

# Investigating the Effect of Hydrophobic Nanoparticles on the Performance of Poly(vinyl chloride) Hollow Fiber Membrane Contactors for CO<sub>2</sub> Absorption

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.  
(Persian),

Vol. 38, No. 4, 331-347

October-November 2024

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2025.35563.2348

Parya Amirabedi<sup>1\*</sup>, Mahdi Elyasi Kojabad<sup>1</sup>, Saba Raveshiyan<sup>2</sup>, Masoud Dorfeshan<sup>3</sup>

1. Department Chemical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology,

Postal Code: 65716-63963, Behbahan, Iran

2. Department of Chemistry Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-111, Tehran, Iran

3. Department Mechanical Engineering, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Postal Code: 65716-63963, Behbahan, Iran

Received: 8 October 2024, accepted: 29 January 2025

## ABSTRACT

### Keywords:

carbon dioxide,  
membrane contactor,  
wetting,  
poly(vinyl chloride),  
mixed matrix membrane

**Hypothesis:** Membrane contactors are one of the new and effective technologies to reduce the pollution resulting from the emission of carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>) in the environment. These equipments are considered a good alternative to traditional gas absorption methods due to their many advantages. However, despite having important advantages, the wetting of polymer membranes due to contact with liquid absorbents and especially amine solutions is one of the main disadvantages of this equipment.

**Methods:** In order to reduce the wetting problem of membranes, in the present study, pure poly(vinyl chloride) (PVC) membranes and mixed matrix membranes, containing calcium carbonate nanoparticles and silica nanoparticles, grafted with methyl agent were fabricated by non-solvent induce phase separation method for use in the CO<sub>2</sub> absorption process. In the meantime, the structure and performance of the membranes were investigated using different tests.

**Findings:** The results showed that the size of the pores increased with the increase in the percentage of nanoparticles in the polymer solution. So that, the membranes containing 2% (by wt) of nanoparticles had larger finger like pores than other membranes. Also, despite the increase in the size of the finger like pores, the presence of nanoparticles in the structure of the mixed matrix membranes caused a noticeable improvement in the tensile strength of these membranes compared to the pure PVC membrane. In addition, the contact angle test showed that the mixed matrix membranes have a larger contact angle than the pure PVC membrane. Thus, the membrane containing 1.5% (by wt) of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles and the membrane containing 2% (by wt) of silica nanoparticles grafted with methyl agent had the highest contact angle. In addition, the CO<sub>2</sub> absorption test indicated that at an absorbent velocity of 250 m/s, the PVC/CaCO<sub>3</sub> mixed matrix membrane exhibited the highest CO<sub>2</sub> absorption flux, which was  $1.45 \times 10^{-3}$  mol/m<sup>2</sup>s.

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: p.amirabedi@bkatu.ac.ir

### Please cite this article using:

Amirabedi P, Elyasi M., Raveshiyan S., Dorfeshan M., Investigating the Effect of Hydrophobic Nanoparticles on the Performance of Polyvinyl Chloride Hollow Fiber Membrane Contactors for CO<sub>2</sub> Absorption, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 331-347, 2024.

# اثر نانوذرات آب گریز بر عملکرد تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی پلی (وینیل کلرید) در جذب کربن دی اکسید

پریا امیرعابدی<sup>۱\*</sup>، مهدی الیاسی کجاباد<sup>۱</sup>، صبا روشیان<sup>۲</sup>، مسعود درفشان<sup>۳</sup>

۱- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۱-۱۴۱۱۵

۳- بهبهان، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء (ص) بهبهان، گروه مهندسی مکانیک، کد پستی ۶۳۹۶۳-۶۵۷۱۶

دریافت: ۱۴۰۳/۷/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۳/۱۱/۱۰

## چکیده

**فرضیه:** تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی یکی از فناوری های جدید و مؤثر برای کاهش آلودگی های حاصل از انتشار گاز کربن دی اکسید ( $CO_2$ ) در محیط زیست هستند. این تجهیزات به دلیل مزایای فراوانی که دارند، جایگزین مناسبی برای روش های سنتی جذب گاز هستند. اما با وجود داشتن مزایای مهم، ترشده گی غشاهای پلیمری در اثر تماس با جاذب های مایع و به ویژه محلول های آمینی از معایب اصلی این تجهیزات به شمار می آید.

**روش ها:** در پژوهش حاضر، در راستای کاهش مشکل ترشده گی غشاهای پلی (وینیل کلرید) (PVC) خالص و ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات کلسیم کربنات ( $CaCO_3$ ) و نانوذرات سیلیکایی پیوند خورده با عامل متیل ( $Si-g-CH_3$ )، به روش جدایی فاز با القای ضد حلال، برای کاربرد در فرایند جذب  $CO_2$  ساخته شدند. در این میان، ساختار و عملکرد غشاهای با آزمون های مختلف بررسی شد. **یافته ها:** نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، اندازه حفره ها افزایش یافت. به طوری که غشاهای دارای ۲٪ وزنی نانوذرات دارای حفره های انگشتی بزرگتری نسبت به سایر غشاهای بودند. همچنین با وجود، افزایش اندازه حفره های انگشتی، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی بهبود محسوس را در استحکام کششی این غشاهای در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرد. داده های مربوط به اندازه گیری زاویه تماس نیز نشان داد، غشاهای ماتریس ترکیبی دارای اندازه زاویه تماس بزرگتری نسبت به غشای خالص PVC هستند. به طوری که غشای دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات  $CaCO_3$  و غشای دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوند خورده با گروه عاملی متیل دارای بیشترین اندازه زاویه تماس بودند. آزمون جذب  $CO_2$  نیز حاکی از این بود که در سرعت جاذب ۲۵۰ m/s، غشای ماتریس ترکیبی  $PVC/CaCO_3$  بیشترین شار جذب  $CO_2$ ،  $10^{-2} \times 1/45 \text{ mol/m}^2\text{s}$  را نشان داد.

## واژه های کلیدی

کربن دی اکسید،  
تماس دهنده غشایی الیاف  
توخالی،  
ترشده گی،  
پلی (وینیل کلراید)،  
غشای ماتریس ترکیبی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

p.amirabedi@bkatu.ac.ir

## مقدمه

گازهای گلخانه‌ای از جمله آلودگی‌های بسیار مهم و اساسی زیست‌محیطی هستند که به‌صورت بحران جدی زندگی بشری را تهدید می‌کنند. گاز گلخانه‌ای به‌گازی گفته می‌شود که در جو سیاره‌ای وجود دارد و در محدوده زیرقرمز به جذب و انتشار پرتوها می‌پردازد. این فرایند عامل اصلی اثر گلخانه‌ای است.  $\text{CO}_2$  مهم‌ترین گاز گلخانه‌ای است که نشر آن در جو با فعالیت‌های انسان مرتبط است. افزایش انتشار  $\text{CO}_2$  چالش‌های زیست‌محیطی نامطلوبی همچون اسیدی شدن آب دریاها و اقیانوس‌ها و نیز تغییرات آب‌وهوایی را در پی دارد. در این میان، جداسازی  $\text{CO}_2$  از مخلوط گازهای حاصل از فرایندهای مختلف و تبدیل آن به مواد شیمیایی با ارزش یکی از کاربردی‌ترین رویکردهای کاهش آثار مخرب زیست‌محیطی  $\text{CO}_2$  است [۴-۱].

مطالعات نشان می‌دهد، فرایند جذب و دفع گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. تماس‌دهنده غشایی گاز-مایع وسیله‌ای است که انتقال جرم گاز و مایع را بدون توزیع یک فاز در دیگری میسر می‌سازد. این موضوع با عبور جداگانه سیال‌ها در دو سمت یک غشای متخلخل صورت می‌گیرد. مهم‌ترین مزایای تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی نسبت به سایر دستگاه‌های تماس‌دهنده متداول مانند برج‌های جذب، عبارت‌اند از: مستقل بودن جریان‌های گاز و مایع از یکدیگر و راحتی تغییر نرخ جریان‌ها، سهولت افزایش مقیاس و کاهش آن، مشخص بودن سطح مشترک بین دو فاز گاز و مایع، نبود مشکلاتی از قبیل طغیان، ماندگی، کانالی شدن و کف‌زایی، بیشتربودن سطح به‌ازای واحد حجم، کنترل و نگهداری آسان‌تر و مقدار مصرف انرژی کم [۵-۷].

از سوی دیگر، باید توجه داشت، اگرچه تماس‌دهنده‌های غشایی الیاف توخالی، مزایای زیادی نسبت به سامانه‌های رایج جذب گاز دارند، اما معایب و مشکلاتی نیز درباره این تجهیزات مطرح است که مهم‌ترین آن، ترشدگی غشاهای پلیمری به‌وسیله جاذب‌های مایع است. در حالت کلی، ترشدگی غشا باعث افزایش مقاومت انتقال جرم غشا و کاهش شار عبوری از آن می‌شود. در این میان، با رفع مشکل ترشدگی در این تجهیزات، قابلیت عملکردی آن‌ها بهبود زیادی خواهد یافت [۸-۱۰].

مطالعات نشان می‌دهد، به‌ازای یک ماده جاذب مشخص، مهم‌ترین متغیری که درجه ترشدگی غشاها را تعیین می‌کند، ویژگی‌های خود غشاست. این ویژگی‌ها شامل خواص شیمیایی سطح غشا (انرژی آزاد سطح) و ساختار غشاست (مقدار زبری سطح، تخلخل و اندازه حفره‌ها). در حالت کلی غشاهایی با انرژی سطحی کم و زبری زیاد

سطح، تمایل کمتری برای ترشدن دارند [۱۱-۱۳].

اغلب غشاهای تجاری که در صنعت تصفیه گاز با استفاده از تماس‌دهنده‌های غشایی به‌کار می‌روند، پلیمری هستند. پلیمرهای متداول برای ساخت غشا شامل پلی‌پروپیلن (PP)، پلی(تترافلوئورواتیلن) (PTFE)، پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PVDF)، پلی‌سولفون (PSf) و پلی(وینیل کلرید) (PVC) هستند. در این میان، PVC به‌دلیل قیمت کم، انعطاف‌پذیری زیاد، مقاومت گرمایی، مکانیکی و شیمیایی خوب و نیز حل‌پذیری در حلال‌های پرکاربرد مانند دی‌متیل فرمامید (DMF)، تتراهیدروفوران (THF) و N-متیل پیرولیدون (NMP) برای استفاده در ساخت غشا مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مشکلات اساسی در استفاده از غشای PVC در تماس‌دهنده‌های غشایی، پدیده ترشدگی غشا با جاذب‌های آمینی است که باعث کاهش پایداری شیمیایی غشا و در نتیجه کاهش قابلیت عملکردی آن می‌شود. بدین ترتیب، بهبود آب‌گریزی غشا به‌عنوان روش مؤثری برای کاهش مشکل ترشدگی این نوع غشاها معرفی شده است.

یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود خاصیت آب‌گریزی غشاها، استفاده از نانوذرات معدنی آب‌گریز در ساختار غشاها و تولید غشاهای نانوکامپوزیتی است. توسعه غشاهای نانوکامپوزیتی آلی-غیرآلی که به‌عنوان غشاهای ماتریس ترکیبی (mix matrix membrane, MMM) شناخته می‌شوند، به‌عنوان یکی از مهم‌ترین پیشرفت‌ها در فناوری غشایی به‌ویژه تماس‌دهنده‌های غشایی طی دو دهه اخیر است. غشای ماتریس ترکیبی مزایای هر دو نوع غشای پلیمری و غیرآلی را ترکیب می‌کند و عملکرد جداسازی خوب و استحکام مکانیکی مناسبی را از نشان می‌دهد [۱۴-۱۶].

نانوذرات سیلیکا از جمله پرکننده‌های مهم معدنی هستند که در سال‌های اخیر کاربردهای فراوانی در بسیاری از علوم یافته‌اند. این نانوذرات غیرسمی و پایدارند و مقاومت گرمایی زیادی دارند. اما، آب‌دوستی شدید این ذرات به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آن‌ها، سبب تجمع آسان و پراکنش بسیار سخت آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری می‌شود. از این‌رو، اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا برای بهبود برهم‌کنش آن با مواد آلی حائز اهمیت است. از بین روش‌های موجود برای اصلاح سطح، اصلاح به‌وسیله پیونددهنده‌های سیلانی مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۱۷].

غائی و همکاران [۱۸] غشای ماتریس ترکیبی تهیه‌شده از پلی(وینیلیدن فلوئورید) و نانوذرات سیلیکایی اصلاح‌شده با عامل وینیل را در سامانه تماس‌دهنده غشایی الیاف توخالی، برای جذب گاز  $\text{CO}_2$  مطالعه کردند. نتایج نشان داد، به‌واسطه افزایش خاصیت آب‌گریزی

ترکیبی Si-g-CH<sub>3</sub>/PVC انجام نشده است. همچنین، نوآوری دیگر این مقاله مقایسه عملکرد غشاهای ماتریس ترکیبی Si-g-CH<sub>3</sub>/PVC و CaCO<sub>3</sub>/PVC است که با آزمون های مختلفی همچون میکروسکوپی الکترونی پویشی، پراش پرتو X، میکروسکوپی نیروی اتمی، اندازه گیری زاویه تماس، استحکام مکانیکی، نقطه حباب و جذب CO<sub>2</sub> خالص به وسیله تماس دهنده غشایی انجام شد. در این میان، انتخاب نانوذرات براساس انرژی سطحی کم آن ها بود [۲۳-۲۱].

## تجربی

### مواد

PVC نوع GR s65 با چگالی توده ۵۹۰-۵۳۰ g/L به عنوان ماده به کاررفته در ساخت غشا، از شرکت پتروشیمی غدیر تهیه شد. دی متیل فراماید (DMF, M=۷۳/۰۹ g/mol) به عنوان حلال و نانوذرات کلسیم کربنات (CaCO<sub>3</sub>, M=۱۰۰/۰۹ g/mol, ۱۵-۴۰ nm) از شرکت نانومواد ایرانیان خریداری شد. متانول (۹۹٪، MeOH)، آمونیوم هیدروکسید (۲۵٪، NH<sub>4</sub>OH)، تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS, ۹۸٪) و متیل تری اتوکسی سیلان (MTES, ۹۸٪) به عنوان مواد استفاده شده در سنتز نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> و دی اتانول آمین (DEA) به عنوان جاذب شیمیایی، از شرکت Merck خریداری شدند.

### دستگاه ها و روش ها

#### سنتز نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub>

نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> با روندی مشابه با کار قبلی [۱۲] سنتز شد. بدین ترتیب، ابتدا ترکیب سیلانی TEOS (مطابق مقادیر جدول ۱) در ۵۰ mL متانول حل شده و محلول حاصل در دمای محیط با دور زیاد هم زده شد. پس از ۵ min آمونیاک و آب به محلول مدنظر اضافه شد. سپس، به محلول حدود ۱ h فرصت داده شد تا کاملاً هم زده شده و نانوذرات سیلیکا (SiO<sub>2</sub>) حاصل شود. به منظور سنتز نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub>، ترکیب سیلانی MTES به محلول قبلی اضافه شد و محلول حاصل به مدت ۱۲ h در دمای محیط هم زده شد. پس از آن، محلول به مدت ۱۰ min درون دستگاه مرکزگریز با دور rpm ۱۲۰۰۰ قرار گرفت. به منظور حصول اطمینان از حذف کامل مواد واکنش نداده طی تشکیل نانوذرات، ذرات ته نشین شده چند مرتبه با آب و متانول شسته شده و دوباره درون دستگاه مرکزگریز قرار گرفتند. سپس ذرات باقی مانده، در دمای ۷۵ °C به مدت ۲۴ h خشک شد و محصول نهایی به دست آمد.

غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشاهای خالص، مقدار جذب CO<sub>2</sub> افزایش یافت. Rosli و همکاران [۱۹] از نانوذرات سیلیکایی اصلاح شده با هگزامیل دی سیلان (HMDS)، دی متیل دی کلروسیلان (DMDCS) و پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) برای ساخت غشاهای ماتریس ترکیبی پلی (وینیلیدن فلوئورید) به منظور جذب CO<sub>2</sub> استفاده کردند. نتایج مطالعات آن ها نشان داد، عملکرد جداسازی و مقاومت در برابر ترشیدگی غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص زیاد است. همچنین امیرعابدی و همکاران [۱۲] غشای ماتریس ترکیبی پلی پروپیلنی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل را در فرایند دفع CO<sub>2</sub> در تماس دهنده های غشایی الیاف توخالی تهیه کردند.

کلسیم کربنات نیز از جمله مهم ترین نانوذرات در فناوری تماس دهنده های غشایی است. مطالعات نشان می دهد، برای ساخت سطح آب گریز نانوذرات کلسیم کربنات کم هزینه، در دسترس و زیست سازگار هستند و همچنین می توان آن ها را به راحتی با اسیدهای چرب برای تشکیل پوشش های ابرآب گریز اصلاح کرد [۲۰].

Fosi-Kofal و همکاران [۱۶] غشای ماتریس ترکیبی آب گریز پلی (وینیلیدن فلوئورید) - کلسیم کربنات را به روش جدایی فاز برای جذب گاز CO<sub>2</sub> در تماس دهنده غشایی گاز-مایع تهیه کردند. نتایج جذب گاز CO<sub>2</sub> نشان داد، به دلیل خاصیت آب گریزی زیاد غشای ماتریس ترکیبی، شار جذب طی مدت ۲۱۰ h ثابت مانده است. نتایج حاکی از بهبود فرایند دفع و افزایش پایداری شیمیایی غشاهای ماتریس ترکیبی در مقایسه با غشای خالص بود. در پژوهش دیگری هاشمی فرد و همکاران [۲۰] غشای PVC را برای فرایند آب زدایی از گاز تهیه کردند. آن ها سطح غشاها را با پلی دی متیل سیلوکسان در مجاورت کلسیم کربنات اصلاح کرده و سپس اثر پارامترهای عملیاتی را بر عملکرد غشاهای تولید شده بررسی کردند. نتایج نشان داد، غشاهای اصلاح شده دارای پایداری عملیاتی بلندمدت در مقایسه با غشاهای خالص بودند.

مطالعات نشان داد، با وجود اهمیت زیاد غشاهای ساخته شده از PVC در زمینه تصفیه گازهای اسیدی با تماس دهنده های غشایی، پژوهش های محدودی درباره اصلاح سطح و افزایش آب گریزی این نوع از غشاها در دسترس است. از این رو، هدف پژوهش حاضر، ساخت غشاهای آب گریز PVC به کمک نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل بود که با توجه به گروه عاملی موجود در اصلاح کننده باعث افزایش قدرت آب گریزی سطح و پراکندن مناسب آن در ماتریس پلیمری می شد. گفتنی است، با توجه به پژوهش های انجام شده، تاکنون مطالعه جامعی در زمینه ساخت غشاهای ماتریس

جدول ۱- مواد استفاده شده در سنتز نانوذرات.

Table 1. Materials used for the synthesis of nanoparticles.

| Parameters                           | Value |
|--------------------------------------|-------|
| MTES/TEOS molar ratio                | 3.774 |
| H <sub>2</sub> O/TEOS molar ratio    | 8.000 |
| NH <sub>4</sub> OH concentration (M) | 0.511 |

### ساخت غشای تخت

برای تهیه هر نمونه غشای تخت، ابتدا مقادیر لازم از PVC، DMF و هر دو نوع نانوذره شامل نانوذرات CaCO<sub>3</sub> و نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub>، وزن شدند. سپس، بخشی از حلال (حدود ۷۵٪ از آن) در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شده و مقدار لازم PVC به آن اضافه شد. از همزن مغناطیسی به منظور هم زدن مواد موجود در ظرف استفاده شد. برای افزایش سرعت همگن شدن، ظرف حاوی محلول در حمام روغن با دمای ۵۰ °C قرار گرفت. حدود ۲۴ h زمان نیاز بود تا محلولی شفاف حاصل شود. پس از این مرحله نانوذرات مورد نیاز داخل حلال باقی مانده ریخته شده و حدود ۱ h به کمک امواج فراصوت در آن پخش شدند. سپس، محلول حاصل قطره قطره به محلول دارای PVC اضافه شد. محلول حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا گازگیری کامل از آن انجام شود. پس از آن، محلول مدنظر روی صفحه شیشه‌ای ریخته شده و با تیغه مخصوصی روی آن شکل دهی شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول شکل دهی شده وارد حمام انعقاد شد که این حمام حاوی آب در دمای ۲۵ °C بود. به منظور خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه روز در حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها تعویض شد. سپس، غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک شدند. در این کار پژوهشی، نسبت وزنی نانوذرات به پلیمر در چهار سطح ۰، ۱، ۱/۵ و ۲ تغییر یافت و نسبت وزن جامد (نانوذرات به اضافه پلیمر) به حلال در تمام غشاهای برابر ۱۷٪ در نظر گرفته شد.

