

Nghiên cứu một số đặc tính vật liệu màng lọc chế tạo từ cellulose acetate và polyguanidine

Nguyễn Thị Minh Châu, Lưu Thị Huệ, Ngô Hồng Ánh Thu*, Trần Thị Dung*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/2/2022; ngày chuyển phản biện 18/2/2022; ngày nhận phản biện 25/2/2022; ngày chấp nhận đăng 2/3/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, màng lọc được chế tạo từ các vật liệu cellulose acetate (CA) ưa nước và polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) kháng khuẩn bằng phương pháp đảo pha nhằm tăng cường tính năng tách lọc và khả năng kháng tắc. Ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo đến đặc tính cấu trúc và tính năng tách lọc của màng đã được khảo sát và đánh giá. Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng lọc CA chế tạo bằng phương pháp đảo pha có cấu trúc bất đối xứng với lớp bề mặt chặt sít ở trên lớp đỡ xốp. Nồng độ CA trong dung dịch tạo màng có ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và tính năng lọc tách của màng. Khi nồng độ CA tăng từ 12,2 đến 18,2%, ở áp suất lọc 5 bar, năng suất lọc trung bình của màng giảm dần từ 46,47 xuống 38,72 l/m²h do lớp bề mặt của màng hình thành dày hơn. So với màng CA thuần, màng CA/PHMG có năng suất lọc trung bình cao hơn đến 1,6 lần, mức độ tắc màng thấp hơn và khả năng kháng tắc tốt hơn rõ rệt.

Từ khóa: cellulose acetate, màng lọc, polyguanidine.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Mở đầu

Màng lọc là vật liệu được sử dụng trong quá trình tách một hỗn hợp đồng thể hoặc dị thể. Ưu điểm của phương pháp lọc màng là có thể phân tách được các cấu tử có kích thước từ cỡ hạt tới ion mà không cần sử dụng thêm hóa chất, các cấu tử cần tách không phải chuyển pha, là phương pháp tách hiện đại, tiết kiệm năng lượng và thân thiện với môi trường [1]. Hiệu quả của một quá trình lọc màng được đánh giá thông qua khả năng lưu giữ các cấu tử cần tách và năng suất lọc trung bình của màng, trong đó độ lưu giữ phụ thuộc chủ yếu vào cấu trúc màng, trong khi năng suất lọc chịu ảnh hưởng mạnh bởi bản chất của vật liệu tạo màng.

Trong lĩnh vực xử lý nước, phương pháp lọc màng có nhiều ưu điểm về mặt kỹ thuật, quy mô sản xuất cũng như giá thành [2, 3]. Quá trình tách qua màng có thể loại bỏ được hầu hết các tạp chất trong nước như kim loại nặng, chất hữu cơ hòa tan, các ion có kích thước nhỏ, vi sinh vật... Tuy nhiên, một trong những thách thức đã và đang đặt ra là hiện tượng tắc màng (fouling), gây ra bởi sự tích lũy các tiểu phân bị lưu giữ trên bề mặt và bên trong các lỗ xốp của màng trong quá trình lọc tách [4, 5]. Tùy thuộc vào bản chất của các tiểu phân gây tắc màng, có thể phân biệt một vài kiểu tắc màng như: vô cơ, keo, hữu cơ hay sinh học (biofouling) [6-8], trong đó biofouling thường gây ra sự tắc màng khá nghiêm trọng và rất khó xử lý. Biofouling được khơi mào bởi sự có mặt của một số vi khuẩn trên bề mặt màng, sau đó phát triển và được nhân lên nhanh chóng với sự có mặt của các chất dinh dưỡng có trong nước [9]. Các

vi khuẩn bài tiết ra hợp chất polyme ngoại bào (EPS) có khả năng liên kết các tế bào lại với nhau, tạo thành lớp chất nhờn. Tập hợp các tế bào, EPS và vật chất bị tích lũy trên bề mặt màng hình thành lớp màng sinh học, gọi là “biofilm”.

