



Original Article

Treatment of Chitosan Modified Composite Polyamide Membranes by Sodium Hypochlorite for Enhancing Antifouling Property

Duong Xuan Quan, Tran Thi Dung, Ngo Hong Anh Thu*

VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Received 17 March 2023

Revised 11 April 2023; Accepted 08 May 2023

Abstract: To enhance the membranes' antifouling properties, this study modified commercial thin-film composite polyamide membranes with chitosan by redox-initiated graft polymerization process before treating the modified membrane's surface using sodium hypochlorite. The surfaces of the modified membranes were characterized using field emission scanning electron microscopy, and attenuated total reflection - Fourier transform infrared spectroscopy. The membranes' performance and antifouling properties were shown through flux, retention, and maintained flux ratios during the filtration of calcium chloride solution. In addition, the antibacterial ability of membranes was compared through the growth of bacteria on their surface, and the anti-biofouling property of these membranes was also evaluated through the maintained flux ratios, irreversible antifouling factor, and flux after 90-minute filtration of actual river water. The results showed that the modified membrane had superior antibacterial ability compared to the original membrane. Additionally, although the flux was reduced slightly, the modified membrane treated with NaClO exhibited a remarkable improvement in the maintained flux ratios (up to 99%) and the irreversible antifouling factor (~ 100%). This is similar to the filtration of actual river water, the chitosan-modified polyamide membrane after NaClO treatment was shown to be more effective than the unmodified membrane in reducing the fouling phenomenon.

Keywords: Polyamide membrane, chitosan, NaClO, graft polymerization, fouling phenomenon.

* Corresponding author.

E-mail address: anhthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5546>

Nâng cao khả năng kháng tắc cho màng polyamide trùng hợp ghép chitosan bằng xử lý bề mặt với Sodium hypochlorite

Dương Xuân Quân, Trần Thị Dung, Ngô Hồng Ánh Thu*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 17 tháng 03 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 11 tháng 4 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 08 tháng 5 năm 2023

Tóm tắt: Nhằm tăng cường khả năng kháng tắc cho màng composite polyamide lớp mỏng thương mại, nghiên cứu này tiến hành biến tính bề mặt màng với chitosan bằng phương pháp trùng hợp ghép oxi hoá khử trước khi xử lý bề mặt màng bằng dung dịch sodium hypochlorite. Tính chất bề mặt của màng được đánh giá thông qua phương pháp hiển vi điện tử quét và phổ hồng ngoại phản xạ. Khả năng tách lọc và khả năng kháng tắc của màng được thể hiện thông qua thông lượng lọc, độ lưu giữ và độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian trong suốt quá trình lọc (90 phút) với đối tượng tách lọc là dung dịch calcium chloride. Bên cạnh đó, khả năng kháng khuẩn của các màng biến tính được đánh giá thông qua sự phát triển của vi khuẩn trên bề mặt, trong khi khả năng kháng tắc sinh học của màng được đánh giá dựa trên độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian, hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch và thông lượng lọc sau 90 phút lọc mẫu nước sông thực tế. Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng biến tính có khả năng kháng khuẩn vượt trội so với màng nguyên bản. Không chỉ vậy, mặc dù thông lượng lọc bị suy giảm, nhưng màng trùng hợp ghép được xử lý bằng NaClO có sự cải thiện rõ rệt về độ duy trì thông lượng lọc (lên đến 99%) và khả năng chống tắc nghẽn (lên đến 100%) khi so với màng nền. Xu hướng này cũng tương tự khi lọc mẫu nước sông thực tế, đặc biệt khi kéo dài thời gian ngâm màng trong nước sông, màng ghép chitosan sau xử lý NaClO cho thấy hiệu quả hơn hẳn màng nền trong việc làm giảm tắc nghẽn.

Từ khóa: Màng polyamide, chitosan, NaClO, trùng hợp ghép, kháng tắc.

1. Mở đầu

Ngày nay, sự phát triển của công nghệ màng đã và đang có nhiều đóng góp cho việc giải quyết các vấn đề liên quan đến sản xuất nước sạch và siêu sạch, xử lý nước thải,... Trong các công nghệ màng, lọc nano (NF) hay thẩm thấu ngược (RO) đang được ứng dụng phổ biến nhất. Trong số các loại màng NF/RO được sử dụng hiện nay, màng composite polyamide lớp mỏng (TFC/PA) được sử dụng rộng rãi bởi tính năng tách lọc tốt, độ bền cơ học cao và

chịu được môi trường có độ pH thay đổi trong khoảng rộng [1]. Tuy nhiên, dù màng TFC/PA NF/ RO có độ ổn định và khả năng phân tách tốt, quá trình vận hành chúng vẫn phải đối mặt với một thách thức lớn, đó là sự tắc màng. Tắc màng xảy ra do sự tích lũy của các thành phần lắng đọng trên bề mặt màng trong quá trình lọc tách [2]. Những thành phần này có thể là các hợp chất hữu cơ, các muối vô cơ, hay các lớp màng sinh học [2]. Đặc biệt, sự tích tụ các thành phần này có xu hướng tăng dần theo thời gian và không biến mất khi quá trình lọc dừng lại [3]. Tắc màng có thể được coi là nguyên nhân chính dẫn đến sự suy giảm hiệu quả lọc của màng theo thời gian, làm tăng chi phí vận hành của toàn bộ quá trình màng [2].

