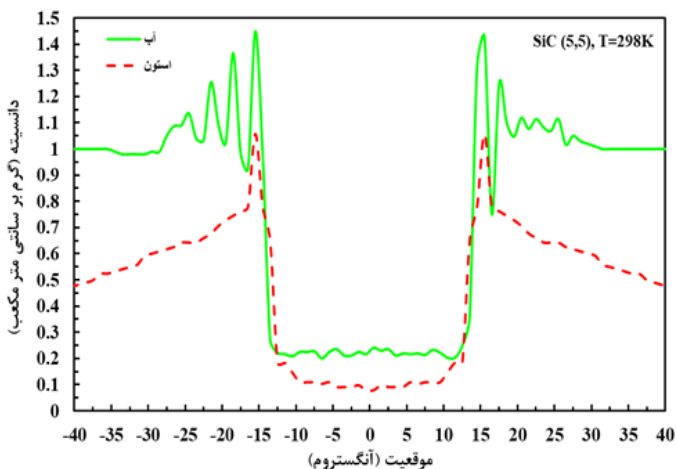
شکل (۳) میزان عبور مولکول های استون از طریق نانولوله سیلیکون کاربیدی (۵،۵) در فشارهای مختلف در دمای ۲۹۸ کلین.

البته در مطالعه حاضر روند عبور گونه های آب و استون از داخل نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵) در سیستم های تکی شامل فقط آب و فقط استون نیز بررسی شد که روند عبور (عبور یا عدم عبور گونه) از طریق نانولوله های مربوطه همانند سیستم مخلوط بود، به نحوی که مولکول های آب در سیستم تکی از هر دو نانولوله عبور کردند ولی مولکول های

انرژی آب و استون، هر دو گونه قادر به عبور از نانولوله مورد نظر شدند که البته با توجه به پایین بودن میزان سد انرژی برای مولکول های آب، تعداد آب های عبوری به مراتب از استون های عبوری بیشتر بود. در عین حال میزان فشار اعمالی لازم برای شروع عبور مولکول های آب از این نانولوله به میزان  $2/5$  مگاپاسکال بود که در مقایسه با مقدار آن برای استون ( $25$  مگاپاسکال) به مراتب عدد کوچکتری است.

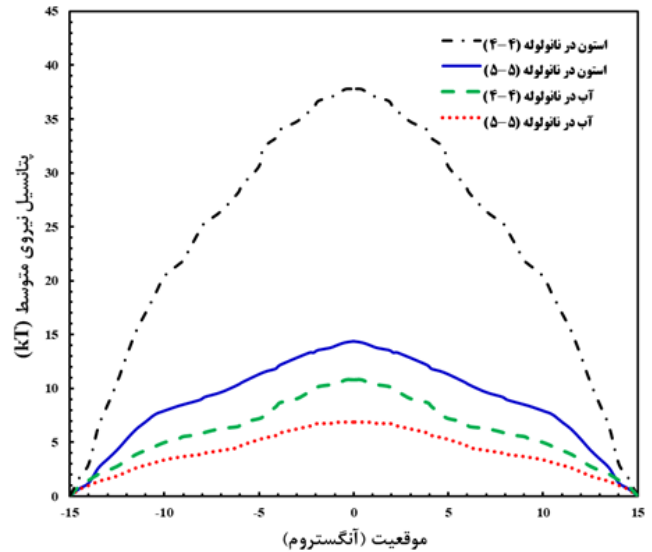
### ۳-۳- پروفایل دانسیته آب و استون

در سیستم حاضر آنالیز دیگری که مورد بررسی قرار گرفت، پروفایل دانسیته گونه های مورد نظر در سیستم بود. البته برای این که درک درستی از سیستم داشته باشیم، سیستم شامل نانولوله (۵،۵) مورد بررسی قرار گرفت، زیرا هر دو گونه آب و استون قادر به عبور از آن بودند. همان طور که در شکل ۵ نیز مشاهده می شود، دانسیته پروفایل این دو گونه در ناحیه  $40$ - تا  $12/5$ + مگاپاسکال، نمایش داده شده است. ناحیه حوالی  $12/5$ - تا  $12/5$ + مربوط به ناحیه ای است که نانولوله در آن قرار دارد.



