



Enhanced Antibiofouling of Reverse Osmosis Membranes by Surface Modifications

HAMED KARKHANECHI

(Degree)

博士（学術）

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2016-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6078号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006078>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



Dissertation Abstract

Name: Hamed Karkhanechi

Department: Chemical Science and Engineering

Dissertation Title

Enhanced Antibiofouling of Reverse Osmosis Membranes by Surface Modifications

表面修飾による逆浸透膜の耐バイオフィウリング性の向上

Academic Supervisor: Hideto Matsuyama

Enhanced Antibiofouling of Reverse Osmosis Membranes by Surface Modifications

表面修飾による逆浸透膜の耐バイオフィウリング性の向上

1. Introduction

The water shortage problem is one of the most challenge in the world that caused to call 21st century the "water century". Conversely, 97% of Earth's water is saline, thus the desalination process is a main strategy to overcome water shortage problem. Among different methods, reverse osmosis (RO) membrane technology is one of the most popular water purification technologies, because of its properties such as the high salt rejection and permeation rates as well as their excellent chemical, thermal and mechanical stability. However, fouling is a major problem in RO process as well as in other membrane processes. Membrane fouling negatively affects membrane performance by decreasing water permeability. As a result, the costs of membrane processes are increased by higher energy consumption and the frequent need for cleaning and maintenance.

Many studies have been carried out to prevent the fouling in RO processes and various methods have been suggested to control membrane fouling. Membrane fouling can be broadly categorized into inorganic fouling, organic fouling and biofouling. Inorganic fouling is caused by the scale formation at the membrane surface and organic fouling by the deposition of organic foulants (such as surfactants and proteins) on the membrane surface. Biofouling is the undesired attachment of microorganism communities to a membrane

surface. Bacteria adhered to the surface release extracellular polymeric substances (EPS) and consequently, a biofilm EPS matrix with embedded bacteria is formed. Membrane biofouling is a more serious problem than organic fouling, particularly in drinking water production and water treatment, because of the secondary pollutants generated as metabolic products of the bacteria that have attached and grown on the membrane surface. In addition, biofouling cannot be removed by chlorine treatment or backwashing, while inorganic fouling and organic fouling can be reversed.

Generally, the antibiofouling properties are improved through two main strategies. These strategies are based on two important properties. The first strategy is attributed to antibacterial property. This strategy is also divided to biocide leaching (or release killing) and contact killing approaches. The second strategy is based on antiadhesion property.

In biocide leaching approach of the first strategy, the cytotoxic compounds are released from biocide chemicals embedded into the surface. Bacteria will be lysed in the feed solution while a membrane has release killing potential. Thus, the attachment of bacteria on the membrane surface is reduced. In the second approach (contact killing), the surface is modified by antibacterial materials such as antimicrobial peptides and chemicals with quaternary ammonium groups. Generally, the antibacterial properties of membranes are improved by the antibacterial agents including organic and inorganic compounds; however, organic antibacterial agents are limited in their applications because of low heat resistance

and short life time. On the other hand, inorganic antibacterial agents have attracted considerable attention, because the materials show superior durability, low toxicity, good heat resistance and show high activity at low concentrations. Silver is a well-known inorganic antimicrobial agent with a particularly high antibacterial activity. Other inorganic materials used for these purposes include metal hydroxide such as Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 and Cu(OH)_2 .

In the second strategy (adhesion resistance), groups with the same electrostatic charge polarity as bacteria enhances the antiadhesion properties of the membrane surface through electrostatic repulsion between the bacteria and the membrane surface. Zwitterionic monomers, such as methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC), are chemicals with cationic and anionic groups on their backbone structures and are electrically neutral. These zwitterionic monomers are biocompatible and are known for their high hydrophilicity. Thus, grafting zwitterionic monomers onto a membrane surface is another method to improve adhesion resistance.