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: anhthu@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5546>

Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu sử dụng các kỹ thuật khác nhau để biến tính bề mặt màng lọc nhằm nâng cao khả năng kháng tắc của màng. Trong các kỹ thuật này, kỹ thuật trùng hợp ghép được đặc biệt quan tâm do nó có nhiều ưu điểm: i) Cho phép thay đổi các tính chất của bề mặt màng thông qua việc lựa chọn vật liệu phù hợp làm tác nhân trùng hợp ghép; và ii) Các chuỗi ghép có thể được đưa vào bề mặt màng một cách có kiểm soát với mật độ cao và có thể định vị chính xác mà không ảnh hưởng đến các tính chất bên trong của vật liệu nền [4]. Kang và các cộng sự [5] đã trùng hợp ghép poly(ethylene glycol) methyl ether amine (MPEG-NH₂) lên bề mặt màng TFC/PA và khảo sát khả năng kháng tắc của màng biến tính với đối tượng tách là acid tannic và chất hoạt động bề mặt cation. Poly(ethylene glycol) (PEG) là một polyme trung tính nên nó giúp làm giảm điện tích âm trên bề mặt màng. Điều này, kết hợp với việc PEG là một polyme ưa nước và các chuỗi polymer của nó tạo hiệu ứng lực đẩy không gian tốt, đã giúp làm tăng khả năng kháng tắc cho màng. Meng và các cộng sự [6] cũng đã ghép thành công poly(4-(2-sulfoethyl)-1-(4-vinylbenzyl) pyridinium (PSVBP) lên bề mặt màng TFC/PA bằng phương pháp khơi mào oxi hoá - khử (K₂S₂O₈ - NaHSO₃). Với đối tượng lọc là muối NaCl, màng ghép PSVBP có độ lưu giữ tăng, nhưng thông lượng lọc giảm so với màng nền. Bên cạnh việc PSVBP giúp bề mặt màng trở nên ưa nước hơn, nhóm sulfonic của nó còn khiến màng trở nên âm điện hơn; qua đó, tăng khả năng kháng tắc khi đối tượng lọc là những dung dịch mang điện âm như dung dịch albumin huyết thanh bò. Jee và các cộng sự [7] cũng sử dụng phương pháp trùng hợp ghép khơi mào oxi hoá khử (K₂S₂O₈-Na₂S₂O₅) để ghép polymer 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane có nhóm epoxy ưa nước lên bề mặt màng. Kết quả cho thấy màng trùng hợp ghép cho thông lượng lọc giảm, độ lưu giữ tăng và khả năng kháng tắc tốt hơn so với màng chưa biến tính.

Gần đây, việc sử dụng các polymer tự nhiên như chitosan trong chế tạo màng đang bắt đầu được quan tâm, do tính chất ưa nước, khả năng kháng khuẩn tốt và không độc hại của vật liệu

này [8]. Đã có một vài công trình nghiên cứu đưa chitosan lên một số vật liệu màng lọc nhằm nâng cao tính ưa nước cho màng. Xu và các cộng sự [9] đã xử lý bề mặt màng TFC/PA bằng NaClO trước khi đưa chitosan lên bề mặt màng. Bề mặt màng polyamide được tích điện âm nhiều hơn trong quá trình chlor hóa bằng NaClO (với nồng độ thấp và thời gian ngắn) đã làm tăng lượng chitosan gắn được trên bề mặt màng do tương tác tĩnh điện. Điều này đã cải thiện một số tính chất của màng biến tính so với màng nền, đặc biệt là khả năng tách lọc muối (tăng từ 91 lên 95%). Raval và các cộng sự [10] đã xử lý bề mặt màng polyamide bằng NaClO ở điều kiện tương đối mạnh trước khi đưa chitosan lên bề mặt. Kết quả cho thấy thời gian xử lý NaClO có ảnh hưởng lớn đến khả năng tách lọc của màng. Ở điều kiện thích hợp, thông lượng lọc (tăng từ 53 lên 114 L/m².ngày) và khả năng tách lọc NaCl (tăng từ 92 lên 95%) của màng biến tính đều được cải thiện. Ở một thí nghiệm khác, Raval và các cộng sự [11] đã sử dụng hỗn hợp K₂S₂O₈/chitosan và NaClO để biến tính bề mặt màng. Kết quả cho thấy tính ưa nước của màng đã cải thiện đáng kể (góc thấm ướt giảm, độ thô nhám của bề mặt màng giảm và độ xốp của bề mặt màng tăng). Tuy nhiên, thông lượng lọc NaCl của màng biến tính bị suy giảm từ 2% đến 9% so với màng chưa biến tính.

Như vậy, các nghiên cứu ở trên đã chứng tỏ màng TFC/PA được biến tính với chitosan khi có xử lý bề mặt bằng NaClO có bề mặt màng ưa nước hơn và do đó, đạt được thông lượng lọc cao hơn. Tuy nhiên, khả năng kháng tắc của màng TFC/PA biến tính bề mặt với chitosan sau khi xử lý với NaClO còn chưa được đề cập. Chitosan cũng là một polymer có khả năng kháng khuẩn [8], tính chất kháng khuẩn của chitosan được dự đoán có thể tăng cường khả năng kháng tắc cho màng, đặc biệt với màng lọc dùng cho xử lý và làm sạch nước. Chính vì vậy, nghiên cứu này thể hiện một số kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt màng lọc TFC/PA bằng kỹ thuật trùng hợp ghép, sử dụng tác nhân ghép kháng khuẩn chitosan, xử lý bề mặt màng sau đó với NaClO, so sánh đặc trưng bề mặt,

tính năng tách lọc và khả năng kháng tắc, cũng như kháng tắc sinh học của màng nền và các màng trùng hợp ghép.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu

Màng nền sử dụng cho tất cả các nghiên cứu là màng TFC/PA thương mại (Vontron ULP1812-50S). Chitosan (90,0%, Shyuanye, Trung Quốc) được hòa tan trong dung dịch acid acetic (99,5%, Xilong, Trung Quốc) và được sử dụng làm polymer cho quá trình trùng hợp ghép. Cặp chất oxi hoá - khử potassium persulfate (98,5%, Trung Quốc) và sodium metabisulfite (98,5%, Trung Quốc) được sử dụng làm chất khơi mào cho quá trình trùng hợp ghép; sodium hypochlorite (5,5%, Trung Quốc) là tác nhân oxi hoá được sử dụng để xử lý bề mặt màng.