### ساخت غشای الیاف توخالی

برای انجام آزمون جذب CO<sub>2</sub> در تماس دهنده‌های غشایی، نیاز بود تا غشاهای ساخته شده شکل الیاف توخالی داشته باشند، بنابراین پس از ساخت غشاهای تخت و انجام آزمون‌های لازم، غشاهای بهینه از نظر استحکام کششی و اندازه زاویه تماس از میان نمونه غشاهای تخت انتخاب شده و غشای الیاف توخالی با شرایط غشای تخت بهینه ساخته شد. برای ساخت غشاهای الیاف توخالی، ابتدا محلول پلیمری همگن با شرایط بهینه، مطابق با روند شرح داده شده برای غشای تخت تهیه

شد. محلول به دست آمده حدود ۱ h در دمای محیط قرار گرفت تا گازگیری کامل از آن انجام شود. پس از آن، محلول به دست آمده درون مخزن دستگاه ساخت غشا ریخته شده و حدود ۱ h فرصت داده شد تا عمل هواگیری تکمیل شود. در ادامه، محلول پلیمری به صورت الیاف توخالی از دستگاه خارج شد. برای انجام فرایند جدایی فاز، محلول خارج شده به طور مستقیم وارد حمام آب شد.

به منظور خارج شدن حلال باقی مانده، غشاهای تهیه شده به مدت چهار شبانه روز درون حمام آب قرار گرفتند و هر روز آب آن‌ها تعویض شد. غشاهای آماده شده در دمای محیط خشک شدند. در جدول ۲ شرایط کلی تهیه این نوع از غشاها آمده است.

### آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز FTIR

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوذرات تهیه شده از آزمون FTIR با طیف‌سنج مدل BRUKER ساخت آلمان در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۵۰۰ cm<sup>-1</sup> انجام شد.

### آزمون میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی دقیق‌تر شکل‌شناسی و ابعاد نانوذرات استفاده شده، آزمون TEM با میکروسکوپ مدل Philips ساخت BioTwin هلند انجام شد. برای انجام آزمون، نانوذرات درون اتانول پخش شده و سپس روی شبکه مسی پوشش یافته با کربن خشک شدند.

### آزمون میکروسکوپی الکترونیکی (SEM)

برای ارزیابی ساختاری غشاهای تولید شده از SEM با مدل ZEISS EVO18 استفاده شد. بدین منظور، ابتدا سطح نمونه‌ها با لایه‌ای نازک

جدول ۲- شرایط رسیدن به منظور ساخت غشاهای الیاف توخالی PVC.

Table 2. Spinning condition for PVC hollow fiber membrane fabrication.

| Spinning conditions                 | Remarks |
|-------------------------------------|---------|
| Polymer + nanoparticles (wt%)       | 17      |
| Bore fluid                          | Water   |
| Bore flow rate (mL/min)             | 2       |
| Air gap (cm)                        | 0.5     |
| Take up speed (mm/min)              | 15      |
| External coagulant                  | Water   |
| External coagulant temperature (°C) | 25      |

بریده شد. طول ۵ cm از آن‌ها به عنوان طول مؤثر در نظر گرفته شد و ۱ cm از هر طرف برای محکم کردن دو طرف غشا در فک‌های دستگاه، استفاده شد. به منظور تکمیل مشخصات مربوط به هر نمونه در قسمت نرم‌افزار دستگاه، ضخامت آن‌ها با ریزسنج به دست آمد. سرعت کشیده شدن در همه موارد ۱۰ mm/s بود. درباره هر یک از نمونه‌ها، آزمایش تعیین استحکام مکانیکی سه مرتبه تکرار شد.

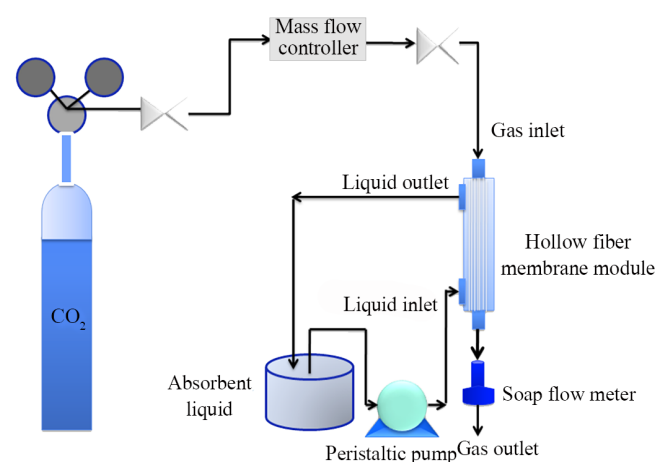
### آزمون میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM)

تصاویر شکل‌شناسی و زبری سطح غشاهای تخت با میکروسکوپی نیروی اتمی مدل Nanosurf Mobile S. ساخت شرکت Nanosurf مطالعه شد.

### آزمون جذب CO<sub>2</sub> خالص به کمک تماس‌دهنده غشایی

به منظور ارزیابی عملکردی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی الیاف توخالی، آزمون جذب گاز CO<sub>2</sub> خالص در سامانه تماس‌دهنده غشایی انجام شد. در این آزمون، از محلول آبی دارای ۳۰٪ وزنی DEA به عنوان مایع جاذب استفاده شد. در طول آزمون، مایع جاذب از بخش پوسته و گاز CO<sub>2</sub> از بخش داخلی غشاها به صورت ناهمسو جریان یافتند. گفتنی است، برای کنترل جریان جرمی مایع جاذب و پمپ کردن آن به داخل پوسته، از پمپ Peristaltic استفاده شد. در شکل ۱ طرحی از فرایند جذب گاز CO<sub>2</sub> در سامانه تماس‌دهنده غشایی نشان داده شده است.

در این آزمون، اثر سرعت مایع، بر عملکرد هر یک از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی بررسی شد. همچنین، برای اطمینان از پایداری



شکل ۱- طرحی از فرایند جذب گاز CO<sub>2</sub> در سامانه تماس‌دهنده غشایی.

Fig. 1. Schematic of CO<sub>2</sub> absorption process in a membrane contactor system.

از طلا پوشش یافت و سپس تصاویر SEM از سطح رویی و سطح مقطع غشاها تهیه شد. گفتنی است، برای تهیه تصویر از سطح مقطع غشاها، ابتدا نمونه‌های غشایی درون نیتروژن مایع شکسته شدند و سپس عمل پوشش‌دهی آن‌ها با طلا انجام شد.

### آزمون پراش پرتو X (XRD)

برای تعیین اثر وجود نانوذرات در ساختار غشاهای تخت، از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X استفاده شد. پرتو X موازی شده و تک‌فام از منبع آند با شدت جریان ۴۰ mA، ولتاژ ۴۰ kV و طول موج ۰/۱۵۴ nm تولید شد. این آزمون در محدوده زاویه ۲θ بین ۰° تا ۸۰° انجام شد.

### آزمون زاویه تماس

برای تعیین قدرت آب‌گریزی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی، آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس به کار گرفته شد. بدین منظور از دستگاهی با مدل CAG-20 Jikan استفاده شد. برای انجام آزمون، نمونه غشایی تخت روی صفحه شیشه‌ای مخصوص قرار گرفت. پس از آن سرنگ ویژه دستگاه با آب مقطر پر شده و فاصله بین نوک سرنگ و سطح نمونه تنظیم شد. سپس، با سرنگ قطره‌ای آب روی نمونه قرار گرفت. بدین ترتیب زاویه تماس نمونه غشایی مدنظر به دست آمد. برای افزایش دقت نتایج، برای هر نمونه سه مرتبه آزمون انجام شده و میانگین آن‌ها گزارش شد.

### آزمون نقطه حباب

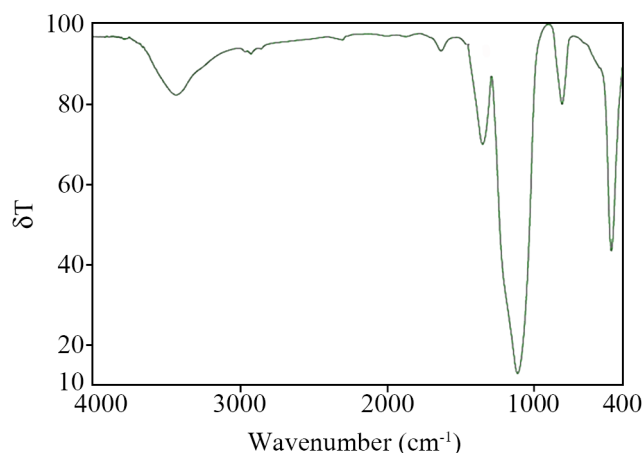
قطره بزرگ‌ترین حفره غشای تخت به کمک آزمون نقطه حباب محاسبه شد. برای تعیین اندازه بزرگ‌ترین حفره، ابتدا غشا با مقداری از ایزوبوتانول خیس شد. به طوری که تمام حفره‌های غشا از مایع پر شود. سپس، با افزایش فشار گاز نیتروژن در جریان بالادست تا نقطه تسلیم، اندازه بزرگ‌ترین حفره در غشا مطابق با معادله (۱) محاسبه شد [۲۴]:

$$d_{\max} = \frac{0.415 \gamma}{p} \quad (1)$$

در این معادله،  $d_{\max}$  قطر بزرگ‌ترین حفره غشا (μm)،  $p$  فشار گاز (psi) و  $\gamma$  کشش سطحی مایع خیس‌کننده (mN/m) است.

### آزمون استحکام مکانیکی

مقدار استحکام مکانیکی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی تخت، با دستگاه کشش مدل STM-5 به دست آمد. هر نمونه با طول ۷ cm



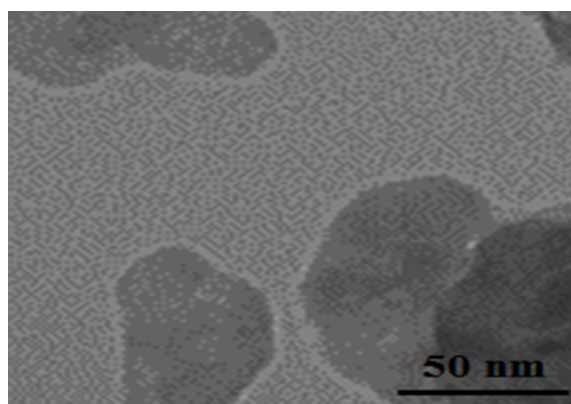
شکل ۳- طیف FTIR مربوط به نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub>.

Fig. 3. FTIR spectra of Si-g-CH<sub>3</sub> nanoparticles.