2. Improvement of antibiofouling performance of RO membranes through biocide release and adhesion resistance

I tried to modify the RO membrane active layer by a deposition of polyelectrolyte multilayers (PEMs) embedded with silver nanoparticles as an inorganic antibacterial agent

to improve antibiofouling properties. The modified membrane was further coated with an amphiphilic polyzwitterion, MPC copolymer with 2-aminoethyl methacrylate (AEMA)

(MPC-co-AEMA). Thus, the modified surface layer consisted of PEMs embedded with silver nanoparticles and polyzwitterion as a top layer. Embedding of silver nanoparticles and polyzwitterion coating were confirmed TEM and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effectiveness of biocide release from the modified membranes was evaluated with *Pseudomonas putida* (*P.putida*) and *Escherichia coli* (*E.coli*) and the antiadhesion property was studied using *P. putida*. The silver nanoparticles embedded within PEMs showed markedly biocidal property. Further experiments confirmed that the dominant mechanism is biocide leaching due to released silver ions. Moreover, polyzwitterion at the top layer showed high antiadhesion properties because of the high hydrophilicity of surface. Thus, the membrane modified by PEMs embedded with silver nanoparticles and polyzwitterion as a top layer showed a high antibiofouling properties, attributed to the combined effect of biocide release and adhesion resistance.

3. *Enhancing the antibiofouling performance of RO membranes using Cu(OH)₂ as an antibacterial agent*

Although silver nanoparticles are very effective to improve the antibacterial properties, high cost and risk to human could be pointed out as their shortcomings. TO

investigate the effect of another inorganic antibacterial agent on antibiofouling properties of the membrane, the RO membrane was modified by adsorption of copper hydroxide (Cu(OH)_2) particles to improve. The secondary maximum contaminant level (SMCL) set by the US Environmental Protection Agency for silver in drinking water is 0.1 mg.l^{-1} , while this level for copper is 1 mg.l^{-1} . This indicates that copper could be used as a disinfectant in drinking water processes with a lower level of risk for human health than silver. Cu(OH)_2 is also considerably cheaper than silver, and thus, a better for commercial applications from both environmental and economic standpoints.

The adsorption of Cu(OH)_2 particles was confirmed by SEM and energy dispersive spectroscopy. The proportion of adsorbed Cu(OH)_2 particles was measured by flame atomic absorption spectrophotometry. The adsorption isotherms of Cu(OH)_2 were measured at different temperatures to determine the adsorption energy. The adsorption amount of Cu(OH)_2 increased with the increase of Cu(OH)_2 concentration and saturated at high concentration. This is the Langmuir type isotherm. Thus, these data were analyzed by the Langmuir adsorption isotherm. Then adsorption coefficients (α) were calculated by Langmuir isotherm equation. The adsorption energy, $\Delta\Phi$ (J.mol^{-1}), was calculated by Arrhenius relationship and adsorption coefficients at different temperatures. The adsorption energy, $\Delta\Phi$

was determined to be $6.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ suggesting that $\text{Cu}(\text{OH})_2$ was physically adsorbed to the membrane surface as the adsorption energy was less than $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

The antibacterial properties of the modified membranes were evaluated by a shake flask test with *E. coli* and the antiadhesion properties were evaluated by an immersion test using *P. putida*. The $\text{Cu}(\text{OH})_2$ modified membranes showed good antibacterial activity compared with the unmodified membranes. The antibacterial activity was attributed to release of Cu^{2+} ions from $\text{Cu}(\text{OH})_2$ particles adsorbed to the membrane. The antiadhesion properties of the membrane were improved by $\text{Cu}(\text{OH})_2$ modification. This is attributed to an increase of the hydrophilicity and negative charge density of the membrane surface. The membrane modified with $\text{Cu}(\text{OH})_2$ particles showed high antibiofouling performance, attributed to a combination of antibacterial and antiadhesion effects.