Hầu hết các nỗ lực để giảm thiểu hiện tượng tắc màng do biofouling đều không mang lại hiệu quả, do lớp biofilm bám chặt rất khó tách rửa ra khỏi bề mặt. Việc sử dụng chất khử trùng (nước Javen) có thể xử lý được biofilm nhưng mặt khác lại gây tổn hại hoặc phá vỡ cấu trúc bề mặt màng polyme. Với màng lọc nano (NF), các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, hơn 50% (w/w) lớp cặn bẩn bám trên màng có nguồn gốc là các vi sinh vật có trong nước. Các màng NF thương mại dùng cho xử lý nước hiện nay được làm chủ yếu từ các vật liệu CA và polyamide (PA). Khả năng kháng khuẩn kém của vật liệu CA cũng như sự hạn chế của vật liệu PA trong môi trường khử trùng [10] đã đặt ra yêu cầu hết sức cần thiết trong việc nghiên cứu phát triển vật liệu màng lọc có tính kháng khuẩn, nhằm nâng cao khả năng kháng tắc sinh học cho màng.

Một số công trình nghiên cứu chế tạo màng lọc có tính kháng khuẩn đã được công bố, sử dụng các hạt nano vô cơ như nano đồng, nano bạc ráp lên bề mặt màng [11-14]. Gần đây, việc sử dụng các PHMG bắt đầu được quan tâm do khả năng kháng khuẩn tốt và tính chất không độc hại của vật liệu này. Hiện nay, đã có một số nghiên cứu đưa PHMG lên bề mặt màng polyamide nhằm nâng cao khả năng ứng dụng màng này trong thực tế [15-17]. Tính kháng khuẩn của polyguanidine được cho là do tương tác giữa lớp lipid

*Tác giả liên hệ: Email: anhtu@hus.edu.vn; tranthidung@hus.edu.vn

Characterisation of membrane prepared from cellulose acetate and polyguanidine

Thi Minh Chau Nguyen, Thi Hue Luu,
Hong Anh Thu Ngo*, Thi Dung Tran*

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University - Hanoi,
19 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

Received 15 February 2022, revised 25 February 2022; accepted 2 March 2022

Abstract:

In this study, membranes were prepared from hydrophilic cellulose acetate (CA) and antibacterial polyhexamethylene guanidine hydrochloride (PHMG) by phase inversion method to improve membrane separation and antifouling capacities. The influence of preparation conditions on membrane structure and separation performance has been investigated and evaluated. The experimental results indicated that the CA membranes prepared by the phase inversion method have an asymmetric structure with a dense top layer located onto a porous supporting layer. The concentration of CA in casting solution highly influences membrane structure and its separation capacity. When the CA concentration increased from 12.2 to 18.2%, at a filter pressure of 5 bar, the prepared membrane flux gradually decreased from 46.47 to 38.72 l/m².h due to the increase in membrane surface thickness. In comparison with the pure CA membrane, the CA/PHMG membranes have higher average filtration yield (1.6 times), lower degree of membrane fouling, and much better antifouling properties.

Keywords: cellulose acetate, membrane, polyguanidine.

Classification number: 1.4

kép của màng tế bào vi khuẩn và các nhóm guanidine, làm cho lớp lipid kép mất tính linh động hoặc bị hòa tan, ức chế sự phát triển của tế bào và cuối cùng dẫn đến sự chết của vi khuẩn [18-20]. Tuy nhiên, cho đến nay, hầu như chưa có nghiên cứu nào đưa PHMG biến tính màng CA - loại màng rất dễ bị vi khuẩn tấn công để tăng cường khả năng kháng tắc sinh học. Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng lọc từ các vật liệu CA ưa nước và PHMG nhằm tăng cường tính năng tách lọc và khả năng kháng tắc trong quá trình tách lọc. Ảnh hưởng của một số điều kiện chế tạo đến đặc trưng cấu trúc và tính năng lọc tách của màng được khảo sát và đánh giá.

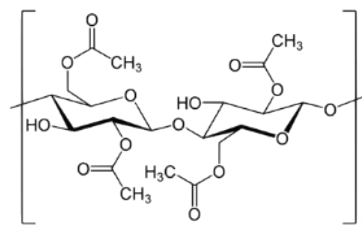
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất, vật liệu

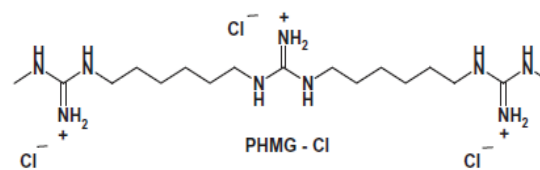
CA (Sigma-Aldrich, 99%), acetone (Xilong, 99%), PHMG (Sigma-Aldrich, 98%), formamide (Xilong, 98%), ethanol (Công ty Cổ phần tập đoàn hóa chất Đức Giang, 96%), môi trường TSB, TSA (Xilong), nước khử ion.