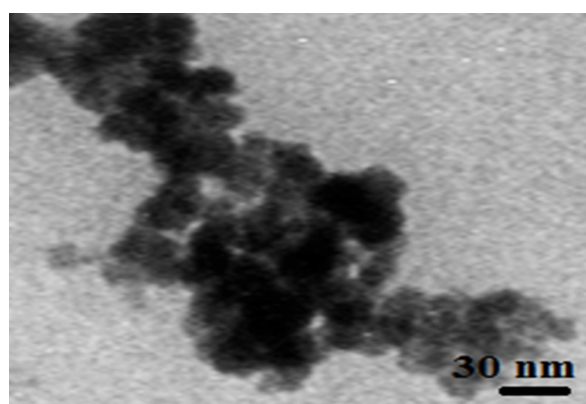
استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR مربوط به نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در محدوده عدد موجی  $1090$ ،  $799$  و  $476$  به ترتیب به گروه‌های نامتقارن، ارتعاش‌های متقارن کششی و خمشی Si-O-Si مربوط هستند. وجود این گروه‌ها تشکیل ساختار SiO<sub>2</sub> را تأیید می‌کند. پیک در عدد موجی  $1276$   $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H در گروه Si-CH<sub>3</sub> مربوط است که وجود آن، نشان‌دهنده تشکیل شدن نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> است [۲۶].

### بررسی نتایج آزمون SEM

تصاویر SEM سطح رویی و سطح مقطع غشاهای ماتریس ترکیبی تخت به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. این تصاویر وجود نانوذرات را روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی و در ساختار داخلی آن‌ها تأیید می‌کنند. همچنین، در شکل ۶ تصاویر سطح رویی و



(a)



(b)

شکل ۲- تصاویر TEM مربوط به نانوذرات: (a) CaCO<sub>3</sub> و (b) Si-g-CH<sub>3</sub>.

Fig. 2. TEM images of: (a) CaCO<sub>3</sub> and (b) Si-g-CH<sub>3</sub>.

جدول ۳- مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی.

Table 3. Specifics of the membrane contactor module.

| Parameter                   | Value |
|-----------------------------|-------|
| Module ID (mm)              | 10    |
| Module length (cm)          | 24    |
| Fiber OD (mm)               | 0.9   |
| Fiber ID (mm)               | 0.6   |
| Effective fiber length (cm) | 18    |
| Number of fibers            | 10    |

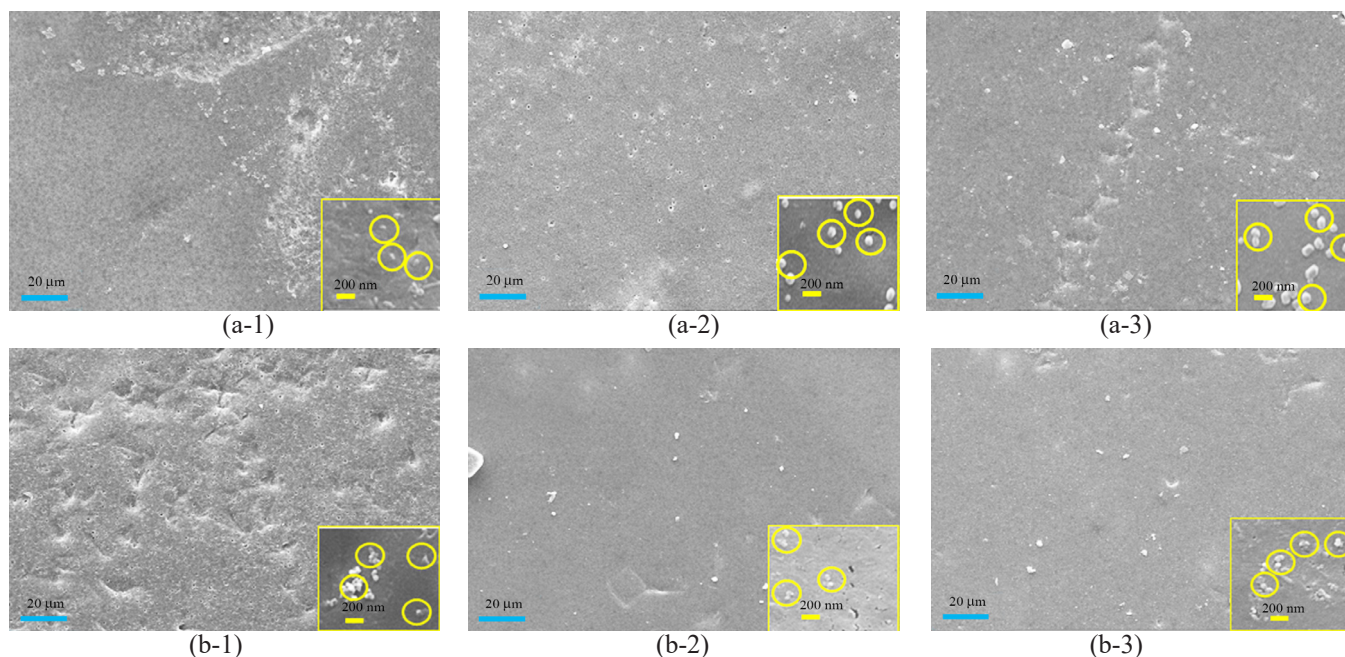
بلندمدت غشاهای تولیدشده، آزمون جذب CO<sub>2</sub> طی مدت ۲۰ روز و هر روز به مدت ۲ h انجام شد. در این میان، به منظور تعیین مقدار CO<sub>2</sub> جذب شده در مایع خروجی، روش تیتراژ کردن به کار گرفته شد [۲۴، ۲۵]. در جدول ۳ مشخصات سامانه تماس دهنده غشایی آمده است.

## نتایج و بحث

### بررسی ویژگی‌های نانوذرات

به منظور بررسی ساختار نانوذرات از آزمون TEM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. با دقت در شکل می‌توان دریافت، نانوذرات تقریباً کروی شکل بوده و اندازه متوسط نانوذرات CaCO<sub>3</sub> حدود ۴۰-۱۵ nm و در نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> حدود ۴۰-۳۰ nm است.

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوذرات Si-g-CH<sub>3</sub> از آزمون FTIR



شکل ۴- تصاویر SEM مربوط به سطح رویی غشاهای PVC تحت دارای نانوذرات  $\text{CaCO}_3$ ، (a-1) ۱٪ وزنی، (a-2) ۱/۵٪ وزنی و (a-3) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (b-1) ۱٪ وزنی، (b-2) ۱/۵٪ وزنی و (b-3) ۲٪ وزنی.

Fig. 4. SEM images of the outer surface of flat sheet PVC membranes containing  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles: (a-1) 1 wt %, (a-2) 1.5 wt %, and (a-3) 2 wt % and silica nanoparticles grafted with methyl functional group (b-1) 1 wt % (b-2) 1.5 wt % and (b-3) 2 wt %.

#### بررسی پراش پرتو X غشاها

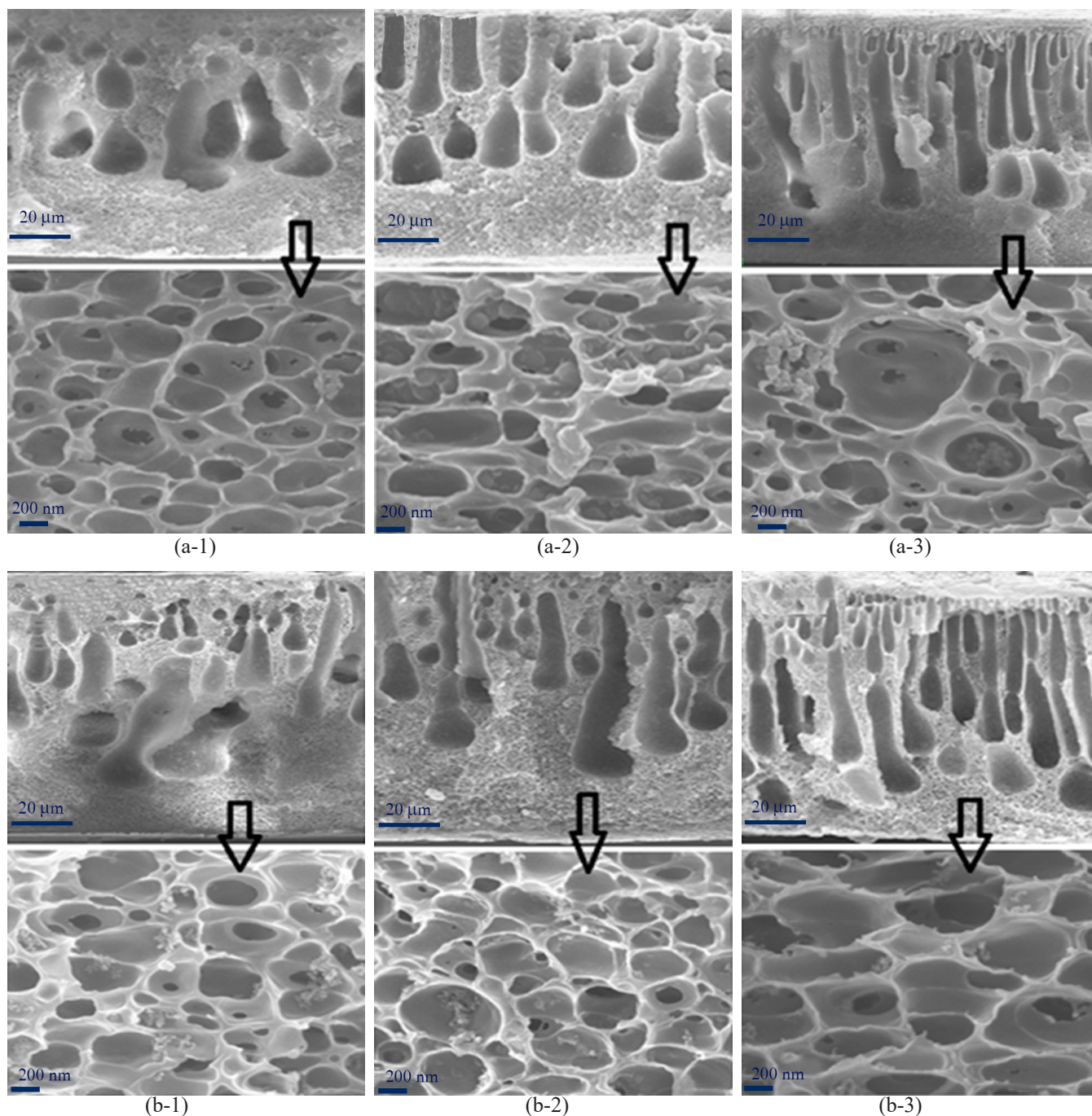
شکل ۷ الگوی XRD غشای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪ وزنی از هر دو نوع نانوذره را نشان می دهد. پیک پراش گسترده در محدوده ۲θ برابر ۴۰-۱۰ (۱۷/۷، ۲۴/۷ و ۴۰/۶) به ساختار

جدول ۴- قطر بزرگترین حفره سطحی و قطر حفره های اسفنجی نمونه های غشایی.

