

Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu  
Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych  
Wydział Chemii  
Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów

**Waldemar Jankowski**

Rozprawa doktorska

**MEMBRANY Z POLI(FLUORKU WINYLIDENU)  
MODYFIKOWANE KWASEM CYNAMONOWYM  
I WYBRANYMI TLENKAMI METALI ZIEM RZADKICH  
W PROCESIE DESTYLACJI MEMBRANOWEJ**

Promotor pracy doktorskiej  
Dr hab. Joanna Kujawa, prof. UMK  
Katedra Chemii Fizycznej  
i Fizykochemii Polimerów

Toruń 2024



POLY(VINYLDENE FLUORIDE) MEMBRANES  
MODIFIED WITH CINNAMIC ACID AND SELECTED  
RARE EARTH METAL OXIDES IN THE MEMBRANE  
DISTILLATION PROCESS



## Spis treści:

Streszczenie.....	9
Abstract.....	10

### WSTĘP

1. Wprowadzenie.....	13
2. Charakterystyka materiałów.....	23
2.1. Poli(fluorek winylidenu) – PVDF.....	23
2.2. Kwas cynamonowy – „zielony” modyfikator.....	25
2.3. Tlenki metali ziem rzadkich.....	25
2.4. Fosforan trietylu (triethyl phosphate – TEP) „zielony rozpuszczalnik”.....	27
3. Metody wytwarzania membran.....	29
3.1. Inwersja faz.....	29
3.2. Elektroprzędzenie – proces wytwarzania membran nanowłóknistych.....	30

### PRZEGLĄD LITERATUROWY

4. Przegląd literaturowy.....	35
4.1. Powlekanie przez zanurzenie (dip-coating).....	35
4.2. Mieszanie (blending).....	37
4.3. Powlekanie natryskowe (spray-coating).....	39
4.4. Technika „warstwa po warstwie” (layer-by-layer – LBL).....	41

### CEL PRACY

5. Cel pracy.....	53
-------------------	----

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

6. Część eksperymentalna.....	57
6.1. Materiały i odczynniki.....	57
6.2. Metody analityczne.....	57
6.2.1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD).....	57
6.2.2. Widmo w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR).....	57
6.2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (HR-SEM).....	58
6.2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (HR-TEM).....	58
6.2.5. Mikroskopia sił atomowych (AFM).....	58
6.2.6. Pomiary goniometryczne.....	58
6.2.7. Analiza termogravimetryczna (TGA/DTG).....	58
6.2.8. Potencjał zeta.....	59
6.2.9. Porowatość.....	59

6.2.10.	Wielkość porów membran.....	59
6.2.11.	Ciśnienie wnikania cieczy.....	60
6.2.12.	Wielkość cząstek proszków REMO.....	60
6.2.13.	Stabilność membran - odporność na zwilżanie.....	60
6.2.14.	Ocena ryzyka bioakumulacji.....	61
6.2.15.	Destylacja membranowa z przerwą powietrzną.....	61

#### WYNIKI BADAŃ

7.	Część badawcza- wyniki badań.....	65
7.1.	Formowanie membran.....	65
7.1.1.	”Zielone membrany” wytworzone metodą inwersji faz (NIPS).....	65
7.1.2.	Membrany wykonane techniką elektroprzędzenia.....	70
7.1.3.	Aktywacja powierzchni membran.....	71
7.2.	Modyfikacje membran oraz funkcjonalizacja tlenków metali ziem rzadkich.....	71
7.2.1.	Chemiczna modyfikacja komercyjnych membran PVDF naturalnymi kwasami (biomodyfikatorami).....	71
7.2.2.	Chemiczna modyfikacja membran elektroprzędzonych tlenkami metali ziem rzadkich (REMO).....	73
7.3.	Charakterystyka membran.....	75
7.3.1.	Membrany z biomodyfikatorem (kwas cynamonowy).....	75
7.3.1.1.	Aktywacja membran.....	75
7.3.1.2.	Efektywność modyfikacji.....	77
7.3.1.3.	Właściwości fizykochemiczne i zmiany w morfologii powierzchni membran.....	78
7.3.2.	Elektroprzędzone membrany nanowłókniste (ENM).....	84
7.3.2.1.	Formowanie ENM.....	84
7.3.2.2.	Chemiczne szczepienie cząsteczek REMO na powierzchni elektroprzędzonych membran.....	88
7.3.2.3.	Właściwości fizykochemiczne membran elektroprzędzonych modyfikowanych tlenkami metali ziem rzadkich .....	94
7.4.	Ocena efektywności membran w procesie destylacji membranowej z przerwą powietrzną.....	102
7.4.1.	Membrany modyfikowane kwasem cynamonowym.....	103
7.4.2.	Membrany modyfikowane tlenkami metali ziem rzadkich.....	108
7.5.	Ocena stabilności membran i ich odporności na zwilżanie.....	112
7.5.1.	Membrany modyfikowane naturalnymi kwasami.....	112

7.5.2.	Membrany elektroprzędzone zmodyfikowane przy pomocy REMO.....	118
7.6.	Ocena potencjałów bioakumulacyjnych „zielonych membran” .....	121
PODSUMOWANIE I WNIOSKI		
8.	Podsumowanie i wnioski.....	125
BIBLIOGRAFIA		
9.	Referencje.....	131
DOROBEK NAUKOWY		
10.	Dorobek Naukowy.....	145





## Streszczenie pracy

Szybki rozwój przemysłu oraz wzrost liczby ludności na świecie motywują do poszukiwania nowych źródeł wody słodkiej. Jednym z dynamicznie rozwijających się obszarów badań i technologii jest proces odsalania wód morskich i solanek oraz oczyszczanie wód ściekowych z wykorzystaniem technik membranowych. Celem pracy doktorskiej było wytworzenie nowych membran hydrofobowych do destylacji membranowej na bazie poli(fluorku winylidenu) z wykorzystaniem dwóch rodzajów modyfikatorów – (i) biomodyfikatora, kwasu cynamonowego oraz (ii) modyfikatorów o naturalnej hydrofobowości, trzech różnych tlenków metali ziem rzadkich (tlenek prazeodymu ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), tlenek samaru ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), tlenek holmu ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )). Modyfikowane membrany komercyjne z poli(fluorku winylidenu) oraz membrany elektroprzędzone analizowano następnie za pomocą: dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD), widma w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), skaningowej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości (HR-SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości (HR-TEM), mikroskopii sił atomowych (AFM), pomiarów goniometrycznych, analizie termogravimetrycznej (TGA/DTG), potencjału zeta, porowatości, wielkość cząstek proszków REMO oraz odporności na zwilżanie. Wytworzone membrany testowano następnie w procesie destylacji membranowej z przerwą powietrzną. Oceniono również ryzyko bioakumulacji wytworzonych membran. Najważniejsze rezultaty przeprowadzonych badań pozwalają stwierdzić, że membrany modyfikowane kwasem cynamonowym wykazały doskonały współczynnik odrzucenia soli, a w procesie odsalania (blisko 100%) przy jednoczesnym wzroście średniej wielkości porów; w procesie destylacji właściwości przeciw zwilżające membran uległy poprawie. Co więcej, analiza potencjału bioakumulacyjnego wskazała na brak toksyczności modyfikatora. W związku z tym kwas cynamonowy jest doskonałym związkiem w przypadku rozwiązań przyjaznym środowisku. W drugiej części pracy wytworzono membrany z aktywną nanoszczotką, dzięki kowalencyjnemu przyłączeniu cząstek tlenków metali ziem rzadkich do powierzchni membrany. Jednakże, tylko membrana zmodyfikowana tlenkiem holmu wykazała bardzo wysoki współczynnik odrzucenia soli w procesie odsalania (99,5%) oraz bardzo wysoki strumień permeatu, które to właściwości mogą być wykorzystane w udoskonaleniu procesu destylacji membranowej. Wyniki niniejszej dysertacji stanowią krok w rozwoju technik membranowych przyjaznych środowisku.

## Abstract

The rapid development of industry and the increase in the world's population motivate the search for new sources of freshwater. One of the dynamically developing areas of research and technology is the desalination of seawater and brines, as well as the purification of wastewater using membrane techniques. The aim of the doctoral dissertation was to create new hydrophobic membranes for membrane distillation based on poly(vinylidene fluoride) using two types of modifiers: (i) a biomodifier, cinnamic acid, and (ii) modifiers with natural hydrophobicity, *i.e.*, three different rare earth metal oxides (praseodymium oxide ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), samarium oxide ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), holmium oxide ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )). The modified commercial poly(vinylidene fluoride) membranes and electrospun membranes were generated and analyzed using: X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), high-resolution scanning electron microscopy (HR-SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), atomic force microscopy (AFM), goniometric measurements, thermogravimetric analysis (TGA/DTG), zeta potential, porosity, REMO powder particle size, and wettability resistance. The produced membranes were tested in the air-gap membrane distillation process. The risk of bioaccumulation of the produced membranes was also assessed. The most important results of the conducted research indicate that membranes modified with cinnamic acid exhibited an excellent salt rejection coefficient in the desalination process (close to 100%) while simultaneously increasing the average pore size; in the distillation process, the anti-wetting properties of the membranes improved. Moreover, bioaccumulation potential analysis indicates the non-toxicity of the modifier. Therefore, cinnamic acid is an excellent compound for environmentally friendly membrane modification. In the second part of the work, it was shown that rare earth metal oxides were connected to the membrane surface fully *via* covalent connections, generating a smart surface with active nanobrush. However, only the membrane modified with holmium oxide exhibited a very high salt rejection coefficient in the desalination process (99.5%) and a very high permeate flux, which can be utilized to improve the membrane distillation process. The results of this dissertation constitute a step forward in the development of environmentally friendly membrane techniques.

## WSTĘP



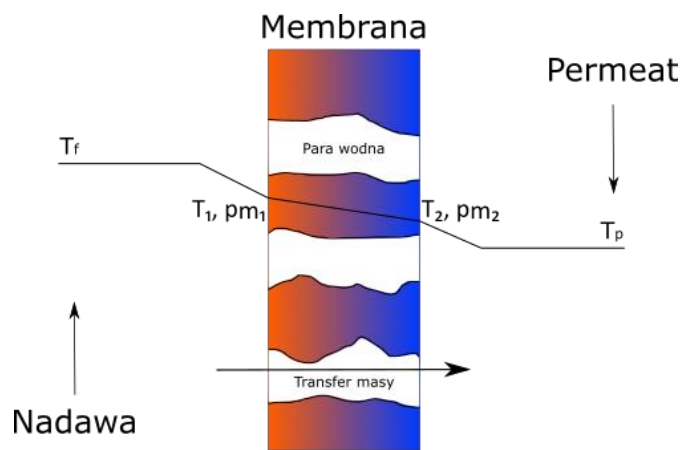
## 1. Wprowadzenie

Szybki rozwój przemysłowy na świecie w oczywisty sposób prowadzi do podniesienia poziomu życia ludności. Niemniej jednak, zjawisko to ma również negatywne konsekwencje. Taki rozwój przyczynia się do wzrostu zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Jednym z głównych problemów związanych z tą sytuacją jest zanieczyszczenie zasobów wody pitnej. Ponad 97 % zasobów wodnych na Ziemi stanowi woda morska i oceaniczna, która jest niezdatna do bezpośredniego spożycia bez wcześniejszego odsalania. Mniej niż 3% zasobów wodnych na Ziemi to woda słodka, z czego niestety tylko niewielki odsetek (około 1,2 %) jest dostępny, tzn. znajduje się w wodach powierzchniowych z czego prawie 70% to pokrywa śnieżna i wieczna zmarzlina. Finalnie tylko około 0,01 % całej wody znajdującej się na powierzchni planety jest dostępne do wykorzystania jako źródło wody pitnej, w przemyśle i w rolnictwie [1]. Dodatkowo, wzrost populacji prowadzi do corocznego wzrostu zapotrzebowania na wodę pitną o około 1 %, co w ciągu ostatniego stulecia spowodowało wzrost zapotrzebowania ponad sześciokrotnie [2]. W związku z powyższym istnieje ogromna potrzeba na poszukiwanie nowych źródeł wody słodkiej. Jednym z dynamicznie rozwijających się obszarów badań i technologii jest proces odsalania wód morskich i solanek oraz oczyszczanie wód ściekowych z wykorzystaniem zaawansowanych technik membranowych. Odwrócona osmoza (reverse osmosis – RO) [3,4], nanofiltracja (nanofiltration – NF) [5,6], ultrafiltracja (ultrafiltration – UF) [7,8], mikrofiltracja (mikrofiltration – MF) [9,10], destylacja membranowa (membrane distillation – MD) [11,12], są to procesy membranowe szeroko wykorzystywane do oczyszczania wód z różnych źródeł.

Aktualnie najczęściej stosowaną techniką membranową do odsalania wody morskiej jest odwrócona osmoza. Posiada większą zdolność produkcyjną w zakresie wody pitnej oraz wykazuje wyższą efektywność energetyczną w porównaniu z konwencjonalnymi metodami termicznego odsalania (multiflash distillation – MFD, multieffect distillation – MED) [13,14]. Jednakże, ze względu na charakterystykę procesu odwróconej osmozy, wzrost zasolenia strumienia zasilającego (nadawy) prowadzi do zwiększenia ciśnienia osmotycznego, które przeciwdziała sile napędowej, jaką jest przyłożone ciśnienie zewnętrzne. Aby utrzymać stałą wydajność procesu, konieczne jest

zastosowanie coraz wyższego ciśnienia, co przekłada się na wzrost zapotrzebowania energetycznego oraz wymaga zwiększonej wytrzymałości zarówno samej membrany, jak i całego układu. To prowadzi do obniżenia efektywności procesu i ogranicza jego zastosowanie w przypadku odsalania wysoko zasolonych źródeł wody [3,15].

Dobrym rozwiązaniem wydaje się być w takim wypadku destylacja membranowa. Jest to proces membranowy, w którym siłą napędową jest różnica ciśnień cząstkowych pary wodnej po obu stronach membrany, wywołana różnicą temperatur pomiędzy nadawą (strumieniem zasilającym) i permeatem (strumieniem odbierającym, wzbogacającym w składniki preferencyjnie transportowane przez membranę) (Ryc. 1) [11,16].



Ryc. 1 Podstawa transportu przez membranę porowatą w destylacji membranowej. Transfer masy i temperatury.

Transfer masy przez membranę porowatą w procesie destylacji membranowej można opisać w następujący sposób: w momencie kontaktu nadawy z powierzchnią membrany woda odparowuje i para wodna dostaje się do porów. Ze względu na powstałą w ten sposób różnicę ciśnień cząstkowych para jest transportowana przez membranę ze strony o wyższym ciśnieniu cząstkowym na stronę o niższym ciśnieniu cząstkowym. Po stronie permeatu, para wodna jest kondensowana po kontakcie z zimnym permeatem (w przypadku bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej – DCMD), lub zimną powierzchnią płyty kondensacyjnej (w przypadku destylacji membranowej z przerwą powietrzną – AGMD). Strumień permeatu przez membranę jest zazwyczaj opisywany za pomocą równania (1):

$$J = C(pm_1 - pm_2) \quad (1)$$

gdzie: J to strumień permeatu [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ], C to współczynnik transferu masy [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ],  $pm_1$  i  $pm_2$  to cząstkowe ciśnienia pary wodnej [Pa] po obu stronach membrany (1 – nadawa, 2 – permeat). Jednak, ponieważ nie ma bezpośredniej możliwości pomiaru wartości tych ciśnień wykorzystuje się zależność pomiędzy ciśnieniem i temperaturą wyrażoną przez równanie Antoine'a (równanie (2)). Współczynniki podane w równaniu są to wartości dla wody (w przypadku temperatury T wyrażonej w K i ciśnienia  $p_0$  w kPa) [11,17]:

$$p_0 = \exp \left[ 23,238 - \frac{3841}{T - 45} \right] \quad (2)$$

W związku z powyższym, destylacja membranowa jako proces termiczny może zostać wykorzystana do odsalania wysoce zasolonych źródeł wody jak np. retentatu RO [18], solanki przemysłowej [19] czy wód geotermalnych [20].

Ze względu na specyfikę destylacji membranowej, membrana musi spełniać określone wymagania, aby mogła zostać użyta w procesie. Przede wszystkim membrana musi być porowata, aby transport pary wodnej mógł zachodzić. Przy określaniu wielkości porów należy pamiętać o dwóch czynnikach. Po pierwsze, pory nie mogą być za małe, żeby nie ograniczały przepływu i ten był na odpowiednio wysokim poziomie. Po drugie, pory nie mogą być za duże, żeby użyta ciecz nie zwilżała membrany w trakcie procesu. Wielkość porów odpowiednia dla procesu destylacji membranowej została określona w zakresie od  $0,1 \mu\text{m}$  do  $1,0 \mu\text{m}$  [11]. Poza porowatością materiału, kolejnym kluczowym elementem, który będzie determinować zwilżalność jest hydrofobowość materiału membrany. Zwilżalność powierzchni można podzielić na cztery rodzaje przedstawione graficznie na Ryc. 2. Istotna jest tutaj wartość kąta zwilżania powierzchni  $\theta$  definiowana przez równanie Young'a opisujące międzyfazowe napięcie powierzchniowe (równanie (3)):

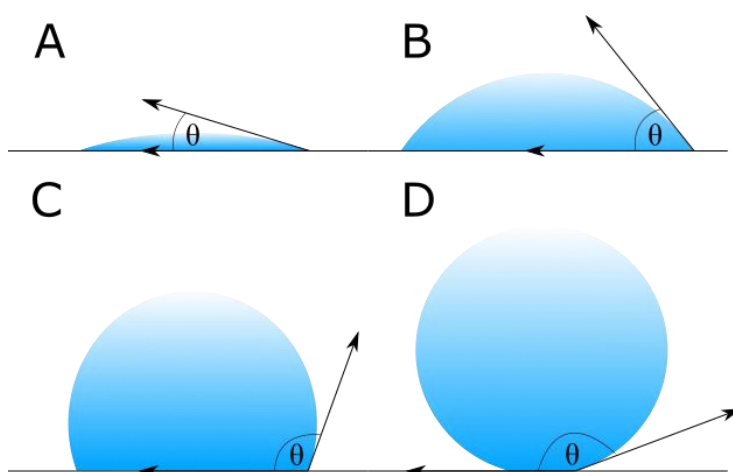
$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} * \cos \theta \quad \text{lub} \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

gdzie:  $\theta$  [°] to równowagowy kąt zwilżania Young'a kropli cieczy,  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  i  $\gamma_{LV}$  [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ] to międzyfazowe napięcie powierzchniowe odpowiednio ciała stałego/gazu, ciała stałego/cieczy i cieczy/gazu. Jednak w swoich rozważaniach Young nie brał pod uwagę

chropowatości badanej powierzchni i założył, że powierzchnia jest idealnie gładka (Ryc. 3). W związku z faktem, że powierzchnie rzeczywiste zawsze posiadają niedoskonałości, zaczęto poszukiwać innych modeli do opisu kąta zwilżania. Jedną z pierwszych propozycji był model Wenzla [21]. Wenzel założył, że przestrzenie chropowatej powierzchni są całkowicie penetrowane przez krople cieczy (Ryc. 4a) i zaproponował zmianę w równaniu Young'a dodając współczynnik chropowatości  $r$ , który definiuje się jako stosunek między rzeczywistą powierzchnią chropowatą a geometryczną powierzchnią rzutowaną (płaską). W najprostszej postaci równanie Wenzla wygląda następująco (równanie (4)):

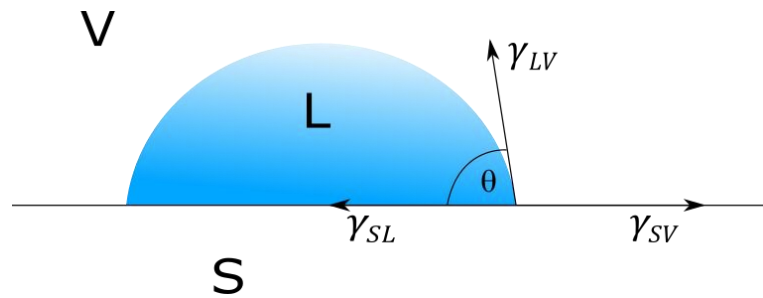
$$\cos \theta_w = r * \cos \theta \quad (4)$$

gdzie:  $\theta_w$  [°] to równowagowy kąt zwilżania Wenzla,  $\theta$  [°] to równowagowy kąt zwilżania Young'a,  $r$  to współczynnik chropowatości. Kiedy  $r$  jest równe 1, kąt zwilżania Wenzla jest równy kątowi zwilżania Young'a. Zatem wartość chropowatości równa jeden odpowiada idealnie gładkiej powierzchni. W rzeczywistości współczynnik ten jest zawsze większy od 1 co obrazuje wpływ chropowatości na rzeczywisty kąt zwilżania powierzchni. Charakter funkcji cosinus wskazuje również, że chropowatość powierzchni będzie wpływała zarówno na hydrofilowość i hydrofobowość intensyfikując oba te zjawiska. W przypadku powierzchni silnie chropowatych, dla których wartość  $r$  jest wielokrotnie większa od 1 równanie Wenzla staje się nierozwiązywalne ponieważ prawa strona równania (4) osiąga wartości bezwzględne większe od 1 [22].

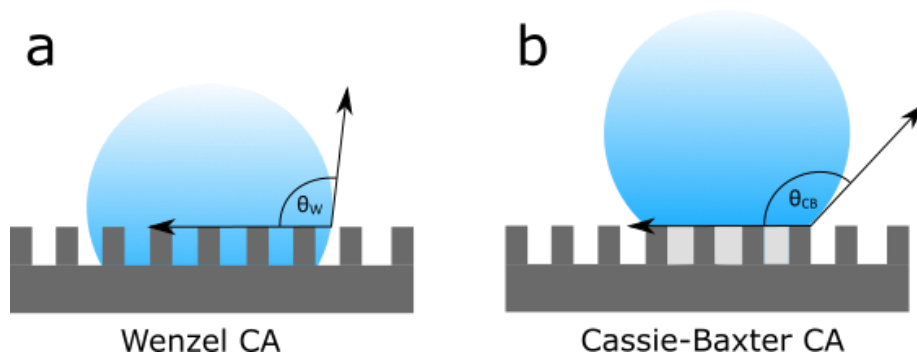


Ryc. 2 Klasyfikacja stanów zwilżalności: A – superhydrofilowość ( $\theta < 10^\circ$ ), B – hydrofilowość ( $10^\circ < \theta < 90^\circ$ ), C – hydrofobowość ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ), D – superhydrofobowość ( $\theta > 150^\circ$ ).





Ryc. 3 Kąt zwilżania idealnie gładkiej powierzchni przez kroplę wody, wg modelu Young'a.



Ryc. 4 Modele stanów zwilżalności wg Wenzla (a) i Cassie-Baxter (b).

Ze względu na to zjawisko należało zmodyfikować równania Young'a i Wenzla tak aby możliwe było ich zastosowanie do powierzchni o dużych chropowatościach. Cassie i Baxter założyli, że dla takich materiałów, kropla cieczy nie ma styku z całością powierzchni badanej a tylko z jego frakcją. W przestrzeniach chropowatej powierzchni zostaje zatem zamknięty gaz (Ryc. 4b). Takie podejście pozwoliło im sformułować równanie uwzględniające ten fakt (równanie (5)):

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 - 1 + f_1 \quad (5)$$

gdzie:  $\theta_{CB}$  [°] to kąt zwilżania Cassie-Baxtera,  $\theta_1$  [°] to pozorny kąt zwilżania cieczy na powierzchni ciała stałego, a  $f_1$  to ułamek pola powierzchni badanego ciała stałego, które pozostaje w kontakcie z kroplą cieczy [23].

Chropowatość materiału membrany jest niezwykle istotnym parametrem determinującym zwilżalność oraz adhezję. Niestety, problemem zwilżalności i blokowania membran (fouling) osadem organicznym w trakcie procesu separacji nadal nie został

skutecznie rozwiązany. Powoduje to konieczność poszukiwania nowych, lepszych materiałów i rozwiązań, które będą radziły sobie z tymi zjawiskami. W głównej mierze badania skupiają się na membranach. To membrana jest barierą, która umożliwia rozdzielanie substancji znajdujących się w roztworze nadawy. Jednak w trakcie procesu mogą pojawić się wspomniane problemy powodujące obniżenie jej wydajności. W celu uzyskania kontroli nad właściwościami materiału separacyjnego, jej powierzchnię poddaje się modyfikacjom. Do membrany dodaje się różnego rodzaju modyfikatory, które, czy to w sposób fizyczny czy chemiczny, wiążą się z materiałem budującym membranę zmieniając jej właściwości. W tym celu bardzo często wykorzystuje się takie substancje jak popularne w ostatnim czasie nanomateriały [24] (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25],  $\text{SiO}_2$  [26]), związki per- i polifluorowane (per-/poly- fluorinated alkyl substances – PFAS) (np. 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooctyltriethoxysilane [27]), modyfikatory organiczne (np. liposomy [28]), czy też powoli zyskujące na znaczeniu związki pochodzenia naturalnego (np. kwas cytrynowy [29], kwas taninowy [30]).

Jednymi z najczęściej wykorzystywanych modyfikatorów są związki perfluorowane. Związki te ze względu na bardzo wysoką odporność termiczną nie rozkładają się w temperaturach rzędu kilkuset stopni (ca. 300 °C). Dodatkowo są odporne na wiele agresywnych środków chemicznych. Dzieje się tak ze względu na występowanie w ich składzie wiązań węgiel-fluor, które jest niezwykle stabilne - znacznie stabilniejsze od wiązania pojedynczego węgiel-tlen (energia wiązania C-F wynosi 485  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , w porównaniu do energii wiązania C-O wynoszącego 358  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Co istotne dzięki silnej elektroujemności atomu fluoru (najwyższa wartość elektroujemności wg skali Paulinga – 3,98) PFAS posiadają właściwości silnie hydrofobowe, ale dodatkowo również oleofobowe oraz odporność na zanieczyszczenia, co jest wysoce pożądane w przypadku powierzchni o właściwościach samoczyszczących i/lub przeciwdziałających blokowaniu porów membrany [31]. Jednak są one wysoce toksyczne i nieprzyjazne dla środowiska i człowieka. Badania epidemiologiczne wykazały korelacje pomiędzy ekspozycją na PFAS a obniżeniem ilości przeciwciał układu odpornościowego u dzieci. Substancje te mogą powodować choroby tarczycy, zapalenie jelit, raka piersi, raka nerek, raka jąder, uszkodzenia wątroby. Wpływają na zdrowie płodu w łonie matki [32]. Negatywne skutki PFAS wywołały szeroką dyskusję na temat wykorzystywania tych związków w praktycznie

wszystkich gałęziach przemysłu a Unia Europejska zaproponowała zmiany w prawie prowadzące do zablokowania możliwości ich użytkowania. Prace w Europejskiej Agencji Chemikaliów (ECHA) nad zmianami w prawie trwają, a prawdopodobna data wprowadzenia zmian prawnych jest szacowana na czwarty kwartał 2025 roku, z okresem przejściowym trwającym do przełomu pierwszego i drugiego kwartału 2027 roku [33,34]. W związku z nadchodzącymi zmianami konieczne jest poszukiwanie alternatywy dla PFAS jako modyfikatorów membran.

Istotne jest też wykorzystanie zasad „zielonej chemii” do produkcji membran przyjaznych dla środowiska. W ostatnim czasie Szekely [35] opublikował pracę, w której zaadaptował 12 zasad zielonej chemii zaproponowanych przez Anastas’a i Warner’a [36] do szczególnego przypadku „zielonych membran i procesów membranowych”. Propozycja ta przedstawia strategiczne podejście do rozwoju technologii membranowych. Zachęca do świadomego i przemyślanego działania w kierunku bardziej ekologicznych metod wytwarzania i wykorzystania membran w różnych dziedzinach życia codziennego i przemysłu. Pierwszy punkt brzmi: „Rozważ bardziej ekologiczne związki”. Do wytwarzania membran często stosuje się toksyczne modyfikatory jak wspomniane PFAS. Jednak dotyczy to również wykorzystywanych rozpuszczalników, monomerów, polimerów, środków sieciujących lub innych substancji na bazie paliw kopalnych. Wykorzystanie zamienników uważanych za „zielone”, przyjazne dla środowiska powinno być codziennością. Stosowanie surowców z odnawialnych źródeł zminimalizuje wpływ na środowisko oraz ograniczy naszą zależność od zasobów kopalnych, których mamy ograniczoną ilość.

W procesach modyfikacji materiałów membranowych, coraz częściej stosuje się także biomimetykę, czyli inspirowanie się naturalnymi powierzchniami i ich właściwościami przy projektowaniu nowych membran [37]. Adaptacja obserwacji z natury na potrzeby projektów stanowi wyzwanie, ale może przynieść znakomite rezultaty, poprawiając wydajność, stabilność, wytrzymałość i inne cechy membran, co z kolei poszerza zakres ich zastosowań. W literaturze naukowej coraz częściej można znaleźć liczne przykłady zastosowania biomimetyki, takie jak efekt Lotosu [38], inspiracja płatkami róż [39], struktura hybrydowa pancerza chrząszcza z pustyni Namibijskiej (*Stenocara gracilipes*) [40], lub wykorzystanie cech sieci pajęczej [41].

Liść lotosu jest szczególnie interesujący ze względu na swoje właściwości superhydrofobowe i samoczyszczące, przez co w wielu kulturach jest uważany za symbol czystości. Pierwsze wzmianki o unikalnych właściwościach lotosu zostały zapisane w Chinach w 1063 roku [42]. Natomiast pierwsze badania na temat liścia Lotosu w chemii materiałowej zostały przeprowadzone przez Barthlott'a i Neihuis'a w 1997 roku [43]. Odkryli oni, że to mikrostruktury obecne na powierzchni liści rośliny wraz z woskowym materiałem je pokrywającym (Ryc. 5a, b) są odpowiedzialne za ich właściwości. Ponieważ powierzchnia ta charakteryzuje się ekstremalnie niską adhezją i bardzo wysokim kątem zwilżania (około  $160^\circ$ ), spadająca kropla wody odbija się od niej i z łatwością może stoczyć się z liścia zbierając wszelkie napotkane po drodze nieczystości. Ten efekt został nazwany „efektem Lotosu”. Liść Lotosu jest najczęstszą inspiracją natury, która pojawia się w literaturze naukowej. Azeem i in. [38] również wykorzystali imitację hierarchicznej struktury liścia Lotosu do wytworzenia membrany ze strukturą papieru ściernego na jej powierzchni. Membrana posiadała bardzo wysoką wartość kąta zwilżania (ca.  $150^\circ$ ) i była wysoce wydajna podczas procesu odsalania za pomocą destylacji membranowej z przerwą powietrzną. Strumień permeatu wynosił około  $21 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  a współczynnik odrzucenia soli  $R_{\text{NaCl}}$  wynosił 99,99 %.

Inaczej zachowuje się kropla wody na płatkach róży. W przypadku tej rośliny powierzchnia płatka (podobnie jak liść Lotosu) posiada właściwości superhydrofobowe (kąt zwilżania powierzchni wodą wynosi ponad  $150^\circ$ ). Jednak w przeciwieństwie do Lotosu charakteryzuje się dużą histerezą kąta zwilżania i dużą wartością siły adhezji. Kropla pozostaje na powierzchni płatka nawet po przekręceniu jej pod kątem  $90^\circ$ , co daje wizualny efekt świeżości róży. Powierzchnia ta została przebadana pod kątem struktury i właściwości przez Ghosh'a i in. [44] metodą miękkiej litografii. Płatek róży wykazuje uporządkowaną budowę składającą się z mikrobrodawek o średnicy około  $15 \mu\text{m}$  oraz wysokości rzędu  $6 \mu\text{m}$ . Powierzchnia tych brodawek jest pofałdowana i stanowi kolejną hierarchiczną strukturę na poziomie nanometrycznym (Ryc. 5c, d). Z badań wynika, że to właśnie geometria powierzchni jest odpowiedzialna za wysoką wartość adhezji przy jednoczesnej superhydrofobowości. Woda penetruje przestrzenie pomiędzy mikrobrodawkami (stan Wenzla), natomiast nie jest w stanie dostać się pomiędzy fałdy

znajdujące się na brodawkach (stan Cassie-Baxtera). Stan ten nazwali „przesyconym stanem Cassie-Baxter”.



*Ryc. 5 Przykładowe powierzchnie biomimetyczne wraz z obrazami SEM. Liść Lotosu (a, b), na podstawie publikacji [45], płatek róży (c, d), na podstawie publikacji [46], pancerz chrząszcza z pustyni Namibijskiej (e, f), na podstawie publikacji [47], sieć pajęcza (g, h), na podstawie publikacji [48].*

Chrząszcze z pustyni Namib opracowały na drodze ewolucji unikatową zdolność gromadzenia wody z porannej mgły pojawiającej się w regionie pustynnym. Na ich grzbietach kondensuje się i gromadzi woda, która jest im niezbędna do przeżycia. Dokładne badanie przeprowadzone przez Parkera i in. [49] pokazały, że na powierzchni pancerza znajdują się swoiste struktury: niewielkie guzki o hydrofilowych właściwościach otoczone są obszarem pokrytym hydrofobowym woskiem (Ryc. 5e, f). Mechanizm zbierania wody przez te chrząszcze opiera się na ich odpowiednim ustawieniu względem wiatru. Owady orientują się w kierunku wiatru i unoszą grzbiet do góry. Woda kondensuje na hydrofilowych guzkach, a po osiągnięciu krytycznego rozmiaru kropli, odzlepia się ona i spływa po hydrofobowej powierzchni do aparatu gębowego chrząszcza. Dzięki temu mechanizmowi chrząszcze przystosowały się do życia w ekstremalnych warunkach pustynnych. Przenosząc te właściwości na membranę Al-Gharabli i in. [40,50] przyłączyli chemicznie chitozan do powierzchni membrany z poli(fluorku winylidenu) (PVDF), tworząc imitację hydrofilowych guzków z pancerza żuczka pustynnego. Tak zmodyfikowane materiały zostały wykorzystane w procesie osmotycznej destylacji membranowej do zagęszczania soku. Materiał separacyjny wykazał zwiększoną odporność na blokowanie porów przez pulpę organiczną znajdującą się w soku (redukcja biofoulingu). Strumień

permeatu przez membranę modyfikowaną zredukował się o niecałe 10 % w porównaniu do około 50 % dla czystej membrany PVDF.

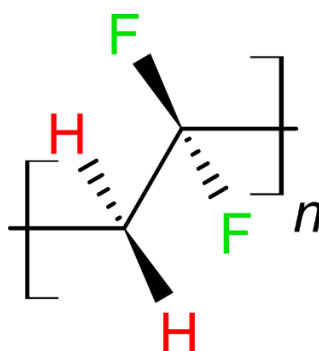
Podobną zdolność posiada sieć pajęczna. Dzięki swojej unikatowej strukturze, na nici pajęcznej kondensuje się woda z wilgotnego powietrza. Jedna nić składa się z dwóch głównych włókien z rozmieszczonymi okresowo kłębkami nieregularnych nanowłókien (struktury wrzecionowe). Kondensacja zachodzi na hydrofilowych kłębkach, a kiedy kropla osiąga odpowiednie rozmiary przemieszcza się wzdłuż hydrofobowego włókna i cykl się powtarza. Dodatkowo budowa sieci pajęcznej nadaje jej bardzo wysoką wytrzymałość na rozciąganie. Te właściwości wpływają na zainteresowanie materiałami imitującymi sieci pajęczne przez naukowców. Zhang i in [41] zainspirowali się strukturą jedwabiu pajęcznego i wytworzyli elektroprzędzoną membranę przypominającą w budowie sieć pajęczną. Materiał wykorzystali w procesie separacji parafiny z emulsji. W rezultacie membrana okazała się bardzo skuteczna (stopień odrzucenia oleju był większy od 95 %). Dodatkowym atutem jest fakt, że membrany nie wykazywały działania zgodnie z klasycznym efektem sitowym. Pory membrany były większe od separowanych kropel parafiny co zostało przypisane skutecznej koalescencji oleju i deemulgacji membranowej indukowanej przez struktury wrzecionowe.

## 2. Charakterystyka materiałów

### 2.1. Poli(fluorek winylidenu) – PVDF

Powszechnie stosowanym materiałem do wytwarzania membran wykorzystywanych w procesie destylacji membranowej jest poli(fluorku winylidenu) i jego pochodne [51]. Także w niniejszej pracy doktorskiej jest to podstawowy materiał, z którego wytwarzane były membrany. PVDF jest polimerem o wysokiej wytrzymałości termicznej, odporności chemicznej i trwałości mechanicznej. Te właściwości są powodem jego szerokiego zastosowania w technologiach membranowych jak i w innych dziedzinach przemysłu. Jest stosunkowo łatwy do przetwarzania, ponieważ dobrze rozpuszcza się w rozpuszczalnikach polarnych takich jak dimetyloformamid (DMF), dimetyloacetamid (DMAc), *N*-metylopirolidon (NMP) lub sulfotlenek dimetylu (DMSO), dzięki czemu można z niego formować membrany stosując klasyczne metody jak inwersja faz czy elektroprzędzenie. Jest natomiast nierozpuszczalny w związkach alifatycznych, aromatycznych, roztworach chloru, alkoholach, mocnych kwasach, roztworach

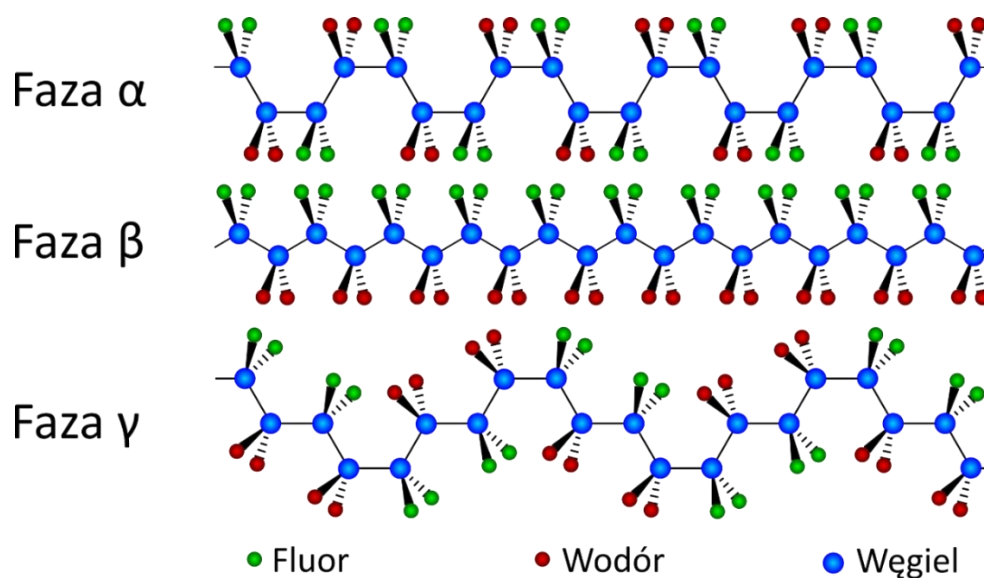
halogenków i roztworach alkalicznych. Natomiast jest nieodporny na silne zasady, estry i wiele ketonów. Jednostka powtarzalna tego polimeru jest przedstawiona na Ryc. 6. PVDF jest polimerem semi-krystalicznym, o stopniu krystaliczności około 50-60 %. Posiada aż 5 form krystalicznych ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  i  $\epsilon$ ) z czego 3 ( $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  - Ryc. 7) są bardzo dobrze opisane w literaturze. Faza  $\alpha$  jest strukturą niepolarną ze względu na przeciwrównoległe ułożenie atomów wodoru i fluoru w łańcuchu. Takie ułożenie jest odpowiedzialne za hydrofobowe właściwości PVDF. Jest najczęściej występującą fazą krystaliczną polimeru, ponieważ otrzymuje się ją bezpośrednio ze stopionego polimeru. Pozostałe fazy mają charakter polarny z czego faza  $\beta$  ma największy moment dipolowy. Większy stosunek fazy  $\beta$  do fazy  $\alpha$  w uformowanej membranie skutkuje obniżeniem kąta zwilżania i zmianie właściwości z hydrofobowych w kierunku hydrofilowych [52]. Fazy  $\gamma$  i  $\delta$  również mają charakter polarny, ale ich moment dipolowy jest o wiele słabszy od występującego w fazie  $\beta$ . Faza  $\delta$  posiada strukturę zbliżoną do fazy  $\alpha$ . Różnicą jest ułożenie równoległe atomów w strukturze w fazie  $\delta$  co skutkuje wystąpieniem polarnego momentu dipolowego. Faza  $\epsilon$  jest najmniej zbadaną i opisaną w literaturze strukturą krystaliczną PVDF [53]. Właściwości fizykochemiczne poli(fluorku winylidenu) wraz z podaną normą, są przedstawione w *Tabela 1* [54]. Należy podkreślić, iż mimo faktu, że jest to materiał fluorowany, ze względu na jego inercyjność jest bardzo bezpieczny. Dowodem tego jest wykorzystanie PVDF w różnych gałęziach przemysłu włączając medycynę (produkcja stentów kardiologicznych ze względu na jego hemokompatybilność [55]) i oczyszczanie jak i produkcję wody pitnej. Z tego względu materiał ten został wybrany jako baza do zielonych membran.



Ryc. 6 Struktura chemiczna poli(fluorku winylidenu) – PVDF.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne poli(florku winylidenu).

Właściwość [jednostka] (Norma)	Wartość
Temperatura topnienia, [°C], (ASTM D 3418)	154-184
Ciężar właściwy, [g·cm <sup>-3</sup> ], (ASTM D 792 (Ciało stałe))	1,75-1,80
Wytrzymałość na rozciąganie w 23°C, [MPa], (ASTM D 638)	36-56
Wydłużenie w 23°C, [%], (ASTM D 638)	25-500
Moduł Young'a w 23°C, [MPa], (ASTM D 638)	1340-2000
Udarność Izoda w 23°C, [J·m <sup>-1</sup> ], (ASTM D 256)	160-530
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, (ASTM D 696)	~10 <sup>-4</sup>
Zakres temperatury przetwarzania, [°C]	200-300
Stała dielektryczna, (1 kHz), (ASTM D 150)	7,5-13,2
Wytrzymałość dielektryczna, [kV·mm <sup>-1</sup> ], (ASTM D 149)	260-950
Współczynnik rozproszenia, (1 kHz), (ASTM D 150)	0,0163-0,019
Minimalne stężenie tlenu umożliwiające spalanie – Lowest oxygen index – LOI, [%], (ASTM D 2863)	44



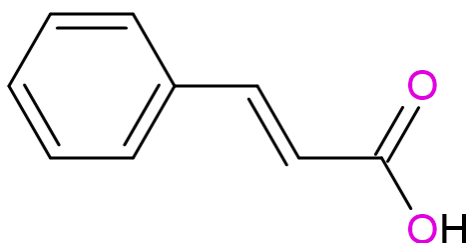
Ryc. 7 Fazy krystaliczne poli(florku winylidenu).