2.2. Chế tạo màng

Hòa tan bột CA trong hỗn hợp dung môi acetone và formamide với các nồng độ khác nhau (12,2-18,2%) thu được dung dịch đồng nhất. Dung dịch PHMG được chuẩn bị (với nồng độ 3%) trong ethanol được thêm vào dung dịch tạo màng với lượng xác định. Trải dung dịch thành lớp mỏng có chiều dày 300 μ m, cho bay hơi dung môi và đưa vào môi trường đông tụ. Hình 1 và 2 là công thức cấu tạo của CA và PHMG. Khi cho thêm PHMG vào dung dịch CA xảy ra phản ứng hóa học giữa nhóm guanidine NHC(NH₂) của PHMG và nhóm hydroxyl của CA tạo liên kết cầu hydro. Màng sau khi hình thành được ngâm rửa kỹ bằng nước khử ion để loại bỏ hoàn toàn dung môi và PHMG chưa tham gia phản ứng ra khỏi màng.



Hình 1. CA.



Hình 2. PHMG.

2.3. Đánh giá đặc trưng cấu trúc màng

Cấu trúc hình thái vật liệu màng (mặt cắt, bề mặt) được quan sát qua ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi 4800S, điện thế 5 kV), đo tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Các mẫu vật liệu màng đều được phủ Pt với chiều dày khoảng 3 nm trước khi tiến hành chụp. Đặc trưng hóa học bề mặt màng được đánh giá qua phổ hồng ngoại phản xạ (FTIR-ATR, Affinity 1S), đo tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các phép đo được thực hiện ở góc tới 45°, 100 vòng quét ở số sóng 400-4.000 cm⁻¹.

2.4. Đánh giá tính kháng khuẩn của màng

Cấy vi khuẩn *E. Coli* vào môi trường TSB và đặt vào tủ ẩm ở nhiệt độ 37°C trong 24 giờ. Pha loãng dung dịch này bằng nước muối sinh lý đã tiệt trùng. Nhúng mẫu màng vào dung dịch *E. Coli* trong thời gian 20 giây, lấy màng ra và để khô tự nhiên trên đĩa petri trong 3 giờ. Ngâm màng trở lại vào dung dịch nước muối sinh lý, lấy 100 µl dung dịch này cấy vào đĩa thạch TSA và đặt vào tủ ẩm ở nhiệt độ 37°C trong 48 giờ. Đếm số khuẩn lạc xuất hiện trên đĩa thạch, màng có khả năng kháng khuẩn càng cao thì số lượng khuẩn lạc xuất hiện sẽ càng ít và ngược lại.

2.5. Đánh giá tính năng lọc tách của màng

Khả năng lưu giữ của màng được đánh giá thông qua hiệu suất xử lý COD (H_{COD} , %) của nước sông.

$$H_{COD} = [(1 - COD_{\text{dịch lọc}} / COD_{\text{nước sông}}) \times 100]$$

Năng suất lọc trung bình (J , l/m²h) tại áp suất xác định được tính theo biểu thức:

$$J = V / (A \times t)$$

với V là thể tích dịch lọc (l); A là diện tích màng lọc (m²); t là thời gian lọc (giờ).

Mức độ duy trì năng suất lọc theo thời gian được biểu diễn qua công thức sau:

$$FM (\%) = (J_t / J_0) \times 100$$

với J_0 là năng suất lọc trung bình của màng sau 10 phút lọc đầu tiên; J_t năng suất lọc trung bình của màng tại thời điểm t trong quá trình lọc tách.

Mức độ fouling (DF, %) được biểu diễn qua độ giảm lưu lượng nước tinh khiết thấm qua màng.

$$DF = (J_{w1} - J_{w2}) / J_{w1} \times 100$$

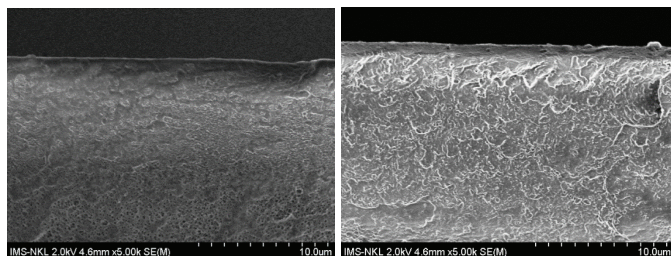
trong đó: J_{w1} và J_{w2} là lưu lượng nước tinh khiết thấm qua màng ban đầu và màng sau khi đã sử dụng để lọc dung dịch.