شکل (۵) پروفایل دانسیته مولکول های آب و استون در سیستم نانولوله سلیکون کاربیدی (۵،۵).

همان طور که مشاهده می شود، در نواحی نزدیک نانولوله در ورودی و خروجی سیستم، هر دو گونه آب و استون نسبت به سیستم بالک، تجمع بیشتری دارند و در حین ورود به نانولوله مورد نظر، به دلیل محدودیت فضایی، دانسیته آنها کاهش می یابد. البته با توجه به اینکه میزان عبور مولکول های آب از استون از طریق نانولوله بیشتر بود، لذا دانسیته آب (خط سبز) نیز مقدار بیشتری را نشان می دهد. دلیل تجمع گونه ها در لبه های نانولوله



شکل (۴) پتانسیل نیروی میانگین مولکول های آب و استون در سیستم های شامل نانولوله های سلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵)

همان طور که در این شکل مشاهده می شود، سد انرژی برای عبور مولکول آب و استون در دو سیستم مورد مطالعه، با هم تفاوت دارد. میزان سد انرژی در هر دو نانولوله برای مولکول های استون (خطوط سیاه و آبی) در مقایسه با مقدار آن برای آب (خطوط سبز و قرمز)، بیشتر است. در عین حال میزان سد انرژی برای مولکول های استون در سیستم شامل نانولوله (۴،۴) به قدری زیاد است که آنها قادر نبودند حتی با اعمال فشار خارجی نیز از نانولوله های سلیکون کاربیدی (۴،۴) عبور کنند. البته سد انرژی در سیستم شامل نانولوله های سلیکون کاربیدی (۵،۵) برای استون به اندازه ای نبود که بتواند در مقابل فشار اعمالی مقاومت کند، فلذا با اعمال فشار خارجی گونه های استون شروع به عبور از داخل این نانولوله ها کردند که البته این اتفاق از فشار  $25$  مگاپاسکال و بعد از آن اتفاق افتاد. در واقع میزان نیروی حاصل از اعمال فشار  $25$  مگاپاسکالی برای غلبه بر سد انرژی  $4/14$  kT مولکول های استون کافی بود.

در مقابل، این میزان سد انرژی برای مولکول های آب به مراتب کمتر از استون بود، به طوری که با اعمال فشار خارجی به سیستم مورد نظر، مولکول های آب توانستند به این سد انرژی غلبه کرده و از نانولوله های (۴،۴) و (۵،۵) عبور کنند. البته با توجه به اندازه بزرگتر نانولوله (۵،۵) این میزان سد انرژی برای این نانولوله کمترین میزان ممکن بود (خط قرمز). همانطور که مشاهده می شود در نانولوله (۵،۵) با توجه به نزدیک بودن سد

به دلیل برهمکنش های واندورالسی بین اتم های نانولوله و گونه عبوری می باشد.

### ۳-۴- ضریب نفوذ

یکی از مهمترین پارامترهای دینامیکی در انتقال جرم، ضریب نفوذ است و شبیه سازی های دینامیک مولکولی یک روش برای تعیین کمیت این پارامتر است. در این بخش، با استفاده از رابطه انیشتین برای ضریب نفوذ، که توسط رابطه (۳) نشان داده است و با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مقدار ضریب نفوذ برای مولکول آب محاسبه شد [۲۴].

$$D = \frac{MSD}{2n \times t} \quad (3)$$

این معادله معمولاً برای پیش‌بینی ضریب انتشار در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی استفاده می‌شود که در آن D ضریب نفوذ، n نشان دهنده ابعاد سیستم، t زمان، MSD<sup>۲</sup> میانگین مجذور جابجایی است که میانگین مجذور فاصله ای را نشان می دهد که یک یون از موقعیت اصلی خود جابجا شده است. در این مطالعه n=3 می باشد، زیرا که شبیه سازی‌ها در سه بعد انجام شده است. با ردیابی موقعیت های گونه مورد نظر در طول زمان، می توان ضریب نفوذ را با استفاده از MSD محاسبه کرد. با این حال، توجه به این نکته مهم است که بر اساس تئوری، ضریب نفوذ را تنها زمانی می توان به طور دقیق تخمین زد که زمان t به اندازه کافی بزرگ باشد.

