

Enhancing the Efficacy of Pebax Membrane through the Incorporation of Carboxylated Cellulose for CO₂ Separation

Mahdi Elyasi Kojabad¹, Mohammadhadi Moradian², Omid Mohammadi Moinalzoafa³

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 63963-65716, Behbahan, Iran

2. Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 63963-65716 Behbahan, Iran

3. Faculty of Chemical & Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

Received: 12 December 2024, accepted: 28 July 2025

ABSTRACT

Keywords:

CO₂ separation,
membrane,
polyether-block-amide,
carboxylated cellulose,
trade-off limitation

Hypothesis: The expansion of numerous industries has rendered CO₂ separation a critical challenge in contemporary society. Among the diverse techniques employed for CO₂ separation, membrane separation has emerged as a promising and effective approach. Notably, membranes composed of polyether block amide (Pebax) are among the most prevalent and utilized in industrial applications. However, despite their extensive applications, the trade-off limitation remains a significant obstacle associated with this polymer-based membrane technology, prompting extensive research efforts aimed at addressing this issue in recent years. In this research, cellulose was employed to address the trade-off limitation associated with Pebax membranes. Cellulose was first subjected to carboxylation before being incorporated into the polymer matrix.

Methods: The presence of hydroxyl groups in cellulose facilitates improved interaction between the membrane matrix and CO₂, while simultaneously enhancing the mechanical strength of the resulting membrane through the formation of hydrogen bonds. To enhance the miscibility of cellulose with Pebax, the cellulose was first subjected to carboxylation before being incorporated into the polymer solution.

Findings: The incorporation of carboxylated cellulose into Pebax resulted in an increase in the stiffness of the membrane matrix, attributed to the formation of hydrogen bonds between the cellulose and Pebax chains. This modification led to a notable enhancement in separation performance, with CO₂/N₂ selectivity for the P3C1 and P2C1 membranes rising by 92% and 120%, respectively, in comparison to the pure membrane. The enhancement in membrane performance facilitated these membranes in surpassing the Robeson limit and addressing the trade-off limitation, underscoring the significant contribution of this commonly utilized material in augmenting the separation efficiency of Pebax. Furthermore, assessments of the mechanical strength of the membranes revealed a 5-fold increase in Young's modulus and a 3.5-fold enhancement in the tensile strength of the P2C1 membrane relative to the pure membrane.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.elyasi@bkatu.ac.ir

Please cite this article using:

Elyasi Kojabad M., Moradian M., Mohammadi Moinalzoafa O., Enhancing the Efficacy of Pebax Membrane through the Incorporation of Carboxylated Cellulose for CO₂ Separations, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 5-16, 2025.

ارتقای عملکرد غشای Pebax با سلولوز کربوکسیل دار شده برای جداسازی CO₂

دسترسی پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و هشتم، شماره ۱،

صفحه ۱۶-۵، ۱۴۰۴

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35616.2359

مهدی الیاسی کجاباد^{*}، محمدهادی مرادیان^۱، امید محمدی معین الضعفا^۲

۱- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

۲- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا بهبهان، دانشکده منابع طبیعی، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

۳- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، گروه مهندسی شیمی،

کد پستی ۵۱۶۶۶۱۶۴۷۱

دریافت: ۱۴۰۳/۹/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۶

چکیده

فرضیه: رشد صنایع مختلف جداسازی CO₂ را به یکی از چالش‌های اساسی دنیای امروز تبدیل کرده است. در میان روش‌های مختلف استفاده‌شده به منظور جداسازی CO₂، جداسازی غشایی روشی جدید و مناسب است. در میان غشاهای استفاده‌شده در این راستا، غشاهای تهیه‌شده از پلی‌اتر-قطعه-آمید (Pebax) از جمله غشاهای پرکاربرد و صنعتی هستند. با وجود کاربرد گسترده، محدودیت مبادله (trade-off) یکی از چالش‌های اساسی غشاهای ساخته‌شده از این پلیمر است که در سال‌های اخیر پژوهش‌های مختلفی صرف رفع این چالش شده است. در این مطالعه به منظور غلبه بر محدودیت مبادله غشاهای Pebax، از سلولوز استفاده شد. در این راستا، سلولوز ابتدا با گروه‌های کربوکسیلی اصلاح شده و سپس به ماتریس پلیمری اضافه شد.

روش‌ها: سلولوز به دلیل گروه‌های هیدروکسیل خود می‌تواند برهم‌کنش ماتریس غشایی با CO₂ را تقویت کرده و از طرفی با برقراری پیوندهای هیدروژنی باعث افزایش استحکام غشای تهیه‌شده شود. در این راستا، ابتدا به منظور بهبود امتزاج‌پذیری سلولوز با Pebax، سلولوز تهیه‌شده کربوکسیل‌دار شده و سپس به محلول پلیمری افزوده شد.

یافته‌ها: با افزودن سلولوز کربوکسیل‌دار شده به Pebax، ماتریس غشایی به دلیل برقراری پیوندهای هیدروژنی بین سلولوز و زنجیرهای Pebax سفت‌تر شده و عملکرد جداسازی تا حد شایان توجهی بهبود یافت، به طوری که گزینش CO₂/N₂ برای غشاهای P3C1 و P2C1 نسبت به غشای خالص به ترتیب ۹۲ و ۱۲۰٪ افزایش داشت. ارتقای عملکرد غشاهای بر اثر افزودن سلولوز باعث شد تا این غشاهای به راحتی از مرز Robeson عبور کرده و بر محدودیت مبادله غلبه کنند که حاکی از نقش کلیدی این ماده پرکاربرد در بهبود عملکرد جداسازی Pebax بود. افزودن بر بهبود عملکرد جداسازی، نتایج حاصل از اندازه‌گیری استحکام مکانیکی غشاهای حاکی از ارتقای ۵ برابر مدول یانگ و افزایش ۳/۵ برابر استحکام کششی غشای P2C1 نسبت به غشای خالص بود.

واژه‌های کلیدی

جداسازی CO₂،

غشا،

پلی‌اتر-قطعه-آمید،

سلولوز کربوکسیل‌دار شده،

محدودیت مبادله

^{*} مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.elyasi@bkatu.ac.ir

مقدمه

افزایش روزافزون گازهای گلخانه‌ای ناشی از فعالیت‌های انسانی، به‌ویژه کربن دی‌اکسید (CO₂)، به‌طور چشمگیری تغییرات اقلیمی و آسیب‌های زیست‌محیطی را افزایش می‌دهد [۱]. برای مقابله با این چالش، توسعه فناوری‌های مؤثر و پایدار در زمینه جداسازی این گاز ضروری است [۲]. روش‌های سنتی مانند سامانه‌های جذب-و-جاذبی بر پایه آمین، تقطیر برودتی و جذب با استفاده از جاذب‌های جامد مختلف با وجود کارایی خوب معمولاً با هزینه‌های زیاد، نیاز به انرژی زیاد و نگرانی‌های زیست‌محیطی همراه هستند [۳]. در این راستا، فناوری غشایی به‌عنوان گزینه پایدارتر و کارآمدتر برای جذب CO₂ در حال ظهور است که دارای ویژگی‌هایی چون پایداری گرمایی، دوام مکانیکی، سازگاری با محیط‌زیست است [۴]. غشاها در کاربردهای متنوعی از جمله جداسازی گاز و مایع، تصفیه آب و فاضلاب، بازیافت حلال و در دستگاه‌های الکترونیکی به‌کار می‌روند [۵-۹].