Table 4. Diameter of the largest surface pore and diameter of spongy pores of membrane.

| Membrane sample                                 | $d_{\max}$ | $d_b$ |
|-------------------------------------------------|------------|-------|
| Pure membrane                                   | 0.150      | 0.217 |
| Containing 1 wt. % of $\text{CaCO}_3$           | 0.171      | 0.240 |
| Containing 1.5 wt. % of $\text{CaCO}_3$         | 0.184      | 0.247 |
| Containing 2 wt. % of $\text{CaCO}_3$           | 0.195      | 0.249 |
| Containing 1 wt. % of silica-g- $\text{CH}_3$   | 0.162      | 0.223 |
| Containing 1.5 wt. % of silica-g- $\text{CH}_3$ | 0.170      | 0.225 |
| Containing 2 wt. % of silica-g- $\text{CH}_3$   | 0.176      | 0.229 |

سطح مقطع مربوط به غشای PVC الیاف توخالی خالص نشان داده شده است. با دقت در هر سه تصویر ذکر شده، می توان دریافت، همه غشاهای تهیه شده دارای ساختار نامتقارن با ترکیبی از حفره های اسفنجی و انگشتی هستند. وجود حفره های انگشتی از برهم کنش سریع میان حلال و ضدحلال در مرحله انعقاد ناشی می شود. در واقع می توان ادعا کرد، وجود نانوذرات کلسیم کربنات و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل در محلول اولیه، باعث کاهش گرانروی محلول پلیمری و در نتیجه تسریع فرایند تبادل حلال-ضدحلال شده که در نتیجه آن اندازه حفره های انگشتی افزایش یافته است [۲۷، ۲۸]. به عبارت دیگر، کاهش پایداری ترمودینامیکی محلول پلیمری به واسطه کاهش گرانروی آن، دلیل مهمی بر افزایش اندازه حفره های انگشتی است. همچنین، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، اندازه حفره ها نیز بزرگتر شده است. به منظور اندازه گیری قطر بزرگترین حفره غشا از آزمون نقطه حباب و جهت اندازه گیری قطر حفره های اسفنجی غشاها (db) از نرم افزار Digimizer استفاده شد که نتایج آن ها در جدول ۴ آمده است. نتایج این جدول، نتایج تصاویر SEM را تأیید می کنند.

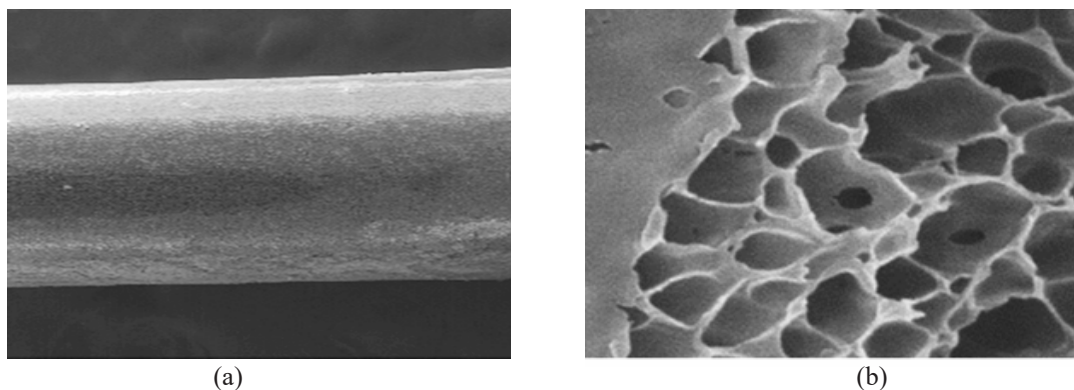


شکل ۵- تصاویر SEM مربوط به سطح مقطع غشاهای PVC تخت دارای نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  (a-1) ۱٪ وزنی، (a-2) ۱/۵٪ وزنی و (a-3) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (b-1) ۱٪ وزنی، (b-2) ۱/۵٪ وزنی و (b-3) ۲٪ وزنی.

Fig. 5. SEM images of the cross section of flat sheet PVC membranes containing  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles (a-1) 1 wt %, (a-2) 1.5 wt %, and (a-3) 2 wt % and silica nanoparticles grafted with methyl functional group (b-1) 1 wt % (b-2) 1.5 wt % and (b-3) 2 wt %.

الگوی XRD غشای PVC خالص اثر محسوسی نداشته است. در غشای دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  پیک‌ها تا حدودی شدیدتر شده که می‌تواند به دلیل وجود این ذرات و افزایش ناچیز

بی‌شکل PVC مربوط است [۲۹]. پیک کوچک مشاهده شده در  $2\theta$  برابر  $38^\circ$  ساختار شبه بلوری PVC را نشان می‌دهد [۳۰]. برای غشاهای ماتریس ترکیبی، افزودن هر دو گونه از نانوذرات، روی



(a)

(b)

شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به غشاهای PVC الیاف توخالی خالص: (a) سطح رویی و (b) سطح مقطع.

Fig. 6. SEM images of pure PVC hollow fiber PVC membranes, (a) outer surface (b) cross section.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \cos\theta \cdot \gamma_{LV} \quad (2)$$

در این معادله  $\gamma_{SV}$ ، کشش سطحی بین جامد و گاز؛  $\gamma_{SL}$ ، کشش سطحی بین جامد و مایع و  $\gamma_{LV}$ ، کشش سطحی بین مایع و گاز است. در واقع رابطه Young، کشش سطحی بین سطح جامد و قطره های مایع و هوای پیرامون را به زاویه تماس بین فصل مشترک مایع- هوا و مایع-جامد مربوط می سازد. معادله Young درباره سطوح هموار صدق می کند. اما Wenzel نشان داد، وقتی مایع در تماس نزدیک با یک سطح میکروساختار است،  $\theta$  به  $\theta_w$  تغییر می کند و معادله Wen-zel به صورت معادله (۳) مطرح می شود:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0 \quad (3)$$

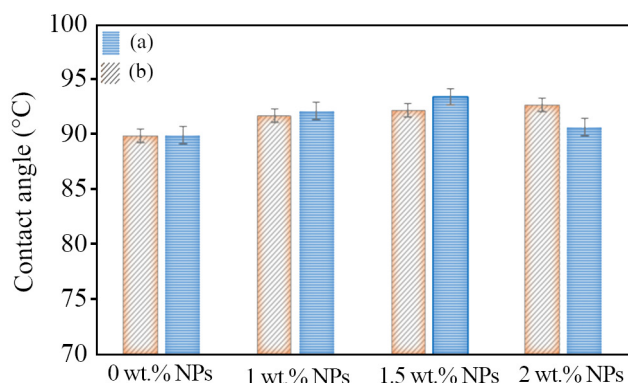
در این معادله،  $r$  به عنوان عامل ناهمواری معرفی شده و برابر با نسبت سطح ناحیه تماس واقعی جامد-مایع به سطح تماس ظاهری است. در این حالت به وضوح دیده می شود، زاویه تماس ظاهری سطح ناهموار،  $\theta_w$ ، به طور طبیعی با افزایش ناهمواری افزایش می یابد. بنابراین، افزایش ناهمواری برای سطوح آب گریز با  $\theta$  بزرگ تر از  $90^\circ$  راه مناسبی برای رسیدن به زاویه تماس زیاد در حالت Wenzel است [۳۵،۳۶].

در این میان، به منظور بررسی اثر زبری، از آزمون AFM استفاده شد که نتایج آن در شکل ۹ و جدول ۵ نشان داده شده است. با دقت در این تصاویر می توان دریافت، وجود هر دو نوع نانوذره روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی، موجب افزایش زبری سطح آن غشاها شده است. نکته ای که در این میان حائز اهمیت بوده این است که با افزایش ترکیب درصد نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی اندازه زاویه تماس غشاها افزایش و سپس کاهش یافت. در توجیه این

بلورینگی در مجاورت این نانوذرات باشد. در این نوع غشا، پیک مشخص در  $2\theta$  برابر  $29^\circ$  به نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  مربوط بوده که وجود نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  را در ساختار غشا نشان می دهد [۳۱،۳۲]. گفتنی است، وجود نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  در ماتریس پلیمری به عنوان عامل هسته ساز عمل کرده و زنجیرها حالت بلوری بیشتری حول این نانوذرات به خود گرفته اند. در مقابل در الگوی پراش XRD مربوط به غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با عامل متیل نسبت به غشای خالص تا حدودی از شدت پیک کاسته شده که نشان از کاهش ناچیز بلورینگی در اثر وجود این ذرات است. پیک پراش نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با عامل متیل در نزدیکی  $2\theta$  برابر  $23.1^\circ$  است که به دلیل پهن بودن پیک حاصل، نانوذرات به دست آمده در فاز بی شکل قرار دارند [۲۴].

### آزمون زاویه تماس و میکروسکوپ نیروی اتمی

شکل ۸ میانگین نتایج اندازه گیری زاویه تماس غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی را نشان می دهد. مطابق نتایج، اندازه زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی با ترکیب درصدهای مختلفی از هر دو نوع نانوذره، در مقایسه با غشای خالص PVC بیشتر است. یکی از دلایل اصلی افزایش اندازه زاویه تماس غشاهای ماتریس ترکیبی را می توان به افزایش زبری این نوع از غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC نسبت داد. گفتنی است، افزایش زبری سطح، افزایش زاویه تماس را به دنبال خواهد داشت [۳۳،۳۴]. در توضیح این موضوع باید گفت، سرنوشت آب موجود روی سطوح با معادله Young توصیف می شود. در ۱۸۰۵ میلادی، Young زاویه تماس قطره آب روی سطح صاف ( $\theta$ ) را به دست آورد. معادله وی به صورت زیر است:



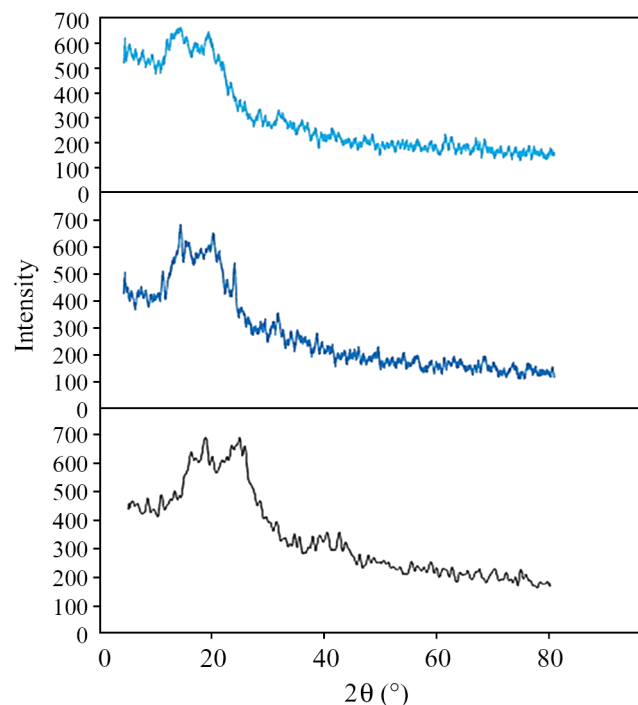
شکل ۸- نمودار اندازه زاویه تماس مربوط به غشای PVC دارای درصدهای مختلفی از نانوذرات: (a) غشاهای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل.