2.2. Chế tạo màng polyamide trùng hợp ghép với chitosan (TFC/PA-g-CS và TFC/PA-g-CS-t-NaClO)

Các mẫu màng TFC/PA ở dạng module cuộn được cắt thành các tấm tròn (đường kính 47 mm), ngâm trong dung dịch isopropyl alcohol (99,9%, Sigma - Aldrich) trong 60 phút, rửa bằng nước khử ion (độ dẫn <10 $\mu\text{S}/\text{cm}$) trước khi tiến hành thí nghiệm.

Chitosan được pha trong dung dịch acid acetic 1%.

Quá trình biến tính được thực hiện như sau: đầu tiên, màng nền TFC/PA được đưa vào cell để chỉ có bề mặt màng tiếp xúc với tác nhân biến tính. Tiếp đó, cặp chất oxi hoá - khử ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 0,015M, tỷ lệ 1/1) cùng dung dịch chitosan nồng độ 0,1% được đưa lên bề mặt màng trong 25 phút để thực hiện quá trình trùng hợp ghép thu được màng TFC/PA-g-CS. Sau đó, bề mặt màng sau trùng hợp ghép được xử lý bằng cách đưa dung dịch NaClO 1000 ppm lên màng trong 30 phút, thu được màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO. Cuối cùng, màng được đưa ra khỏi cell và bảo quản trong nước khử ion trước khi đưa vào sử dụng đánh giá đặc trưng bề mặt, tính năng tách lọc và khả năng kháng tắc.

2.3. Đặc trưng tính chất bề mặt màng

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để xác định cấu trúc hình thái bề mặt màng. Phép đo được thực hiện trên thiết bị FE-SEM (Hitachi S-4800), Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ hồng ngoại phản xạ (FTIR - ATR) được sử dụng để xác định các nhóm chức đặc trưng trên bề mặt màng. Các phép đo được thực hiện trên thiết bị FTIR (FTIR-ATR Spectrum Two, PerkinElmer), đo tại Đại học Kỹ thuật Lê Quý Đôn.

2.4. Đặc tính tách lọc của màng

Việc khảo sát, đánh giá đặc tính tách lọc của màng được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonics, Mỹ). Thiết bị này làm việc theo phương thức lọc gián đoạn. Các thí nghiệm lọc tách được thực hiện dưới cùng một áp suất xác định (15 bar), với cùng thể tích dung dịch nạp vào và thời gian lọc, diện tích của các tấm màng sử dụng là như nhau (13,2 cm^2). Để tránh sự phân cực nồng độ, dung dịch được khuấy liên tục trong quá trình lọc tách với hệ khuấy từ sử dụng con từ treo lơ lửng sát trên bề mặt màng.

Thông lượng lọc qua màng (J), dùng để xác định sự thay đổi về lưu lượng nước thấm qua màng trong một khoảng thời gian nhất định ở một áp suất nhất định khi so sánh màng nền và màng trùng hợp ghép, được xác định bằng công thức:

$$J = \frac{V}{S \times t} \quad (\text{L}/\text{m}^2\text{h}) \quad (1)$$

Trong đó:

V - Thể tích dịch lọc (L);

T - Thời gian lọc (h);

S - Diện tích bề mặt làm việc của màng (m^2).

Sự tăng/giảm thông lượng lọc của màng trước và sau quá trình trùng hợp ghép bề mặt được biểu diễn qua thông số J/J_0 (thông lượng lọc chuẩn hoá); trong đó, J_0 là thông lượng lọc của màng nền và J là thông lượng lọc của màng sau khi trùng hợp ghép.

Độ lưu giữ, nhằm so sánh khả năng tách lọc của màng nền và màng trùng hợp ghép, được xác định bởi công thức:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó:

C_f - Nồng độ chất cần tách trong dịch ban đầu (mg/L).

C_p - Nồng độ chất cần tách trong dịch lọc (mg/L).

Trong nghiên cứu này, dung dịch muối CaCl_2 với nồng độ Ca^{2+} 500 ppm được sử dụng làm tác nhân tách, nồng độ Ca^{2+} trong dịch lọc và dịch lưu giữ được xác định bằng phương pháp đo độ dẫn.

2.5. Khả năng kháng tắc của màng

Độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian (MFR) cho phép đánh giá độ suy giảm thông lượng lọc của màng sau một thời gian lọc xác định (cụ thể là 90 phút trong nghiên cứu này). Độ duy trì thông lượng lọc càng lớn thì màng lọc sẽ lọc được nhiều dung dịch hơn, chu kỳ rửa màng dài hơn, đồng thời, tiết kiệm thời gian và chi phí cho quá trình lọc. Việc so sánh độ duy trì thông lượng lọc của màng theo thời gian được biểu diễn qua thông số sau:

$$MFR = \frac{J_t}{J_{t_0}} \times 100\% \quad (3)$$

Trong đó: J_{t_0} - Thông lượng lọc của màng tại thời điểm bắt đầu ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$).

J_t - Thông lượng lọc của màng tại một thời điểm t trong quá trình lọc ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$).

Hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch (FR) là thông số giúp đánh giá mức độ tắc màng (hệ số này càng cao thì khả năng kháng tắc của màng càng tốt) và được xác định bằng công thức:

$$FR = \frac{J_w}{J_{w_0}} \times 100\% \quad (4)$$

Trong đó:

J_{w_0} - Thông suất lọc nước của màng trước khi lọc dung dịch tách ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$).

