

## Chlorine Resistance of Thin Film Composite Polyamide Membrane Functionalized by Poly(amidoamine) Dendrimer

Negar Salehi Beydokhti, Pegah Asadi Fard, and Somaye Akbari\*

Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 2 February 2021, Accepted: 24 August 2021

### Abstract

Surface modification is one of the most techniques to improve the performance of thin film composite polyamide membrane (TFC). In this study, 0.5, 1, and 1.5 w/v% concentrations of the second generation of poly(amidoamine) dendrimer polymer (PAMAM, G2) were utilized to investigate the improvement of membrane performances. Physicochemical properties of the pristine and modified membranes were characterized using water contact angle measurement, ATR-FTIR, and SEM. Membranes separation performance was examined in a forward osmosis system using synthetic brackish water. 1% concentration of PAMAM (TFC-1% PAMAM) was considered as the optimized modified membrane with the best water flux and salt rejection results. According to the results, the water flux of TFC-1% PAMAM compared to that of pristine TFC decreased, while the salt rejection increased, respectively. In addition, passive chlorination tests were performed for pristine TFC and TFC-1% PAMAM. It was observed that the water flux for the unmodified TFC increased from  $5.0 \pm 1.1$  to  $5.8 \pm 0.8$  (16% increased). In contrast, the water flux for TFC-1% PAMAM increased from  $4.7 \pm 0.6$  to  $4.9 \pm 0.6$  (4% increased). Salt rejection for unmodified TFC decreased from  $97.6 \pm 0.9$  to  $93.7 \pm 1.5$  (4% decreased) and for TFC-1% PAMAM decreased from  $98.5 \pm 0.3$  to  $95.5 \pm 1.2$  (3% reduction). The results confirmed the membrane performance improvement after surface modification by PAMAM. The enhanced chlorination resistance of TFC-1% PAMAM was attributed to the scavenger role of the extra amine and amide groups in PAMAM.

**Keywords:** thin film composite polyamide membrane, poly(amidoamine) dendrimer polymer, surface modification, forward osmosis, chlorine resistance

(\*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: akbari\_s@aut.ac.ir

## مقاومت به کلر غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی عامل دار شده با پلیمر درخت سانی پلی آمیدو آمین

نگار صالحی بیدختی، پگاه اسدی فرد، سمیه اکبری\*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۳۹۹/۱۱/۱۴، پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۲

### چکیده

نتایج نشان دهنده بهبود ویژگی‌های غشا پس از اصلاح سطح با ترکیبات آمین درخت‌سان است. گروه‌های آمین و آمید اضافی در درخت‌سان به عنوان رباینده کلر عمل کرده و باعث افزایش مقاومت در برابر کلرزنی پس از عمل با ۱٪ آمیدو آمین شد.

**واژه‌های کلیدی:** غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی، پلیمر درخت‌سان پلی (آمیدو آمین)، اصلاح سطح، اسمز مستقیم، مقاومت به کلر

### ۱ مقدمه

امروزه بحران کمبود آب به مسئله‌ای جهانی تبدیل شده است. بیش از ۷۰٪ از سطح کره زمین را آب پوشانده است، اما تنها ۲٪ از آب‌های موجود آشامیدنی است و بقیه آب‌ها به علت محلول بودن انواع نمک‌ها از جمله نمک طعام در آن‌ها، استفاده‌ناپذیرند. از این رو شیرین‌سازی آب‌ها، تصفیه پساب و استفاده مجدد آن در چرخه از جمله راه حل‌های مهم برای رفع مشکل کمبود آب است [۱]. در دهه گذشته، به سامانه اسمز مستقیم به عنوان نوعی فناوری در حال ظهور برای تصفیه فاضلاب و نمک‌زدایی، توجه شده است. بنابراین، انتخاب غشای مناسب برای فرایندهای اسمز مستقیم

یکی از روش‌های پرکاربرد برای بهبود عملکرد غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی، استفاده از روش اصلاح سطح است. در این پژوهش، برای بهبود عملکرد جداسازی و مقاومت به کلر غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی تجاری، از غلظت‌های ۱، ۵/۱ و ۱۰/۵ وزنی-حجمی پلیمر درخت‌سان پلی آمیدو آمین نسل ۲ استفاده شد. بررسی ساختار فیزیکی و شیمیایی غشاها با استفاده از آزمون زاویه تماس، طیف‌سنجی زیرقرمز و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. عملکرد جداسازی غشاهای خام و اصلاح‌شده در سامانه اسمز مستقیم با آب شور مصنوعی آزمایش و غشای اصلاح‌شده با غلظت ۱٪ به عنوان غشای بهینه انتخاب شد. در مقایسه با غشای تجاری خام، غشای تجاری اصلاح‌شده ۱٪ از دفع نمک بیشتری برخوردار است، این در حالی است که میزان شار آب قدری کاهش یافت. افزون بر این، آزمایش‌های کلرزنی برای دو غشای خام و اصلاح‌شده ۱٪ انجام شد. مشاهده شد که میزان شار آب برای غشای خام از  $5/0 \pm 1/1$  به  $5/8 \pm 0/8$  با ۱۶٪ و شار آب برای غشای اصلاح‌شده ۱٪ از  $4/7 \pm 0/6$  به  $4/9 \pm 0/6$  با ۴٪ افزایش یافت. همچنین مشاهده شد، درصد دفع نمک غشای خام از  $97/6 \pm 0/9$  به  $93/7 \pm 1/5$  با ۴٪ و غشای اصلاح‌شده از  $98/5 \pm 0/3$  به  $95/5 \pm 1/2$  با ۳٪ کاهش یافت.

فشرده، فضای خالی بین شاخه‌ها برای جذب مولکول‌های مهمان و تعداد زیادی گروه‌های فعال انتهایی است [۱۱، ۱۲]. در این مقاله، از پلیمر درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) نسل ۲ برای اصلاح سطح و بهبود پایداری غشا به کلر استفاده شده است. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غشای اصلاح‌شده و غشای خام پیش و پس از عملیات کلرزنی بررسی شده است.

## ۲ تجربی

### ۲-۱ مواد

غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌آمیدی تجاری، از شرکت Vontron چین تهیه شد. از پلیمر پلی (آمیدوآمین) نسل ۲ درخت-سان، ساخت شرکت Delta لهستان به‌عنوان ماده افزودنی برای اصلاح سطح غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌آمیدی تجاری استفاده شد. نمک سدیم کلرید به‌عنوان عامل ایجاد فشار اسمزی، از شرکت Merck و محلول سدیم هیپوکلریت با درصد کلر فعال موجود ۱۸٪ از شرکت بوژنه تهیه شد.

### ۲-۲ روش‌ها

در این پژوهش، از آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز به‌وسیله دستگاه نورطیف‌سنج Nicolet 670 (ATR-FTIR) در دمای محیط و محدوده  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  با ۶۴ پوشش برای شناسایی ساختار سطحی غشا استفاده شد. تجزیه و تحلیل طیفی نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار OMNIC انجام گرفت. همچنین، برای سنجش میزان آب‌دوستی سطح غشاها در دمای محیط، زاویه تماس سطح آن‌ها طبق استاندارد ASTM D 724-99 با ۲۰ بار تکرار انجام و به‌کمک نرم‌افزار Digimizer محاسبه شد. برای بررسی شکل‌شناسی سطح غشاها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) Philips استفاده شد.