4. Biofouling resistance of reverse osmosis membrane modified with polydopamine

In another attempt to improve the antibiofouling properties of RO membrane, the membrane surface was modified with Polydopamine (PDA) coating. Generally, a polydopamine (PDA) layer can be formed on any substrate that is immersed in dopamine solution. The deposition of PDA was confirmed by XPS, FTIR and so on. The improvement of antibiofouling property was confirmed by the cross-flow filtration of bacteria (*P. putida*) suspension. In addition, the high antiadhesion property of the PDA modified membrane was

confirmed by the SEM surface images after 20 hours filtration of bacteria suspension. Furthermore, shake flask test in different pH with *E. coli* was confirmed that the PDA modified membrane had a bactericidal property in lower pH. Thus, it was concluded that the antibiofouling property of PDA modified membrane was attributed to the bactericidal property of protonated amine groups of PDA deposited on the membrane surface.

5. Enhanced antibiofouling of RO membranes via polydopamine coating and polyzwitterion immobilization

The polar groups in PDA coating, such as hydroxyl and amine groups improve the hydrophilicity, antifouling and antibiofouling properties of substrate. Moreover, PDA layer containing reactive groups endows a versatile platform for further surface functionalization and immobilization. Thus, I attempted to use the PDA coating as a precursor layer to immobilize a polyzwitterion (PZ), (MPC-co-AEMA), on a membrane surface. The deposition of PDA and PZ was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. The hydrophilicity was not clearly increased by surface modification. Moreover, the membrane surface charge density changed from negative to neutral by PZ immobilization. Nevertheless, the improvement of antibiofouling properties was confirmed by cross-flow filtration of a bacterial (*P. putida*) suspension. The high antiadhesion property of the modified membranes with PDA coating and/or PZ immobilization was confirmed by

scanning electron microscope surface images after 1200 minutes filtration of the bacterial suspension. Moreover, the PDA coating as precursor layer was confirmed to increase the stability of PZ immobilized layer on the membrane surface by the filtration of bacterial suspension after one month immersion into 2 M NaCl aqueous solution.

6. Conclusion

The silver nanoparticles embedded into PEMs and polyzwitterion as a top layer improved the antibiofouling properties due to the combined effect of biocide release and adhesion resistance. The Cu(OH)₂-modified membranes showed good antibacterial activity because of the released Cu²⁺ ions from Cu(OH)₂ particles adsorbed to the membrane. In addition the antiadhesion properties of the Cu(OH)₂-modified membrane were improved This was attributed to an increase of the hydrophilicity and negative charge density of the membrane surface.

The antibiofouling properties of PDA-modified membrane were markedly improved. It was attributed to the bactericidal property of protonated amine groups of PDA deposited on the membrane surface. Furthermore, the PDA coating as precursor layer was confirmed to enhance the stability of PZ immobilized layer on the membrane surface by the filtration of bacterial suspension after one month immersion into 2 M NaCl aqueous solution.