یکی از عامل‌های حیاتی در توسعه غشاهای با تراوایی و گزینش‌پذیری زیاد، انتخاب مواد مناسب و به‌کارگیری روش‌های مناسب ساخت است [۱۰]. پلی‌اتر-قطعه-آمید، با نام تجاری Pebax کوپلیمری متشکل از دو بخش پلی‌اتیلنی و پلی‌آمیدی است که به‌دلیل ساختار دو بخشی منحصر به فرد خود استحکام مکانیکی و تراوایی مناسبی برای جداسازی CO₂ دارد [۱۱]. با وجود این، غشاهای ساخته‌شده از این کوپلیمر، اغلب با محدودیت افزایش هم‌زمان عبوردهی و گزینش‌پذیری یا به‌عبارتی با محدودیت مبادله همراه هستند [۱۲]. برای غلبه بر این محدودیت، غشاهای دارای پرکننده‌های معدنی یا آلی مانند ترکیبات آمینی، اکسیدهای فلزی، زئولیت‌ها، چارچوب‌های آلی-فلزی و مواد بر پایه کربن را با ماتریس پلیمری ترکیب می‌کنند و با بهبود برهم‌کنش گاز با ماتریس پلیمری عملکرد جداسازی گاز و پایداری غشا را افزایش می‌دهند. این هم‌افزایی بین پلیمرها و پرکننده‌ها به تولید غشاهای با کارایی، گزینش‌پذیری و تراوایی مناسب منجر شده و راهکاری کارآمد برای کاربردهای مختلف ارائه می‌دهد [۱۳]. از میان پرکننده‌های مختلف مطالعه‌شده، پرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر، از جمله پلی‌(لاکتیک) اسید، سلولوز و مشتقات آن، پلی‌هیدروکسی آلکانوات‌ها، پرکننده‌های بر پایه نشاسته و کیتوسان به‌دلیل سازگاری و پایداری با محیط‌زیست، مزایای متمایزی در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی دارند [۱۴]. برخلاف سایر پرکننده‌ها، پرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر تحت تجزیه طبیعی قرار گرفته و آثار بلندمدت زیست‌محیطی را به حداقل می‌رسانند. این ترکیبات دفع آسان‌تر یا بازیافت غشاها را با تمرکز فزاینده بر شیمی سبز و شیوه‌های مهندسی پایدار آسان می‌کنند. افزون

بر این، پرکننده‌های زیست‌تخریب‌پذیر به‌طور معمول قابل دسترس بوده و می‌توان از آن‌ها برای افزایش خواص مکانیکی، گزینش‌پذیری و تراوایی غشاهای ماتریس ترکیبی، بدون ترکیب عناصر سمی یا ایجاد مشکلات دفع، استفاده کرد [۱۵].

سلولوز به‌عنوان ماده زیست‌تخریب‌پذیر با منبع طبیعی، در بخش‌های مختلف از جمله کاربردهای جداسازی گاز توجه شایان توجهی را جلب کرده است [۱۶]. در ساختار مولکولی سلولوز، گروه‌های عاملی هیدروکسیل فراوانی وجود دارد که تمایل زیادی برای گاز CO₂ نشان می‌دهند [۱۷]. افزون بر این، افزودن سلولوز به ماتریس پلیمری می‌تواند باعث افزایش پایداری گرمایی و استحکام مکانیکی غشاها به‌دلیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های عاملی این ماده و ماتریس پلیمری شود که پایداری غشایی را در شرایط عملیاتی مختلف تضمین می‌کند. با توجه به مزایای استفاده از سلولوز، این ماده گزینه مناسبی برای افزودن به ماتریس Pebax است، اما حلالی که به‌طور معمول برای حل کردن Pebax استفاده می‌شود، آب و اتانول است که سلولوز در آن حل‌پذیر نیست [۱۸]. این پدیده باعث‌شده تا در هیچ کار پژوهشی اثر سلولوز به‌طور مستقیم در بهبود خواص جداسازی و مکانیکی Pebax به‌منظور جداسازی CO₂ بررسی نشود. در سال‌های اخیر پژوهشگران سعی بر این داشته‌اند تا با افزودن نانوبلور، نانوالیاف سلولوزی و مشتقات سلولوز نظیر سلولوز استات به ماتریس Pebax اثر آن را بر خواص Pebax بررسی کنند. الیاسی و همکاران از نانوبلور [۱۹] سلولوز به‌منظور بهبود عملکرد جداسازی Pebax استفاده کردند. افزودن این نانوذرات باعث افزایش تراوایی CO₂ و گزینش‌پذیری CO₂/N₂ به‌ترتیب تا ۱۰۱ و ۱۱۳ Barrer شد که نسبت به عملکرد غشای خالص ارتقای بسیار مناسبی داشت و به‌راحتی در موقعیتی بالاتر از خط بالای رابسون قرار گرفت. Dai و همکاران [۲۰] نیز نانوبلور سلولوز را به ماتریس Pebax اضافه کردند. تراوایی CO₂ در غشای ساخته‌شده نسبت به غشای خالص افزایش یافت و به ۳۰۵ Barrer رسید. اگرچه گزینش‌پذیری CO₂/N₂ نسبت به غشای خالص کاهش یافت و به مقدار ۴۲ رسید. Narkkun و همکاران [۲۱] نانوالیاف سلولوزی را به ماتریس Pebax اضافه کردند و توانستند تراوایی CO₂ را تا ۲۶۸ Barrer ارتقا دهند که نسبت به تراوایی CO₂ در غشای خالص ۳۰٪ افزایش داشت. سنایی‌پور و همکاران [۲۲] از ترکیب سلولوز استات و Pebax برای جداسازی CO₂ از نیتروژن استفاده کردند. اما، نتایج نتوانست به نتایج بهتری از عملکرد جداسازی غشای خالص Pebax برسد. با توجه به کارهای انجام‌شده در زمینه استفاده از سلولوز به‌منظور بهبود عملکرد جداسازی Pebax، در سال‌های گذشته مشتقات سلولوز، نانوذرات

حل شده و به مخلوط حاضر اضافه شد. پس از ۱ h همزدن، ۵/۳ g سدیم کلرواستات در ۱۰ g آب حل شده و به آن اضافه شد. در ادامه دما به ۵۵ °C افزایش یافت و مخلوط مدنظر به مدت ۲ h هم‌زده شد. پس از آن، سلولوزهای کربوکسیل‌دار شده روی صفحه‌های نایلونی ۲۰ μm صاف شده و با ۳۰۰ mL اتانول ۵۰٪ دو بار به مدت ۱۰ min شسته شدند. سلولوزهای کربوکسیل‌دار شده صاف شده، در هوا خشک و در کیسه‌های پلاستیکی نگه‌داری شدند [۲۳].

ساخت غشاها

سلولوز اصلاح‌شده در مرحله قبل، ابتدا با غلظت ۰/۰۵ درصد وزنی در آب مقطر حل شده و دوبار و هر مرتبه به مدت ۱۵ min تحت فراصوت قرار گرفت. از طرف دیگر، محلول ۳٪ وزنی Pebax با حل کردن Pebax در مخلوط ۳۰/۷۰ درصد وزنی اتانول-آب تحت بازروانی در دمای ۸۵ °C به مدت ۲ h تهیه شد. پس از خنک‌شدن محلول تا دمای معمولی، محلول Pebax با محلول سلولوز ۰/۰۵٪ وزنی در نسبت‌های حجمی مختلف ۳:۱، ۲:۱ و ۱:۱ (سلولوز: Pebax) همراه با هم‌زدن مداوم ترکیب شد. مخلوط حاضر به مدت ۱۵ min تحت فراصوت قرار گرفت و به مدت ۱ h هم‌زده شد. محلول نهایی روی قالب تفلونی معین ریخته شده و درون گرم‌خانه با دمای ۵۰ °C به مدت ۲۴ h قرار داده شد. پس از اتمام ۲۴ h و تشکیل فیلم‌های غشایی، غشاهای تهیه‌شده درون آون در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۶ h تا خشک‌شدن نهایی قرار داده شدند. غشاهای تهیه‌شده به صورت PxCy نام‌گذاری شدند که در آن x نشان‌دهنده نسبت حجمی Pebax و y نشان‌دهنده نسبت حجمی سلولوز است. جدول ۱ غشاهای تهیه‌شده همراه با درصد وزنی سلولوز اضافه‌شده به Pebax را به اختصار نشان می‌دهد.