### ۲-۳ اصلاح غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌آمیدی تجاری

برای اصلاح غشای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌آمیدی تجاری، محلول پلیمر پلی (آمیدوآمین) در حلال آب مقطر به غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۱/۵ وزنی-حجمی تهیه شد. غشای تجاری روی یک صفحه شیشه‌ای ثابت شد و روی آن قاب‌های سیلیکونی و تفلون نسوز قرار گرفت و به‌کمک گیره‌هایی از هر چهار طرف محکم شد. سپس، محلول پلیمر درخت‌سان تهیه‌شده بر سطح غشا در دمای

(forward osmosis) از اهمیت بسیاری برخوردار است [۲].

غشای کامپوزیتی فیلم نازک (thin film composite membrane) مبتنی بر پلی‌آمید از جمله غشاها در کاربرد در صنعت آب‌شیرین‌کن است. این غشاها چندلایه به‌طور معمول از یک لایه پلی‌آمیدی با اتصالات عرضی به ضخامت  $200\text{ nm}$  روی لایه پشتیبان متخلخل پلی‌سولفون و لایه وب بی‌بافت پلی‌استر قرار دارد. لایه پلی‌آمید نقش گزینشی و سایر لایه‌ها نقش پشتیبان مکانیکی را دارند [۳، ۴]. برجسته‌ترین کاربرد غشای نازک کامپوزیتی آمیدی مربوط به تصفیه آب آشامیدنی است. غشا، گامی کلیدی در ضدعفونی جریان آب اولیه است. چنین جریانی ممکن است، دارای انواع باکتری و عوامل بیماری‌زا باشد و کلر یکی از معمول‌ترین ماده‌های اکسند برای تصفیه و ضدعفونی آب است [۵]. اگرچه غشاها کامپوزیتی فیلم نازک به‌دلیل گزینش‌پذیری و شار آب زیاد شناخته‌شده هستند، اما ناپایداری لایه گزینشی غشا در برابر مواد اکسند همچون کلر، مشکلات جدی از جمله کاهش طول عمر و عملکرد برای این غشاها ایجاد کرده است [۶، ۷].

غشاهایی که در فرایند تصفیه آب‌های طبیعی و زائد به‌کار برده شده‌اند، اغلب در معرض غلظت کم کلر در آب خوراک قرار دارند. کلر از نظر شیمیایی نسبت به اکثر پلیمرهای سازنده غشاها تجاری دارای عملکرد بسیار تهاجمی است. تخریب غشا به‌دلیل تغییرات ساختار ویژه درون پلیمر در پاسخ به قرارگیری در معرض کلر است. این تغییرات در غشاها پلی‌آمیدی در نتیجه حمله کلر به نیتروژن آمید و حلقه‌های آروماتیک است. محصولات جانبی حاصل ممکن است، باعث تغییر شکل در زنجیر پلیمر یا شکاف در پیوندهای آمیدی شود. سازوکار شیمیایی دقیق برهم‌کنش‌های کلر و پلی‌آمید و از بین رفتن غشا کاملاً مشخص نیست، اما مطالعات زیادی برای توضیح سازوکار واکنش کلر با لایه پلی‌آمیدی انجام شده است [۵، ۸].

راهبردهای مختلفی برای بهبود مقاومت غشاها کامپوزیتی فیلم نازک به کلر مانند پوشش‌دهی سطح غشا، پلیمرشدن پیوندی، استفاده از مونومرها و استفاده از گروه‌های آمید سوم پیشنهاد شده است [۹، ۱۰]. از این رو، در پژوهش حاضر از درخت‌سان‌هایی (dendrimers) با گروه انتهایی فعال آمین برای افزایش پایداری سطح غشا استفاده شد. درخت‌سان‌ها درشت‌مولکول‌هایی در ابعاد نانو، کروی شکل و پرشاخه بوده که دارای هسته مرکزی و تعداد زیادی شاخه هستند. با توجه به ساختار منحصر به فرد، این پلیمرها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت هستند، که آن‌ها را از پلیمرهای خطی متمایز می‌کند. این خواص ویژه شامل شکل

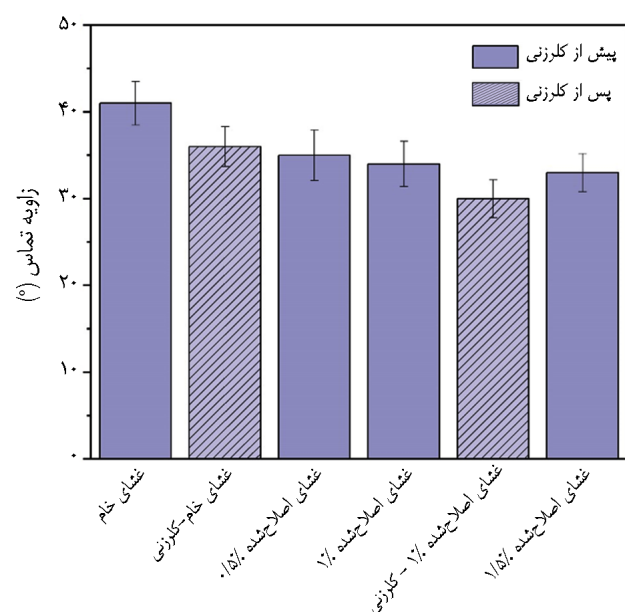
## ۵-۲ کلر زنی غشا

غشاهای خام و اصلاح شده تجاری با محلول پلیمر درخت سان در غلظت بهینه ۱٪ در معرض محلول کلر ۵۰۰ ppm به مدت ۲۴ h قرار گرفت [۱۷، ۱۸]. ابتدا غشاهای خام و اصلاح شده در محلول کلر، در ۴ دمای مختلف ۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ °C نگهداری شدند. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون اسمز مستقیم مشاهده شد، بهترین بازده در دمای ۵ °C امکان پذیر است. در نتیجه، این دما برای بررسی اثر کلر بر عملکرد غشا، انتخاب شد.

## نتایج و بحث

### ۱-۳ بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی غشاها

شکل ۱ نشان دهنده میانگین زاویه تماس آب، روی سطح سه غشای اصلاح شده با محلول پلیمر درخت سان با غلظت های ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ و غشای خام است. با توجه به نتایج مشاهده شد، زاویه تماس غشای خام ۴۱±۲/۵° است که با اصلاح آن مقدار زاویه تماس کاهش یافت. همچنین مشاهده شد، با افزایش غلظت محلول پلیمر درخت سان از ۰/۵٪ به ۱/۵٪، میانگین زاویه تماس از ۳۵±۲/۹° به ۳۳±۲/۲° کاهش یافت. این موضوع نشانگر افزایش ترشوندگی سطح غشاهای اصلاح شده و افزایش آب دوستی آنها با ازدیاد غلظت محلول پلیمر درخت سان است. علت این امر،



شکل ۱- زاویه های تماس غشای خام و غشاهای اصلاح شده پیش و پس از کلر زنی.

۵۰ °C به طور یکنواخت ریخته و به مدت ۵ min برای تشکیل اتصالات عرضی در موقعیت افقی، زمان داده شد. پس از آن، به کمک غلتک تفلونی به آرامی محلول اضافه آن گرفته و در نهایت به مدت ۱۰ min در دمای ۵۰ °C تثبیت شد. در انتها، سطح غشای اصلاح شده با آب مقطر شسته شد. غشای اصلاح شده درون آب مقطر و در یخچال نگهداری شد [۱۲].

