

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG LỌC NANO THEO PHƯƠNG PHÁP TRÙNG HỢP BỀ MẶT VỚI MONOMER SINH HỌC DOPAMINE

Đến tòa soạn 26-10-2022

Đặng Thị Tố Nữ*, Lê Thị Thảo Viễn, Nguyễn Thị Lan, Nguyễn Thị Nghĩa, Nguyễn Đình Dốc

Khoa Khoa học Tự nhiên – Trường Đại học Quy Nhơn

Email: dangthitonu@qnu.edu.vn

SUMMARY

STUDY ON FABRICATION OF NANOFILTRATION MEMBRANE BY INTERFACIAL POLYMERIZATION WITH DOPAMINE BIOMONOMER

In this study, we introduce a thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) membrane prepared by the interfacial polymerization (IP) using dopamine-biomonomer with trimesoyl chloride (TMC). The cellulose acetate (CA) ultrafiltration membrane was used as a support layer. Dopamine can not only firmly adhere to the support layer but also can form a uniform polyamide layer to improve water transport and separation. The fabricated TFC NF properties were characterized using modern techniques, including attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and contact angles. Dopamine-based TFC NF membrane exhibited a high permeability of $48.2 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ and a congo red rejection of 99.3%.

Keywords: Dopamine, Interfacial polymerization, TFC NF/PDA, Cellulose acetate ultrafiltration.

1. MỞ ĐẦU

Sự ra đời của màng mỏng composite (TFC) đã tạo ra một cuộc cách mạng trong công nghệ màng lọc nano (NF) và cho đến nay trùng hợp bề mặt (IP) là một kỹ thuật thường được sử dụng để chế tạo màng TFC NF [5; 9; 12; 23]. Màng mỏng composite là màng NF thế hệ 2 bao gồm một lớp chọn lọc polyamide và một lớp xốp hỗ trợ thường là những màng siêu lọc (UF) [8; 13; 17]. Để đạt được ứng dụng rộng rãi cho màng NF thì các màng chế tạo cần phải có tính thấm nước tốt và độ chọn lọc cao. Tuy nhiên sự kết hợp của cả hai tính chất này rất khó đạt được [20], và đang là một nhiệm vụ đầy thách thức. Tính thấm và tính chọn lọc của màng TFC NF chủ yếu liên quan đến hình thái cấu trúc của lớp màng mỏng polyamide và hiệu suất của lớp siêu lọc hỗ trợ. Nhiều nghiên cứu đã cố gắng kiểm soát quá trình trùng hợp tại bề mặt (IP) thông qua kỹ thuật bề mặt nền và điều

chỉnh hình thái bề mặt [8; 9; 18; 25; 26]. Gần đây, một cách tiếp cận thực tế khác đã được áp dụng để tạo thành một lớp chọn lọc siêu mỏng đồng nhất và có kiểm soát bằng cách chọn các monomer sinh học hòa tan trong nước khác nhau (như polyamines, polyphenol và acid hữu cơ) thay vì sử dụng các monomer truyền thống như m-phenylenediamine (MPD) và PIP [9; 25; 26]. Trong đó, monomer sinh học dopamine là một đại diện phổ biến và đáng chú ý, trở thành một công cụ mạnh mẽ cho kỹ thuật biến tính bề mặt màng bằng cách tạo ra một lớp polydopamine (PDA) bám chặt và ưa nước trên bề mặt trong điều kiện kiềm yếu do các nhóm catechol, amine và imine vốn có của nó [7; 10; 21; 24].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu màng TFC NF điều chế theo phương pháp IP sử dụng monomer sinh học dopamine cho quá trình IP trên màng siêu lọc cellulose acetate.

Để cải thiện độ ổn định của màng composite TFC, polydopamine được kích hoạt bởi $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ cũng được lắng đọng trên màng nền cellulose acetate trước khi thực hiện phản ứng IP.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và vật liệu

Cellulose acetate (43% nhóm acetyl) được tổng hợp theo tài liệu [15], Dopamine hydrochloride (DA; 98%, Sigma-Aldrich), Trimesoyl chloride (TMC; 98%, Sigma-Aldrich), Dimethyl sulfoxide (DMSO; 99%, Merck), n-hexane (97%, Xilong), Tris (hydroxymethyl) aminomethane (Tris-; 99%, Merck), Non-woven (Novatexx 2471), Congo red (99%, Xilong).