J_w - Thông suất lọc nước của màng màng sau khi lọc dung dịch tách ($\text{L}/\text{m}^2\text{h}$).

(trong đó, thông suất lọc nước được xác định bằng cách đo thể tích nước qua màng trong khoảng thời gian xác định ở một áp suất cố định).

2.6. Khả năng kháng khuẩn và kháng tắc sinh học

Khả năng kháng khuẩn

Cây vi khuẩn *E. coli* vào môi trường thạch và đặt vào tủ ẩm ở nhiệt độ 37°C , nuôi trong 24 giờ. Pha loãng dung dịch vi khuẩn (nồng độ 10^5 - 10^6 CFU/mL) gấp 10 và 100 lần bằng nước muối sinh lý đã tiệt trùng.

Màng nền được đặt vào cell Teflon, vô trùng màng và cell bằng dung dịch cồn 96°C . Nhỏ lán đều $0,5$ mL dung dịch *E. coli* lên bề mặt màng và để khô tự nhiên, sau đó, ngâm màng trở lại vào dung dịch nước muối sinh lý, lấy 100 μL dung dịch này cấy vào đĩa thạch và đặt vào tủ ẩm ở nhiệt độ 37°C trong 24 giờ. Đếm số khuẩn lạc xuất hiện trên đĩa thạch, màng có khả năng kháng khuẩn càng tốt thì số lượng khuẩn lạc xuất hiện sẽ càng ít, và ngược lại.

Khả năng kháng tắc sinh học

Màng nền và màng trùng hợp ghép ở điều kiện lựa chọn được ngâm trong mẫu nước sông thực tế trong các khoảng thời gian cụ thể (3 và 7 ngày), sau đó, màng được sử dụng để lọc mẫu nước trên, qua đó, khả năng kháng tắc của màng phụ thuộc vào thời gian ngâm sẽ được đánh giá thông qua thông số độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian (90 phút) và hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch.

Mẫu nước sông được lấy trực tiếp ở bãi giữa sông Hồng, lấy mẫu bằng cách cho bình chứa ngập vào trong lòng nước, hướng miệng bình ngược dòng chảy, lấy ở giữa dòng, độ sâu mẫu nước lấy theo TCVN 6663 - 3,6 2008 [12].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính bề mặt màng

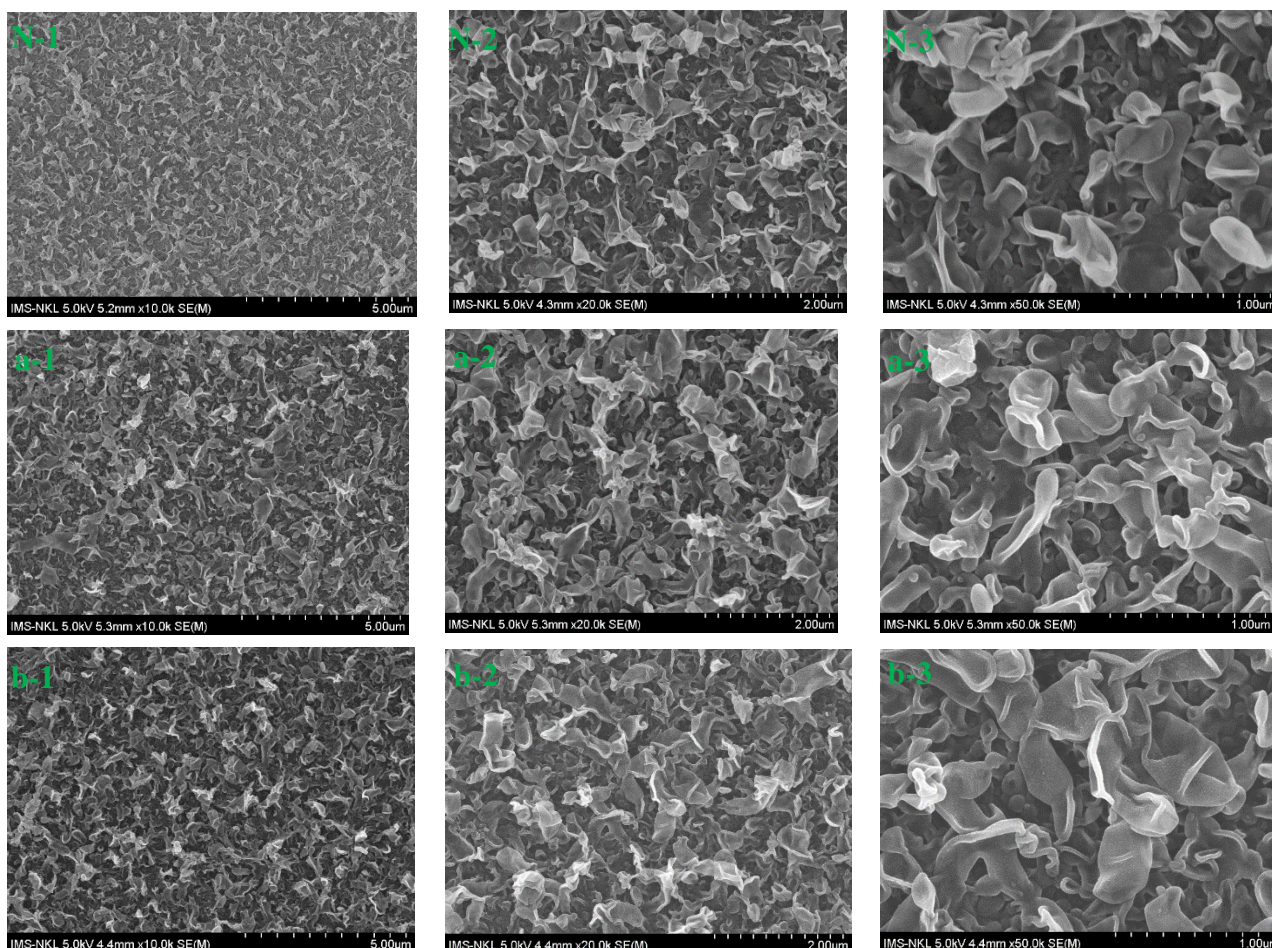
3.1.1. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Kết quả ảnh chụp SEM bề mặt màng nền TFC/PA và các màng trùng hợp ghép với chitosan khi không xử lý NaClO (TFC/PA-g-CS), và màng trùng hợp ghép với chitosan khi có xử lý NaClO (TFC/PA-g-CS-t-NaClO) được trình bày ở Hình 1.