氏名	Hamed Karkhanechi		
論文 題目	Enhanced Antibiofouling of Reverse Osmosis Membranes by Surface Modifications (表面修飾による逆浸透膜の耐バイオフィアウリング性の向上)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	松山秀人
	副 査	教授	西山 寛
	副 査	教授	森 敦紀
	副 査		
	副 査		
要 旨			
近年、水不足が大きな問題になっており、2025年には35億人が水不足に陥るとの報告もある。21世紀は「水の世紀」と呼ばれる所以である。地球の水の大部分は海水で、我々が利用できる河川や湖などの淡水は地球上の水の0.003%しか無い。そのため、蒸留法など種々の方法で海水などの淡水化が試みられてきたが、近年、膜技術による淡水化が経済的、環境的な面から年々関心が高まっている。膜技術は河川水、地下水および海水等から淡水を作るのに非常に有効な技術で、逆浸透(RO)やナノ濾過(NF)プロセスが広く用いられているが、2000年位からは多段蒸留法を抜いてROプロセスが年間淡水製造量でトップになっている。 しかし、ROプロセスは浸透圧以上の外部から加えた圧力を駆動力として、水のみ膜を透過させて行う脱塩で、ファウリングが非常に重大な問題となっている。ファウリングとは原水中のファウラントと呼ばれる物質の膜細孔内および膜面への堆積で、水の透過流束の減少などにより膜システムの機能を減少させてしまう。ファウリングはファウラント物質により、無機ファウリング、有機ファウリングおよびバイオフィアウリングに分類されるが、淡水化プロセスでは特にバイオフィアウリングが問題になっている。バイオフィアウリングは微生物が膜面に付着後、増殖に伴いバイオフィームと呼ばれる細胞外高分子作り、水透過流束、脱塩率を減少させてしまう。近年、多くのRO膜がポリアミドのスキン層を持っており、膜洗浄に塩素処理が出来ないこと、また、いったんバイオフィアウリングが起これしまうと、逆洗により性能を回復させることが困難なため、耐バイオフィアウリング性の向上はROプロセスにおいて非常に重要な課題になっている。 一般的に、膜面に高親水性および負電荷を付与することでファウリングが抑制されることが知られている。膜面の高い親水性は微生物と膜面の疎水性相互作用を減少させ、微生物の膜面への付着を阻害する。また、膜面の負電荷は電気的反発により、微生物の膜面への付着を阻害する。更に、膜面に殺菌性を持った物質を固定化することで耐バイオフィアウリング性の向上が試みられている。 本研究では、まず最初に、非常に強い殺菌力を持つ銀粒子を膜面に固定化することを試みた。次いで、同様に殺菌力を持つ金属水酸化物の固定による耐バイオフィアウリング性の向上を試みた。その後、超親水性物質であるポリドローパミンによる表面修飾で耐バイオフィアウリング性の向上を試みた。また、親水性物質であるポリツヴィッターイオンコーティングの安定性を向上させるため、ポリドローパミン層を膜とポリツヴィッターイオン層との繋ぎ剤として利用することを試みた。 第1章は緒論であり、本論文の背景と本研究の目的を述べた。 第2章では、銀ナノ粒子を含んだPoly(allylamine hydrochloride) (PAH) とpoly(sodium 4-styrene sulfonate) (PSS)による高分子電解質多層膜でRO膜(日東電工製、ES20)の表面を修飾し、更にその上に、ポリツヴィッターイオン(PZ)として、2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) と2-aminoethyl methacrylate (AEMA)の共重合体をコーティングした。 耐細菌性は<i>P.putida</i>と<i>E.coli</i>を用い、シェイクフラスコテストで評価した。また、微生物に対する耐付着性は<i>P.putida</i>を用い、静的付着テストで評価した。その結果、耐バイオフィアウリング性が大幅に向上した事を確認した。これは、銀ナノ粒子のリリースキリングによる殺菌作用、および、トップ層のPZ層が膜面の親水性を向上させた事による微生物に対する耐付着性の向上、これらの二つの相乗効果によりRO膜の耐バイオフィアウリング性が大幅に向上したものと結論した。 また、膜面修飾は塩の阻止率には影響が無かったが、初期透水量を最大15%減少させた。しかし、耐バイオフィアウリング性の向上を考えると、システムの使用可能な時間における全透水量は未修飾膜よりは多くなることが期待される。			