## 2.2. Kwas cynamonowy – „zielony” modyfikator

Pomimo dobrych właściwości hydrofobowych, membrany z czystego PVDF nadal nie są wystarczająco efektywne w przypadku destylacji membranowej. Ulegają zwilżaniu i blokowaniu porów w trakcie procesu. W związku z tym konieczne jest poprawienie właściwości membran poprzez modyfikacje. Do tego celu wykorzystuje się różnego rodzaju modyfikatory. Kwas cynamonowy został wyselekcjonowany jako „zielony” modyfikator naturalnego pochodzenia (Ryc. 8). Razavi i in. [56,57] wykorzystali tą



substancję do zmodyfikowania powierzchni miedzianej pastylki oraz sepiolitu, w obu przypadkach zaobserwowany został wzrost hydrofobowości modyfikowanej powierzchni. Jest to jedna z głównych właściwości decydująca o wykorzystaniu tego kwasu do modyfikacji membrany przygotowywanej do procesu destylacji membranowej. Kwas cynamonowy otrzymywany jest z kory cynamonowej. W porównaniu z syntetycznymi modyfikatorami np. substancjami perfluorowanymi, jest on wielokrotnie tańszy, co również wpływa na ekonomiczny aspekt wykorzystania tej substancji. Bardzo istotny jest również fakt, że jest on nietoksyczny, biodegradowalny, nie akumuluje się w środowisku i posiada właściwości antybakteryjne, a z punktu widzenia chemii materiałowej obecność karboksylowej grupy funkcyjnej powoduje, że jest atrakcyjnym modyfikatorem do chemicznego podłączania go do różnych powierzchni i łączników [29].



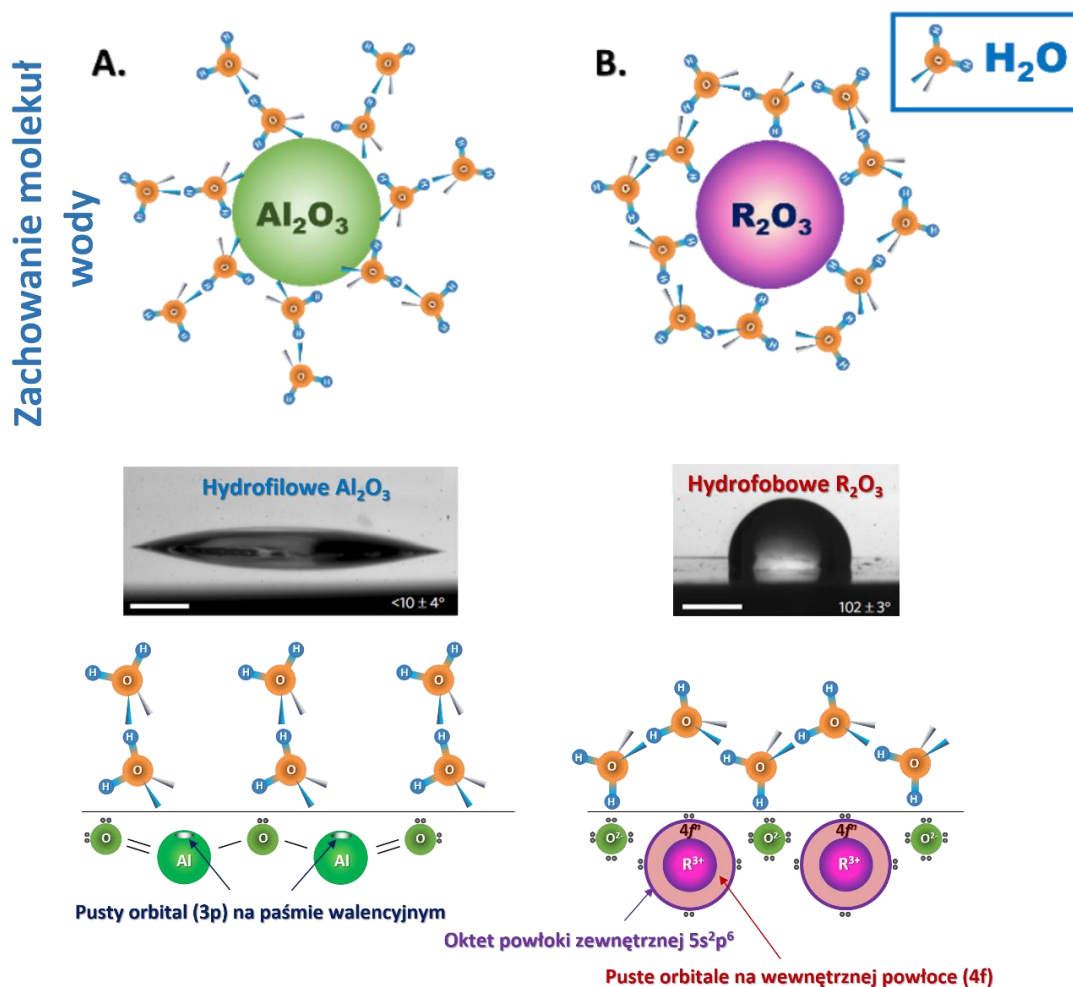
Ryc. 8 Wzór strukturalny kwasu trans-cynamonowego.

### 2.3. Tlenki metali ziem rzadkich

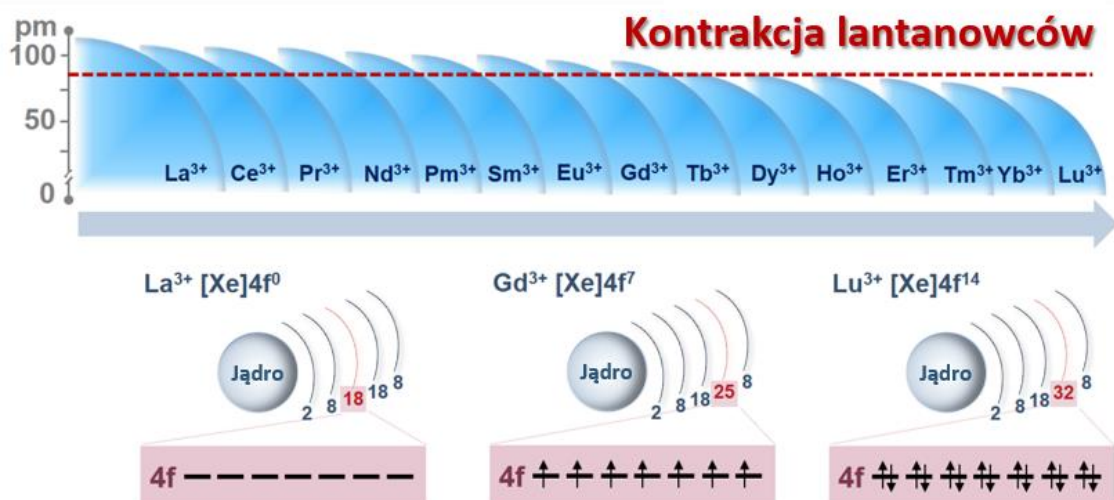
Kolejnym rodzajem modyfikatorów wykorzystanych w niniejszej pracy są tlenki metali ziem rzadkich (rare-earth metal oxides – REMO). Zostały po raz pierwszy odkryte w drugiej połowie osiemnastego wieku w Szwecji [58]. Natomiast dopiero w latach 1908-1909 wyizolowano wszystkie 17 pierwiastków ziem rzadkich (15 lantanowców oraz Skand (Sc) i Itr (Y)). Jednak, ze względu na fakt, iż ich minerały zazwyczaj zawierają mieszanki tych substancji problematyczne było ich rozdzielanie i wykorzystanie na skalę przemysłową. Jednym z pierwszych szerzej zastosowanym pierwiastkiem był europ (Eu), który wykorzystano w rozwoju kolorowych telewizorów [59]. Od lat pięćdziesiątych XX wieku metale ziem rzadkich zyskały na znaczeniu, ponieważ mogą one poprawić właściwości materiałów, w których zostały wykorzystane nawet w niewielkiej ilości. Z tego względu nazywa się je „witaminami” przemysłu. Najnowsze badania pokazują, że materiały ceramiczne zawierające lantanowce są naturalnie silnie hydrofobowe, co jest oczekiwane

dla membran do destylacji membranowej. Materiały zawierające REMO są, też wysoce odporne termicznie i stabilne mechanicznie, dzięki czemu zachowują swoje właściwości hydrofobowe nawet w ekstremalnych warunkach temperaturowych i pod wpływem sił ścierających [60]. Właściwości te wynikają z wyjątkowej struktury elektronicznej pierwiastków ziem rzadkich. Orbital 4f, który jest tylko częściowo zajęty przez elektrony jest ekranowany przez w pełni obsadzoną powłokę zewnętrznych orbitali  $5s^2p^6$ . Dzieje się tak ze względu na występującą kontrakcję powłok elektronicznych w atomach lantanowców (Ryc. 10). Dzięki takiej strukturze REMO wykazują obniżoną zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z cząsteczkami wody (Ryc. 9). Wpływa to na możliwości modyfikacji REMO oraz ich zastosowania.

## Naturalna hydrofobowość lantanowców



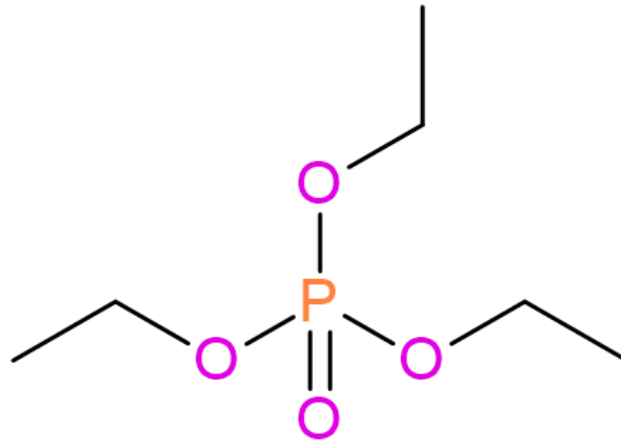
Ryc. 9 Zachowanie się cząsteczek wody na powierzchni ceramicznej  $Al_2O_3$  (przykład ceramiki nieposiadającej orbitalu f) i  $R_2O_3$  (przykład ceramiki f-orbitalnej - REMO) i związane z tym cechy zwilżania powierzchni. Reprodukacja z publikacji [61]



Ryc. 10 Kontrakcja w szeregu lantanowców.

#### 2.4. Fosforan trietylu (triethyl phosphate – TEP) „zielony rozpuszczalnik”

Fosforan trietylu to związek organiczny o wzorze strukturalnym zaprezentowanym na Ryc. 11. Jest to transparentna ciecz, która rozpuszcza się w wodzie i innych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak etanol czy eter dietylowy. Występujące w jego budowie grupy estrowe są odpowiedzialne za delikatny, przyjemny zapach. Wykazuje również podobny profil rozpuszczalności do powszechnie stosowanych rozpuszczalników, takich jak DMF czy NMP. Jego dodatkowymi atutami są szerokie możliwości zastosowania np. w procesie wytwarzania żywic [62] czy jako środek zmniejszający palność tworzyw sztucznych [63]. Bardzo istotnym faktem jest możliwość wykorzystania tego rozpuszczalnika do wytwarzania membran z poli(fluorku winylidenu). Według karty charakterystyki [64] dla TEP, związek ten nie jest mutagenny, rakotwórczy i wykazuje znikomą toksyczność. Nie został zarejestrowany przez REACH jako związek szkodliwy. Nie ulega on również bioakumulacji w środowisku co wpływa na bezpieczeństwo jego stosowania w różnych dziedzinach przemysłu. W związku z powyższym związek ten wydaje się być dobrym zamiennikiem tradycyjnych, często wysoce toksycznych, organicznych rozpuszczalników.



Ryc. 11 Wzór strukturalny fosforanu trietylu – TEP.

### 3. Metody wytwarzania membran

#### 3.1. Inwersja faz

Najczęściej obecnie wytwarzanymi membranami komercyjnymi są membrany symetryczne wykonane za pomocą techniki inwersji faz. Stanowią one kluczowy element w branży mikrofiltracji. Struktura takiej membrany jest regularna w całej grubości przekroju. Istnieją dwa główne sposoby zastosowania tej metody. Pierwszy opiera się na przygotowaniu roztworu polimeru o wymaganym stężeniu, który następnie jest równomiernie rozprowadzany w postaci cienkiego filmu i wytrącany poprzez zanurzenie w nierozpuszczalniku. Najczęściej używanym nierozpuszczalnikiem jest woda ciekła (non-solvent induced phase separation – NIPS), choć technika ta może również wykorzystywać wodę w stanie gazowym (vapor induced phase separation – VIPS). Jest to metoda niezwykle wszechstronna, umożliwiająca produkcję jednolitych membran, których wielkość porów jest łatwo kontrolowalna. Drugim procesem jest wytrącanie termiczne, polegające na przygotowaniu roztworu polimeru w słabym rozpuszczalniku przy podwyższonej temperaturze. Nagłe ochłodzenie roztworu powoduje wytrącenie polimeru, a następnie wypłukanie rozpuszczalnika z membrany. Ta metoda pozwala na bardzo szybkie wytwarzanie membran [65].

Asymetryczne membrany stanowią najważniejszą klasę membran ultrafiltracyjnych i odgrywają ważną rolę w mikrofiltracji oraz innych procesach membranowych. Membrana asymetryczna posiada cienką warstwę separacyjną na jej

wierzchniej stronie. Ta warstwa odpowiada za zdolności separacyjne membrany. Ponieważ proces separacji zachodzi na powierzchni, a opór przepływu przez pory jest proporcjonalny do długości porów, uniwersalną zasadą jest to, że „im cieńszy, tym lepszy”. Drugą funkcjonalną częścią membrany jest warstwa nośna/wzmacniająca. Jej zadaniem jest zapewnienie mechanicznego wsparcia warstwy separacyjnej. Pożądanymi cechami jest minimalny opór przepływu, odpowiednia odporność na ściskanie w trakcie użytkowania oraz obojętność chemiczna co najmniej taka sama jak warstwy separacyjnej. Musi także być odporna na blokowanie przez cząsteczki, które mogą przedostać się przez warstwę separacyjną. Odkrycie asymetrycznej membrany przez Loeba i Sourirajana [66] było poważnym przełomem w technologii membran, a stosowane obecnie techniki wywodzą się z ich wczesnych prac. W najprostszej postaci polimer rozpuszcza się przy zawartości około 20 % substancji stałych w rozpuszczalniku mieszającym się z wodą. Roztwór polimeru wylewa się na płytkę, tworząc ciekłą warstwę, którą następnie hartuje się w wodzie. W normalnej praktyce na wierzchu tworzy się „naskórek”, a bezpośrednio pod nim polimer tworzy znacznie bardziej otwartą porowatą warstwę nośną. Prawie wszystkie dostępne na rynku membrany są wylewane na tkaninie, włókninie poliestrowej lub poliolefinowej. Materiał budulcowy membrany musi także dobrze wiązać się z tkaniną, która staje się trwałym elementem struktury membrany. Warstwa separacyjna stanowi niewielką część grubości gotowej membrany.

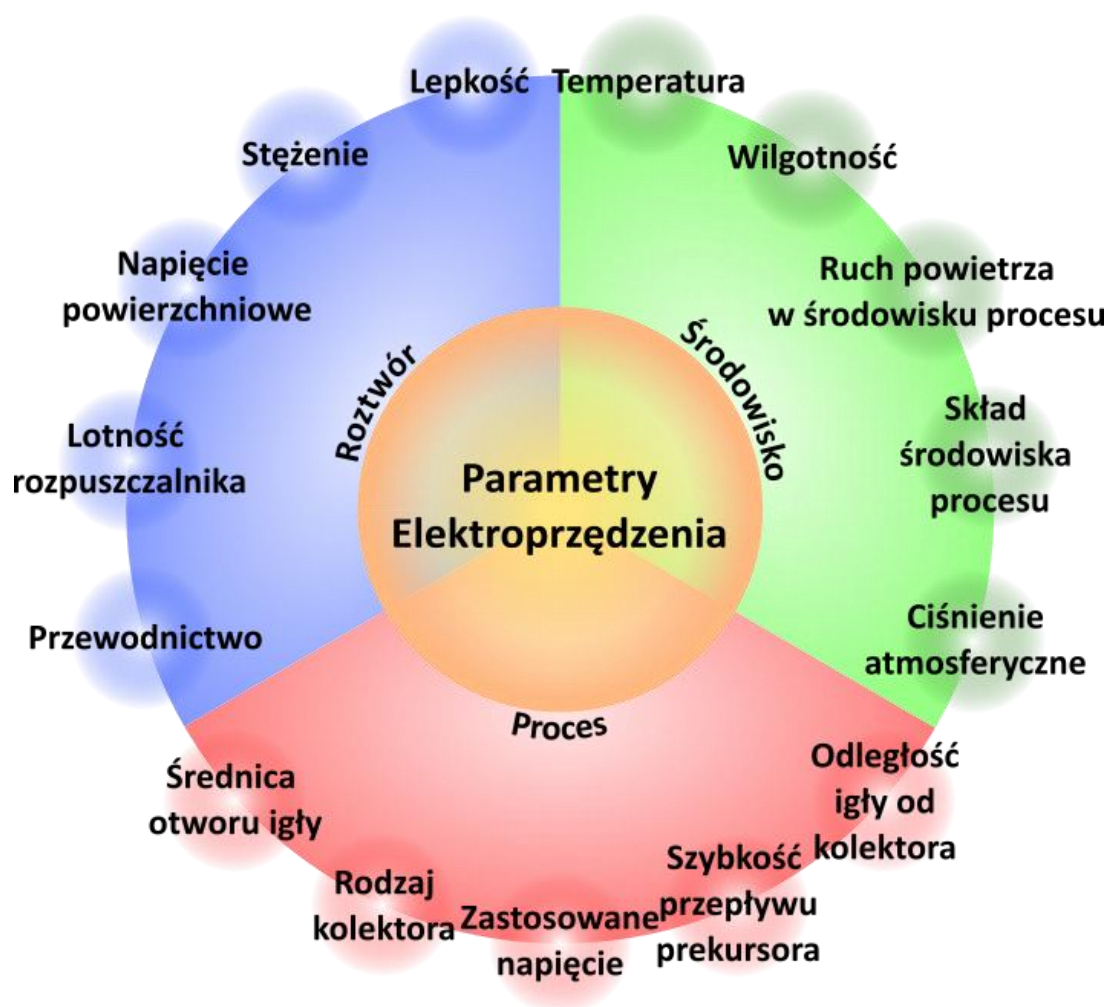
### 3.2. Elektroprzędzenie – proces wytwarzania membran nanowłóknistych

Elektroprzędzenie to proces elektrostatycznego natryskiwania roztworu, w którym wytwarzane są nano-wymiarowe włókna o bardzo dużej i rozwiniętej powierzchni. Nanowłókna wykazują polepszone właściwości fizyczne (mechaniczne, termiczne, elektryczne) w porównaniu do włókien z tego samego materiału o rozmiarach makro. Proces elektroprzędzenia roztworów polimerowych przeprowadza się w silnym polu elektrycznym o wysokim napięciu stałym [67]. Większość polimerów syntetycznych i pochodzenia naturalnego można wykorzystać do wytworzenia nanowłókien po uprzednim odpowiednim przygotowaniu roztworu oraz warunków procesu. Gdy natężenie pola elektrycznego przekracza określoną wartość, zwaną natężeniem progowym, półkolistą powierzchnią roztworu polimeru na końcu kapilary zaczyna się wydłużać, tworząc strukturę znaną jako stożek Taylora [68]. W procesie elektroprzędzenia

włókna powstają w wyniku plastycznego rozciągania strumienia roztworu polimeru. W trakcie tego procesu, rozpuszczalnik odparowuje, a polimer ulega krzepnięciu, formując włókna o rozmiarach mikro- i nanometrycznych na uziemionej powierzchni.

Pomimo pozornie prostej procedury samego procesu elektroprzędzenia konieczne jest kontrolowanie wielu parametrów, które wpływają na końcową postać membrany nanowłóknistej. Parametry te można podzielić na trzy główne grupy: roztwór, środowisko i proces (Ryc. 12). Sumaryczny wpływ tych trzech rodzajów czynników określa morfologię i właściwości włókna, takie jak średnica włókna, chropowatość powierzchni włókna, porowatość i naprężenie. Należy podkreślić, że te trzy rodzaje czynników zwykle wpływają na siebie [69].

Obie zaprezentowane metody, tj. inwersja faz i elektroprzędzenie, zostały wykorzystane do przygotowania membran testowanych w niniejszej pracy doktorskiej.



Ryc. 12 Najważniejsze parametry procesu elektroprzędzenia.

## PRZEGLĄD LITERATURY





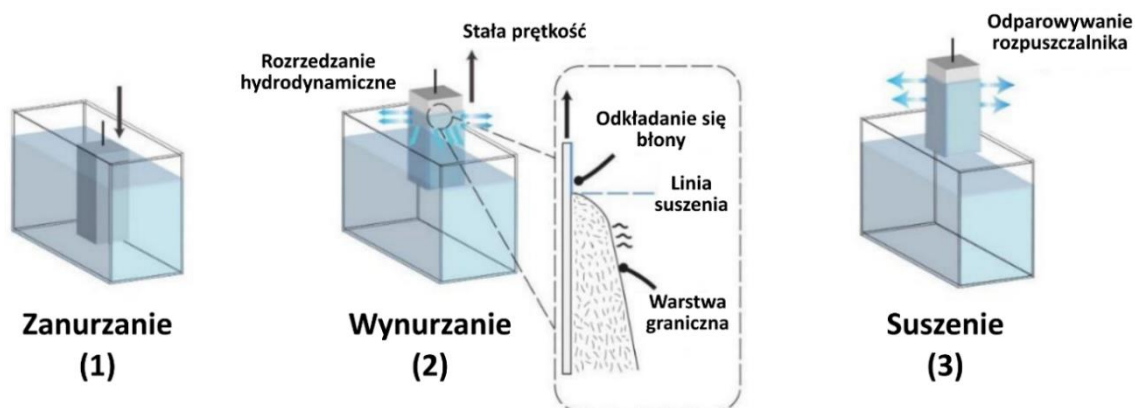
#### 4. Przegląd literaturowy

W chemii i inżynierii materiałowej, coraz więcej uwagi poświęca się wprowadzaniu zróżnicowanych modyfikacji. W przypadku materiałów separacyjnych dedykowanych do destylacji membranowej, dostępne są drogi modyfikacji materiału w całej jego objętości lub samej powierzchni, w zależności od finalnego przeznaczenia membrany. Modyfikacje takie są niezbędne, aby uzyskać membrany o pożądanych właściwościach – posiadające odporność na zwilżanie czy też blokowanie porów. Wspomniane we wstępie nanomateriały, związki per- i polifluorowane jak również związki organiczne, to substancje najczęściej wykorzystywane do tego celu. Niestety bardzo często substancje syntetyczne są toksyczne dla środowiska i kosztowne z ekonomicznego punktu widzenia. W dobie zmian klimatycznych oraz zagrożeń gospodarczych jakie występują na świecie, konieczne jest poszukiwanie alternatywnych rozwiązań. Z tego względu, obserwuje się wzrost zainteresowania związkami pochodzenia naturalnego oraz kierunek rozwoju z wykorzystaniem praktyk „zielonej chemii” w wielu dziedzinach badań. Również w technikach membranowych, co dobrze podsumował Szekely w swojej publikacji [35]. Modyfikacje przeprowadza się za pomocą różnych metody takich jak powlekanie przez zanurzenie (dip-coating), mieszanie (blending), powlekanie natryskowe (spray-coating) czy technika „warstwa po warstwie” (layer-by-layer). W większości opisanych w literaturze przypadkach charakter modyfikacji jest oparty o oddziaływania fizyczne (wiązania wodorowe, siły van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne). Rzadziej są to wiązania chemiczne (kowalencyjne).

##### 4.1. Powlekanie przez zanurzenie (dip-coating).

Metoda powlekania przez zanurzenie jest jedną z najprostszych metod, którą można zastosować do modyfikacji dowolnych powierzchni, w tym membran polimerowych, materiałów ceramicznych, włóknistych czy metalowych. Jest szeroko stosowana zarówno w nauce jak i przemyśle. W procesie wykorzystuje się modyfikator w postaci roztworu, w którym zanurza się modyfikowaną próbkę. Modyfikator osadza się na jego powierzchni, tworząc cienką warstwę, po czym zmodyfikowane podłoże usuwa się z roztworu (Ryc. 13). Jednak ta prosta procedura obejmuje złożone procesy fizyczne i/lub chemiczne. Należy również pamiętać, że na efekt końcowy wpływa wiele parametrów,

takich jak lepkość roztworu modyfikującego, czas zanurzenia, liczba cykli, napięcie powierzchniowe oraz warunki środowiskowe (m.in. wilgotność, temperatura) [70,71].



Ryc. 13 Schemat procesu powlekania przez zanurzenie, w którym próbkę zanurza się w odpowiednim roztworze modyfikatora, a następnie wyciąga ze stałą prędkością, aby po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymać homogeniczną warstwę modyfikatora. Reprodukacja z publikacji [71].

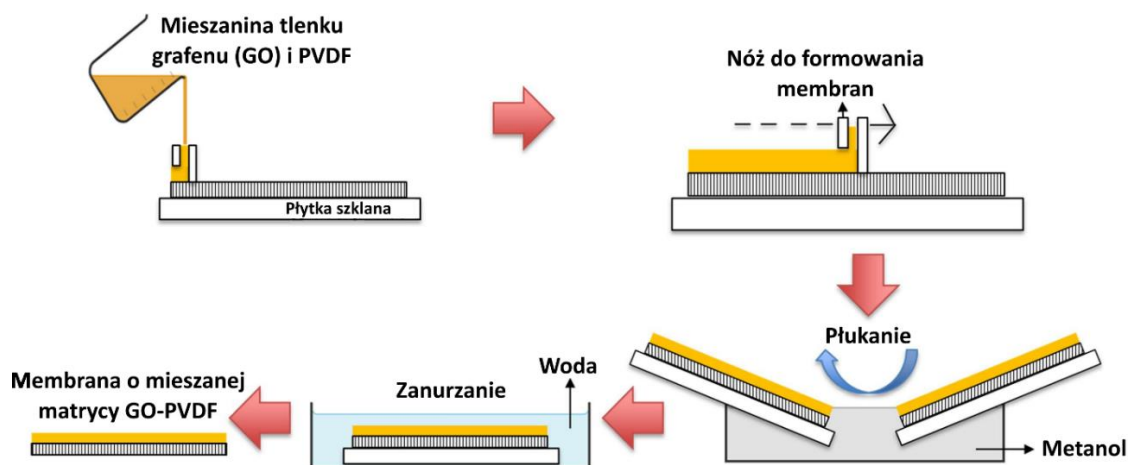
Ghorabi i in. [72] wykorzystali metodę dip-coating'u do przygotowania membrany o niskiej energii powierzchniowej ( $16,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), przeznaczonej do bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej (DCMD). Membrana została wykonana z hydrofilowego polieterosulfonu (PES). Następnie została zmodyfikowana powierzchniowo przez zanurzenie w roztworze dopaminy, która samoistnie polimeryzuje tworząc polidopaminę. Membrany zostały w kolejnym kroku zanurzone w roztworze zawierającym nanocząsteczki srebra a w końcowym etapie zostały dodatkowo zmodyfikowane związkiem perfluorowym ( $1H,1H,2H,2H$ -perfluorodekanotiol (PFDT)), który odpowiadał na znaczące obniżenie energii swobodnej powierzchni wytworzonej membrany (z początkowych  $36,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  do  $16,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Efektem takiej modyfikacji był wysoki strumień permeatu przez membranę ( $39,37 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) oraz wysoki stopień odrzucenia soli (99,88 %). Jest to również przykład wykorzystania biomimetyki w technologii membranowej. Chemia inspirowana małżami morskimi jest często wykorzystywana w procesach modyfikacji membran. Polidopamina może tworzyć silne wiązania kowalencyjne oraz inne oddziaływania międzycząsteczkowe z różnymi substratami i działa jak warstwa silnego kleju [73].

Stopień odrzucenia soli w trakcie procesu MD wynoszący 99,99 % został osiągnięty przez Liu i in. [74]. W ich pracy, w której jako materiał bazowy użyty został poli(fluorek winylidenu), membrana została wykonana metodą elektroprzędzenia a następnie zmodyfikowana przez zanurzenie w mieszaninie szczepionego kopolimeru poli(dimetylosiloksanu) (PDMS) z nanocząsteczkami tlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) w stosunku 4 do 1. W rezultacie otrzymana została nanowłóknista membrana o nano-hierarchicznej strukturze. Kąt zwilżania wodą i kąt ześlizgu wody wyniosły odpowiednio  $150,4^\circ$  i  $4,5^\circ$ . Osiągnięty został stan opisany przez autora jako superhydrofobowy (spełniana została klasyfikacja powierzchni do superhydrofobowej wg. IUPAC, tj. kąt zwilżania  $> 150^\circ$  i ześlizgu  $< 5^\circ$ ). Membrana posiadała właściwość samoczyszcząca podobne do liścia Lotosu. W procesie bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej osiągnięto wysoki strumień permeatu wynoszący  $34,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

#### 4.2. Mieszanie (blending)

Membrany można modyfikować jeszcze w fazie przygotowania roztworów do ich wytwarzania mieszając materiał bazowy z modyfikatorem. Metoda ta zakłada użycie przynajmniej dwóch składników, które później będą tworzyły membranę o pożądanych właściwościach. Mogą to być składniki zarówno organiczne jak i nieorganiczne. Ten rodzaj modyfikacji polega głównie na fizycznej interakcji pomiędzy materiałem bazowym a modyfikatorami. Dzięki temu metoda jest bardzo prosta w stosowaniu ale stanowi to również jej wadę, ponieważ słabe fizyczne interakcje pomiędzy składnikami może powodować wypłukiwanie modyfikatora z membran w trakcie procesu [75].

Przykładem wykorzystania tej metody jest praca opublikowana przez Hui Ting i in. [76]. Membrana została przygotowana za pomocą metody inwersji faz (Ryc. 14). Wykorzystano mieszaninę PVDF ze zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO) w dwóch konfiguracjach: o niskiej i wysokiej zawartości rGO. Stwierdzono, że większa ilość dodanego tlenku grafenu skutkowało wyższym kątem zwilżania dla wody od membrany z mniejszą zawartością modyfikatora. Jednak strumień permeatu był większy dla membrany z mniejszą ilością rGO ( $31,92 \pm 2,85 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Prawdopodobną przyczyną tego efektu było blokowanie porów membrany przez większą zawartość rGO w matrycy membrany. Wytworzone membrany były stabilne w trakcie przeprowadzonego 40h procesu odsalania wody.



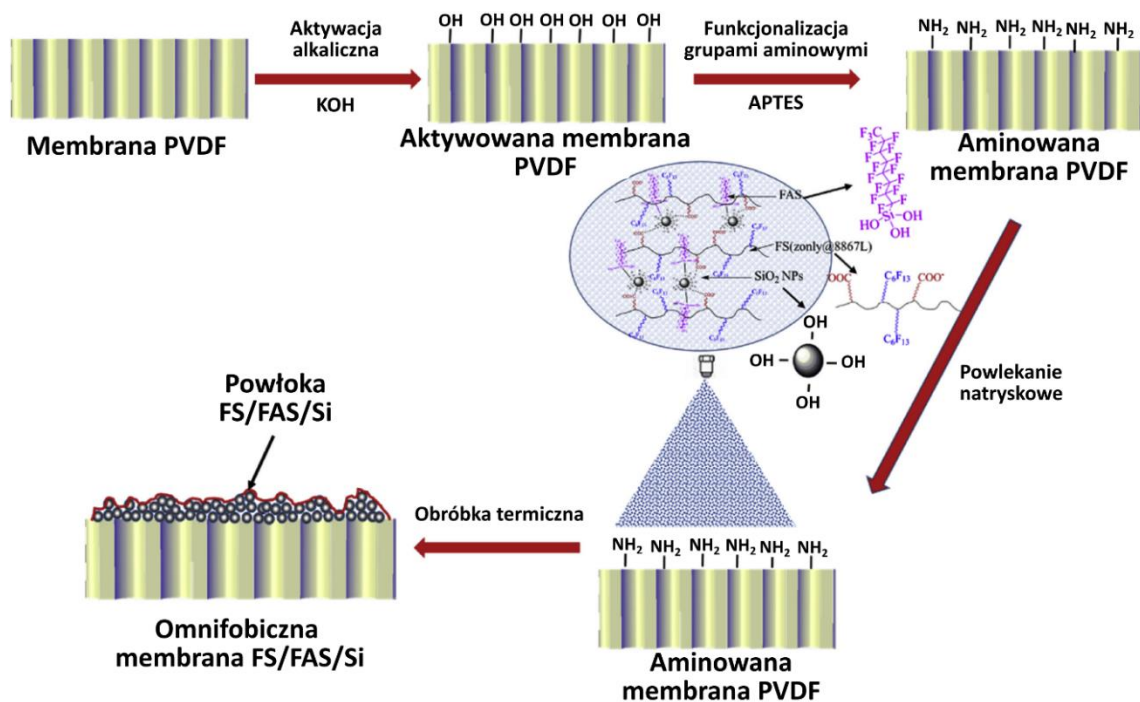
Ryc. 14 Diagram wytwarzania membrany metodą inwersji faz z roztworu mieszaniny tlenku grafenu i poli(fluorku winylidenu). Reprodukacja z publikacji [76].

Li i in. [77] zastosowali metodę mieszania w roztworze do wyprodukowania elektroprzędzonej, nanowłóknistej membrany z mieszaniny PVDF z tlenkiem cynku (ZnO). Dodatkowo zastosowano czysty i zmodyfikowany związek fluorowanym (1H,1H,2H,2H-perfluorodecyloxytrietoksylanem (PDTOS)) tlenek cynku. Membrana z czystym tlenkiem charakteryzowała się bardzo wysokim ( $145,2^\circ$ ) kątem zwilżania dla wody a jednocześnie powierzchnia membrany posiadała bardzo wysoką adhezję i kropla wody pozostawała do niej przyklejona nawet przechylona pod kątem  $90^\circ$ . Dopiero wykorzystanie fluorowanego ZnO spowodowało dalszy wzrost kąta zwilżania do  $162,3^\circ$  i redukcję kąta ześlizgu do wartości  $9,8^\circ$  (z  $90^\circ$  dla natywnej membrany) i osiągnięcie superhydrofobowych właściwości membrany. Jakość membran została oceniona na podstawie przeprowadzonych doświadczeń w procesie bezpośredniej kontaktowej destylacji membranowej. Wyniki jednoznacznie wskazały, że dodatek czystego modyfikatora (niefluorowanych nanocząsteczek tlenku cynku) wpłynęły w niewielkim stopniu na efektywność membrany w procesie z wykorzystaniem roztworu chlorku sodu ( $35 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) jako nadawy. Membrana natywna i modyfikowana niefluorowanym ZnO zostały zwilżone po około 25 h procesu. Dopiero po wykorzystaniu fluorowanego tlenku cynku zarejestrowano duży wzrost odporności membrany na zwilżanie. Kąt zwilżania dla tej membrany wzrósł do  $162,3^\circ$  ze  $136,5^\circ$  dla membrany natywnej.

#### 4.3. Powlekanie natryskowe (spray-coating).

Jedną z metod modyfikacji powierzchni membran jest metoda powlekania natryskowego, która posiada wiele zalet, stojąc się częstym wyborem naukowców. W najprostszej postaci konieczne jest posiadanie pistoletu natryskowego lub aerografu i sprężarki. Charakteryzuje się niskimi kosztami eksploatacji i jest odporna na wpływy środowiska. Metoda ta umożliwia także powlekanie dużych powierzchni, co jest ogromną zaletą w przypadku skali przemysłowej. Niestety metoda jest ograniczona koniecznością doboru modyfikatora o odpowiedniej przyczepności do podłoża [78,79].

Li i in. [80] zastosowali modyfikację powlekania natryskowego membran PVDF. Przed modyfikacją membrany aktywowano za pomocą trawienia alkalicznym roztworem KOH i aminowano (3-amino-propylo)trietoksyilanem (APTES). Modyfikację powierzchniową przeprowadzono przy użyciu trzech różnych substancji: nanocząsteczek SiO<sub>2</sub>, poliuretano-fluorowęglowego środka powierzchniowo czynnego (FS, Zonyl@8867L) i 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyloxytrietoksyilanu (FAS) w różnych kombinacjach dwóch z trzech i wszystkich trzech razem (Ryc. 15). Wyniki pokazały, że zastosowanie nanocząsteczek SiO<sub>2</sub> wpłynęło na chropowatość powierzchni i stworzyło strukturę hierarchiczną, natomiast dwie ostatnie substancje zmniejszyły energię powierzchniową membrany. Największy wpływ na właściwości przeciw zwilżające membrany miało zastosowanie wszystkich trzech substancji jednocześnie (najwyższy WCA = 164,4° ± 0,95°). Jednakże eksperyment DCMD odsalania słonej wody wykazał niewielkie zmniejszenie strumienia wody (z 30 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> dla czystej membrany PVDF do 28 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup> dla membrany zmodyfikowanej trzema substancjami). Efekt ten powiązano ze zmniejszeniem się wielkości porów modyfikowanej membrany.



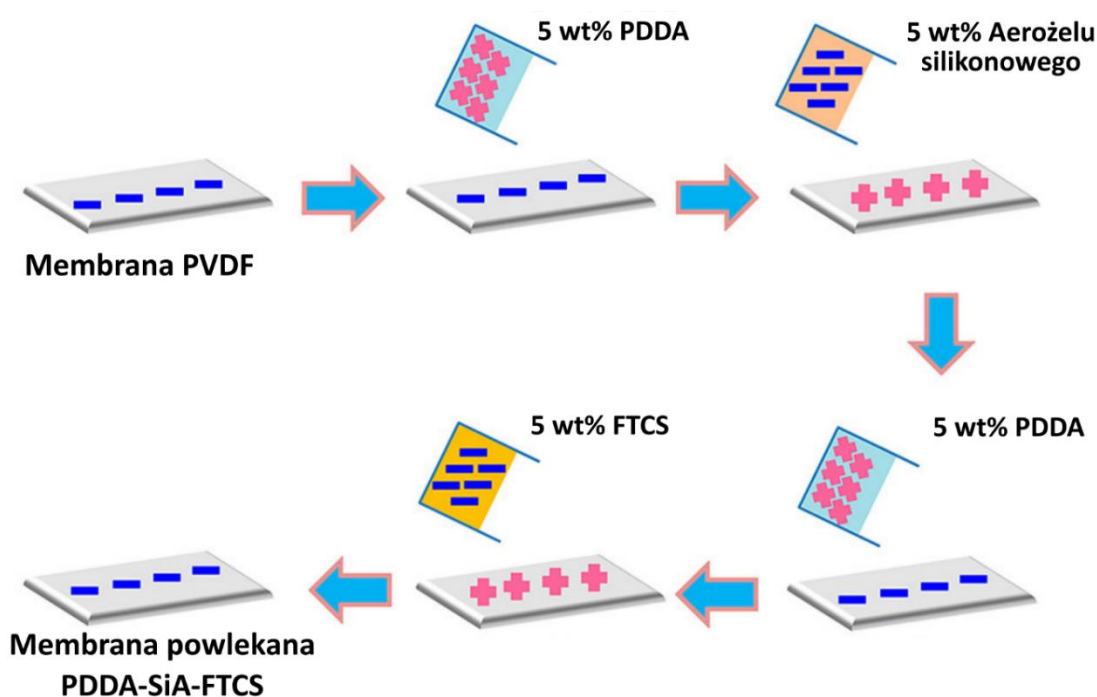
Ryc. 15 Proces przygotowania membrany FS/FAS/Si z wykorzystaniem techniki powlekania natryskowego. Reprodukacja z publikacji [80].

Wprowadzenie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) na powierzchnię membrany zwiększa jej hydrofobowość i polepsza właściwości przeciw zwilżające. Taki wniosek został wyciągnięty w pracy Xie i in. [81]. Nanorurki zostały naniesione na powierzchnię komercyjnie dostępnych membran z poli(tetrafluoroetylen) (PTFE), PVDF i polipropylenu metodą natryskową. Najlepsze właściwości wykazywała membrana PTFE. Wraz ze wzrostem ilości MWCNT (maksymalnie 10 ml roztworu natryskiwanego) na membranie, zwiększała się powierzchnia odparowywania wody, ale jednocześnie zmniejszała się wielkość porów (z  $1 \mu\text{m}$  dla natywnej membrany PTFE do  $0,6 \mu\text{m}$  dla membrany po natryskiwaniu 10 ml roztworu MWCNT). Aby uzyskać najlepszy stosunek strumienia do ilości MWCNT, należało zastosować odpowiednią, optymalną ilość nanorurek węglowych. Wykazano korelację liczby natryskiwanych nanorurek MWCNT z wielkością porów membrany. Membrana PTFE określona jako optymalna (6 ml roztworu nanorurek węglowych), biorąc pod uwagę wielkość porów, powierzchnię właściwą i hydrofobowość, osiągnęła strumień permeatu równy  $33,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , oraz wykazała > 99,9 % współczynnik odrzucenia soli w procesie odsalania techniką DCMD.

#### 4.4. Technika „warstwa po warstwie” (layer-by-layer – LBL)

Metoda LBL wykorzystuje oddziaływania międzycząsteczkowe do tworzenia kolejnych warstw aktywnych na powierzchni membrany. Najczęściej są to oddziaływania elektrostatyczne przeciwnie naładowanych warstw, jednak mogą to być również oddziaływania chemiczne poprzez wiązania kowalencyjne. Kolejne warstwy modyfikatorów są nakładane na powierzchnię, aż do momentu otrzymania odpowiedniej grubości warstwy selektywnej membrany. Zaletą tego procesu jest fakt, że opiera się on na spontanicznych oddziaływaniach elektrostatycznych. Dzięki temu podłoże może mieć dowolny kształt, rozmiar czy topografię [82].

Metoda LBL została wykorzystana również przez Woo i in. [83] w celu wytworzenia kompozytowej membrany z PVDF zawierającej ujemnie naładowany aerożel krzemionkowy (SiA) i 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyloxytrietyloksysilan (FTCS), oraz dodatnio naładowany poli(chlorek diallilodimetyloamonu) (PDDA). Modyfikacja była przeprowadzona w dwóch cyklach nakładania na siebie pozytywnie i negatywnie naładowanych modyfikatorów. Kolejne warstwy wiązały się ze sobą fizycznie poprzez oddziaływania elektrostatyczne (Ryc. 16). Efektem użytej metody modyfikacji membrany był wzrost chropowatości powierzchni co miało również wpływ na kąt zwilżania powierzchni dla wody, który wzrósł do bardzo wysokiej wartości  $177,0^\circ \pm 0,4^\circ$ . Dla porównania, kąt zwilżania dla czystej membrany PVDF wyniósł  $68,9^\circ \pm 2,3^\circ$ . Ze względu na wprowadzenie do roztworu polimeru LiCl, otrzymano materiał bogaty w fazę beta, która przyczyniła się do wytworzenia materiału o bardziej hydrofilowym charakterze. Membrany zostały przetestowane na układzie do AGMD. Strumień permeatu dla zmodyfikowanej membrany obniżył się nieznacznie względem czystej membrany PVDF (z  $12,89 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  dla czystej membrany do  $11,93 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  dla membrany modyfikowanej), co zostało powiązane ze wzrostem grubości membrany. Jednak w przypadku dodatku substancji powierzchniowo czynnej (SDS – dodecylosiarczan sodu) membrana modyfikowana wykazała bardzo wysoką odporność na zwilżanie. Po dodaniu 0,5 mM SDS strumień pozostał stabilny, natomiast membrana natywna PVDF zwilżyła się już po pierwszym dodatku surfaktantu (0,1 mM SDS).



Ryc. 16 Schematyczne przedstawienie modyfikacji powierzchni membrany z wykorzystaniem metody "warstwa po warstwie". Reproducka z publikacji [83].

