

*Załącznik nr 2*

## **AUTOREFERAT**

dr inż. Beata Fryczkowska

**Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej**  
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska  
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych  
Zakład Materiałów Polimerowych

Bielsko-Biała 2018

**I. Dane personalne**

Imię i nazwisko: Beata Fryczkowska  
Miejsce pracy: Zakład Materiałów Polimerowych  
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych  
Wydział Inżynierii Materiałów, Budownictwa i Środowiska  
Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej  
43-309 Bielsko-Biała, ul. Willowa 2  
Stanowisko: adiunkt

**II. Wykształcenie i stopnie naukowe**

Doktor nauk chemicznych, 2004 Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Chemiczny  
rozprawa doktorska pt. „*Badania nad syntezą i właściwościami soli 2-(N-acyloamino)-winylofosfoniowych i ich pochodnych*”  
promotor: prof. dr hab. inż. Roman Mazurkiewicz

Magister inżynier, 1993 Politechnika Śląska w Gliwicach  
Wydział Chemiczny  
Technologia Chemiczna  
Technologia tworzyw sztucznych  
praca magisterska pt. „*Badania nad syntezą substratów i nowych polimerowych nośników leków*”  
promotor: prof. dr hab. inż. Jan Łukaszczyk

**III. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych**

01.11.1993r. – 31.01.1994r. Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej  
asystent-stażysta  
01.02.1994r.- 30.09.2001r. Politechnika Łódzka Filia w Bielsku-Białej  
asystent  
01.10.2001r.- 30.09.2004r. Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej  
asystent  
01.10.2004r. do nadal Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej  
adiunkt

#### IV. Wskazanie osiągnięcia stanowiącego podstawę postępowania habilitacyjnego

##### A) Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym wynikającym a art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016r. poz. 882 ze zm. W Dz. U. z 2016r. poz. 1311) jest jednotematyczny cykl publikacji naukowych pt.: „**Porowate materiały i kompozyty polimerowe: projektowanie, preparatyka, właściwości i zastosowanie**”.

##### B) Publikacje i inne prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie naukowe stanowi jednotematyczny cykl publikacji pt. „*Porowate materiały i kompozyty polimerowe: projektowanie, preparatyka, właściwości i zastosowanie*”, składający się z 9 prac naukowych, znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) oraz 3 prac naukowych w innych czasopismach/wydawnictwach.

[A1] **Beata Fryczkowska**, Zofia Piprek, Marta Sieradzka, Ryszard Fryczkowski, Jarosław Janicki,

*Preparation and properties of composite PAN/PANI membranes,*

International Journal of Polymer Science 2017: ID: 3257043,

DOI: 10.1155/2017/3257043,

IF ISI: **1.0**; MNiSW: **25**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, formowaniu membran, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

[A2] **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniaś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia, Jarosław Janicki,

*Impact of forming on the structure and separation properties of polyacrylonitrile membranes with polyaniline addition,*

Desalination and Water Treatment, 2018, 108, 27-39

DOI: 10.5004/dwt.2018.21946

IF ISI: **1.631**; MNiSW: **20**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, formowaniu membran, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

- [A3] **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia, Jarosław Janicki,  
Influence of graphene oxide on the properties of composite polyacrylonitrile membranes,  
Desalination and Water Treatment, 2017, 81, 67-79  
DOI: 10.5004/dwt.2017.21183  
IF ISI: **1.631**; MNiSW: **20**  
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, formowaniu membran, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*  
*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*
- [A4] Lucyna Przywara, **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia, Jarosław Janicki,  
Properties and the application polyacrylonitrile membranes with the addition of nanotubes for heavy metals removal,  
Desalination and Water Treatment,  
DOI: 10.5004/dwt.2018.22000  
IF ISI: **1.631**; MNiSW: **20**; mój udział w pracy: 40%  
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań transportowych oraz separacyjnych membran i interpretacji uzyskanych wyników oraz udziale w napisaniu manuskryptu.*  
*Mój udział procentowy szacuję na 40%.*
- [A5] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Ewa Sarna, Ryszard Fryczkowski, Jarosław Janicki,  
Influence of a graphene oxide additive and the conditions of membrane formation on the morphology and separative properties of poly(vinylidene fluoride) membranes,  
Journal of Applied Polymer Science 2015, 132, 46, 1-18,  
DOI: 10.1002/app.42789  
IF ISI: **1.866**; MNiSW: **25**  
*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, interpretacji wyników i napisaniu całości manuskryptu.*  
*Mój udział procentowy szacuję na 60%.*
- [A6] **Beata Fryczkowska**, Małgorzata Kowalska, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Jarosław Janicki, Ewa Sarna, Mirosław Wyszomirski,  
Properties and structure of cellulosic membranes obtained from solutions in ionic liquids coagulated in primary alcohols,  
Autex Research Journal 2017,

DOI: 10.1515/aut-2017-0036

IF: **0.716**; MNiSW: **20**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji badań, formowaniu membran, wykonaniu badań właściwości fizykochemicznych i separacyjnych, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 70%.*

[A7] Czesław Ślusarczyk, **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Jarosław Janicki,

Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Pore Structure in Cellulose Membranes,

Acta Physica Polonica A 2016, 129, 2, 229-292,

DOI: 10.12693/APhysPolA.129.229

IF ISI: **0.525**; MNiSW: **15**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań właściwości fizykochemicznych membran, interpretacji uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

[A8] **Beata Fryczkowska**, Kamil Wiechniak,

Preparation and properties of cellulose membranes with graphene oxide addition,

Polish Journal of Chemical Technology; 2017, 19, 4, 41-49

DOI: 10.1515/pjct-2017-0066

IF ISI: **0.725**; MNiSW: **15**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań właściwości transportowych i separacyjnych membran, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników oraz napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 50%.*

[A9] **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia, Jarosław Janicki,

Properties and application of cellulose membranes with graphene oxygen addition for removal of heavy metals from aqueous solutions,

Desalination and Water Treatment,

DOI: 10.5004/dwt.2018.22094

IF ISI: **1.631**; MNiSW: **20**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, formowaniu membran, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

[B1] **Beata Fryczkowska**, Lucyna Przywara, Tomasz Turek,

Zastosowanie membran kompozytowych PAN/PANI do oczyszczania ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali,

Inżynieria Ekologiczna 2017, 18, 2, 21-19

DOI: 10.12912/23920629/68316

MNiSW: **9**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu i zaproponowaniu koncepcji badań, analizie i interpretacji wszystkich uzyskanych wyników oraz napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

[B2] Tomasz Turek, **Beata Fryczkowska**, Lucyna Przywara,

Zastosowanie membran z poliakrylonitrylu domieszkowanego tlenkiem grafenu do oczyszczania ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali,

Inżynieria Ekologiczna 2017, 18, 4, 54-64

DOI: 10.12912/23920629/74962

MNiSW: **9**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, wykonaniu badań transportowych i separacyjnych membran, interpretacji uzyskanych wyników i napisaniu manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 45%.*

[B3] **Beata Fryczkowska**, Mirosław Wyszomirski, Monika Puzoń,

Obtaining and application of new cellulose- and graphene oxide-based adsorbents for treatment of industrial waste containing heavy metals,

Journal of Ecological Engineering 2017, 18, 6, 43-52,

DOI: 10.12911/22998993/75687

MNiSW: **12**

*Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na dokonaniu przeglądu literatury, opracowaniu koncepcji badań, interpretacji wszystkich uzyskanych wyników i napisaniu całości manuskryptu.*

*Mój udział procentowy szacuję na 80%.*

Wyniki badań dotyczące tematyki osiągnięcia naukowego były również prezentowane na wielu międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych, z których najważniejsze, to:

- [K1] **Beata Fryczkowska**, Monika Rom, Jarosław Janicki, Ryszard Fryczkowski,  
Morphology of cellulose membranes obtained from solutions in ionic liquids,  
EPNOE 2009: Polysaccharides as a source of advanced materials, Turku, Finland, September  
21-24, 2009 (konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 300 uczestników z całego świata)
- [K2] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Ryszard Fryczkowski, Jarosław Janicki,  
Membranes of sensory properties from two polymers polyaniline and polyacrylonitrile  
(PAN+PANI),  
The 23rd annual Central European Conference ECOpole'14, Jarnołtówek, Polska, 15-17  
października 2014
- [K3] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Ryszard Fryczkowski, Jarosław Janicki,  
The graphene oxide additive and conditions of PVDF membrane formation influence on a  
membrane morphology and separative properties,  
The 23rd annual Central European Conference ECOpole'14, Jarnołtówek, Polska, 15-17  
października 2014
- [K4] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Ewa Sarna, Ryszard Fryczkowski, Jarosław Janicki,  
Wpływ dodatku tlenku grafenu (GO) na morfologię oraz właściwości transportowe membran  
PVDF/GO,  
I Krajowa Konferencja "Grafen i inne materiały 2D", Szczecin, Polska, 27-29 września 2015
- [K5] Czesław Ślusarczyk, **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Jarosław Janicki,  
Small-angle X-Ray scattering studies of pore structure in cellulose membranes,  
50th Zakopane School of Physics, Zakopane, Polska, 18-23 maja 2015 (międzynarodowe  
sympozjum)
- [K6] Tomasz Kukulski, **Beata Fryczkowska**,  
Wpływ tlenku grafenu na lepkość roztworów celulozy stosowanych do formowania membran  
kompozytowych,  
XL studencka konferencja naukowa „Innowacje w inżynierii produkcji, technologii materiałów  
i bezpieczeństwie”, Częstochowa, Polska, 19 maja, 2016