Khả năng kháng tắc sinh học của màng được đánh giá bằng cách ngâm màng trong nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và vi sinh vật trong khoảng thời gian xác định (72 giờ), sau đó tiến hành quá trình lọc tách và xác định độ suy giảm năng suất lọc theo thời gian. Các thí nghiệm lọc tách được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonic, Mỹ).

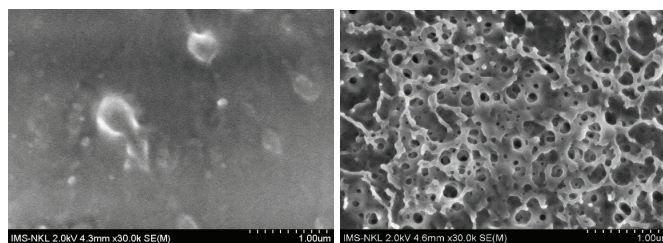
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh chụp SEM

Hình 3 và 4 là ảnh chụp SEM cấu trúc hình thái màng chế tạo từ các dung dịch tạo màng có nồng độ CA khác nhau.



Hình 3. Ảnh SEM mặt cắt màng chế tạo từ dung dịch CA nồng độ 12,2% (trái) và 18,2% (phải).

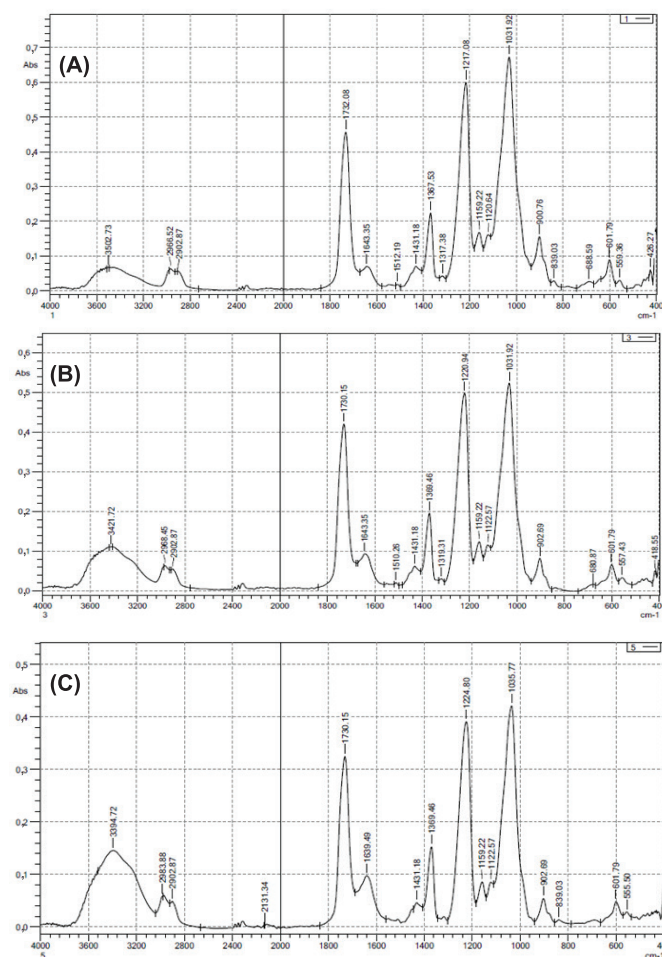


Hình 4. Ảnh SEM mặt trên (trái) và mặt dưới (phải) màng chế tạo từ dung dịch CA nồng độ 18,2%.

Kết quả cho thấy, màng hình thành có cấu trúc bất đối xứng với lớp bề mặt chặt sít ở trên lớp đỡ. Khi tăng nồng độ CA trong dung dịch tạo màng, màng hình thành sẽ có lớp bề mặt dày hơn. Bề mặt trên (toplayer) của màng khá nhẵn với kích thước lỗ rất nhỏ không quan sát rõ, bề mặt dưới của lớp đỡ thô nhám hơn và có thể quan sát thấy các lỗ xốp.