مشخصه‌یابی غشاها

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Bruker برای بررسی ترکیب شیمیایی سلولوز، سلولوز کربوکسیل‌دار شده و غشاهای جدول ۱- اختصار غشاهای تهیه‌شده.

Table 1. Abbreviations of the prepared membranes.

Prepared membranes	m-Cellulose (wt%)
Pebax	-
P3C1	0.65
P2C1	0.97
P1C1	1.92

بلوری یا الیافی بر Pebax افزوده شده و اثر آن نیز بر عملکرد Pebax بررسی شده است. اما، اثر سلولوز در حالتی که ابتدا در حلال مدنظر حل شده و سپس به‌طور مستقیم به ماتریس Pebax اضافه شود، می‌تواند متفاوت باشد. چالش اساسی در راستای بررسی این اثر، حل‌نشدن سلولوز در حلال استفاده‌شده برای Pebax یا همان حلال آب-اتانول است. اگر چه در صورت افزایش pH حلال، حلالیت سلولوز افزایش می‌یابد، با افزایش pH امکان تشکیل فیلم پلیمری کاهش یافته است، به‌طوری که در pH های زیاد با وجود حل‌شدن سلولوز و ترکیب‌شدن آن با محلول پلیمری Pebax، فیلم غشایی تشکیل نمی‌شود. از این‌رو، ارائه راهکاری که بتواند سلولوز را به‌آسانی در حلال آب-اتانول حل کرده و با Pebax ترکیب کند، می‌تواند بسیار مهم و کاربردی باشد.

در این مطالعه اثر سلولوز به‌طور مستقیم بر عملکرد جداسازی Pebax بررسی شد. در این راستا، ابتدا حلالیت سلولوز در حلال آب-اتانول با اصلاح آن با گروه‌های کربوکسیل بیشتر شده و سپس غشاهای پلیمری دارای Pebax و سلولوز ساخته شد. در ادامه، افرون بر بررسی اثر سلولوز بر ساختار شیمیایی، بلوری و فازی غشاها، خواص مکانیکی و عملکرد جداسازی غشاهای ساخته‌شده با غشای خالص مقایسه شد.

تجربی

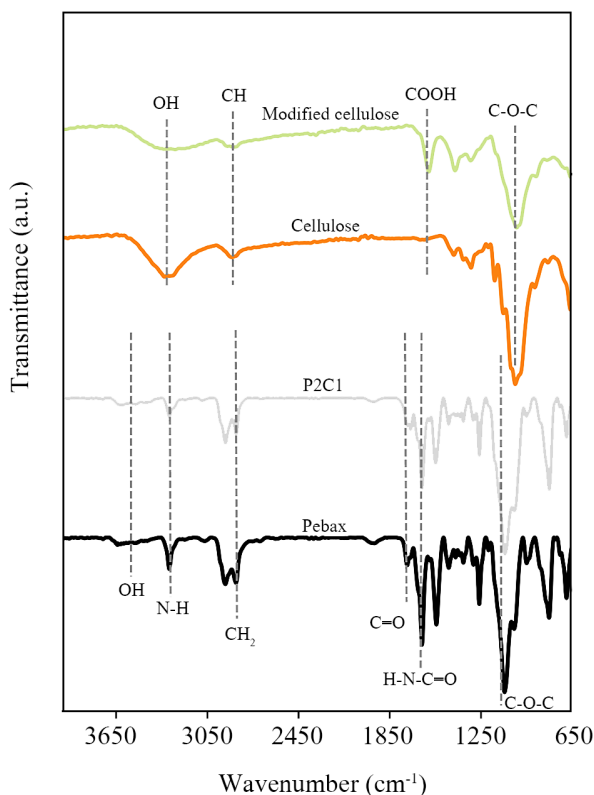
مواد

Pebax®1657 با دمای ذوب ۲۰۴ °C و وزن مولکولی ۱۴۴۰ g/mol از شرکت Arkema فرانسه خریداری شد و گازهای CO₂ و N₂ با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت اکسیژن آراز تهیه شدند. سلولوز از شرکت حریر خوزستان تهیه شد. سدیم مونوکلرواستات (C₂H₂ClNaO₂) با وزن مولکولی ۱۱۶/۴۸ g/mol، سدیم هیدروکسید (NaOH) با وزن مولکولی ۴۰/۰۱ g/mol، اتانول (C₂H₅OH) با وزن مولکولی ۴۶/۰۷ g/mol و ایزوپروپیل الکل با وزن مولکولی ۶۰/۰۹ g/mol از شرکت Sigma-Aldrich تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

کربوکسیل‌دار کردن سلولوز

به‌منظور کربوکسیل‌دار کردن سلولوز، ابتدا ۲۰ g سلولوز و ۲۲۰ g ایزوپروپیل الکل در بطری شیشه‌ای ریخته شده و در حمام آب با دمای ۴۵ °C هم‌زده شد. مقدار ۶/۵ g سدیم هیدروکسید در ۱۲ آب



شکل ۱- طیف FTIR سلولوز، سلولوز کربوکسیل دار شده و غشاهای تهیه شده.

Fig. 1. FTIR analysis of cellulose, carboxylated cellulose and prepared membranes.

به پیوند C-O-C مربوط است. از طیف FTIR مربوط به سلولوز کربوکسیل دار شده واضح است که پیک جدیدی در محدوده 1700 cm^{-1} ظاهر شده است که به گروه های COOH کربوکسیلی مربوط است که حاکی از جایگزینی برخی از گروه های OH با COOH در ساختار سلولوز کربوکسیل دار شده است [۲۳].

طیف های FTIR در غشای خالص Pebax و غشای P2C1، مربوط به گروه N-H بخش پلی آمیدی Pebax را در 3296 cm^{-1} می توان مشاهده کرد. پیک های ظاهر شده در محدوده 1734 cm^{-1} و 2900 cm^{-1} به ترتیب به پیوند استری C=O و گروه CH_2 مربوط است. پیک مربوط به پیوند H-N-C=O در 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. افزون بر این، پیک ظاهر شده در محدوده 1090 cm^{-1} به پیوند C-O-C بخش پلی اتری Pebax مربوط است [۲۶]. با مقایسه طیف های FTIR غشای خالص و غشای دارای سلولوز می توان گفت، تغییر شایان توجهی در طیف FTIR پس از افزودن سلولوز کربوکسیل دار شده به ماتریس پلیمری Pebax صورت نگرفته است. از آنجا که مطابق شکل، سلولوز کربوکسیل دار شده گروه های هیدروکسیل کمتری نسبت به سلولوز

تهیه شده انجام شد. از گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Netzsch برای مطالعه خواص فیزیکی و رفتار گرمایی و از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) ساخت شرکت Nanosurf برای تجزیه و تحلیل ساختار فازی و زبری غشاهای ساخته شده استفاده شد. شکل شناسی غشاها با میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Tescan BRNO-Mira3 LMU بررسی شد. استحکام مکانیکی غشاها نیز با دستگاه کشش Zwick/Roell Z010 ارزیابی شد.