### ۴-۲ آزمون اسمز مستقیم

سلول غشایی جریان عرضی با مساحت مؤثر ۱۳/۵۸ cm<sup>2</sup> و دو پمپ الکتریکی ساخت شرکت Lead Fluid Technology برای به گردش درآوردن محلول خوراک و مکند (draw) استفاده شد. همچنین، از ترازوی دیجیتالی ساخت شرکت Shenzhen Amput Electronic Technology برای اندازه گیری کاهش وزن خوراک و دستگاه رسانایی سنج ساخت شرکت Thermo Scientific برای اندازه گیری میزان رسانندگی محلول های خوراک و مکند استفاده شد. برای بررسی عملکرد غشاها، در فشار ۰/۲ bar و سرعت جریان ۴۵ mL/min، از محلول های ۱ و ۳۲ g/L سدیم کلرید به عنوان محلول های خوراک و مکند استفاده شد [۱۳، ۱۴].

پس از پایدار سازی غشا، مقدار شار آب و شار نمک برگشتی (reverse salt flux)، درصد دفع نمک (salt rejection) و مقدار شار مواد محلول برگشتی خاص (specific reverse solute flux, SRSF) هر یک از غشاها، به ترتیب با کمک معادلات (۱) تا (۴) محاسبه شد [۱۵، ۱۶]:

$$J_w = \frac{W_0 - W_e}{\rho A \Delta t} \quad (1)$$

$$J_s = \frac{(W_e \times C_{f,e}) - (W_0 \times C_{f,0})}{\rho A \Delta t} \quad (2)$$

$$R(\%) = \left( 1 - \frac{J_s / J_w}{C_{d,0} + C_{d,e}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

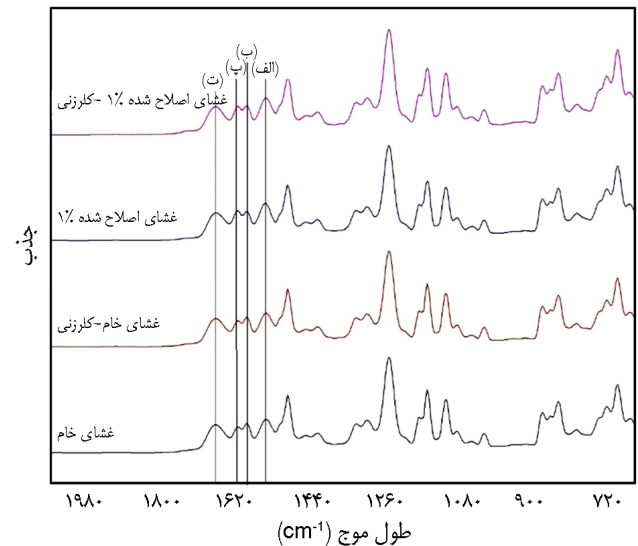
$$SRSF = \frac{\text{Flux}}{\text{Re verse}} \quad (4)$$

که در آن ها،  $W_0$  و  $W_e$  به ترتیب وزن محلول خوراک پیش و پس از آزمایش (g)،  $\rho$  چگالی آب (g/L)،  $A$  مساحت مؤثر غشا (m<sup>2</sup>)،  $C_{f,0}$  و  $C_{f,e}$  به ترتیب غلظت محلول خوراک پیش و پس از آزمایش و  $C_{d,0}$  و  $C_{d,e}$  به ترتیب غلظت محلول مکند پیش و پس از آزمایش است.

خمش‌نی‌تروژن-هیدروژن در صفحه ناشی شده است [۲۱]. پیک در  $1609\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش حلقه کربن=کربن یا ارتعاشات نی‌تروژن-هیدروژن در آمید آروماتیک است [۲۲]. پیک در  $1663\text{ cm}^{-1}$  که به آمید ۱ نسبت داده شده، مربوط به کشش کربن=اکسیژن و کربن-نی‌تروژن و ارتعاشات تغییر شکل کربن-کربن-نی‌تروژن است [۲۳، ۲۴]. پیک  $1580\text{ cm}^{-1}$  که مربوط به پلی‌سولفون است، به عنوان پیک استاندارد در نظر گرفته شده و تمام طیف‌ها نسبت به آن نرمال شد. با مقایسه شدت پیک‌ها در  $1541\text{ cm}^{-1}$  و  $1609\text{ cm}^{-1}$  برای دو غشای خام و اصلاح‌شده پیش از کلرزی، مشاهده شد، شدت پیک‌ها برای غشای اصلاح‌شده بیش از غشای خام است. این مسئله حاکی از وجود پیوندهای آمیدی بیشتر در نتیجه واکنش پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان با سطح غشای پلی‌آمیدی است. همچنین مشاهده شد، پیک آمید ۲ در  $1541\text{ cm}^{-1}$  برای دو غشای خام و اصلاح‌شده پیش از کلرزی از شدت و گستردگی بیشتری نسبت به این غشاها پس از کلرزی برخوردار است. علت این موضوع، تجزیه پیوندهای نی‌تروژن-هیدروژن ناشی از جایگزینی هیدروژن با کلر است. افزون بر این دیده شد، شدت پیک در  $1541\text{ cm}^{-1}$  برای غشای اصلاح‌شده بیش از غشای خام است. این افزایش شدت ناشی از وجود گروه‌های فعال آمیدی به علت واکنش پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان با سطح غشای پلی‌آمیدی و در دسترس بودن آن‌ها در برابر کلر بوده که در نتیجه موجب حفظ گروه‌های آمیدی در برابر حمله کلر شده است [۵، ۱۰].

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشاها را نشان می‌دهد. در هر ۴ غشا تصاویر برگ‌مانند مشاهده می‌شود. این تصاویر برگ‌مانند برای غشاها کلرزه از یکنواختی کمتری برخوردار بوده که به علت از بین رفتن گروه‌های آمیدی در برابر حمله کلر است [۹، ۱۰].

شکل ۴ مقادیر شارهای آب، نمک برگشتی و مواد محلول برگشتی خاص غشای خام و سه غشای اصلاح‌شده با غلظت‌های ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ محلول پلیمر درخت‌سان را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که مقدار شار آب غشای اصلاح‌شده با ۰/۵٪ محلول پلیمر درخت‌سان، به نسبت غشای خام از  $1/1 \pm 0/5$  به  $4/5 \pm 0/6\text{ LMH}$  (که  $1\text{ LMH} = 1\text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) کاهش یافت. علت فشرده‌تر و متراکم‌تر شدن سطح غشا، پیوند با پلیمر درخت‌سان است [۲۵]. همچنین مشاهده شد، با افزایش غلظت محلول از ۰/۵ به ۱ و ۱/۵٪ مقدار شار آب به ترتیب به  $4/7 \pm 0/6\text{ LMH}$  و  $4/8 \pm 0/1\text{ LMH}$  افزایش یافت. علت این مسئله، افزایش گروه‌های آب‌دوست انتهایی آمین بر سطح غشا بوده



شکل ۲- طیف زیرقرمز غشاها خام و اصلاح‌شده پیش و پس از کلرزی: (الف) آمید ۲ (ارتعاشات خمش،  $1541\text{ cm}^{-1}$ )، (ب) پلی‌سولفون (ارتعاشات کششی،  $1580\text{ cm}^{-1}$ )، (پ) آمید آروماتیک (ارتعاشات کششی،  $1609\text{ cm}^{-1}$ ) و (ت) آمید ۱ (ارتعاشات کششی،  $1663\text{ cm}^{-1}$ ).