Przytoczone przykłady różnych metod modyfikacji membran pokazują ogólny zarys konieczności przeprowadzania tych procesów w celu uzyskania materiałów o pożądanych właściwościach. Przegląd publikacji zawarty w *Tabela 2.* podsumowuje efekty prac różnych grup naukowych zajmujących się modyfikacją membran wykorzystywanych w różnych technikach membranowych. Zauważalne jest, że PVDF i PTFE są polimerami najczęściej używanymi jako podstawowy materiał do wytworzenia membran. Jednak jak wspomniano wcześniej Unia Europejska pracuje na dyrektywę, która ma na celu zakazanie używania związków zawierających fluor, do których te polimery również się zaliczają. W związku z powyższym, możliwym scenariuszem jest konieczność zastąpienia tych materiałów innymi bardziej przyjaznymi dla środowiska. W podobnej sytuacji pozostaje kwestia modyfikatorów fluorowych. Można zaobserwować, że są one jednymi z szerzej wykorzystywanych modyfikatorów w przypadku konieczności osiągnięcia wysokiej hydrofobowości membrany i kluczowe jest poszukiwanie innych alternatyw, często w postaci naturalnych, nietoksycznych związków.



Tabela 2. Przegląd literatury pod kątem metod modyfikacji wykorzystywanych w przygotowaniu membran w aplikacjach technik membranowych.

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PES	Polidopamina (PDA), nanocząsteczki srebra, 1H,1H,2H,2H-perfluorodekanotiol (PFDT)	Powlekanie przez zanurzenie	DCMD	PES-PDA-Ag-PFDT	115°	Zaprojektowano nową, wysokowydajną hierarchiczną submikro/nano hydrofobowo-hydrofilową membranę PES o obiecujących właściwościach przeciw blokowaniu porów i przeciw zwilżającym, którą można zastosować w procesach DCMD. Wykorzystano biomimetykę małży morskiej do wytworzenia membran.	[72]
PVDF	Poli(dimetylosiloksan) (PDMS), nanocząsteczki TiO <sub>2</sub>	Powlekanie przez zanurzenie	DCMD	PVDF-1.5	154,6°±3,2°	Wytworzona hierarchiczna powierzchnia powlekanej membrany wykazywała właściwości superhydrofobowe i samoczyszczące. Wykorzystanie powlekanej membrany w destylacji membranowej spowodowało znaczną poprawę stabilności procesu.	[74]
PVDF	Zredukowany tlenek grafenu (rGO)	Mieszanie	DCMD	rGO-PVDF	152.9° ± 2.59°	Związek pomiędzy zawartością modyfikatora a kątem zwilżania był wprost proporcjonalny, natomiast strumień permeatu wykazywał zależność przeciw proporcjonalną, co powiązano ze zmniejszeniem się porów raz ze wzrostem ilości modyfikatora.	[76]
ENM z PVDF	Nanocząsteczki ZnO, 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietok sysilan (PDS)	Mieszanie	DCMD	PDS-ZnO-PVDF	162,3°	Niemodyfikowane nanocząsteczki ZnO nie miały większego wpływu na właściwości przeciw zwilżające membrany. Dopiero dodatkowa modyfikacja związkiem fluorowym znacząco poprawiła odporność membrany na zwilżanie.	[77]
PVDF	Surfaktant fluorowęglowy (FS - Zonyl@8867L), nanocząsteczki SiO <sub>2</sub> , perfluorodecylotrietok sysilan (FAS)	Powlekanie natryskowe	DCMD	PVDF	125,0°	Otrzymano membranę o właściwościach przeciw zwilżającym i przeciw blokowaniu porów. Do wytworzenia omnifobicznej warstwy wierzchniej wykorzystano prostą metodę natryskową. Pozyskane membrany posiadały odpowiednie właściwości do oczyszczania ścieków metodą MD.	[80]
				FS/FAS/Si	164,4°		

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PTFE, PVDF, PP	Wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT)	Powlekanie natryskowe	DCMD	C(6)-PTFE(1)	141,5°	Dodatek MWCNT do membrany zwiększa jej hydrofobowość i właściwości przeciwwilżające. Wraz ze wzrostem ilości CNT na membranie zwiększa się również powierzchnia odparowywania wody, ale jednocześnie zmniejsza się wielkość porów i zwiększa się opór przenoszenia masy.	[81]
				C(6)-PVDF(1)	139,9°		
				C(6)-PP(1)	129,6°		
PTFE/PP	Teflon® AF1600, polidopamina (PDA)	Metoda "warstwa po warstwie"	DCMD	PTFE/PP (P, AF1600)	Wierzch: 145,6° Spód: 132,8°	Asymetryczną zwilżalność uzyskano dzięki zastosowaniu warstwowego powlekania membrany PTFE/PP Teflonem® i polidopaminą. Powierzchnia miała charakter silnie hydrofobowy, natomiast warstwa dolna miała charakter hydrofilowy w powietrzu i oleofobowy pod wodą. Podczas procesu DCMD membrana Janus wykazywała odporność na środki powierzchniowo czynne, HA i ropę naftową.	[84]
				Janus	Wierzch: 145,3° Spód: 3,5°		
PVDF	Aerożel krzemionkowy (SiA), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietok sysilan (FTCS), poli(chlorek diallilodimetyloamonu) (PDDA)	Metoda "warstwa po warstwie"	AGMD	PDDA-SiA-FTCS	177,0°±0,4°	Zmodyfikowana membrana wykazywała obniżony strumień permeatu w porównaniu z natywną membraną PVDF. Odpowiedzialnym za to zjawisko miał być wzrost grubości membrany po dodaniu kolejnych warstw modyfikatorów. W procesie odsalania z dodatkiem surfaktanta (SDS) membrana po modyfikacji była odporna na zwilżanie nawet po dodaniu 0,5 mM SDS do nadawy.	[83]
PVDF	-	-	DCMD	C-PVDF	124°(czysta) → 42°(po procesie)	Niemodyfikowany, ujemnie naładowany PVDF jest dobrym materiałem o właściwościach zapobiegających blokowanie porów, do oddzielania ujemnie naładowanych antybiotyków. Wskazano na związek pomiędzy ładunkiem powierzchniowym, blokowaniem porów i warunkami roztworu nadawy.	[85]

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PVDF/PEG	Nanocząsteczki MgO	Mieszanie	Filtracja jednokierunkowa	PVDF/PEG	87,34°	Wprowadzenie nanocząstek MgO do struktury membrany z włókien kanalikowatych skutkuje lepszą hydrofilowością, przepuszczalnością i właściwościami przeciw blokowaniu porów membrany. Problemem jest jednak otrzymanie membrany z homogeniczną dyspersją nanocząsteczek.	[86]
				0.5g-NMO-PVDF/PEG	60,01°		
PVDF	BiOCl	Mieszanie	Filtracja z przepływem krzyżowym	PVDF-0.8BiOCl	~80°	Membrana po modyfikacji charakteryzowała się dwukrotnym wzrostem strumienia permeatu dla procesu z czystą wodą oraz słoną wodą z dodatkiem kwasu humusowego. Znacznie wyższy był również współczynnik odrzucenia soli dla membrany modyfikowanej w porównaniu do membrany natywnej.	[87]
PSF-TA/PVP	Nanorurki hydroksyapatytowe (HANTs), dwujonowa poli(etyleñoimina) (ZPEI)	Mieszanie, powlekanie przez zanurzenie	Ultrafiltracja	M0	~79°	Wprowadzenie nanorurek do roztworu polimeru i dalsza powierzchniowa modyfikacja dwujonowymi cząsteczkami ZPEI skutkowało znacznym wzrostem hydrofilowości i przepuszczalności wody przez membrany.	[88]
				M-B0.4-Z	~57°		
PVDF	Bezwodnik maleinowy	Szczepienie chemiczne	Ultrafiltracja	MAH-A5-PVDF	75° (czysty) - 53° (zmodyfikowany)	Zmodyfikowane membrany z włókien kanalikowatych z PVDF charakteryzowały się dobrym odzyskiem strumienia permeatu, sięgającym 92,5 % po 5 cyklach czyszczenia. Badania wykazały również zależność strumienia od pH nadawy.	[89]
PVDF	Chitozan	Szczepienie chemiczne	AGMD, OMD	PVDF	~119°	Biomimetyka powierzchni pancerza żuczka z pustyni Namib spowodował utworzenie hydrofobowej membrany z dodatkowymi hydrofilowymi wyspami. Szczepienie chitozanu na powierzchnię membrany PVDF zmieniło chropowatość materiału. Zatężanie soku wykazały doskonałe właściwości przeciw blokowaniu porów zastosowanej membrany.	[50]
				PVDF-OH	~136°		
				PVDF-FCS	~125°		

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PVDF	Polidopamina	Chemiczne utlenianie	Mikrofiltracja próżniowa	PDA-O2-Tris	97°	Membrany charakteryzowały się doskonałą wydajnością separacji emulsji olej/woda i współczynnikiem odzyskiwania strumienia permeatu, ale w krótkim czasie zostały drastycznie zanieczyszczone i pory zostały zablokowane.	[90]
				PDA-SP-Tris	33°		
				PDA-SP-2h	19°		
PP	Kwas Taninowy/DA/PEI	Co-deposition	Mikrofiltracja	PP-TA/DA/PEI	100° → 40° (zależne od czasu osadzania)	Przygotowano inspirowaną małżami superhydrofilową/superhydrofobową pod wodą membranę. Wykazywała skuteczność separacji olej/woda na poziomie bliskim 100 %. Kąt zwilżania był silnie zależny od czasu nakładania powłoki.	[91]
PP	PSf/PEG400/ZnO	Powlekanie przez zanurzenie	Ultrafiltracja	M-ZnO-0%	97,7°	Zastosowanie cząstek ZnO zwiększa hydrofilowość membrany. Wyniki eksperymentów potwierdziły wzrost odporności membrany na blokowanie porów.	[92]
				M-ZnO-40%	77,1°		
PES	Kwas Taninowy/Fe <sup>3+</sup> /PEI-S	Powlekanie przez zanurzenie	-	M-PES	~75°	Przygotowana powierzchnia posiada właściwości antybakteryjne i przeciw blokowaniu porów dzięki dwubiegunowemu charakterowi zastosowanych modyfikatorów.	[93]
				M-TA	~30°		
				M-TA/PEI-S	~25°		
PVDF	Chitozan	Metoda zanurzeniowa/przepływowa/przepływ powierzchniowy	Filtracja	Natywny PVDF	115°	Modyfikacja spowodowała większą odporność na blokowanie porów. Najlepsze właściwości uzyskała membrana modyfikowana metodą łączoną przepływu przez membranę i przepływu powierzchniowego.	[94]
				PVDF/CS Method 1	73°		
				PVDF/CS Method 2	65°		
PVDF	Nanocząsteczki TiO <sub>2</sub>	Metoda "warstwa po warstwie"	Filtracja	PVDF	~105°	Zastosowanie metody LBL do modyfikacji membrany PVDF pięcioma warstwami nanocząstek TiO <sub>2</sub> pozwoliło uzyskać powierzchnię o dużej hydrofilowości.	[95]
					→		
					~70°		

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PAN	Kwas taninowy/Jeffamina	Metoda "warstwa po warstwie"	Nanofiltracja	PAN	55°	Optymalną liczbę dwuwarstw (TA/JA) ustalono na 2. Uzyskana membrana charakteryzowała się lepszą hydrofilowością niż niemodyfikowana membrana PAN.	[96]
				(TA/JA) <sub>2</sub> /PAN	44,5°		
PES	PDA/PEI/GA	Metoda "warstwa po warstwie"	Nanofiltracja, odwrócona osmoza	PES	~80°	Otrzymano niskociśnieniową membranę NF. Membrana wykazuje bardzo dobre współczynniki odrzucania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, oraz ograniczoną redukcją strumienia.	[97]
				LBL-cPP	~20°		
PVDF	Chitozan \ Nanocząstki krzemionki \ perfluoroalkilowe grupy funkcyjne o niskiej energii powierzchniowej	Powlekanie natryskowe	DCMD	PVDF	105,3°	Obecność perfluoroalkilowych grup funkcyjnych o niskiej energii powierzchniowej poprawia właściwości przeciw blokowaniu porów.	[98]
				CTS-PVDF	16,9°		
				CTS/PFO-PVDF	15°		
				FS/CTS/PFO-PVDF	79,7°		
Włókna szklane	Monofluorek grafitu (FGi), PDMS	Powlekanie przez zanurzenie	DCMD	FGi	144°	Różne kombinacje modyfikatorów dawały różne wyniki. Tylko w przypadku FGi nie zaobserwowano olefobowości. Dodatek PDMS spowodował wzrost wartości kąta zwilżania dla oleju.	[99]
				PDMS	127°		
				FGi + PDMS	143°		
PVDF	Poli(4-winylopirydyna) (P4VP)	Mieszanie	Filtracja jednokierunkowa	M6 → M2	68° → 45° (Po 1 min, przy zmianie pH kąpieli żelującej)	Zastosowanie mikrożeli P4VP reagujących na pH zaowocowało uzyskaniem membrany o regulowanej wielkości porów, którą można zastosować w systemie kontrolowanego uwalniania leku i inteligentnym systemie kontrolowanej separacji. Dodatkowo membrana posiada właściwości przeciw blokowaniu porów i samooczyszczające.	[100]

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PVDF	Sadza (CB), oktadecylo-trimetoksylian (OTMS)	Mieszanie + zol-żel	DCMD	PVDF	120,5°	Dodanie CB do mieszanki PVDF spowodowało nieznaczny wzrost CA i strumienia, ale dalsza modyfikacja powierzchni przeprowadzona za pomocą OTMS zwiększyła CA średnio do 160°. Otrzymana membrana superhydrofobowa posiadała doskonałe właściwości przeciwwilżające w procesach długoterminowych.	[101]
				PVDF/CB	135,1°		
				OTMS(5min)-PVDF/CB	155,7°		
				OTMS(30min)-PVDF/CB	160°		
UHMWPE	-	Krystalizacja statyczna (SC), krystalizacja indukowana przepływem (FC)	Adsorpcja oleju	SC	135°	Uzyskano specjalną strukturę imitującą „szysz-kebab”. Wykazano niską przyczepność, samooczyszczanie powierzchni i bardzo dobrą separację oleju od wody.	[102]
				FC	161°		
PVDF	Nanoprety ZnO	Powlekanie przez zanurzenie + synteza hydrotermalna	-	ZnO w kształcie nanopretów	153°	Uzyskano wysoce hierarchiczne nano- i mikrostruktury, co przełożyło się na superhydrofobowość i zdolność samooczyszczania utworzonej membrany o kącie zwilżania >150°. Dodatkowo uzyskano bardzo dobry strumień pary wodnej.	[103]
				ZnO w kształcie nanoigieł	160°		
PVDF	Nanocząstka SiO <sub>2</sub> , Perfluorododecylo-etoksylian	Powlekanie natryskowe	Filtracja	PVDF	109,7°	Wytworzone membrany charakteryzowały się znakomitymi właściwościami przeciw zwilżającymi i współczynnikiem odrzucenia soli przekraczającym 99,9%.	[104]
				SiO <sub>2</sub> -NP/PVDF	171,8°		
Papier filtracyjny	Heksametylodisilazan (HMDS), nanocząsteczki SiO <sub>2</sub> żywica akrylowa	Powlekanie natryskowe	Filtracja	Powłoka Sh-Ca-Ar	~169°	Powłoka przygotowana z nanocząstek SiO <sub>2</sub> modyfikowanych HDMS posiadała kąt zwilżania >150° i kąt ślizgu <10°, co świadczy o tym, że uzyskane powierzchnie są superhydrofobowe. Przetestowano kilka rodzajów olejów w procesie separacji olej/woda, a współczynnik odrzucenia dla każdej z nich był wyższy niż 95 % przez 50 cykli procesu.	[105]

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
Siatka miedziana	PDMS, MWCNT, ZnO	Powlekanie przez zanurzenie	Filtracja	Siatka miedziana powlekana kompozytem	156°	Pomyślnie wytworzono powłokę kompozytową MWCNT/ZnO modyfikowaną PDMS. Wykazywała właściwości superhydrofobowe i superoleofilowe. Pokryta powierzchnia posiadała właściwości samooczyszczające i przeciw blokowaniu porów, zapewniając jednocześnie trwałość w długim okresie czasu.	[106]
PVDF-HFP	Perfluorodecylo trietoksylian (FAS)	Powlekanie przez zanurzenie + obróbka termiczna	DCMD	PVDF-HFP PVDF-HFP/FAS(DC) PVDF-HFP/FAS(DC+TT)	142,8° ~144° 138°	Wyprodukowaną elektroprzędzoną membranę nanowłóknistą z poli(fluorku winylidenu)-ko-heksafluoropropylenu (PVDF-HFP) dodatkowo pokryto FAS w celu uzyskania membrany amfibowej do destylacji membranowej. Aby osiągnąć odpowiedni poziom oleofobowości, konieczna była dodatkowa obróbka termiczna.	[107]
PVDF	Heksadecylo trimetoksylian (HDTMS).	Druk 3D + powlekanie przez zanurzenie	DCMD	PVDF/HDTMS	~130° - 140°	Druk 3D jest obiecującą i interesującą metodą uzyskiwania membran o zwiększonej chropowatości i ulepszonych właściwościach hydrofobowych. Modyfikacja chemiczna spowodowała wydłużenie odporności na zwilżanie i blokowanie porów w procesach długotrwałych. Ważny jest również wzór druku 3D i wpływa on na właściwości membrany.	[108]
Elektroprzędzone włókna poliakrylonitrylowe (EPFM)	Poli(chlorowodorek allilaminy) (PAH), kwas poliakrylowy (PAA)	Metoda "warstwa po warstwie"	Filtracja próżniowa	EPFM PgL1-25, PgL2-25, PgL3-25	92° <5°	Dwubiegunowy charakter warstw odpowiada za superhydrofilowość w powietrzu i superoleofobowość pod wodą. Przygotowane membrany mogą być doskonałymi kandydatami w przemysłowych procesach separacji oleju/wody.	[109]

Materiał bazowy	Modyfikator	Metoda modyfikacji	Proces	Oznaczenie membrany	Kąt zwilżania dla wody	Rezultaty	Ref.
PVDF	Polidopamina (PDA), perfluorooktylo trichlorosilan (PFTS)	Solvent-thermal induced roughening (STIR), proces chemicznego osadzania z fazy gazowej	DCMD	PVDF PFTS/PDA/STIR-PVDF	~132° 173,2°	Przygotowane membrany za pomocą połączonych metod STIR i chemicznego osadzania z fazy gazowej, pozwoliły uzyskać materiał o właściwościach superhydrofobowych i superoleofobowych. Wykazywały one odporność na ciecze w szerokim zakresie wartości napięcia powierzchniowego (od 73 do 30 mN·m <sup>-1</sup> ).	[110]
PTFE	Struktury metaloorganiczne fumarianu gliny (AlFu MOF), poli(alkohol winylowy) (PVA), kwas sulfobursztynowy (SSA)	Mieszanie	DCMD	PTFE PTFE-PSA-1	144,7° 80,8°	Dodanie AlFu MOF do usieciowanego za pomocą SSA PVA jako drugiej warstwy membrany PTFE zwiększyło jej odporność na zwilżanie przez detergent SDS, zwiększając w ten sposób właściwości przeciw zwilżające membrany. Najlepsze działanie zarejestrowano dla 1 % dodatku MOF. Wraz ze wzrostem zawartości MOF wielkość porów znacznie się zmniejszyła, a wartość strumienia wody spadł poniżej wartości strumienia dla niemodyfikowanej membrany PTFE.	[111]



## CEL PRACY



## 5. Cel pracy

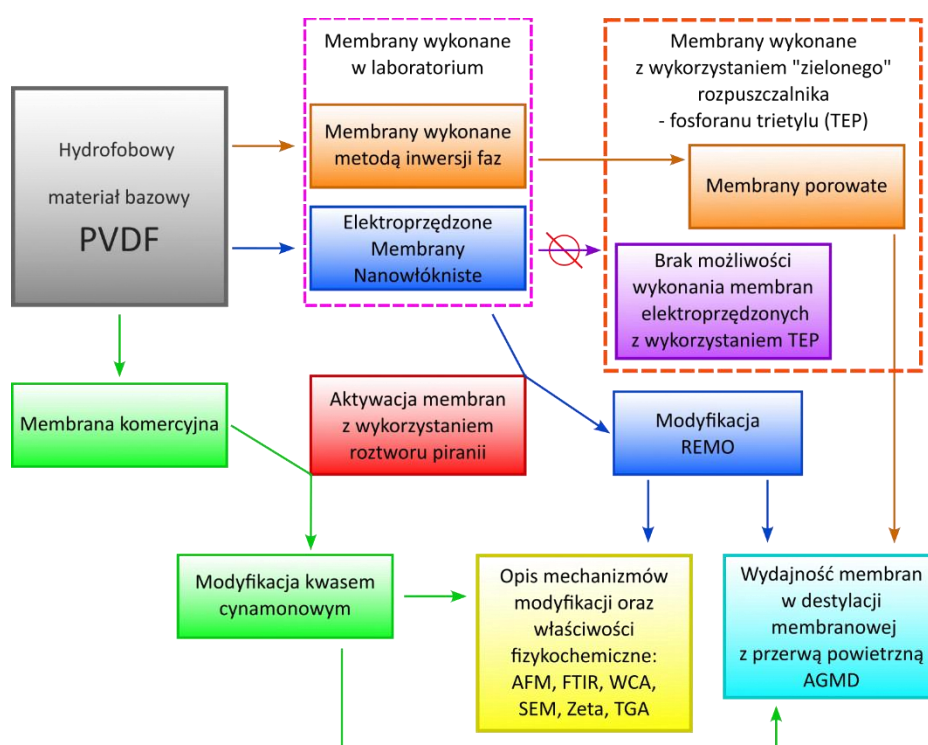
Nadrzędnym celem pracy doktorskiej było opracowanie i wytworzenie nowych membran hydrofobowych do destylacji membranowej na bazie poli(fluorku winylidenu) z wykorzystaniem dwóch rodzajów modyfikatorów – (i) biomodyfikatora, kwasu cynamonowego oraz (ii) modyfikatorów o naturalnej hydrofobowości, trzech różnych tlenków metali ziem rzadkich: tlenek prazeodymu ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), tlenek samaru ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), tlenek holmu ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ). W pierwszym przypadku główną motywacją było wykorzystanie biomodyfikatora i wytworzenie membrany przyjaznej środowisku, oraz inspiracja naturalnymi powierzchniami hydrofobowymi, takimi jak liść lotosu czy płatek czerwonej róży. W drugim przypadku, wykorzystanie REMO do wytworzenia hybrydowych organiczno-nieorganicznych membran z aktywną powierzchnią mającą ruchomą nanoszczotkę, miało na celu sprawdzenie w jaki sposób te niezwykle ciekawe związki i ich oryginalne właściwości wpłyną na wydajność membrany w procesie destylacji membranowej. Dodatkowo REMO wykazują naturalną hydrofobowość co jest istotne w przypadku membran do destylacji membranowej. Ważnym celem pracy było przyłączenie modyfikatorów do powierzchni membrany na drodze chemicznej, poprzez stabilne wiązania kowalencyjne, co uniemożliwia wypłukiwanie cząsteczek modyfikatora z matrycy czy powierzchni membrany. W obu przypadkach, po szczegółowej analizie dostępnej literatury można stwierdzić, że nigdy wcześniej nie były publikowane prace w temacie chemicznej modyfikacji membran z wykorzystaniem zarówno kwasu cynamonowego jak i wykorzystanych w tej pracy tlenków metali ziem rzadkich. Badania literaturowe pozwoliły na zdefiniowanie obszarów badań (*research gaps*), w których brakowało nowych rozwiązań w zakresie materiałów separacyjnych inspirowanych naturą, dedykowanych do destylacji membranowej, przygotowanych natomiast w pełni na drodze chemicznej modyfikacji. Chęć wypełniania tej luki i poszukiwanie nowych rozwiązań było motywacją do podjęcia badań zaprezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Dodatkowym celem pracy było opracowanie procedury wytworzenia membran nanowłóknistych metodą elektroprzędzenia z roztworu z wykorzystaniem zielonego rozpuszczalnika – fosforanu trietylu. Struktura membrany elektroprzędzonej przypomina sieci pajęczę, które dzięki takiej budowie posiadają doskonałe właściwości mechaniczne.

Schemat badań wykonanych w trakcie studiów doktoranckich został przedstawiona na Ryc. 17.

Elementy nowości niniejszej rozprawy doktorskiej to:

- Opracowanie metody modyfikacji membran polimerowych związkami naturalnego pochodzenia (kwas cynamonowy), jako alternatywa do toksycznych fluorowanych modyfikatorów;
- Dobranie alternatywnego „zielonego” rozpuszczalnika do wytwarzania membran do destylacji membranowej;
- Wytworzenie membran z aktywną powierzchnią zdolną do swobodnego ruchu, dzięki podłączeniu REMO na odpowiednio długich łącznikach, modyfikacji w pełni poprzez wiązania kowalencyjne;
- Wyjaśnienie oddziaływania REMO z wodą, dzięki powiązaniu specyficznych właściwości tlenków metali ziem rzadkich i ich powinowactwa do wody;
- Wyznaczenie bioakumulacji w środowisku dla zielonych membran i klasycznych materiałów wskazujących istotne przyjazne znaczenie na środowisko.



Ryc. 17 Graficzna prezentacja struktury badań wykonanych w pracy doktorskiej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA



## 6. Część eksperymentalna

### 6.1. Materiały i odczynniki

Komersyjną membranę PVDF, o wielkości porów 0,22  $\mu\text{m}$  i grubości 125  $\mu\text{m}$ , zakupiono od Merck Millipore (Niemcy). Proszek PVDF Kynar® 761 otrzymano od Arkema (Francja). Metanol (MeOH), etanol (EtOH), aceton (AcO), dimetyloformamid (DMF), dichlorometan (DCM) 98% kwas siarkowy ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 30% nadtlenek wodoru ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), kwas *trans*-cynamonowy, *N,N*-dicykloheksylokarbodiimid (DCC), tlenek prazeodymu ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), tlenek samaru ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ), tlenek holmu ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ), 3-izocyjanianopropylotrietoksylan 95 % (T-NCO), 3-aminopropylotrietoksylan 98 % (T-NH<sub>2</sub>) zakupiono od Sigma-Aldrich (Niemcy). Chlorek sodu (NaCl) zakupiono od Avantor (Polska). Odczynniki stosowano bezpośrednio, bez dodatkowych etapów ich oczyszczania. Wszystkie roztwory wodne przygotowano przy użyciu wody dejonizowanej pozyskanej za pomocą dostępnej w naszym laboratorium stacji wody DI (HLP 5P, Hydrolab, Polska)

### 6.2. Metody analityczne

#### 6.2.1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD)

Technikę dyfrakcji promieni rentgenowskich zastosowano do sprawdzenia i identyfikacji struktur krystalicznych oraz składu membran (zawartość faz w PVDF). Widma XRD zebrano przy użyciu dyfraktometru Philips X'Pert PW 3040/60 z lampą Cu (pracującą przy 30 mA i 40 kV). Zakres kąta ( $2\theta$ ) skonfigurowano w zakresie od 5° do 100°, a krok i szybkość ustawiono odpowiednio na 0,02° i 3°/min.

#### 6.2.2. Widmo w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma ATR-FTIR (osłabione całkowite odbicie) oraz odbiciowe FTIR pod kątem 60° (Grazing-angle reflectance FTIR spectroscopy - Spektroskopia FTIR z kątem odbicia światła (GA-FTIR)), aktywowanych i zmodyfikowanych powierzchni membran zarejestrowano za pomocą urządzenia Bruker Optik Vertex 70 V. Widma ATR-FTIR dla każdej próbki zarejestrowano zbierając 1024 skanów w zakresie 40–4000  $\text{cm}^{-1}$  i rozdzielczości 2  $\text{cm}^{-1}$ . Dla odbiciowego FTIR pod kątem 60° zebrano 512 skanów w zakresie 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$ , z rozdzielczością 4  $\text{cm}^{-1}$ , aby potwierdzić skuteczność aktywacji natywnej membrany i modyfikację aktywowanych membran.

### 6.2.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (HR-SEM)

Do obrazowania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości wykorzystano aparaturę Quanta 3D FEG firmy Thermo Fischer Scientific. Przed pomiarami wszystkie próbki poddano napyłaniu warstwą złota (Au) o grubości około 3 nm w celu zwiększenia przewodności. Mikroskop skonfigurowano do obrazowania elektronów wtórnych (SE), a napięcie przyspieszania wiązki ustawiono na 10 kV.

### 6.2.4. Transmisyjna mikroskopia elektronowa o wysokiej rozdzielczości (HR-TEM)

Zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową wysokiej rozdzielczości (HR-TEM) Tecnai G2 F20 X-Twin (FEI Europe) przy napięciu przyspieszającym 200 kV. Do charakterystyki próbek zmodyfikowanych REMO zastosowano TEM z obrazowaniem pierścieniowym w ciemnym i jasnym polu pod wysokim kątem HAADF.

### 6.2.5. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Morfologię powierzchni zobrazowano wykorzystując pomiary wykonane techniką mikroskopii sił atomowych. Analizę powierzchni przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Nanosurf Flex-Axiom firmy Nanosurf. Obrazy topograficzne obejmujące obszar  $50 \times 50 \mu\text{m}$  uzyskano przy użyciu techniki kontaktowej z wykorzystaniem sondy ze stałą sprężystości ( $k$ ) wynoszącą  $0,2 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ . Następnie obliczono parametry chropowatości za pomocą programu Gwyddion 2.50.

### 6.2.6. Pomiary goniometryczne

Właściwości hydrofobowe membran oceniono na podstawie pomiarów kąta zwilżania dla wody (WCA) przy użyciu urządzenia Attention Theta Flex firmy Biolin Scientific. Analizę kropli przeprowadzono na dokładnie odmierzonej kropli wody o objętości  $3 \mu\text{l}$ , biorąc pod uwagę napięcie powierzchniowe wody wynoszące  $72,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Dla wszystkich membran wykonano po pięć pomiarów WCA i na ich podstawie obliczono wartość średnią oraz odchylenie standardowe.

### 6.2.7. Analiza termogravimetryczna (TGA/DTG)

Analizę termiczną, obejmującą termogravimetrię (TGA) i pochodną z analizy termogravimetrycznej (DTG), przeprowadzono w atmosferze azotu przy użyciu



urządzenia SDT 650 firmy TA Instruments. Analiza objęła zakres temperatur od 30 do 1000°C z szybkością ogrzewania 10°C·min<sup>-1</sup>. Uzyskane dane zostały przetworzone przy użyciu programu Universal Analysis 2000 dla Windows (wersja 4.5 A, kompilacja 4.5.0.5).

#### 6.2.8. Potencjał zeta

Pomiary powierzchniowego potencjału zeta ( $\zeta$ ) w zakresie pH od 2,5 do 10 wykonano za pomocą analizatora SurPass3 firmy Anton Paar, stosującego metodę Helmholtza-Smoluchowskiego. Przyrząd wyposażony jest w celę pomiarową zawierającą prostokątny uchwyt na próbki o wymiarach 1 x 2cm, z możliwością regulacji wysokości szczeliny pomiędzy dwoma fragmentami badanej membrany. Próbkę membrany mocowano do uchwyty za pomocą dwustronnej taśmy klejącej, co zapewniało stabilność w trakcie pomiaru. Przez cały eksperyment utrzymywano kontrolowany przepływ roztworu elektrolitu, chlorku potasu (10 mM), a do regulacji pH stosowano 0,05 M HCl lub KOH przy użyciu automatycznego systemu dozowania.

#### 6.2.9. Porowatość

Porowatość obliczono na podstawie metody opisanej w literaturze [112]. Fragment membrany o powierzchni około 2 cm<sup>2</sup> suszono w temperaturze 60°C przez 24 godziny. Po wysuszeniu zważono, a następnie zanurzono w propan-2-olu na 24h. Moką membranę ponownie zważono. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono wartość porowatości materiału wykorzystując równanie (6):

$$\text{Porowatość}(\%) = \frac{\frac{w_w - w_d}{\rho_k}}{\frac{w_w - w_d}{\rho_k} + \frac{w_d}{\rho_p}} * 100\% \quad (6)$$

gdzie:  $w_w$  to masa mokrej membrany [g],  $w_d$  to masa suchej membrany [g],  $\rho_k$  to gęstość środka zwilżającego (propan-2-ol – 0,786 g·cm<sup>-3</sup>), a  $\rho_p$  to gęstość polimeru (PVDF – 1,780 g·cm<sup>-3</sup>). Wszystkie pomiary zostały powtórzone trzy razy i na podstawie wyników obliczono średnią i odchylenie standardowe.

#### 6.2.10. Wielkość porów membran

Do pomiaru wielkości porów i rozkładu wielkości porów wszystkich membran użyto Coulter Porometer II (Coulter Electronics Ltd., Wielka Brytania). Próbki pocięto na

okręgi o średnicy 25 mm i przed pomiarem wstępnie zwilżono w płynie Porefil ( $\gamma_L = 16 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Do obliczenia parametrów porów zastosowano zmodyfikowaną metodę pęcherzykową [113,114].

#### 6.2.11. Ciśnienie wnikania cieczy

Ciśnienie wnikania cieczy (LEP) obliczono przy użyciu równania Cantora–Laplace’a (równanie (7))

$$LEP = -\frac{2\gamma}{r_{MAX}} \cos(CA) [kPa] \quad (7)$$

gdzie  $\gamma$  to napięcie powierzchniowe cieczy,  $r_{MAX}$  to maksymalny promień porów, a  $CA$  to kąt zwilżania cieczy na powierzchni membrany. Wszystkie potrzebne wartości uzyskano z pomiarów goniometrycznych i porozymetrycznych.

#### 6.2.12. Wielkość cząstek proszków REMO

W celu scharakteryzowania wielkości cząstek proszków REMO zastosowano metodę dynamicznego rozpraszania światła (DLS). Wykorzystano aparaturę Litesizer 500 firmy Anton Paar. Proszek (1 mg) zdyspergowano w  $10 \text{ cm}^3$  wody dejonizowanej. Zawiesinę umieszczono na 3 minuty w płuczce ultradźwiękowej. Analizę wielkości cząstek przeprowadzono zarówno dla proszków natywnych, jak i zfunkcjonalizowanych modyfikatorem silanowym z reaktywną grupą aminową. Wielkość cząstek każdego proszku mierzono pięć razy.

#### 6.2.13. Stabilność membrany - odporność na zwilżanie

Dynamiczne pomiary kąta zwilżania przeprowadzono przy użyciu aparatury Attention Theta Flex firmy Biolin Scientific. Zmiany kąta zwilżania monitorowano w sposób ciągły. Analiza polegała na monitorowaniu kąta zwilżania przez okres około 1 godziny, aż do całkowitego odparowania kropli. Wybrano pięć różnych roztworów cieczy: woda DI (napięcie powierzchniowe  $72,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), 0,5 M NaCl (napięcie powierzchniowe  $73,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), 3 M NaCl (napięcie powierzchniowe  $77,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS (napięcie powierzchniowe  $72,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) i 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS (napięcie powierzchniowe  $70,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), aby zapewnić warunki porównywalne z pomiarami AGMD.

W drugiej fazie badania, podczas pomiarów AGMD, stosowano nadawę składający się z 0,5 M lub 3 M NaCl z dodatkiem SDS w ilości do maksymalnie 0,4 mM.

#### 6.2.14. Ocena ryzyka bioakumulacji

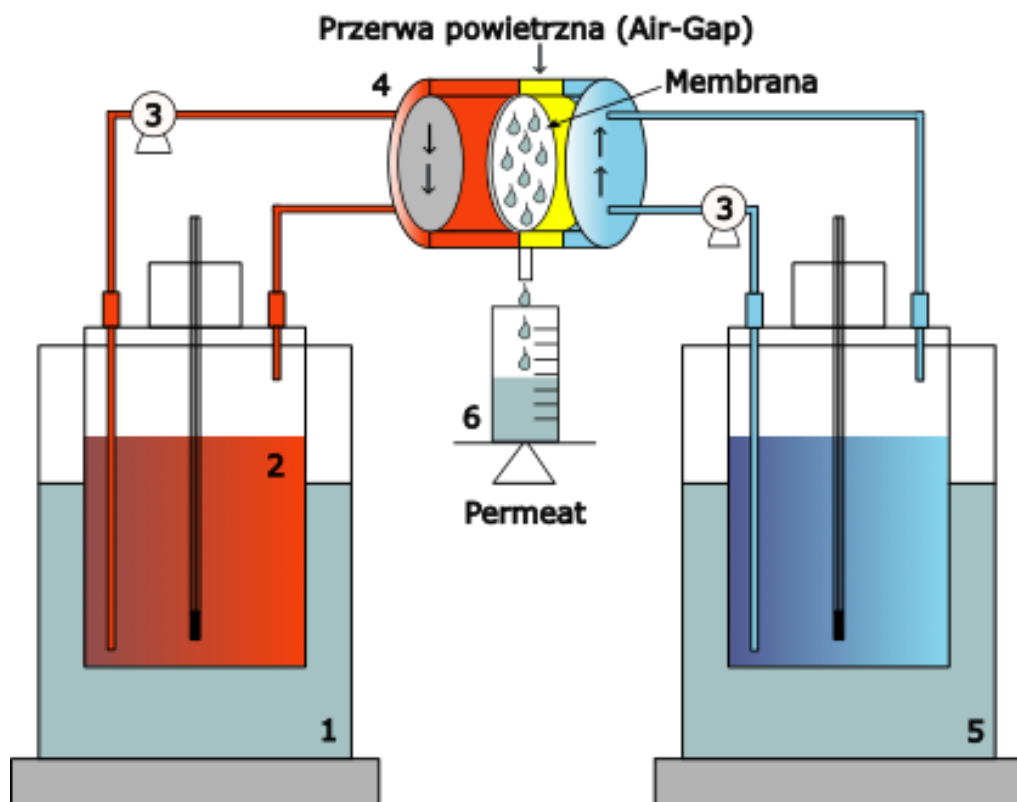
Ryzyko bioakumulacji modyfikatorów stosowanych do funkcjonalizacji membran oceniono za pomocą trzech wskaźników w kontekście wymagań regulacyjnych: (i) współczynnika biokoncentracji BCF (uwzględniający absorpcję substancji chemicznych z otoczenia wyłącznie drogą inhalacyjną), (ii) współczynnik podziału oktanol–woda  $K_{ow}$  (wskazujący lipofilowość związku) oraz (iii) współczynnik bioakumulacji BAF (pokazujący absorpcję substancji chemicznych w otaczającym środowisku poprzez różne drogi narażenia). Otrzymane wartości parametrów oceny ryzyka bioakumulacji zestawiono z wartościami obliczonymi dla powszechnie stosowanych modyfikatorów w obróbce materiałów PVDF, np. z perfluorowanymi silanami. Wszystkie parametry wyznaczono za pomocą oprogramowania Estimation Program Interface (EPI) Suite dostarczonego przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (USEPA, wersja 4.11). Program EPI Suite wykorzystuje różne ilościowe zależności struktura-aktywność (QSAR) do przewidywania właściwości fizykochemicznych chemikaliów. W programie EPI Suite wartości  $\log BCF$ ,  $\log BAF$  i  $\log K_{ow}$  obliczono przy użyciu metody SMILES (simplified molecular-input line-entry system).

#### 6.2.15. Destylacja membranowa z przerwą powietrzną

Otrzymane membrany zostały przetestowane pod kątem wydajności w procesie AGMD. Układ do destylacji membranowej został przedstawiony na Ryc. 18. Jako nadawę wykorzystano czystą wodę, 0,5 M i 3 M NaCl. Współczynnik zatrzymania soli (NaCl)  $R_{NaCl}$  obliczono za pomocą równania (8):

$$R_{NaCl} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100\% \quad (8)$$

gdzie:  $C_p$  i  $C_f$  to zmierzone stężenia soli [M] odpowiednio w permeacie (permeate) i nadawie (feed). Temperaturę nadawy ustawiono na  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ , a temperaturę chłodzenia na  $10 \pm 2^\circ\text{C}$ . Siła napędowa procesu została wyliczona na podstawie różnicy temperatur nadawy i permeatu, która wynosiła  $111,23 \pm 1,35$  mbar. Stężenie soli oznaczono za pomocą pomiarów przewodności (konduktometr Elmetron CPC-505).



Ryc. 18 Układ laboratoryjny do destylacji membranowej z przerwą powietrzną. 1 – termostat, 2 – zbiornik z nadawą, 3 – pompy, 4 – moduł membranowy, 5 – system chłodzący, 6 - kolektor permeatu.

## WYNIKI BADAŃ



## 7. Część badawcza- wyniki badań

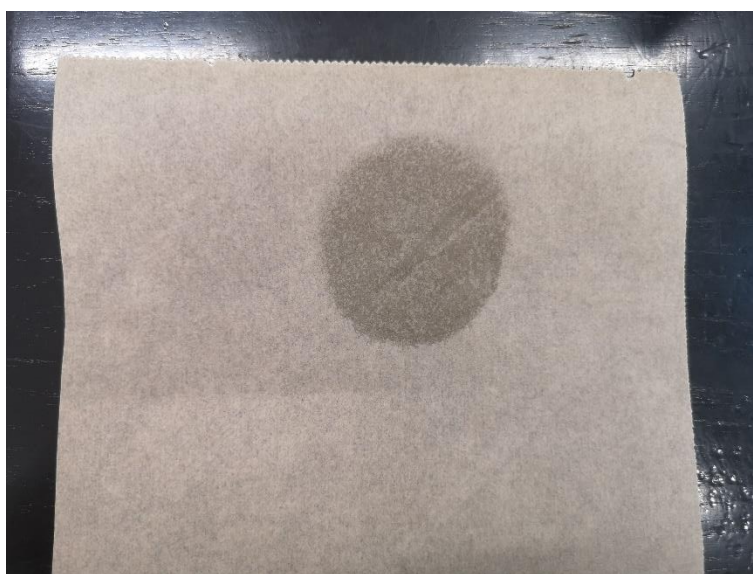
### 7.1. Formowanie membran

#### 7.1.1. "Zielone membrany" wytworzone metodą inwersji faz (NIPS)

Pierwszym elementem projektu była próba wykonania bardziej przyjaznej dla środowiska membrany z wykorzystaniem „zielonego” rozpuszczalnika – fosforanu trietylu [62]. Ponieważ samo użycie tego rozpuszczalnika do wytworzenia membran z PVDF było już do tej pory publikowane [115,116], głównym celem tego badania miało być wytworzenie membran za pomocą „zielonych” rozpuszczalników metodą elektroprzędzenia. Membrany wykonane metodą inwersji faz miały zostać zastosowane jako odniesienie w badaniu wydajności membran z wykorzystaniem destylacji membranowej. Niestety wytworzenie membran elektroprzędzonych okazało się niemożliwe pomimo wielu prób optymalizacji parametrów procesu elektroprzędzenia. Zmieniano skład mieszaniny polimer-rozpuszczalnik, szybkość przepływu prekursora, napięcie pola elektrycznego, odległość igła-kolektor, skład mieszaniny rozpuszczalników. W żadnej konfiguracji nie udało się osiągnąć stanu, w którym wytworzone zostały nanowłókna. Prawdopodobną przyczyną uniemożliwiającą uformowanie nanowłókien z roztworu PVDF/TEP była niska zdolność do parowania rozpuszczalnika (niska wartość względnej szybkości parowania - Relative Evaporation Rate = 2,0, klasyczne rozpuszczalniki do wytwarzania membran z PVDF wynoszą odpowiednio 10 dla DMF i 13,8 dla DMAc [117]), co jest konieczne w procesie elektroprzędzenia. Z tego względu na płytce kolektora pojawiała się jedynie „mokra plama” (Ryc. 19) a nie, uformowana membrana.