2.2. Chế tạo màng lọc nano TFC NF sử dụng lớp hỗ trợ CA siêu lọc

Màng siêu lọc CA được chế tạo theo phương pháp đã công bố trước đây [15], hòa tan CA (18%) trong dung môi DMSO khuấy trong 8 h ở 50 °C, đặt dung dịch polymer vào tủ sấy ở 50 °C trong 4 h để loại bỏ bọt khí. Sau đó dung dịch polymer được cán bằng dao cán với chiều dày 250 μm trên non-woven Novatexx 2471 đặt trên tấm kính phẳng. Ngay sau khi cán, tấm non-woven được chuyển ngay vào chậu nước đề ion. Sau 1 h màng được rửa vài lần với nước đề ion và bảo quản trong nước đề ion.

Dopamine (2%) được hòa tan trong 20 mL dung dịch đệm tris-HCl (pH = 8,5) có chứa CuSO_4 5 mM được cho thêm 0,01 mL H_2O_2 30% vào để quá trình tự trùng hợp dopamine xảy ra nhanh hơn. Đặt màng nền CA với diện tích 22,9 cm^2 vào khuôn giữ cố định màng. Đổ dung dịch vừa chuẩn bị lên màng để thực hiện việc phủ polydopamine và giữ yên trong 4 phút. Sau đó, đổ bỏ dung dịch còn thừa trên màng, dùng nước cất rửa sạch màng để loại bỏ những phần polydopamine còn lại bám dính yếu trên màng. Tiếp theo, ngâm màng đã được phủ polydopamine trong dung dịch TMC/n-hexan (tỉ lệ 0,1% trọng lượng) trong 2 phút rồi tiến hành xử lý nhiệt ở 70 °C để hoàn thành quá trình trùng hợp. Màng sau đó được ngâm bảo quản trong nước đề ion cho các nghiên cứu tiếp theo và được kí hiệu là NF/CA-PDA.

2.3. Đánh giá hiệu quả thực hiện của các màng chế tạo

Thí nghiệm xác định thông lượng dòng thấm và hiệu suất phân tách thuốc nhuộm được tiến hành bằng thiết bị lọc ngang (cross-flow). Màng NF/CA-PDA được ổn định ở áp suất vận hành 4 bar trong 1 giờ bằng nước cất và xác định thông lượng dòng thấm (W_p) của màng và hiệu quả tách thuốc nhuộm. Thông lượng dòng thấm (W_p) ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$) được xác định theo

$$\text{công thức: } W_p = \frac{\Delta V}{A.t.\Delta P} \quad (1)$$

Trong đó: ΔV (L) là thể tích nước qua màng trong thời gian t (giờ), A (m^2) là diện tích hiệu dụng của màng, ΔP (bar) là áp suất vận hành. Hiệu suất tách thuốc nhuộm được xác định

$$\text{theo công thức: } R = \frac{(C_f - C_p)}{C_f} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó C_f là nồng độ thuốc nhuộm ban đầu, C_p là nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch sau khi qua màng lọc. Nồng độ của thuốc nhuộm được xác định theo phương pháp đường chuẩn dựa vào độ hấp thụ quang được xác định bằng máy quang phổ UV-Vis (UV-1800 Shimadzu).

2.4. Đặc trưng các màng chế tạo

Các nhóm chức bề mặt của màng chế tạo được phân tích bằng máy quang phổ hồng ngoại (Alpha-P FTIR spectrometer, Bruker, USA). Hình thái bề mặt và mặt cắt ngang của màng cùng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) được ghi trên kính hiển vi điện tử quét SEM/EDS (Philips XL30-FEG). Góc thấm ướt với nước của màng được xác định ở nhiệt độ phòng trên thiết bị OCA20 (Data Physics Instruments GmbH).