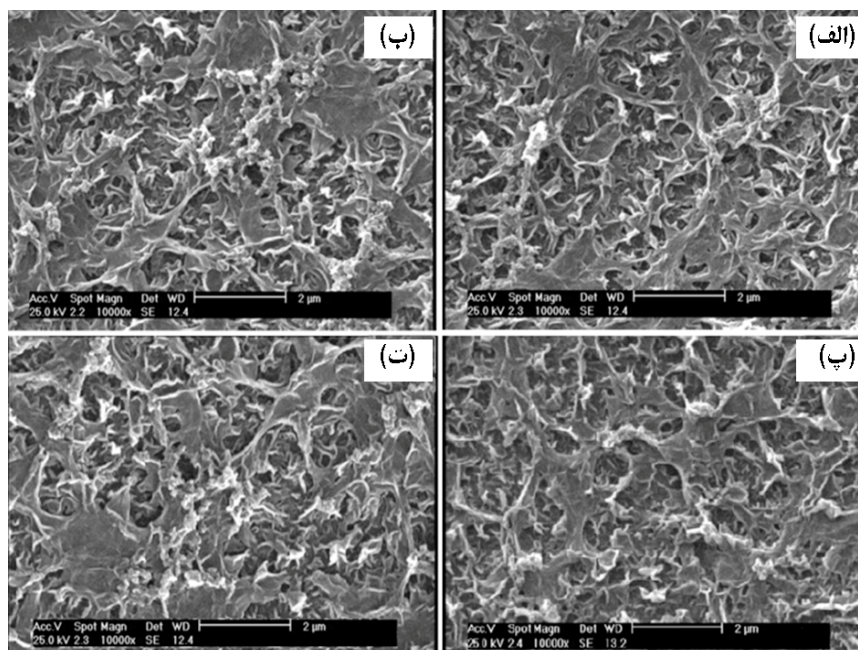
افزایش گروه‌های آب‌دوست و قطبی انتهایی مانند آمین در محلول درخت‌سان با افزایش میزان غلظت است.

همچنین، میانگین زاویه تماس غشای خام پس از کلرزی از  $41 \pm 2/5$  به  $36 \pm 2/3$  کاهش و میانگین زاویه تماس غشای اصلاح‌شده بهینه ۱٪ از  $34 \pm 2/5$  به  $30 \pm 2/2$  کاهش یافت. افزایش آب‌دوستی پس از کلرزی به تشکیل گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید ناشی از آبکافت پیوند کربن-نی‌تروژن نسبت داده شده است [۱۹].

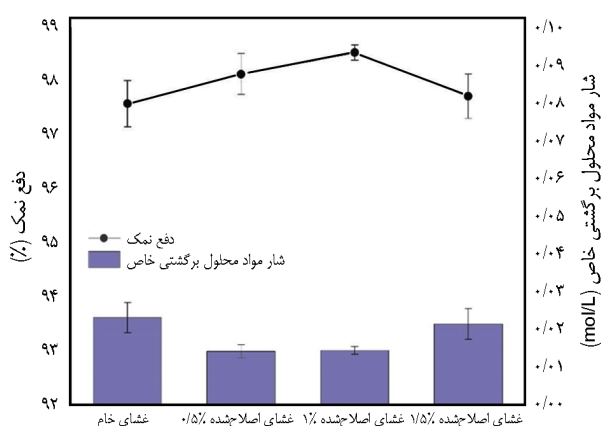
در شکل ۲ طیف زیرقرمز غشاها خام و اصلاح‌شده بهینه با محلول ۱٪ وزنی-حجمی پلیمر درخت‌سان، پیش و پس از کلرزی نشان داده شده است. در تمام غشاها، به علت وجود لایه تقویت‌کننده پلی‌سولفون، پیک در محدوده  $1580$ ،  $1504$  و  $1488\text{ cm}^{-1}$  دیده شد که با ارتعاشات کششی گروه آروماتیک در ارتباط است. در محدوده  $1385$ – $1365\text{ cm}^{-1}$  پیک ضعیف کربن-هیدروژن مربوط به  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  و در محدوده  $1350$ – $1280\text{ cm}^{-1}$  و  $1145$ – $1180\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب پیک‌های مربوط به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن  $\text{SO}_2$  است. افزون بر این، پیک در محدوده  $1245\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن کربن-اکسیژن-کربن گروه آریل-اکسیژن-آریل وجود دارد [۲۰].

در هر ۴ غشا، پیک‌های پلی‌آمیدی در  $1541$ ،  $1609$  و  $1663\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. پیک در  $1541\text{ cm}^{-1}$  مربوط به آمید ۲ بوده که از حرکت

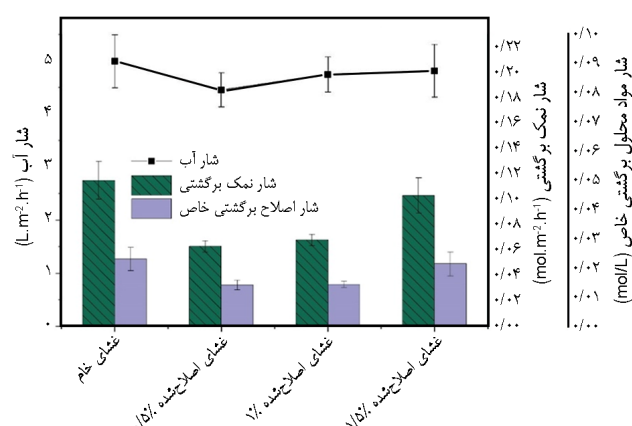




شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح غشای: (الف) خام، (ب) خام کلرزده، (پ) اصلاح شده ۱٪ و (ت) اصلاح شده ۱٪ کلرزده.



شکل ۵- درصد دفع نمک و شار مواد محلول برگشتی خاص غشاهای اصلاح شده و خام.



شکل ۴- شارهای آب، نمک برگشتی و مواد محلول برگشتی خاص غشاهای اصلاح شده و خام.

برگشتی خاص غشاهای خام و اصلاح شده با غلظت های ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ محلول پلیمر درخت سان است. نتایج نشان داد، درصد دفع نمک غشای خام  $97/6 \pm 0/9$  است که با اصلاح آن در غلظت های ۰/۵ و ۱٪ به ترتیب به  $98/2 \pm 0/8$  و  $98/5 \pm 0/3$  افزایش یافت. علت این افزایش، فشرده تر و متراکم تر شدن سطح غشا در اثر پیوند با پلیمر درخت سان است [۲۵]. با افزایش غلظت از ۱٪ به ۱/۵٪ مشاهده شد، دفع نمک به  $97/7 \pm 0/8$  کاهش یافته است. علت آن واکنش گروه های آب دوست انتهایی آمین با یکدیگر در نتیجه افزایش غلظت محلول پلیمر درخت سان و تشکیل حفره هایی بر

که موجب افزایش مقدار ترشوندگی و آب دوستی غشاست. برای مقایسه بهتر غشاهای، نتایج شار مواد محلول برگشتی خاص هر یک از غشاهای رسم شد. مشاهده شد، غشای خام با مقدار  $0/23 \text{ mol/L}$  بیشترین و غشای اصلاح شده با  $0/14 \text{ mol/L}$  از کمترین شار مواد محلول برگشتی خاص برخوردارند.