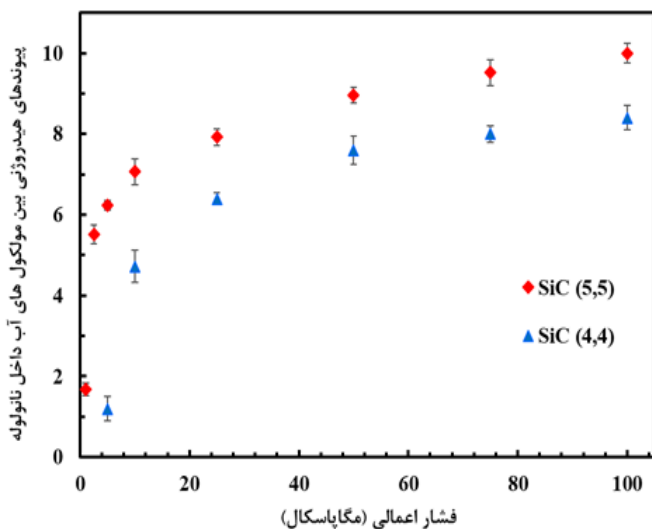
همانطور که از معادله ۲ نیز مشخص است، ضریب نفوذ از یک ششم شیب MSD در زمان شبیه سازی بدست می آید. همان طور که در بخش های قبلی نیز اشاره شد، برای این که از صحت روش استفاده شده مطمئن باشیم، ابتدا ضریب نفوذ آب در جعبه خالص آب و نیز ضریب نفوذ استون در جعبه خالص استون در دمای ۲۹۸ کلوین بدست آمد که محاسبات مقدار  $2.83 \times 10^{-9} m^2/s$  برای آب و مقدار  $1.221 \times 10^{-9} m^2/s$  برای استون را نشان داد که این عدد با مقادیر بدست آمده در دیگر مطالعات تجربی و تئوری تطابق خوبی داشت [۴-۶]. پس از آنکه از صحت روش اطمینان حاصل شد، ضریب نفوذ آب و استون در سیستم مخلوط آب-استون محاسبه شد که برای آب

<sup>2</sup> mean square displacement

مقدار  $2.13 \times 10^{-9} m^2/s$  و برای استون مقدار  $1.015 \times 10^{-9} m^2/s$  بدست آمد. همان طور که هر دو عدد نشان می دهند، مقادیر ضریب نفوذ هر دو گونه از مقدار آنها در حالت خالص کمتر است که با توجه به ایجاد مخلوط و تشکیل پیوند هیدروژنی بین آن دو، امری طبیعی است.

### ۳-۵- پیوندهای هیدروژنی در سیستم

پیوند هیدروژنی در سیستم هایی که یک اتم الکترونگاتیو و اتم هیدروژن باشد، ایجاد می شود. این پیوند می تواند درون مولکولی یا برون مولکولی اتفاق بیفتد. پیوند هیدروژنی قوی تر از برهمکنش های واندروالسی می باشد، اما از پیوندهای کوالانسی یا یونی ضعیف تر است. در این بخش پیوندهای هیدروژنی ایجاد شده بین مولکول های آب در حین عبور از فضای نانولوله های سیلیکون کاربیدی، مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (۶) پیوندهای هیدروژنی آب - آب در سیستم نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵).

همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می شود، با افزایش فشار اعمالی به سیستم، تعداد مولکول های آب عبوری از نانولوله ها افزایش یافته و به تبع آن تعداد پیوندهای هیدروژنی نیز تا افزایش پیدا می کند. البته باید توجه داشت که تعداد پیوندهای هیدروژنی به ازای هر مولکول آب با تغییر فشار اعمالی تغییر نکرده و حول یک مقدار ثابت می ماند. زیرا با افزایش فشار اعمالی، در حین این که تعداد مولکول های آب عبوری زیاد می شود، تعداد پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده مابین آنها نیز

به مولکول های استون از میان نانولوله عبور کردند که بخاطر اندازه کوچک مولکول های آب نسبت به استون بود. در سیلیکون کاربید (۴،۴) نیز با توجه به قطر کوچک آن، فقط مولکول های آب قادر به عبور از آن شدند که البته این رویداد نسبت به نانولوله (۵،۵) زمان بیشتری (زمان بازداری بیشتر) را نیاز داشت. البته باید توجه کرد حتی قطر کوچک این نوع نانولوله، مانع از آن نشد که زمان بازداری آب عبوری از (۴،۴) از استون عبوری از (۵،۵) بیشتر شود، زیرا اندازه استون نسبت به آب بزرگتر است.

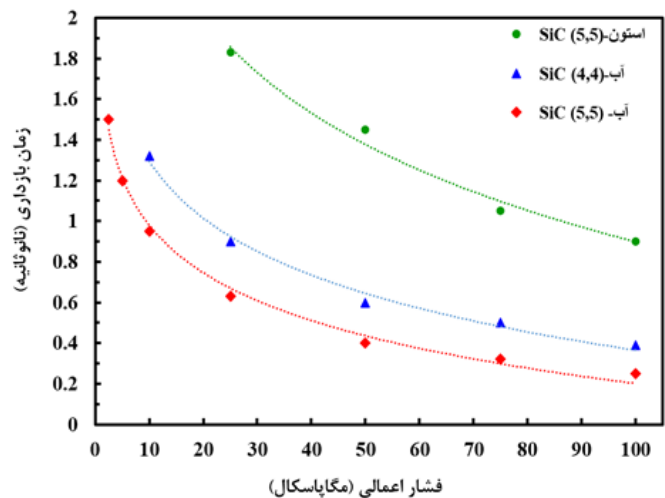
## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش از نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵) به منظور جداسازی مخلوط آب-استون استفاده شد و تأثیر اعمال فشار هیدرواستاتیک خارجی بر روی سیستم های شبیه سازی شده، بررسی گردید. نتایج نشان داد که نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) با توجه به اندازه آنها قادر به جداسازی مخلوط آب-استون بودند؛ به نحوی که مولکول های آب قادر به عبور از نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۴،۴) بودند، ولی مولکول های استون با توجه به اندازه آنها، قادر به عبور از این نوع نانولوله ها نشدند. لذا با توجه به عبور آب و عدم عبور استون از نانولوله (۴،۴)، می توان از این نوع نانولوله در جداسازی مخلوط حاضر استفاده کرد. در مقابل، در سیستم حاوی نانولوله های سیلیکون کاربیدی (۵،۵) به رغم این که میزان آب خروجی از درون نانولوله ها زیادتر از سیستم قبلی بود، ولی با توجه به این که مولکول های استون نیز قادر به عبور از آن بودند، لذا نمی توان از آنها در امر جداسازی مخلوط آب-استون بهره برد. نتایج شبیه سازی های انجام شده با محاسبه ضریب نفوذ گونه های عبوری در سیستم های تکی و مخلوط مورد تأیید قرار گرفت. در ضمن محاسبات پتانسیل نیروی میانگین نیز نتایج شبیه سازی ها را تأیید کرد. در بخش دیگری از کار، میزان تأثیر دما در روند جداسازی مخلوط آب-استون بررسی شد و نتایج نشان داد که این پارامتر نمی تواند تأثیر بسزایی در این نوع جداسازی ها داشته باشد. همچنین تأثیر اعمال میدان الکتریکی نیز بر سیستم بررسی شد و نتایج نشان داد که با اعمال میدان الکتریکی به سیستم، و با توجه به گونه های مولکولی موجود در سیستم، قادر به جداسازی مخلوط مورد بررسی نخواهیم بود.

افزایش پیدا می کند. لذا مقدار نرمالیزه آن یک مقدار ثابت می ماند. در ضمن با توجه به قطر بزرگتر نانولوله سیلیکون کاربیدی (۵،۵) نسبت به (۴،۴)، تعداد پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده در داخل آن نیز بیشتر است که در شکل ۶ نیز مشخص است.