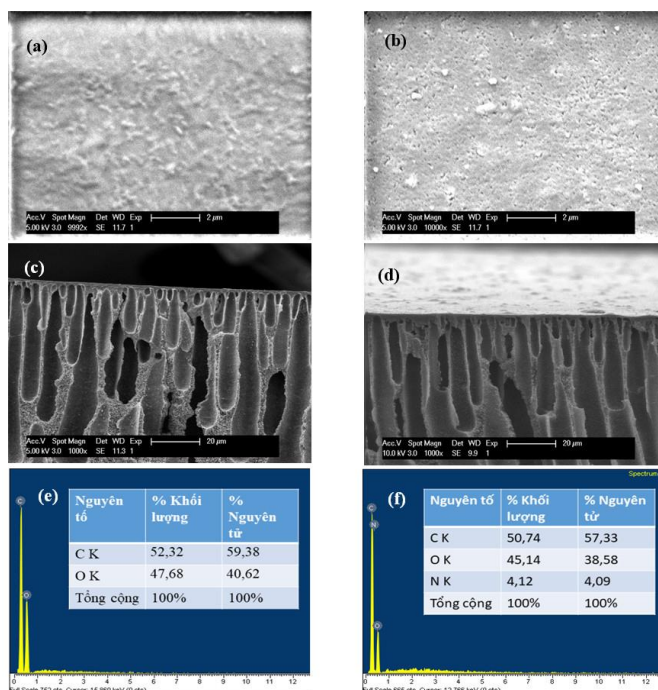
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng thành phần hóa học và hình thái bề mặt màng

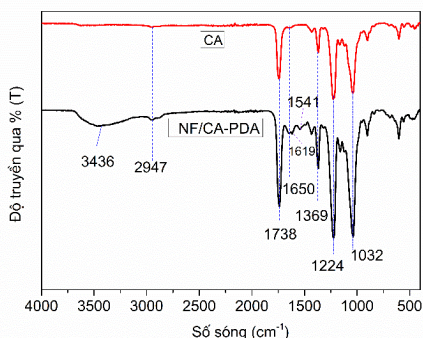
Hình thái bề mặt của các màng chế tạo được thể hiện qua ảnh SEM ở Hình 1a và 1b. Khác với bề mặt đặc khít của màng CA ban đầu (Hình 1a), màng NF/CA-PDA thể hiện hình thái bề mặt dạng lỗ xốp (Hình 1b). Trong quá trình phản ứng IP, các monomer dạng nước đầu tiên lan truyền vào dung dịch hữu cơ và

phản ứng với TMC để tạo thành lớp PA, sau khi lớp PA được tạo ra; phản ứng bị giới hạn bởi sự khuếch tán của monomer nước qua lớp PA. Lớp hỗ trợ được phủ polydopamine trước khi phản ứng IP giúp cho sự hình thành lớp hoạt tính TFC có độ nhám bề mặt cao hơn, có thể do sự tích tụ của các tập hợp polydopamine trên bề mặt màng. Hơn nữa, dopamine là một “keo sinh học” nên có tính chất kết dính mạnh và tạo được liên kết cộng hóa trị [3; 22]. Do đó, trong quá trình phản ứng IP, đầu tiên dung dịch hữu cơ TMC/n-hexane được đưa vào tiếp xúc với chất nền đã được phủ polydopamine, tiếp đó lớp PA gò ghề bắt đầu hình thành và monomer amine mọc ra từ các lỗ xốp hỗ trợ. Khi monomer amine liên tục mọc ra từ các lỗ rỗng và khuếch tán vào pha hữu cơ nó sẽ khuếch tán theo chiều ngang để tạo thành lớp PA hoàn chỉnh. Hơn nữa, polydopamine kết hợp bão hòa với các monomer trong pha nước phun trào như núi lửa từ lớp này sang lớp khác và dẫn đến sự hình thành hình thái lỗ xốp [13]. Qua ảnh SEM mặt cắt ngang của hai màng chế tạo trong Hình 1c và 1d, ta thấy quá trình biến tính bề mặt không làm thay đổi hình thái cấu trúc của lớp hỗ trợ. Phổ EDS của màng NF/CA-PDA (Hình 1f) xuất hiện nguyên tố N