Fig. 8. The graph of the contact angle related to the PVC membrane containing different amounts of nanoparticles (a) Mixed matrix membranes containing  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles and (b) Mixed matrix membranes containing silica nanoparticles grafted with methyl functional group.

زاویه تماس غشا کاهش یافته است. نتایج سایر کارهای پژوهشی نیز گویای همین مطلب است [۳۷،۳۸].

#### بررسی استحکام مکانیکی غشاها

اثر نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل، بر استحکام کششی غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج می‌توان



شکل ۷- الگوهای XRD برای: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل.

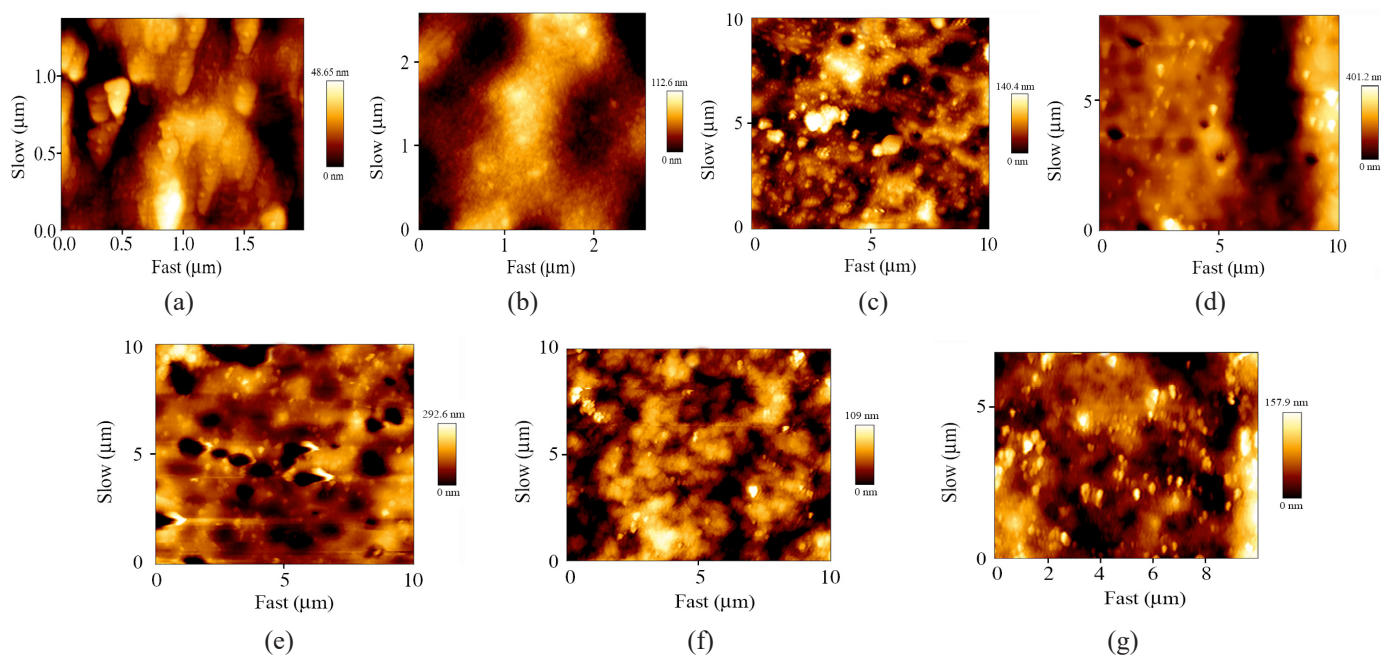
Fig. 7. XRD patterns for (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 1.5 wt.% of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt.% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group.

مطلب باید گفت، وجود نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  موجب پرشدن حفره‌های سطح غشا و صاف‌ترشدن سطح آن شده‌اند که در نتیجه آن اندازه

جدول ۵- نتایج حاصل از آزمون AFM.

Table 5. Results from AFM analysis.

| Membrane sample                                 | Ra    | Rq    | Rt     |
|-------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| Pure membrane                                   | 8.93  | 11.06 | 77.06  |
| Containing 1 wt % of $\text{CaCO}_3$            | 21.26 | 25.59 | 160.06 |
| Containing 1.5 wt % of $\text{CaCO}_3$          | 71.65 | 91.18 | 682.1  |
| Containing 2 wt % of $\text{CaCO}_3$            | 57.7  | 55.88 | 302.1  |
| Containing 1 wt % of silica -g- $\text{CH}_3$   | 47.95 | 66.50 | 404.3  |
| Containing 1.5 wt % of silica -g- $\text{CH}_3$ | 59.24 | 74.77 | 630.5  |
| Containing 2 wt % of silica -g- $\text{CH}_3$   | 67.7  | 75.88 | 502.1  |



شکل ۹- تصاویر AFM مربوط به غشاهای PVC دارای نانوذرات  $\text{CaCO}_3$ : (a) ۰٪ وزنی، (b) ۱٪ وزنی، (c) ۱/۵٪ وزنی، (d) ۲٪ وزنی و نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل (e) ۱٪ وزنی، (f) ۱/۵٪ وزنی و (g) ۲٪ وزنی.

Fig. 9. AFM images of PVC membranes containing  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 1.5 wt%, (d) 2 wt% and silica nanoparticles grafted with a methyl functional group (e) 1 wt %, (f) 1.5 wt %, and (g) 2 wt %.

PVC نسبت داد. نکته حائز اهمیت در این میان اتصال خوب هر دو نوع نانوذره با شبکه پلیمری PVC است که این موضوع افزایش استحکام کششی غشاها را در پی داشته است [۳۹]. نتایج این پژوهش در زمینه بهبود استحکام کششی غشای PVC مشابه نتایج پژوهش امیرعابدی و همکاران برای غشاهای نانوکامپوزیتی پلی‌پروپیلنی دارای نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل است [۱۲]. نکته‌ای که در این میان می‌توان دریافت این است که با افزایش ترکیب درصد نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی استحکام کششی غشاها افزایش و سپس کاهش یافت که دلیل این موضوع را می‌توان به احتمال کلوخگی نانوذرات در ترکیب درصدهای زیاد نسبت داد [۱۷]. همچنین با دقت در نتایج می‌توان دریافت، غشای خالص PVC درصد ازدیاد طول بیشتری نسبت به غشاهای ماتریس ترکیبی دارد. در این مورد می‌توان گفت، وجود نانوذرات ساختار غشاها را به ساختاری شکننده تبدیل کرده‌اند [۴۰].

با توجه به این موضوع که غشای تخت دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و غشای تخت دارای ۲٪ وزنی از نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل نسبت به سایر گونه‌های غشایی، استحکام کششی و اندازه زاویه تماس بیشتری دارند، بنابراین

دریافت، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرده است. به‌طور کلی، می‌توان افزایش استحکام کششی غشاها را به اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات در شبکه پلیمری

جدول ۶- خواص مکانیکی نمونه‌های غشایی PVC.

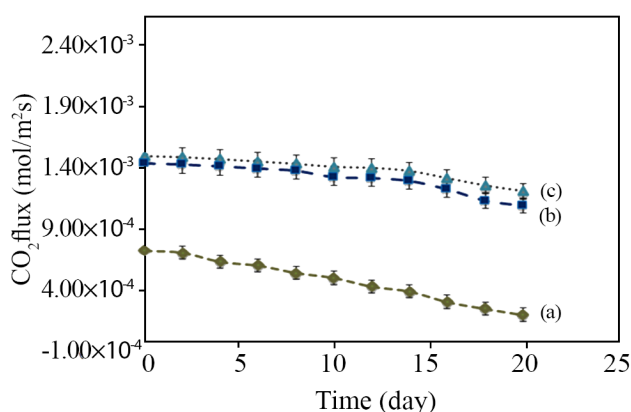
Table 6. Mechanical properties of the PVC membrane samples.

| Membrane sample                            | Tensile strength (MPa) | Strain at break (%) |
|--------------------------------------------|------------------------|---------------------|
| Pure membrane                              | 4                      | 10.06               |
| Containing 1 wt % of $\text{CaCO}_3$       | 5.1                    | 8.54                |
| Containing 1.5 wt % of $\text{CaCO}_3$     | 7.2                    | 7.16                |
| Containing 2 wt % of $\text{CaCO}_3$       | 6.4                    | 5.38                |
| Containing 1 wt % of Si-g- $\text{CH}_3$   | 5.2                    | 7.50                |
| Containing 1.5 wt % of Si-g- $\text{CH}_3$ | 7.8                    | 6.27                |
| Containing 2 wt % of Si-g- $\text{CH}_3$   | 8.1                    | 5.85                |

توجیه این پدیده می‌توان گفت، با افزایش سرعت فاز مایع، ضخامت لایه مرزی ایجادشده روی سطح غشا کاهش و در نتیجه ضریب انتقال جرم افزایش یافته است [۲۷]. از سوی دیگر، با مقایسه شار جذب  $\text{CO}_2$  در غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی می‌توان دریافت، مقدار شار جذب در سرعت‌های کم مایع جاذب اختلاف چندانی با یکدیگر ندارند، در حالی که با افزایش سرعت جاذب، مقدار شار جذب غشاهای ماتریس ترکیبی بیشتر از شار غشای خالص PVC شده است. دلیل این موضوع را می‌توان به احتمال ترشدگی غشاهای خالص در سرعت‌های زیاد مایع جاذب نسبت داد. به عبارت دیگر، با توجه به مطالب بیان‌شده، در سرعت‌های زیاد، احتمال نفوذ مایع جاذب به داخل حفره‌های غشا افزایش یافته است و غشای خالص به دلیل داشتن زاویه تماس کمتر تمایل بیشتری برای ترشدن نشان می‌دهد.