氏名	Hamed Karkhanechi
第3章では、RO 膜の耐バイオフィアウリング性を向上させるため、銀ナノ粒子よりも安価で環境汚染レベル(secondary maximum contaminant level)の低い、無機殺菌剤の一種である水酸化銅を用いた。耐細菌性および耐付着性の評価は第2章と同様に行った。 まず、無機殺菌剤の一種である水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムと比べて、水酸化銅は中性の条件下でも高い耐細菌性を示すことを確認した。水酸化銅粒子は物理的に膜面に吸着し、膜面からの Cu²⁺イオンの溶出が膜の耐細菌性を向上させている事を示した。また、水酸化銅の吸着は膜面の親水性および負の電荷密度を増加させ、膜の耐細菌付着性を向上させている事も示した。その結果、耐細菌性および耐細菌付着性の向上の相乗効果で膜の耐バイオフィアウリング性を大幅に向上させることが出来た。 水酸化銅による膜面修飾は、膜の性能に大きな影響は与えないことも実験的に確認した。ただ、この修飾膜はあまり安定で無く、長期間の使用には向かないという欠点があり、安定性の向上が次の課題であった。 第4章では、膜の親水性の増加が耐バイオフィアウリング性向上の一つの有効な手段であることに注目し、RO 膜をポリドーパミンで修飾することを試みた。ポリドーパミンはほとんどの物質に吸着し、超親水性を示すことが知られている。アルカリ条件下で、ドーパミン濃度および修飾時間を変化させて膜を修飾し、その効果を検証した。耐バイオフィアウリング性の評価は細菌懸濁液をクロスフロー濾過し、水透過性の変化から行った。また、細菌の付着性は静的付着テストおよび 20 時間濾過後の FE-SEM 表面観察で行った。 その結果、予測に反し、ポリドーパミン修飾で膜面の親水性および負の電荷密度は有意には変化しなかった。これは、すでに未修飾 RO 膜が高い親水性と負電荷密度を持っているためと思われる。しかし、細菌懸濁液のクロスフロー濾過ではポリドーパミン修飾が耐バイオフィアウリング性を明らかに向上させていた。また、静的細菌付着テストにおいても耐付着性が向上していた。これらの事から、ポリドーパミン修飾が耐バイオフィアウリング性を向上させるのは明らかだが、その理由を検証するため耐バイオフィアウリング性の pH 依存性を検討した。その結果、ポリドーパミン中のプロトン化したアミン基が耐溶菌性を示している事を明らかにした。 塩阻止率は膜面修飾の影響を受けなかったが、水透過性は減少した。これは膜面のポリドーパミン層が水透過抵抗を増加させたものと思われる。また、十分な耐バイオフィアウリング性の向上は膜を 0.5 kg/m³、pH8.8 のドーパミン溶液に 180 分間浸漬することで得られた。 第5章では、ポリドーパミンがほとんどの物質に吸着することを利用して、膜面のポリドーパミン層を親水性物質であるポリツヴィッターイオン(PZ)を膜面に固定するための繋ぎ層として利用することを試みた。耐バイオフィアウリング性の評価は第4章と同じ方法で行った。 その結果、PZ による表面修飾では膜の親水性は有意には変化せず、膜面電荷は負から中性に変化した。しかし、細菌懸濁液のクロスフロー濾過により PZ 修飾が耐バイオフィアウリング性を向上させることを確認した。さらに、20 時間濾過後の FE-SEM 観察では、未修飾膜には多くの細菌が付着しているが、修飾膜ではほとんど付着していなかった。 また、膜の修飾で塩阻止率は影響を受けなかったが、水透過性は減少した。修飾膜を 2 M NaCl 水溶液に一ヶ月浸漬後、細菌懸濁液のクロスフロー濾過を行い、膜が非常に安定なことを確認した。 第6章では本論文の総まとめを行った。 以上、本研究では脱塩プロセスにおける RO 膜の耐バイオフィアウリング性の向上を目的とし、まず、銀ナノ粒子を高分子電解質多層膜内に固定し、さらに膜面をポリツヴィッターイオンでコーティングすることにより耐バイオフィアウリング性の向上に成功した。次いで、水酸化銅による表面修飾を行い、無機殺菌剤による耐バイオフィアウリング性の向上に成功した。また、RO 膜をポリドーパミンで修飾し、ポリドーパミンが分子内のイオン化したアミン基より溶菌性を示し、耐バイオフィアウリング性を向上させることを示した。最後にポリドーパミンを接着剤として利用し、ポリドーパミンで表面修飾した後、ポリツヴィッターイオンをコーティングすることにより、ポリツヴィッターイオンの安定性が増し、耐バイオフィアウリング性を長時間持続させることに成功した。このように本研究は、表面修飾による RO 膜の耐バイオフィアウリング性の向上について研究を行ったものであり、学術的および工学的に重要な知見を得たものとして価値ある集積である。提出された論文は工学研究科学位論文評価基準を満たしており、学位申請者の Hamed Karkhanechi は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。	