ارزیابی عملکرد جداسازی غشاها

عملکرد جداسازی گاز غشاهای ساخته شده با استفاده از مدول صفحه تخت، تحت فشار ثابت و با حجم متغیر بررسی شد. این آزمایش ها در دمای محیط زیر فشار ۷ bar انجام شد. در این راستا، غشاهای تهیه شده ۴۸ h در مدول غشایی قرار داده شده و پس از پایاشدن تراوایی، داده های مدنظر ثبت شد. افزون بر این، داده های گزارش شده به عنوان نتایج عملکرد جداسازی غشایی متوسط داده های ثبت شده بودند و از نظر تکرارپذیری بررسی شدند. ضریب تراوایی گاز (P)، از معادله (۱) تعیین شد [۲۴]:

$$P = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

در این معادله، Q نشان دهنده سرعت جریان حجمی گاز (cm^3/s)، عبور کرده A (سطح موثر غشا cm^2)، L ضخامت غشا (cm) و Δp اختلاف فشار در طرفین غشاست. در این معادله تراوایی بر حسب Barrer بیان می شود $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\text{cmHg})$ ($1\text{ Barrer} = 10^{-10}$). افزون بر این، گزینش پذیری (α_{ij}) برای جفت گازهای i و j با نسبت ضریب تراوایی آنها، مطابق معادله (۲) محاسبه شد [۲۵]:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2)$$

نتایج و بحث

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

در شکل ۱ طیف FTIR مربوط به سلولوز و سلولوز کربوکسیل دار شده نشان داده شده است. برای هر دو ماده، پیک مربوط به گروه OH در 3300 cm^{-1} و پیک مربوط به پیوند C-H در 2900 cm^{-1} ظاهر شده است. افزون بر این، پیک ظاهر شده در محدوده 1030 cm^{-1} نیز

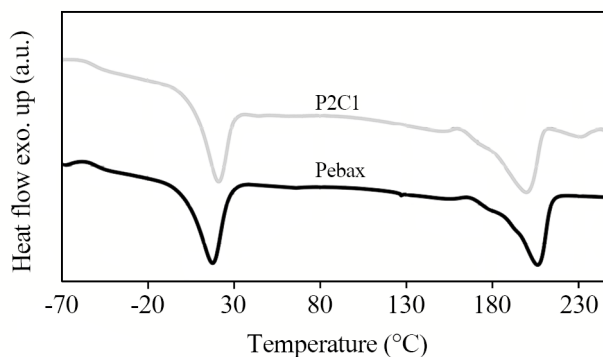
در این بخش باشد [۲۸]. افزون بر این، درجه بلورینگی بخش های پلی اتری ($X_{c,PE}$) و پلی آمیدی ($X_{c,PA}$) با استفاده از معادله (۳) محاسبه شده و در جدول ۱ آمده است [۲۹].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^* \cdot w_c} \times 100 \quad (3)$$

در معاله (۳)، w_c ، کسر وزنی هر بخش (۰/۶) برای بخش پلی اتری و ۰/۴ برای بخش پلی آمیدی؛ ΔH_f ، آنتالپی ذوب فاز پلیمری (J/g) که از مساحت ناحیه زیر پیک ذوب به دست می آید و، آنتالپی ذوب فاز پلیمری بلوری خالص است که براساس مراجع برای بخش پلی اتری می دهد، با افزودن سلولوز بلورینگی بخش پلی آمیدی افزایش یافته در حالی که بخش پلی اتری با کاهش بلورینگی همراه بوده است. این رفتار نشان می دهد، سلولوز از گروه های هیدروکسیل موجود در ساختار خود با اکسیژن اتری بخش پلی اتری به راحتی پیوند هیدروژنی برقرار کرده و از این راه مانع از بلورینگی آن شده است. از آنجا که تمایل گروه های C=O و N-H موجود در بخش پلی آمیدی به برقراری پیوند هیدروژنی با یکدیگر بیشتر از تمایل هر یک از این دو گروه به برقراری پیوند هیدروژنی با گروه های هیدروکسیل سلولوز است، از این رو این دو گروه با یکدیگر وارد پیوند هیدروژنی شده و بلورینگی بخش پلی آمیدی بیشتر خواهد شد. این رفتار به برقراری پیوند هیدروژنی بین سلولوز و بخش پلی اتری زنجیر Pebax منجر شده و مانع از بلوری شدن این بخش از Pebax شده است. در اثر برقراری برهم کنش بخش پلی اتری و سلولوز، گروه های C=O و N-H موجود روی بخش پلی آمیدی با آزادی عمل بیشتری با یکدیگر پیوند هیدروژنی برقرار می کنند و باعث بلوری شدن بیشتر این بخش شده اند.

میکروسکوپی نیروی اتمی

ساختار میکروفازی غشای خالص Pebax و غشای P2C1، با آزمون AFM بررسی شد که نتایج آن در شکل ۳ آمده است. در تصویر فازی مربوط به غشای خالص نواحی روشن و تاریکی وجود دارند که به ترتیب به دو بخش پلی اتری و پلی آمیدی کوپلیمر Pebax مربوط می شوند. به وضوح مشاهده می شود، این دو بخش در غشای خالص از یکدیگر جدا هستند و جدایش میکروفازی در این غشا وجود دارد [۳۱]. با افزودن سلولوز به ماتریس Pebax، مرز بین بخش های پلی اتری و پلی آمیدی تا حدودی متمایزتر شده است. واضح است،



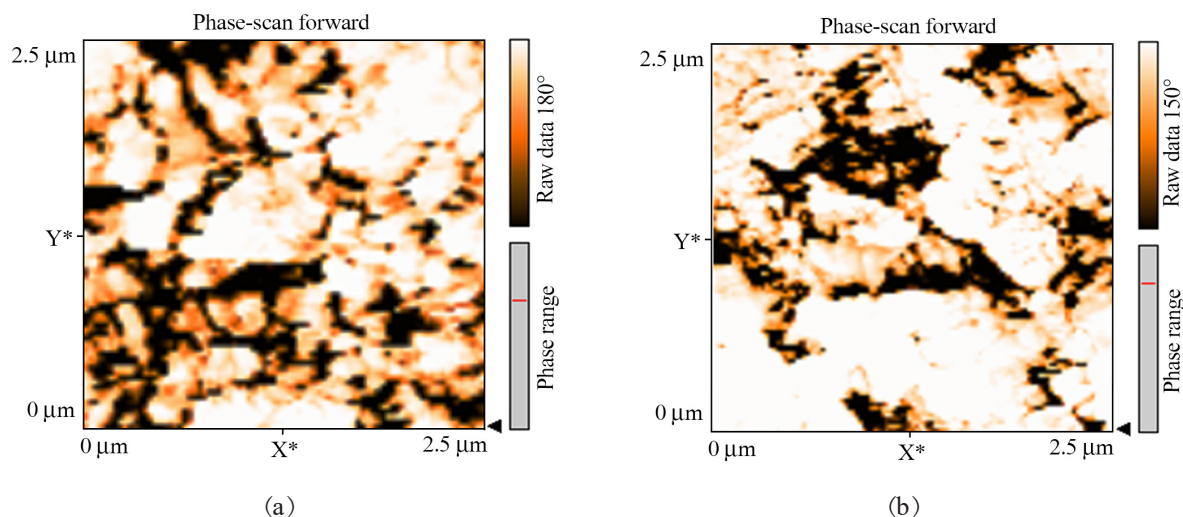
شکل ۲- آزمون DSC مربوط به غشای خالص Pebax و غشای P2C1

Fig. 2. DSC analysis of pure Pebax and P2C1 membranes.

دارد، از این رو پیک مربوط به گروه OH در طیف FTIR به سلولوز کربوکسیل دار کمتر از سلولوز مربوط است. افزون بر این، با افزودن سلولوز کربوکسیل دار شده به ماتریس پلیمری تغییر ناچیزی در طیف های FTIR مربوط به غشای خالص و غشای دارای سلولوز کربوکسیل دار شده اتفاق افتاده است که می تواند به دلیل هم پوشانی طیف های FTIR و نیز کم بودن درصد بارگیری سلولوز کربوکسیل دار شده باشد. این پدیده در پیک مربوط به گروه های هیدروکسیل ظاهر شده در غشای دارای سلولوز کربوکسیل دار شده نیز اثر داشته و باعث کم شدن شدت پیک مربوط به این گروه ها شده است.