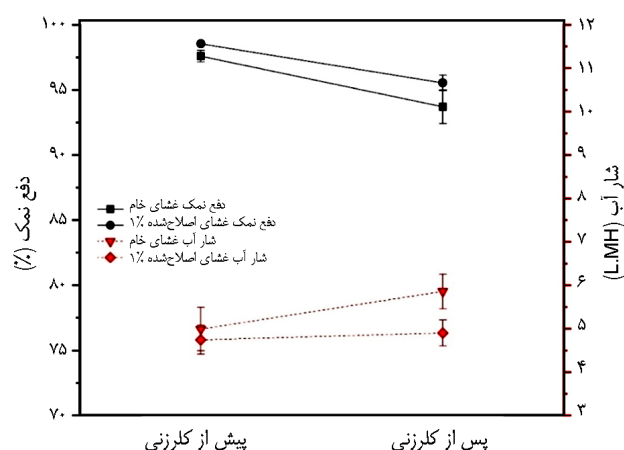
### ۲-۳ عملکرد جداسازی غشا

شکل ۵ نشان دهنده مقدار درصد دفع نمک و شار مواد محلول

شار آب برای غشای اصلاح شده از  $4/7 \pm 0/6$  به  $4/9 \pm 0/6$  LMH (۴٪) افزایش یافت. کلرژنی باعث کاهش درصد دفع نمک در هر دو غشا شد که ممکن است، نشانگر تخریب ساختار لایه پلی آمیدی ناشی از کاهش اتصال عرضی و تبلور آن باشد [۵،۲۶]، به گونه ای که درصد دفع نمک غشای خام از  $97/6 \pm 0/9$  به  $93/7 \pm 1/5$  (۴٪) و غشای اصلاح شده از  $98/5 \pm 0/3$  به  $95/5 \pm 1/2$  (۳٪) کاهش یافت. با توجه به مقدار شار آب و درصد دفع نمک غشاها پیش و پس از کلرژنی، غشای اصلاح شده عملکرد بهتری نسبت به غشای خام نشان داد. این مسئله ناشی از وجود گروه های فعال آمیدی به علت واکنش پلی (آمیدوآمین) درخت سان با سطح غشای پلی آمیدی و در دسترس بودن آن ها در برابر کلر است.

در مطالعه ای وطن پور و سندگل [۲۷] نشان دادند، اصلاح سطح غشای تجاری کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی ((TFC BW30 (filmtec) به وسیله پلی (آمیدوآمین) درخت سان باعث بهبود عملکرد غشا در برابر کلر (۱۰۰۰ ppm.h و pH=۴) شده است. نتایج نشان داد، مقدار افت شار آب غشای اصلاح شده با پلیمر درخت سان، از ۷۷/۲٪ به ۶۱٪ و مقدار افت دفع نمک از ۳/۹۵٪ به ۱/۱۵٪ نسبت به غشای تجاری اصلاح نشده، کاهش یافته است. همچنین دیده شد، با اصلاح سطح غشای تجاری با پلیمر درخت سان و گرافن اکسید، مقدار افت شار آب و دفع نمک به ترتیب به ۵۸/۹٪ و ۰/۹۳٪ کاهش یافت. در جدول ۱ برخی از مطالعات انجام شده در زمینه مقاومت غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی به کلر در سامانه اسمز معکوس آمده است.

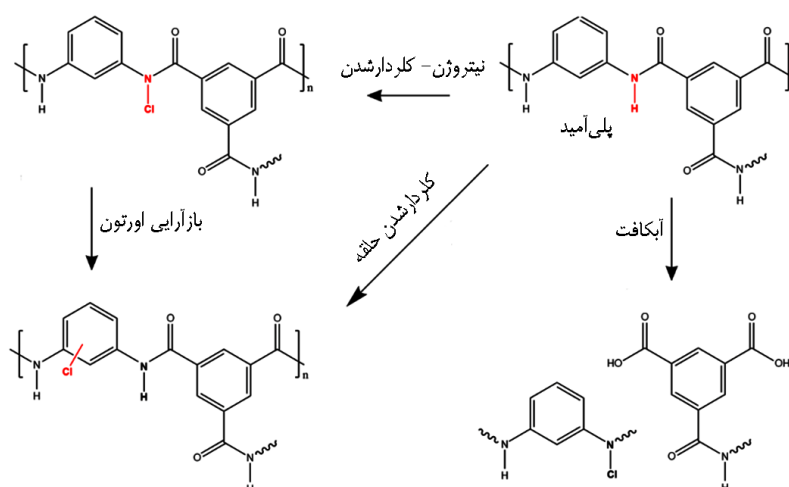
در جدول ۲ مقایسه ای از این پژوهش با برخی مطالعات انجام شده در زمینه مقاومت غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی به کلر،



شکل ۶- درصد دفع نمک و شار آب دو غشای خام و اصلاح شده ۱٪ پیش و پس از کلرژنی.

سطح غشاست. این حفره ها باعث کاهش دفع نمک شده اند. همچنین مشاهده شد، میان شار مواد محلول برگشتی خاص و دفع نمک رابطه معکوس وجود دارد و هرچه شار مواد محلول برگشتی خاص غشا کمتر باشد، میزان گزینش پذیری آن بیشتر است. با توجه به نتایج حاصل از این آزمایش ها، غشای اصلاح شده با محلول ۱٪ پلیمر درخت سان، به عنوان غشای بهینه در نظر گرفته شد.

شکل ۶ نشان دهنده شار آب و درصد دفع نمک دو غشای خام و اصلاح شده با ۱٪ پلیمر درخت سان پیش و پس از قرارگیری در محلول کلر است. دیده شد، شار آب هر دو غشا پس از کلرژنی افزایش یافت که علت آن آبکافت زنجیر پلی آمیدی ناشی از کلر است. بیشترین افزایش شار آب برای غشای خام است که از  $5/0 \pm 1/1$  به  $5/8 \pm 0/8$  (۱۶٪) افزایش یافت. این در حالی است که



شکل ۷- سازوکارهای نیتروژن-کلردار شدن، کلر دار شدن حلقه و آبکافت در حمله کلر به غشای پلی آمیدی.

جدول ۱- مطالعات انجام شده در زمینه مقاومت به کلر غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی در سامانه اسمز معکوس.