Có thể nhận thấy bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép kể cả khi có và không có xử lý bề mặt bằng NaClO thì đều trở nên chặt sít và mịn nhẵn hơn so với màng nền TFC/PA, đặc biệt

với màng ghép có xử lý bằng NaClO. Sự hình thành lớp ghép trên bề mặt màng một mặt có thể làm cho bề mặt màng trở nên ưa nước hơn

(do tính chất của chitosan); nhưng mặt khác, nó cũng có thể làm tăng trở lực chuyển khối qua màng trong quá trình lọc.



Hình 1. Ảnh SEM bề mặt màng nền TFC/PA (N) và màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-CS (a), TFC/PA-g-CS-t-NaClO (b).

3.1.2. Phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng (FTIR-ATR)

Phổ hồng ngoại phản xạ của màng nền TFC/PA và các màng trùng hợp ghép TFC/PA-g-CS và TFC/PA-g-CS-t-NaClO được thể hiện ở Hình 2. Kết quả cho thấy, màng TFC/PA thương mại có các đỉnh đặc trưng cho lớp polyamide ở số sóng 1663, 1609 và 1541 cm^{-1} [13]. Đỉnh 1663 cm^{-1} đại diện cho nhóm amide I, gây ra bởi sự dao động của nhóm C=O, trong khi đỉnh 1541 cm^{-1} đại diện cho nhóm amide II, chủ yếu do chuyển động của liên kết N-H. Ngoài ra,

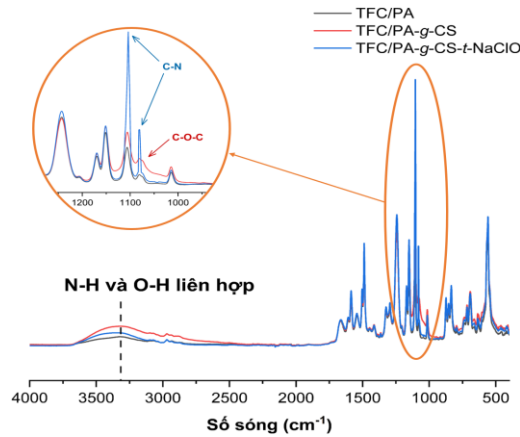
chuyển động của liên kết C=C trong vòng benzen cũng được xác định bởi đỉnh 1609 cm^{-1} .

Với màng TFC/PA-g-CS, sự tăng cường cường độ hấp thụ trong khoảng số sóng 3600 - 3200 cm^{-1} có thể là do sự có mặt của các nhóm NH và OH, cũng như các liên kết hydro nội phân tử từ chitosan [14]. Thêm vào đó, sự tăng cường cường độ peak hấp thụ ở khoảng số sóng 1080 - 1110 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết hóa học của C-O-C) [15] cũng chứng minh được sự có mặt của chitosan trên bề mặt màng. Như vậy,

bằng việc sử dụng tác nhân oxy hoá - khử ($K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_5$), chitosan đã được trùng hợp ghép thành công trên bề mặt màng TFC/PA [16, 17].

Với màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO, việc xử lý bề mặt màng ghép chitosan bằng NaClO đã khiến

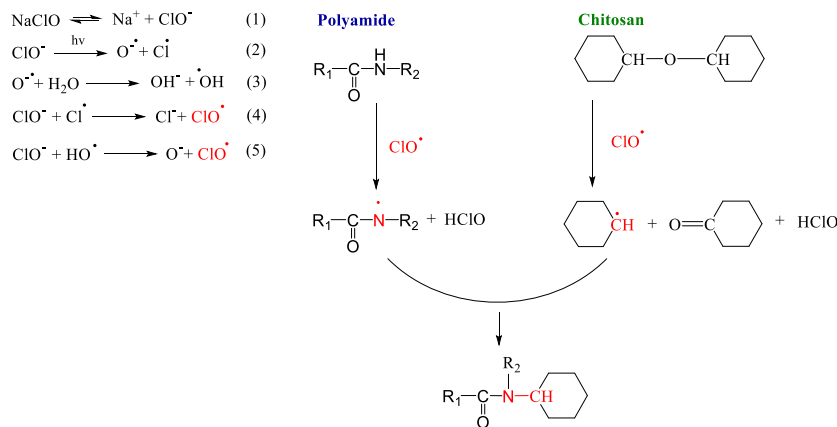
nhóm N-H ở khoảng số sóng $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$ bị suy giảm cường độ peak [18]. Trong khi đó, ở vị trí số sóng 1080 và 1110 cm^{-1} , nhận thấy có sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ mới, được dự đoán là do sự hình thành của liên kết C-N [19].



Hình 2. Phổ hồng ngoại của màng TFC/PA, TFC/PA-g-CS và TFC/PA-g-CS-t-NaClO.