3.2. Phổ hồng ngoại phản xạ

Hình 5 là phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt các màng CA và CA/PHMG. Kết quả cho thấy sự xuất hiện các pic hấp thụ đặc trưng cho các liên kết trong vật liệu CA tại các số sóng

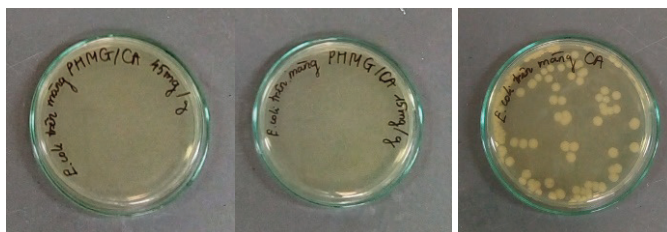


Hình 5. Phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng CA (A), màng CA/PHMG với tỷ lệ PHMG/CA là 15 mg/g (B) và 75 mg/g (C).

3502 cm^{-1} (nhóm O-H); 2983 và 2902 cm^{-1} (liên kết C-H); 1730 cm^{-1} (liên kết C=O của nhóm acetyl ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-$); 1431 và 1367 cm^{-1} (liên kết C-H của nhóm CH_3); 1217 và 1031 cm^{-1} (liên kết C-O-C). Các pic hấp thụ đặc trưng này cũng xuất hiện tương ứng với nghiên cứu của nhóm tác giả T. Sudarti và cs (2017) [21]. So với phổ hồng ngoại của màng CA, phổ hồng ngoại của màng CA/PHMG có sự chuyển dịch và tăng cường độ pic hấp thụ trong khoảng số sóng 3400-3500 cm^{-1} . Điều này có thể do sự hình thành liên kết cầu hydro giữa nhóm $\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{-Cl}$ của PHMG và nhóm OH của CA làm tăng cường độ pic hấp thụ, đồng thời chuyển dịch pic về số sóng ngắn hơn (3421 và 3394 cm^{-1}), tương ứng với khi tăng tỷ lệ PHMG/CA (từ 15 đến 75 mg/g).

3.3. Khả năng kháng khuẩn của màng

Trong thí nghiệm này, màng được chế tạo với các tỷ lệ khối lượng thành phần PHMG/CA khác nhau là 0, 15 và 45 (mg/g).



Hình 6. So sánh khuẩn lạc xuất hiện trên các đĩa thạch cấy dịch ngâm các màng CA (trái) và CA/PHMG với tỷ lệ thành phần PHMG/CA là 15 mg/g (giữa) và 45 mg/g (phải).

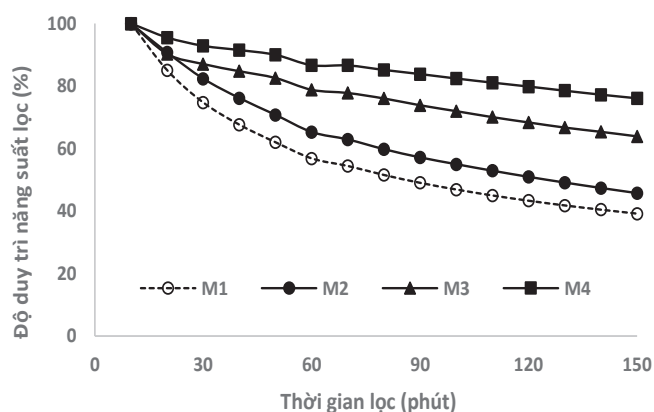
Kết quả thí nghiệm (hình 6) cho thấy, số lượng khuẩn lạc xuất hiện trên đĩa thạch được cấy dịch ngâm các mẫu màng CA/PHMG giảm mạnh so với số khuẩn lạc xuất hiện trên đĩa thạch được cấy dịch ngâm mẫu màng CA thuần. Điều đó chứng tỏ màng CA/PHMG có khả năng kháng khuẩn tốt. Tính kháng khuẩn của màng CA/PHMG có tác dụng ngăn chặn hoặc giảm bớt sự hình thành lớp biofilm tạo bởi vi sinh vật trên bề mặt màng và do đó làm tăng khả năng kháng tắc cho màng trong quá trình lọc tách.

3.4. Tính năng lọc tách của màng

Trong nghiên cứu này, nước sông chưa qua xử lý được sử dụng làm đối tượng lọc. Kết quả đánh giá tính năng lọc tách của màng chế tạo từ các dung dịch có nồng độ CA khác nhau được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Năng suất lọc trung bình, mức độ tắc màng và hiệu suất xử lý COD (mẫu nước sông có $\text{COD}=136 \text{ mgO}_2/\text{l}$, áp suất lọc 5 bar).