khác với phổ EDS của màng CA ban đầu (Hình 1e) xác nhận sự tồn tại lớp PA trong màng sau biến tính. Hình 2 trình bày phổ ATR-FTIR cho màng nền CA và màng NF/CA-PDA được chuẩn bị trong nghiên cứu này. Màng CA và màng NF/CA-PDA có hai loại nhóm chức, nhóm amine và nhóm hydroxyl, tạo thành liên kết amide và ester. Phổ FTIR của hai màng cho thấy các đỉnh hấp thụ đặc trưng của cellulose acetate ở 1738, 1224 và 1032 cm^{-1} , được quy cho là do dao động hóa trị của liên kết C=O trong các liên kết ester, liên kết -C-O- trong nhóm acetyl và C-O-C trong vòng pyranose [11; 16]. Trong khi đỉnh hấp thụ nhỏ xuất hiện ở 1650 cm^{-1} được gán cho dao động hóa trị trong các nhóm amide (N-H) trong polydopamine [6]. Hơn nữa, đỉnh 1650 cm^{-1} đại diện cho tín hiệu của phân tử nước tự do [1]. Ngoài ra, đỉnh hấp thụ rộng, mạnh ở 3436 cm^{-1} được cho là do dao động hóa trị của amide (N - H) cũng như nhóm hydroxyl (O - H) trong monomer sinh học dopamine [19]. Các đỉnh hấp thụ đặc trưng ở 1619 cm^{-1} (dao động hóa trị của vòng thơm) [4] và 1541 cm^{-1} (dao động biến dạng N-H) [14] cùng với sự tăng cường độ hấp thụ vùng 3436 cm^{-1} chứng tỏ sự hình thành lớp PA trên bề mặt màng CA.



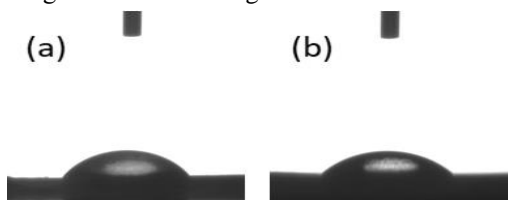
Hình 1. Ảnh SEM bề mặt, mặt cắt ngang và EDS của màng CA (a, c, e) và màng NF/CA-PDA (b, d, f).



Hình 2. Phổ FTIR của màng CA và NF/CA-PDA

3.2. Kết quả đo góc thấm ướt

Kết quả đo góc thấm ướt đặc trưng cho tính ưa nước bề mặt của vật liệu màng được thể hiện ở Hình 3. Góc thấm ướt với nước của màng CA và NF/CA-PDA lần lượt là 57° và 42° , cho thấy tính ưa nước của màng CA được cải thiện đáng kể nhờ lớp phủ PA, trong đó polydopamine chứa khá nhiều nhóm ưa nước như $-OH$ and $-NH-$ [2] làm cải thiện rõ khả năng ưa nước của màng.



Hình 3. Góc thấm ướt của màng CA (a) và màng NF/CA-PDA

3.3. Đánh giá hiệu suất của màng chế tạo

Thông lượng dòng thấm và hiệu suất phân tách là hai thông số quan trọng có thể được sử dụng để kiểm tra hiệu suất của màng lọc nano. Thông lượng dòng thấm và hiệu suất phân tách congo đỏ của màng chế tạo được thể hiện ở Bảng 1. So sánh kết quả thực hiện của màng NF/CA-PDA với một số công bố gần đây thể hiện ở Bảng 2, có thể kết luận rằng màng lọc nano NF/CA-PDA có thông lượng dòng thấm tốt $48,2$ ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$) và phân tách hiệu quả với thuốc nhuộm congo đỏ (99,3%).