- [K7] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Tomasz Kukulski,  
Membrany kompozytowe na bazie celulozy i tlenku grafenu,  
XI Konferencja Naukowa „Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”,  
Zakopane, 15-18 czerwca 2016
- [K8] **Beata Fryczkowska**,  
Membrany kompozytowe PAN+PANI,  
XXIV Międzynarodowa Konferencja Naukowo–Techniczna Zaopatrzenie w wodę, jakość  
i ochrona wód „WODA 2016”, Kudowa Zdrój, Polska, 19-22 czerwca 2016
- [K9] **Beata Fryczkowska**, Marta Sieradzka, Tomasz Kukulski, Ryszard Fryczkowski,  
Influence of graphene oxide on the production and properties of cellulose membranes,  
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals “ICSM 2016”,  
Guangzhou, China, 26 June - 01 July, 2016, (konferencja wielosekcyjna, gromadząca około 1000  
uczestników z całego świata)
- [K10] **Beata Fryczkowska**, Lucyna Przywara,  
Zastosowanie membran kompozytowych PAN/PANI do oczyszczania ścieków przemysłowych  
powstających podczas obróbki metali,  
XIX Konferencja Naukowo-Techniczna „Zapobieganie zanieczyszczeniu, przekształcaniu  
i degradacji środowiska”, Bielsko-Biała, Polska, 16-18 listopada 2016
- [K11] **Beata Fryczkowska**, Czesław Ślusarczyk, Dorota Biniś, Janusz Fabia,  
Influence of methods of forming on structure and separation properties of membranes from  
polyacrylonitrile doped polyaniline,  
X International Conference on X-Ray Investigations of Polymer Structure “XIPS 2016”, Ustroń,  
Polska, 6-9 grudnia 2016
- [K12] **Beata Fryczkowska**, Kamil Wiechniak,  
Otrzymywanie i właściwości membran celulozowych domieszkowanych tlenkiem grafenu,  
III Krajowa Konferencja "Grafen i inne materiały 2D", Szczecin, Polska, 6-8 września 2017
- [K13] **Beata Fryczkowska**, Tomasz Turek, Bernadetta Fryczkowska,  
Właściwości fizykochemiczne membran kompozytowych modyfikowanych nanorurkami,  
grafenem i tlenkiem grafenu,  
XXIII Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów „ModPol 2017”, Świeradów Zdrój,  
Polska, 10-13 września 2017



- [K14] **Beata Fryczkowska**, Mirosław Wyszomirski, Monika Puzoń,  
Obtaining and application of new cellulose- and graphene oxide-based adsorbents for treatment of industrial waste containing heavy metals,  
IX Forum Inżynierii Ekologicznej, Kazimierz Dolny, Polska, 18–20 września 2017
- [K15] Tomasz Turek, **Beata Fryczkowska**, Lucyna Przywara,  
Zastosowanie membran z poliakrylonitrylu domieszkowanego tlenkiem grafenu do oczyszczania ścieków przemysłowych powstających podczas obróbki metali,  
IX Forum Inżynierii Ekologicznej, Kazimierz Dolny, Polska, 18–20 września 2017
- [K16] **Beata Fryczkowska**, Lucyna Przywara,  
The effect of the type of admixture on the properties of polyacrylonitrile membranes modified with nanotubes, graphene oxide and graphene,  
IX Forum Inżynierii Ekologicznej, Kazimierz Dolny, Polska, 18–20 września 2017
- [K17] **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia,  
Właściwości i zastosowanie membran celulozowych domieszkowanych tlenkiem grafenu do usuwania metali ciężkich,  
Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, Polska, 4-6 grudnia 2017
- [K18] Lucyna Przywara, **Beata Fryczkowska**, Dorota Biniś, Czesław Ślusarczyk, Janusz Fabia,  
Właściwości i zastosowanie membran z poliakrylonitrylu domieszkowanego nanorurkami do usuwania metali ciężkich,  
Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka, Częstochowa, Polska, 4-6 grudnia 2017

### **C) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

#### **Cel naukowy**

**Głównym celem moich zainteresowań badawczych było projektowanie materiałów z konwencjonalnych polimerów i ich preparatyka z zastosowaniem fizycznej modyfikacji, w kierunku otrzymywania wyrobów o rozwiniętej powierzchni właściwej.**

W pracy badawczej zajmowałam się opracowywaniem metod modyfikacji polimerów w trakcie ich rozpuszczania, w celu otrzymywania materiałów o nowych, nieopisanych dotąd właściwościach. Przeważającym składnikiem wielkocząsteczkowym otrzymywanych kompozytów były takie polimery, jak poliakrylonitryl (PAN), polidifluorowinylen (PVDF) oraz celuloza (CEL). Natomiast jako dodatek do kompozytu zastosowałam polianilinę (PANI) - polimer przewodzący prąd, hydrofilowy tlenek grafenu (GO) oraz wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT).

Inny obszar badań obejmował opracowanie metod koagulacji polimerów z ich roztworów jednorodnych i dyspersji dwuskładnikowych, w celu otrzymania nowych materiałów o wysokiej porowatości.

Wyróżnikiem prowadzonych przeze mnie badań było opracowanie preparatyki wprowadzania dodatków do kompozytów polimerowych i szczegółowe przebadanie procesów zachodzących podczas wytrącania polimerów.

Kolejnym ważnym aspektem prowadzonych badań było testowanie otrzymanych materiałów i kompozytów polimerowych pod kątem zastosowań w inżynierii środowiska i inżynierii materiałowej. Badałam możliwość zastosowania otrzymanych wyrobów w procesach usuwania barwników, białek i metali ciężkich z roztworów wodnych. Ponadto podjęłam próbę wyjaśnienia oddziaływań pomiędzy separowanymi cząstkami, a materiałem polimerowym oraz zastosowanym dodatkiem. W wyniku prowadzonych badań otrzymałam różne membrany polimerowe, które wyróżniały się nieopisanymi dotychczas w literaturze przedmiotu, bardzo dobrymi właściwościami transportowymi i separacyjnymi, a w niektórych przypadkach małą podatnością na niekorzystne zjawisko towarzyszące filtracji membranowej tj. fouling membrany, a polegające na blokowaniu porów przez separowane cząsteczki, co znacznie ogranicza wydajność hydrauliczną.

W badaniach zastosowałam wiele zaawansowanych instrumentalnych technik badawczych, w tym: mikroskopię skaningową (SEM), szerokokątową (WAXS) oraz małokątową (SAXS) dyfraktometrię rentgenowską, różne techniki spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i inne.

## **Szczegółowe omówienie prowadzonych badań i osiągniętych wyników**

Materiały porowate, do których można zaliczyć membrany polimerowe są materiałami inżynierskimi znajdującymi zastosowanie w szeroko pojętej inżynierii materiałowej, począwszy od wyrobów tekstylnych (hightec), budowlanych, elektroniki, materiałów medycznych (opatrunkowych, higienicznych, dializatorów, podłoży do hodowli tkankowych), farmaceutycznych, opakowaniowych, aż po systemy do uzdatniania wody i oczyszczania ścieków lub odcieków.

Membrany polimerowe są materiałami bardzo dobrze znanymi i opisanymi, a ich produkcja światowa wzrasta z roku na rok. Można je otrzymywać w różnoraki sposób, nadając im właściwości (porowatość, wielkość i rozrzut porów, symetryczność lub asymetryczność, właściwości transportowe i separacyjne, hydrofobowość lub hydrofilowość) odpowiednie do danego zastosowania. Możliwość stosunkowo łatwej modyfikacji fizycznej lub chemicznej materiałów bazowych, z jakich są one wykonane, pozwala na opracowywanie coraz to nowszych membran, w tym membran kompozytowych o nieopisanych wcześniej właściwościach, a ten obszar badań jest eksplorowany zarówno w ośrodkach akademickich, jak i w przemysłowych centrach badawczych na całym świecie.

W swojej pracy podjęłam badania nad otrzymywaniem nowych, asymetrycznych membran metodą inwersji faz, zarówno suchą, jak i moką. Badałam możliwość fizycznej modyfikacji polimerów poprzez wprowadzenie odpowiednich domieszek (polianiliny, tlenku grafenu, wielościennych nanorurek węglowych), w wyniku czego otrzymywałam membrany o nieopisanych dotąd właściwościach. Obszar badań obejmował także usystematyzowanie wpływu rodzaju rozpuszczalnika zastosowanego do koagulacji na właściwości fizykochemiczne (porowatość, grubość, transport i sorpcję) membran. W przedstawionej do oceny rozprawie przeanalizowałam, w jaki sposób rodzaj modyfikatora oraz przebieg procesu koagulacji membran polimerowych, wpływa na ich budowę strukturalną oraz właściwości. Wytworzone membrany testowałam w zakresie oczyszczania różnych roztworów wodnych.

Rozprawa habilitacyjna obejmuje również badania nad formowaniem i właściwościami materiałów porowatych, otrzymywanych w formie granulek, które poddawałam modyfikacji fizycznej. Wprowadzenie tlenku grafenu do matrycy celulozowej pozwoliło otrzymać nowy rodzaj sorbentu, który stosowałam do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Natomiast modyfikacja granulek celulozowych solami nieorganicznymi pozwoliła na otrzymanie biodegradowalnych nawozów sztucznych.

### **1. Otrzymywanie membran kompozytowych na bazie poliakrylonitrylu**

Jednym z obszarów mojej działalności naukowej były badania prowadzone z zastosowaniem poliakrylonitrylu, jako bazy do otrzymywania membran kompozytowych.

Poliakrylonitryl (PAN) został po raz pierwszy zsyntezowany w 1929 r. przez Herberta Reina. W 1942r. w firmie DuPont otrzymano włókna (Orlon) metodą przędzenia z roztworu tego polimeru

w N,N-dimetyloacetamidzie [1]. Włókna poliakrylonitrylowe zajmują czołowe miejsce pod względem produkcji wśród wszystkich włókien syntetycznych. Duże zainteresowanie tymi włóknami wynika z ich właściwości użytkowych, takich jak: wysoka przewodność cieplna, odporność na promieniowanie UV, wytrzymałość mechaniczna i stabilność chemiczna [1]. Ponadto PAN znajduje szerokie zastosowanie: w odzieży specjalnej (np. dla wojska) [2], do produkcji włókien węglowych [3], w superhydrofobowych wykończeniach powierzchni [4], jako składnik kompozytów o właściwościach antybakteryjnych [5], w urządzeniach optoelektronicznych, fonicznych [6] oraz w systemach magazynowania energii [7].

PAN jest jednym z polimerów, który jest stosowany do wytwarzania membran, mających zastosowanie w różnych technikach membranowych: ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF), mikrofiltracji (MF), odwróconej osmozie (RO), separacji gazów (GS) i perwaporacji (PV) [8–13]. Ponieważ polimer ten jest dobrze rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach [1,14] można go łatwo formować z roztworu. Wśród czynników, które wpływają na morfologię membrany, a tym samym na jej właściwości można wymienić: stężenie polimeru, rodzaj zastosowanego rozpuszczalnika oraz koagulanta, czas odparowania rozpuszczalnika oraz zastosowanie różnego rodzaju dodatków organicznych, bądź nieorganicznych.