### ارزیابی پایداری شیمیایی غشاها

به دلیل تغییرات ساختاری و شیمیایی سطح غشا که در اثر تماس بلندمدت غشا با جاذب‌های آمینی روی می‌دهد، مقدار ترشدگی غشا و در نتیجه قابلیت عملکرد آن به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۲۵، ۲۸]. شکل ۱۱ نتایج حاصل از جذب گاز  $\text{CO}_2$  به کمک محلول DEA با استفاده از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪



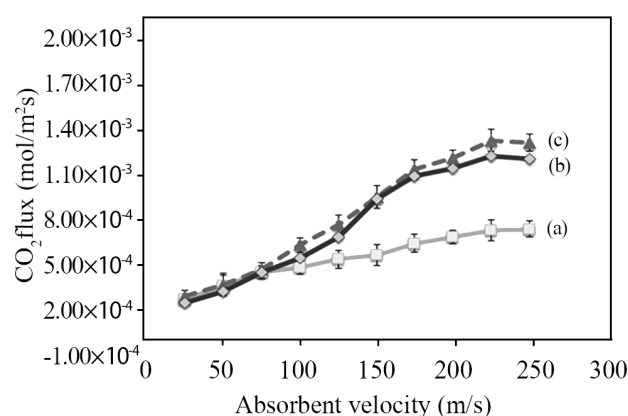
شکل ۱۱- نمودار بررسی پایداری شیمیایی برای نمونه‌های غشایی PVC: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات  $\text{CaCO}_3$ .

Fig. 11. The graph of chemical stability for PVC membrane samples; (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 2 wt% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt% of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles.

این غشاها به عنوان غشاهای بهینه انتخاب شده و غشاهای الیاف توخالی با شرایط غشاهای تخت بهینه ساخته شدند. در ادامه، آزمون‌های عملیاتی با استفاده از غشاهای الیاف توخالی انجام شد.

### بررسی اثر سرعت جاذب

از جمله شرایط عملیاتی جاذب که پدیده ترشدگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد، شامل فشار و سرعت مایع جاذب است. از آنجا که سرعت جریان مایع جاذب به طور چشم‌گیری بر نرخ انتقال جرم اثرگذار است، این متغیر به عنوان یکی از مهم‌ترین متغیرهای عملیاتی در تماس دهنده‌های غشایی به شمار می‌آید [۴۳-۴۱]. بدین ترتیب، اثر سرعت مایع جاذب بر ترشدگی غشای عملیاتی جاذب  $\text{CO}_2$  توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است. در این میان، نتایج حاکی از افزایش مقدار ترشدگی غشا در سرعت‌های زیاد جاذب است [۲۶]. بر این اساس، در این بخش، اثر سرعت مایع جاذب بر شار جذب  $\text{CO}_2$  با استفاده از غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و نیز ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل بررسی و در شکل ۱۰ نشان داده شد. با دقت در این شکل می‌توان دریافت، برای هر سه نوع غشا، با افزایش سرعت مایع جاذب، شار جذب  $\text{CO}_2$  افزایش یافته است. در



شکل ۱۰- اثر سرعت جاذب بر شار جذب  $\text{CO}_2$  در نمونه‌های غشایی PVC: (a) غشای PVC خالص، (b) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۲٪ وزنی نانوذرات سیلیکایی پیوندخورده با گروه عاملی متیل و (c) غشای ماتریس ترکیبی دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات  $\text{CaCO}_3$ .

Fig. 10. Effect of absorbent velocity on  $\text{CO}_2$  absorption flux for PVC membrane samples: (a) pure PVC membrane, (b) mixed matrix membrane containing 2 wt% of silica nanoparticles grafted with methyl functional group, and (c) mixed matrix membrane containing 1.5 wt% of  $\text{CaCO}_3$  nanoparticles.

جدول ۷- مقایسه غشاهای مختلف استفاده شده در تماس دهنده‌های غشایی برای جذب  $\text{CO}_2$ .

Table 7. Comparison of different membranes used in membrane contactors for  $\text{CO}_2$  absorption.

| Membrane                      | OD/ID (mm)              | Pore size ( $\mu\text{m}$ ) | $\text{CO}_2$ flux ( $\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) | Manufacture   | Ref.         |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|--------------|
| PVC- $\text{CaCO}_3$          | 0.9/0.6                 | 0.127                       | $1.45 \times 10^{-3}$                                   | In-house made | Current work |
| PP- $\text{CH}_3\text{SiO}_2$ | 0.8/0.5                 | 0.120                       | $1.49 \times 10^{-3}$                                   | In-house made | [25]         |
| pp                            | 0.3/0.22                | 0.040                       | $1.4 \times 10^{-3}$                                    | Celgard Inc.  | [44]         |
| PSf - glycerol                | 0.5/1                   | 0.01                        | $7.5 \times 10^{-4}$                                    | In-house made | [45]         |
| PEI - f $\text{SiO}_2$        | 0.8/1.1                 | 0.040                       | $8.68 \times 10^{-4}$                                   | In-house made | [15]         |
| PVDF - SMM                    | —                       | 0.385                       | $8 \times 10^{-4}$                                      | In-house made | [46]         |
| PVDF - $\text{CaCO}_3$        | 0.85-0.97/<br>0.63-0.69 | 0.027                       | $1.52 \times 10^{-3}$                                   | In-house made | [16]         |

### نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، غشاهای خالص و ماتریس ترکیبی PVC دارای نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل ساخته شده و سپس در سامانه تماس دهنده غشایی برای جذب گاز  $\text{CO}_2$  بررسی شده است. نتایج تصاویر SEM حاکی از وجود نانوذرات روی سطح غشاهای ماتریس ترکیبی و نیز در ساختار داخلی آن‌ها بود. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات در داخل محلول پلیمری، گرانروی محلول و پایداری ترمودینامیکی آن کاهش یافته و به دنبال آن اندازه حفره‌ها افزایش یافته است. داده‌های مربوط به اندازه‌گیری زاویه تماس نیز نشان داد، غشاهای ماتریس ترکیبی دارای اندازه زاویه تماس بزرگ‌تری نسبت به غشای خالص PVC هستند. همچنین با وجود افزایش اندازه حفره‌های انگشتی، وجود نانوذرات در ساختار غشاهای ماتریس ترکیبی، بهبود محسوسی را در استحکام کششی این غشاها در مقایسه با غشای خالص PVC ایجاد کرد. همچنین نتایج نشان داد، با افزایش ترکیب درصد نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  از ۰ تا ۱/۵٪ وزنی اندازه زاویه تماس غشاها افزایش و سپس کاهش یافت. این در حالی بود که برای غشاهای دارای نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل افزایش ترکیب درصد نانوذرات، افزایش زاویه تماس غشاها را در پی داشت. نتایج حاصل از آزمون بلندمدت جذب  $\text{CO}_2$  در سامانه تماس دهنده غشایی نیز، حاکی از بهبود شایان توجه در عملکرد غشای PVC پس از عملیات اصلاح با هر دو گونه از نانوذرات بود. از سوی دیگر مقایسه این دو نانوذره با یکدیگر نشان داد، غشاهای دارای ۱/۵٪ وزنی نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  در مقایسه با گونه دیگر، زاویه تماس بزرگ‌تری داشتند و پایداری شیمیایی بیشتری نشان دادند.

وزنی از نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  و نیز ۲٪ وزنی از نانوذرات سیلیکای پیوندخورده با گروه عاملی متیل را به‌ازای ۲۰ روز کارکرد و هر روز به مدت ۲ h، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، مقدار شار جذب  $\text{CO}_2$  به‌ازای غشاهای ماتریس ترکیبی بیشتر از غشای خالص است. در این مورد می‌توان گفت، در غشای خالص، با نفوذ محلول DEA به داخل حفره‌های غشا، سطح تماس مؤثر بین فاز گاز و فاز مایع کاهش یافته و در نتیجه کاهش شایان توجهی در عملکرد این نوع غشا نسبت به غشاهای ماتریس ترکیبی به‌وجود آمده است. از سوی دیگر مقایسه این دو نانوذره با یکدیگر نشان می‌دهد، غشاهای دارای ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات  $\text{CaCO}_3$  در مقایسه با گونه دیگر، به‌دلیل داشتن زاویه تماس بزرگ‌تر، پایداری شیمیایی بیشتری را نیز دارد.

### مقایسه شار جذب $\text{CO}_2$ نمونه‌های غشایی مختلف استفاده شده در تماس دهنده‌های غشایی

جدول ۷ خلاصه‌ای از شار جذب  $\text{CO}_2$  نمونه‌های غشایی استفاده شده در تماس دهنده‌های غشایی را نشان می‌دهد. با دقت در مقادیر شکل ۱۱ می‌توان دریافت، زمانی که سرعت مایع جاذب ۲۵۰ m/s است، غشای ماتریس ترکیبی  $\text{PVC}/\text{CaCO}_3$  بیشترین شار جذب  $1.45 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2\text{s}$  را نشان می‌دهد. مقایسه مقادیر جدول نیز نشان می‌دهد، غشای ساخته شده در این پژوهش نسبت به بسیاری از غشاهای دیگر عملکرد بهتری نشان داده و نسبت به برخی دیگر از عملکرد تقریباً مشابهی برخوردار است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت، غشای ماتریس ترکیبی  $\text{PVC}/\text{CaCO}_3$  می‌تواند به‌عنوان غشای مناسبی در فرایند جذب  $\text{CO}_2$  در تماس دهنده غشایی استفاده شود.