Membrany wykonane przy pomocy metody inwersji faz przygotowano w różnych proporcjach roztworu (Tabela 3). Do rozpuszczonego w fosforanie trietylu PVDF dodawano poli(winylopirolidon) (PVP) oraz poli(glikol etylenowy) (PEG) jako dodatki porotwórcze [115], w celu sprawdzenia ich wpływu na morfologię membran. Wykonano zdjęcia SEM przekroju poprzecznego dla otrzymanych membran (Ryc. 22). Wraz ze wzrostem ilości użytych dodatków zmieniała się struktura porów. Początkowo, po dodaniu 1 wag% PVP (M1) na powierzchni membrany pojawiły się niewielkie, porowate, zamknięte struktury. Natomiast pozostała część przekroju membrany posiada strukturę sferycznych ognisk krystalicznych. Zwiększanie stosunku dodatków porotwórczych spowodowało powiększanie się porów i wytwarzanie bardziej otwartych struktur. Dopiero

po dodaniu 5 wag% PVP i 15 wag% PEG (M4) membrana posiadała duże pory o strukturze palczastej z częścią przekroju o strukturze gąbczastej. Wykonano również membrany referencyjne z wykorzystaniem mieszaniny DMF i AcO w stosunku 7 do 3. W przypadku membran wykonanych z wykorzystaniem mieszaniny rozpuszczalników DMF/AcO sprawdzono również wpływ czasu żelowania na strukturę membrany. Membrana z czasem żelowania 10 minut przed włożeniem do kąpeli koagulacyjnej posiadała w całym przekroju strukturę gąbczastą.

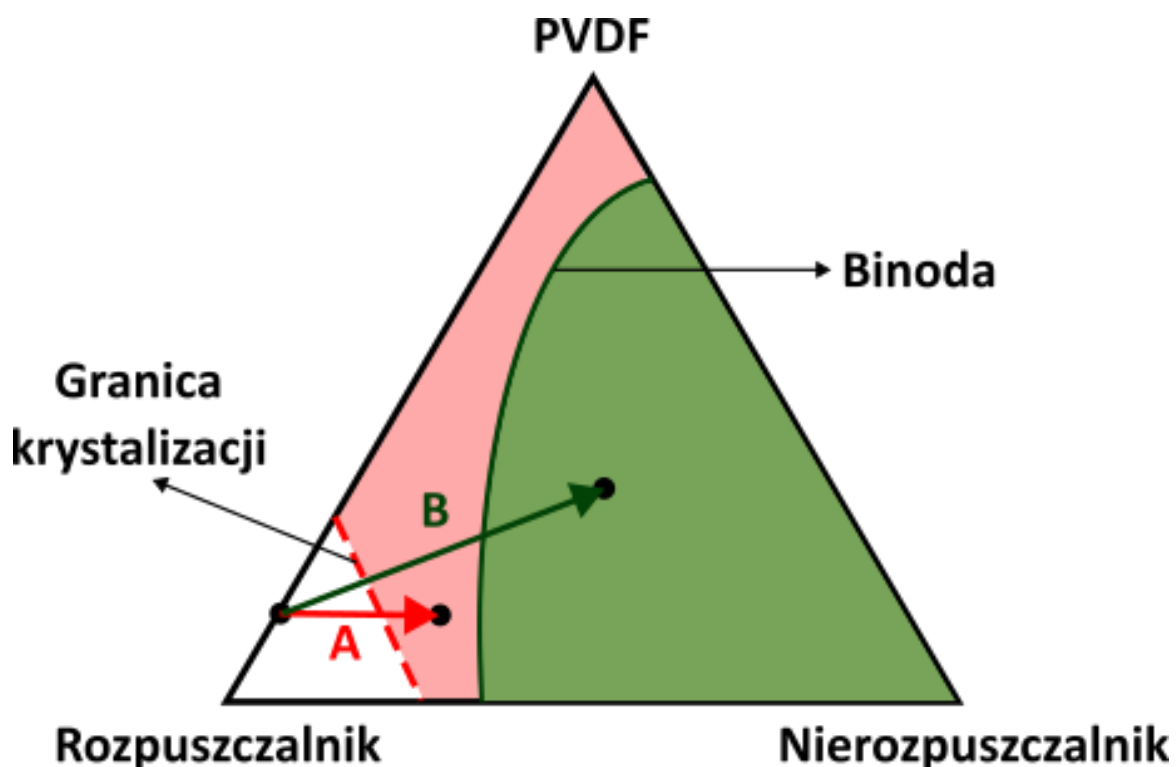


*Ryc. 19 "Mokry" roztwór polimeru po próbie elektroprzewodzenia nanowłókien.*

W przypadku wytwarzania membran techniką NIPS, dwa mechanizmy związane z separacją faz mogą mieć miejsce, które będą determinować morfologię palczastą bądź gąbczastą. W przypadku tych procesów rozdział faz związany jest z rozpuszczalnością PVDF. Jego rozpuszczalność w roztworze jest zmniejszana poprzez wprowadzenie do roztworu nierozpuszczalnika (tutaj woda), aby umożliwić rozdzielanie fazy roztworu na fazę bogatą w polimer (roztwór o wysokim stężeniu PVDF) i ubogą w polimer (roztwór o niskim stężeniu PVDF). Takie rozdzielanie faz jest zwykle nazywane rozdzielaniem ciecz–ciecz (L-L). Ponadto, ze względu na swoją krystaliczność, podczas formowania membrany, PVDF może krystalizować z roztworu, co skutkuje fazą stałą (kryształ) i ciekłą (roztwór), zwykle nazywanymi rozdzielaniem ciało stałe–ciecz (S-L). Konkurencja między rozdzielaniem L-L i S-L odgrywa ważną rolę w tworzeniu struktur porowatych i faz krystalicznych w membranach PVDF.



Na Ryc. 20 przedstawiono schematyczny diagram fazowy dla układu potrójnego PVDF/rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik [118]. Zazwyczaj obszar rozdzielania faz ciecz-ciecz (obszar rozdzielania faz typu binodalnego) znajduje się wewnątrz obszaru krystalizacji PVDF. Podczas formowania membrany za pomocą techniki NIPS, wprowadzenie nierozpuszczalnika do roztworu zmienia skład roztworu. Zgodnie z Ryc. 20, dodatek nierozpuszczalnika przenosi skład roztworu najpierw do obszaru krystalizacji, a następnie do obszaru rozdzielania faz ciecz-ciecz. Jednak ponieważ formowanie się zarodków krystalicznych zajmuje trochę czasu, skład roztworu musi pozostać w obszarze krystalizacji wystarczająco długo, aby umożliwić krystalizację polimeru. Z jednej strony, jeśli skład roztworu pozostaje w obszarze krystalizacji wystarczająco długo, aby umożliwić krystalizację polimeru, a następnie przekracza binodę, mieszania S-L następuje przed mieszaniem L-L i dominuje tworzenie struktury membrany, co zwykle skutkuje strukturą guzkową (sferolityczną) (membrany: M1, M2, M6). Z drugiej strony, jeśli skład roztworu pozostaje w obszarze krystalizacji niewystarczająco długo, zanim przekroczy binodę, mieszanie L-L następuje przed krystalizacją polimeru i jest dominującym mechanizmem tworzenia struktury, co zwykle skutkuje asymetryczną strukturą membrany o gęstej powierzchni (M3-M5) [119]. Dlatego transport masy nierozpuszczalnika podczas NIPS, zwłaszcza szybkość wprowadzania nierozpuszczalnika, odgrywa kluczową rolę w konkurencji między mieszaniem S-L i L-L i ma dramatyczny wpływ na strukturę powstających membran [120,121].

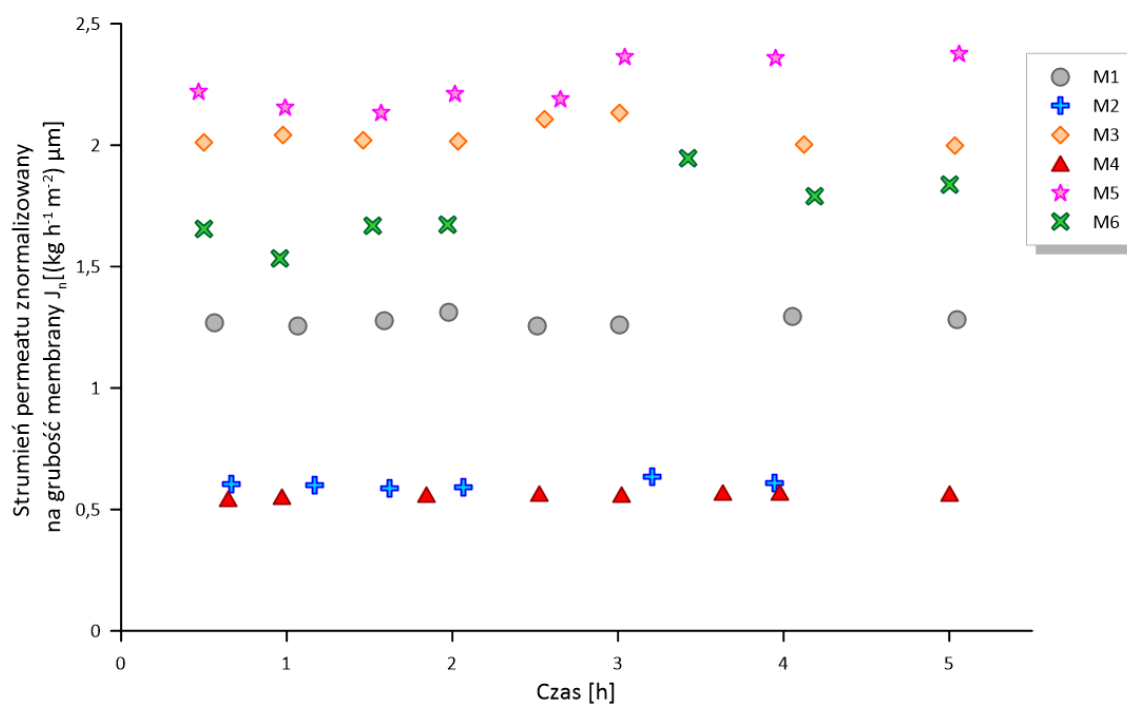


Ryc. 20 Schematyczny diagram fazowy dla roztworu potrójnego PVDF/roztworu rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik. Krystalizacja PVDF może wystąpić w różowym i zielonym obszarze. Zielony obszar nazywany jest obszarem rozdzielenia faz ciecz–ciecz (obszar rozdzielenia faz typu binodalnego). Ścieżka A schematycznie przedstawia, że skład roztworu pozostaje w obszarze krystalizacji wystarczająco długo, aby umożliwić krystalizację polimeru, a zatem rozdzielenie faz cieczo–ciecz dominuje w tworzeniu struktury membrany (zwarta struktura sferoidalna). Ścieżka B przedstawia, że skład roztworu pozostaje w obszarze krystalizacji niewystarczająco długo, aby przekroczyć binodalny, a zatem rozdzielenie faz ciecz–ciecz następuje przed krystalizacją polimeru i rzadzi tworzenie struktury (struktura palczasta); reprodukcja z publikacji [117].

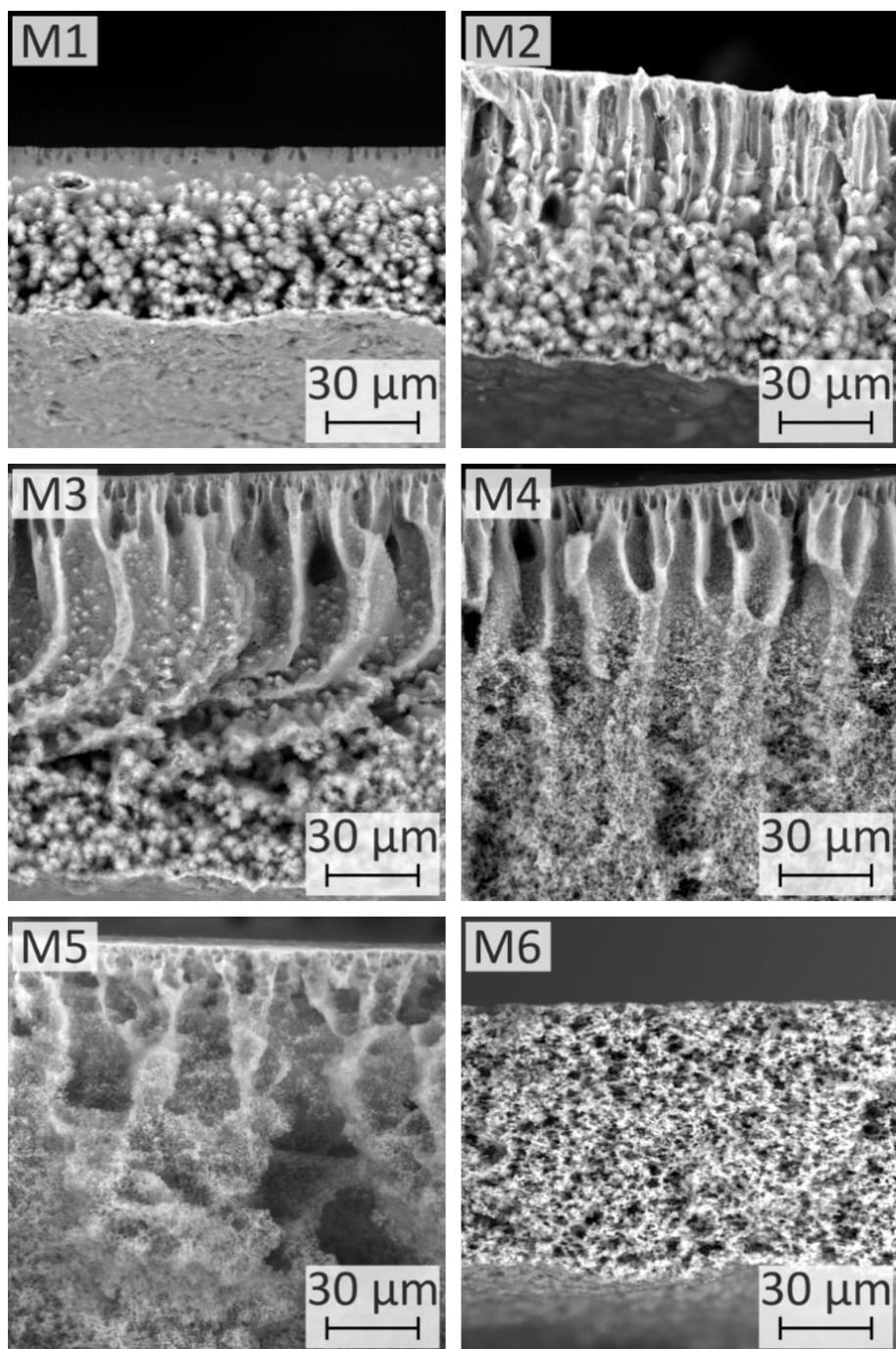
Ilość dodatków porotwórczych wpłynęła również na grubość otrzymanej membrany co można zauważyć w Tabeli 3. Wytworzone membrany zostały przetestowane na układzie do AGMD. Ponieważ membrany znacząco różniły się grubością, strumień permeatu przez membranę (woda dejonizowana) został znormalizowany na ich grubość. Ryc. 21. przedstawia wykres znormalizowanego strumienia czystej wody przez membranę w czasie prowadzenia eksperymentu. Najwyższy strumień został zarejestrowany dla membran M4 i M5. Na obrazach SEM można zaobserwować, że morfologia tych dwóch membran jest do siebie bardzo zbliżona. Można więc wnioskować, że wykorzystanie zielonego rozpuszczalnika fosforanu trietylu umożliwia wytworzenie membran w sposób bardziej przyjazny środowisku w porównaniu z membraną wytworzoną za pomocą toksycznego rozpuszczalnika jakim jest DMF.

Tabela 3. Parametry roztworu do wylewania membran metodą inwersji faz. Skład w procentach wagowych.

Membrana	Rozpuszczalnik	PVDF [%]	PVP [%]	PEG [%]	Czas żelowania [min]	Szczelina noża do wylewania [ $\mu\text{m}$ ]	Średnia grubość membran [ $\mu\text{m}$ ]
M1	TEP	15	1	-	0	250	61
M2	TEP	15	-	10	0	250	98
M3	TEP	15	5	10	0	250	137
M4	TEP	15	5	15	0	400	230
M5	DMF/AcO 7/3	15	5	20	0	400	164
M6	DMF/AcO 7/3	15	5	20	10	400	97



Ryc. 21 Strumień czystej wody (znormalizowany na grubość membrany) przez membrany wykonane metodą inwersji faz, z wykorzystaniem TEP (M1-M4) i DMF/AcO 7/3 (M5, M6).



Ryc. 22 Obrazy SEM przekroju poprzecznego otrzymanych membran z wykorzystaniem metody inwersji faz.

#### 7.1.2. Membrany wykonane techniką elektroprzędzenia (ENM)

Do wytworzenia elektroprzędzonych membran nanowłóknistych (ENM) zastosowano 15 % wag. roztwór PVDF rozpuszczony w mieszaninie DMF/AcO w stosunku 7 do 3 (Ryc. 24A). Roztwór polimeru rozpuszczano w temperaturze 70°C i mieszano przy

150 obr·min<sup>-1</sup>. przez noc. Do wytworzenia membran elektroprzędzonych wykorzystana została aparatura SpinCUBE® firmy SpinSPLIT (Węgry). Odległość igły od kolektora (tip-collector distance – TCD) ustawiono na 20 cm, szybkość podawania polimeru na 1 ml·h<sup>-1</sup>, czas procesu na 1 godzinę, a napięcie na 12 kV. Po procesie wytworzone membrany pozostawiono na noc w temperaturze pokojowej do całkowitego wyschnięcia. Przygotowane membrany były mechanicznie wrażliwe, co powodowało oddzielanie się warstw włókien od powierzchni membrany. W związku z powyższym konieczna była dodatkowa obróbka termiczna. Aby poprawić integralność struktury materiału, membrany poddano obróbce termicznej poprzez umieszczenie ich w piecu (Binder, Niemcy) na 4 godziny w temperaturze 167,0 ± 2,8°C. Proces ten miał kluczowe znaczenie dla zwiększenia integralności strukturalnej ENM.

### 7.1.3. Aktywacja powierzchni membran

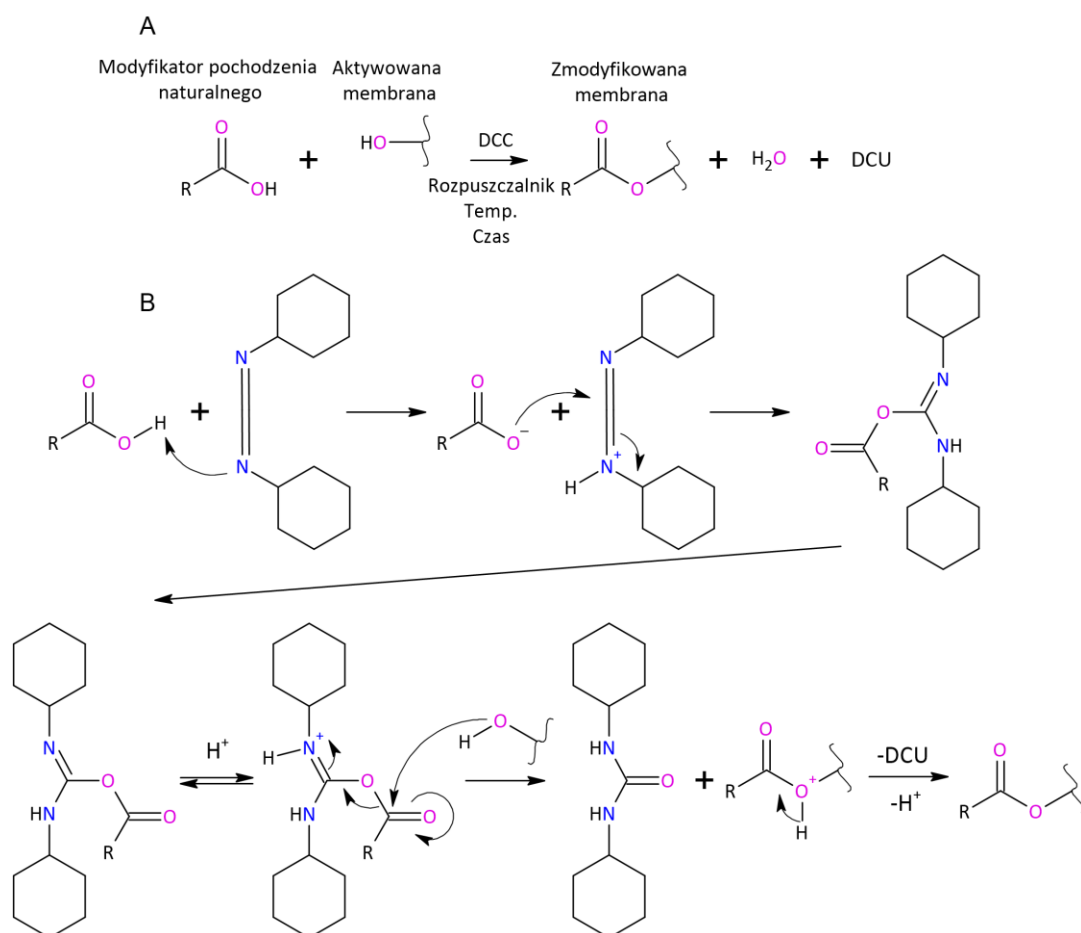
PVDF jest materiałem inertnym (niereaktywnym chemicznie), dlatego w celu jego dalszej modyfikacji na drodze chemicznej konieczne było jego aktywowanie poprzez wygenerowanie reaktywnych grup hydroksylowych na powierzchni oraz w całej objętości porowatego materiału. Wytworzone membrany zanurzano w roztworze piranii (PS) w celu aktywowania membrany (Ryc. 24C i Ryc. 25). PS jest mieszaniną 98% kwasu siarkowego i 30% nadtlenu wodoru w stosunku objętościowym 3 do 1. Podczas procesu na każdą membranę stosowano 15 ml 5 lub 10 % (v/v) roztworu. Okrągłą membranę o średnicy 47 mm wstępnie zwilżano w metanolu, aby ułatwić kontakt powierzchni hydrofobowej membrany z wodnym roztworem piranii. Czas procesu ustalono na 10 minut – na podstawie przeprowadzonych badań dla różnych czasów (od 1 do 30 minut). Po etapie trawienia membranę zanurzono w wodzie DI i MeOH odpowiednio na 5 i 2 minuty, aby zakończyć proces. Próbkę PVDF-OH pozostawiono na noc do całkowitego wyschnięcia [122].

## 7.2. Modyfikacje membran oraz funkcjonalizacja tlenków metali ziem rzadkich

### 7.2.1. Chemiczna modyfikacja komercyjnych membran PVDF naturalnymi kwasami (biomodyfikatorami)

Membrany przygotowane w etapie aktywacji (PVDF-OH) modyfikowano (Ryc. 25) naturalnie występującym związkami – kwasem cynamonowym. Zastosowano dwa

stężenia roztworów modyfikujących – 1 i 10 % (w/v). Reakcję modyfikacji przeprowadzono w obecności *N,N*-dicykloheksylokarbodiimidu (DCC), zgodnie z procedurą opisaną w publikacji Razavi i in. [57]. Schematyczną reakcję modyfikacji wraz z mechanizmem estryfikacji z wykorzystaniem DCC przedstawiono na Ryc. 23. Jako rozpuszczalnik zastosowano etanol. Wszystkie substraty zostały wybrane zgodnie z zasadami zielonej chemii. Odpowiednią ilość kwasów mieszano w EtOH w temperaturze 70°C, aż do rozpuszczenia całego modyfikatora. Do roztworu dodano 20 wag% DCC (w stosunku wagowym do użytego modyfikatora), aby ułatwić reakcję grup karboksylowych kwasów z grupami hydroksylowymi na powierzchni membrany. Membranę PVDF-OH zanurzano w 15 ml roztworu modyfikującego na 3 godziny w temperaturze 75°C. Po procesie modyfikacji membrany płukano w etanolu i wodzie DI, a następnie suszono w piecu w temperaturze 70°C przez noc [57].

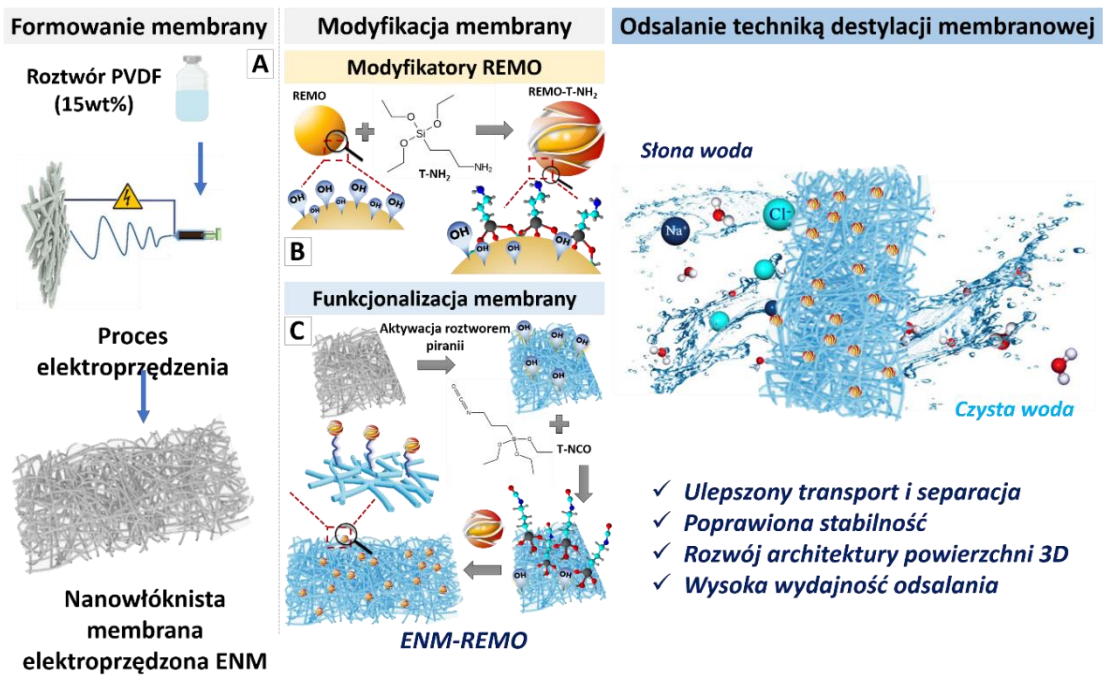


Ryc. 23 Schemat reakcji chemicznej modyfikacji membrany kwasami pochodzenia naturalnego z wykorzystaniem DCC jako czynnika wiążącego (A). Mechanizm reakcji estryfikacji Steglicha z DCC (B) Produktem ubocznym reakcji jest woda i DCU - *N,N'*-dicykloheksylomocznik.

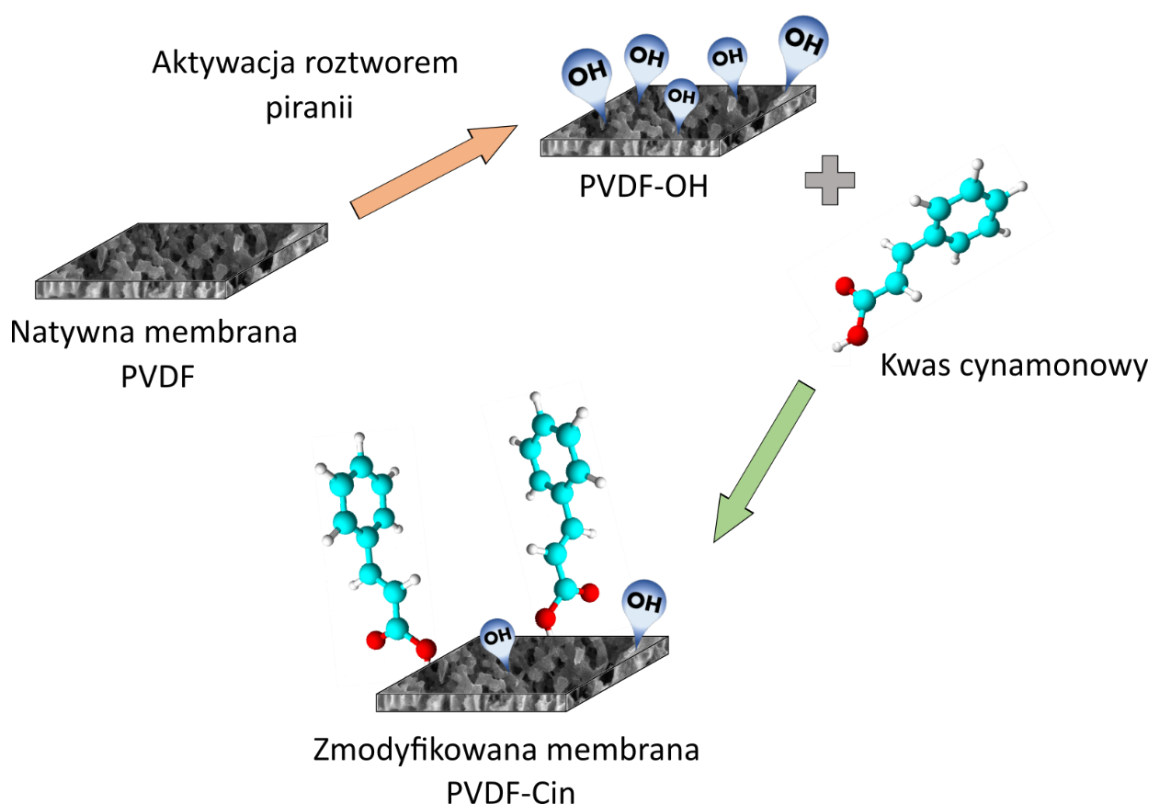
### 7.2.2. Chemiczna modyfikacja membran elektroprzędzonych tlenkami metali ziem rzadkich (REMO)

Do modyfikacji wykorzystano trzy różne tlenki metali ziem rzadkich (REMO). Tlenek prazeodymu, tlenek samaru i tlenek holmu. Każdy tlenek zmodyfikowano silanem zawierającym grupę aminową (3-aminopropylotrietoksylan – T-NH<sub>2</sub>), w celu wygenerowania reaktywnych grup -NH<sub>2</sub>. Zastosowano 0,05 M roztwór silanu w dichlorometanie. Na 5 g proszku REMO użyto 7,5 ml modyfikatora. Modyfikację prowadzono przez 24 godziny w 20 ml szklanych fiolkach zamkniętych korkiem z kauczuku butylowego (materiał odporny chemicznie). Proces prowadzono w atmosferze argonu, aby zapobiec polikondensacji silanów [123]. Uzyskany proszek REMO-T-NH<sub>2</sub> przepłukano acetonem, etanolem i wodą dejonizowaną przez 10 minut każdą cieczą. Po oczyszczeniu proszek odwirowywano. Proszki suszono w piecu w temperaturze 70°C przez 24 godziny. Aktywowaną wcześniej membranę zfunkcjonalizowano silanem zawierającym grupę izocyjanianową (3-izocyjanianopropylotrietoksylan – T-NCO). Zastosowano 0,05 M roztwór silanu w dichlorometanie. Membrany zanurzano w 15 ml roztworu modyfikującego. Modyfikację prowadzono przez 72 godziny (Ryc. 24B). Proces funkcjonalizacji przeprowadzono przy użyciu rolera uchylno-wałkowego (Stuart SRT6D, Bibby Scientific Ltd, UK). Po modyfikacji, otrzymane membrany ENM-T-NCO przepłukano acetonem, etanolem i wodą DI przez 10 minut każdą cieczą i suszono w temperaturze 70°C przez 24 godziny. W celu przyłączenia aminowanego tlenku lantanowców 0,1 g proszków REMO-T-NH<sub>2</sub> umieszczono w 20 ml dichlorometanu w szklanej butelce wraz z membraną ENM-T-NCO posiadającą grupy izocyjanianowe. Proces kowalencyjnego przyłączenia modyfikatora do powierzchni membrany prowadzono w środowisku argonu przez 48h przy użyciu rolera uchylno-wałkowego (Ryc. 24C). Mieszaninę dichlorometanu i proszków REMO poddano działaniu ultradźwięków przez 3 minuty przed włożeniem membrany do butelki, w celu lepszej dyspersji materiału. Po modyfikacji otrzymane membrany ENM-REMO płukano acetonem, etanolem i wodą DI po 10 minut w każdej cieczy i suszono w temperaturze 70°C przez 24 godziny.





Ryc. 24 Procedura formowania i modyfikowania membran elektroprądzonych.



Ryc. 25 Schemat aktywacji i modyfikacji powierzchni membrany naturalnymi związkami (na przykładzie kwasu cynamonowego).



Opisane etapy wytwarzania membran skutkowały opracowaniem efektywnej procedury modyfikacji membran z wykorzystaniem różnych modyfikatorów (biomodyfikatory w postaci kwasów naturalnego pochodzenia oraz tlenki metali ziem rzadkich). Otrzymane zostały zaawansowane materiały separacyjne, gotowe do dalszej charakterystyki i ewaluacji w procesie destylacji membranowej. W etapie tym osiągnięto zaplanowany kamień milowy pracy doktorskiej.

### 7.3. Charakterystyka membran

#### 7.3.1. Membrany z biomodykatorem (kwas cynamonowy)

##### 7.3.1.1. Aktywacja membran

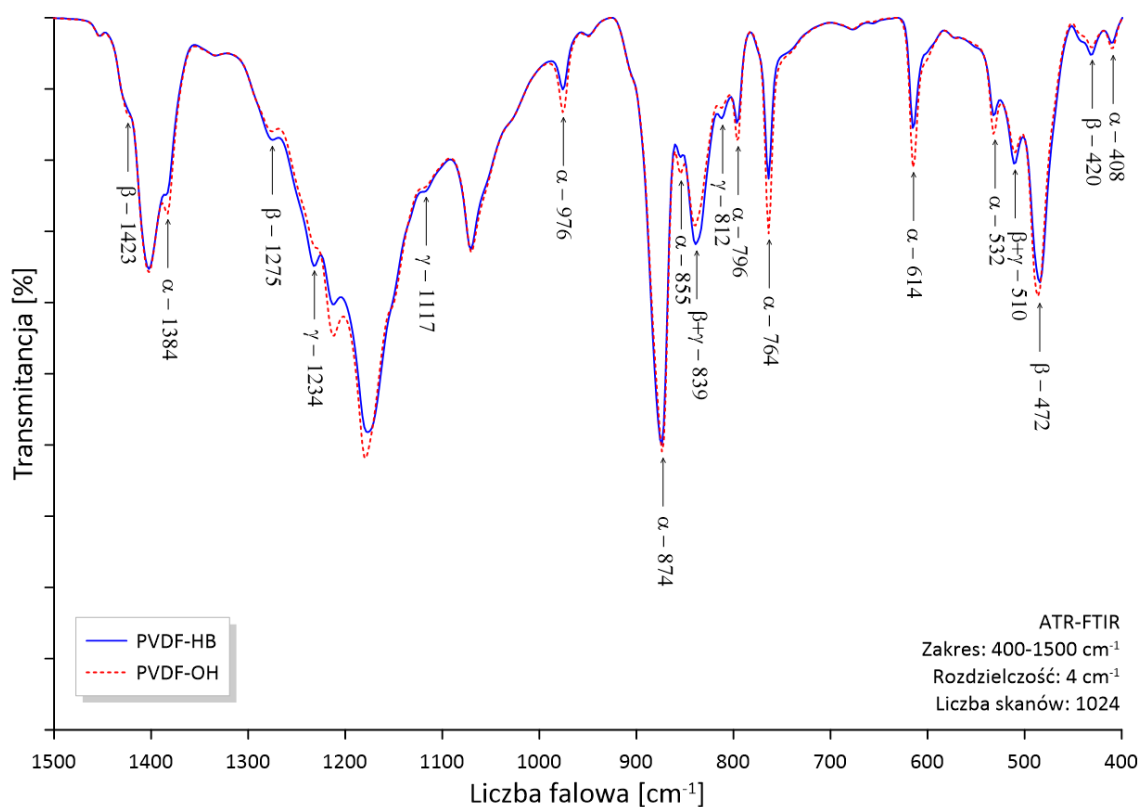
Trawienie membran roztworem Piranii spowodowało zmianą konformacji faz krystalicznych  $\beta$  i  $\gamma$  polimeru do fazy  $\alpha$ . Na widmie ATR-FTIR (Ryc. 26) zarejestrowano wzrost intensywności wszystkich charakterystycznych pasm fazy  $\alpha$  i spadek intensywności prawie wszystkich pasm faz  $\beta$  i  $\gamma$ . Widmo podczerwieni posiada charakterystyczne pasma dla każdej fazy krystalicznej:  $\alpha$  (408, 532, 614, 764, 796, 855, 874, 976, 1384  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\beta$  (420, 472, 510, 839, 1275, 1423  $\text{cm}^{-1}$ ) i  $\gamma$  (431, 512, 776, 833, 839, 876, 1117  $\text{cm}^{-1}$ ). Zjawisko to jest jedną z przyczyn prowadzących do zmiany hydrofobowości membrany, która zostanie opisana w dalszej części pracy. Stosunek faz  $\beta/\alpha$  obliczono według metody opisanej w literaturze [124] (równania (9) i (10)).

$$F_{\alpha} = \frac{A_{\alpha}}{\left(A_{\alpha} + \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}}\right) \cdot A_{\beta}\right)} \quad (9)$$

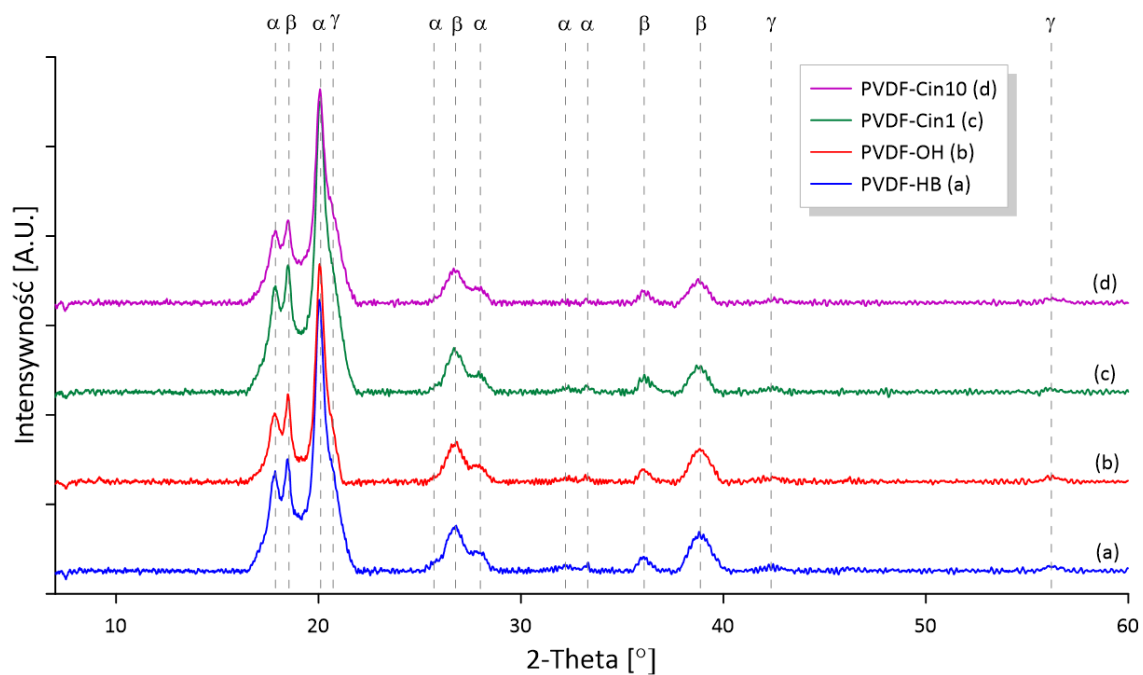
$$F_{\beta} = 1 - F_{\alpha} \quad (10)$$

gdzie:  $A_{\alpha}$  i  $A_{\beta}$  – absorbancje w 764  $\text{cm}^{-1}$  ( $\alpha$  faza) i 839  $\text{cm}^{-1}$  ( $\beta$  faza),  $K_{\alpha}$  i  $K_{\beta}$  – współczynniki absorpcji dla  $\alpha$  fazy =  $6,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ;  $\beta$  fazy =  $7,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Do obliczeń wykorzystano pasma przy liczbach falowych 764  $\text{cm}^{-1}$  i 839  $\text{cm}^{-1}$  charakterystycznych odpowiednio dla fazy  $\alpha$  i  $\beta$ . Dla membrany natywnej stosunek faz  $\beta$  do  $\alpha$  wynosił 0,54, natomiast dla membrany po aktywacji stosunek faz  $\beta$  do  $\alpha$  spadł do 0,43, co potwierdza wytworzenie bardziej hydrofobowej formy  $\alpha$ .

Na podstawie danych XRD również można stwierdzić, że po aktywacji zawartość fazy  $\beta$  uległa zmniejszeniu. Na widmach XRD (Ryc. 27) można zauważyć nieznaczną redukcję intensywności pasm przy kącie 2-Theta około  $18,5^\circ$  i  $38,8^\circ$  (faza  $\beta$ ) oraz redukcję intensywności pasm  $\gamma$  (około  $42,4^\circ$ ). Ponadto nie stwierdzono większych różnic. Ten rezultat, w przypadku membran modyfikowanych naturalnymi kwasami, jest bardzo istotny, ponieważ potwierdza efektywność procesu modyfikacji zarówno na powierzchni jak i w całej objętości materiału, bez zmian w jego strukturze krystalicznej bazowego materiału membrany.



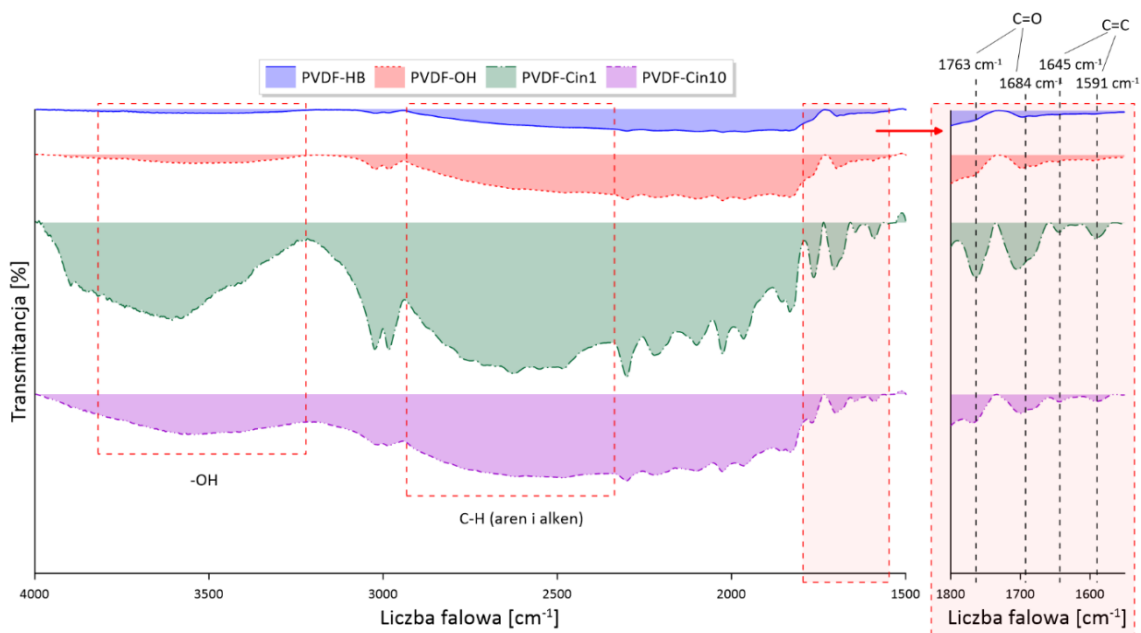
Ryc. 26 Widma ATR-FTIR natywnej membrany PVDF (PVDF-HB) i aktywowanej membrany PVDF (PVDF-OH).