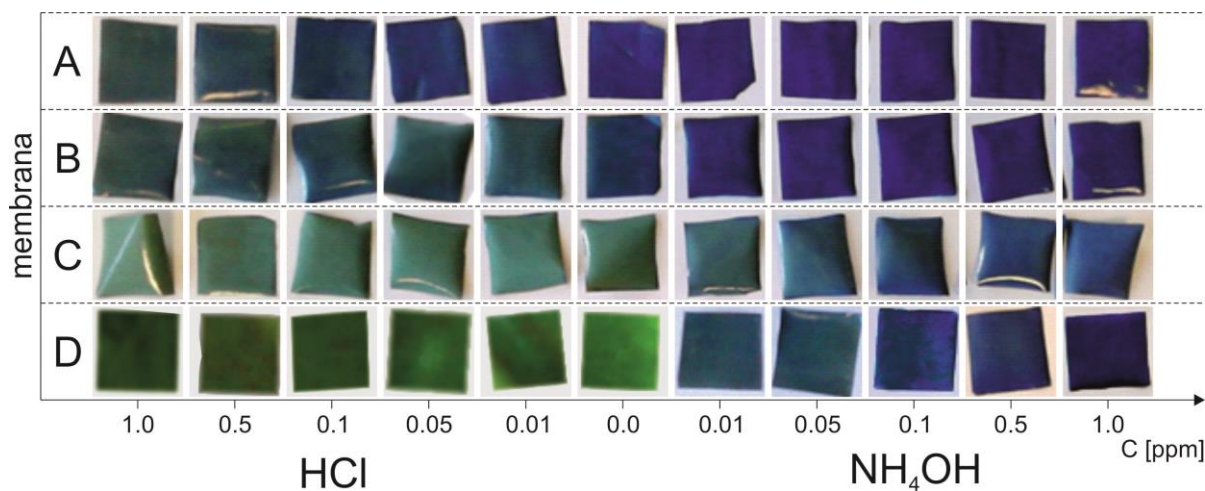
### **1.1. Membrany kompozytowe z poliakrylonitrylu modyfikowanego polianiliną**

PAN jest polimerem, który można łatwo modyfikować, zarówno fizycznie, jak i chemicznie. Przykładem modyfikacji PAN jest hydrofobizacja, którą można prowadzić metodą chemiczną (np. za pomocą wodorotlenku sodowego) lub fizyczną (np. poprzez obróbkę w plazmie). Najczęściej spotykanym sposobem modyfikacji fizycznej jest otrzymywanie kompozytów poprzez wprowadzenie cząstek innej substancji (nieorganicznej lub organicznej).

W swojej pracy podjęłam próbę modyfikacji PAN poprzez wzbogacenie go polimerem przewodzącym prąd, którym była PANI. Wybór polimerów nie był przypadkowy. PAN jest niedrogim i popularnym polimerem, szeroko stosowanym w przemyśle tekstylnym. Ponadto polimer ten posiada silnie elektrostatyczne właściwości, które ułatwiają przyciąganie mikrobrów oraz cząstek kurzu, co znalazło zastosowanie w wysokiej wydajności filtrach [5]. Częściej jednak skłonność do elektryzowania się jest jego wadą, dlatego podjęłam próbę połączenia PAN z polimerem przewodzącym prąd – PANI. Wybór polianiliny był podyktowany doświadczeniem zdobytym podczas pracy w zespołach zajmujących się badaniami nad syntezą, właściwościami i zastosowaniem PANI [C5-C6, C9-C11]. Połączenie wytypowanych polimerów było możliwe dzięki wykorzystaniu N,N-dimetyloformamidu (DMF), który rozpuszcza obydwa składniki kompozytu.

W pracach [A1, A2] opisałam sposób otrzymywania membran kompozytowych PAN/PANI z jednorodnego roztworu metodą inwersji faz, poprzez koagulację w tzw. nierozpuszczalniku. Do koagulacji membran stosowałam trzy układy: woda; woda/kwas kamforosulfonowy (CSA); kwas kamforosulfonowy. W wyniku prowadzonych badań wytworzyłam membrany kompozytowe,

które posiadały właściwości sensoryczne [A1]. Membrany PAN/PANI formowane z jednorodnego roztworu polimerów charakteryzowała nieopisana dotąd w literaturze czułość poniżej 1 ppm, zarówno w środowisku kwaśnym (HCl), jak i zasadowym (NH<sub>4</sub>OH), co obserwowałam zarówno wizualnie (gołym okiem) (Rys. 1), jak i za pomocą spektrometrii UV-Vis.

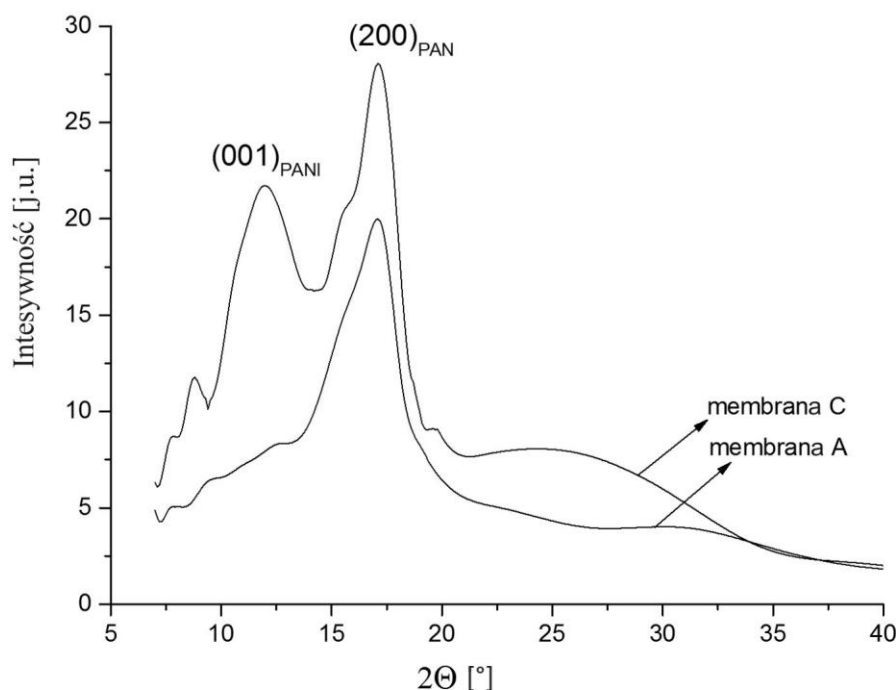


Rys. 1. Wpływ pH roztworu na zabarwienie membran PAN/PANI [A1]

Wszystkie otrzymane przeze mnie membrany zmieniały zabarwienie w ciągu 10 sekund, podczas, gdy w pracy Hoang'a i współ. [15] czas detekcji podobnych membran wynosił około jedną minutę. W pracach [A1, A2] wykazałam, że dodatek PANI w roztworze z PAN spowalnia proces koagulacji, co skutkuje powstaniem membran asymetrycznych o bardzo rozwiniętej strukturze warstwy nośnej oraz około 5-krotnie większym rozmiarem porów, w porównaniu do membran otrzymywanych z czystego PAN. Ponadto zaobserwowałam, że dodatek PANI wpływa na właściwości powierzchniowe warstwy naskórkowej oraz sorpcyjne membran. Otrzymane przeze mnie membrany cechowały się statycznym kątem zwilżania z przedziału 11°÷18°, co wskazuje na ich właściwości hydrofilowe. Porównując uzyskane wyniki z badaniami Tran'a [9] można wywnioskować, że otrzymane przeze mnie membrany kompozytowe PAN/PANI cechują się wysoką hydrofilowością powierzchni, co wpływa na bardzo dobre właściwości transportowe, opisane w omawianych publikacjach.

Zaprezentowana w pracach [A1, A2] jedna z metod formowania membran polegała na koagulacji roztworu membranotwórczego PANI/PAN/DMF w roztworze CSA. Wybór CSA był pokierowany badaniami McDiarmid'a [16], który wykazał, że spośród kwasów sulfonowych jest to jeden z lepszych czynników protonujących PANI. Otrzymane w tych warunkach formowania membrany kompozytowe PAN/PANI charakteryzowały się mniejszymi właściwościami hydrofilowymi, w tym sorpcją cząsteczek wody. Zaobserwowane zjawisko wyjaśniłam amfifilową budową cząsteczki CSA. Prawdopodobnie kwas CSA protonując PANI ustawia się w przestrzeni tak, że fragment hydrofobowy skierowany jest ku brzegowi warstwy nośnej oraz porów membrany. Protonowanie PANI wywołuje

nie tylko zmianę barwy, ale jak to udowodnił MacDiarmid i współ. [16], zmienia również konformację łańcucha polimerowego polianiliny. Zmiana konformacji łańcucha na bardziej wyprostowany (liniowy) jest wywołana czynnikiem utleniającym - domieszką, którą najczęściej jest kwas dostarczający protonów, a w moim przypadku CSA. Zaproponowane przeze mnie ułożenie cząsteczek PANI w matrycy PAN potwierdziły badania rentgenostukturalne (WAXS). Obecny na dyfraktogramie dodatkowy, silny pik dyfrakcyjny można przypisać uporządkowaniu sprotonowanych łańcuchów PANI, a zgodnie z modelem Łuźnego [17] pik ten odpowiada dyfrakcji od płaszczyzn (001) dla komórki elementarnej układu trójskośnego należącego do grupy przestrzennej P1 (Rys. 2). Wyniki badań WAXS potwierdza również analiza termiczna (TGA).



Rys. 2. Krzywe WAXS membran kompozytowych PAN/PANI: A - koagulowana w wodzie destylowanej (niesprotonowana PANI); C – koagulowana w CSA (sprotonowana PANI) [A2]

Pełna charakterystyka membran obejmuje badania właściwości separacyjnych i odporności na występowanie niekorzystnego zjawiska foulingu. W pracy [A2] stosowałam wodne roztwory zawierające: jony żelaza ( $\text{FeCl}_3$ ) oraz BSA (albuminy białka bydlęcego). Na wstępie badałam membrany kompozytowe PAN/PANI, zawierające polianilinę w formie niesprotonowanej (otrzymane w wyniku koagulacji w wodzie destylowanej). Badania wykazały, że membrany te (zawierające niesprotonowaną PANI) nie zatrzymują na swojej powierzchni jonów  $\text{Fe(III)}$ , dzięki czemu nie obserwuje się foulingu. Wyjaśnieniem obserwowanego zjawiska jest opisana przez Lachat'a [18] możliwość tworzenia wiązań pomiędzy silnie spolaryzowanymi grupami  $\text{C}\equiv\text{N}$  (w PAN) a jonami żelaza (III) oraz opisana przez Rena i współ. [19], adsorpcja jonów  $\text{Fe(III)}$  na powierzchni PANI.