| مرجع | شرایط کلرزنی |                                | پس از کلرزنی |              | پیش از کلرزنی |              | شرایط آزمون اسمز معکوس |                       | نوع غشا                                             |
|------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------|--------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
|      | pH           | در معرض سدیم هیپوکلریت (ppm.h) | دفع نمک (%)  | شار آب (LMH) | دفع نمک (%)   | شار آب (LMH) | فشار (bar)             | غلظت سدیم کلرید (ppm) |                                                     |
| ۱۷   | ۹            | ۱۲۰۰۰                          | ۹۷/۳         | ۳۵/۲         | ۹۸/۶          | ۱۶/۱         | ۲۰                     | ۳۰۰۰                  | TFC                                                 |
|      | ۹            | ۱۲۰۰۰                          | ۹۶/۸         | ۶۵           | ۹۶/۶          | ۳۹           | ۲۰                     | ۳۰۰۰                  | TFN-HNT-G2                                          |
| ۲۲   | ۱۰/۵         | ۱۰۰۰۰                          | ۸۰/۴         | ۱۶/۹         | ۸/۶           | ۱۵/۱         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | TFC                                                 |
|      | ۱۰/۵         | ۱۰۰۰۰                          | ۹۷/۵         | ۱۹/۸         | ۹۷/۵          | ۱۶/۷         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | ایزوفتالویل کلرید                                   |
| ۲۸   | ۹            | ۱۵۰۰۰                          | ۹۸/۵         | ۱۴/۵         | ۹۸/۲          | ۱۵/۲         | ۵                      | ۵۰۰                   | TFC BW30FR (Dow)                                    |
|      | ۹            | ۱۵۰۰۰                          | ۹۵/۹         | ۴۲/۹         | ۹۸/۱          | ۲۶           | ۵                      | ۵۰۰                   | TFC (Hangzhou Tianchuang)                           |
|      | ۹            | ۱۵۰۰۰                          | ۹۸/۴         | ۲۹/۵         | ۹۸/۴۵         | ۲۸/۸         | ۵                      | ۵۰۰                   | g-TFC (پلی وینیل الکل)                              |
| ۲۹   | ۷            | ۴۸۰۰۰                          | ۹۱/۱         | ۳۲/۵         | ۹۹/۳          | ۹/۱۸         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | TFC                                                 |
|      | ۷            | ۴۸۰۰۰                          | ۹۹/۱         | ۱۷/۸         | ۹۹/۴          | ۱۶/۱         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | g-TFN (گرافن اکسید (GO))                            |
| ۳۰   | ۴            | ۱۰۰۰                           | ۹۳/۷         | ۱۲۴          | ۹۷            | ۱۰۵/۸        | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | TFC RE4024-TL (Woongjin)                            |
|      | ۴            | ۱۰۰۰                           | ۹۴/۹         | ۹۰           | ۹۶/۹          | ۷۹/۵         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | g-TFC RE4024-TL (ایمیدازولیدینیل اوره) <sup>۱</sup> |
| ۲۷   | ۴            | ۱۰۰۰                           | ۹۲/۳         | ۷/۹          | ۹۶/۱          | ۳۴/۶         | ۱۵                     | ۲۰۰۰                  | TFC BW30 (Filmtec)                                  |
|      | ۴            | ۱۰۰۰                           | ۹۴/۱         | ۱۲/۶         | ۹۵/۲          | ۳۲/۳         | ۱۵                     | ۲۰۰۰                  | TFC BW30-g-PAMAM                                    |
|      | ۴            | ۱۰۰۰                           | ۹۶/۳         | ۱۰/۲         | ۹۷/۲          | ۳۴/۸         | ۱۵                     | ۲۰۰۰                  | TFC BW30-g-PAMAM-GO                                 |
| ۲۲   | ۳/۵          | ۱۰۰۰۰                          | ۶۲/۵         | ۲۵/۸         | ۹۸/۶          | ۱۵/۱         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | TFC                                                 |
|      | ۳/۵          | ۱۰۰۰۰                          | ۸۰           | ۲۰/۸         | ۹۷/۵          | ۱۶/۷         | ۱۵/۵                   | ۲۰۰۰                  | ایزوفتالویل کلرید                                   |
| ۳۱   | -            | ۵۰۰                            | ۶۷/۱         | ۴۸/۶         | ۹۸            | ۲۲/۱         | ۵۵                     | ۳۵۰۰۰                 | TFC                                                 |
|      | -            | ۵۰۰                            | ۷۵/۲         | ۳۸/۹         | ۹۴/۱          | ۳۱/۱         | ۵۵                     | ۳۵۰۰۰                 | TFC/aPES                                            |
|      | -            | ۵۰۰                            | ۸۲/۵         | ۳۸/۴         | ۹۷/۷          | ۳۴/۵         | ۵۵                     | ۳۵۰۰۰                 | <sup>۲</sup> TFN/aPES-HBP-g-silica                  |

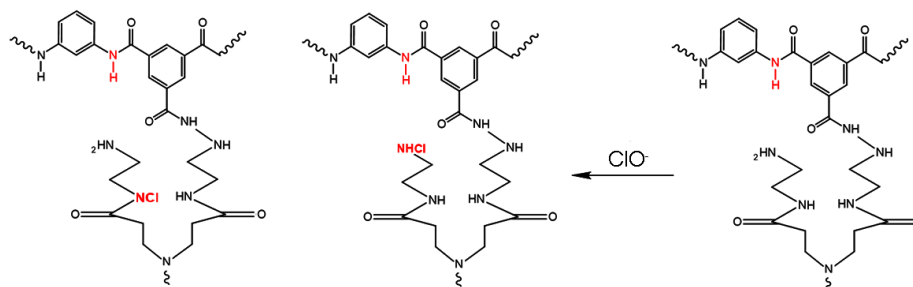
<sup>۱</sup> پیوند و قابل کاهش، داده ها پس از یک چرخه کلرزنی و<sup>۲</sup> پلی (آریل اتر سولفون) - پیوند یافته با نانوذرات سیلیکا و \* دفع نمک بر اساس رسانندگی محلول.



جدول ۲- مقایسه مطالعات انجام‌شده در زمینه مقاومت به کلر غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی‌آمیدی در سامانه اسمز مستقیم.

| مرجع      | شرایط کلرزنی |                                | پس از کلرزنی         |              | پیش از کلرزنی        |              | شرایط آزمون اسمز مستقیم |                       | نوع غشا                               |
|-----------|--------------|--------------------------------|----------------------|--------------|----------------------|--------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
|           | pH           | در معرض سدیم هیپوکلریت (ppm.h) | شار نمک برگشتی (GMH) | شار آب (LMH) | شار نمک برگشتی (GMH) | شار آب (LMH) | سدیم کلرید (M)          | غلظت سدیم کلرید (g/L) |                                       |
| این پژوهش | ۵/۵          | ۱۲۰۰۰                          | ۱۷/۳                 | ۵/۸          | ۶/۷۲                 | ۵/۰          | ۰/۵۴                    | ۱                     | غشای خام                              |
|           | ۵/۵          | ۱۲۰۰۰                          | ۵/۱                  | ۴/۹          | ۳/۹۷                 | ۴/۷          | ۰/۵۴                    | ۱                     | غشای اصلاح‌شده با ۱٪                  |
| ۳۲        | ۵/۵          | ۲۰۰۰                           | ۱/۱                  | ۰/۶          | ۲۴/۳                 | ۱۷           | ۲                       | DI                    | TFC                                   |
|           | ۵/۵          | ۸۰۰۰                           | ۴/۳                  | ۴            | ۲۴/۳                 | ۱۷           | ۲                       | DI                    | TFC                                   |
|           | ۵/۵          | ۲۰۰۰                           | ۱۴/۴                 | ۲/۹          | ۲۵/۲                 | ۲۲/۷         | ۲                       | DI                    | <sup>۱</sup> TFC/ASM-3                |
|           | ۵/۵          | ۸۰۰۰                           | ۱۴/۳                 | ۴/۳          | ۲۵/۲                 | ۲۲/۷         | ۲                       | DI                    | TFC/ASM-3                             |
|           | -            | ۱۰۰۰                           | ۲۱۰                  | ۵            | ۵/۵                  | ۱۲/۷         | ۱                       | DI                    | TFC                                   |
| ۳۳        | -            | ۲۴۰۰۰                          | -                    | -            | ۵/۵                  | ۱۲/۷         | ۱                       | DI                    | TFC                                   |
|           | -            | ۱۰۰۰                           | ۴                    | ۸/۸          | ۴/۳                  | ۸/۳          | ۱                       | DI                    | <sup>۱</sup> LDH <sub>de</sub> -TFC-3 |
|           | -            | ۲۴۰۰۰                          | ۲۳                   | ۱۴/۳         | ۴/۳                  | ۸/۳          | ۱                       | DI                    | LDH <sub>de</sub> -TFC-3              |
|           | ۷            | ۱۲۰۰۰                          | >۹۰                  | ۳۳           | ۲/۵                  | ۲۰           | ۱                       | DI                    | TFC                                   |
| ۹         | ۷            | ۱۶۰۰۰                          | >۱۷۰                 | ۲۸           | ۲/۵                  | ۲۰           | ۱                       | DI                    | TFC                                   |
|           | ۷            | ۱۲۰۰۰                          | <۷                   | ۳۹/۵         | ۴/۳                  | ۲۵           | ۱                       | DI                    | <sup>۲</sup> TFC/QDAP-0.6             |
|           | ۷            | ۱۶۰۰۰                          | ۷/۷۳                 | ۴۱           | ۴/۳                  | ۲۵           | ۱                       | DI                    | TFC/QDAP-0.6                          |
|           | ۷            | ۴۸۰۰۰                          | ۴۱/۹                 | ۳۹           | ۱۵/۶                 | ۱۶/۵         | ۲                       | DI                    | TFC                                   |
| ۳۴        | ۷            | ۴۸۰۰۰                          | ۱۳/۸                 | ۳۸/۳         | ۱۲/۵                 | ۳۵/۵         | ۲                       | DI                    | <sup>۲</sup> TFC- PEI- 5p             |
|           | ۷            | ۴۸۰۰۰                          | ۱۵/۶                 | ۲۹/۷         | ۱۴/۱                 | ۲۷           | ۲                       | DI                    | <sup>۵</sup> TFC- PEI- 5c             |