## ۳-۶- زمان بازداری

به منظور بررسی دقیق تر سیستم، زمان بازداری گونه های عبوری یعنی آب و استون در دو نانوله مورد بررسی قرار گرفت. زمان بازداری زمان مورد نیاز برای عبور یک مولکول از یک سمت نانولوله به سمت دیگر آن است که تحت تأثیر فشار اعمالی به سیستم می باشد. شکل ۷ زمان بازداری گونه های آب و استون را در دو نانولوله (۴،۴) و (۵،۵) نشان می دهد. همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، در سیستم حاوی نانولوله (۵،۵) هر دو گونه آب و استون از داخل آن عبور کرد و در نانولوله (۴،۴) فقط آب قادر به عبور بود. لذا بر این اساس زمان بازداری همین موارد مورد بررسی قرار گرفت.



شکل (۷) زمان بازداری گونه های آب و استون در سیستم نانولوله سیلیکون کاربیدی (۴،۴) و (۵،۵).

بررسی نتایج سیستم ها نشان داد که با افزایش فشار اعمالی به سیستم، زمان بازداری گونه های مورد نظر کمتر می شود؛ به نحوی که مولکولها قادر بودند با افزایش فشار اعمالی، با سرعت بیشتری از نانولوله عبور کنند. در سیستم حاوی نانولوله سیلیکون کاربیدی (۵،۵) که هر دو گونه قابلیت عبور از آن را داشتند، پس از بررسی زمان بازداری گونه ها مشخص شد که مولکول های آب با سرعت بیشتری (زمان بازداری کمتر) نسبت

[10] J.C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R.D. Skeel, L. Kale, K. Schulten, "Scalable molecular dynamics with NAMD," *J. Comput. Chem.*, 26, 1781-1802, 2005.

[11] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, "VMD: Visual molecular dynamics," *J. Mol. Graphics*, 14, 33-38, 1996.

[12] J. Azamat, J.J. Sardroodi, A. Rastkar, "Molecular dynamics simulation of ion separation and water transport through boron nitride nanotubes," *Desalin. Water Treat.*, 56, 1090-1098, 2015.

[13] J. Huang, A.D. MacKerell Jr, "CHARMM36 all-atom additive protein force field: Validation based on comparison to NMR data," *J. Comput. Chem.*, 34, 2135-2145, 2013.

[14] L. Viola, S. Lloyd, "Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems," *Phys. Rev. A*, 58, 2733-2744, 1998.

[15] F. Zhu, E. Tajkhorshid, K. Schulten, "Pressure-Induced Water Transport in Membrane Channels Studied by Molecular Dynamics," *Biophys. J.*, 83, 154-160, 2002.

[16] R. Jafarzadeh, J. Azamat, H. Erfan-Niya, M. Hosseini, "Molecular insights into effective water desalination through functionalized nanoporous boron nitride nanosheet membranes," *Appl. Surf. Sci.*, 471, 921-928, 2019.

[17] J. Goldsmith, C.C. Martens, "Pressure-induced water flow through model nanopores," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 528-533, 2009.

[18] P. Ansari, J. Azamat, A. Khataee, "Separation of perchlorates from aqueous solution using functionalized graphene oxide nanosheets: a computational study," *J. Mater. Sci.*, 54, 2289-2299, 2019.

[19] J. Azamat, J.J. Sardroodi, "Ion and water transport through (7, 7) and (8, 8) carbon and boron nitride nanotubes of different electric fields: a molecular dynamics simulation study," *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 11, 2611-2617, 2014.

[20] J. Azamat, "Removal of nickel (II) from aqueous solution by graphene and boron nitride nanosheets," *J. Water. Environ. Nanotechnol.*, 2, 26-33, 2017.

[21] J. Azamat, "Functionalized Graphene Nanosheet as a Membrane for Water Desalination Using Applied Electric Fields: Insights from

## ۵- تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از نتایج فعالیت‌های هسته پژوهشی با شماره قرارداد ۵۰۰۰۰/۱۵۱۸۶/۱۳۰ می‌باشد که با حمایت مالی دانشگاه فرهنگیان انجام شده است.