## مراجع

1. Khalili-Garakani A., Iravaninia M., and Nezhadfar M., A review on the potentials of flare gas recovery applications in Iran, *J. Cleaner Product.*, **279**, 123345, 2021.
2. Scholes C.A., Kentish S.E., and Qader A., Membrane Gas-Solvent Contactor Pilot Plant Trials for Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture, *Sep. Purif. Technol.*, **237**, 116470, 2020.
3. Dziejarski B., Serafin J., Andersson K., and Krzyżyńska R., CO<sub>2</sub> Capture Materials: A Review of Current Trends and Future Challenges, *Mater. Today Sustain.*, **24**, 100483, 2023.
4. Amirabedi P., and Pourkhanali K., An Overview of Emission Sources, Separation Methods and Valuable Crops Producing from CO<sub>2</sub>, *Farayandno*, **17**, 39-59, 2023.
5. Kianfar E., A Review of Recent Advances in Carbon Dioxide Absorption-Stripping by Employing a Gas-Liquid Hollow Fiber Polymeric Membrane Contactor, *Polym. Bullet.*, **80**, 11469-11505, 2023.
6. Khumalo N.P., Mamba B.B., and Motsa M.M., Carbon Dioxide Absorption in a Gas-Liquid Membrane Contactor: Influence of Membrane Properties and Absorbent Chemistry, *Chem. Eng. J. Adv.*, **18**, 100601, 2024.
7. Kim K., Lee H., Park H.S., Song H., and Kim S., Surface Modification of Polypropylene Hollow Fiber Membranes Using Fluorosilane for CO<sub>2</sub> Absorption in a Gas-Liquid Membrane Contactor, *Helvion*, **9**, 19829, 2023.
8. Imtiaz A., Othman M.H.D., Jilani A., Khan I.U., Kamaludin R., Ayub M., Samuel O., Kurniawan T.A., Hashim N., and Puteh M.H., A Critical Review in Recent Progress of Hollow Fiber Membrane Contactors for Efficient CO<sub>2</sub> Separations, *Chemosphere*, **325**, 138300, 2023.
9. Shiravi A., Maleh M.S., Raisi A., and Sillanpää M., Hollow Fiber Membrane Contactor for CO<sub>2</sub> Capture: A Review of Recent Progress on Membrane Materials, Operational Challenges, Scale-Up and Economics, *Carbon Capt. Sci. Technol.*, **10**, 100160, 2024.
10. Zhou W., Chen Y., Feng D., Xiao L., Li X., and Wang Z., Interplay between Membrane Wetting Resistance and the Carbon Dioxide Absorption Rate in a Membrane Contactor: The Critical Role of the Gas-Liquid Interface, *ACS EST Eng.*, **4**, 2068-2076, 2024.
11. Amirabedi P., Akbari A., and Yegani R., Fabrication of Hydrophobic PP/CH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> Composite Hollow Fiber Membrane for Membrane Contactor Application, *Sep. Purif. Technol.*, **228**, 115689, 2019.
12. Amirabedi P., Akbari A., Yegani R., and Raveshiyan S., CO<sub>2</sub> Stripping from Monoethanolamine through a Polypropylene/CH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> Composite Hollow-Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Technol.*, **45**, 1512-1521, 2022.
13. Mosadegh-Sedghi S., Rodrigue D., Brisson J., and Iliuta M.C., Wetting Phenomenon in Membrane Contactors—Causes and Prevention, *J. Membr. Sci.*, **452**, 332-353, 2014.
14. Mousavi G., Bakeri G., and Mirimani S.M., Modification and Performance Enhancement of PVC Ultrafiltration Membrane by Grafting of Sulfonated Polystyrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 243-254, 2020.
15. Raveshiyan, S., Amirabedi, P., Yegani, R., Pourabbas, B., and Tavakoli, A., CO<sub>2</sub> Absorption through PP/fSiO<sub>2</sub> Nanocomposite Hollow Fiber Membrane Contactor, *Polyolefins J.*, **9**, 61-71, 2022.
16. Fosi-Kofal, M., Mustafa, A., Ismail, A., Rezaei-DashtArzhandi, M., and Matsuura, T., PVDF/CaCO<sub>3</sub> Composite Hollow Fiber Membrane for CO<sub>2</sub> Absorption in Gas-Liquid Membrane Contactor, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **31**, 428-436, 2016.
17. Kang J.S., Yu C.L., and Zhang F.A., Effect of Silane Modified SiO<sub>2</sub> Particles on Poly(MMA-HEMA) Soap-free Emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **18**, 927- 935, 2009.
18. Ghace A., Ghadimi A., Sadatnia B., Ismail A.F., Mansourpour Z., and Khosravi M., Synthesis and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Membrane Containing Hydrophobic Silica Nanoparticles for CO<sub>2</sub> Absorption from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Using Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Design*, **120**, 47-57, 2017.
19. Rosli A., Ahmad A.L., and Low S.C., Enhancing Membrane Hydrophobicity Using Silica End-capped with Organosilicon for CO<sub>2</sub> Absorption in Membrane Contactor, *Sep. Purif. Technol.*, **251**, 117429, 2020.
20. Hashemifard S., Ghodrati, M., Rezaei, M., and Izadpanah A., Experimental Study of Gas Dehydration via PDMS/CaCO<sub>3</sub> NP-Coated PVC Hollow Fiber Membrane Contactor, *Chem. Eng. Res. Des.*, **162**, 62-73, 2020.
21. Wang Y., Dong S., Li X., Hong C., and Zhang X., Synthesis, Properties, and Multifarious Applications of SiC Nanoparticles: A Review, *Ceram. Int.*, **48**, 8882-8913, 2022.
22. Zaman H.U., Hun P.D., Khan R.A., and Yoon K.-B., Effect of Surface-Modified Nanoparticles on the Mechanical Properties

- and Crystallization Behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **26**, 1057-1070, 2012.
23. Devarajan A., Khadar M.A., and Chattopadhyay K., Effect of Ball Milling on Chemically Synthesized Nanoparticles of CaCO<sub>3</sub>, *Mater. Sci. Eng. A*, **452-453**, 395-400, 2007.
  24. Amirabedi P., Yegani R., and Akbari A., Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO<sub>2</sub> Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **31**, 331-344, 2018.
  25. Amirabedi P., Yegani R., and Hesarakhi A.H., Hydrophobicity Optimization of Polypropylene Hollow Fiber Membrane by Sol-Gel Process for CO<sub>2</sub> Absorption in Gas-Liquid Membrane Contactor Using Response Surface Methodology, *Iran. Polym. J.*, **26**, 431-443, 2017.
  26. Wang S., Guo X., Xie Y., Liu L., Yang H., Zhu R., Gong J., Peng L., and Ding W., Preparation of superhydrophobic Silica Film on Mg-Nd-Zn-Zr Magnesium Alloy with Enhanced Corrosion Resistance by Combining Micro-Arc Oxidation And Sol-Gel Method, *Surface Coat. Technol.*, **213**, 192-201, 2012.
  27. Bakeri G., Ismail A.F., Shariaty-Niassar M., and Matsuura T., Effect of Polymer Concentration on the Structure and Performance of Polyetherimide Hollow Fiber Membranes, *J. Membr. Sci.*, **363**, 103-111, 2010.
  28. Rezaei M., Ismail A.F., Hashemifard S.A., Bakeri G., and Matsuura T., Experimental Study on the Performance and Long-Term Stability of PVDF/Montmorillonite Hollow Fiber Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub> Separation Process, *Int. J. Green. Gas. Cont.*, **26**, 147-157, 2014.
  29. Abdelghany A., El-Damrawi G., ElShahawy A., and Altomy N., Structural Investigation of PVC/PS Polymer Blend Doped with Nanosilica from a Renewable Source, *Silicon*, **10**, 1013-1019, 2018.
  30. Ma F., Yuan N., and Ding J., The Conductive Network Made up by the Reduced Graphene Nanosheet/Polyaniline/Polyvinyl Chloride, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3870-3875, 2013.
  31. Dehghani F., Kalantariasl A., Saboori R., Sabbaghi S., and Peyvandi K., Performance of Carbonate Calcium Nanoparticles as Filtration Loss Control Agent of Water-Based Drilling Fluid, *SN Appl. Sci.*, **1**, 1-8, 2019.
  32. Zhang, Y., Jiang, H., Wang, K., Wang, H., and Wang, C., Green Flotation of polyethylene Terephthalate and Polyvinyl Chloride Assisted by Surface Modification of Selective CaCO<sub>3</sub> Coating, *J. Clean. Prod.*, **242**, 118441, 2020.
  33. Jafarzadeh, Y., Yegani, R., and Sedaghat, M., Preparation, Characterization and Fouling Analysis of ZnO/Polyethylene Hybrid Membranes for Collagen Separation, *Chem. Eng. Res. Design*, **94**, 417-427, 2015.
  34. Sheen Y.C., Chang W.H., Chen W.C., Chang Y.H., Huang Y.C., and Chang F.C., Non-Fluorinated Superamphiphobic Surfaces through Sol-Gel Processing of Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 63-68, 2009.
  35. Roach P., Shirtcliffe N.J., and Newton M.I., Progress in Superhydrophobic Surface Development, *Soft Matter*, **4**, 224-240, 2008.
  36. Cui Z., Yin L., Wang Q., Ding J., and Chen Q., A Facile Dip-Coating Process for Preparing Highly Durable Superhydrophobic Surface with Multi-Scale Structures on Paint Films, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 531-537, 2009.
  37. Zareei F., and Hosseini S.M., A New Type of Polyethersulfone Based Composite Nanofiltration Membrane Decorated by Cobalt Ferrite-Copper Oxide Nanoparticles with Enhanced Performance and Antifouling Property, *Sep. Purif. Technol.*, **226**, 48-58, 2019.
  38. Eskandari M., Moghadassi A., and Bandehali S., Surface Modification of Polyethersulfone-Based Nanofiltration Membrane Using Carboxylated Graphene Oxide and Polyethyleneimine, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 501-513, 2022.
  39. Amirabedi P., Askari Z., and Zeraatpisheh F., Investigating the Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on the Performance of Polyvinyl Chloride Membranes in the Separation of Humic Acid, *Farayandno* **18**, 39-54, 2023.
  40. Nigam V., Setua D., Mathur G., and Kar K.K., Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2201-2210, 2004.
  41. Lee Y., Park Y.J., Lee J., and Bae T.H., Recent Advances and Emerging Applications of Membrane Contactors, *Chem. Eng. J.*, **461**, 141948, 2023.
  42. Mavroudi M., Kaldis S.P., and Sakellariopoulos G.P., A Study of Mass Transfer Resistance in Membrane Gas-Liquid Contacting Processes, *J. Membr. Sci.*, **272**, 103-115, 2006.
  43. Boributh S., Rongwong W., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., and Jiratananon R., Mathematical Modeling and Cascade Design of Hollow Fiber Membrane Contactor for CO<sub>2</sub> Absorption by Monoethanolamine, *J. Memb. Sci.*, **401**, 175-189, 2012.
  44. Wang R., Zhang H., Feron P., and Liang D., Influence of Membrane Wetting on CO<sub>2</sub> Capture in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors, *Sep. Purif. Technol.*, **46**, 33-40, 2005.
  45. Mansourizadeh A., and Ismail A.F., Effect of Additives on the Structure and Performance of Polysulfone Hollow Fiber

Membranes for CO<sub>2</sub> Absorption, *J. Membr. Sci.*, **348**, 260-267, 2010.

PVDF Hollow Fiber Membrane Structure for CO<sub>2</sub> Absorption, *Int. J. Greenhouse Gas Control.*, **5**, 374-380, 2011.

46. Mansourizadeh A. and Ismail A.F., A Developed Asymmetric