Cơ chế dự đoán quá trình trùng hợp ghép chitosan khi xử lý bề mặt với NaClO được thể hiện trên Hình 3, cụ thể như sau: Trong tự nhiên, NaClO rất dễ hình thành gốc tự do ClO^\bullet (phương trình 1 \rightarrow 5) có khả năng kích thích bề mặt màng và chitosan – tác nhân trùng hợp ghép. Khi có mặt của NaClO, các nhóm NH trên bề mặt màng polyamide dễ bị kích thích bởi gốc tự do ClO^\bullet tạo các gốc tự do N^\bullet . Cũng do sự có mặt của NaClO, liên kết C-O-C của

chitosan có thể bị phân huỷ (như được minh họa trong Hình 2, đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết này bị suy giảm khi màng ghép chitosan được xử lý bằng NaClO), tạo gốc tự do C^\bullet . Điều này dẫn đến việc hình thành liên kết C-N mới giữa lớp polyamide và chitosan trên bề mặt màng, minh chứng bằng việc xuất hiện đỉnh hấp thụ mới ở vị trí số sóng 1080 và 1110 cm^{-1} , dự đoán là do sự hình thành của liên kết C-N.



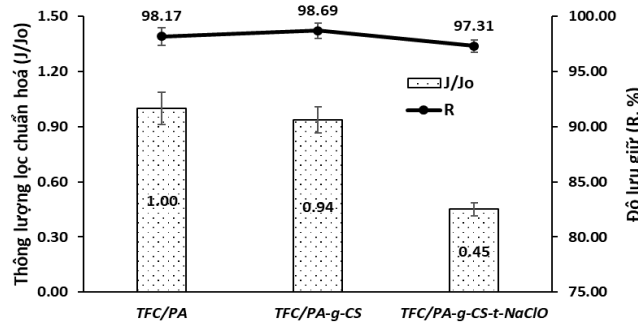
Hình 3. Cơ chế dự đoán quá trình hình thành liên kết C - N giữa bề mặt màng và chitosan dưới tác dụng của NaClO.

3.2. Đánh giá đặc tính tách lọc và khả năng kháng tắc của màng

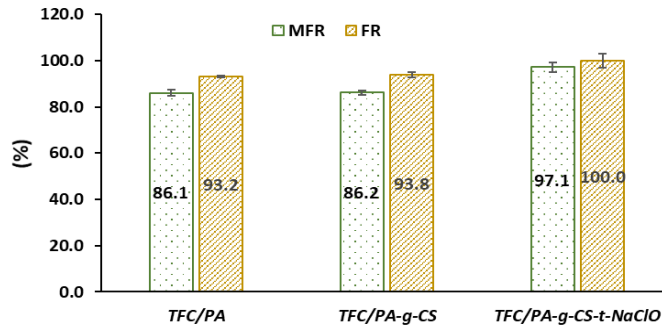
Kết quả thực nghiệm trên Hình 4 cho thấy màng ghép chitosan không xử lý NaClO cho thông lượng lọc giảm nhẹ (chỉ còn 0,94 so với màng nền), trong khi độ lưu giữ tăng nhẹ, trong khi màng ghép chitosan có xử lý NaClO cho thông lượng lọc và độ lưu giữ đều giảm so với màng nền (thông lượng lọc giảm còn 0,45 và độ lưu giữ giảm còn 97,31%). Điều này có thể được giải thích là do dưới tác dụng của NaClO, chitosan có thể hình thành chất sít hơn trên bề mặt màng, khiến thông lượng lọc qua màng

theo đó giảm mạnh, sự giảm độ lưu giữ cũng là do một phần NaClO đã tiếp xúc với lớp polyamide bề mặt màng.

Trong khi đó, độ duy trì thông lượng lọc và hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch thể hiện trên Hình 5 của màng ghép chitosan không xử lý NaClO gần như không đổi so với màng đối chứng. Điều này chứng tỏ lớp ghép chitosan hầu như không làm thay đổi độ thô nhám của bề mặt màng. Đối với màng ghép chitosan có xử lý NaClO, thông số MFR và FR đều cao vượt trội so với màng nền.



Hình 4. Đặc tính tách lọc của màng nền (TFC/PA) và các màng TFC/PA-g-CS và TFC/PA-g-CS-t-NaClO.