Ryc. 27 Widma dyfrakcji promieni rentgenowskich natywnej (a), aktywowanej (b) i modyfikowanych kwasem cynamonowym (c, d) membran PVDF.

### 7.3.1.2. Efektywność modyfikacji

Porównując widma wszystkich membran otrzymane techniką odbiciowego FTIR pod zadaniem kątem ( $60^\circ$ ) można zaobserwować charakterystyczne pasmo przy liczbie falowej  $1591\text{ cm}^{-1}$ . Pasma widoczne przy liczbie falowej  $1763$  i  $1684\text{ cm}^{-1}$  są typowymi drganiami wiązania C=O grupy karboksylowej kwasu cynamonowego. Szerokie pasmo od  $2800$  do  $2400\text{ cm}^{-1}$  wynika z nakładających się drgań wiązań C–H pochodzących z różnych źródeł (arenu i alkenu). Przy  $3800\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  pojawia się charakterystyczne szerokie pasmo, potwierdzające obecność grup hydroksylowych (-OH) na powierzchni aktywowanej i modyfikowanej membrany, albo z grupy karboksylowej kwasu cynamonowego, albo z nieprzereagowanych grup hydroksylowych na powierzchni membrany.



Ryc. 28 Widma GA-FTIR (pod zadaniem kątem  $60^\circ$ ) natywnej, aktywowanej i zmodyfikowanych kwasem cynamonowym membran PVDF.

### 7.3.1.3. Właściwości fizykochemiczne i zmiany morfologii powierzchni membran

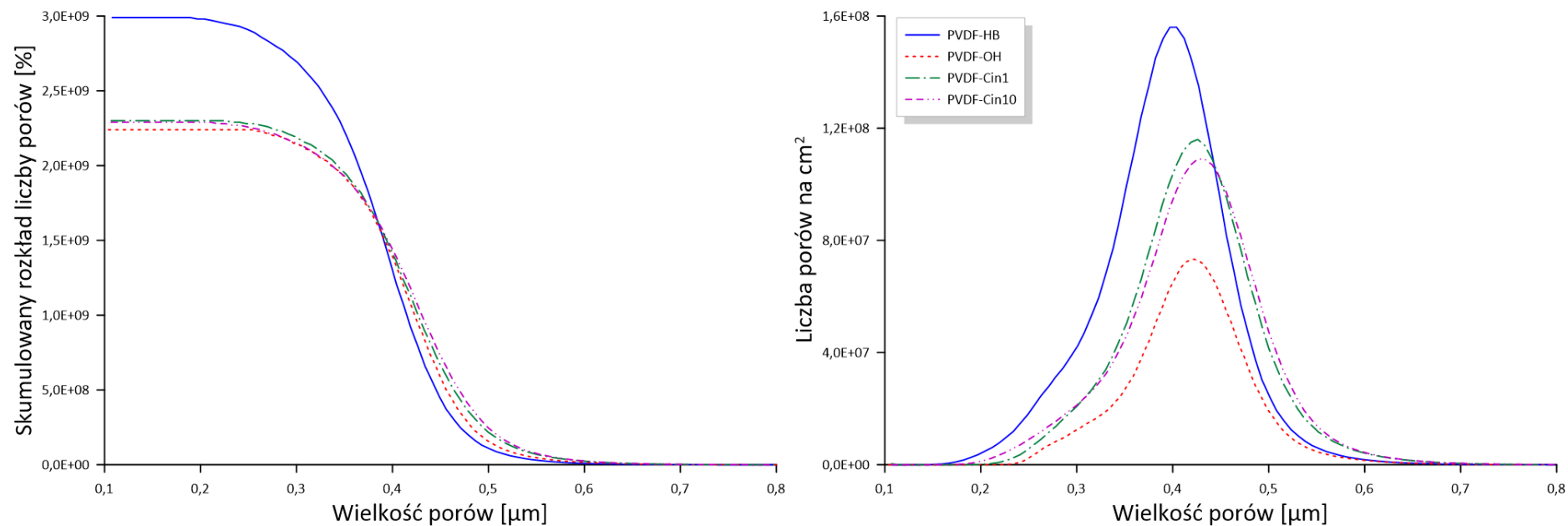
Wszystkie wytworzone membrany zostały dokładnie zbadane metodami przytoczonymi wcześniej (rozdział 6.2). Charakterystyka membran została dokładnie opisana i usystematyzowana.

Do określenia wielkości i rozkładu wielkości porów (Ryc. 29) wytworzonych membran wykorzystano zmodyfikowaną metodę pęcherzykową (bubble point method) [114]. Tabela 4 przedstawia zestawienie wyników pomiarów wielkości porów oraz innych zmierzonych parametrów. Zaobserwowano około 5-8 % wzrost wielkości porów po trawieniu roztworem piranii. Również analiza obrazów SEM i AFM (Ryc. 30) wykazała, że na powierzchni membrany aktywowanej widoczne przestrzenie uległy powiększeniu w porównaniu z membraną natywną. Jednak dokładna analiza krzywych przedstawionych na Ryc. 29 pokazuje, że po procesie aktywacji i modyfikacji membran, liczba porów uległa zmniejszeniu. Jest to efekt trawienia membrany roztworem piranii [125,126]. Zmieniła się również morfologia powierzchni (Ryc. 30). Po aktywacji chropowatość powierzchni membrany wzrosła prawie 2,5-krotnie w porównaniu do membrany natywnej co wpłynęło na wielkość kąta zwilżania powierzchni membrany (Ryc. 31). Po zaszczerpieniu na powierzchni membrany grup hydroksylowych, które

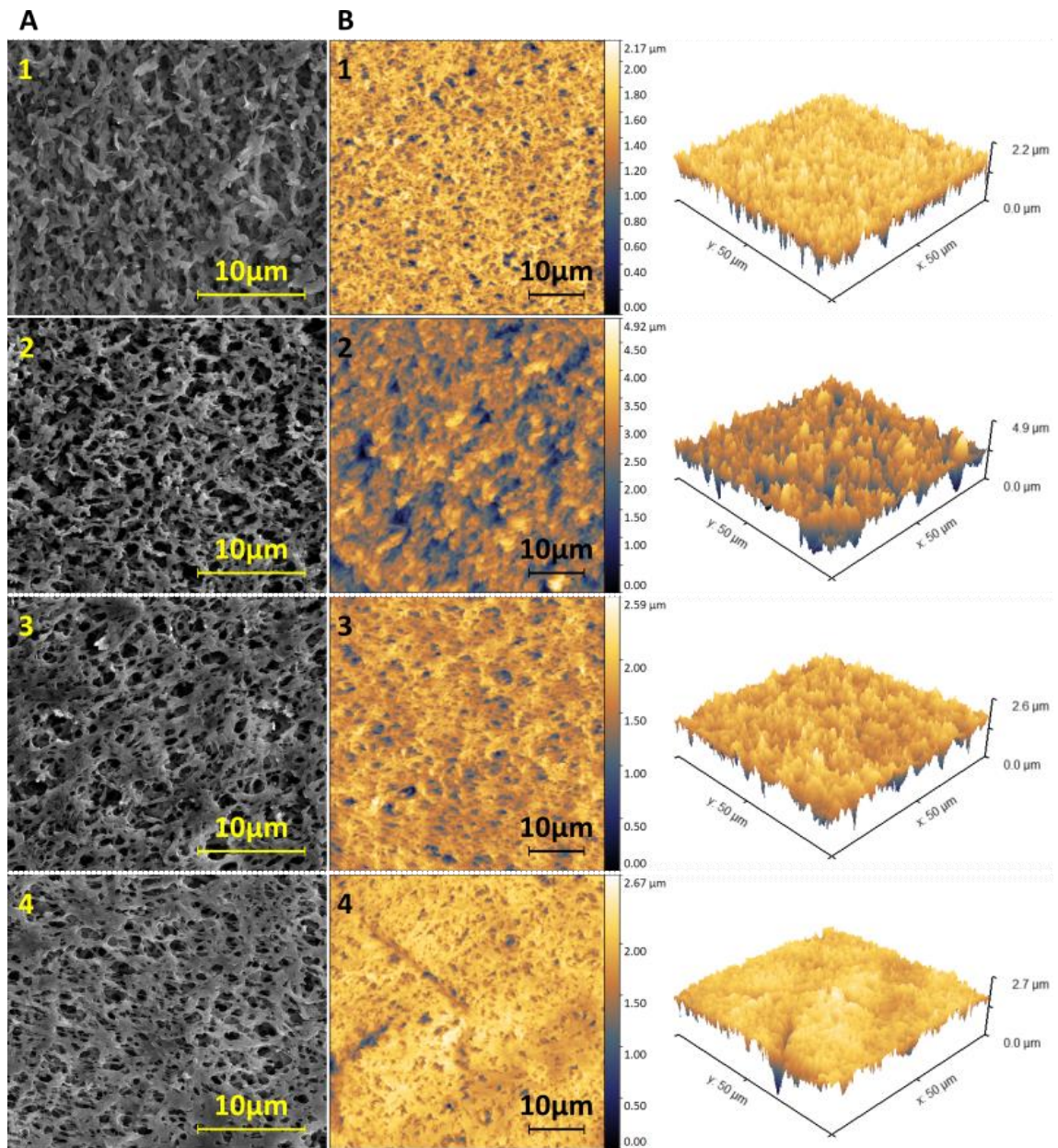
posiadają charakter hydrofilowy, można było oczekiwać zmniejszenia się kąta zwilżania dla wody. Efekt był jednak odwrotny i zarejestrowano wzrost z wartości  $124,7 \pm 2,7^\circ$  dla membrany PVDF-HB do  $128,9 \pm 3,6^\circ$  dla membrany PVDF-OH. Wskazuje to na silny wpływ chropowatości powierzchni na wartość kąta zwilżania w przypadku membrany aktywowanej [122]. Natomiast dalsza modyfikacja membrany kwasem cynamonowym spowodowała wygładzenie powierzchni i obniżenie wartości chropowatości. Jednak wartość kąta zwilżania wzrosła jeszcze bardziej do wartości  $133,1 \pm 3,9^\circ$  i  $139,3 \pm 3,3^\circ$ , odpowiednio dla membran PVDF-Cin1 i PVDF-Cin10 (Ryc. 31). Te zmiany sugerują, że powierzchnia membran przechodzi ze stanu Wenzla do stanu Cassie-Baxter i główną rolę zaczyna odgrywać chemia modyfikatora [23,127]. Efekt ten można przypisać wzrostowi pokrycia membrany przez cząsteczki modyfikatora. W konsekwencji w miarę wzrostu hydrofobowości membran ciśnienie potrzebne do zwilżenia membrany rośnie (wzrost wartości LEPw), pomimo wzrostu maksymalnej wielkości porów dla membran modyfikowanych w porównaniu z membraną natywną (Tabela 4).

Tabela 4. Właściwości membran.

Membrana	Min wielkość porów [ $\mu\text{m}$ ]	Max wielkość porów [ $\mu\text{m}$ ]	Średnia wielkość porów [ $\mu\text{m}$ ]	Wzrost średniej wielkości porów (względem natywnej membrany)[%]	LEPw [kPa]	WCA [ $^{\circ}$ ]	$\gamma_{cr}$ [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	SFE (OWRK) [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	Składowa dyspersyjna SFE [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	Składowa polarna SFE [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
PVDF-HB	0,338	0,488	0,427 $\pm$ 0,013	0	168,9	124,7 $\pm$ 2,7	22,90	17,71	16,43 $\pm$ 0,66	1,28 $\pm$ 0,05
PVDF-OH	0,366	0,515	0,448 $\pm$ 0,013	4,9	176,6	128,9 $\pm$ 3,6	22,30	13,92	13,31 $\pm$ 0,53	0,61 $\pm$ 0,02
PVDF-Cin1	0,367	0,534	0,456 $\pm$ 0,014	6,8	185,3	133,1 $\pm$ 3,9	23,88	17,91	15,75 $\pm$ 0,63	2,16 $\pm$ 0,09
PVDF-Cin10	0,367	0,534	0,463 $\pm$ 0,014	8,4	205,6	139,3 $\pm$ 3,3	23,36	17,91	14,79 $\pm$ 0,59	3,12 $\pm$ 0,12

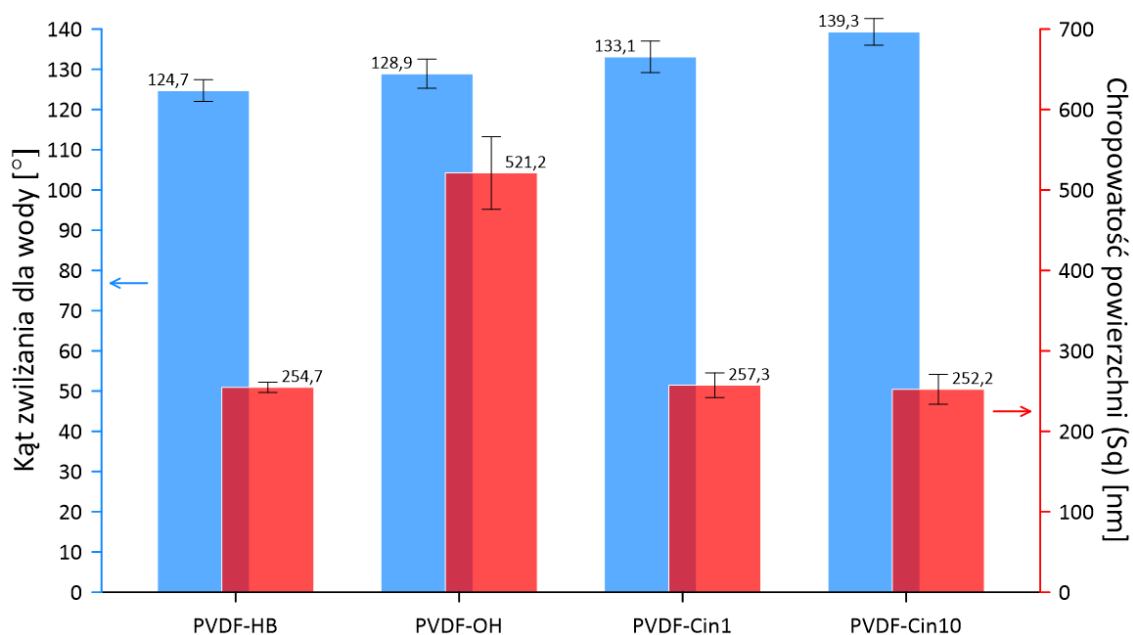


Ryc. 29 Rozkład wielkości porów.



Ryc. 30 Zmiany morfologii powierzchni membran zarejestrowane za pomocą technik SEM (A) i AFM (B – powierzchnia i widok 3D). Membrana natywna (1 – PVDF-HB), membrana aktywowana (2 – PVDF-OH) i membrany modyfikowane (3 – PVDF-Cin1, 4 – PVDF-Cin10).





Ryc. 31 Pomiarzy kąta zwilżania dla wody i chropowatości powierzchni natywnej, aktywowanej i zmodyfikowanych membran PVDF.

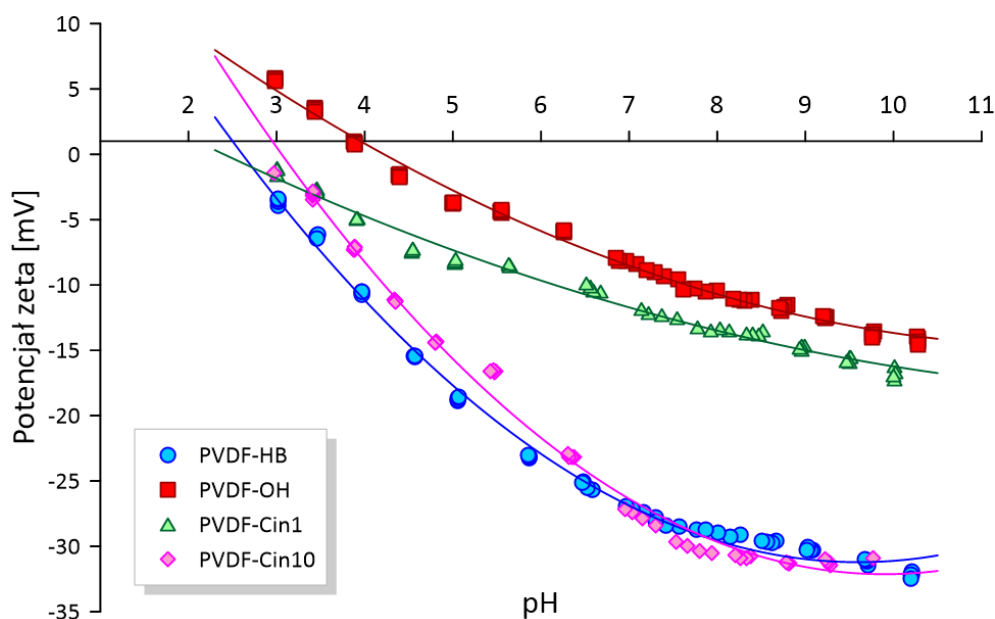
Oprócz pomiarów kąta zwilżania dla wody wykonane zostały również pomiary dla czterech innych cieczy o zróżnicowanym napięciu powierzchniowym (glicerol,  $\gamma_L = 64,0 \text{ mN m}^{-1}$ ; diiodometan  $\gamma_L = 50,8 \text{ mN m}^{-1}$ ; 1-bromonaftalen,  $\gamma_L = 44,4 \text{ mN m}^{-1}$ ; i metanol,  $\gamma_L = 22,7 \text{ mN m}^{-1}$  – wartości dla  $20^\circ\text{C}$ ). Wyniki pomiarów zostały wykorzystane do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej otrzymanych membran oraz jej składowej dyspersyjnej i polarnej (Tabela 4). Spadek wartości składowej dyspersyjnej dla membrany aktywowanej (PVDF-OH) wskazuje na skuteczne zaszczepienie polarnych grup hydroksylowych na powierzchni membrany. Ponadto wzrost wartości składowej polarnej w PVDF-Cin1 i PVDF-Cin10 związany był z efektywną modyfikacją i pokryciem powierzchni cząstkami modyfikatorów z wytworzeniem polarnej grupy estrowej. Natomiast obecność pierścieni benzenowych w cząsteczce kwasu cynamonowego wpłynęła na wartość składowej dyspersyjną SFE dla membran modyfikowanych. W efekcie kontakt kropli cieczy testowej z powierzchnią, tj. grupami hydroksylową i estrową, był utrudniony co wpłynęło na właściwości hydrofobowe membrany.

Membrany zostały przetestowane pod kątem ładunku powierzchniowego. Potencjał zeta w zakresie zmiennego pH od 2,5 do 10 wykazywał w większości przypadków wartość ujemną (Ryc. 32). Jest to zgodne z danymi literaturowymi dla membran PVDF



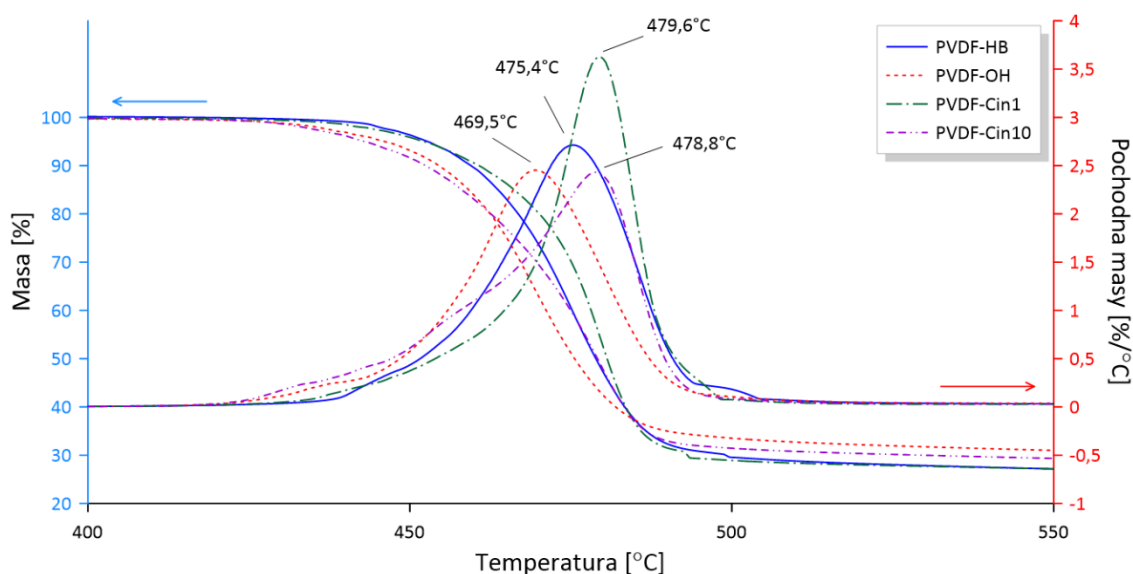
[85,128,129]. Ujemne wartości ładunku powierzchniowego są skutkiem występowania w strukturze PVDF grup CF. Fluor posiada najwyższą wartość elektroujemności wg skali Paulinga (3,98) i wytwarza najsilniejsze wiązanie z węglem spośród innych możliwych podstawników [130].

Zaszczepienie grup hydroksylowych na powierzchni membrany skutkowało przesunięciem się całej krzywej w kierunku mniej ujemnych wartości a w środowisku kwaśnym (pH 3-4) do wartości dodatnich potencjału zeta. Punkt izoelektryczny (IEP) przesunął się z 2,6 (dla membrany PVDF-HB) do 4,1 (dla membrany PVDF-OH), co wskazuje na zmianę charakteru powierzchni w wyniku jej trawienia roztworem piranii i zaszczepieniem grup hydroksylowych. Dalsza modyfikacja kwasem cynamonowym obniżyła wartość potencjału zeta w porównaniu z membranami aktywowanymi. Modyfikacja chemiczna kwasem cynamonowym zmieniła ładunek powierzchniowy zarówno dla membrany PVDF-Cin1, jak i PVDF-Cin10. Ich wartości IEP wynosiły odpowiednio 2,4 i 3,0. Różnice w przebiegu krzywych (Ryc. 32) są skutkiem różnego stopnia funkcjonalizacji powierzchni membrany cząsteczkami kwasu cynamonowego. Dodatkowo powstawanie polarnej grupy estrowej podczas modyfikacji wpływa na ładunek powierzchniowy, przy czym PVDF-Cin10 wykazuje większą ilość niepolarnych grup fenylowych na powierzchni membrany, co utrudnia interakcję grup estrowych z elektrolitem.



Ryc. 32 Pomiary potencjału zeta w funkcji pH (w zakresie 2,5-10).

Analiza termograwimetryczna próbek pozwoliła na ocenę stabilności termicznej membran. Jak można zaobserwować na wykresach TGA i DTG (Ryc. 33) Wszystkie membrany wykazały wysoka odporność na działanie podwyższonej temperatury. Membrana natywna uległa rozkładowi termicznemu dopiero w temperaturze 475,4°C, natomiast aktywowana membrana PVDF-OH charakteryzowała się nieco obniżoną temperaturę rozkładu (469,5°C) co można przypisać wytrawieniu części materiału membrany podczas proces aktywacji i osłabieniu jej struktury. Podobne wnioski zostały przedstawione przez Al-Gharabli i in. w ich pracy na temat trawienia membran PVDF roztworem piranii [122]. Membrany modyfikowane kwasem cynamonowym wykazywały wyższe temperatury rozkładu niż natywna PVDF (PVDF-Cin1 = 479,6°C, PVDF-Cin10 = 478,8°C), co wskazuje na zwiększoną stabilność i odporność termiczną. Przyłączenie dodatkowych cząstek do powierzchni membrany zwiększało energię potrzebną do rozkładu termicznego próbki [131,132].



Ryc. 33 Analiza termograwimetryczna membran.

### 7.3.2. Elektroprzędzone membrany nanowłókniste

#### 7.3.2.1. Formowanie ENM

Zgodnie z wcześniejszym opisem w paragrafie 3.2, warstwę bazową membran modyfikowanych tlenkami ziem rzadkich przygotowano również techniką elektroprzędzenia. Na morfologię i właściwości materiałowe tych membran można

znacząco wpływać dostosowując parametry procesu, parametry roztworu i warunki otoczenia podczas procesu elektroprzędzenia (Ryc. 24A). Zbadano wpływ zmiany najważniejszych parametrów i do dalszych badań wybrano najbardziej odpowiednią membranę, przygotowaną w optymalnych warunkach. Zmieniano napięcie, odległość igły od kolektora, szybkość przepływu prekursora, czas procesu i objętość polimeru [133]. Do wyselekcjonowania membrany najbardziej optymalnej do dalszych badań wzięto pod uwagę grubość membrany po obróbce termicznej, średnią średnicę nanowłókien (Tabela 5) oraz rozkład średnic nanowłókien (Ryc. 34B). Średnicę włókien mierzono za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i oprogramowania ImageJ (wersja 1.51j8, Wayne Rasband National Institutes of Health, USA). Do pomiarów wykorzystano trzy różne obrazy SEM dla każdej próbki. Na każdym zdjęciu zmierzono trzydzieści pięć włókien i obliczono średnią ze 105 punktów pomiarowych (Tabela 5). Grubość membrany zwiększała się wraz z wydłużaniem czasu procesu i użytą objętością polimeru. Ponadto wzrost napięcia procesowego powodował zmniejszenie średniej średnicy włókna, co jest zgodne z literaturą [69,134]. Niestety, otrzymane membrany były mechanicznie niestabilne, tzn. przy kontakcie włókna odrywały się od powierzchni. W rezultacie konieczna była poprocesowa obróbka termiczna (TT). Membrany poddano obróbce termicznej w piecu w temperaturze  $167,0 \pm 2,8$  °C w czasie 4 godzin. TT doprowadziło do stabilizacji włókien membrany. Analiza obrazów SEM (Ryc. 34A) wskazała, że włókna uległy lekkiemu stopieniu w podwyższonej temperaturze, co spowodowało ich sklejenie i stabilizację materiału membrany. Można zauważyć, że włókna przed TT są proste i rozciągnięte jak struny, natomiast po TT uległy skręceniu i sklejeniu. Zjawisko to miało wpływ na rozkład średnic włókien, co ilustrują krzywe pokazane na Ryc. 34B. Po obróbce termicznej zauważalna była zmiana rozkładu średnic włókien membran (przesunięcie krzywych zielonej względem czerwonej na Ryc. 34B), czemu towarzyszył ogólny wzrost średniej średnicy (Tabela 5). Warto zauważyć, że ostatnia membrana, ENM 5, wykazywała najwęższy rozkład średnicy włókien zarówno przed, jak i po obróbce termicznej. Dodatkowo posiadała najniższą grubość, co do pewnej wartości granicznej [135] jest pożądaną cechą usprawniającą transport pary wodnej w procesie MD [136,137]. W konsekwencji do dalszych badań wybrano ENM 5 i od tej pory określa się ją jako ENM.

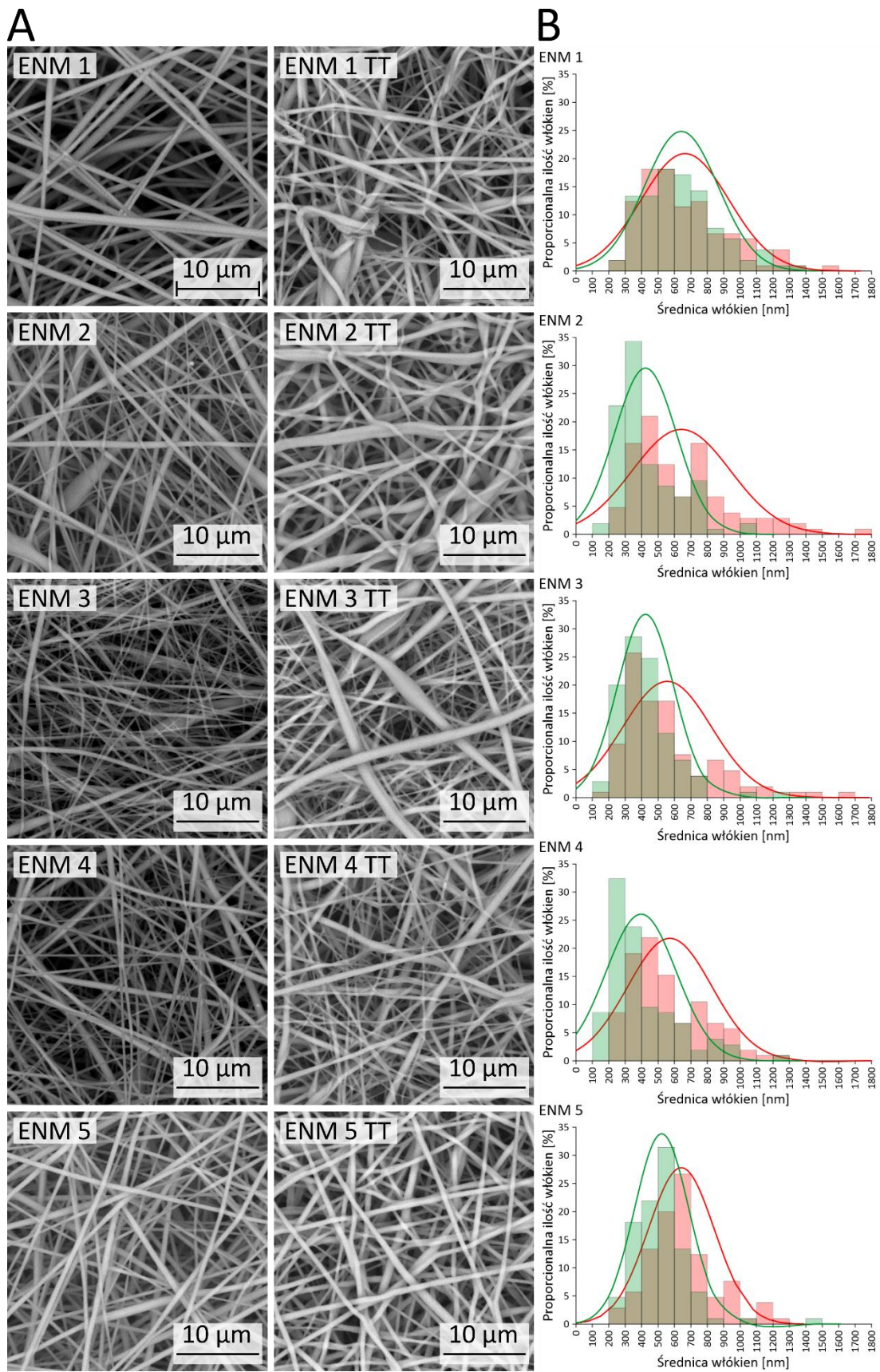
Tabela 5. Parametry procesu elektroprzędzenia i właściwości włókien PVDF.

Membrana	Napięcie [kV]	TCD [cm]	PFR [ml h <sup>-1</sup> ]	Czas [h]	Objętość [ml]	Obróbka termiczna (TT)	Grubość membrany po TT [μm]	Średnia średnica włókien przed TT [nm]	Średnia średnica włókien po TT [nm]
ENM 1	8	18	0,67	3	2	167°C, 4h	406 ± 50	642 ± 225	664 ± 268
ENM 2	9	18	0,67	6	1	167°C, 4h	944 ± 122	424 ± 189	642 ± 300
ENM 3	12	20	1	2	2	167°C, 4h	487 ± 89	424 ± 172	556 ± 270
ENM 4	13	20	1	4	4	167°C, 4h	942 ± 157	397 ± 214	572 ± 257
ENM 5	12	20	1	1	1	167°C, 4h	222 ± 40	522 ± 165	642 ± 201

TCD – odległość igły od kolektora, PFR – szybkość przepływu prekursora.

Tabela 6. Wyniki pomiarów DLS – wielkość cząstek badanych proszków.

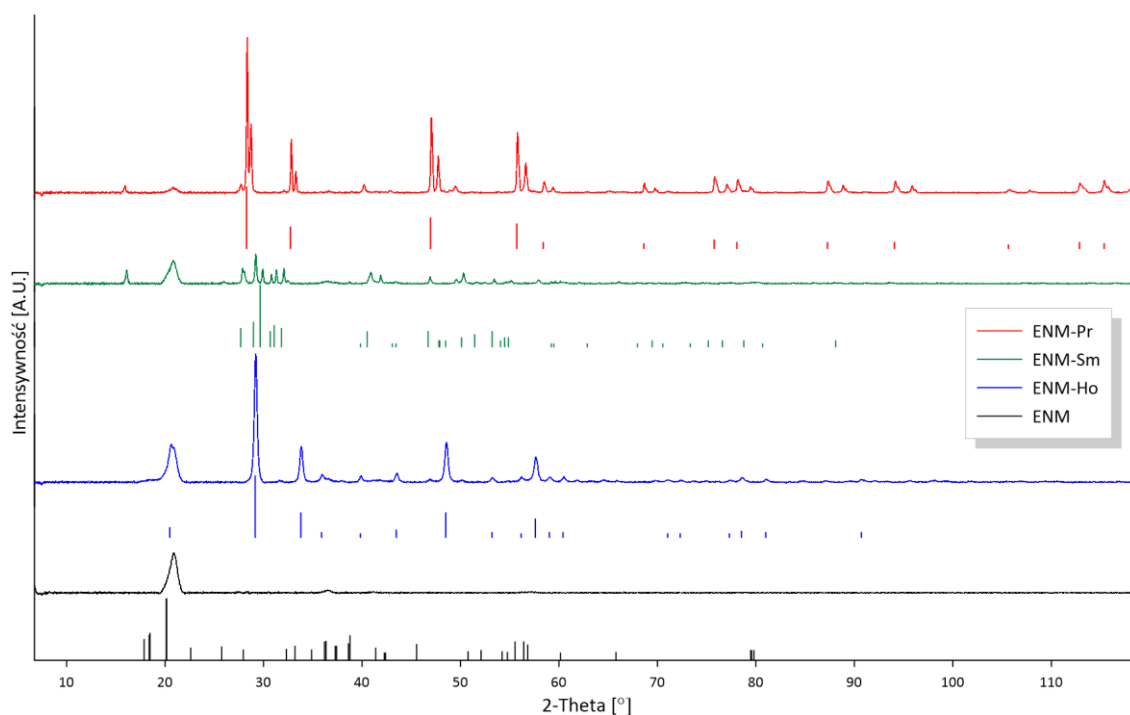
Proszki REMO	Średnia wielkość cząstek [nm]
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	341 ± 55
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> -T-NH <sub>2</sub>	475 ± 120
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	948 ± 70
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T-NH <sub>2</sub>	1300 ± 250
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1009 ± 287
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -T-NH <sub>2</sub>	1132 ± 156



Ryc. 34 Zdjęcia SEM natywnych membran uzyskanych w procesie elektroprzędzenia przed i po TT (A), rozkład średnicy włókien (zielony – przed TT, czerwony – po TT) (B).

### 7.3.2.2. Chemiczne szczerzenie cząsteczek REMO na powierzchni elektroprzędzonych membran

Przeprowadzono chemiczną modyfikację elektroprzędzonych membran nanowłóknistych trzema różnymi tlenkami metali ziem rzadkich — tlenkiem prazeodymu (ENM-Pr), tlenkiem samaru (ENM-Sm) i tlenkiem holmu (ENM-Ho). Krzywe XRD (Ryc. 35) potwierdziły skuteczną modyfikację powierzchni nanowłóknistych membran PVDF. Wzorce referencyjne (wg kart referencyjnych ICDD:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -00-006-0329,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  - 00-013-0244,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  - 00-010-0194) dokładnie odpowiadają danym eksperymentalnym dla wszystkich próbek. Wąskie piki dla modyfikowanych membran wskazują, że badany materiał ma strukturę krystaliczną [138–141]. Ponadto w zmodyfikowanych membranach dla wszystkich próbek widoczne są również charakterystyczne piki natywnej membrany PVDF (około  $21^\circ$ ). Poszerzony kształt pików sugeruje, że materiał ma defekty w strukturze krystalicznej lub jest amorficzny, co dobrze koresponduje z semikrystalicznym charakterem polimeru PVDF.

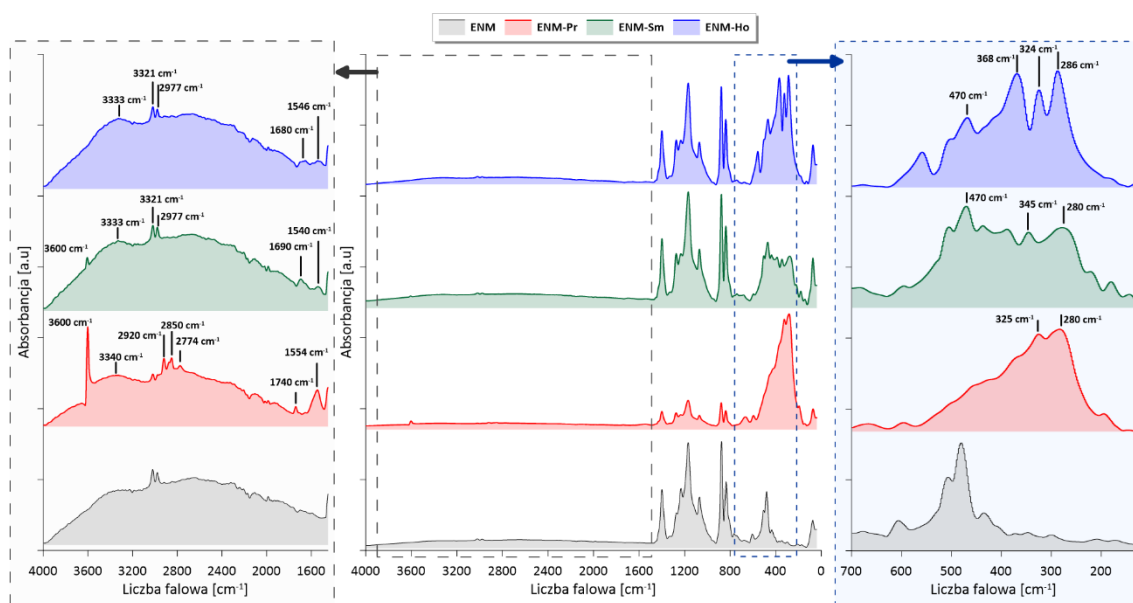


Ryc. 35 XRD membran natywnej i modyfikowanych proszkami REMO. Proste pionowe linie poniżej krzywych oznaczają wzorce referencyjne XRD (karty referencyjne ICDD:  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ -00-006-0329,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  - 00-013-0244,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ -00-010-0194).

Analiza widm ATR-FTIR potwierdziła pojawienie się chemicznych wiązań kowalencyjnych pomiędzy modyfikatorami REMO a powierzchnią membran (Ryc. 36). Ciekawym zjawiskiem jest fakt, że w zależności od użytego tlenku wystąpiły dwa różne rodzaje wiązań. Sposób modyfikacji zależy od efektywności etapu funkcjonalizacji REMO. W przypadku wyższej efektywności procesu funkcjonalizacji proszków i w związku z tym większej dostępności cząsteczek izocyjanianu, przyłączenie zmodyfikowanych nanocząsteczek do zfunkcjonalizowanej membrany zaszło poprzez wiązanie izomocznikowe. Natomiast w sytuacji odwrotnej, czyli niższej efektywności przyłączania silanów z grupą izocyjanianową do powierzchni tlenku, dalsza modyfikacja membrany zachodzi poprzez wiązanie uretanowe (Ryc. 37). Pierwszy rodzaj wiązań został zaobserwowany w przypadku użycia  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Sytuacja taka związana była z mniejszą dostępnością grup OH na powierzchni niemodyfikowanych tlenków metali ziem rzadkich, ze względu na ich wyższą naturalną hydrofobowość (WCA  $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 107^\circ$ , WCA  $\text{Ho}_2\text{O}_3 = 115^\circ$ ) [142,143]. Niskie stężenie pozwala na wykorzystanie istniejących grup OH ze znacznie większą efektywnością, ze względu na brak przeszkody w postaci efektu sterycznego [144]. Charakterystyczne pasmo wiązania izomocznikowego  $\nu(\text{N}-\text{C}=\text{O})$  wystąpiło przy  $1690\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  i  $1680\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . W przypadku  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  zaobserwowano pasmo przy  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Jest to odpowiedź wiązania uretanowego  $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$  [40]. Powstawanie takiego połączenia jest związane z większą ilością grup OH dostępnych na powierzchni  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ze względu na jego niższą naturalną hydrofobowość (WCA  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} = 102^\circ$ ) [142,143]. W związku z powyższym można wnioskować, że znacząca większość połączeń powstała pomiędzy REMO-OH i grupami izocyjanianowymi ze zfunkcjonalizowanego materiału ENM. Ponadto obecność pasma przy  $3600\text{ cm}^{-1}$ , który jest związany z obecnością grupy NH w aminie lub amidzie, potwierdziła wspomniany powyżej sposób wiązania kowalencyjnego. Co więcej, obecność pasm  $\delta(\text{NH})$  przy  $1540\text{ cm}^{-1}$  potwierdziła pomyślne przyłączenie obu modyfikatorów na bazie silanów do powierzchni ENM lub REMO. Pasma występujące w zakresie częstotliwości  $2850\text{--}3030\text{ cm}^{-1}$  wynikają z asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających  $\text{CH}_2$  łańcucha alkilowego modyfikatora. Obecność pasm przy liczbach falowych ok.  $285\text{ cm}^{-1}$  i  $470\text{ cm}^{-1}$  są powiązane odpowiednio z pasmami  $\delta(\text{C}-\text{NH}-\text{C})$  i  $\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{C})$ . Na efektywność modyfikacji mogła mieć wpływ również wielkość cząstek użytych modyfikatorów. Do oceny tych wartości wykorzystano metodę DLS. Wyniki pomiarów (Tabela 6) są zgodne z obserwacjami

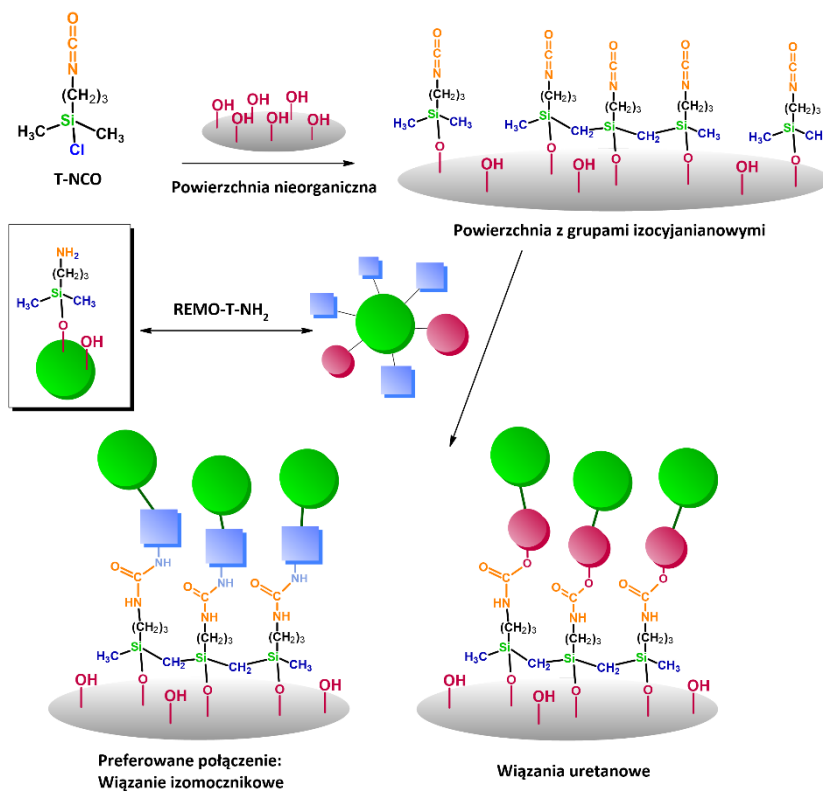


wykonanymi na podstawie obrazów SEM (Ryc. 38). W analizie DLS najmniejsze cząstki stwierdzono dla tlenku prazeodymu ( $d = 475 \pm 120$  nm), a największe dla tlenku samaru ( $d = 1300 \pm 250$  nm). Niewielkie cząstki  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mogły łatwiej przedostać się do przestrzeni pomiędzy nanowłóknami, natomiast większe cząstki  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  mogły mieć trudności z przedostaniem się do wnętrza membrany, w związku z czym na obrazach SEM są widoczne tylko nieliczne cząstki tlenku samaru (Ryc. 38).