<sup>۱</sup> مجموعه‌ای از مواد سولفونات آروماتیک با آب‌دوستی زیاد (ASMs)،<sup>۲</sup> اتصال نانوذرات هیدروکسید دولایه به غشا با روش رسوبی (LDH<sub>de</sub>).<sup>۳</sup> اصلاح سطح غشا با ۶۲-دی‌آمینو پیریدین (۰/۶٪ wt) و <sup>۳</sup> پروموپروپیونیک اسید،<sup>۴</sup> اصلاح سطح با پلی‌اتیلن ایمین و فسفونیک اسید و<sup>۵</sup> اصلاح سطح با پلی‌اتیلن ایمین و کربوکسیلیک اسید.



شکل ۸- واکنش کلر با گروه‌های آمین و آمید پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان.

## نتیجه‌گیری

در سامانه اسمز مستقیم آمده است.

ناپایداری غشاهای کامپوزیتی فیلم نازک پلی آمیدی تجاری در برابر کلر، از چالش‌های جدی برای نمک‌زدایی آب است. در این پژوهش، با استفاده از اصلاح سطح غشای تجاری پلی آمیدی به کمک پلیمر پرشاخه معادل نسل ۲ پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان در سه غلظت ۰/۵، ۱ و ۱/۵٪ وزنی-حجمی به این مسئله پرداخته شد. نتایج آزمون اسمز مستقیم نشان داد، با اصلاح غشای تجاری مقدار شار آب کمی کاهش و درصد دفع نمک به نسبت غشای خام افزایش یافته است. آزمایش‌های کلرزی همراه با بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی تأیید کرد، گروه‌های آمین و آمید اضافی در پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان به عنوان رباینده کلر عمل کرده و از غشای تجاری تا حدودی محافظت کرده است. با این حال، سازوکار دقیق کلرزی غشا باید موضوع پژوهش‌های بیشتری قرار گیرد. با توجه به نتایج مشاهده شد، مقدار شار آب برای غشای خام از  $5/0 \pm 1/1$  به  $5/8 \pm 0/8$  LMH (۱۶٪) و شار آب برای غشای اصلاح‌شده بهینه با غلظت ۱٪ از  $4/7 \pm 0/6$  به LMH  $4/9 \pm 0/6$  (۴٪)، افزایش یافت. همچنین دیده شد، درصد دفع نمک غشای خام از  $97/6 \pm 0/9$  به  $93/7 \pm 1/5$  (۴٪) و غشای اصلاح‌شده از  $98/5 \pm 0/3$  به  $95/5 \pm 1/2$  (۳٪) کاهش یافت. نتایج این پژوهش نشان از بهبود ویژگی غشا پس از اصلاح سطح با ترکیبات آمین درخت‌سان، به‌ویژه مقاومت به کلرزی دارد.

## مراجع

[1] M. Li, Z. Lv, J. Zheng, J. Hu, C. Jiang, M. Ueda, X. Zhang, and L. Wang, "Positively charged nanofiltration membrane with dendritic surface for toxic element removal", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 784-792, 2017.

## ۳-۳ سازوکار پیشنهادی تخریب لایه پلی آمیدی به وسیله کلر

شکل ۷ سازوکار پیشنهادی حمله کلر به لایه پلی آمیدی غشای کامپوزیتی فیلم نازک را نشان می‌دهد. یکی از این سازوکارها، حمله بار جزئی مثبت کلر به جفت الکترون ناپیوندی نیتروژن گروه آمید و مختل شدن پیوند هیدروژنی موجود در لایه پلی آمیدی، معروف به نیتروژن-کلردار شدن (N-chlorination) و جایگزینی اتم کلر با هیدروژن گروه آمیدی است. این فرایند ممکن است به وسیله آبکافت و شکاف پیوند کربن-نیتروژن در لایه پلی آمیدی دنبال شود. سازوکار دیگر، تخریب برگشت‌ناپذیر زنجیرهای موجود در لایه پلی آمید به وسیله کلردار شدن حلقه با حمله مستقیم کلر به حلقه آروماتیک است. سازوکار پیشنهادی دیگر، حمله سریع کلر به پیوند نیتروژن-کربن و به دنبال آن کاهش کلر از حلقه آروماتیک از طریق بازآرایی درون مولکولی، معروف به بازآرایی‌های اورتون (Orton rearrangements) و آبکافت است. به‌طور کلی، کلر به جفت الکترون نیتروژن آمید و حلقه آروماتیک در لایه پلی آمیدی حمله کرده، که به تغییر شکل در زنجیر پلیمر یا شکاف زنجیری در پیوندهای آمید منجر شده است [۳۵، ۲۶].

در شکل ۸ نقش دفاعی گروه‌های آمین در دسترس پلی(آمیدوآمین) درخت‌سان در برابر حمله مستقیم کلر به لایه پلی آمیدی نشان داده شده است. وجود گروه‌های آمین در دسترس پس از اصلاح سطح، سبب واکنش کلر آزاد به جای حمله به لایه پلی آمیدی است، از این رو، مقاومت به کلر برای غشای اصلاح‌شده توجیه می‌شود.

[2] P. Lu, S. Liang, T. Zhou, X. Mei, Y. Zhang, C. Zhang, A. Umar, H. Wang, and Q. Wang, "Typical thin-film composite (TFC) membranes modified with inorganic nanomaterials for forward osmosis: a review", *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, vol. 8, no. 11, pp. 906-