گرماسنجی پویایی تفاضلی

در شکل ۲ آزمون DSC مربوط به غشای Pebax و غشای P2C1 به منظور بررسی خواص فیزیکی و گرمایی آورده شده است. مطابق جدول ۱ که از این شکل به دست آمده، دمای گذار شیشه ای (T_g) غشای خالص ۵۳/۵ °C است که به خوبی با داده های سایر پژوهش ها مطابقت دارد [۲۷]. با افزودن سلولوز کربوکسیل دار شده به ماتریس پلیمری Pebax، دمای گذار شیشه ای غشا در مقایسه با غشای خالص Pebax تغییر شایان توجهی نداشته است. افزون بر این، منحنی DSC برای غشای خالص Pebax دو پیک گرماگیر را در ۱۷/۵ °C و ۲۰۶/۵ °C نشان می دهد که به ترتیب به دمای ذوب بخش پلی اتری و دمای ذوب بخش پلی آمیدی مربوط است. با بررسی منحنی DSC مربوط به P2C1، تغییر شایان توجهی در این پیک ها مشاهده می شود. با افزودن سلولوز، دمای ذوب بخش پلی آمیدی به ۱۹۹/۹ °C کاهش یافته و دمای ذوب بخش پلی اتری به ۲۱/۱ °C تغییر یافته است. به عبارتی با افزودن سلولوز دمای ذوب بخش پلی آمیدی کمتر شده و دمای ذوب بخش پلی اتری بیشتر شده که می تواند به دلیل هسته گذاری سلولوز



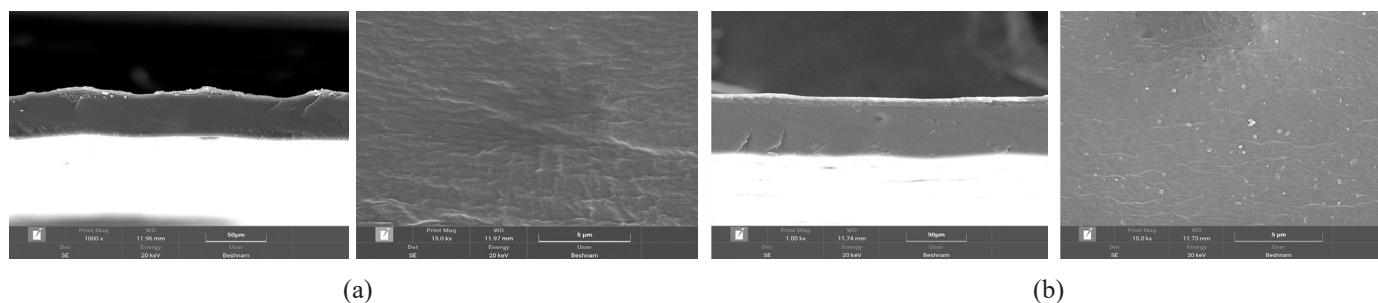
شکل ۳- تصویر فازی AFM مربوط به (a) غشای Pebax و (b) غشای P2C1.

Fig. 3. AFM phase images of (a) Pebax and (b) P2C1 membrane.

میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی

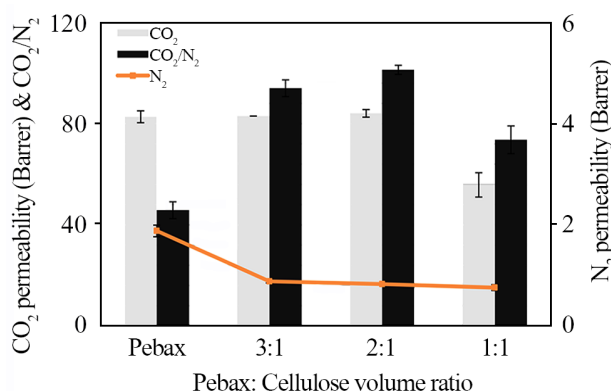
در شکل ۴ تصاویر FE-SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف از شکل‌شناسی سطح مقطع غشای خالص و غشای P2C1 ارائه شده است تا توزیع سلولوز در ماتریس پلیمری بررسی شود. شکل‌شناسی صاف و همگن در غشای اولیه Pebax مشاهده می‌شود که ساخت مناسب غشا را تأیید می‌کند. تصویر FE-SEM از غشای دارای سلولوز وجود نقاط کوچک را نشان می‌دهد که به وجود نانوبلورهای سلولوزی نسبت داده می‌شوند. از آنجا که طی فرایند کربوکسیل‌دار کردن سلولوز بخشی از گروه‌های OH با گروه‌های COOH جایگزین شده‌اند، گروه‌های عاملی OH که با گروه‌های COOH جایگزین نشده بودند، باعث توزیع بخشی از زنجیرهای سلولوز به شکل نانوبلورهای سلولوز در ماتریس غشا شده‌اند. افزون بر این، تصاویر FE-SEM به خوبی نشان می‌دهد که سلولوز به خوبی در سراسر غشا پراکنده شده است و هیچ تجمع شایان توجهی وجود ندارد.

با افزودن سلولوز توزیع بخش پلی‌آمیدی کمتر شده است. این رفتار مطابق نتیجه حاصل از DSC بوده که نشان می‌دهد، با افزودن سلولوز به ماتریس پلیمری، بخش پلی‌اتری با این ماده درگیر شده و بخش پلی‌آمیدی متمرکزتر شده است. از آنجا که گروه‌های اتری بخش پلی‌اتری زنجیر Pebax نقش اصلی را در عبور CO₂ از غشا دارند، قرارگیری سلولوز در بین بخش‌های پلی‌اتری زنجیر Pebax می‌تواند باعث غیرفعال شدن بخشی از گروه‌های اتری در این بخش شده و از این رو در کاهش تراوایی CO₂ اثرگذار باشد. افزون بر این، زبری غشای خالص و غشای P2C1 با استفاده از آزمون AFM محاسبه شد که به ترتیب ۷/۹۷ و ۲۳/۴۰ nm به دست آمد. نتایج نشان داد، سلولوز به عنوان ماده افزوده شده به غشای خالص باعث افزایش زبری آن شده است. افزایش زبری باعث افزایش سطح مؤثر غشا شده و می‌تواند به افزایش ضریب تراوایی گازها منجر شود [۳۲].

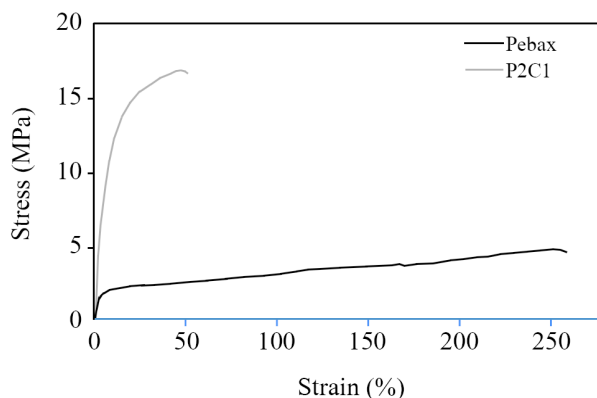


شکل ۴- تصویر FE-SEM مربوط به (a) غشای Pebax و (b) غشای P2C1.

Fig. 4. FESEM images of (a) Pebax and (b) P2C1 membrane.



شکل ۶- عملکرد جداسازی گاز غشاهای تهیه شده.



شکل ۵- آزمون کشش مربوط به غشای خالص Pebax و غشای P2C1.

Fig. 5. DSC analysis of pure Pebax and P2C1 membranes.