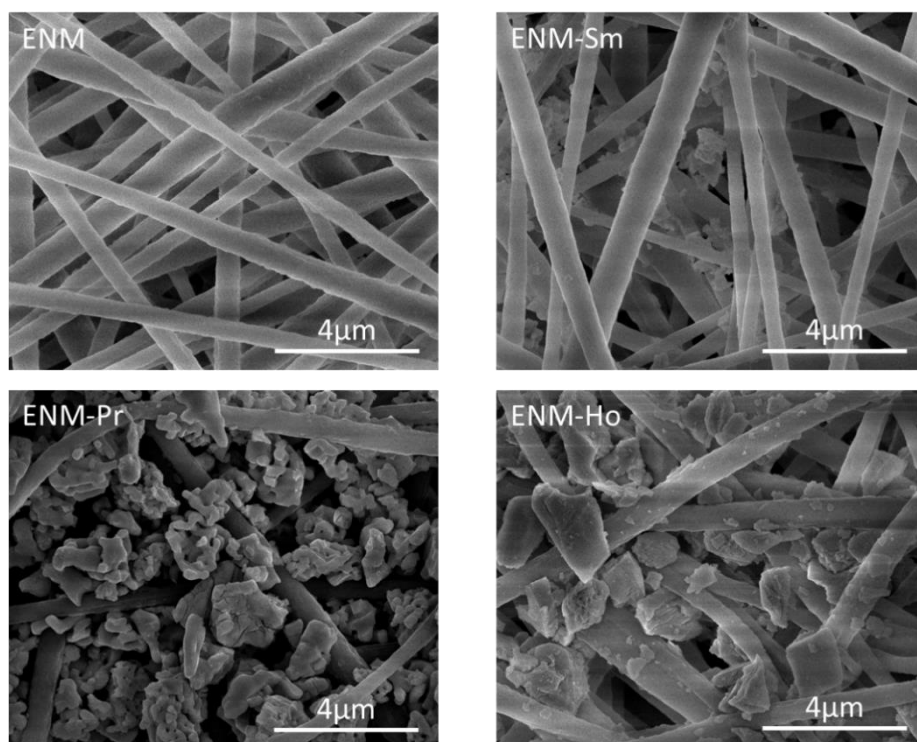


Ryc. 36 ATR-FTIR badanych membran.



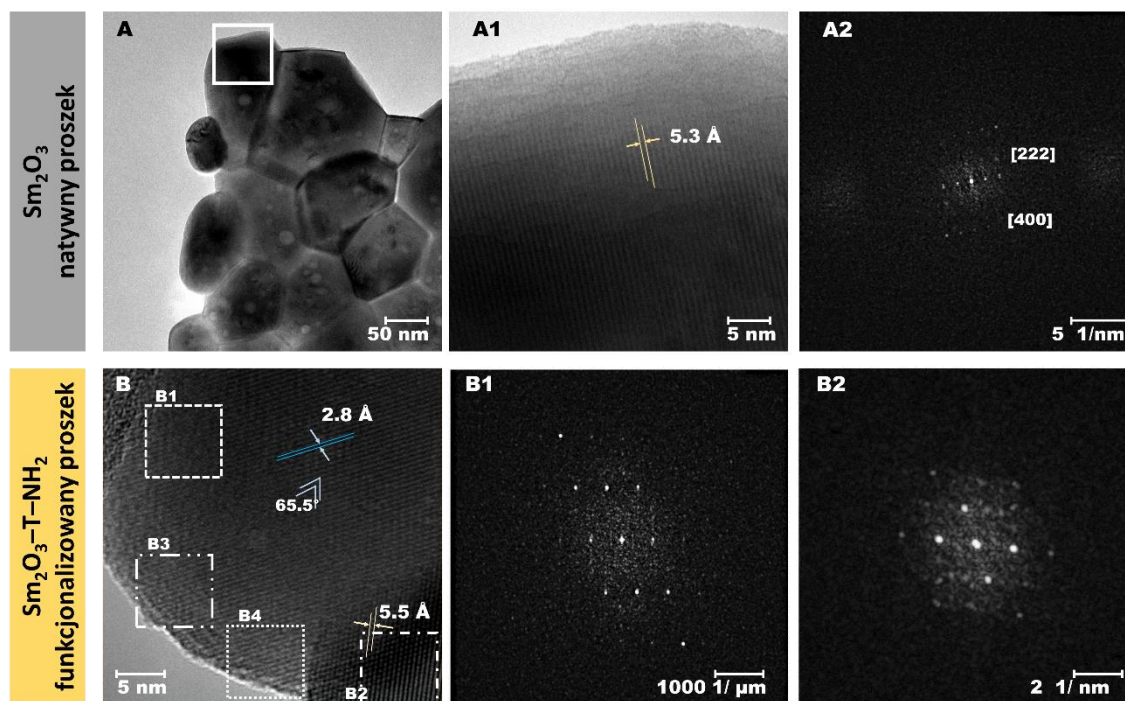


Ryc. 37 Sposób kowalencyjnego przyłączenia modyfikatorów silanowych. Możliwe połączenia kowalencyjne.

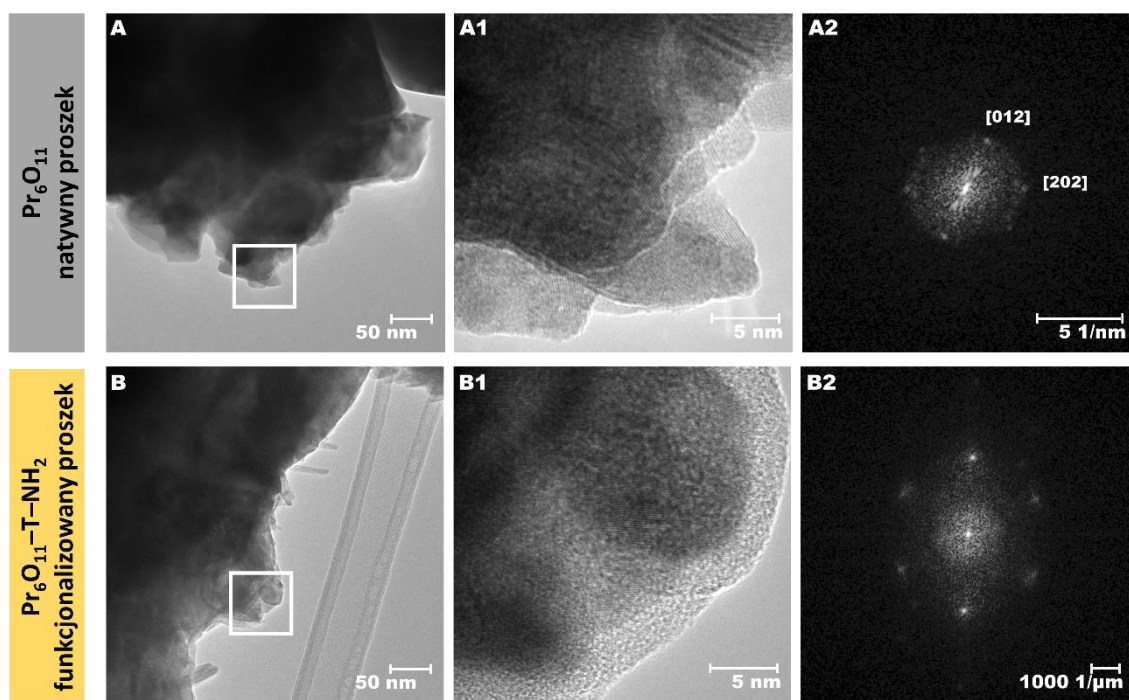


Ryc. 38 HR-SEM membran natywnej oraz modyfikowanych z widocznymi cząsteczkami zaszeponymi w nanowłóknistej sieci polimerowej.

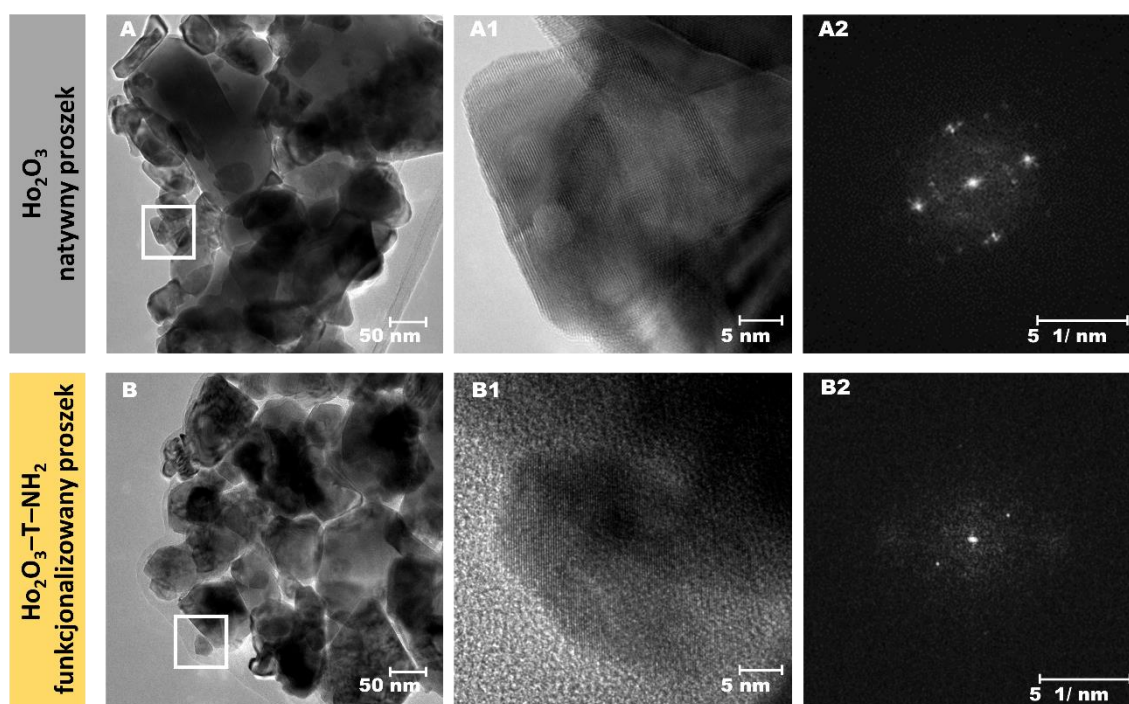
Otrzymane dane były spójne z analizą TEM. Analiza potwierdziła czystą fazę jednoskośną  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (parametr sieci  $a = 14,178 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,628 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,856 \text{ \AA}$  i  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 100,07^\circ$  i  $\gamma = 90^\circ$  (Ryc. 39) [145]. Wysoką czystość jednofazowego  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  potwierdzono jednokierunkowym ułożeniem linii atomowych [146]. Dane są zgodne z widmami XRD (Ryc. 35) spójnymi ze wzorcem krystalograficznym dla  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (ICDD: 00–.013-0244). Na podstawie wybranych wzorów dyfrakcji obszarowej (SAED - Selected area electron diffraction) zarejestrowano obecność nanowarstwy organicznej w odniesieniu do pierścieni dyfrakcyjnych w widmach SAED oraz zmierzono grubość tej warstwy (ok. 3,5 nm). Tę samą tendencję zaobserwowano w przypadku innych badanych REMO,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  i  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ . Obie próbki posiadały sześcienny układ krystalograficzny ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ :  $a = b = c = 5,467 \text{ \AA}$  i  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ :  $a = b = c = 10,580 \text{ \AA}$  i  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) [147] (Ryc. 40, Ryc. 41). Wyniki te wskazują na brak zmian w strukturach krystalograficznych wykorzystanych modyfikatorów po funkcjonalizacji silanami. Oznacza to, że zfunkcjonalizowane proszki REMO zostały użyte do modyfikacji w swojej nienaruszonej strukturze krystalograficznej i niezmiennych właściwościach względem czystej postaci tlenków.



Ryc. 39 Obrazy TEM -  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  – (A, A1) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (A2);  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  zfunkcjonalizowany T-NH<sub>2</sub> (B) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (B1, B2).



Ryc. 40 Obrazy TEM -  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  – (A, A1) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (A2);  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  zfunkcjonalizowany T-NH<sub>2</sub> (B, B1) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (B2).



Ryc. 41 Obrazy TEM -  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ – (A, A1) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (A2);  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  zfunkcjonalizowany T-NH<sub>2</sub> (B, B1) i wzory dyfrakcyjne wybranego obszaru (B2).

### 7.3.2.3. Właściwości fizykochemiczne membran elektroprzewodzonych modyfikowanych tlenkami ziem rzadkich

Obrazy HR-SEM zostały zarejestrowane w celu bardziej szczegółowego zbadania morfologii membran. Na Ryc. 38 można zauważyć, że wszystkie rodzaje REMO zostały zaszczerpione zarówno wewnątrz membrany, jak i na zewnętrznej warstwie nanowłóknistej. Dodatek REMO do struktury membrany wpłynął na chropowatość jej powierzchni (Tabela 8, Ryc. 43). Tak samo jak w przypadku membrany komercyjnej trawienie membrany roztworem piranii spowodowało wzrost parametru chropowatości. Po dalszej modyfikacji, po użyciu tlenków prazeodymu i samaru powierzchnia uległa wygładzeniu (średnia chropowatość powierzchni zmniejszyła się względem membrany aktywowanej), a w przypadku tlenku holmu wartość ta jeszcze wzrosła. Częściowy wpływ na wartości chropowatości ma fakt pojawienia się dodatkowych cząsteczek pomiędzy włóknami membrany co w mikroskali może wygładzać powierzchnię. Taka sytuacja może mieć miejsce, jeśli weźmie się pod uwagę cały materiał. Natomiast w przypadku cząstek REMO po funkcjonalizacji wygenerowano strukturę fraktalną (Ryc. 42). Fraktale wykazują charakterystyczne powtarzające się wzory w różnych skalach [148]. Cechą definiującą zbiór fraktalny jest jego wymiar fraktalny ( $D$ ), który może przyjmować wartości niecałkowite (równanie (11)) [149]. Parametr chropowatości, reprezentowany jako  $(L/l)^{D-2}$ , wyznacza górną (np. mikrostruktury wyspowe) i dolną skalę graniczną (np. cząstki o wielkości submikronowej) na obszarze fraktalnym (Ryc. 39, Ryc. 40, Ryc. 41) [149]. W przypadku struktur inspirowanych liściem lotosu  $L$  i  $l$  oznaczają odpowiednio wymiary nanostruktur brodawkowatych i rozgałęzionych [149]. REMO wykazuje podobieństwa do struktur opisanych powyżej (Ryc. 39, Ryc. 40, Ryc. 41). Warto zauważyć, że zachowanie zwilżania materiałów fraktalnych może znacznie różnić się od właściwości materiałów o prostszej i bardziej regularnej strukturze, nawet jeśli są one chropowate. Feng i in. [149] przedstawili formalizm Cassie-Baxtera dla struktur fraktalnych, który obejmuje dodatkowe pokrycie ułamkowe ( $f_s$ ) (równanie (11)). Równanie to wykorzystano do określenia wymiarów fraktalnych i struktur powierzchni materiałów poprzez pomiary kąta zwilżania ( $\theta_f$ ) i obrazowanie SEM.

$$\cos \theta_f = f_s \left( \frac{L}{l} \right)^{D-2} \cos \theta + f_s - 1 \quad (11)$$

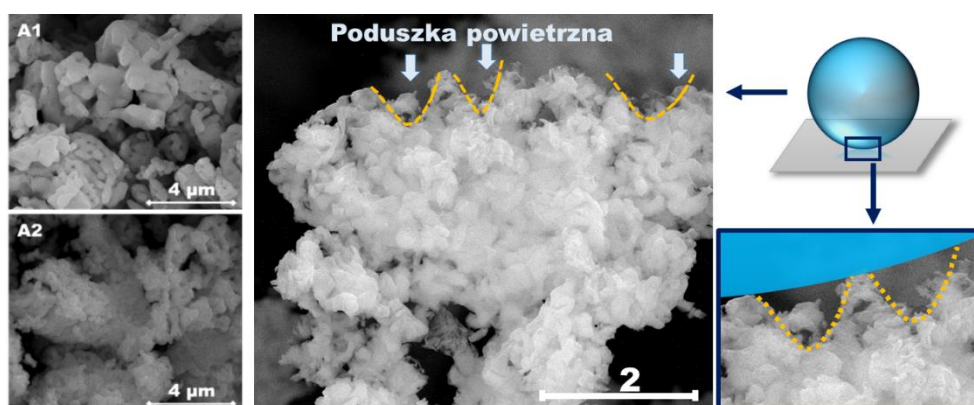


Wartości kąta zwilżania dla użytych REMO wynoszą  $102^\circ$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) i  $115^\circ$  ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ). Ponadto obliczony parametr pokrycia cząstkowego mieścił się w przedziale od 0,16 ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ) do 0,34 ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ), co jest zgodne z literaturą [150].

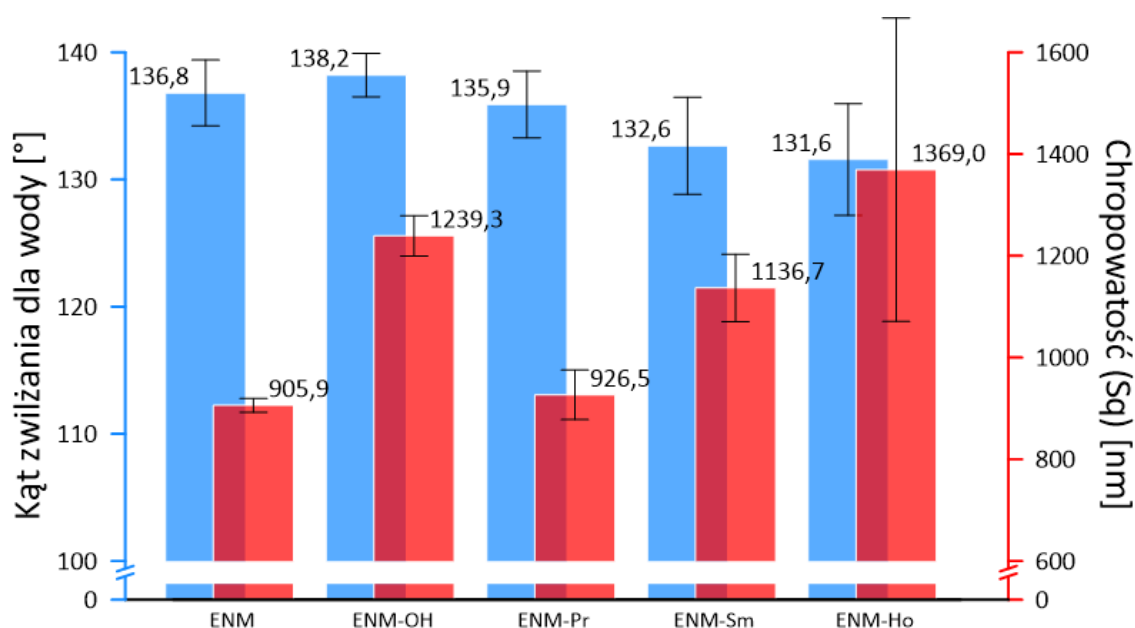
Dodatkowo modyfikacja membran miała również wpływ na porowatość materiałów (Tabela 8). Po pierwszej fazie modyfikacji, zaobserwowano wzrost parametru porowatości spowodowany trawieniem membrany roztworem piranii. Nagromadzenie cząsteczek REMO w szczelinach między włóknami widocznymi na zdjęciach SEM (Ryc. 38) spowodowało zmniejszenie porowatości, niemniej jednak nadal są to wartości bardzo wysokie ( $\sim 90\%$ ) dla wszystkich modyfikowanych membran.

Ładunek powierzchniowy materiału jest bardzo ważnym parametrem, szczególnie podczas procesu modyfikacji. Natywna membrana elektroprzędzona z PVDF charakteryzowała się wartością punktu izoelektrycznego wynoszącym 4,21, który uległ zmianie po aktywacji i funkcjonalizacji. W pierwszym etapie aktywacji roztworem piranii przejście do obszaru bardziej neutralnego pH (IEP = 4,57) potwierdziło obecność reaktywnych grup OH na powierzchni membrany (Ryc. 44A). Niewielka zmiana widoczna dla materiału zawierającego cząsteczki  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (IEP = 4,49) była związana z wyższą reaktywnością pomiędzy  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a cząsteczkami wody. Co więcej, zmianę tę można również powiązać z wysokim poziomem dostępnych grup OH na powierzchni tlenku prazeodymu, mimo że wydajność funkcjonalizacji była wysoka. Ze względu na odmienne mechanizmy przyłączania  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (Ryc. 36) oraz niższą reaktywność z cząsteczkami wody [151–154] zaobserwowano widoczne przesunięcie w kierunku bardziej zasadowego obszaru. IEP dla tych materiałów wynosił odpowiednio 8,39 dla ENM-Sm i 8,18 dla ENM-Ho. Dla oceny stabilności materiału bardzo ważna była kontrola zmian wielkości szczeliny w trakcie pomiarów potencjału zeta (Ryc. 44B). Na podstawie przedstawionych danych można stwierdzić, że materiały zawierające REMO były stabilne w trakcie pomiaru ze względu na brak znaczących zmian wielkości szczeliny. Ze względu na większą ilość grup OH na powierzchni, wielkość szczeliny w trakcie pomiarów potencjału zeta dla membrany aktywowanej (ENM-OH) wykazała mniej stabilny przebieg i zmieniała się w trakcie doświadczenia. Zwiększenie tej wartości związane było ze zwilżaniem się i nieznacznym pęcznieniem materiału posiadającego hydrofilowe grupy OH.

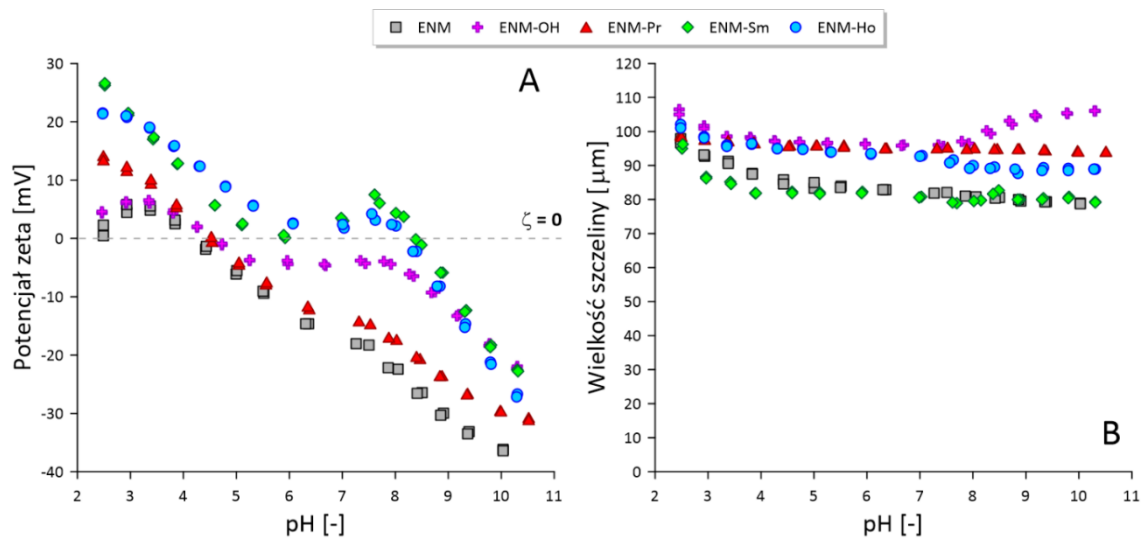
Zaobserwowano interesującą zależność pomiędzy wartościami potencjału zeta (przy pH 8) a wartościami kąta zwilżania wody (Ryc. 45). Zmiany związane ze zmniejszeniem kąta zwilżania wody dla poszczególnych membran znalazły odzwierciedlenie we wzroście wartości potencjału zeta. Zmiana poziomu hydrofobowości poprzez zwiększenie liczby powierzchniowych grup funkcyjnych (nieprzereagowanych grup OH i wprowadzonej aminy) może być związana ze wzrostem ujemnego ładunku powierzchniowego zmodyfikowanych materiałów w kontakcie z roztworami wodnymi. Oddziaływania kwasowo-zasadowe między cząsteczkami napędzają proces tworzenia ładunku powierzchniowego. Grupa kwasowa ulega deprotonacji w wodzie, generując ładunek ujemny.



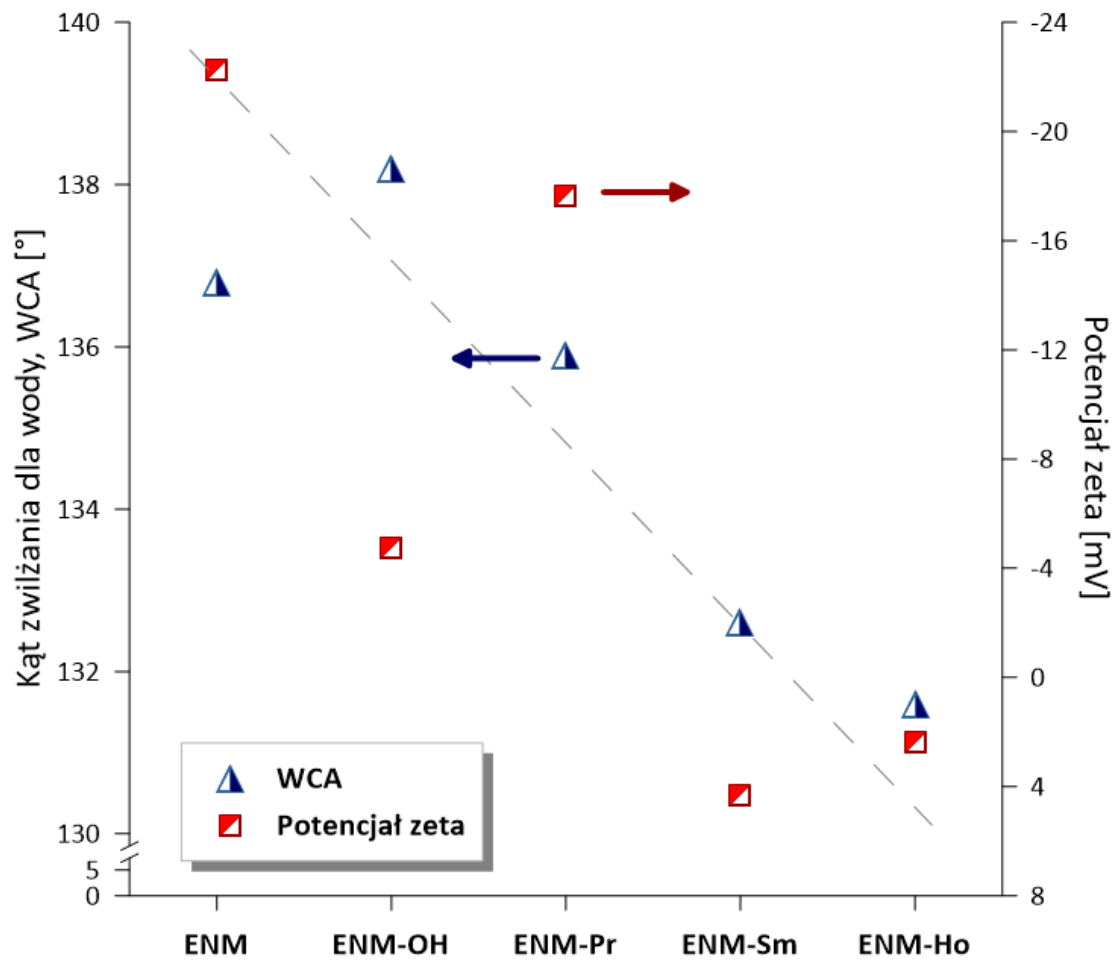
Ryc. 42 Obrazy SEM Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, w czystej postaci (A1) i zfunkcjonalizowane (A2). B - Morfologia zfunkcjonalizowanego Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> z T-NH<sub>2</sub> posiadającego cechy fraktalne.



Ryc. 43 Pomiary kąta zwilżania dla wody i chropowatości (Sq) powierzchni.



Ryc. 44 Zależność potencjału zeta od pH w zakresie 2,5–10 (A) i zmiany wielkości szczeliny w trakcie pomiaru (B).



Ryc. 45 Zależność potencjału zeta przy pH 8 od kąta zwilżania dla wody badanych próbek.

Aby zrozumieć zachowanie wygenerowanych materiałów separacyjnych w kontakcie z wodą, należy bardziej szczegółowo przyjrzeć się reaktywności REMO i membran. W tym celu zastosowano dwa podejścia: parametry rozpuszczalności Hansena (HSP) [155] i teorię twardego – miękkiego kwasu – zasady Pearsona (hard–soft acid–base – HSAB) [151–153]. W pierwszym podejściu wykorzystano HSP ( $\delta$ ) i względną różnicę energii (RED) [156], których wartości zostały wyznaczone na podstawie metod dostępnych w literaturze [157,158]. Biorąc pod uwagę fakt, że otrzymane materiały są zupełnie nowe i nigdy wcześniej nie zostały zsyntetyzowane, konieczne było wyznaczenie nowych parametrów częściowej rozpuszczalności ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ). Nowe HSP ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  i  $\delta_h$ ) dla zfunkcjonalizowanych membran ( $\delta_m$ ) obliczono zgodnie z równaniem (12) [157]:

$$\delta_m = [\delta_d, \delta_p, \delta_h] = \frac{[(a * \delta_{d1} + b * \delta_{d2}), (a * \delta_{p1} + b * \delta_{p2}), (a * \delta_{h1} + b * \delta_{h2})]}{(a + b)} \quad (12)$$

gdzie:  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p1}$ ,  $\delta_{h1}$  – oddziaływania dyspersyjne, polarne i wodorowe dla materiałów natywnych oraz  $\delta_{d2}$ ,  $\delta_{p2}$ ,  $\delta_{h2}$  – oddziaływania dyspersyjne, polarne i wodorowe dla modyfikatorów.

Większe powinowactwo pomiędzy materiałem membrany a układem separacyjnym skutkuje mniejszą odległością w obrębie sfery Hansena [155]. Aby zagłębić się w tę interakcję, konieczne jest monitorowanie poszczególnych udziałów oddziaływań wodorowych ( $\delta_h$ ), polarnych ( $\delta_p$ ) i dyspersyjnych ( $\delta_d$ ). Parametry te obliczono za pomocą modelu Fedora, który jest dopasowany do modyfikowanych materiałów, a w szczególności polimerowych filmów [159]. Zebrane dane podsumowano w Tabeli 7. Aby uzyskać pełny obraz zależności, określono HSP zarówno dla membran czystych, jak i modyfikowanych, a następnie obliczono oddziaływania syntetyzowanych membran z wodą ( $\Delta_i$ .membrana) [160].

Największy wpływ na interakcje pomiędzy membraną a separowanym układem wywierają polarne ( $\delta_p$ ) i wodorowe ( $\delta_h$ ) składowe parametrów rozpuszczalności Hansena. Próbką ENM-Pr wykazywała najsilniejsze oddziaływanie, o czym świadczy obniżony parametr  $\Delta_i$ .membrana (Tabela 7) Ocenę stabilności przeprowadzono poprzez obliczenie RED przy użyciu równań (13) i (14).

$$R_a^2 = 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \quad (13)$$



$$RED = R_a/R_0 \quad (14)$$

Gdzie: RED – relative energy difference – różnica względna energii,  $R_a$  – odległość w przestrzeni Hansena,  $R_0$  – promień sfery oddziaływania w przestrzeni Hansena,  $\delta_n$ ,  $\delta_p$ ,  $\delta_d$  – oddziaływania, odpowiednio wodorowe, polarne i dyspersyjne.

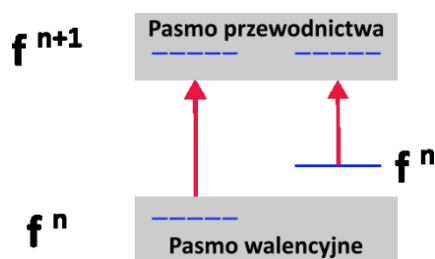
Wszystkie materiały wykazały stabilność w wodzie ( $RED > 1$ ), co jest kluczowym czynnikiem przy zastosowaniu membran w procesie destylacji membranowej, gdzie nadawą są roztwory wodne. Jeśli obliczona wartość RED jest niższa niż 1, istnieje ryzyko spęcznienia (zwilżenia) lub uszkodzenia materiału. Wszystkie wygenerowane membrany posiadały  $RED > 1$ . Niemniej jednak zachowanie membrany ENM-Pr należy raczej powiązać z cechami  $Pr_6O_{11}$ . Co więcej, zaobserwowana największa ilość tlenu prazeodymu pomiędzy nanowłóknistą strukturą (wewnątrz jak i również na zewnątrz membrany) może zwiększać transport wody ze względu na najwyższe powinowactwo pomiędzy  $Pr_6O_{11}$  i wodą.

Wyniki otrzymane na podstawie obliczeń z wykorzystaniem drugiej teorii (HSAB) były spójne z wynikami dla teorii HSP. Teoria HSAB, która jest szeroko wykorzystywana w chemii nieorganicznej i koordynacyjnej, może być stosowana do oceny stabilności związków i mechanizmów reakcji. Przedstawia terminy „twardy” lub „miękki” oraz „kwas” lub „zasada” w odniesieniu do związków chemicznych. „Twardy” odnosi się do małych cząsteczek, które mają wysoki stan naładowania (głównie kwasy i w mniejszym stopniu zasady) i są słabo polaryzowalne. „Miękkie” odnosi się do dużych cząsteczek o niskim stanie naładowania i są silnie polaryzowalne. W przypadku zaprezentowanych badań, przykładem twardej zasady jest woda, natomiast REMO należą do twardych kwasów. Aby określić różnicę pomiędzy wygenerowanymi materiałami na podstawie ich oddziaływania z wodą, należy wziąć pod uwagę twardość bezwzględną Pearsona [151–154]. Parametr ten jest powiązany z odległością pomiędzy orbitalami HOMO (najwyższy zajęty orbital molekularny) i LUMO (najniższy niezajęty orbital molekularny), określoną przez graniczne orbitale molekularne. Wartości te wynoszą odpowiednio 3,9 eV dla  $Pr_6O_{11}$ , 5,1 eV dla  $Sm_2O_3$ , oraz 5,2 eV dla  $Ho_2O_3$  [161]. Mniejsza wartość dla  $Pr_6O_{11}$  wyjaśnia większe powinowactwo do wody, co jest zgodne z wartościami HSP (Tabela 7) i danymi eksperymentalnymi zarejestrowanymi w trakcie procesu destylacji membranowej. Co

więcej, ma to również związek z cechami REMO, tj. obecnością powłok f i zachowaniem elektronów. Wysoka wartość  $E_g$  powinna odpowiadać przejściu od pasm walencyjnych do pasm przewodnictwa w widmach optycznych. Dlatego w  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 5,1$  eV) i  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 5,2$  eV) poziomy f nie są usytuowane w pasmie wzbronionym, ale pojawiają się jako rezonans w obrębie pasm. Strukturę pasma wzbronionego przedstawiono na Ryc. 46. Natomiast pierwiastek o znacznie mniejszej wartości, czyli Pr w  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ( $E_g = 3,9$  eV) należy powiązać z przejściami od zajętego poziomu f powyżej pasma walencyjnego do krawędzi przewodzenia. W  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  wzbudzenia o najniższej energii wiążą się z przeniesieniem elektronu f do pasma przewodnictwa (Ryc. 46) [162].

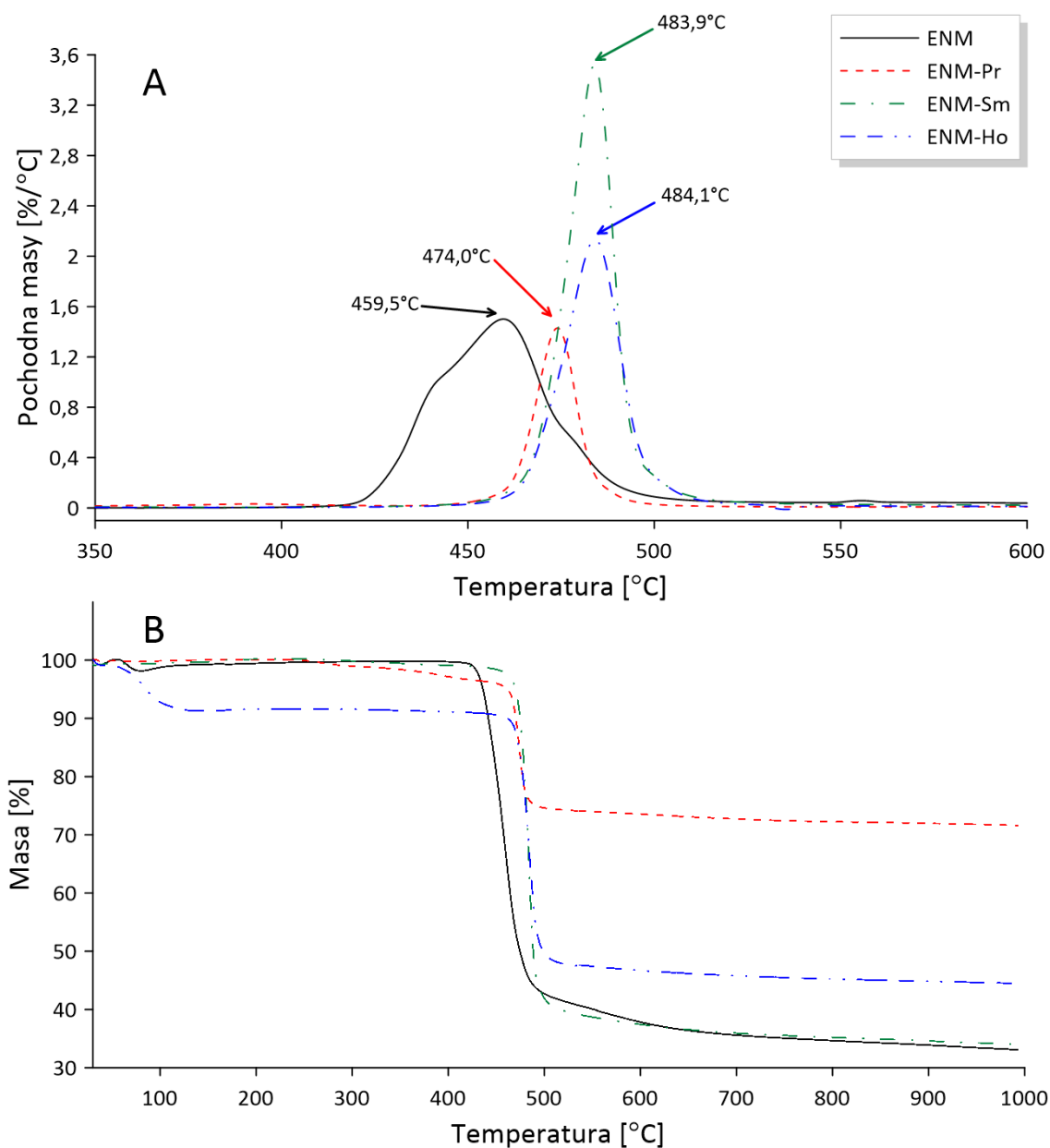
*Tabela 7. Parametry rozpuszczalności Hansena (i) oraz parametry opisujące oddziaływanie materiału membrany z układem separowanym (ii).*

Parametry rozpuszczalności Hansena dla membran i wody				
Komponent	$\delta_d$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_{total}$ [MPa <sup>1/2</sup> ]
Natywne materiały i modyfikatory				
ENM	19,4	15,9	11,3	19,4
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	22,3	33,7	24,4	47,2
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	24,1	30,1	12,8	40,6
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	14,7	15,3	10,2	23,5
T-NH <sub>2</sub>	14,1	3,9	4,0	15,8
T-NCO	14,0	5,3	3,3	15,3
Membrany hybrydowe				
ENM-Pr	18,1	16,7	12,2	27,5
ENM-Sm	18,7	15,6	8,7	25,9
ENM-Ho	15,9	11,2	7,9	21,0
Czyste rozpuszczalniki				
H <sub>2</sub> O	15,5	16	42,3	47,8
Oddziaływania zmodyfikowanej membrany z wodą				
Membrana	$\Delta_i$ membrany [MPa <sup>1/2</sup> ]		RED	
ENM	31,34		3,26	
ENM-Pr	30,35		4,34	
ENM-Sm	33,86		4,84	
ENM-Ho	34,82		4,97	



Ryc. 46 Struktury pasma wzbronione REMO. Pasma walencyjne odnosi się do zajętych stanów  $O p$ , natomiast pasmo przewodnictwa składa się z niezajętych stanów elektronowych innych niż  $f$ , które mają głównie charakter  $d$ -elektronowy.

Destylacja membranowa wykorzystuje różnicę potencjałów chemicznych między dwiema stronami membrany, wywołaną różnicą temperatur jako siłę napędową. Istotne jest, aby membrana była termicznie stabilna, dlatego przeprowadzono analizę termogravimetryczną wykonanych membran. Wyniki badań DTG (A) i TGA (B) przedstawiono na Ryc. 47. Analiza krzywej TGA oraz wartości pochodnych masy próbek wykazały, że membrany modyfikowane za pomocą REMO charakteryzują się zwiększoną odpornością na wysokie temperatury. Temperatury rozkładu wszystkich modyfikowanych próbek wzrosły o około  $15\text{--}25^\circ\text{C}$  w porównaniu do membrany natywnej. Zmiany masy obserwowane na krzywej TGA (Ryc. 47B) potwierdzają wnioski płynące z analizy obrazów SEM. Najmniejszy spadek masy stwierdzono w przypadku membran modyfikowanych tlenkiem prazeodymu, natomiast największy dla tlenku samaru. Na tej podstawie można wnioskować, że membrana modyfikowana  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  zawierała największą ilość modyfikatora w całkowitej masie próbki, zaś membrana z  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  - najmniejszą ilość.