Ponadto zaobserwowałam, że membrany kompozytowe, zawierające niesprotonowaną PANI zatrzymują na swojej powierzchni cząsteczki białka. Z literatury wiadomo, że białka, występujące w roztworze wodnym mają tendencję do zwijania się w globule, które są hydrofilowe na zewnątrz oraz hydrofobowe w środku [20]. Zatem zjawisko zatrzymywania BSA na membranach PAN/PANI wynika z ich właściwości hydrofilowych.

Odmienne zachowywały się membrany kompozytowe PAN/PANI otrzymane w wyniku koagulacji w CSA (czyli zawierające polianilinę w formie sprotonowanej) [A2]. Membrany te zatrzymywały jony Fe(III), tworząc fouling, obserwowany w formie pomarańczowego „placka”. Równocześnie podczas przepływu przez nie cząstek BSA fouling nie powstawał. Obserwowane w doświadczeniu zjawisko wyjaśniłam ich hydrofobizacją zarówno na powierzchni warstwy naskórkowej, jak i wewnątrz porów membran. Przyczyną tego zjawiska jest ułożenie cząsteczek CSA podczas protonowania PANI, zachodzącego w trakcie koagulacji membran kompozytowych. Natomiast skutkiem hydrofobizacji jest rozwijanie się globul BSA i ich przechodzenie w formę fibrylną. Białka w postaci fibrylnej nie wywołują niekorzystnego zjawiska foulingu i są łatwo transportowane przez membrany PAN/PANI.

Otrzymane przeze mnie membrany kompozytowe PAN/PANI charakteryzowały się ciekawymi właściwościami fizykochemicznymi, transportowymi i separacyjnymi [A1, A2], co skłoniło mnie do zastosowania ich do oczyszczania pogalwanizerskich ścieków przemysłowych [B1]. Wstępnie podczyszczone ścieki były poddawane zintegrowanemu procesowi oczyszczania, na który składała się flokulacja, a następnie ultrafiltracja na membranach kompozytowych. W trakcie ultrafiltracji prowadzonej na membranach PAN/PANI następowało nawet 100% usunięcie jonów Zn(II), Cu(II), Cd(II).

Dodatek PANI do membran z PAN skutkowało również zmniejszeniem się zjawiska elektryzowania się membran, co było szczególnie dobrze widoczne dla membran koagulowanych w CSA. MacDiarmid i współ. [16] wyjaśnili, że protonowanie PANI prostuje jej łańcuchy, co ułatwia wzbudzenie elektronów i przemieszczanie się ich wzdłuż łańcucha polimerowego, co skutkuje gwałtownym wzrostem przewodnictwa. Zatem potencjalnym zastosowaniem otrzymanych przeze mnie membran PAN/PANI mogłaby być separacja ścieków niebezpiecznych np. w przedsiębiorstwach produkującym materiały wysokoenergetyczne.

## **1.2. Membrany kompozytowe z poliakrylonitrylu modyfikowanego tlenkiem grafenu**

Badania nad otrzymywaniem membran kompozytowych na bazie poliakrylonitrylu poszerzyłam stosując tlenek grafenu (GO). Od kilku lat pracuję w zespole zajmującym się otrzymywaniem GO i RG oraz ich zastosowaniem do otrzymywania kompozytów [C13, C14, P3]. Moje zainteresowanie GO wynika z opisanych w literaturze [21], bardzo dobrych właściwości sorpcyjnych wobec jonów metali ciężkich: Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni (II), As(III) i As(V), Pb(II), Au(III), Eu(III) oraz U(VI). Cechą charakterystyczną GO jest występowanie na jego powierzchni różnych grup funkcyjnych

zawierających tlen, takich jak: epoksydowa, hydroksylowa, karbonylowa, karboksylowa. Grupy tlenowe nadają tlenkowi grafenu właściwości hydrofilowe, dzięki czemu łatwo tworzy trwałe dyspersje wodne [22], ale można go również dyspergować w niektórych rozpuszczalnikach organicznych [23].

Tlenek grafenu znajduje zastosowanie do otrzymywania cienkich, monowarstwowych filmów na membranach w procesach wykorzystujących różnicę ciśnień lub temperatur, a stosowanych głównie do odsalania roztworu. Ponadto GO służy do otrzymywania membran kompozytowych, na bazie takich polimerów, jak: celuloza, PAN, PVDF, poliamid, politetrafluoroetylen, polisulfon i polieterosulfon.

W pracach [A3, B2] opisałam sposób otrzymywania, właściwości i zastosowanie membran kompozytowych GO/PAN, które wytwarzałam z jednorodnej dyspersji obu składników w DMF. Jednak otrzymanie dobrze zdyspergowanego roztworu GO/PAN/DMF nie jest tak proste, jak w przypadku roztworu PANI/PAN/DMF. W pracach [A3, B2] opisałam technikę przygotowania dyspersji GO/PAN/DMF, która wymaga zachowania odpowiedniej procedury postępowania, w celu uzyskania mieszaniny homogenicznej.

W pracy [A3] wykazałam, że podczas mieszania GO z PAN w DMF, w temperaturze 50°C powstają oddziaływania pomiędzy silnie spolaryzowanymi grupami  $C\equiv N$  pochodzącymi od PAN, a grupami tlenowymi, występującymi w GO. Oddziaływania te potwierdziła analiza termiczna (DSC), kiedy to na termogramie zaobserwowałam obniżenie się temperatury cyklizacji PAN pod wpływem GO, podobnie, jak to opisywał Lee i współ. [24]. Wiązania powstające pomiędzy grupami funkcyjnymi PAN, a GO zapobiegają separowaniu się faz w kompozycie, co wykazały również badania WAXS.

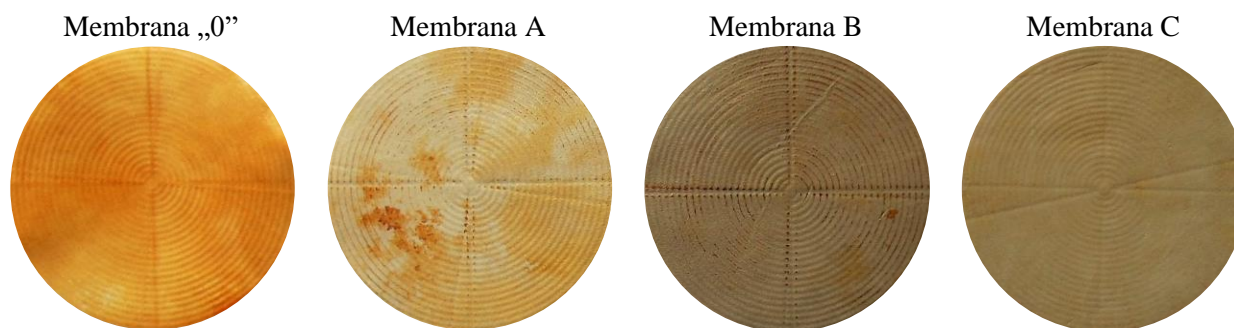
Membrany kompozytowe GO/PAN formowałam metodą inwersji faz poprzez koagulację w wodzie destylowanej. Wykazałam, że dodatek hydrofilowego GO do matrycy polimerowej spowalnia proces koagulacji membran, co skutkuje powstawaniem struktur o nieopisanych dotąd właściwościach fizykochemicznych oraz struktury powierzchni [A3, B2].

Uzupełnieniem badań transportowych membran była analiza właściwości separacyjnych oraz mechanizmu zjawiska foulingu [A3]. W trakcie badań zaobserwowałam nieopisane wcześniej zjawisko wzrostu strumienia permeatu podczas przepływu wodnego roztworu  $FeCl_3$  przez membrany kompozytowe GO/PAN. Pozwoliło to na postawienie hipotezy, że możliwe jest powstawanie nietrwałych połączeń koordynacyjnych pomiędzy tlenowymi grupami funkcyjnymi GO w membranie kompozytowej GO/PAN, a jonami żelaza (III). Skutkiem takich oddziaływań jest tworzenie się „kanałów” przez które następuje transport wody, z równoczesnym spadkiem współczynnika retencji. Powstałe połączenia zapobiegają powstawaniu zjawiska foulingu, co można zaobserwować na fotografiach membran (Rys. 3).

Brak występowania niekorzystnego zjawiska foulingu wykazany w artykule [A3] pozwolił na przeprowadzenie prób wykorzystania wytworzonych membran kompozytowych GO/PAN



do usuwania metali ciężkich ze ścieków pogalwanizerskich [B2]. Ścieki przemysłowe w tym doświadczeniu były, podobnie, jak w artykule [B1] oczyszczane dwustopniowo w procesie flokulacji, a następnie ultrafiltracji. W badaniach wykazałam, że zastosowanie membran kompozytowych GO/PAN pozwala na skuteczne usunięcie wytypowanych jonów – żelazowych (III) (91÷92%), ołowiowych (II) (87÷98%), cynkowych (II) (68÷84%) oraz kadmowych (II) (67%) ze ścieków pogalwanizerskich.



Rys. 3. Zdjęcia powierzchni membran po badaniu właściwości separacyjnych za pomocą wodnego roztworu  $\text{FeCl}_3$  [A3]

### **1.3. Membrany kompozytowe z poliakrylonitrylu modyfikowanego wielościennymi nanorurkami węglowymi**

Membrany z hydrofilowego PAN można hydrofobizować poprzez modyfikację fizyczną, polegającą na wprowadzaniu różnych dodatków i otrzymywaniu materiałów kompozytowych. Modyfikatorami PAN mogą być komponenty nieorganiczne (tlenki metali [25], nanocząstki metali [26]) oraz węglowe (fulereny [27], nonorurki, tlenek grafenu, grafen).

Zajmując się badaniami nad otrzymywaniem membran kompozytowych na bazie PAN sięgnęłam również po wielościenne nanorurki węglowe.