Bảng 1. Thông lượng dòng thấm (W_P) và hiệu suất phân tách congo đỏ ($R\%$)

Màng	W_P ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	R (%)
CA	284,5	17,4
NF/CA-PDA	48,2	99,3

Bảng 2. So sánh màng NF/CA-PDA với các màng NF quy mô phòng thí nghiệm

Màng	W_P ($L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$)	R (%)	Tham khảo
SDA-TMC	10,4	99,9	[3]
Dopamine/TMC composite NF#4	9,5	99,5	[26]
Modified PEI/PAN	25,5	97,1	[27]
NFM-3	68,8	88	[28]
NF/CA-PDA	48,2	99,3	

4. KẾT LUẬN

Màng lọc nano NF/CA-PDA đã được chế tạo thành công bằng phương pháp IP sử dụng monomer sinh học dopamine cùng chất kích hoạt $CuSO_4/H_2O_2$ trên màng nền CA. Dopamine có nhiều nhóm chức ưa nước hạn chế được sự trùng hợp nội phân tử trong phản ứng với TMC/n-hexane, giúp cho lớp PA được đồng nhất, tạo bề mặt màng dạng lỗ xốp và ưa nước. Nhờ vậy, màng lọc nano NF/CA-PDA có thông lượng dòng thấm cao ($48,2 L m^{-2} h^{-1} bar^{-1}$) với hiệu suất phân tách thuốc nhuộm congo đỏ đạt trên 99%. Từ kết quả thu được, có thể phát triển các màng lọc nano với thông lượng dòng thấm cao dựa trên monomer sinh học dopamine thân thiện với môi trường và ổn định về mặt hóa học.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu khoa học và công nghệ cấp Trường năm 2022, mã số T2022.754.10

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Candido R. G., Godoy G. G., & Goncalves A. R. (2017). Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 167, 280-289.
- Cheng C., Li S., Zhao W., Wei Q., Nie S., Sun S., & Zhao C. (2012). The hydrodynamic permeability and surface property of polyethersulfone ultrafiltration membranes with mussel-inspired

- polydopamine coatings. *Journal of membrane science*, 417, 228-236.
3. Ding J., Wu H., & Wu P. (2020). Development of nanofiltration membranes using mussel-inspired sulfonated dopamine for interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science*, 598.
 4. Dumitriu C., Voicu S. I., Muhulet A., Nechifor G., Popescu S., Ungureanu C., . . . Pirvu C. (2018). Production and characterization of cellulose acetate - titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications. *Carbohydr Polym*, 181, 215-223.
 5. Heidari A. A., Mahdavi H., & Khodaei kahriz P. (2021). Thin film composite solvent resistant nanofiltration membrane via interfacial polymerization on an engineered polyethylene membrane support coated with polydopamine. *Journal of Membrane Science*, 634, 119406-119422.
 6. Huang Y., Jin H., Li H., Yu P., & Luo Y. (2015). Synthesis and characterization of a polyamide thin film composite membrane based on a polydopamine coated support layer for forward osmosis. *RSC Advances*, 5(128), 106113-106121.
 7. Jiang J., Zhu L., Zhu L., Zhu B., & Xu Y. (2011). Surface characteristics of a self-polymerized dopamine coating deposited on hydrophobic polymer films. *Langmuir*, 27(23), 14180-14187.
 8. Lee S., Kang T., Lee J. Y., Park J., Choi S. H., Yu J. Y., . . . Park S. H. (2021). Thin-Film Composite Nanofiltration Membranes for Non-Polar Solvents. *Membranes (Basel)*, 11(3).
 9. Li Y., Su Y., Dong Y., Zhao X., Jiang Z., Zhang R., & Zhao J. (2014). Separation performance of thin-film composite nanofiltration membrane through interfacial polymerization using different amine monomers. *Desalination*, 333(1), 59-65.
 10. Nũ Đ. T. T., Hoàng C. V., Dung Đ. T. P., Hiên T. V., & Hùng N. P. (2019). Tổng hợp và đặc trưng màng CA/PDA ứng dụng xử lý chì (II) trong môi trường nước. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 24(1), 50-55.
 11. Saraswathi S. A. M. S., Rana D., Alwarappan S., Gowrishankar S., Kanimozhi P., & Nagendran A. (2019). Cellulose acetate ultrafiltration membranes customized with bio-inspired polydopamine coating and in situ immobilization of silver nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 43(10), 4216-4225.
 12. Seah M. Q., Lau W. J., Goh P. S., Tseng H. H., Wahab R. A., & Ismail A. F. (2020). Progress of Interfacial Polymerization Techniques for Polyamide Thin Film (Nano)Composite Membrane Fabrication: A Comprehensive Review. *Polymers (Basel)*, 12(12).
 13. Shah A. A., Park A., Yoo Y., Nam S.-E., Park Y.-I., Cho Y. H., & Park H. (2021). Preparation of highly permeable nanofiltration membranes with interfacially polymerized biomonomers. *Journal of Membrane Science*, 627, 119209-119217.
 14. Smith B. (2020). Organic nitrogen compounds, VII: Amides—The rest of the story. *Spectroscopy*, 35(1), 10-15.
 15. Thi To Nu D., Phi Hung N., Van Hoang C., & Van der Bruggen B. (2019). Preparation of an asymmetric membrane from sugarcane bagasse using DMSO as green solvent. *Applied Sciences*, 9(16), 3347.
 16. Vetrivel S., Rana D., Sri Abirami Saraswathi M. S., Divya K., Kaleekkal N. J., & Nagendran A. (2019). Cellulose acetate nanocomposite ultrafiltration membranes tailored with hydrous manganese dioxide nanoparticles for water treatment applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(8), 1943-1950.
 17. Wang J.-J., Yang H.-C., Wu M.-B., Zhang X., & Xu Z.-K. (2017). Nanofiltration membranes with cellulose nanocrystals as an interlayer for unprecedented performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(31), 16289-16295.
 18. Wang K. Y., & Chung T.-S. (2005). The characterization of flat composite nanofiltration membranes and their