Pebax خالص انجام شده و حتی در غشای P1C1 تراوایی نسبت به غشای خالص کاهش یافته است. سازوکار تراوایی در غشای Pebax از نوع حل پذیری-نفوذ است. با افزودن سلولوز به ماتریس Pebax حل پذیری CO₂ به دلیل گروه های OH افزایش یافته اما نفوذپذیری CO₂ به دلیل پیوندهای هیدروژنی متعدد بین سلولوز و زنجیرهای Pebax در ماتریس پلیمری کاهش شدیدی داشته است. در غشاهای P2C1 و P3C1 افزایش حل پذیری CO₂ و کاهش نفوذپذیری این گاز اثر همدیگر را خنثی کرده و باعث تغییر ناچیز تراوایی CO₂ شده است. در غشای P1C1 به دلیل حجم زیاد پیوندهای هیدروژنی و غلبه کاهش ضریب نفوذ بر افزایش حل پذیری، در مجموع تراوایی CO₂ کاهش یافته است. این در حالی است که برای همه غشاهای دارای سلولوز، با افزودن سلولوز تراوایی این گاز نسبت به غشای خالص کاهش شدیدی داشته است. کاهش شدید تراوایی N₂ می تواند به پیوندهای هیدروژنی متعدد برقرار شده در ماتریس پلیمری و کاهش ضریب نفوذ این گاز در ماتریس غشایی مربوط شود [۳۳]. با افزودن سلولوز عاملی برای افزودن حل پذیری آن در ماتریس پلیمری وجود نداشته و از این رو کاهش ضریب نفوذ N₂ در کنار تغییر ناچیز حل پذیری این گاز باعث کاهش شدید تراوایی این گاز در غشاهای دارای سلولوز نسبت به غشای خالص شده است.

آزمون کشش

خواص مکانیکی غشای خالص Pebax و غشای P2C1 با دستگاه آزمون کشش بررسی شد و نتایج حاصل در شکل ۵ و جدول ۲ نشان داده شد. مطابق نتایج، مدول یانگ غشا با افزودن سلولوز نسبت به غشای خالص ۵ برابر شده است. افزون بر این، استحکام کششی غشای دارای سلولوز نیز ۳/۵ برابر استحکام کششی غشای خالص است. افزایش شایان توجه مدول یانگ و استحکام کششی در اثر افزودن سلولوز می تواند به دلیل زنجیرهای طولانی و محکم سلولوز و جای گیری مناسب آن در بین زنجیرهای Pebax و برقراری پیوندهای هیدروژنی با آن باشد [۱۴]. اگر چه این پیوندهای هیدروژنی باعث سفتی ماتریس پلیمری و کاهش شایان توجه مقدار کرنش آن در مقایسه با غشای خالص شده است. نتایج حاصل از اندازه گیری مقدار کرنش نشان می دهد، برای غشای دارای سلولوز مقدار کرنش کاهش ۵ برابری نسبت به مقدار کرنش غشای خالص داشته است.

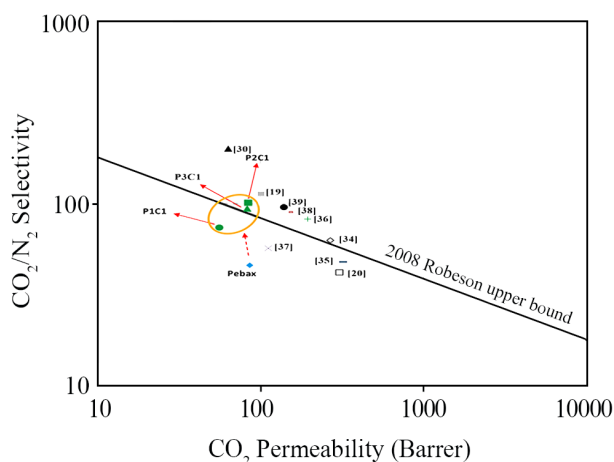
عملکرد جداسازی گاز

تراوایی CO₂ برای غشاهای تهیه شده، در شکل ۶ نشان داده شده است. با مقایسه تراوایی CO₂ در غشاهای دارای سلولوز، مشهود است که با افزودن سلولوز تغییرات ناچیزی در تراوایی CO₂ در مقایسه با غشای

جدول ۲- خواص فیزیکی و گرمایی غشای خالص Pebax و غشای P2C1.

Table 2. Physical and thermal properties of pure Pebax and P2C1 membranes.

Membrane	T _g (°C)	T _{m,PE} (°C)	T _{m,PA} (°C)	ΔH _{m,PE} (J/g)	ΔH _{m,PA} (J/g)	X _{c,PE} (%)	X _{c,PA} (%)
Pebax	-53.5	17.5	206.5	19.9	21.2	19.9	23.1
P2C1	-54.4	21.1	199.9	18.1	23.2	18.1	25.2



شکل ۸- عملکرد غشاهای تهیه شده در مقایسه با سایر غشاهای.

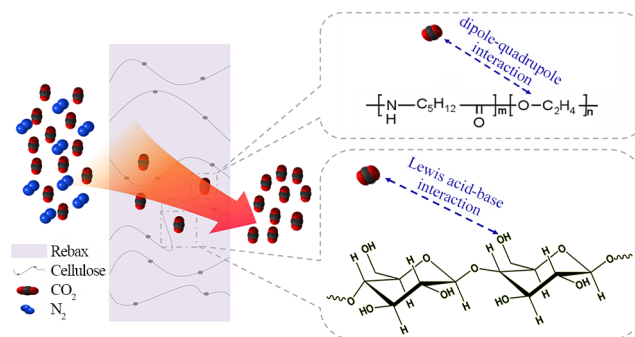
Fig. 8. Performance of the prepared membranes compared to other membranes.

افزودن سلولوز عملکرد جداسازی غشاهای بهبود یافته به طوری که غشای P3C1 و P2C1 به دلیل افزایش شدید گزینش پذیری CO₂/N₂ در موقعیتی بالاتر از خط بالایی رابسون قرار گرفته است و توانسته اند بر محدودیت مبادله غلبه کنند. در غشای P1C1 به دلیل زیاد بودن مقدار سلولوز در ماتریس پلیمری و حجم زیاد پیوندهای هیدروژنی برقرار شده در ماتریس پلیمری تراوایی CO₂ در این غشا نسبت به غشاهای P3C1 و P2C1 کاهش یافته است. از این رو، گزینش پذیری CO₂/N₂ در غشای P1C1 نسبت به غشای P3C1 و P2C1 افزایش زیادی نداشته و این غشا نتوانسته است، از خط بالایی رابسون عبور کند. افزون بر این، مطابق شکل ترکیباتی نظیر نانولوله های کربن، چارچوب های آل-فلزی، زئولیت ها، مایعات یونی و اکسید های فلزی به ماتریس Pebax اضافه شده و توانسته اند باعث عبور عملکرد غشایی از خط بالایی رابسون شوند. از مقایسه عملکرد غشاهای تهیه شده در این کار با عملکرد سایر غشاهای تهیه شده در سال های اخیر می توان گفت،

جدول ۳- مدول یانگ، افزایش طول تا پارگی و استحکام کششی غشای خالص Pebax و غشای P2C1.

Table 3. Young's modulus, elongation at break and tensile strength pure Pebax and P2C1 membranes.

Membrane	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Pebax	87.5	4.7	255.9
P2C1	441.5	16.8	50.8



شکل ۷- طرحی از تراوش گاز از غشای Pebax دارای سلولوز.

Fig. 7. Schematic of gas permeation of cellulose contained Pebax membrane.