Mẫu màng	Nồng độ CA (%)	J ($\text{l/m}^2\text{h}$)	H_{COD} (%)	DF (%)
M1	12,2	46,47	80,65	76,9
M2	14,3	45,94	83,87	60,8
M3	16,3	43,27	87,09	36,8
M4	18,2	38,72	83,87	20,6



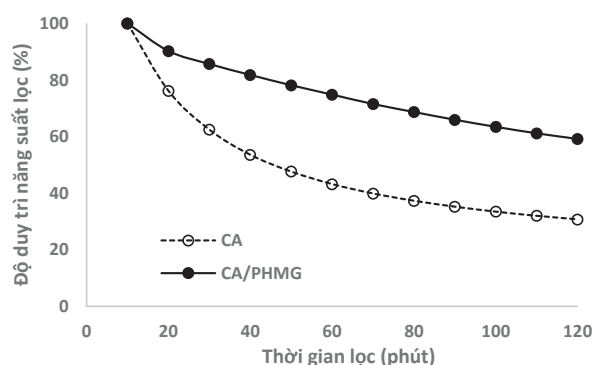
Hình 7. So sánh độ duy trì năng suất lọc theo thời gian của màng chế tạo từ các dung dịch có nồng độ CA khác nhau.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, năng suất lọc trung bình của màng giảm dần từ M1 đến M4. Điều này có thể do độ chặt sít của màng tăng dần (kích thước lỗ bề mặt và độ xốp giảm) khi nồng độ CA trong dung dịch tạo màng tăng dần từ M1 (12,2%) đến M4 (18,2%). Với cùng áp suất động lực, màng càng chặt sít thì lưu lượng lọc qua màng càng thấp do sự tăng trở lực chuyển khối. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy, hiệu suất xử lý COD trong nước sông của cả 4 mẫu màng đều đạt trên 80%. Kết quả đánh giá mức độ duy trì năng suất lọc của màng theo thời gian được đưa ra ở hình 7 cho thấy, năng suất lọc trung bình của tất cả các màng đều giảm dần theo thời gian, tuy nhiên độ giảm năng suất lọc của các màng là khác nhau. Khi nồng độ CA trong dung dịch tạo màng tăng từ 12,2 (M1) đến 18,2% (M4), độ giảm năng suất lọc theo thời gian của màng chậm dần. Điều này có thể do độ chặt sít và chiều dày lớp bề mặt màng tăng lên khi tăng nồng độ CA trong dung dịch tạo màng, làm cho bề mặt màng có thể trở nên trơn nhẵn hơn, các tiểu phân lưu giữ bị lọt vào bên trong lớp đỡ xốp và/hoặc bám trên bề mặt màng ít hơn, trở lực tắc màng giảm, năng suất lọc theo thời gian của màng do đó được duy trì ở mức cao hơn. Từ các kết quả thực nghiệm thu được có thể nhận thấy, mẫu màng M3 (chế tạo từ dung dịch CA nồng độ 16,3%) có tính năng lọc tách tốt với năng suất lọc trung bình cao hơn M4, trong khi mức độ tắc màng thấp hơn đáng kể so với M1 và M2.

Trong thí nghiệm tiếp theo, màng được chế tạo từ dung dịch có nồng độ CA 16,3% và có thêm thành phần PHMG với tỷ lệ PHMG/CA là 30 mg/3,5 g. Kết quả đánh giá năng suất lọc trung bình, mức độ tắc màng và độ duy trì năng suất lọc của các màng theo thời gian được đưa ra ở bảng 2 và hình 8.

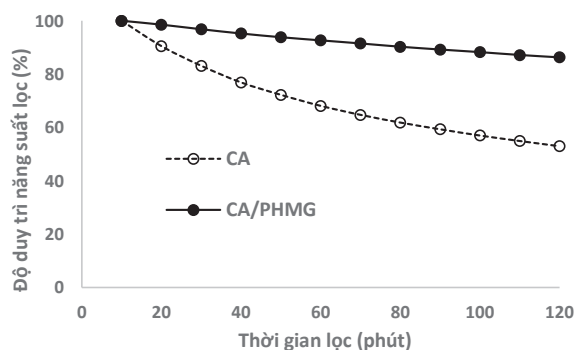
Bảng 2. Năng suất lọc trung bình và mức độ tắc màng (mẫu nước sông có $\text{COD}=160 \text{ mgO}_2/\text{l}$, áp suất lọc 10 bar).