Ryc. 47 Analiza termiczna badanych membran: DTG (A) i TGA (B).

#### 7.4. Ocena efektywności membran w procesie destylacji membranowej z przerwą powietrzną

Wszystkie przygotowane membrany – natywne (komercyjne i elektroprzędzone w laboratorium), aktywowane roztworem piranii, modyfikowane naturalnymi kwasami i tlenkami metali ziem rzadkich, zostały przetestowane na układzie do AGMD (Ryc. 18), w celu scharakteryzowania ich wydajności i właściwości transportowych. Jako nadawę wykorzystano wodę dejonizowaną (ocena właściwości transportowych) oraz 0,5M NaCl

(ocena właściwości transportowych i separacyjnych). Właściwości transportowe, tj. całkowity współczynnik przenikania masy  $K$  i przepuszczalność membran, można przedstawić odpowiednio w postaci równań (15) i (16) [163]:

$$K = \left[ \frac{1}{K_f} + \frac{1}{K_m} + \frac{1}{K_p} \right]^{-1} [kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}] \quad (15)$$

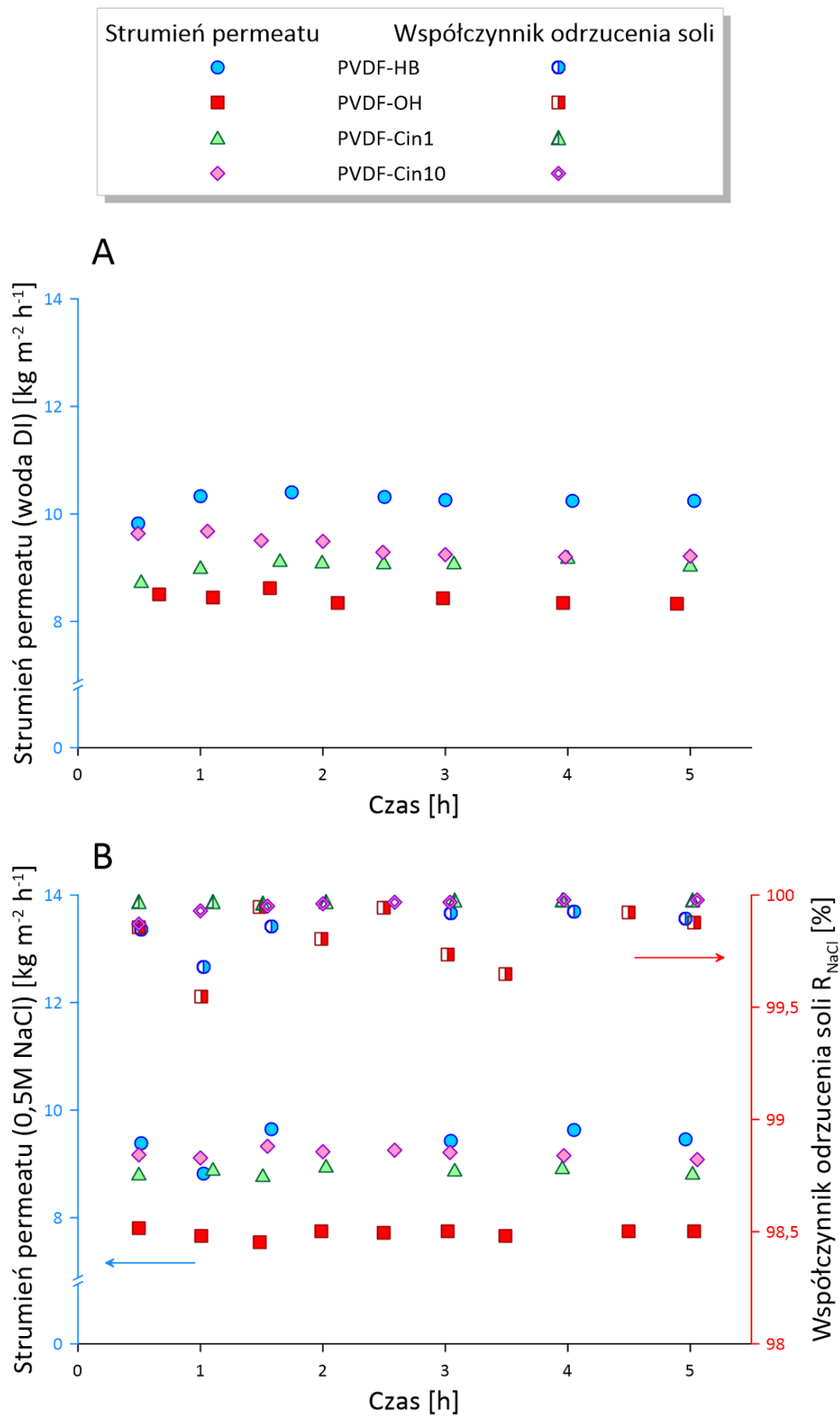
$$\frac{p_i}{1} = \frac{J_i}{p_{i,0} - p_{i,1}} [kg \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}] \quad (16)$$

gdzie:  $K$  – współczynnik przenikania masy całkowitej;  $K_f$  – współczynnik przenikania masy warstwy nadawy,  $K_m$  – współczynnik przenikania masy membrany,  $K_p$  – współczynnik przenikania masy warstwy permeatu,  $J_i$  – strumień permeatu,  $p_{i,0}$  i  $p_{i,1}$  – ciśnienia cząstkowe składników po obu stronach membrany.

#### 7.4.1. Membrany modyfikowane kwasem cynamonowym

Membrany modyfikowane kwasem cynamonowym charakteryzowały się obniżonym strumieniem permeatu ( $J_{PVDF-Cin10} = 9,40 \pm 0,17 [kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$ ) względem natywnej membrany PVDF ( $J_{PVDF-HB} = 10,25 \pm 0,12 [kg \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}]$ ) (Ryc. 48A, Tabela 9). Jest to efekt zmniejszonej ilości porów po procesie aktywacji i modyfikacji membran przy podobnym rozkładzie wielkości porów, co można zaobserwować na Ryc. 29. Jednak porównując membrany modyfikowane z membraną aktywowaną widoczny jest wzrost wydajności w trakcie procesu AGMD. Eksperymenty odsalania przeprowadzono przy użyciu 0,5M roztworu NaCl (Ryc. 48B). Wszystkie wartości strumienia były mniejsze od uzyskanych dla czystej wody. Fakt ten jest zgodny z prawem Raoult'a, zaś prężności par nad roztworem zawierającym więcej składnika nielotnego będą mniejsze. Ciekawą obserwacją jest to, że porównując wartości strumienia permeatu membran w przypadku wykorzystania różnych roztworów nadawy (woda DI i 0,5M NaCl), zmniejszenie wydajności w przypadku membran modyfikowanych było prawie 4,5 razy mniejsze niż w przypadku membran natywnej i aktywowanej (Tabela 9). Wyniki te są zgodne z obliczeniami całkowitego współczynnika przenikania masy  $K$  i przepuszczalności membran przedstawionymi w Tabela 9, które pokazują wpływ właściwości membran, takich jak wielkość porów, morfologia powierzchni i chropowatość.

Zaobserwowano, że właściwości transportowe membran modyfikowanych kwasem cynamonowym nieznacznie się pogorszyły w porównaniu do membrany natywnej. Jednak ich wydajność w procesie odsalania i odporność na zwilżanie uległy polepszeniu. Na podstawie eksperymentów odsalania oszacowano współczynnik odrzucenia soli  $R_{NaCl}$  (Ryc. 48B). Wszystkie membrany charakteryzowały się bardzo wysoką wartością współczynnika odrzucenia soli. Natomiast w przypadku membran modyfikowanych, wartości  $R_{NaCl}$  były bliskie 100 %, co było wyższe w porównaniu z natywną membraną PVDF-HB. Tabela 10 przedstawia porównanie membran wykorzystywanych w procesie destylacji membranowej z przerwa powietrzną. Przykłady zostały wyselekcjonowane w taki sposób, aby pokazać szeroki wachlarz podejścia do tematu odsalania techniką destylacji membranowej. Z tego względu przedstawione membrany zostały wykonane i zmodyfikowane różnymi metodami. Przykładowo Alberto i in. [164] zmodyfikowali komercyjną membranę z PVDF potrójną warstwą modyfikatora w konfiguracji polidopamina/tlenek grafenu/polidopamina. Takie podejście pozwoliło uzyskać stabilną warstwę GO na powierzchni membrany, która nie ulegała odklejaniu w trakcie procesu. Dodatkowo otrzymana membrana wykazała zwiększoną odporność na zwilżanie w obecności związku powierzchniowo czynnego (Triton X-100), a współczynnik odrzucenia soli wynosił ponad 99,9 %. W porównaniu z membranami wykonanymi w tej pracy doktorskiej należy zwrócić uwagę, że otrzymane wyniki są zbliżone pomimo różnicy jaka jest widoczna we właściwościach otrzymanych membran oraz w parametrach procesu AGMD. Membrana zmodyfikowana warstwą PDA/GO/PDA posiadała niski kąt zwilżania dla wody ( $73^\circ$ ) co sugeruje charakter hydrofilowy wierzchniej warstwy membrany. Dla porównania, kąt zwilżania membrany zmodyfikowanej kwasem cynamonowym wyniósł  $139,3^\circ$ . Również parametr procesu AGMD w przytoczonej publikacji były inne i różnica temperatur była wyższa ( $55^\circ\text{C}$  w porównaniu z  $45^\circ\text{C}$  w pracy doktorskiej). To wskazuje na większą siłę napędową w trakcie destylacji a co za tym idzie wyższy strumień permeatu. Jest to istotny fakt w przypadku porównywania membran jedynie pod względem wydajności membrany w trakcie procesu. Konieczne jest wzięcie pod uwagę pozostałych zmiennych, które mają wpływ na charakterystykę membrany.



Ryc. 48 Wydajność membran po modyfikacji kwasem cyjanonowym w procesie AGMD dla czystej wody (A) i 0,5M NaCl (B). Temperatury nadawy i permeatu ustawiono odpowiednio na  $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $10 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 8. Zestawienie parametrów membran i wyników wydajności w procesie AGMD.

Membrana	Porowatość [%]	Kąt zwilżania dla wody [°]	Chropowatość powierzchni Sq [nm]	Punkt izoelektryczny IEP	Strumień permeatu (woda DI) [kg·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	Strumień permeatu (0.5M NaCl) [kg·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> ]	Współczynnik odrzucenia R <sub>NaCl</sub> [%]	Całkowity współczynnik przenikania masy K [kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ] ·10 <sup>-7</sup>	Przepuszczalność [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]
ENM	90,95±1,54	136,8	905,9±13,6	4,21	12,43±0,12	31,45 <sup>a</sup>	34,85 <sup>a</sup>	3,60±0,05	129,7±5,32
ENM-OH	94,05±1,24	138,2	1239,3±39,6	4,57	36,96±12,26	15,45±2,29	80,12±12,68	1,07±0,05	385,63±12,51
ENM-Pr	90,30±0,46	135,9	926,6±48,8	4,49	11,43±0,29	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	3,31±0,07	119,26±5,33
ENM-Sm	89,80±0,83	132,6	1136,7±66,4	8,39	13,94±0,09	12,51±0,13	88,38±0,91	4,04±0,08	145,45±6,75
ENM-Ho	90,72±1,89	131,6	1369,0±298,3	8,18	14,41±1,35	12,16±0,12	99,52±0,36	4,17±0,06	150,53±8,62

<sup>a</sup> Doświadczenie zakończono po jednym pomiarze. Nastąpiło zwilżenie membrany.

<sup>b</sup> Membrana zwilżyła się natychmiast po kontakcie z roztworem NaCl.

Tabela 9. Właściwości transportowe „zielonych membran”.

Membrana	Średni strumień permeatu [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]		Zmniejszenie wydajności (porównując nadawy: woda i 0,5M NaCl) [%]	Całkowity współczynnik przenikania masy K [kg·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ] ·10 <sup>-7</sup>	Przepuszczalność [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> ]
	Woda DI	0.5M NaCl			
PVDF-HB	10,25 ± 0,12	9,39 ± 0,19	9,2	2,35 ± 0,03	84,58 ± 1,22
PVDF-OH	8,43 ± 0,08	7,71 ± 0,06	9,3	2,24 ± 0,06	80,53 ± 2,02
PVDF- Cin1	9,06 ± 0,09	8,88 ± 0,05	2,0	2,22 ± 0,02	80,05 ± 0,60
PVDF- Cin10	9,40 ± 0,17	9,19 ± 0,07	2,3	2,30 ± 0,06	82,69 ± 1,99



Tabela 10. Porównanie parametrów membran w procesie AGMD tej pracy i innych opublikowanych prac.

Membrana	Modyfikacja	Strumień permeatu [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Nadawa	Chropowatość [nm]	Średnia wielkość porów [μm]	Temperatury w układzie MD	LEP [kPa]	Kąt zwilżania [°]	Ref,
PVDF/S1	Elektronatryskiwanie TMI/PFA/Styren na membranie nanowłóknistej	13,47	Wody geotermalne	-	0,403	F:70°C C:25°C	77,6	154,8	[165]
40GO	Membrana powlekana PDA-GO-PDA	10,70 ± 1,20	35g L <sup>-1</sup> NaCl	113	-	F:75°C C:20°C	460	73	[164]
M_15,5-rGO/0,5	Zredukowany tlenek grafenu	7,00	3,5wag% NaCl	-	-	F:80°C C:20°C	-	59	[166]
P/CF-15	Membrana elektroprzędzona po obróbce plazmą CF <sub>4</sub>	15,28	Solanka RO	-	0,80 ± 0,02	F:60°C C:20°C	187	160,6 ± 4,5	[167]
PVDF	TFC modyfikowany ZIF-8/chitozanem	7,20	3,5wag% NaCl	52,93	0,468	F:60°C C:20°C	310	83,2 ± 0,3	[168]
PH/N6	Membrana elektroprzędzona z PVDF-HFP na warstwie nośnej z Nylon-6	15,50	3,5wag% NaCl	-	0,18	F:60°C C:20°C	184,7 ± 2,9	126,3 ± 1,5	[169]
PVDF-CS-S	Chemicznie związany chitozan	11,30± 0,30	Czysta woda	386	0,14	F:60°C C:10°C	437	157,4	[170]
PVDF-CS-Q	Chemicznie związany chitozan	10,30± 0,20	Czysta woda	440	0,17	F:60°C C:10°C	630	168,2	[170]
PVDF-Cin1	Chemicznie szczepiony kwas cynamonowy	8,88 ± 0,05	0,5M NaCl	257,3	0,456	F:55°C C:10°C	185,3	133,1	Ta praca
PVDF-Cin10	Chemicznie szczepiony kwas cynamonowy	9,19 ± 0,07	0,5M NaCl	252,2	0,463	F:55°C C:10°C	205,6	139,3	Ta praca

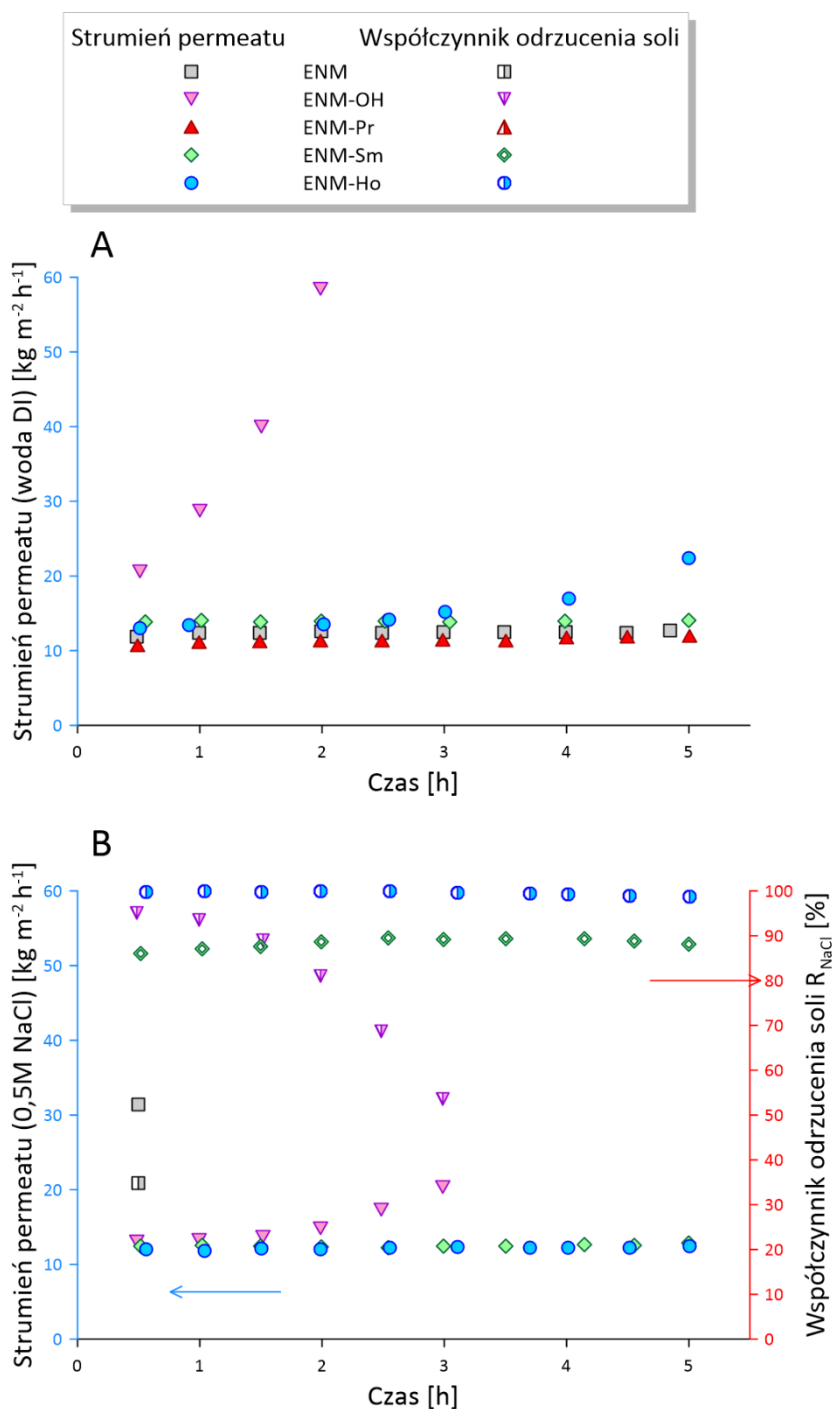
F – Temperatura nadawy (feed), C – temperatura układu chłodzenia (cooling system)

#### 7.4.2. Membrany modyfikowane tlenkami metali ziem rzadkich

Wyniki przeprowadzonych pomiarów AGMD dla wody DI i 0,5M NaCl przedstawiono na Ryc. 49. W przypadku eksperymentu dla czystej wody (Ryc. 49A), wartości strumieni permeatu były zbliżone i stabilne. Jedynie membrana aktywowana (ENM-OH) wykazywała szybki wzrost wartości strumienia, co sugeruje niewystarczającą odporność membrany na zwilżanie, pomimo faktu, że ta membrana charakteryzowała się największą wartością kąta zwilżania dla wodą (Ryc. 43). Takie zachowanie należy powiązać z silnym działaniem oksydacyjnym roztworu piranii i wygenerowaniu wysoce chropowatej powierzchni, co jest spójne z literaturą [122,126]. Zaobserwowane zjawisko wiąże się z największą wartością przenikalności spośród wszystkich badanych membran (Tabela 8) oraz najmniejszą wartością całkowitego współczynnika przenikania masy K. Wzrost wartości WCA po procesie aktywacji wiąże się ze zwiększoną chropowatością powierzchni membrany (Tabela 8) spowodowaną procesem trawienia. Transport wody przez membrany zawierające cząsteczki REMO został poprawiony w przypadku membran wykonanych z materiałów o niższym powinowactwie do wody (ENM-Sm, ENM-Ho), co jest zgodne z wymogami procesu destylacji membranowej. Te same membrany zostały także przetestowane w procesie odsalania. Wyniki badań przedstawiono na Ryc. 49B. Niski współczynnik odrzucenia sugerował, że natywna membrana elektroprzędzona uległa zwilżeniu już w ciągu pierwszych trzydziestu minut trwania eksperymentu. Z kolei membrana aktywowana wykazywała początkowo wyższą odporność, jednakże w trakcie procesu zaobserwowany został spadek współczynnika odrzucenia soli (z 95 % do 53,5 % po 3 godzinach) oraz wzrost strumienia permeatu.

Membrana modyfikowana tlenkiem prazeodymu, pomimo stabilnego procesu destylacji membranowej z wykorzystaniem czystej wody, w przypadku użycia roztworu soli uległa natychmiastowemu zwilżeniu po kontakcie z nadawą. Takie zachowanie można przypisać wyższej reaktywności  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  z wodą (Tabela 7) oraz specyficznemu mechanizmowi funkcjonalizacji (Ryc. 37). W przypadku membran modyfikowanych tlenkiem samaru oraz tlenkiem holmu zaobserwowano odmienną sytuację. Obie membrany wykazywały stabilny strumień permeatu podczas eksperymentu, osiągając średnią wartość odpowiednio 12,51 i 12,16  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . Membrana modyfikowana tlenkiem samaru (ENM-Sm) charakteryzowała się współczynnikiem odrzucenia

wynoszącym 88,4%, co jest wynikiem niewystarczającym w zastosowaniach związanych z odsalaniem. Natomiast membrana modyfikowana tlenkiem holmu wykazała bardzo wysoki współczynnik odrzucenia soli na poziomie 99,5%. Wszystkie wyniki zostały zestawione w Tabela 8.



Ryc. 49 Wydajność membran elektroprzędzonych po modyfikacji tlenkami metali ziem rzadkich w procesie AGMD dla czystej wody (A) i 0,5 M NaCl (B). Temperatury nadawy i permeatu ustawiono odpowiednio na  $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $10 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

W większości prac publikowanych w temacie modyfikacji membran różnymi tlenkami metali używa się dodatkowych substancji modyfikujących. Często są to toksyczne związki PFAS. W Tabeli 11 przedstawiono kilka przykładowych publikacji wraz z porównaniem wydajności wyprodukowanych membran z wynikami przedstawionymi w niniejszej pracy. Można przypuszczać, że duże kąty zwilżania w przytoczonych przykładach wynikają z modyfikacji substancjami perfluorowanymi, co nie jest podejściem ekologicznym. Ponadto raportowane strumienie mieszczą się w przedziale od  $4,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  do  $25,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Należy podkreślić, że porównywane wartości strumienia uzyskano w różnych warunkach i konfiguracjach MD.

Tabela 11. Porównanie wydajności membran z innymi opublikowanymi wynikami.

Materiał podstawowy	Typ membrany	Modyfikator	Wykorzystanie fluorosilanów	Układ MD	Temperatura nadawy/permeatu [°C]	WCA [°]	Strumień permeatu [kg·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	Ref.
PVDF	Inwersja faz	SiO <sub>2</sub>	Tak	VMD	60/5	150,0	16,08	[171]
PVDF	Nanowłókna elektroprzędzone	ZnO	Tak	DCMD	60/20	151,0	15,7	[172]
PVDF	Inwersja faz	SiO <sub>2</sub>	Tak	DCMD	60/20	166,5	25,5	[173]
Ceramika	Włókno kanalikowate	TiO <sub>2</sub>	Tak	DCMD	65/20	155,9	5,18	[174]
PVDF	Nanowłókna elektroprzędzone	-	Tak	AGMD	55/20	153,0	4,6	[175]
Ceramika	Włókno kanalikowate	ZnO	Tak	DCMD	70/-	151,2 (10 % EtOH w H <sub>2</sub> O)	~15	[176]
PVDF	Nanowłókna elektroprzędzone	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nie	AGMD	50/10	131,6	12,16	Ta praca

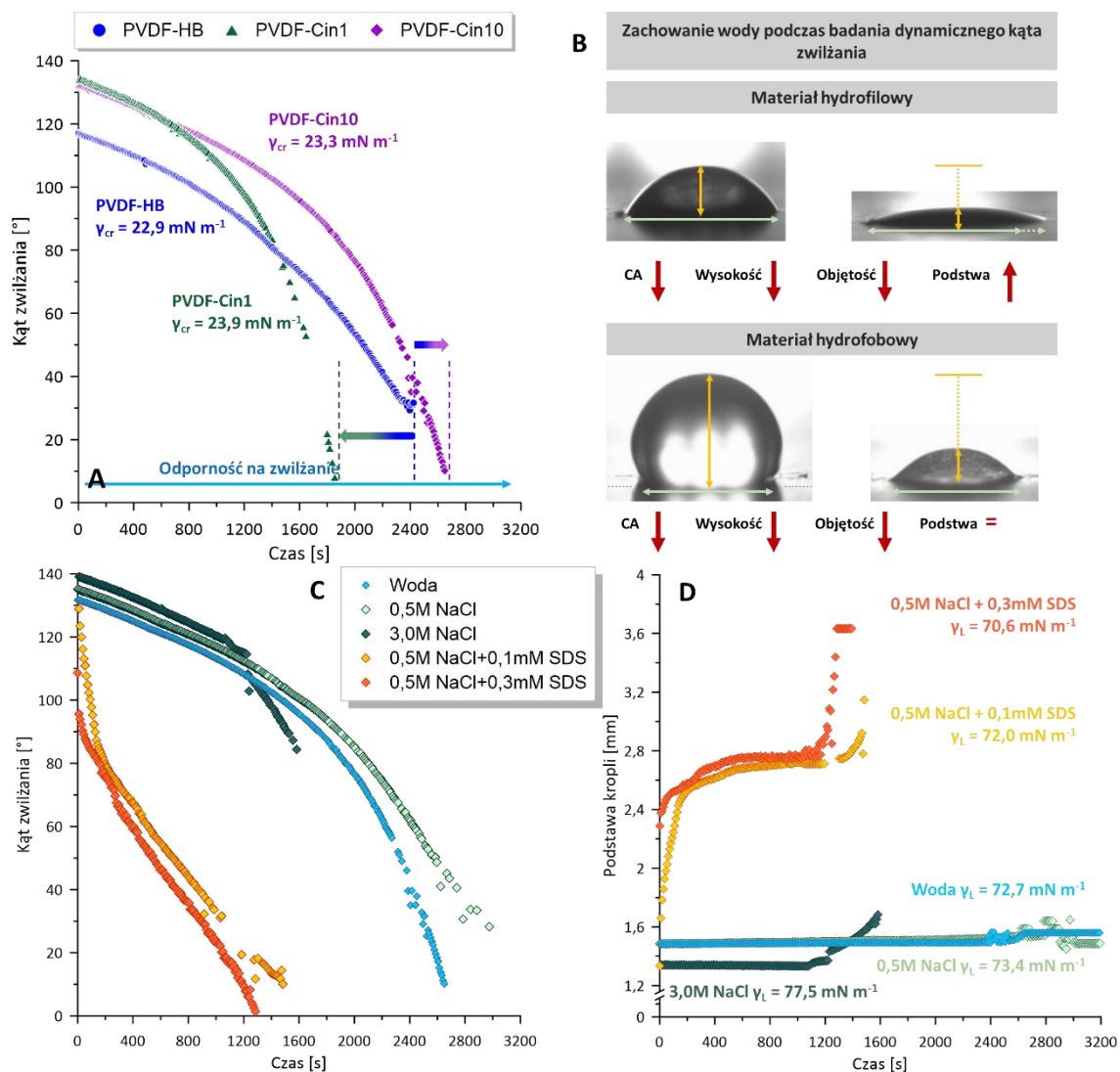
## 7.5. Ocena stabilności membran i ich odporności na zwilżanie

### 7.5.1. Membrany modyfikowane naturalnymi kwasami

Do oceny stabilności „zielonych” membrany podczas procesu MD zastosowano bardziej wymagające warunki niż w przypadku oceny ich wydajności i właściwości transportowych. Jako nadawę wykorzystano 3M roztwór NaCl. Do określenia odporności membran na zwilżanie wykorzystano dwa rodzaje analiz – dynamiczne pomiary goniometryczne z użyciem roztworów nadawy jako cieczy badawczej, oraz pomiary strumienia permeatu w procesie AGMD z dodatkiem związku obniżającego napięcie powierzchniowe (dodecylosiarczan sodu – SDS).

Poprawa odporności membrany na zwilżanie była szczególnie widoczna w przypadku membrany poddanej działaniu większej ilości kwasu cytrynowego w trakcie modyfikacji (PVDF-Cin10) (Ryc. 50A). Podczas takiego testu kontrolowana jest nie tylko zmiana kąta zwilżania w czasie, ale również zmiana wysokości kropli, jej objętości, długości podstawy, a także praca adhezji. Następnie na podstawie zmian wspomnianych parametrów można szczegółowo scharakteryzować odporność membrany na zwilżanie. W przypadku materiałów hydrofobowych i wysoce odpornych na zwilżanie, w trakcie trwania pomiaru zmniejsza się kąt zwilżania (Ryc. 50A, Ryc. 51), wysokość kropli (Ryc. 52) i jej objętość (Ryc. 53). Jednakże długość podstawy jest stabilna (Ryc. 54), co jest związane tylko z odparowaniem kropli z powierzchni. Z drugiej strony, w przypadku materiałów hydrofilowych, które łatwo ulegają zwilżeniu, długość podstawy rośnie ze względu na zwiększenie siły adhezji między kroplą a powierzchnią membrany (tj. pracą adhezji), przy jednoczesnej redukcji pozostałych parametrów. Wzrost powierzchni styku cieczy z membraną jest konsekwencją zwilżenia materiału (Ryc. 50, Ryc. 55). Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów dynamicznego kąta zwilżania, stwierdzono, że membrany modyfikowane roztworem kwasu cytrynowego o wyższym stężeniu (PVDF-Cin10) posiadają lepszą odporność na zwilżanie. W przypadku tej membrany czas potrzebny do odparowania kropli czystej wody z powierzchni był dłuższy w porównaniu z innymi membranami (Ryc. 50A, Ryc. 51). Wspomniana poprawa była jeszcze większa w przypadku wody słonej. Czas potrzebny na odparowanie z membrany PVDF-Cin10 wynosił 3000 s. Jednak w przypadku membrany natywnej, do całkowitego odparowania wody z kropli potrzebne było zaledwie 1760 s. Ze względu na występujące różnice w napięciu

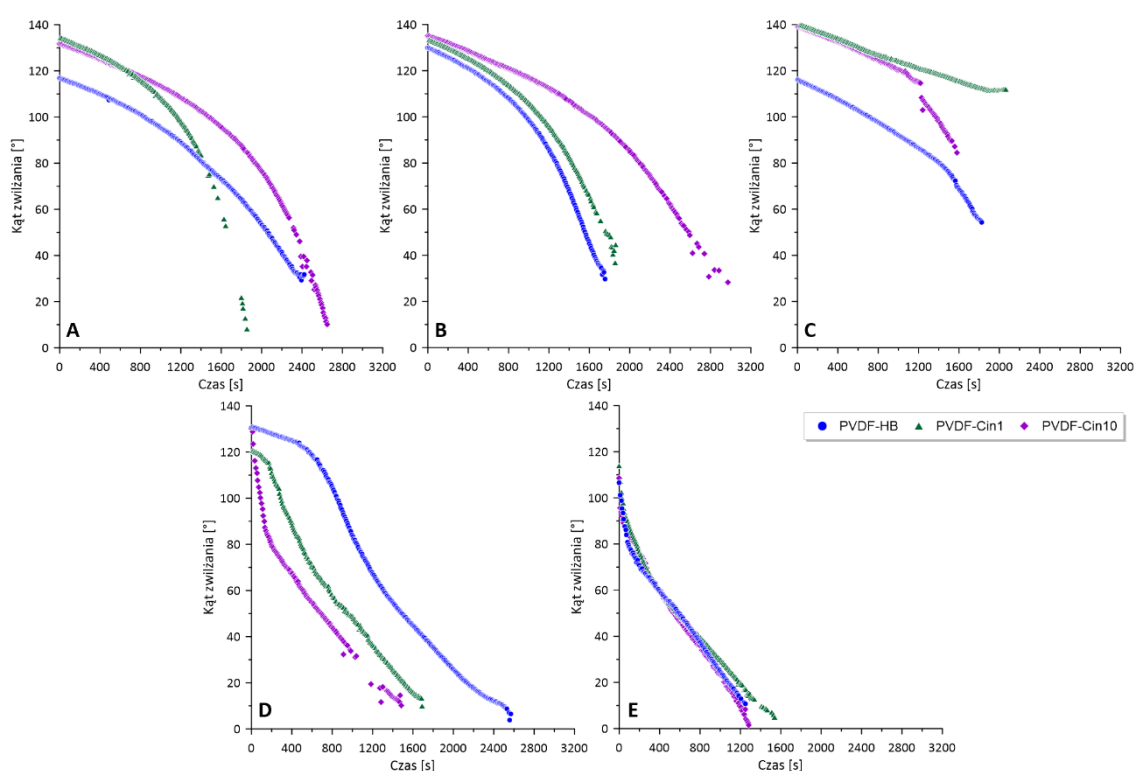
powierzchniowym cieczy ( $\gamma_L$ ) i niezależnie od rodzaju badanej membrany, najwyższą stabilność otrzymano w przypadku wykorzystania czystej wody i wody słonej bez dodatków SDS [177].



Ryc. 50 Odporność na zwilżanie badanych membran (A); zachowanie wody podczas dynamicznych pomiarów goniometrycznych (B); ewolucja kąta zwilżania wody (C) i linii bazowej (D) dla membrany PVDF-Cin10.

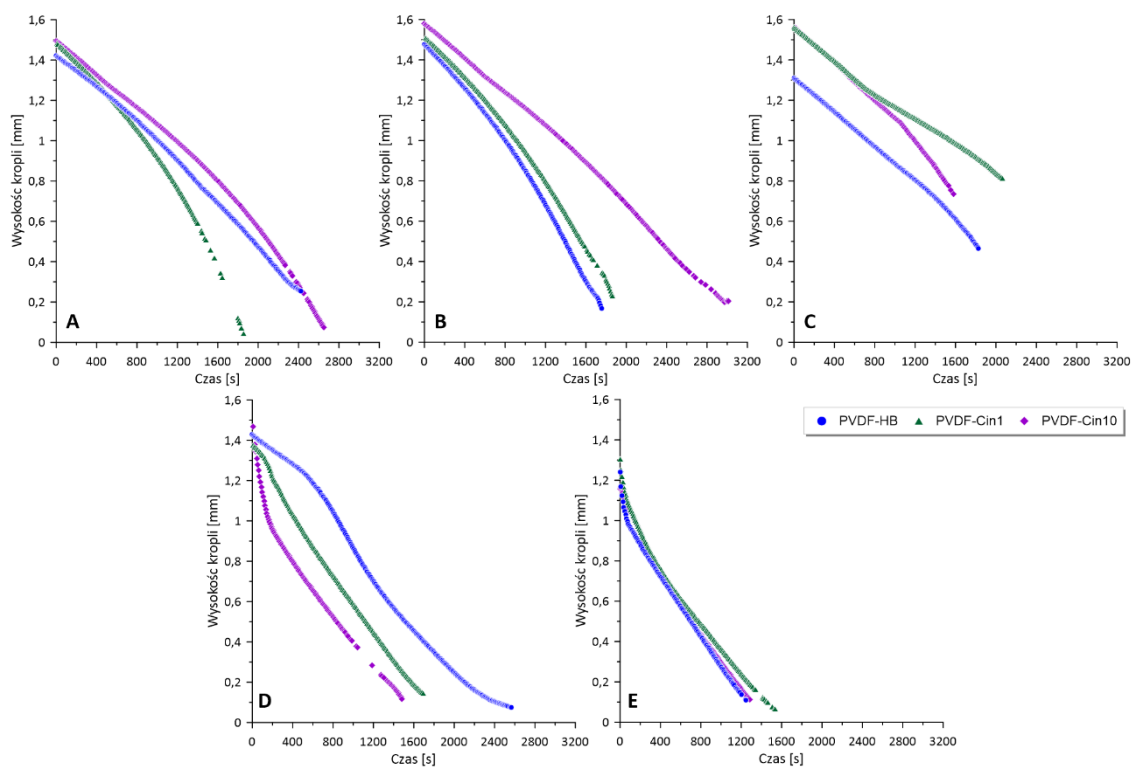
Napięcie powierzchniowe  $\gamma_L$  dla 0,5 M NaCl i 3,0 M NaCl wynosi odpowiednio  $73,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  i  $77,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . W konsekwencji początkowe wartości kąta zwilżania dla tych cieczy, dla wszystkich membran, są wyższe w porównaniu do kąta zwilżania wody (Ryc. 51). Zaobserwowano również wzrost długości linii bazowej kropli na membranach testowanych cieczami zawierającymi SDS ( $\gamma_L$  0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS =  $72,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ;  $\gamma_L$  0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS =  $70,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Świadczy to o zwilżaniu się membrany, co zostało

również potwierdzone szybkim spadkiem wartości kąta zwilżania (Ryc. 51) i wzrostem pracy adhezji (Ryc. 55). Podsumowując, membrana modyfikowana roztworem kwasu cynamonowego o wyższym stężeniu (PVDF-Cin10) wykazała się wysoką skutecznością i odpornością na zwilżanie podczas dynamicznych badań goniometrycznych. Niższa skuteczność PVDF-Cin1 związana była z nierównomiernym pokryciem powierzchni membrany modyfikatorem. Druga część testu została przeprowadzona w trakcie procesu MD z wykorzystaniem nadawy zawierającej SDS w ilości do 0,4 mM (Ryc. 56). Wszystkie testowane membrany wykazały odporność na zwilżanie cieczą z dodatkiem około 0,3 mM SDS (w przypadku 0,5 M nadawy).

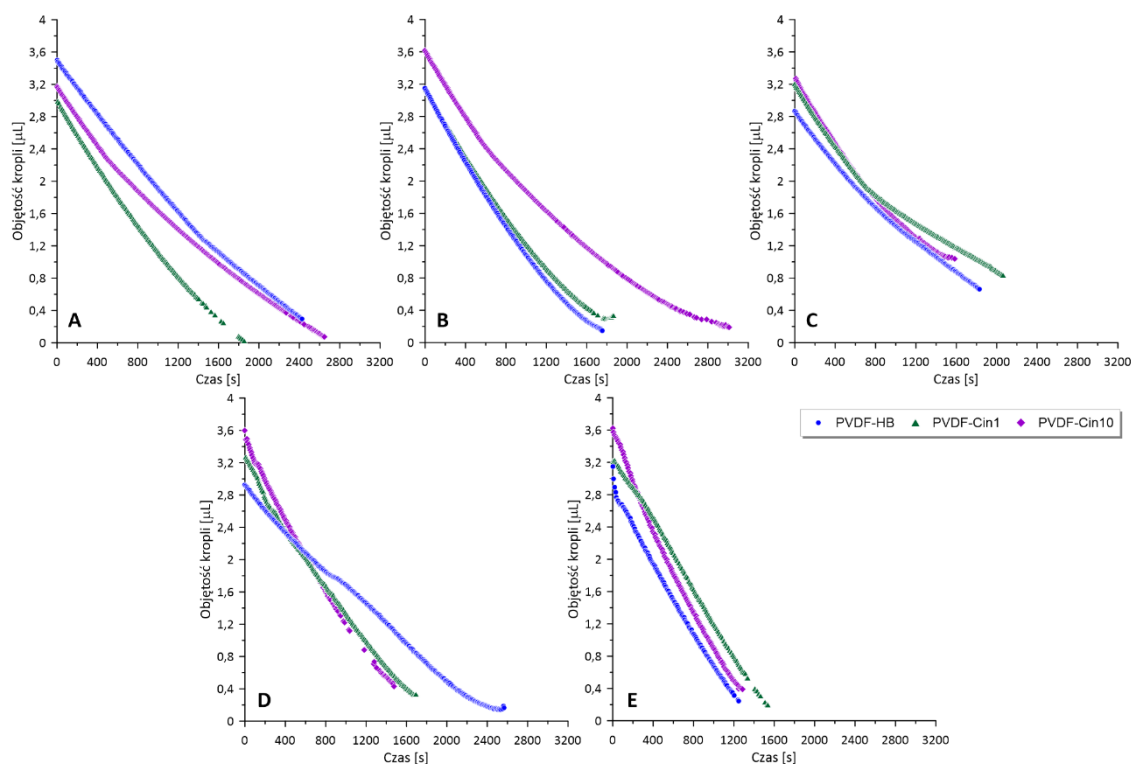


Ryc. 51 Zmiany kąta zwilżania dla badanych membran. Nadawa: (A) woda; (B) 0,5 M NaCl; (C) 3,0 M NaCl; (D) 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS; (E) 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS.