- 916, 2016.
- [3] W.J. Koros and C. Zhang, "Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes", *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 289-297, 2017.
- [4] R. Verbeke, W. Arts, E. Dom, M. Dickmann, W. Egger, G. Koeckelberghs, A. Szymczyk, and I.F. Vankelecom, "Transferring bulk chemistry to interfacial synthesis of TFC-membranes to create chemically robust poly(epoxyether) films", *J. Membr. Sci.*, vol. 582, pp. 442-453, 2019.
- [5] R. Verbeke, V. Gomez, and I.F. Vankelecom, "Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 72, pp. 1-15, 2017.
- [6] N. Park, B. Kwon, I.S. Kim, and J. Cho, "Biofouling potential of various NF membranes with respect to bacteria and their soluble microbial products (SMP): characterizations, flux decline, and transport parameters", *J. Membr. Sci.*, vol. 258, no. 1-2, pp. 43-54, 2005.
- [7] A. Ettori, E. Gaudichet-Maurin, J.-C. Schrotter, P. Aimar, and C. Causserand, "Permeability and chemical analysis of aromatic polyamide based membranes exposed to sodium hypochlorite", *J. Membr. Sci.*, vol. 375, no. 1-2, pp. 220-230, 2011.
- [8] M. Al-Abri, B. Al-Ghafri, T. Bora, S. Dobretsov, J. Dutta, S. Castelletto, L. Rosa, and A. Boretti, "Chlorination disadvantages and alternative routes for biofouling control in reverse osmosis desalination", *NPJ Clean Water*, vol. 2, no. 1, pp. 1-16, 2019.
- [9] J. Wang, S. Zhang, P. Wu, W. Shi, Z. Wang, and Y. Hu, "In situ surface modification of thin-film composite polyamide membrane with zwitterions for enhanced chlorine resistance and transport properties", *ACS Appl. Mater. Interf.*, vol. 11, no. 12, pp. 12043-12052, 2019.
- [10] C. Liu, Y. Guo, X. Wei, C. Wang, M. Qu, D.W. Schubert, and C. Zhang, "An outstanding antichlorine and antibacterial membrane with quaternary ammonium salts of alkenes via in situ polymerization for textile wastewater treatment", *Chem. Eng. J.*, vol. 384, pp. 123306, 2020.
- [11] D.A. Bosman, H. Janssen, and E. Meijer, "About dendrimers: structure, physical properties, and applications", *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1665-1688, 1999.
- [12] A. Sarkar, P.I. Carver, T. Zhang, A. Merrington, K.J. Bruza, J.L. Rousseau, S.E. Keinath, and P.R. Dvornic, "Dendrimer-based coatings for surface modification of polyamide reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.*, vol. 349, no. 1-2, pp. 421-428, 2010.
- [13] J.R. McCutcheon, R.L. McGinnis, and M. Elimelech, "A novel ammonia—carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process", *Desalination*, vol. 174, no. 1, pp. 1-11, 2005.
- [14] P. Zhao, B. Gao, Q. Yue, S. Liu, and H.K. Shon, "The performance of forward osmosis in treating high-salinity wastewater containing heavy metal  $Ni^{2+}$ ", *Chem. Eng. J.*, vol. 288, pp. 569-576, 2016.
- [15] N. Akther, S. Daer, Q. Wei, I. Janajreh, and S.W. Hasan, "Synthesis of polybenzimidazole (PBI) forward osmosis (FO) membrane and computational fluid dynamics (CFD) modeling of concentration gradient across membrane surface", *Desalination*, vol. 452, pp. 17-28, 2019.
- [16] B. Hu, M. Jiang, S. Zhao, X. Ji, Q. Shu, B. Tian, T. He, and L. Zhang, "Biogas slurry as draw solution of forward osmosis process to extract clean water from micro-polluted water for hydroponic cultivation", *J. Membr. Sci.*, vol. 576, pp. 88-95, 2019.
- [17] F. Asempour, S. Akbari, M.H. Kanani-Jazi, A. Atashgar, T. Matsuura, and B. Kruczek, "Chlorine-resistant TFN RO membranes containing modified poly (amidoamine) dendrimer-functionalized halloysite nanotubes", *J. Membr. Sci.*, vol. 623, pp. 119039, 2021.
- [18] A. Simon, L.D. Nghiem, P. Le-Clech, S.J. Khan, and J.E. Drewes, "Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes", *J. Membr. Sci.*, vol. 340, no. 1-2, pp. 16-25, 2009.
- [19] V.T. Do, C.Y. Tang, M. Reinhard, and J.O. Leckie, "Effects of chlorine exposure conditions on physiochemical properties and performance of a polyamide membrane Mechanisms and implications", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 24, pp. 13184-13192, 2012.
- [20] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, and J.O. Leckie, "Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry", *Desalination*, vol. 242, no. 1-3, pp. 149-167, 2009.
- [21] Y.-N. Kwon and J.O. Leckie, "Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes: I. Changes in chemical/morphological properties", *J. Membr. Sci.*, vol. 283, no. 1-2, pp. 21-26, 2006.
- [22] Y. Yao, W. Zhang, Y. Du, M. Li, L. Wang, and X. Zhang, "Toward enhancing the chlorine resistance of reverse osmosis membranes: an effective strategy via an end-capping technology", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 3, pp. 1296-1304, 2019.
- [23] D. Emadzadeh, W. Lau, M. Rahbari-Sisakht, H. Ilbeygi, D. Rana, T. Matsuura, and A. Ismail, "Synthesis, modification and optimization of titanate nanotubes—

- polyamide thin film nanocomposite (TFN) membrane for forward osmosis (FO) application”, *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 243-251, 2015.
- [24] C.Y. Tang, Y.-N. Kwon, and J.O. Leckie, “Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: II. membrane physiochemical properties and their dependence on polyamide and coating layers”, *Desalination*, vol. 242, no. 1-3, pp. 168-182, 2009.
- [25] X. Zhao, J. Li, and C. Liu, “Improving the separation performance of the forward osmosis membrane based on the etched microstructure of the supporting layer”, *Desalination*, vol. 408, pp. 102-109, 2017.
- [26] J. Glater, S.-k. Hong, and M. Elimelech, “The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane”, *Desalination*, vol. 95, no. 3, pp. 325-345, 1994.
- [27] V. Vatanpour and A. Sanadgol, “Surface modification of reverse osmosis membranes by grafting of polyamidoamine dendrimer containing graphene oxide nanosheets for desalination improvement”, *Desalination*, vol. 491, pp. 114442, 2020.
- [28] Y. Hu, K. Lu, F. Yan, Y. Shi, P. Yu, S. Yu, S. Li, and C. Gao, “Enhancing the performance of aromatic polyamide reverse osmosis membrane by surface modification via covalent attachment of polyvinyl alcohol (PVA)”, *J. Membr. Sci.*, vol. 501, pp. 209-219, 2016.
- [29] H.-R. Chae, J. Lee, C.-H. Lee, I.-C. Kim, and P.-K. Park, “Graphene oxide-embedded thin-film composite reverse osmosis membrane with high flux, anti-biofouling, and chlorine resistance”, *J. Membr. Sci.*, vol. 483, pp. 128-135, 2015.
- [30] J. Xu, Z. Wang, L. Yu, J. Wang, and S. Wang, “A novel reverse osmosis membrane with regenerable anti-biofouling and chlorine resistant properties”, *J. Membr. Sci.*, vol. 435, pp. 80-91, 2013.
- [31] S.G. Kim, J.H. Chun, B.-H. Chun, and S.H. Kim, “Preparation, characterization and performance of poly (arylene ether sulfone)/modified silica nanocomposite reverse osmosis membrane for seawater desalination”, *Desalination*, vol. 325, pp. 76-83, 2013.
- [32] Q.-W. Meng and Q. Ge, “Enhancing chlorine resistance and water permeability during forward osmosis separation using superhydrophilic materials with conjugated systems”, *ACS Appl. Mater. Interf.*, vol. 12, no. 31, pp. 35393-35402, 2020.
- [33] P. Lu, S. Liang, T. Zhou, T. Xue, X. Mei, and Q. Wang, “Layered double hydroxide nanoparticle modified forward osmosis membranes via polydopamine immobilization with significantly enhanced chlorine and fouling resistance”, *Desalination*, vol. 421, pp. 99-109, 2017.
- [34] L. Shen, F. Wang, L. Tian, X. Zhang, C. Ding, and Y. Wang, “High-performance thin-film composite membranes with surface functionalization by organic phosphonic acids”, *J. Membr. Sci.*, vol. 563, pp. 284-297, 2018.
- [35] G.-R. Xu, J.-N. Wang, and C.-J. Li, “Strategies for improving the performance of the polyamide thin film composite (PA-TFC) reverse osmosis (RO) membranes: Surface modifications and nanoparticles incorporations”, *Desalination*, vol. 328, pp. 83-100, 2013.