Thông số	Màng CA	Màng CA/PHMG
J ($\text{l/m}^2\text{h}$)	36,32	60,49
DF (%)	69,58	53,94



Hình 8. So sánh độ duy trì năng suất lọc theo thời gian của các màng CA và CA/PHMG.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng CA/PHMG có tính năng lọc tách tốt hơn rõ rệt so với màng CA. Năng suất lọc trung bình của màng CA/PHMG là 60,49 l/m²h, cao hơn nhiều so với năng suất lọc của màng CA là 36,32 l/m²h. Mức độ tắc của màng CA/PHMG thấp hơn (53,94%) so với màng CA (69,58%). Đặc biệt, độ duy trì năng suất lọc của màng CA/PHMG cao hơn rõ rệt. Sau 120 phút lọc, năng suất lọc của màng CA/PHMG giảm còn 59,31%, trong khi màng CA năng suất lọc giảm còn 30,73% so với ban đầu. Để đánh giá khả năng kháng tắc sinh học của màng, thí nghiệm được tiến hành như sau: ngâm màng vào nước sông chưa qua xử lý trong 72 giờ, sau đó tiến hành quá trình lọc và so sánh mức độ duy trì năng suất lọc của màng theo thời gian.



Hình 9. So sánh độ duy trì năng suất lọc theo thời gian của màng sau khi ngâm trong nước sông 72 giờ.

Kết quả hình 9 cho thấy, độ duy trì năng suất lọc của màng CA/PHMG cao hơn nhiều so với màng CA. Sau 120 phút lọc, năng suất lọc của màng CA/PHMG duy trì ở mức 86,3%, trong khi năng suất lọc của màng CA chỉ còn khoảng 50,0% so với ban đầu. Kết quả so sánh mức độ tắc giữa các màng trong thí nghiệm này được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Mức độ tắc của các màng đã ngâm 72 giờ trong nước sông.

Màng	CA	CA/PHMG
DF (%)	58,05	16,70

Có thể nhận thấy, màng CA/PHMG có mức độ tắc màng thấp hơn (16,70%) so với màng CA (58,05%). Sở dĩ như vậy là do sự có mặt của thành phần PHMG đã hạn chế sự hình thành lớp biofilm trên bề mặt màng, khả năng kháng tắc của màng CA/PHMG do đó tốt hơn.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo được các màng bất đối xứng từ CA và CA/PHMG bằng phương pháp đảo pha. Nồng độ CA trong dung dịch tạo màng có ảnh hưởng mạnh đến cấu trúc và tính năng lọc tách của màng. Khi nồng độ CA tăng từ 12,2 đến 18,2%, ở áp suất lọc 5 bar, năng suất lọc trung bình của màng giảm dần từ 46,47 xuống 38,72 l/m²h, hiệu suất xử lý COD trong nước sông của các màng đều đạt trên 80%. So với màng CA thuần, màng composit CA/PHMG có tính năng lọc tách tốt hơn với năng suất lọc trung bình cao hơn, mức độ tắc màng thấp hơn và khả năng kháng tắc sinh học tốt hơn.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài có mã số QG.21.12. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.K. Shon, S. Phuntsho, D.S. Chaudhary, et al. (2013), "Nanofiltration for water and wastewater treatment - a mini review", *Drinking Water Engineering and Science*, **6**(1), pp.47-53, DOI: 10.5194/dwes-6-47-2013.
- [2] J.P. van't Hul, I.G. Rácz, T. Reith (1997), "The application of membrane technology for reuse of process water and minimisation of wastewater in a textile washing range", *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **113**(10), pp.287-294, DOI: 10.1111/j.1478-4408.1997.tb01850.x.
- [3] L. Braeken, B. Van der Bruggen, C. Vandecasteele (2004), "Regeneration of brewery wastewater using nanofiltration", *Water Research*, **38**(13), pp.3075-3082, DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.028.
- [4] M. Liu, Q. Chen, L. Wang, et al. (2015), "Improving fouling resistance and chlorine stability of aromatic polyamide thin film composite reverse osmosis membrane by surface grafting of polyvinyl alcohol (PVA)", *Desalination*, **367**, pp.11-20, DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.028.
- [5] V. Kochkodan, D.J. Johnson, N. Hilal, et al. (2014), "Polymeric membranes: Surface modification for minimizing (bio) colloidal fouling", *Advanced in Colloid and Interface Science*, **206**, pp.116-140, DOI: 10.1016/j.cis.2013.05.005.
- [6] W.J. Lau, A.F. Ismail (2009), "Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control - a review", *Desalination*, **245**(1-3), pp.321-348, DOI: 10.1016/j.desal.2007.12.058.
- [7] X.Q. Cheng, Y. Liu, Z. Guo, et al. (2015), "Nanofiltration membrane achieving dual resistance to fouling and chlorine for 'green' separation of antibiotics", *Journal of Membrane Science*, **493**, pp.156-166, DOI: 10.1016/j.memsci.2015.06.048.
- [8] X.F. Shi, G. Tal, N.P. Hankins, et al. (2014), "Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review", *Journal of Water Process Engineering*, **1**, pp.121-138, DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.04.003.