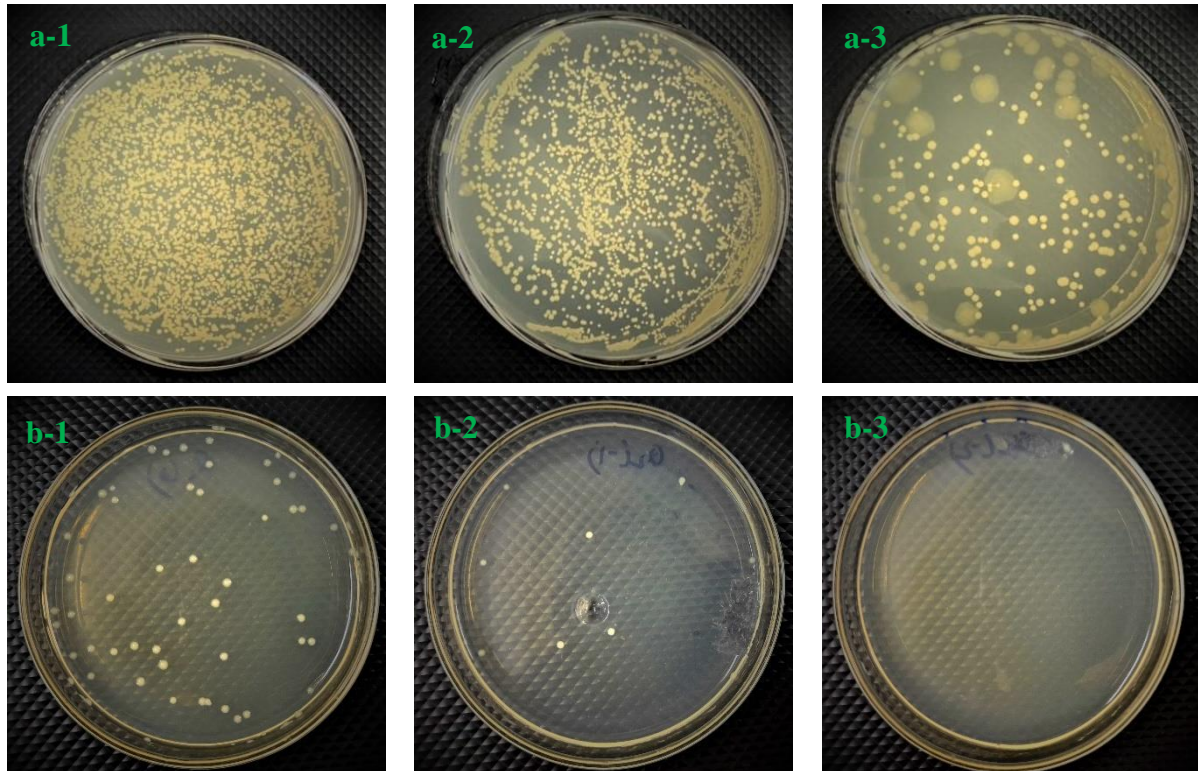
Hình 5. Độ duy trì thông lượng lọc (MFR) và hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch (FR) của màng nền TFC/PA, và các màng TFC/PA-g-CS và TFC/PA-g-CS-t-NaClO.

3.3. Đánh giá khả năng kháng khuẩn và khả năng kháng tắc sinh học

Khả năng kháng khuẩn

Kết quả đánh giá khả năng kháng khuẩn của màng nền và màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO khi tiếp xúc với môi trường vi khuẩn *E. coli* nồng độ 10^5 - 10^6 CFU/mL không pha loãng, pha loãng 10 lần và pha loãng 100 lần được thể hiện trên Hình 6.

Có thể thấy, đĩa thạch cấy dịch ngâm màng nền xuất hiện rất nhiều khuẩn *E. coli*; trong khi đó, lượng vi khuẩn giảm đi rõ rệt đối với đĩa thạch được cấy dịch ngâm màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO. Điều này chứng tỏ bề mặt màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO có khả năng kháng khuẩn tốt.

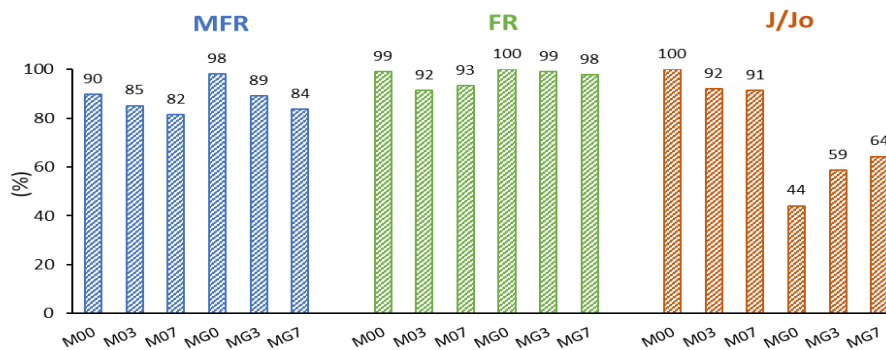


Hình 6. So sánh khả năng kháng khuẩn của màng nền (a) và màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO (b) trong môi trường vi khuẩn *E. coli* không pha loãng (1), pha loãng 10 lần (2) và pha loãng 100 lần (3).

Khả năng kháng tác sinh học

Màng nền (M0) và màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO (MG) được ngâm trong mẫu nước sông trong các khoảng thời gian 0, 3 và 7 ngày. Sau đó, màng được sử dụng để lọc mẫu nước sông trên (trong thời gian 90 phút).

Kết quả đánh giá độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian của màng nền và màng ghép (Hình 7) cho thấy, khi tăng thời gian ngâm nước sông, độ duy trì thông lượng lọc của cả màng nền và màng ghép đều giảm xuống.



Hình 7. Độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian, hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch và năng suất lọc chuẩn hoá của màng nền (M0) và màng TFC/PA-g-CS-t-NaClO (MG) ngâm trong mẫu nước sông trong các khoảng thời gian 0, 3 và 7 ngày.

Tuy nhiên, với cùng thời gian ngâm, độ duy trì thông lượng lọc của màng ghép luôn cho thấy hiệu quả hơn so với màng nền. Hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch của màng nền và màng ghép không ngâm nước sông là tương đương nhau. Tuy nhiên, khi tăng thời gian ngâm nước sông, khả năng kháng tắc của màng nền giảm xuống còn khoảng 92%, trong khi thông số này của màng ghép gần như không thay đổi. Có thể thấy, màng ghép cho thấy hiệu quả hơn trong việc làm giảm tắc nghẽn khi ngâm trong nước sông trong một khoảng thời gian dài.