## مراجع

[1] Q. Wang, C. Qian, Y. Li, N. Xu, Q. Liu, B. Wang, L. Fan, K. Hu, "Preparation and application of highly oriented MFI zeolite membranes for efficient pervaporation recovery of organic solvents," *J. Membr. Sci.*, 709, 123117, 2024.

[2] S. Paul, S. Roy, S. Mitra, "Carbon nanotube enhanced selective micro filtration of butanol," *Sep. Purif. Technol.*, 330, 125462, 2024.

[3] Y. Guo, H. Zhao, C. Zhang, G. Zhao, "Super high flux oil/water separation and efficient separation of water-in-oil emulsions by a versatile superhydrophobic multi-walled carbon nanotubes coating," *Sep. Purif. Technol.*, 348, 127759, 2024.

[4] T.W. Allen, S. Kuyucak, S.-H. Chung, "The effect of hydrophobic and hydrophilic channel walls on the structure and diffusion of water and ions," *J. Chem. Phys.*, 111, 7985-7999, 1999.

[5] M. Holz, S.R. Heil, A. Sacco, "Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate <sup>1</sup>H NMR PFG measurements," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4740-4742, 2000.

[6] X. Gao, T. Zhao, Z. Li, "Effects of ions on the diffusion coefficient of water in carbon nanotubes," *J. Appl. Phys.*, 116, 2014.

[7] T. Darden, D. York, L. Pedersen, "Particle mesh ewald: An N·log(N) method for ewald sums in large systems," *J. Chem. Phys.*, 98, 10089-10092, 1993.

[8] G. Wu, D.H. Robertson, C.L. Brooks, M. Vieth, "Detailed analysis of grid-based molecular docking: A case study of CDOCKER — A CHARMM-based MD docking algorithm," *J. Comput. Chem.*, 24, 1549-1562, 2003.

[9] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *J. Chem. Phys.*, 79, 926-935, 1983.

Molecular Dynamics Simulations,” J. Phys. Chem. C, 120, 23883-23891, 2016.

[22] S. Majidi, H. Erfan-Niya, J. Azamat, E.R. Cruz-Chú, J. Honoré Walther, “The performance of a C2N membrane for heavy metal ions removal from water under external electric field,” Sep. Purif. Technol., 289, 120770, 2022.

[23] S. Majidi, H. Erfan-Niya, J. Azamat, E.R. Cruz-Chú, J.H. Walther, “Efficient Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions through Functionalized  $\gamma$ -Graphyne-1 Membranes under External Uniform Electric Fields: Insights from Molecular Dynamics Simulations,” J. Phys. Chem. B, 125, 12254-12263, 2021.

[24] J. Wang, T. Hou, “Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction II: Diffusion coefficient,” J. Comput. Chem, 32, 3505-3519, 2011.



# Separation of water-acetone mixture using silicon carbide nanotubes

J. Azamat\*

Department of Chemistry Education, Farhangian University, P.O. Box 14665-889, Tehran, Iran

**Abstract:** One of the major challenges in the field of chemistry and engineering is the separation of mixtures of water and other substances. In this research, the separation of water and acetone mixture using silicon carbide nanotubes with chirality (4,4) and (5,5) has been investigated through molecular dynamics simulation. The results showed that the mixture of water and acetone could be separated using (4,4) silicon carbide nanotubes, where water molecules were able to pass through these nanotubes, but acetone molecules were unable to pass due to their larger size and steric hindrance. In contrast, in the system involving (5,5) nanotubes, both species were able to pass through the nanotube, thus rendering this system incapable of separating the present mixture. The obtained results were validated by PMF analysis, indicating that in (4,4) nanotubes, steric hindrance prevented acetone molecules from passing through. Additionally, this research examined the effect of increased pressure applied to the system and the increase in the system's temperature. The impact of an electric field on the separation process was also investigated.

**Keywords:** Silicon carbide nanotube, Water, Acetone, PMF, Separation.