applications in the separation of Cephalexin. *Journal of Membrane Science*, 247(1-2), 37-50.

19. Wang Y., Fang Z., Zhao S., Ng D., Zhang J., & Xie Z. (2018). Dopamine incorporating forward osmosis membranes with enhanced selectivity and antifouling properties. *RSC Adv*, 8(40), 22469-22481.

20. Werber J. R., Osuji C. O., & Elimelech M. (2016). Materials for next-generation desalination and water purification membranes. *Nature Reviews Materials*, 1(5), 16018.

21. Xu L., Xu J., Shan B., Wang X., & Gao C. (2017). Novel thin-film composite membranes via manipulating the synergistic interaction of dopamine and m-phenylenediamine for highly efficient forward osmosis desalination. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(17), 7920-7932.

22. Yang H.-C., Luo J., Lv Y., Shen P., & Xu Z.-K. (2015). Surface engineering of polymer membranes via mussel-inspired chemistry. *Journal of Membrane Science*, 483, 42-59.

23. Yang X. (2019). Controllable Interfacial Polymerization for Nanofiltration Membrane Performance Improvement by the Polyphenol Interlayer. *ACS Omega*, 4(9), 13824-13833.

24. Zhang R., Su Y., Zhao X., Li Y., Zhao J., & Jiang Z. (2014). A novel positively charged composite nanofiltration membrane prepared by bio-inspired adhesion of polydopamine and surface grafting of poly(ethylene imine). *Journal of Membrane Science*, 470, 9-17.

25. Zhang Y., Su Y., Peng J., Zhao X., Liu J., Zhao J., & Jiang Z. (2013). Composite nanofiltration membranes prepared by interfacial polymerization with natural material tannic acid and trimesoyl chloride. *Journal of Membrane Science*, 429, 235-242.

26. Zhao J., Su Y., He X., Zhao X., Li Y., Zhang R., & Jiang Z. (2014). Dopamine composite nanofiltration membranes prepared by self-polymerization and interfacial polymerization. *Journal of Membrane Science*, 465, 41-48.

27. Zhao S., & Wang Z. (2017). A loose nano-filtration membrane prepared by coating HPAN UF membrane with modified PEI for dye reuse and desalination. *Journal of Membrane Science*, 524, 214-224.

28. Zhu J., Tian M., Zhang Y., Zhang H., & Liu J. (2015). Fabrication of a novel "loose" nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan-Montmorillonite nanosheets for dyes purification. *Chemical Engineering Journal*, 265, 184-193.