Tuy nhiên, trong khi thông lượng lọc của màng nền có xu hướng giảm đi khi kéo dài thời gian ngâm thì thông lượng lọc của màng ghép lại có xu hướng tăng. Điều này có thể lí giải là do việc ngâm nước sông trong một khoảng thời gian dài đã làm ảnh hưởng đến lớp ghép chitosan trên bề mặt màng, làm cho nó mất đi độ chặt sít vốn có, qua đó làm thông lượng lọc tăng lên.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công màng TFC/PA-g-CS bằng phương pháp trùng hợp ghép chitosan lên màng TFC/PA thương mại. Phổ hồng ngoại phản xạ đã xác nhận sự xuất hiện các nhóm chức đặc trưng của chitosan trên bề mặt màng TFC/PA. Đặc biệt, màng ghép chitosan sau xử lý với NaClO còn cho thấy sự hình thành liên kết C-N mới giữa lớp polyamide và chitosan trên bề mặt màng. Mặc dù thông lượng lọc muối qua màng sau biến tính giảm mạnh (chỉ còn 0,45 so với màng nền), các thông số đánh giá khả năng kháng tắc bao gồm độ duy trì thông lượng lọc theo thời gian và hệ số chống tắc nghẽn bất thuận nghịch đều cao hơn nhiều so với màng nền. Xu hướng này cũng tương tự khi lọc mẫu nước sông thực tế, đặc biệt khi kéo dài thời gian ngâm màng trong nước sông đến 7 ngày, màng ghép chitosan sau xử lý NaClO cho thấy hiệu quả hơn hẳn màng nền trong việc làm giảm tắc nghẽn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. N. Wang, R. Wang, Reverse Osmosis Membrane Separation Technology, Membrane Separation Principles and Applications, 2019, pp. 1-45, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812815-2.00001-6>.
- [2] W. Guo, H. H. Ngo, J. Li, A Mini-review on Membrane Fouling, Bioresource Technology, Vol. 122, 2012, pp. 27-34, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.089>.
- [3] R. D. Noble, P. A. Terry, Principles of Chemical Separations with Environmental Applications (Cambridge Series in Chemical Engineering), Cambridge University Press, 2004.
- [4] Z. Xu, X. Huang, L. Wan, Surface Engineering of Polymer Membranes, Advanced Topics in Science and Technology in China, 2009.
- [5] G. Kang, M. Liu, B. Lin, Y. Cao, Q. Yuan, A Novel Method of Surface Modification on Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane by Grafting Poly (Ethylene Glycol), Polymer, Vol. 48, No. 5, 2007, pp. 1165-1170, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.046>.
- [6] J. Meng, Z. Cao, L. Ni, Y. Zhang, X. Wang, X. Zhang, E. Liu, A Novel Salt-responsive TFC RO Membrane having Superior Antifouling and Easy-cleaning Properties, Journal of Membrane Science, Vol. 461, 2014, pp. 123-129, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.017>.
- [7] K. Y. Jee, D. H. Shin, Y. T. Lee, Surface Modification of Polyamide RO Membrane for Improved Fouling Resistance, Desalination, Vol. 394, 2016, pp. 131-137, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.05.013>.
- [8] I. Younes, M. Rinaudo, Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources, Structure, Properties and Applications, Marine Drugs, Vol. 13, No. 3, 2015, pp. 1133-1174, <https://doi.org/10.3390/md13031133>.
- [9] J. Xu, X. Feng, C. Gao, Surface Modification of Thin-film-composite Polyamide Membranes for Improved Reverse Osmosis Performance, Journal of Membrane Science, Vol. 370, No. 1-2, 2011, pp. 116-123, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.01.001>.
- [10] H. D. Raval, P. S. Rana, S. Maiti, A Novel High-flux, Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane Modified by Chitosan for Advanced Water Treatment, RSC Advances, Vol. 5, No. 9, 2015, pp. 6687-6694, <https://doi.org/10.1039/c4ra12610f>.
- [11] H. D. Raval, M. K. D. Gondaliya, A Novel High-flux Thin Film Composite Reverse Osmosis

[1] Y. N. Wang, R. Wang, Reverse Osmosis Membrane Separation Technology, Membrane

- Membrane Modified by Polysaccharide Supramolecular Assembly, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, No. 27, 2017, <https://doi.org/10.1002/app.45026>.
- [12] TCVN 6663, 2008 - Water Quality - Sampling - Part 3: Guidance on the Preservation and Handling of Water Samples, Part 6: Guidance on Sampling of Rivers and Streams.
- [13] Y. N. Kwon, J. O. Leckie, Hypochlorite Degradation of Crosslinked Polyamide Membranes, II. Changes in Hydrogen Bonding Behavior and Performance, *Journal of Membrane Science*, Vol. 282, No. 1-2, 2006, pp. 456-464, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.004>.
- [14] M. F. Queiroz, K. R. T. Melo, D. A. Sabry, G. L. Sasaki, H. A. O. Rocha, Does the use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation?, *Marine Drugs*, Vol. 13, No. 1, 2015, pp. 141-158, <https://doi.org/10.3390/md13010141>.
- [15] M. Fazeli, F. Fazeli, T. Nuge, O. Abdoli, S. Moghaddam, Study on the Preparation and Properties of Polyamide/Chitosan Nanocomposite Fabricated by Electrospinning Method, *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 30, No. 2, 2022, pp. 644-652, <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02229-9>.
- [16] S. Bing, J. Wang, H. Xu, Y. Zhao, Y. Zhou, L. Zhang, C. Gao, L. Hou, Polyamide Thin-film Composite Membrane Modified with Persulfate for Improvement of Perm-selectivity and Chlorine-resistance, *Journal of Membrane Science*, Vol. 555, 2018, pp. 318-326, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.073>.
- [17] Z. Shi, Grafting Chitosan Oxidized by Potassium Persulfate Onto Nylon 6 Fiber, and Characterizing the Antibacterial Property of the Graft, *Journal of Polymer Research*, Vol. 21, No. 9, 2014, pp. 534-539, <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0534-0>.
- [18] Z. Cao, Y. Sun, N-Halamine-based Chitosan: Preparation, Characterization, and Antimicrobial Function, *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, Vol. 85, No. 1, 2008, pp. 99-107, <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31463>.
- [19] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 2005, pp. 1-224, <https://doi.org/10.1002/0470011149>.