MWCNT to dobrze znane i opisane struktury nadcząsteczkowe, które charakteryzują się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi, elektrycznymi, wynikającymi z proporcji długości do średnicy, gładkości powierzchni oraz ich hydrofobowości [28]. Nanorurki znajdują zastosowanie do otrzymywania membran kompozytowych do ultrafiltracji (UF), nanofiltracji (NF), perwaporacji (PV) oraz destylacji membranowej (MD), a polimerami stosowanymi do tego celu są: polieterosulfon, estry celulozy polimetakrylan metylu, PVDF, poliimid, polipiroł, polipropylen oraz PAN.

Literatura najczęściej podaje, że najprostszą metodą otrzymania kompozytu polimerowego zawierającego MWCNT jest funkcjonalizacja ich powierzchni [29]. Inną, znaną metodą jest otrzymywanie kompozytów dwu lub więcej warstwowych, w których nanorurki zazwyczaj tworzą oddzielną fazę.

W pracy [A4] opisałam możliwość zastosowania niemodyfikowanych MWCNT do otrzymywania kompozytu z PAN. Połączenie dwu składników, o tak odmiennych właściwościach nie było proste

i wymagało dobrania wielu parametrów w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Metodą inwersji faz, poprzez koagulację w wodzie otrzymałam nieopisane wcześniej w literaturze membrany kompozytowe MWCNT/PAN. Przy czym należy podkreślić, że w odróżnieniu od badań Palade i współ. [30], w jednym etapie otrzymałam dobrze zdyspergowany kompozyt, czego dowodem są dyfraktogramy WAXS. Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) wykazała niewątpliwy wpływ dodatku MWCNT na obniżenie temperatury cyklizacji PAN, podobnie, jak to jest opisane w pracy Poochai'a [31]. Otrzymane przeze mnie membrany kompozytowe MWCNT/PAN cechowały się właściwościami hydrofobowymi, co potwierdziły wyniki statycznego kąta zwilżania:  $131^{\circ} \div 137^{\circ}$ . Ponadto zaobserwowałam, że 0,1% dodatek MWCNT do matrycy z PAN powoduje 10-krotny wzrost objętościowego strumienia permeatu, a otrzymane wartości są wielokrotnie wyższe od wyników opisanych w literaturze przez Majeed'a [32] i Dastbaz'a [33]. Duży przepływ przez hydrofobową membranę może być związany z dużą porowatością membran i stosunkowo cienką warstwą naskórkową, co wykazały wyniki badań, które opisałam w publikacji [A4].

Bardzo dobre właściwości transportowe membran kompozytowych MWCNT/PAN skłoniły mnie do zastosowania ich w procesie separacji jonów metali ciężkich [A4]. Badania prowadziłam na ściekach syntetycznych oraz ściekach rzeczywistych (ściekach pogalwanizerskich). Uzyskałam bardzo dobre wyniki, wskazujące na to, że otrzymane przeze mnie membrany MWCNT/PAN separują z roztworów wodnych około 100% jonów Zn(II), Co(II) i Ni(II) oraz powyżej 85% jonów Pb(II). Natomiast badania współczynnika retencji tych samych metali, ale zawartych w skomplikowanym układzie ścieków pogalwanizerskich rzeczywistych wykazały równie wysoki stopień odrzucenia jonów ( $\sim 100\%$  dla Co(II) i Pb(II) oraz  $\sim 70 \div 80\%$  Zn(II) i Ni(II)). Równocześnie objętościowy strumień permeatu ścieków nieoczekiwanie wzrósł, podczas, gdy wiadomo, że podczas permeacji zazwyczaj obniża się. Zjawisko to nie zostało nigdy wcześniej zaobserwowane i opisane jak dotąd w literaturze. W swojej pracy [A4] postawiałam hipotezę, że możliwe jest tworzenie się wiązań koordynacyjnych pomiędzy silnie spolaryzowanymi grupami  $C \equiv N$  (występującymi w PAN), a dodatkowo naładowanymi jonami metali, podobnie, jak to było w pracy Rena i współ. [19]. Powstające na całej powierzchni oraz w porach membran MWCNT/PAN kompleksy: membrana/jon metalu wywołują przyspieszony transportu wody i wzrost objętościowego strumienia permeatu.

## **2. Otrzymywanie membran kompozytowych na bazie polidifluorowinylidenu**

Pierwsze doświadczenia w pracy z polidifluorowinylidem (PVDF) zdobyłam podczas badań dotyczących otrzymywania kompozytów włóknistych PLA/PVDF [C12].

PVDF jest polimerem o bardzo ciekawych właściwościach: wysokiej odporności chemicznej i mechanicznej oraz stabilności termicznej [34]. Pomimo wysokiej hydrofobowości polimer ten jest szeroko stosowany do otrzymywania membran np. mikrofiltracyjnych [35], ultrafiltracyjnych [36] perwaporacyjnych [37]. Jednak wadą membran z czystego PVDF jest skłonność do biofoulingu, dlatego prowadzi się badania nad chemiczną lub fizyczną hydrofilizacją ich powierzchni, a jedną

z tych metod jest wprowadzenie cząstek GO. Xia i współ. [38] oraz Meng i współ. [39] otrzymywali membrany kompozytowe GO/PVDF metodą inwersji faz z roztworu w DMAc.

W pracy [A5] zastosowałam inny rozpuszczalnik - DMF – do dyspergowania GO oraz do rozpuszczania PVDF. Powstałe roztwory łączyłam ze sobą, otrzymując mieszaninę membranotwórczą. Membrany formowałam metodą inwersji faz, stosując zarówno metodę moką, jak i suchą. W wyniku prac otrzymałam membrany kompozytowe GO/PVDF, które w zależności od sposobu formowania diametralnie różniły się właściwościami fizykochemicznymi. W omawianej pracy [A5] przedstawiłam możliwość zastosowania metody mokrej do otrzymania membran kompozytowych GO/PVDF o rozwiniętej powierzchni właściwej i dobrych właściwościach transportowych, wynikających z wysokiej ich hydrofilowości.

### 3. Otrzymywanie materiałów porowatych na bazie celulozy

Celuloza (CEL), wśród naturalnych związków organicznych, jest postrzegana jako najbardziej rozpowszechniony, niedrogi, biodegradowalny polimer pochodzący ze źródeł odnawialnych. Zarówno celulozę, jak i jej pochodne stosuje się na szeroką skalę w postaci papieru, folii, włókien, tekstyliów, membran i wielu innych.

Zainteresowanie tym biopolimerem rozpoczęło się podczas pracy w międzynarodowym zespole badawczym, w projekcie Akademii Techniczno-Humanistycznej z firmą Buckeye Technologies z USA. Projekt był zatytułowany: „Cellulose pulps of variable wettability”, a wymiernym efektem przeprowadzonych badań jest amerykański patent [P1] oraz publikacja [C7]. Kontynuacją badań nad zastosowaniem celulozy był mój udział w projekcie realizowanym ze środków Unii Europejskiej, w ramach programu „Innowacyjna Gospodarka” o nazwie BIOGRADEX-„Biodegradowalne wyroby włókniste”. W projekcie tym, pracując w konsorcjum zajmowałam się modyfikacją celulozy w kierunku możliwości jej przetwórstwa termicznego [D3] i zostałam współautorem patentu [P2].

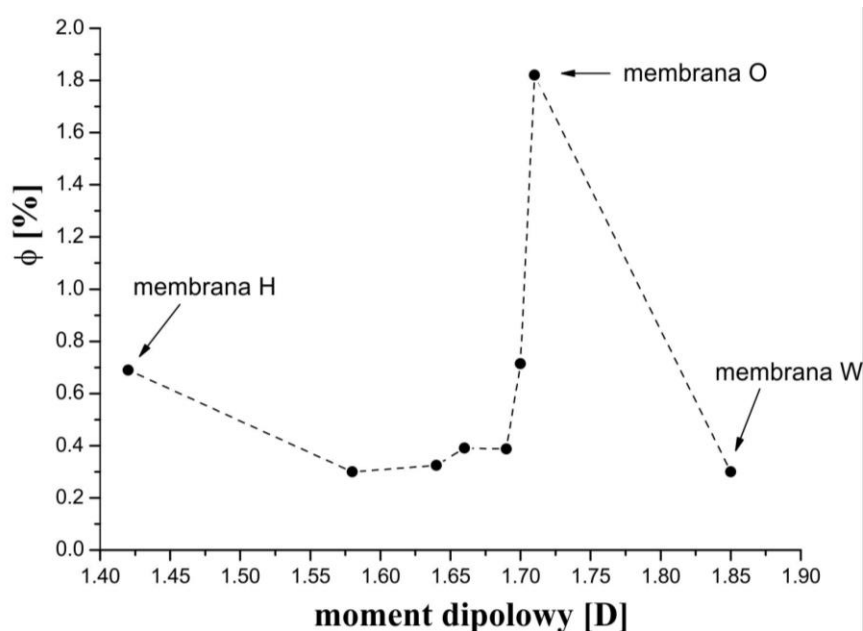
Pod względem chemicznym CEL jest liniowym polisacharydem, połączonym stabilnymi wiązaniami glikozydowymi, którym towarzyszą wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Obecność tych wiązań oraz występowanie obszarów krystalicznych powoduje, iż CEL jest nierozpuszczalna w wodzie oraz w większości rozpuszczalników organicznych. Biopolimer ten można jednak przetwarzać, dzięki zastosowaniu takich układów, jak np.: NaOH/CS<sub>2</sub>, DMSO/TBAF, NMMO/H<sub>2</sub>O, LiCl/DMAc, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/DMF [40]. Wymienione układy mają one różne wady. Jedne są szkodliwe dla środowiska, inne natomiast cechują wysokie koszty odzysku odczynników. Ciekawym rozwiązaniem problemu rozpuszczania celulozy może być zastosowanie cieczy jonowych (IL), które są jej rozpuszczalnikami bezpośrednimi [41]. Pod względem chemicznym IL zbudowane są z organicznego kationu oraz małego nieorganicznego lub organicznego anionu. Ze względu na niską toksyczność cieczy jonowe nazywane są „zielonymi” rozpuszczalnikami. Możliwość rozpuszczania CEL w IL pozwala na stosunkowo proste przetwórstwo tego polimeru, pozwalające otrzymać włókna [42], nanowłókna [43], granulki [44], żele [45], aerozele [46] oraz membrany.