شکل ۷ طرحی از عملکرد غشای دارای سلولوز را نشان می دهد. مطابق شکل، در غشای Pebax، برهم کنش دوقطبی-چهارقطبی بین گروه های اتر زنجیر Pebax و مولکول های CO₂ وجود دارد. افزودن سلولوز به ماتریس پلیمری Pebax، باعث می شود افزون بر این برهم کنش، برهم کنش های اسید-باز لوئیس بین CO₂ و گروه های OH سلولوز ایجاد شود. اتم های اکسیژن گروه های هیدروکسیل سلولوز دارای بار جزئی منفی بوده و اتم های هیدروژن مربوط دارای بار جزئی مثبت هستند. CO₂ دارای دو جفت گروه کربونیل با کربن مرکزی با بار جزئی مثبت است که می توانند به وسیله الکترون های خارج شده از اکسیژن سلولوز جذب شوند. با توجه به برقراری سازوکار حل پذیری-نفوذ در عبور گاز CO₂ از غشا، برهم کنش های اسید-باز لوئیس بین CO₂ و گروه های OH سلولوز در کنار برهم کنش دوقطبی-چهارقطبی باعث بهبود حل پذیری شده و باعث افزایش تراوایی CO₂ شده است [۱۹]. افزون بر این، مطابق شکل ۶ تمام غشاهای ساخته شده دارای سلولوز در مقایسه با غشای خالص، گزینش پذیری CO₂/N₂ بیشتری نشان دادند. این افزایش گزینش پذیری می تواند به کاهش تراوایی N₂ ناشی از افزودن سلولوز نسبت داده شود. در غشای P1C1 به دلیل حجم زیاد پیوندهای هیدروژنی برقرار شده در ماتریس پلیمری و کاهش تراوایی CO₂ نسبت به غشاهای P3C1 و P2C1، افزایش گزینش پذیری CO₂/N₂ نسبت به دو غشای دیگر محسوس نبوده است.

عملکرد غشاهای تهیه شده در مقایسه با سایر غشاهای

شکل ۸ موقعیت غشاهای دارای سلولوز نسبت به غشای خالص Pebax و نیز نسبت به تعدادی از غشاهای تهیه شده در سال های اخیر را به منظور جداسازی CO₂ نشان می دهد [۳۴، ۳۹-۳۰، ۱۹]. مطابق شکل، عملکرد جداسازی غشای خالص زیر مرز رابسون است. با

از طرف دیگر به افزایش استحکام مکانیکی غشاهای دارای سلولوز منجر شد. به طوری که مدول یانگ و استحکام کششی غشای P2C1 نسبت به غشای خالص به ترتیب ۵ و ۳/۵ برابر شد. نتایج بررسی عملکرد جداسازی گاز غشاهای تهیه شده نشان داد، اگر چه با افزودن سلولوز به دلیل سفت شدن ماتریس پلیمری، تراوایی CO₂ افزایش چندانی نداشت، اما گزینش پذیری CO₂/N₂ برای غشاهای P3C1 و P2C1 نسبت به غشای خالص به ترتیب ۹۲ و ۱۲۰٪ افزایش داشت. مقایسه عملکرد غشاهای تهیه شده با سایر غشاها نشان داد، غشاهای تهیه شده گزینش پذیری CO₂/N₂ بیشتری در مقایسه با سایر غشاها داشتند اگرچه تراوایی آن‌ها به دلیل سفتی ماتریس پلیمری از بیشتر غشاهای تهیه شده در سال‌های اخیر کمتر بود. در حالت کلی، ارتقای عملکرد غشاها بر اثر افزودن سلولوز باعث عبور غشاهای P3C1 و P2C1 از خط بالایی رابسون شده و به غلبه این غشاها بر محدودیت مبادله منجر شد که حاکی از نقش کلیدی این ماده پرکاربرد در بهبود عملکرد جداسازی Pebax است.

عملکرد غشاهای تهیه شده در این کار قابلیت رقابت با عملکرد بیشتر غشاهای ساخته شده توسط پژوهشگران را داشته است. این در حالی است، سلولوز ترکیبی زیست تخریب پذیر، قابل دسترس و ارزان تر از سایر ترکیبات استفاده شده است که حاکی از نقش کلیدی این ترکیب در راستای بهبود عملکرد جداسازی غشای پلیمری Pebax است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، سلولوز کربوکسیل دار شده به ماتریس پلیمری Pebax افزوده شد تا غشاهای پلیمری دارای سلولوز کربوکسیل دار به منظور جداسازی CO₂ از N₂ تهیه شود. ساختار شیمیایی، خواص فیزیکی و گرمایی، ترکیب فازی، استحکام کششی و عملکرد جداسازی غشاهای تهیه شده بررسی شده و نتایج آن ارزیابی شد. نتایج نشان داد، پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری Pebax و سلولوز از یک طرف باعث افزایش بلورینگی بخش پلی آمیدی زنجیر Pebax شده و

مراجع

1. Sun Q.Q., Zhu M.C., Zhu P.F., Yang Y.X., Lu Y.Z., Li N., and Chen S.W., Enhancement of CO₂ Separation Efficiency in Mixed Matrix Membranes through Zinc Ion Modified g-C₃N₄ nanosheets, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, 1-14, 2024.
2. Norouzi A.M., Kojabad M.E., Chapalaghi M., Hosseinkhani A., Nareh A.A., and Lay E.N., Polyester-Based Polyurethane Mixed-Matrix Membranes Incorporating Carbon Nanotube-Titanium Oxide Coupled Nanohybrid for Carbon Dioxide Capture Enhancement: Molecular Simulation and Experimental Study, *J. Mol. Liq.*, **360**, 119540, 2022.
3. Ahmadi H. Sanaeepur A. Ebadi Amooghin A., Heydari, Modification of Poly(ether-b-amide) Membrane Properties Using Glycerol for CO₂/N₂ Gas Separation, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 61-474, 2018.
4. Kojabad M.E., Amirabedi P., and Dorfeshan M., A Two-Way Facilitated Transport Membrane for CO₂ Separation with Synergy of Nucleophilic Addition and Π -Complexing Reactions: Molecular Simulation and Experimental Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 647-660, 2024.
5. Chen X., Ma J., Chen J., and Wang Z., Ceramic Membrane Filtration Coupled with Ozonation for Water Purification: Principles, Applications and Perspectives, *J. Water Process Eng.*, **55**, 104127, 2023.
6. Wei D., Tao Y., Zhang Z., Liu L., and Zhang X., Effect of In-Situ Ozonation on Ceramic UF Membrane Fouling Mitigation in Algal-Rich Water Treatment, *J. Membr. Sci.*, **498**, 116-124, 2016.
7. Vatani M., Raisi A., and Pazuki G., Pervaporation Separation of Ethyl Acetate from Aqueous Solutions Using ZSM-5 Filled Dual-Layer Membrane, *RSC Adv.*, **8**, 4713-4725, 2018.
8. Song Z., Chen R., Luo S., Yu W., Yuan J., Lin F., Wang M., Cao X., Liao Y., Huang B., and You X., Regenerated Cellulose Membranes for Efficient Separation of Organic Mixtures, *Sep. Purif. Technol.*, **328**, 125118, 2024.
9. Zheng Z., Yan S., Zhang Y., Zhang X., Zhou J., Ye J., and Zhu Y., An Ultrathin Natural Cellulose Based Hydrogel Membrane for the High-Performance Quasi-Solid-State Zinc-Ion Batteries, *Chem. Eng. J.*, **475**, 146314, 2023.
10. Kojabad M.E., Momeni M., Babaluo A.A., and Vaezi M.J., PEBA/PSf Multilayer Composite Membranes for CO₂ Separation: Influence of Dip Coating Parameters, *Chem. Eng. Technol.*, **43**, 1451-1460, 2020.
11. Zhang S., Geng X., Niu C., Zhang J., and Shan M., Novel Mixed Matrix Membranes Containing Calixarene for Enhanced CO₂/N₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **356**, 129792, 2025.