- [9] S. Jiang, Y. Li, B.P. Ladewig, et al. (2017), “A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies”, *Science of the Total Environment*, **595**, pp.567-583, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.235.
- [10] M.B. El-Arnaouty, A.M. Abdel Ghaffar, M. Eid, et al. (2018), “Nano-modification of polyamide thin film composite reverse osmosis membranes by radiation grafting”, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **11(3)**, pp.204-216, DOI: 10.1016/j.jrras.2018.01.005.
- [11] X. Liu, S. Qi, Y. Li, et al. (2013), “Synthesis and characterization of novel antibacterial silver nanocomposite nanofiltration and forward osmosis membranes based on layer-by-layer assembly”, *Water Research*, **47(9)**, pp.3081-3092, DOI: 10.1016/j.watres.2013.03.018.
- [12] A. García, B. Rodríguez, D. Oztürk, et al. (2018), “Incorporation of CuO nanoparticles into thin-film composite reverse osmosis membranes (TFC-RO) for antibiofouling properties”, *Polymer Bulletin*, **75**, pp.2053-2069, DOI: 10.1007/s00289-017-2146-4.
- [13] R. Quezada, Y. Quintero, J.C. Salgado, et al. (2020), “Understanding the phenomenon of copper ions release from copper - modified TFC membranes: A mathematical and experimental methodology using shrinking core model”, *Nanomaterials*, **10(6)**, pp.1130-1148, DOI: 10.3390/nano10061130.
- [14] M.A. Ontiveros, Y. Quintero, A. Llanquilef, et al. (2019), “Anti-biofouling and desalination properties of thin film composite reverse osmosis membranes modified with copper and iron nanoparticles”, *Materials*, **12(13)**, pp.2081-2094, DOI: 10.3390/ma12132081.
- [15] E.M.V. Wagner, A.C. Sagle, M.M. Sharma, et al. (2011), “Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance”, *Journal of Membrane Science*, **367(1-2)**, pp.273-287, DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.001.
- [16] Q. Cheng, Y. Zheng, S. Yu, et al. (2013), “Surface modification of a commercial thin-film composite polyamide reverse osmosis membrane through graft polymerization of N-isopropylacrylamide followed by acrylic acid”, *Journal of Membrane Science*, **447**, pp.236-245, DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.025.
- [17] D.T.M. Anh, T.H. Nghia, D.X. Quan, et al. (2020), “Evaluation of thin film composite polyamide grafted by polyguanidine”, *Vietnam Journal of Chemistry*, **58(5E12)**, pp.188-193.
- [18] Y. Wang, W. Yu, A. Shu, et al. (2020), “Polypropylene-grafted poly(hexamethylene guanidine)/modified polyethylene monofilament and its antimicrobial performance”, *International Journal of Polymer Science*, DOI: 10.1155/2020/6416230.
- [19] H. Yuan, C. Xue, J. Zhu, et al. (2021), “Preparation and antifouling property of polyurethane film modified by PHMG and HA using layer-by-layer assembly”, *Polymers*, **13(6)**, pp.934-947, DOI: 10.3390/polym13060934.
- [20] D. Wei, Q. Ma, Y. Guan, et al. (2009), “Structural characterization and antibacterial activity of oligo guanidine (polyhexamethylene guanidine hydrochloride)”, *Materials Science and Engineering C*, **29(6)**, pp.1776-1780, DOI: 10.1016/j.msec.2009.02.005.
- [21] T. Sudiarti, D. Wahyuningrum, B. Bundjali, et al. (2017), “Mechanical strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membranes prepared from cellulose acetate-lithium perchlorate”, *Innovation in Polymer Science and Technology: Materials Science and Engineering*, **223**, pp.2052-2060, DOI: 10.1088/1757-899X/223/1/012052.