### 3.1. Membrany z regenerowanej celulozy

Membrany CEL mogą stanowić alternatywę dla membran z polimerów syntetycznych, ale by tego dokonać należy doprecyzować techniki ich otrzymywania w oparciu o IL. Literatura podaje wiele przykładów zastosowania IL w przetwórstwie tego polimeru. Najczęściej do tego celu są stosowane ciecze zbudowane z kationu imidazolowego oraz anionu: octanowego [47], chlorkowego [44], bromkowego [48] lub fosfononoalkilowego [49].

W pracach [A6, A7] opisałam metodę rozpuszczania CEL w octanie 1-etylo-3-metyloimidazolu (EMIMAc), po czym koagulacji w wodzie i alkoholach pierwszorzędowych. Najważniejszym celem badań było usystematyzowanie wiedzy na temat koagulantów do roztworu CEL/EMIMAc, ponieważ w literaturze można znaleźć badania, w których zastosowano: etanol [50], metanol [51], 1-propanol [51] i wodę [52]. W swojej pracy [A6] zaproponowałam, oprócz wyżej wymienionych, zastosowanie: 1-butanolu, 1-pentanolu, 1-heksanolu oraz 1-oktanolu. Membrany CEL otrzymałam metodą inwersji faz, metodą moką. Koagulacja membran w kolejnych alkoholach pierwszorzędowych wpływa na właściwości fizykochemiczne, które jak wykazałam w pracy [A6], zmieniają się nieliniowo wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej alkoholu. W opisywanej pracy podjęłam próbę wyjaśnienia, w jaki sposób właściwości fizykochemiczne alkoholi pierwszorzędowych w szeregu od 1 do 8 atomów węgla w cząsteczce wpływają na właściwości wytworzonych membran CEL. Proces regeneracji CEL wprowadził również zmiany w budowie strukturalnej łańcuchów tego polisacharydu i powstawanie amorficznej celulozy II [52], co potwierdziły krzywe dyfrakcyjne WAXS [A6].

Otrzymane w doświadczeniu membrany CEL charakteryzowały się różną porowatością oraz wielkością porów, co potwierdziła morfologia powierzchni badana za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Porowatość membran można oznaczać wieloma metodami: klasyczną i zmodyfikowaną metodą pęcherzykową (bubble-point), metodą rtęciową, metodą opartą na analizie krzywych adsorpcji i desorpcji gazu, termoporometrią, permoporometrią, metodą oznaczania granicznej masy molowej (cut off) oraz mikroskopią elektronową. W pracy [A7] zaproponowałam możliwość wykorzystania rzadko stosowanej w membranach metody SAXS do badania ich porowatości. Metoda ta pozwoliła na oszacowanie wielkości i zawartości porów o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nm. Stwierdziłam, że w przypadku badanych membran CEL, zawartość porów zależy od momentu dipolowego alkoholu pierwszorzędowego (Rys. 4). Badania wykazały, że wyznaczone metodą SAXS brzegowe wartości wielkości nanoporów oraz ich objętościowa zawartość [A7] odpowiadają rozmiarowi porów, obliczonemu w publikacji [A6].



Rys. 4. Zależność zawartości porów od momentu dipolowego rozpuszczalnika stosowanego do koagulacji celulozy rozpuszczonej w cieczy jonowej (EMIMAc) [A7]

Opisane w pracach [A6, A7] membrany CEL mogą znaleźć potencjalne zastosowanie, jako biomateriały w przemyśle medycznym np. na materiały opatrunkowe.

### 3.2. Porowate granulki z regenerowanej celulozy

Badania nad otrzymywaniem i właściwościami membran CEL skierowały moje zainteresowania również w stronę formowania granulek, co jest warte opisanie, aczkolwiek nie mieści się w głównym obszarze prezentowanych badań.

CEL jest polimerem biodegradowalnym, więc mogłaby stanowić doskonałą alternatywę dla trudnodegradowalnych substancji chelatujących np. EDTA [53], stosowanych do wytwarzania nawozów sztucznych o przedłużonym czasie działania.

Doświadczenie zdobyte w projekcie ATH - Buckeye Technologies pozwoliło na opracowanie nieopisanej dotąd techniki otrzymywania CEL granulek nawozowych z zastosowaniem technik hydrofobizacji ich powierzchni. W zgłoszeniu patentowym [Z1] opisałam metody otrzymywania granulek CEL, jako biodegradowalnych i długodziałających nośników nawozów sztucznych. Sposób przygotowania roztworów CEL/EMIMAc, służących do otrzymywania granulek był taki sam, jak w pracach [A6, A7], a proces formowania granulek CEL i ich praktyczne zastosowanie opisałam w publikacji [D10] (w trakcie procedury wydawniczej). Otrzymane w doświadczeniu granulki nawozowe były testowane w uprawie zielistki Sternberga (*Chlorophytum comosum*) przez okres 6 miesięcy. Badania wykazały, że proces uwalniania nawozu z granulek przebiega bardzo powoli i jest połączony z biodegradacją celulozy. Wymiernym efektem badań jest zmniejszenie o około 50% dawki nawozu (w porównaniu z Azofoską), około 34% wzrost masy zielonej roślin i ich lepsza kondycja.

#### 4. Otrzymywanie materiałów kompozytowych na bazie celulozy modyfikowanej tlenkiem grafenu

Literatura podaje wiele przykładów otrzymywania kompozytów GO/CEL w postaci granulek. Zhang i współ. opisali metodę otrzymywania mikrogranulek z celulozy modyfikowanej GO w roztworze NaOH i mocznika, które koagulowali w obecności  $\text{HNO}_3$  [54]. Inny zespół otrzymywał taki kompozyt w trakcie syntezy celulozy przez bakterie [55]. Natomiast nanokompozytowe aerozele były otrzymywane z włókien bambusa rozpuszczonych w mieszaninie NaOH/PEG, którą modyfikowano GO zdyspergowanym w wodzie [56].

Natomiast membrany kompozytowe GO/CEL można otrzymywać wieloma metodami: papierniczą [57], poprzez filtrację GO na bibule CEL [58], czy poprzez prasowanie mieszaniny CEL z dyspersją GO [59]. Kim i współ. opisali metodę otrzymywania membran GO/CEL poprzez rozpuszczenie GO oraz celulozy w NMMO [60]. Inni badacze stosowali metodę layer-by-layer (LbL), gdy na płytkę szklaną nanoszono roztwór celulozy w cieczy jonowej [Bmim]Cl, suszono, po czym powlecano dyspersją GO [61].

##### 4.1. Membrany kompozytowe z celulozy modyfikowanej tlenkiem grafenu

Naturalnym wynikiem doświadczenia zdobytego w badaniach nad CEL i GO było opracowanie nowego materiału kompozytowego, złożonego z tych dwu hydrofilowych składników. We wstępnym etapie badań przeanalizowałam wpływ ilości dodatku dyspersji GO/DMF na lepkość roztworu CEL/EMIMAc, co opisałam w pracy [D4]. Opracowałam nieopisaną w literaturze metodę otrzymywania membran kompozytowych GO/CEL z mieszaniny GO/DMF i CEL/EMIMAc, a wyniki badań zostały opublikowane w pracach [A8, A9]. Otrzymane przeze mnie membrany zawierały dodatku GO w ilości od 0,5% wag. do 28,6% wagowych, co sprawiło, że różniły się właściwościami fizykochemicznymi. Metody instrumentalne (SEM, WAXS, FTIR) opisane w pracy [A9] pozwoliły mi na zaobserwowanie oddziaływań wodorowych pomiędzy GO i CEL, które mają kluczowe znaczenie dla właściwości fizykochemicznych membran kompozytowych. Wiązania wodorowe, powstające pomiędzy GO a CEL powodują hydrofobizację membran kompozytowych. W pracy [A8] wykazałam, że otrzymane przeze mnie membrany GO/CEL posiadają unikalne właściwości antifoulingowe, polegające na braku sorpcji białka (BSA), bez pogarszania właściwości transportowych.

Możliwość zastosowania membran GO/CEL do usuwania metali ciężkich ze ścieków syntetycznych opisałam w pracy [A9]. Wykazałam, że otrzymane przeze mnie membrany kompozytowe mogą służyć do usuwania jonów Pb(II), Ni(II), Zn(II) z roztworów wodnych o stężeniach wielokrotnie większych, aniżeli opisywane przez Zhang'a i współ. [62] Ponadto w pracy [A8] wykazałam, że membrany GO/CEL mogą z powodzeniem służyć do usuwania jonów Fe(III).

Opisywane w literaturze badania właściwości GO obejmują również jego właściwości antygrzybiczne [63] oraz antybakteryjne, zarówno dla bakterii Gram-dodatnich [64], jak i Gram-ujemnych [65].

Biobójczość GO pozwala na projektowanie membran, które nie będą ulegały niekorzystnemu zjawisku biofoulingowi. Badania celulozowych membran kompozytowych zawierających GO poszerzyłam o badania mikrobiologiczne, stosując do tego celu bakterie *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli* oraz grzyb *Candida albicans*. Wyniki badań wykazały zatrzymanie wzrostu bakterii oraz grzyba. Sposób otrzymywania membran GO/CEL został zastrzeżony w zgłoszeniu patentowym [Z2], a szczegółowe badania nad właściwościami biobójczymi membran GO/CEL opisałam w publikacji [D11] (po pozytywnych recenzjach, w trakcie procedury wydawniczej). Badania te wykazały, że GO posiada właściwości biobójcze nie tylko w czystej formie, ale również w kompozycie. Zaletą takiego układu jest „zamknięcie” nanododatku w matrycy polimerowej, co zapobiega jego przedostawaniu się do środowiska. Zatem opisane w pracach [A8, A9, D11, Z2] membrany kompozytowe oparte o regenerowaną celulozę wzbogaconą GO mogą znaleźć potencjalne zastosowanie jako biomateriały.