12. Kojabad M.E., Babaluo A.A., Tavakoli A., Sofla R.L.M., and Kahnamouei H.G., Comparison of Acidic and Basic Ionic Liquids Effects on Dispersion of Alumina Particles in Pebax Composite Membranes for CO₂/N₂ Separation: Experimental Study and Molecular Simulation, *J. Environ. Chem. Eng.*, **9**, 106116, 2021.
13. Abedini R., Omidkhah M., and Dorosti F., CO₂/CH₄ Separation by a Mixed Matrix Membrane of Polymethylpentylene/MIL-53 Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 337-351, 2014.
14. Kojabad M.E. and Norouzi A., Pebax/NC-PCL Membrane Containing Well-Distributed PCL Grafted Biodegradable Nano-Chitosan Particles for CO₂ Separation, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **705**, 135576, 2025.
15. Plucinski A., Lyu Z., and Schmidt B.V.K.J., Polysaccharide Nanoparticles: From Fabrication to Applications, *J. Mater. Chem. B*, **9**, 7030-7062, 2021.
16. Palantöken S., Bethke K., Zivanovic V., Kalinka G., Kneipp J., and Rademann K., Cellulose Hydrogels Physically Crosslinked by Glycine: Synthesis, Characterization, Thermal and Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 23-25, 2020.
17. Wei Y., Lu J., Xu Y., Song X., Yu Y., Zhang H., and Luo X., Nanozyme-Immobilized Cellulose Membranes Designed by a Simple Hydrogen Bond-Dominated for Colorimetric Detection of Hydrogen Peroxide and Uric Acid, *Microchem. J.*, **193**, 109113, 2023.
18. Tanpichai S., Phoothong F., and Boonmahitthisud A., Super-absorbent Cellulose-Based Hydrogels Cross-Liked with Borax, *Sci. Rep.*, **12**, 1-12, 2022.
19. Kojabad M.E., Mohammadi O., and Norouzi A., PEBA/CNC-EGME Mixed Matrix Membrane with Interconnected Networks for Enhanced CO₂ Separation, *Chem. Eng. Res. Des.*, **210**, 568-578, 2024.
20. Dai Z., Deng J., Ma Y., Guo H., Wei J., Wang B., Jiang X., and Deng L., Nanocellulose Crystal-Enhanced Hybrid Membrane for CO₂ Capture, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 9067-9076, 2022.
21. Narkkun T., Kraithong W., Ruangdit S., Klayson C., Faungnawakij K., and Itthibenchapong V., Pebax/Modified Cellulose Nanofiber Composite Membranes for Highly Enhanced CO₂/CH₄ Separation, *ACS Omega*, **8**, 45428-45437, 2023.
22. Sanaeepur H., Ahmadi R., Sinaei M., and Kargari A. Pebax-Modified Cellulose Acetate Membrane for CO₂/N₂ Separation, *J. Membr. Sci. Res.*, **5**, 25-32, 2019.
23. Moradian M., and Ven V., Formation of Cellulose Microspheres and Nanocrystals from Mildly Carboxylated Fibers, *Cellulose*, **29**, 3225-3237, 2022.
24. Kojabad M.E., Bekhradinassab E., and Kahnamouei H.G., Reinforced Facilitated Transport PEBA Membrane by 2D Fe-Doped TiO₂ Macroporous Nanosheets for CO₂ Separation: Utilizing Cationic and Non-Ionic Surfactants, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**, 113963, 2024.
25. Kojabad M.E., Nouri M., Babaluo A.A., Tavakoli A., Sardari R., Farhadi Z., and Moharrami M., Alumina-PEBA/PSf Multi-layer Composite Membranes for CO₂ Separation: Experimental and Molecular Simulation Studies, *Sci. Iran.*, **30**, 2043-2055, 2022.
26. Kojabad M.E., Babaluo A.A., Tavakoli A., and Kahnamouei H.G., A Novel High-Performance Facilitated Transport Membrane by Simultaneously Using Semi-Mobile and Fixed Carriers for CO₂/N₂ Separation, *Process Saf. Environ. Prot.*, **156**, 304-314, 2021.
27. Hosseinkhani A., Omidkhah M., and Amooghin A.E., Fine-tuning CO₂ Separation of Mixed Matrix Membranes by Constructing Efficient Transport Pathways through the Addition of Hybrid Porous 2D Nanosheets, *Chem. Eng. J. Adv.*, **20**, 100685, 2024.
28. Lotfi Mayan Sofla R., Rezaei M., and Babaie A., Investigation of the Effect of Graphene Oxide Functionalization on the Physical, Mechanical and Shape Memory Properties of Polyurethane/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *Diam. Relat. Mater.*, **95**, 195-205, 2019.
29. Kojabad M.E., Babaluo A.A., and Tavakoli A., A Novel Semi-Mobile Carrier Facilitated Transport Membrane Containing Aniline/Poly(ether-block-amide) for CO₂/N₂ Separation: Molecular Simulation and Experimental Study, *Sep. Purif. Technol.*, **266**, 118494, 2021.
30. Sanaeepur H., Ahmadi R., Ebadi A., and Ghanbari D., A Novel Ternary Mixed Matrix Membrane Containing Glycerol-Modified Poly(ether-block-amide) (Pebax1657)/Copper Nanoparticles for CO₂ Separation, **573**, 234-246, 2019.
31. Amini Z. and Asghari M., Preparation and Characterization of Ultra-Thin Poly Ether Block Amide/Nanoclay Nanocomposite Membrane for Gas Separation, *Appl. Clay Sci.*, **166**, 230-241, 2018.
32. Prasad S.V. and Arthanareeswaran G., Embedding Porous MXene into the Selective Layer of Pebax-Based Thin-Film Nanocomposite Membranes for Enhanced CO₂ Removal Performance, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2025.
33. Wang J., Wu Y., Jiang Y., and Zhang B., Ultra-selective CO₂/N₂ Separation Membranes Enabled by Establishing Delivery Site-

- Based CO₂ Transfer Channels in Pebax Membranes with PEG-Montmorillonite, *Sep. Purif. Technol.*, **369**, 133168, 2025.
34. Dong L., Chen M., Wu X., Shi D., Dong W., Zhang H., and Zhang C., Multi-Functional Polydopamine Coating: Simultaneous Enhancement of Interfacial Adhesion and CO₂ Separation Performance of Mixed Matrix Membranes, *New J. Chem.*, **40**, 9148-9159, 2016.
 35. Zhang X., Zhang T., Wang Y., Li J., Liu C., and Li N., Mixed-Matrix Membranes Based on Zn/Ni-ZIF-8-PEBA for High Performance CO₂ Separation, *J. Membr. Sci.*, **560**, 38-46, 2018.
 36. Shamsabadi A.A., Seidi F., Salehi E., Nozari M., Rahimpour A., and Soroush M., Efficient CO₂-Removal Using Novel Mixed-Matrix Membranes with Modified TiO₂ Nanoparticles, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 4011-4025, 2017.
 37. Wu H., Li X., Li Y., Wang S., Guo R., Jiang Z., Wu C., Xin Q., and Lu X., Facilitated Transport Mixed Matrix Membranes Incorporated with Amine Functionalized MCM-41 for Enhanced Gas Separation Properties, *J. Membr. Sci.*, **465**, 78-90, 2014.
 38. Meshkat S., Kaliaguine S., and Rodrigue D., Mixed Matrix Membranes Based on amine and Non-amine MIL-53 (Al) in Pebax®MH-1657 for CO₂ Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 177-190, 2018.
 39. Amirkhani F., Mosadegh M., Asghari M., and Parnian M.J., The Beneficial Impacts of Functional Groups of CNT on Structure and Gas Separation Properties of PEBA Mixed Matrix Membranes, *Polym. Test.*, **82**, 106285, 2020.