#### **4.2. Granulki kompozytowe z celulozy modyfikowanej tlenkiem grafenu**

Ścieki o wysokiej zawartości metali ciężkich powstają głównie w przemyśle przeróbki i obróbki metali nieżelaznych, podczas chromowania, niklowania, cynkowania oraz miedziowania. Innymi źródłami metali ciężkich w ściekach są: przemysł garbarski, celulozowo-papierniczy lakierniczy i farbiarski, środków ochrony roślin oraz tworzyw sztucznych. Metale ciężkie obecne w ściekach przemysłowych występują głównie w postaci jonowej lub kompleksów metaloorganicznych. Oczyszczanie wody i ścieków z metali, a następnie ich odzysk, prowadzi się na wiele sposobów, a najprostszymi są metody sorpcyjne. Substancje szkodliwe, w tym metale można adsorbować na węglu aktywnym lub innych sorbentach naturalnych. Ciekawym przykładem jest zastosowanie łuszczyzny słonecznika [66] lub słomy [67] do usuwania jonów dwuwartościowych. Pożądaną cechą sorbentów jest ich obojętność biologiczna oraz łatwa i szybka degradacja do substancji nietoksycznych. Przykładem substancji spełniających powyższe założenia są biopolimery, do których zaliczamy celulozę.

Opracowanie opisanej w pracach [A8, A9] metody sporządzania jednorodnej mieszaniny GO/CEL skłoniło mnie do zastosowania jej do wytworzenia granulek kompozytowych, które, podobnie, jak membrany, mogłyby znaleźć zastosowanie do usuwania metali ciężkich. W pracy [B3] opisałam w jaki sposób skład jakościowy i metoda formowania granulek kompozytowych GO/CEL wpływają na sorpcję wytypowanych substancji. Otrzymane przeze mnie wyniki badań wskazują na możliwość zastosowania granulek GO/CEL do sorpcji jonów żelaza (III) i ołowiu (II). Zaletą granulek kompozytowych jest możliwość recyklingu energetycznego celulozy wraz z odzyskiem zawartych w nich metali ciężkich.

## **Podsumowanie**

Przedstawiony jako rozprawa habilitacyjna cykl publikacji pod wspólnym tytułem „*Porowate materiały i kompozyty polimerowe: projektowanie, preparatyka, właściwości i zastosowanie*” dotyczy ważnego i bardzo intensywnie się rozwijającego działu inżynierii materiałowej, obejmującego modyfikację fizyczną konwencjonalnych oraz biodegradowalnych polimerów. Modyfikacja ta obejmowała polimery formowane metodą rozpuszczalnikową i miała na celu otrzymanie nowych rodzajów membran oraz materiałów z nich zbudowanych, o nowych, nieopisanych dotąd właściwościach fizykochemicznych, transportowych oraz separacyjnych.

**Do najważniejszych elementów nowości naukowej i technologicznej w moich badaniach należy zaliczyć:**

- A. opracowanie metody wytwarzania membran kompozytowych PAN/PANI o unikalnych właściwościach sensorycznych i separacyjnych względem dwuwartościowych jonów metali;**
- B. wyjaśnienie właściwości anty foulingowych membran PAN/PANI względem BSA;**
- C. opracowanie skutecznego sposobu dyspergowania nanododatków (GO, MWCNT) w matrycy PAN, prowadzącego do otrzymania membran kompozytowych o unikalnych właściwościach transportowych i separacyjnych;**
- D. wyjaśnienie mechanizmów separacji jonów metali, połączonych ze wzrostem właściwości transportowych zachodzącego na membranach z PAN pod wpływem nanododatków węglowych (GO, MWCNT);**
- E. opracowanie metody otrzymywania membran kompozytowych z PVDF wzbogaconego GO w celu nadania im właściwości hydrofilowych oraz poprawy właściwości transportowych;**
- F. analizę wpływu alkoholi pierwszorzędowych, zawierających od 1 do 8 atomów węgla w cząsteczce na proces koagulacji membran CEL i ich właściwości fizykochemiczne;**
- G. wykazanie przy pomocy techniki SAXS, że rozmiar i zawartość porów zależą od momentu dipolowego użytego koagulantu (alkoholu pierwszorzędowego);**
- H. opracowanie metody wytwarzania membran kompozytowych GO/CEL o właściwościach anty foulingowych i separacyjnych względem metali ciężkich;**
- I. opracowanie sorbentów metali ciężkich w formie kompozytowych granulek celulozowych modyfikowanych GO.**

Przedstawione prace stanowią mój Autorski wkład w rozwój dyscypliny, jaką jest Inżynieria Materiałowa.



**Literatura:**

- [1] G. Wypych, Polyacrylonitrile, in: *Handb. Polym.*, ChemTecPublishing, Ontario, Canada, 2012: pp. 264–268. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-895198-47-8.50084-9>.
- [2] P. Gibson, H. Schreuder-Gibson, D. Rivin, Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 187–188 (2001) 469–481. doi:10.1016/S0927-7757(01)00616-1.
- [3] M. Peng, D. Li, L. Shen, Y. Chen, Q. Zheng, H. Wang, Nanoporous Structured Submicrometer Carbon Fibers Prepared via Solution Electrospinning of Polymer Blends UM SO of ultrathin fibers by electrospinning PL UM SO PL, (2008) 9368–9374.
- [4] L. Feng, S. Li, H. Li, J. Zhai, Y. Song, L. Jiang, D. Zhu, Super-hydrophobic surface of aligned polyacrylonitrile nanofibers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 1221–1223. doi:10.1002/1521-3773(20020402)41:7<1221::AID-ANIE1221>3.0.CO;2-G.
- [5] J.-J. Hwang, T.-W. Ma, Preparation, morphology, and antibacterial properties of polyacrylonitrile/montmorillonite/silver nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 136 (2012) 613–623. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.07.034.
- [6] Y. Yang, H. Wang, X. Lu, Y. Zhao, X. Li, C. Wang, Electrospinning of carbon/CdS coaxial nanofibers with photoluminescence and conductive properties, *Mater. Sci. Eng. B.* 140 (2007) 48–52. doi:10.1016/j.mseb.2007.03.010.
- [7] J.S. Im, S.J. Park, T.J. Kim, Y.H. Kim, Y.S. Lee, The study of controlling pore size on electrospun carbon nanofibers for hydrogen adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 318 (2008) 42–49. doi:10.1016/j.jcis.2007.10.024.
- [8] N. Scharnagl, H. Buschatz, Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration, *Desalination.* 139 (2001) 191–198. doi:10.1016/S0011-9164(01)00310-1.
- [9] T.D. Tran, S. Mori, M. Suzuki, Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 4148–4152. doi:10.1016/j.tsf.2006.02.045.
- [10] K. Nouzaki, M. Nagata, J. Arai, Y. Idemoto, N. Koura, H. Yanagishita, H. Negishi, D. Kitamoto, T. Ikegami, K. Haraya, Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment, *Desalination.* 144 (2002) 53–59. doi:10.1016/S0011-9164(02)00288-6.
- [11] I.-C. Kim, H.-G. Yun, K.-H. Lee, Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process, *J. Memb. Sci.* 199 (2002) 75–84. doi:10.1016/S0376-7388(01)00680-9.
- [12] H.-A. Tsai, Y.-L. Ye, K.-R. Lee, S.-H. Huang, M.-C. Suen, J.-Y. Lai, Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes, *J. Memb. Sci.* 368 (2011) 254–263. doi:10.1016/j.memsci.2010.11.057.
- [13] T.-S. Chung, E.R. Kafchinski, R.S. Kohn, P. Foley, R.S. Straff, Fabrication of composite hollow fibers for air separation, *J. Appl. Polym. Sci.* 53 (1994) 701–708. doi:10.1002/app.1994.070530520.
- [14] M.M. Iovleva, V.N. Smirnova, G.A. Budnitskii, The solubility of polyacrylonitrile, *Fibre Chem.* 33 (2001) 262–264. doi:10.1023/A:1012934313303.
- [15] A.T. Hoang, Y.B. Cho, J.S. Park, Y. Yang, Y.S. Kim, Sensitive naked-eye detection of gaseous ammonia based on dye-impregnated nanoporous polyacrylonitrile mats, *Sensors Actuators, B Chem.* 230 (2016) 250–259. doi:10.1016/j.snb.2016.02.058.
- [16] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.* 69 (1995) 85–92. doi:10.1016/0379-6779(94)02374-8.
- [17] M. Sniechowski, R. Borek, K. Piwowarczyk, W. Luzny, New structural model of PANI/CSA conducting polymer system obtained by molecular dynamics simulations., *Macromol. Theory Simulations.* 24 (2015) 284–290. doi:10.1002/mats.201400105.
- [18] V. Lachat, V. Varshney, A. Dhinojwala, M.S. Yeganeh, Molecular origin of solvent resistance of polyacrylonitrile,

- Macromolecules. 42 (2009) 7103–7107. doi:10.1021/ma901336q.
- [19] J. Ren, X. Huang, N. Wang, K. Lu, X. Zhang, W. Li, D. Liu, Preparation of polyaniline-coated polyacrylonitrile fiber mats and their application to Cr(VI) removal, *Synth. Met.* 222 (2016) 255–266. doi:10.1016/j.synthmet.2016.10.027.
- [20] J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, 5th editio, 2007. doi:10.1007/978-3-8274-2989-6.
- [21] R. Sitko, B. Zawisza, E. Malicka, Graphene as a new sorbent in analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 51 (2013) 33–43. doi:10.1016/j.trac.2013.05.011.
- [22] K.Y. Yoon, S.J. An, Y. Chen, J.H. Lee, S.L. Bryant, R.S. Ruoff, C. Huh, K.P. Johnston, Graphene oxide nanoplatelet dispersions in concentrated NaCl and stabilization of oil/water emulsions, *J. Colloid Interface Sci.* 403 (2013) 1–6. doi:10.1016/j.jcis.2013.03.012.
- [23] J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.* 24 (2008) 10560–10564. doi:10.1021/la801744a.
- [24] S. Lee, Y.-J. Kim, D.-H. Kim, B.-C. Ku, H.-I. Joh, Synthesis and properties of thermally reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composites, *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (2012) 741–743. doi:10.1016/j.jpcs.2012.01.015.
- [25] Q. Luo, X. Wang, D. Wang, J. An, X. Li, R. Yin, TiO cyclized polyacrylonitrile hybridized nanocomposite: An efficient visible-light photocatalyst prepared by a facile “in situ” approach, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 199 (2015) 96–104. doi:10.1016/j.mseb.2015.05.006.
- [26] I. Karbownik, M. Fiedot, O. Rac, P. Suchorska-Woźniak, T. Rybicki, H. Teterycz, Effect of doping polyacrylonitrile fibers on their structural and mechanical properties, *Polymer (Guildf).* 75 (2015) 97–108. doi:10.1016/j.polymer.2015.08.015.
- [27] F. Li, K.G. Yager, N.M. Dawson, Y.-B. Jiang, K.J. Malloy, Y. Qin, Stable and Controllable Polymer/Fullerene Composite Nanofibers through Cooperative Noncovalent Interactions for Organic Photovoltaics, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3747–3756. doi:10.1021/cm501251n.
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, 1–st editi ed., Imperial College Press, London, c1998., 1998. doi:10.1142/p080.
- [29] V.K. Gupta, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, A.S.H. Makhlof, M. Goodarzi, A. Garshasbi, Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 93–118. doi:10.1080/10643389.2015.1061874.
- [30] S. Palade, A. Pantazi, S. Vulpe, C. Berbecaru, V. Țucureanu, O. Oprea, R.F. Negrea, D. Dragoman, Tunable dielectric properties in polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotube composites, *Polym. Compos.* 38 (2015) 1741–1748. doi:10.1002/pc.23744.
- [31] C. Poochai, T. Pongprayoon, Enhancing dispersion of carbon nanotube in polyacrylonitrile matrix using admicellar polymerization, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 456 (2014) 67–74. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.05.009.
- [32] S. Majeed, D. Fierro, K. Buhr, J. Wind, B. Du, A. Boschetti-de-Fierro, V. Abetz, Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 403–404 (2012) 101–109. doi:10.1016/j.memsci.2012.02.029.
- [33] Z. Dastbaz, M. Pakizeh, M. Namvar-Mahboub, The effect of functionalized MWCNT and SDS on the characteristic and performance of PAN ultrafiltration membrane, *Desalin. Water Treat.* 3994 (2016) 1–11. doi:10.1080/19443994.2016.1141376.
- [34] G. Wypych, Poly(vinylidene fluoride), in: *Handb. Polym.*, ChemTecPublishing, 2012: pp. 604–608. doi:10.1016/B978-1-895198-47-8.50179-X.
- [35] K. Xiao, X. Wang, X. Huang, T.D. Waite, X. Wen, Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration, *J. Memb. Sci.* 373 (2011) 140–151.

- doi:10.1016/j.memsci.2011.02.041.
- [36] J. Zhang, Z. Xu, M. Shan, B. Zhou, Y. Li, B. Li, J. Niu, X. Qian, Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 448 (2013) 81–92. doi:10.1016/j.memsci.2013.07.064.
- [37] G. Genduso, H. Farrokhzad, Y. Latré, S. Darvishmanesh, P. Luis, B. Van der Bruggen, Polyvinylidene fluoride dense membrane for the pervaporation of methyl acetate-methanol mixtures, *J. Memb. Sci.* 482 (2015) 128–136. doi:10.1016/j.memsci.2015.02.008.
- [38] S. Xia, M. Ni, Preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes with graphene oxide addition for natural organic matter removal, *J. Memb. Sci.* 473 (2014) 54–62. doi:10.1016/j.memsci.2014.09.018.
- [39] N. Meng, R.C.E. Priestley, Y. Zhang, H. Wang, X. Zhang, The effect of reduction degree of GO nanosheets on microstructure and performance of PVDF/GO hybrid membranes, *J. Memb. Sci.* 501 (2016) 169–178. doi:10.1016/j.memsci.2015.12.004.
- [40] S.P.S.H.D.L.A.F.A.N.M.J.D.B.D. M., From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications - Synergism Between Molecular Understanding and Material Development, in: *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends, InTech*, 2015: pp. 237–261. doi:10.5772/59889.
- [41] Y. Fukaya, K. Hayashi, S.S. Kim, H. Ohno, Design of polar ionic liquids to solubilize cellulose without heating, in: *ACS Symp. Ser.*, 2010: pp. 55–66. doi:10.1021/bk-2010-1033.ch002.
- [42] L. Sun, J.Y. Chen, W. Jiang, V. Lynch, Crystalline characteristics of cellulose fiber and film regenerated from ionic liquid solution, *Carbohydr. Polym.* 118 (2015) 150–155. doi:10.1016/j.carbpol.2014.11.008.
- [43] A. Michud, M. Hummel, H. Sixta, Influence of molar mass distribution on the final properties of fibers regenerated from cellulose dissolved in ionic liquid by dry-jet wet spinning, *Polym. (United Kingdom)*. 75 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.polymer.2015.08.017.
- [44] T. Suzuki, K. Kono, K. Shimomura, H. Minami, Preparation of cellulose particles using an ionic liquid, *J. Colloid Interface Sci.* 418 (2014) 126–131. doi:10.1016/j.jcis.2013.12.014.
- [45] A. Kimura, N. Nagasawa, M. Taguchi, Cellulose gels produced in room temperature ionic liquids by ionizing radiation, *Radiat. Phys. Chem.* 103 (2014) 216–221. doi:10.1016/j.radphyschem.2014.06.003.
- [46] T. Oshima, T. Sakamoto, K. Ohe, Y. Baba, Cellulose aerogel regenerated from ionic liquid solution for immobilized metal affinity adsorption, *Carbohydr. Polym.* 103 (2014) 62–69. doi:10.1016/j.carbpol.2013.12.021.
- [47] N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M.L. Maxim, H. Rodríguez, R.D. Rogers, Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, *Green Chem.* 11 (2009) 646. doi:10.1039/b822702k.
- [48] A. Takegawa, M. aki Murakami, Y. Kaneko, J. ichi Kadokawa, Preparation of chitin/cellulose composite gels and films with ionic liquids, *Carbohydr. Polym.* 79 (2010) 85–90. doi:10.1016/j.carbpol.2009.07.030.
- [49] Y. Cao, R. Zhang, T. Cheng, J. Guo, M. Xian, H. Liu, Imidazolium-based ionic liquids for cellulose pretreatment: recent progresses and future perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 101 (2017) 521–532. doi:10.1007/s00253-016-8057-8.
- [50] Å. Östlund, A. Idström, C. Olsson, P.T. Larsson, L. Nordstierna, Modification of crystallinity and pore size distribution in coagulated cellulose films, *Cellulose*. 20 (2013) 1657–1667. doi:10.1007/s10570-013-9982-7.
- [51] S.K. Mahadeva, J. Kim, Influence of residual ionic liquid on the thermal stability and electromechanical behavior of cellulose regenerated from 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, *Fibers Polym.* 13 (2012) 289–294. doi:10.1007/s12221-012-0289-3.
- [52] B.M. P. Singh, H. Duarte, L. Alves, F. Antunes, N. Le Moigne, J. Dormanns, B. Duchemin, M. P. Staiger, From Cellulose Dissolution and Regeneration to Added Value Applications — Synergism Between Molecular Understanding and Material Development, *Cellul. - Fundam. Asp. Curr. Trends.* (2015) 237–261. doi:10.5772/59889.

- [53] J. Klem-Marciniak, E., Huculak-Mączka, M., Hoffman, K., Hoffmann, Effect of reaction time to receive fertilizer chelates, *Proc. ECOpole*. 9 (2015) 15–17. doi:10.2429/proc.2015.9(2)073.
- [54] X. Zhang, H. Yu, H. Yang, Y. Wan, H. Hu, Z. Zhai, J. Qin, Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.* 437 (2015) 277–282. doi:10.1016/j.jcis.2014.09.048.
- [55] W. Zhu, W. Li, Y. He, T. Duan, In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets, *Appl. Surf. Sci.* 338 (2015) 22–26. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.030.
- [56] C. Wan, J. Li, Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding, *Carbohydr. Polym.* 150 (2016) 172–179. doi:10.1016/j.carbpol.2016.05.051.
- [57] Q. Huang, M. Xu, R. Sun, X. Wang, Large scale preparation of graphene oxide/cellulose paper with improved mechanical performance and gas barrier properties by conventional papermaking method, *Ind. Crops Prod.* 85 (2016) 198–203. doi:10.1016/j.indcrop.2016.03.006.
- [58] G. Liu, H. Ye, A. Li, C. Zhu, H. Jiang, Y. Liu, K. Han, Y. Zhou, Graphene oxide for high-efficiency separation membranes: Role of electrostatic interactions, *Carbon N. Y.* 110 (2016) 56–61. doi:10.1016/j.carbon.2016.09.005.
- [59] A. Kafy, A. Akther, M.I.R. Shishir, H.C. Kim, Y. Yun, J. Kim, Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor, *Sensors Actuators, A Phys.* 247 (2016) 221–226. doi:10.1016/j.sna.2016.05.045.
- [60] C.J. Kim, W. Khan, D.H. Kim, K.S. Cho, S.Y. Park, Graphene oxide/cellulose composite using NMMO monohydrate, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 903–909. doi:10.1016/j.carbpol.2011.05.041.
- [61] L. Tang, X. Li, D. Du, C. He, Fabrication of multilayer films from regenerated cellulose and graphene oxide through layer-by-layer assembly, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 341–346. doi:10.1016/j.pnsc.2012.06.005.
- [62] Y. Zhang, S. Zhang, T.-S. Chung, Nanometric Graphene Oxide Framework Membranes with Enhanced Heavy Metal Removal via Nanofiltration, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10235–10242. doi:10.1021/acs.est.5b02086.
- [63] G. Li, H. Zhao, J. Hong, K. Quan, Q. Yuan, X. Wang, Antifungal graphene oxide-borneol composite, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 160 (2017) 220–227. doi:10.1016/j.colsurfb.2017.09.023.
- [64] S. Liu, M. Hu, T.H. Zeng, R. Wu, R. Jiang, J. Wei, L. Wang, J. Kong, Y. Chen, Lateral Dimension-Dependent Antibacterial Activity of Graphene Oxide Sheets, *Langmuir.* 28 (2012) 12364–12372. doi:10.1021/la3023908.
- [65] Z. Singh, R. Singh, Toxicity of Graphene Based Nanomaterials Towards Different Bacterial Strains: A Comprehensive Review, *Am. J. Life Sci. Am. J. Life Sci. Spec. Issue Environ. Toxicol.* 5 (2017) 3–1. doi:10.11648/j.ajls.s.2017050301.11.
- [66] A. Bożęcka, M. Orlof-Naturalna, S. Sanak-Rydlowska, Możliwości wykorzystania procesu wymiany jonowej na sorbentach do oczyszczania wodnych roztworów z jonów metali toksycznych, *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. I Energią Pol. Akad. Nauk.* (2016) 185–196.
- [67] K. Rajczykowski, K. Loska, Comparison of cadmium adsorption process on barley straw in batch and flow reactors, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 1462–1468. doi:10.1080/19443994.2015.1017328.