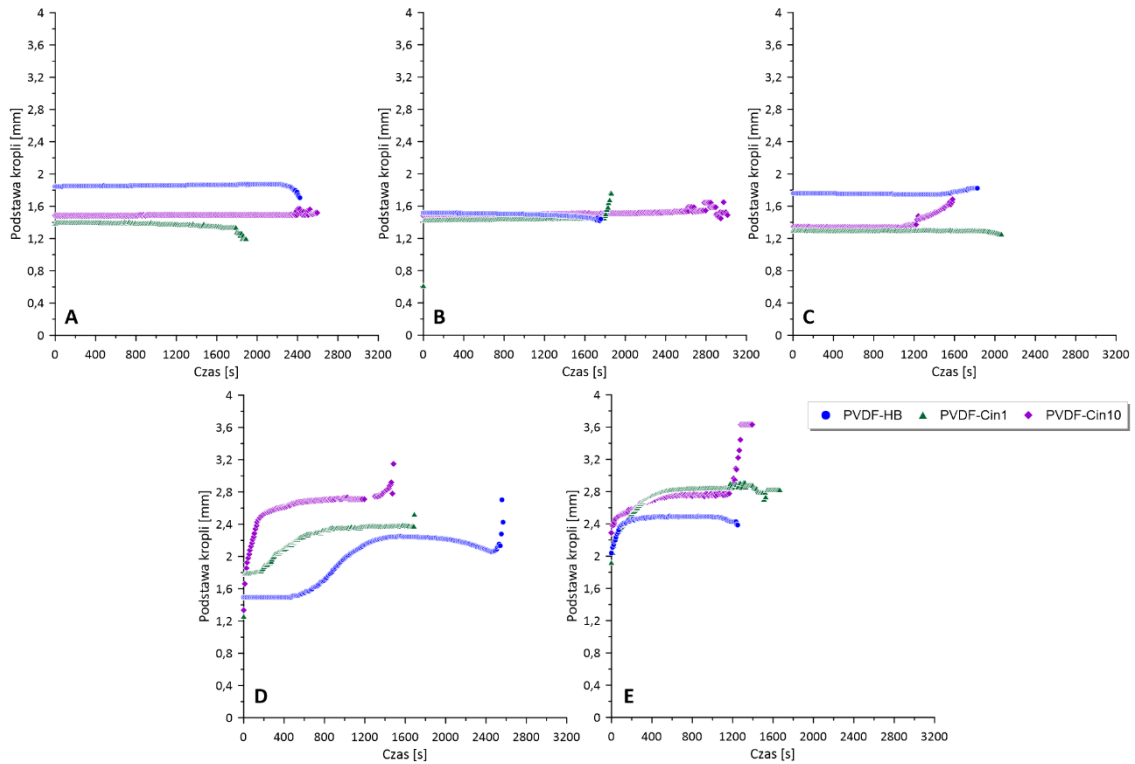




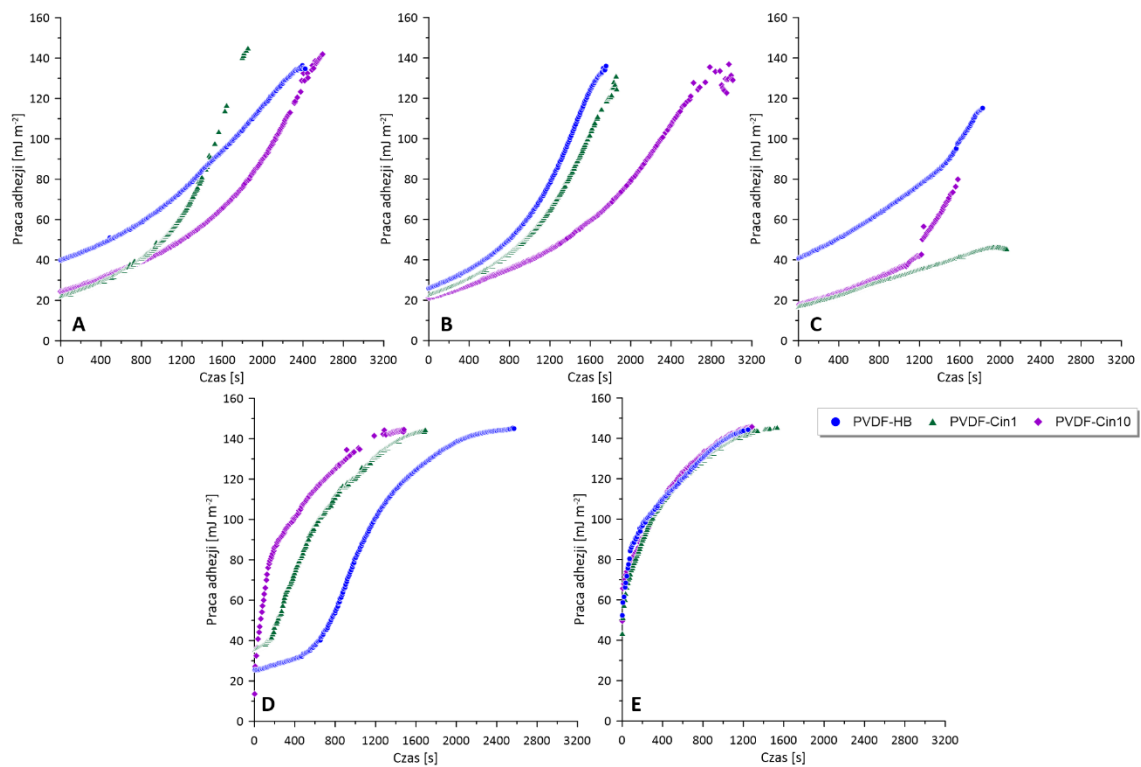
Ryc. 52 Zmiany wysokości kropli cieczy dla badanych membran. Nadawa: (A) woda; (B) 0,5 M NaCl; (C) 3,0 M NaCl; (D) 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS; (E) 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS.



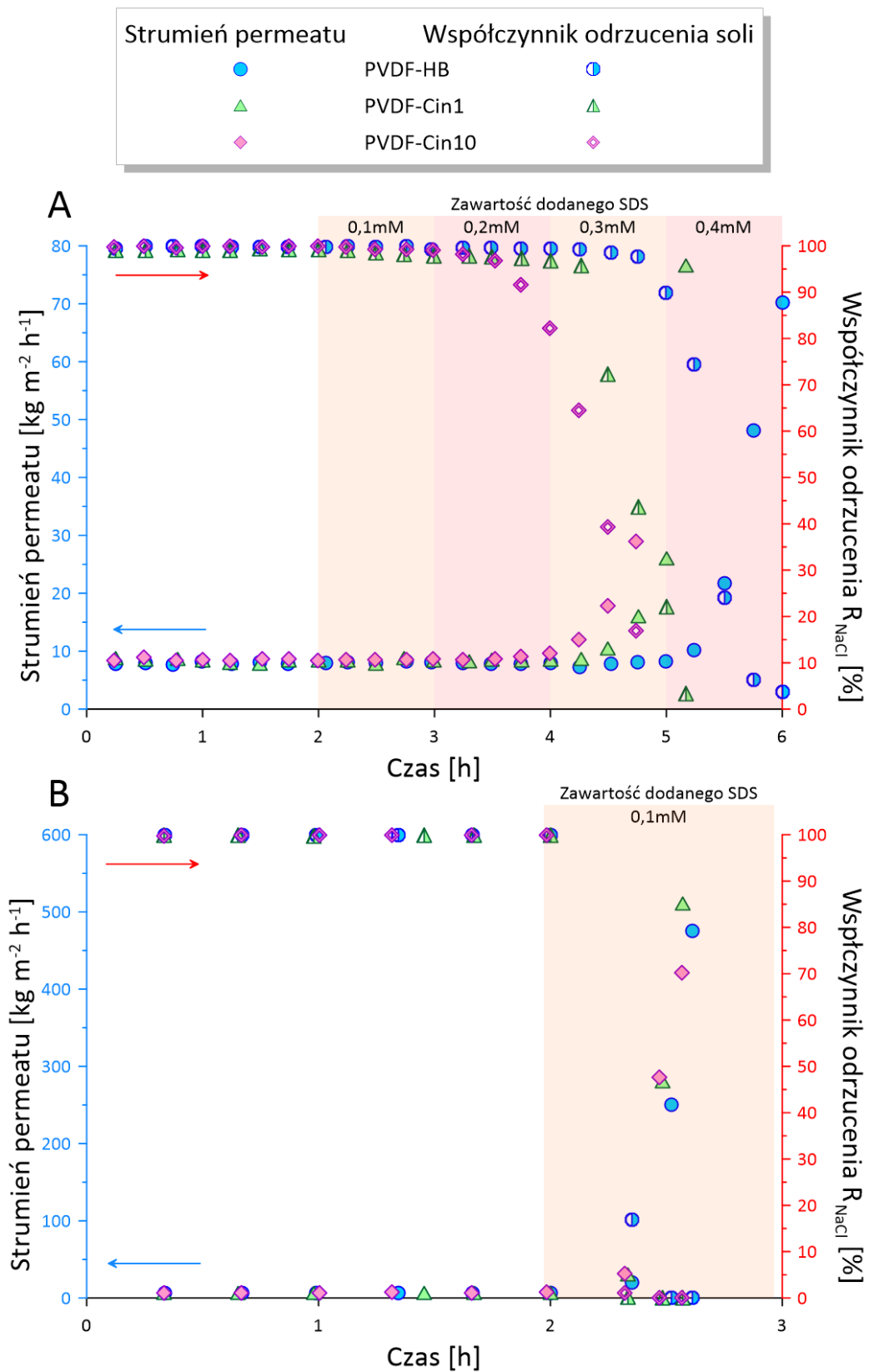
Ryc. 53 Zmiany objętości kropli cieczy dla badanych membran. Nadawa: (A) woda; (B) 0,5 M NaCl; (C) 3,0 M NaCl; (D) 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS; (E) 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS.



Ryc. 54 Zmiany linii bazowej kropli cieczy dla badanych membran. Nadawa: (A) woda; (B) 0,5 M NaCl; (C) 3,0 M NaCl; (D) 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS; (E) 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS.



Ryc. 55 Zmiany pracy adhezji kropli cieczy dla badanych membran. Nadawa: (A) woda; (B) 0,5 M NaCl; (C) 3,0 M NaCl; (D) 0,5 M NaCl + 0,1 mM SDS; (E) 0,5 M NaCl + 0,3 mM SDS.

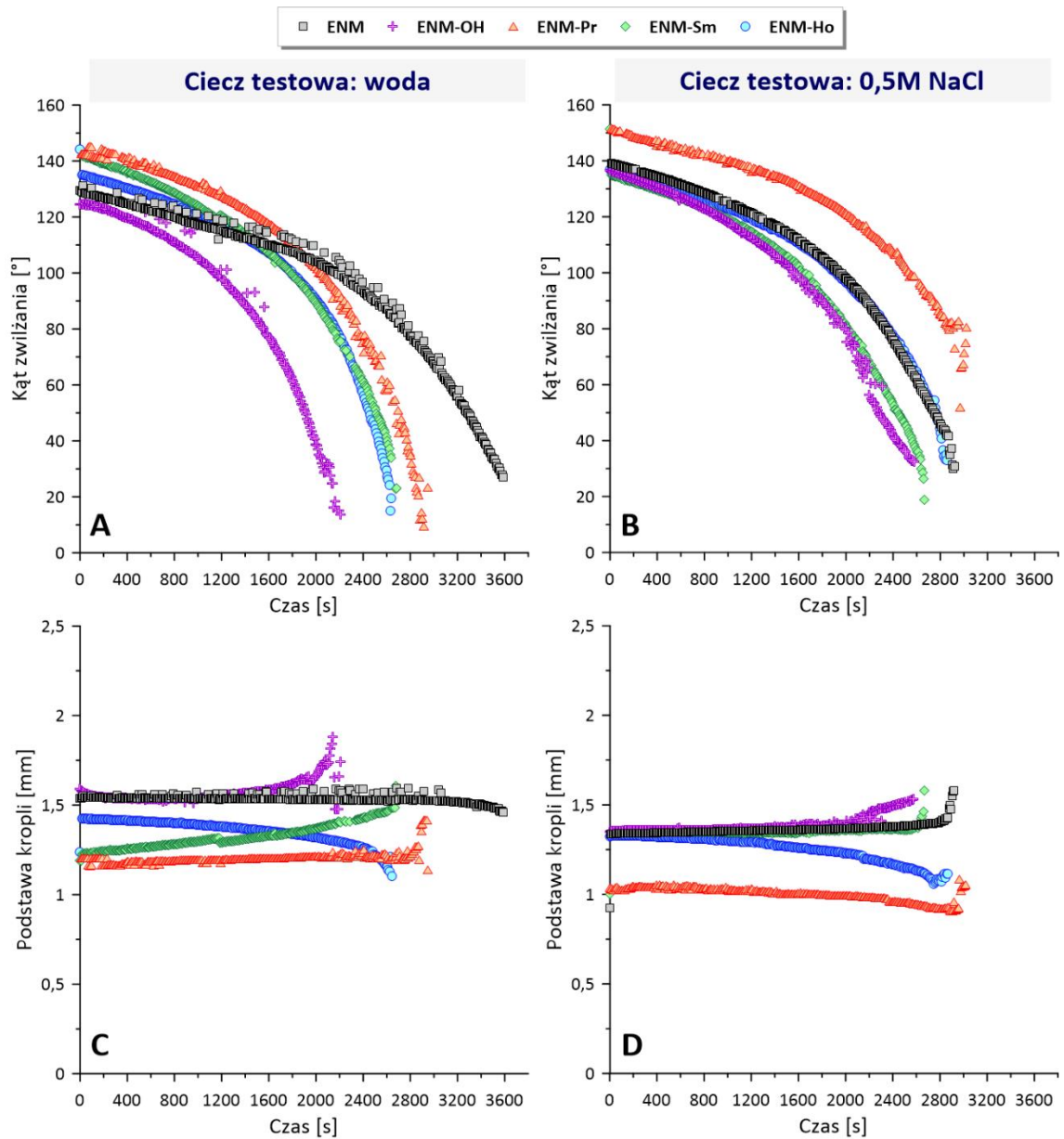


Ryc. 56 Zmiany strumienia permeatu i współczynnika odrzucenia soli ( $R_{\text{NaCl}}$ ) podczas testu MD. Nadawa: 0,5 M NaCl (A) i 3 M NaCl (B) z dodatkiem SDS do 0,4 mM.

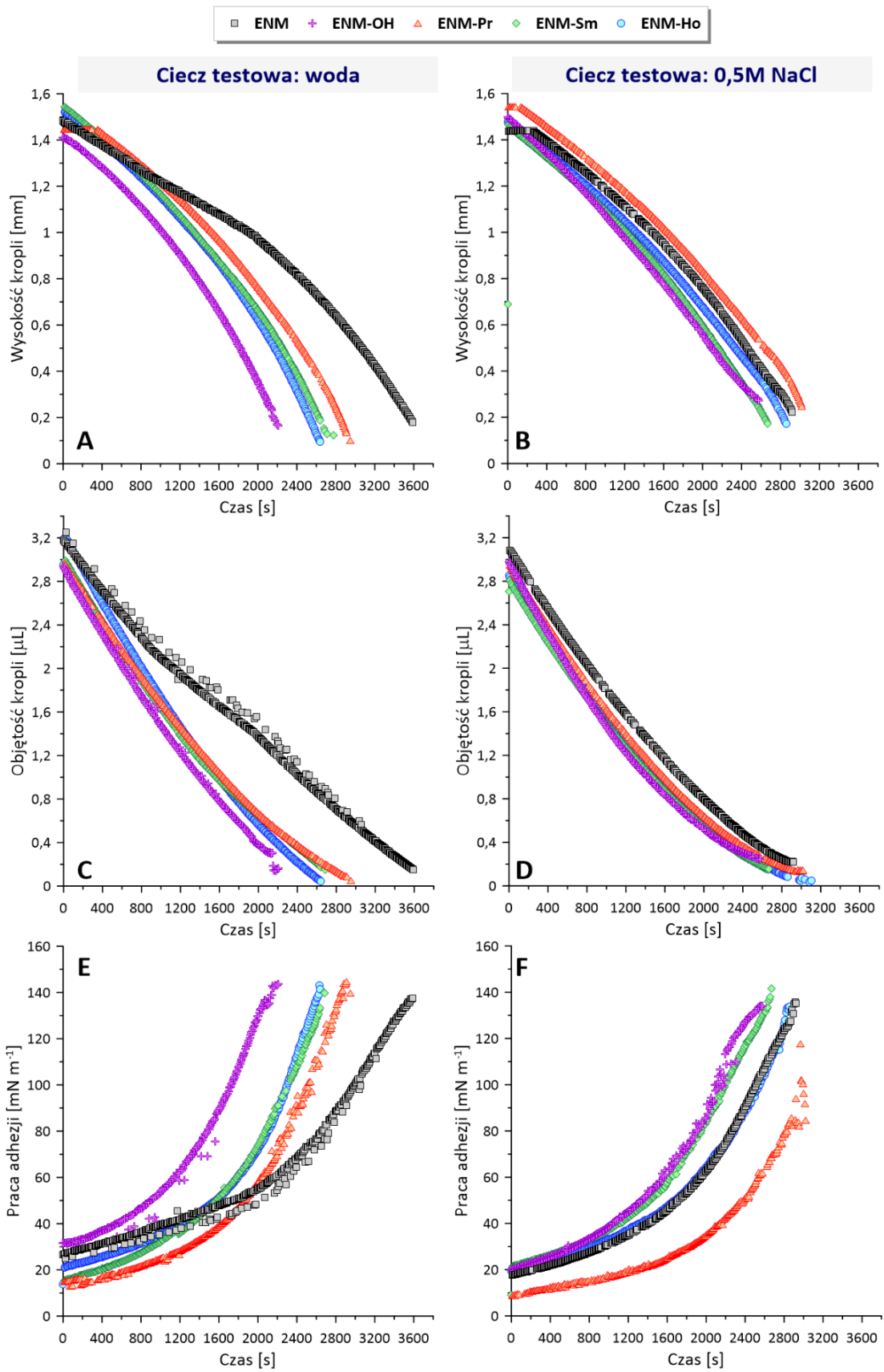
### 7.5.2. Membrany elektroprzędzone zmodyfikowane przy pomocy REMO

W celu lepszego zrozumienia zachowania membran zmodyfikowanych za pomocą tlenków metali ziem rzadkich w procesie destylacji membranowej wykonane zostały pomiary dynamicznego kąta zwilżania dla cieczy wykorzystywanych jako nadawa (woda DI oraz 0,5M NaCl) (Ryc. 57, Ryc. 58).

Wszystkie wytworzone materiały wykazywały odporność na zwilżanie wodą i 0,5 M roztworem NaCl. Czas potrzebny do całkowitego odparowania cieczy wahał się od 2084 (ENM-OH) do 3620 (ENM) sekund. Jak wspomniano w paragrafie 7.5.1., bardzo ważnymi parametrami tego badania, które należy kontrolować, są wysokość kropli, objętość, podstawa, a także praca adhezji (Ryc. 57, Ryc. 58). W przypadku materiałów wysoce hydrofobowych istotne jest monitorowanie podstawy kropli. W prezentowanych badaniach rozmiary podstaw kropli były stabilne podczas całego pomiaru. Takie zachowanie związane jest z faktem, że membrana nie została zwilżona, a krople mogły jedynie odparować z powierzchni materiałów (Ryc. 50B). W przypadku zwilżenia membrany wielkość linii bazowej podstawy kropli znacznie by się zwiększyła. Szybsze odparowanie wody z powierzchni badanej próbki zaobserwowano w przypadku 0,5 M NaCl. Jest to związane z nieco większym napięciem powierzchniowym cieczy badawczej ( $73,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Niewielki wzrost wartości linii bazowej podstawy kropli zaobserwowano w przypadku materiału aktywowanego (ENM-OH), co jest związane z obecnością grup OH, a także membrany zawierającej cząsteczki  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . Obserwacje te należy powiązać z możliwym zwilżeniem powierzchni membrany zachodzącym w mikroskali. Jak wspomniano wcześniej (rozdział 7.3.2.2.), wprowadzoną modyfikację zrealizowano w skali makro (dołączenie REMO) i mikro, a nawet nano (funkcjonalizacja modyfikatorami na bazie silanów). Zaobserwowaną zmianę na Ryc. 57C można powiązać z częściowym zwilżeniem mniej hydrofobowych domen. Choć całkowity kąt zwilżania był wysoki i wynosił  $135,9^\circ$  (Tabela 8), należy podkreślić, że  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  charakteryzował się najmniejszym rozmiarem cząstek oraz najwyższym poziomem dostępnych grup OH (Ryc. 36). Ze względu na największą wartość pola powierzchni właściwej,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  będzie posiadać największą powierzchnię przyłączania modyfikatorów na bazie silanów (stwierdzenie potwierdzone widmami FTIR – Ryc. 36). Na podstawie tych wyników można lepiej zrozumieć zaobserwowane zwilżanie membrany ENM-Pr.



Ryc. 57 Odporność na zwilżanie - zachowanie wody podczas dynamicznych pomiarów goniometrycznych, kąt zwilżania wody (A, B) i ewolucja linii bazowej (C, D) dla wody i 0,5M roztworu NaCl.



Ryc. 58 Dynamiczne badania goniometryczne, zmiany wysokości (A), objętości (B) i pracy adhezji (C) osadzonej kroplicy cieczy badawczej (woda DI i 0,5M NaCl).

## 7.6. Ocena potencjałów bioakumulacyjnych „zielonych membran”

Przy projektowaniu i późniejszym wytwarzaniu materiałów separacyjnych stosowanych do oczyszczania wód istotne jest podejście do tematu z zastosowaniem zasad zielonej chemii [35] oraz uwzględnienie potencjalnej bioakumulacji w środowisku [178]. Do modyfikacji membran przeznaczonych do procesu destylacji membranowej powszechnie stosuje się modyfikatory na bazie silanów, np. fluorowane i niefluorowane alkilosilany. Szczególną tendencją do akumulacji wykazują długołańcuchowe perfluoroalkilosilany (PFAS). Biokoncentrację lub bioakumulację tych związków zauważa się u dzikich zwierząt, które wchłaniają je razem ze zdobywanym pokarmem w ich bezpośrednim otoczeniu [32]. Problem ten spotyka się coraz częściej w niektórych grupach zawodowych, takich jak np. straż pożarna czy produkcja i przetwórstwo chemikaliów, które wykorzystują produkty zawierające PFAS, lub u osób spożywających zanieczyszczoną silanami wodę i pokarmy, w tym ryby [179]. Toksyczność tych związków jest związana z ich budową chemiczną, a cząsteczki posiadające krótkie lub ultrakrótkie łańcuchy fluorowęglowe wykazują niższą toksyczność i są mniej szkodliwe [31]. Z przedstawionych danych wynika, że zastąpienie szkodliwych modyfikatorów „zieloną alternatywą” jest wysoce pożądane. W oprogramowaniu EPI Suite firmy USEPA potencjały bioakumulacji dla zestawu powszechnych modyfikatorów PVDF określono za pomocą parametrów  $\log BAF$ ,  $\log BCF$  i  $\log K_{ow}$  (Tabela 12). Jak już wspomniano, związki z długimi łańcuchami alkilowymi zawierającymi w strukturze atomy fluoru, potencjał bioakumulacyjny jest bardzo wysoki. Potwierdzają to wysokie wartości parametru  $\log K_{ow}$  pokazane w Tabeli 12. W związku z toksycznością PFAS ich użycie jako modyfikatorów generuje ryzyko zanieczyszczenia permeatu w trakcie procesu, a w przypadku modyfikacji na drodze fizycznych oddziaływań (np. poprzez adsorpcję i ryzyko wypłukania z materiału membrany) zagrożenie jest jeszcze większe. W związku z powyższym w celu uniknięcia tego problemu zalecane jest wykorzystywanie związków nietoksycznych i przyjaznych środowisku (jak np. użyty w niniejszej pracy doktorskiej kwas cynamonowy). Dodatkowo wykorzystanie chemicznych metod modyfikacji poprzez wiązania kowalencyjne zmniejszy ryzyko uwolnienia cząsteczek modyfikatora w trakcie kontaktu z oczyszczaną cieczą. Zastosowany biomodyfikator – kwas cynamonowy – nie posiada cech bioakumulacyjnych,

czego potwierdzeniem są niskie wartości log BAF, log BCF i log  $K_{ow}$  (Tabela 12), które są poniżej wartości krytycznych odpowiednio 3,7, 3 i 5 [180,181].

*Tabela 12. Szacunkowe wartości log  $K_{ow}$ , log BCF i log BAF dla modyfikatorów membran PVDF.*

Modyfikatory	log $K_{ow}$	log BCF	log BAF	Ref.
PFAS				
1H,1H,2H,2H-perfluorotetradecylotrimetoksylan	11,1	2,1	4,6	[182]
1H,1H,2H,2H-perfluorododecylotrietoksylan	9,72	2,8	5,8	[182]
1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrietoksylan	8,3	3,4	6,7	[182]
nonafluoroheksylotrietoksylan	5,7	3,4	4,7	[181]
(3,3,3-trifluoropropyl)otrietoksylan	3,4	1,9	2,3	[181]
Niefluorowane silany				
n-oktadecylotrichlorosilan	10,36	1,9	2,7	[183]
n-oktylotrichlorosilan	5,44	1,88	2,6	[183]
3-izocyjanianopropylodimetylochlorosilan	3,4	1,9	2,0	[184]
Biomodyfikator i biorozpuszczalnik				
Kwas cynamonowy	2,07	0,5	1,13	Ta praca
TEP	0,87	0,5	0,15	Ta praca



## PODSUMOWANIE I WNIOSKI



## 8. Podsumowanie i wnioski

Zapotrzebowanie na wodę pitną na całym świecie rośnie z każdym dniem. Dlatego rozwój technologii umożliwiających uzyskanie niewielkim kosztem nowych źródeł świeżej wody jest bardzo istotny. Przedstawiona praca doktorska jest próbą wykonania kroku na przód i przybliżenia nas do rozwiązania tego problemu.

Opracowano i z sukcesem wytworzono nowe rodzaje membran dedykowane do zastosowań w procesie destylacji membranowej. Wykorzystano w tym celu biomodifikator – kwas cyjanonowy, oraz tlenki metali ziem rzadkich – tlenek prazeodymu ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ), tlenek samaru ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) oraz tlenek holmu ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ). Procedura obejmowała aktywację membrany PVDF (komercyjnie dostępnej oraz wykonanej w laboratorium membrany elektroprzędzonej) przy pomocy roztworu piranii – mieszaniny stężonego kwasu siarkowego z 30 % nadtlakiem wodoru w stosunku 3 do 1. W trakcie procesu trawienia na powierzchni membrany generowane były grupy hydroksylowe, które umożliwiły dalszą chemiczną modyfikację membrany na drodze chemicznej. Kwas cyjanonowy został zaszczerpiony na komercyjnych membranach PVDF wykorzystując reakcje estryfikacji pomiędzy grupami -OH oraz grupą karboksylową cząsteczki kwasu, w obecności DCC. Modyfikacja tlenkami REMO wymagała wcześniejszej funkcjonalizacji zarówno powierzchni elektroprzędzonej membrany nanowłóknistej jak i proszków REMO silanami z odpowiednio terminalną grupą izocyjanianową i aminową. Funkcjonalizacja została przeprowadzona w obojętnym środowisku argonu aby zapobiec polikondensacji silanów. Po zmieszaniu membrany z REMO grupa izocyjanianową i grupa aminowa w łatwy sposób tworzyły kowalencyjne wiązanie (potwierdzone m.in. przez widma FTIR) i otrzymywano zmodyfikowaną hybrydową membranę organiczno-nieorganiczną.

Wszystkie membrany poddano kompleksowej analizie z wykorzystaniem szeregu technik i metod analitycznych i instrumentalnych w celu zapewnienia ich dokładnej charakterystyki:

- goniometrię do pomiarów kąta zwilżania,
- HR-SEM - elektronową mikroskopię skaningową wysokiej rozdzielczości do szczegółowego obrazowania powierzchni,
- AFM – mikroskopię sił atomowych do analizy topograficznej w nano/ i mikroskali,

- ATR-FTIR – widmo w podczerwieni z transformacją Fouriera do identyfikacji powstałych wiązań i obecności grup funkcyjnych,
- XRD – dyfraktometrię rentgenowską do badania stopnia krystaliczności membran,
- TGA – analizę termogravimetryczną do oceny stabilności termicznej membran,
- pomiary potencjału zeta do określenia ładunku powierzchniowego,
- ocena potencjałów bioakumulacyjnych,
- AGMD – destylację membranową z przerwą powietrzną do oceny wydajności membrany z wykorzystaniem czystej wody oraz wody słonej (0.5 i 3.0M NaCl) jako nadawy.

To kompleksowe podejście umożliwiło dokładne zrozumienie właściwości strukturalnych, chemicznych i fizycznych badanych membran oraz doprowadziło do następujących wniosków:

a) „Zielona” membrana z biomodyfikatorem – kwasem cynamonowym

- Modyfikacja membrany roztworem kwasu cynamonowego o wyższym stężeniu (PVDF-Cin10) miała większy wpływ na właściwości membrany (w porównaniu z membraną PVDF-Cin1).
- Membrany po modyfikacji wykazały obniżenie strumienia permeatu w procesie destylacji membranowej, jednak jej właściwości przeciw zwilżające uległy poprawie co zostało potwierdzone przez zmiany w parametrach WCA, LEPw i SFE, oraz analizę pomiarów dynamicznego kąta zwilżania.
- Membrany modyfikowane kwasem cynamonowym wykazały bardzo wysoki współczynnik odrzucenia soli w procesie odsalania (blisko 100%) przy jednoczesnym wzroście średniej wielkości porów, co również wskazuje na polepszenie właściwości przeciw zwilżających membran.
- Kwas cynamonowy można otrzymać z produktów odpadowych pochodzenia naturalnego co generuje jego niską cenę. Uzasadnia to jego wykorzystanie z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia.
- Badania potencjału bioakumulacyjnego wskazują na brak toksyczności modyfikatora i zielonego rozpuszczalnika TEP. W związku z tym kwas cynamonowy i TEP jest doskonałym związkiem w przypadku rozwiązań przyjaznym środowisku.

b) Hybrydowe membrany organiczno-nieorganiczne

- Widma ATR-FTIR potwierdziły kowalencyjne połączenia pomiędzy tlenkami metali ziem rzadkich i powierzchnią membrany poprzez silanowe łączniki. Ich dogłębna analiza wykazała, że REMO przyłącza się do membrany za pomocą dwóch wiązań: izomocznikowego i uretanowego.
- Na rodzaj występującego wiązania miała wpływ efektywność funkcjonalizacji proszków REMO za pomocą silanu. Większa ilość grup izocyjanianowych i w związku z tym mniejsza ilość pozostałych na powierzchni tlenku grup hydroksylowych powodowały preferencyjne występowanie wiązania izomocznikowego. Odwrotna sytuacja powodowała preferencyjne występowanie wiązania uretanowego.
- Tlenek prazeodymu wykazał wysokie powinowactwo do wody, czego skutkiem było zwilżenie się membrany podczas procesu odsalania.
- Tylko membrana zmodyfikowana tlenkiem holmu wykazała bardzo wysoki współczynnik odrzucenia soli w procesie odsalania (99,5 %) oraz bardzo dobry strumień permeatu ( $12,16 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ).



## BIBLIOGRAFIA





## 9. Bibliografia

- [1] Water Science School, Where is Earth's Water? | U.S. Geological Survey, U.S. Geol. Surv. (2018). <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/where-earths-water#overview> (accessed March 12, 2024).
- [2] UNESCO World Water Assessment Programme, The United Nations World Water Development Report 2021: Valuing water, 2021. <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2021> (accessed December 1, 2022).
- [3] Y.J. Lim, K. Goh, M. Kurihara, R. Wang, Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication – A review, *J. Memb. Sci.* 629 (2021) 119292. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119292>.
- [4] M. Heiranian, H. Fan, L. Wang, X. Lu, M. Elimelech, Mechanisms and models for water transport in reverse osmosis membranes: history, critical assessment, and recent developments, *Chem. Soc. Rev.* 52 (2023) 8455–8480. <https://doi.org/10.1039/d3cs00395g>.
- [5] Y. Du, B.K. Pramanik, Y. Zhang, L. Dumée, V. Jegatheesan, Recent Advances in the Theory and Application of Nanofiltration: a Review, *Curr. Pollut. Reports.* 8 (2022) 51–80. <https://doi.org/10.1007/s40726-021-00208-1>.
- [6] N. Maroufi, N. Hajilary, Nanofiltration membranes types and application in water treatment: a review, *Sustain. Water Resour. Manag.* 9 (2023) 1–20. <https://doi.org/10.1007/s40899-023-00899-y>.
- [7] R. Shoshaa, M.Y. Ashfaq, M.A. Al-Ghouti, Recent developments in ultrafiltration membrane technology for the removal of potentially toxic elements, and enhanced antifouling performance: A review, *Environ. Technol. Innov.* 31 (2023) 103162. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103162>.
- [8] I. Kammakakam, Z. Lai, Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges, *Chemosphere.* 316 (2023) 137669. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137669>.
- [9] S.F. Anis, R. Hashaikeh, N. Hilal, Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade, *J. Water Process Eng.* 32 (2019) 100941. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100941>.
- [10] A. Gul, J. Hruza, F. Yalcinkaya, Fouling and chemical cleaning of microfiltration membranes: A mini-review, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 846. <https://doi.org/10.3390/polym13060846>.
- [11] K.W. Lawson, D.R. Lloyd, Membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 124 (1997) 1–25. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00236-0).
- [12] M. Qasim, I.U. Samad, N.A. Darwish, N. Hilal, Comprehensive review of membrane design and synthesis for membrane distillation, *Desalination.* 518 (2021) 115168. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115168>.
- [13] U.K. Kesieme, N. Milne, H. Aral, C.Y. Cheng, M. Duke, Economic analysis of desalination technologies in the context of carbon pricing, and opportunities for membrane distillation, *Desalination.* 323 (2013) 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.033>.
- [14] T. Mezher, H. Fath, Z. Abbas, A. Khaled, Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies, *Desalination.* 266 (2011) 263–273. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.035>.
- [15] M. Sarai Atab, A.J. Smallbone, A.P. Roskilly, An operational and economic study of a reverse osmosis desalination system for potable water and land irrigation, *Desalination.* 397 (2016) 174–184. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.06.020>.
- [16] J. Kujawa, W. Kujawski, Driving force and activation energy in air-gap membrane distillation process, *Chem. Pap.* 69 (2015) 1438–1444. <https://doi.org/10.1515/chempap-2015-0155>.

- [17] S.S. Ray, S.S. Chen, D. Sangeetha, H.M. Chang, C.N.D. Thanh, Q.H. Le, H.M. Ku, Developments in forward osmosis and membrane distillation for desalination of waters, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 1247–1265. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0750-7>.
- [18] H. Giraldo-Mejía, Y.M. Quintero, F. Mery, F. Rodriguez, E. Curcio, H. Estay, A. Garcia, Plasma-grafting surface modifications to enhance membrane hydrophobicity for brine membrane distillation, *Desalination*. 567 (2023) 116942. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116942>.
- [19] P. Ugarte, S. Renda, M. Cano, J. Pérez, J.Á. Peña, M. Menéndez, Air-Gap Membrane Distillation of Industrial Brine: Effect of Brine Concentration and Temperature, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63 (2024) 1546–1553. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c03415>.
- [20] M. Afsari, Q. Li, E. Karbassiyazdi, H.K. Shon, A. Razmjou, L.D. Tijing, Electrospun nanofiber composite membranes for geothermal brine treatment with lithium enrichment via membrane distillation, *Chemosphere*. 318 (2023) 137902. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137902>.
- [21] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- [22] S. Wang, K. Liu, X. Yao, L. Jiang, Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications, *Chem. Rev.* 115 (2015) 8230–8293. <https://doi.org/10.1021/cr400083y>.
- [23] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551. <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
- [24] S.S. Ray, H.S. Bakshi, R. Dangayach, R. Singh, C.K. Deb, M. Ganesapillai, S.S. Chen, M.K. Purkait, Recent developments in nanomaterials-modified membranes for improved membrane distillation performance, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 1–29. <https://doi.org/10.3390/membranes10070140>.
- [25] M. Khraisheh, F. AlMomani, M. Al-Ghouti, Electrospun Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrophobic functionalized membranes for heavy metal recovery using direct contact membrane distillation, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 8151–8167. <https://doi.org/10.1002/er.5710>.
- [26] H. Zhang, B. Li, D. Sun, X. Miao, Y. Gu, SiO<sub>2</sub>-PDMS-PVDF hollow fiber membrane with high flux for vacuum membrane distillation, *Desalination*. 429 (2018) 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.004>.
- [27] B.J. Deka, J. Guo, A.K. An, Robust dual-layered omniphobic electrospun membrane with anti-wetting and anti-scaling functionalised for membrane distillation application, *J. Memb. Sci.* 624 (2021) 119089. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119089>.
- [28] Y. Yang, Y. Li, K. Goh, C.H. Tan, R. Wang, Liposomes-assisted fabrication of high performance thin film composite nanofiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 620 (2021) 118833. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118833>.
- [29] W. Jankowski, W. Kujawski, J. Kujawa, Spicing up membrane distillation: Enhancing PVDF membrane performance with cinnamic acid, *Desalination*. 575 (2024) 117304. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2024.117304>.
- [30] X. Tong, S. Liu, D. Qu, H. Gao, L. Yan, Y. Chen, J. Crittenden, Tannic acid-metal complex modified MXene membrane for contaminants removal from water, *J. Memb. Sci.* 622 (2021) 119042. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.119042>.
- [31] H. Brunn, G. Arnold, W. Körner, G. Rippen, K.G. Steinhäuser, I. Valentin, PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites, *Environ. Sci. Eur.* 35 (2023) 1–50. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>.
- [32] S.E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis, J.C. DeWitt, C. Lau, C. Ng, J.S. Smith, S.M. Roberts, Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research, John Wiley & Sons, Ltd, 2021. <https://doi.org/10.1002/etc.4890>.

- [33] Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) - ECHA, (n.d.). <https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas> (accessed March 18, 2024).
- [34] N.D. Tyrrell, A Proposal That Would Ban Manufacture, Supply, and Use of All Fluoropolymers and Most Fluorinated Reagents within the Entire EU, *Org. Process Res. Dev.* 27 (2023) 1422–1426. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00199>.
- [35] G. Szekely, The 12 principles of green membrane materials and processes for realizing the United Nations' sustainable development goals, *RSC Sustain.* 2 (2024) 871–880. <https://doi.org/10.1039/d4su00027g>.
- [36] P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* - Paul Anastas, John Warner - Oxford University Press, 2000. <https://global.oup.com/academic/product/green-chemistry-theory-and-practice-9780198506980?cc=pl&lang=en&> (accessed March 18, 2024).
- [37] W.A.F. Wae Abdulkadir, A.L. Ahmad, O.B. Seng, N.F. Che Lah, Biomimetic hydrophobic membrane: A review of anti-wetting properties as a potential factor in membrane development for membrane distillation (MD), *J. Ind. Eng. Chem.* 91 (2020) 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.005>.
- [38] M.A. Azeem, D.U. Lawal, H. Al Abdulgader, T.N. Baroud, Enhanced performance of superhydrophobic polyvinylidene fluoride membrane with sandpaper texture for highly saline water desalination in air-gap membrane distillation, *Desalination.* 528 (2022) 115603. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115603>.
- [39] S. Sun, H. Li, Y. Guo, H.Y. Mi, P. He, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, Superefficient and robust polymer coating for bionic manufacturing of superwetting surfaces with “rose petal effect” and “lotus leaf effect,” *Prog. Org. Coatings.* 151 (2021) 106090. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106090>.
- [40] S. Al-Gharabli, B. Al-Omari, W. Kujawski, J. Kujawa, How Can the Desert Beetle and Biowaste Inspire Hybrid Separation Materials for Water Desalination?, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 11268–11283. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c21649>.
- [41] J. Zhang, X. Huang, Y. Xiong, W. Zheng, W. Liu, M. He, L. Li, J. Liu, L. Lu, K. Peng, Spider silk bioinspired superhydrophilic nanofibrous membrane for efficient oil/water separation of nanoemulsions, *Sep. Purif. Technol.* 280 (2022) 119824. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119824>.
- [42] Ç.K. Söz, S. Trosien, M. Biesalski, Janus Interface Materials: A Critical Review and Comparative Study, *ACS Mater. Lett.* 2 (2020) 336–357. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00489>.
- [43] W. Barthlott, C. Neinhuis, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta.* 202 (1997) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s004250050096>.
- [44] U.U. Ghosh, S. Nair, A. Das, R. Mukherjee, S. DasGupta, Replicating and resolving wetting and adhesion characteristics of a Rose petal, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 561 (2019) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.028>.
- [45] S. Dai, W. Ding, Y. Wang, D. Zhang, Z. Du, Fabrication of hydrophobic inorganic coatings on natural lotus leaves for nanoimprint stamps, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 5523–5527. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.118>.
- [46] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, L. Jiang, Petal effect: A superhydrophobic state with high adhesive force, *Langmuir.* 24 (2008) 4114–4119. <https://doi.org/10.1021/la703821h>.
- [47] T. Nørgaard, M. Dacke, Fog-basking behaviour and water collection efficiency in Namib Desert Darkling beetles, *Front. Zool.* 7 (2010) 23. <https://doi.org/10.1186/1742-9994-7-23>.
- [48] P.K. Szewczyk, J. Knapczyk-Korczak, D.P. Ura, S. Metwally, A. Gruszczyński, U. Stachewicz, Biomimicking wetting properties of spider web from *Linothele megatheloides* with electrospun fibers, *Mater. Lett.* 233 (2018) 211–214. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.007>.

- [49] A.R. Parker, C.R. Lawrence, Water capture by a desert beetle, *Nature*. 414 (2001) 33–34. <https://doi.org/10.1038/35102108>.
- [50] S. Al-Gharabli, B. Al-Omari, W. Kujawski, J. Kujawa, Biomimetic hybrid membranes with covalently anchored chitosan – Material design, transport and separation, *Desalination*. 491 (2020) 114550. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114550>.
- [51] J. Ravi, M.H.D. Othman, T. Matsuura, M. Ro'ail Bilad, T.H. El-badawy, F. Aziz, A.F. Ismail, M.A. Rahman, J. Jaafar, Polymeric membranes for desalination using membrane distillation: A review, *Desalination*. 490 (2020) 114530. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114530>.
- [52] E. Fontananova, M.A. Bahattab, S.A. Aljlil, M. Alowairdy, G. Rinaldi, D. Vuono, J.B. Nagy, E. Drioli, G. Di Profio, From hydrophobic to hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes by gaining new insight into material's properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 56219–56231. <https://doi.org/10.1039/c5ra08388e>.
- [53] P. Saxena, P. Shukla, A comprehensive review on fundamental properties and applications of poly(vinylidene fluoride) (PVDF), *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 4 (2021) 8–26. <https://doi.org/10.1007/s42114-021-00217-0>.
- [54] Special Chem, Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Plastic: Material Properties & Other Info, *Omnexus.Specialchem.Com.* (2020). <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyvinylidene-fluoride-pvdf-plastic> (accessed March 28, 2024).
- [55] M. Zięba, T. Rusak, T. Misztal, W. Zięba, N. Marcińczyk, J. Czarnecka, S. Al-Gharabli, J. Kujawa, A.P. Terzyk, Nitrogen plasma modification boosts up the hemocompatibility of new PVDF-carbon nanohorns composite materials with potential cardiological and circulatory system implants application, *Biomater. Adv.* 138 (2022) 212941. <https://doi.org/10.1016/J.BIOADV.2022.212941>.
- [56] S.M.R. Razavi, J. Oh, R.T. Haasch, K. Kim, M. Masoomi, R. Bagheri, J.M. Slauch, N. Miljkovic, Environment-Friendly Antibiofouling Superhydrophobic Coatings, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 14509–14520. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02025>.
- [57] S.M.R. Razavi, J. Oh, S. Sett, L. Feng, X. Yan, M.J. Hoque, A. Liu, R.T. Haasch, M. Masoomi, R. Bagheri, N. Miljkovic, Superhydrophobic Surfaces Made from Naturally Derived Hydrophobic Materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 11362–11370. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02424>.
- [58] C. Piguet, Extricating erbium, *Nat. Chem.* 6 (2014) 370. <https://doi.org/10.1038/nchem.1908>.
- [59] J. Kujawa, S. Al Gharabli, A. Szymczyk, A.P. Terzyk, S. Boncel, K. Knozowska, G. Li, W. Kujawski, On membrane-based approaches for rare earths separation and extraction – Recent developments, *Coord. Chem. Rev.* 493 (2023) 215340. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215340>.
- [60] S.P. Fu, J. Rossero, C. Chen, D. Li, C.G. Takoudis, J.T. Abiade, On the wetting behavior of ceria thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Lett.* 110 (2017) 81601. <https://doi.org/10.1063/1.4973997>.
- [61] W. Jankowski, W. Kujawski, J. Kujawa, Enhanced performance of electrospun PVDF membranes modified with rare-earth metal oxides for membrane distillation: A systematic study, *Desalination*. 584 (2024) 117742. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117742>.
- [62] K.P. Nandhini, N. Cele, B.G. de la Torre, F. Albericio, Triethyl phosphate (TEP) as a green solvent for solid-phase peptide synthesis (SPPS), *Green Chem. Lett. Rev.* 17 (2024) 2330639. <https://doi.org/10.1080/17518253.2024.2330639>.
- [63] X.G. Wang, P. Qi, S.J. Zhang, S.L. Jiang, Y.C. Li, J. Sun, B. Fei, X.Y. Gu, S. Zhang, A novel flame-retardant modification strategy for UiO66-NH<sub>2</sub> by encapsulating triethyl phosphate: preparation, characterization, and multifunctional application in poly (lactic acid), *Mater. Today Chem.* 30 (2023) 101550. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2023.101550>.
- [64] Sigma-Aldrich, GENERIC EU MSDS-NO COUNTRY SPECIFIC DATA-NO OEL DATA, 2013.

- [65] S.A. Stern, R.D. Noble, *Membrane separations technology: Principles and applications*, 1996. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)90039-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)90039-1).
- [66] S. Loeb, S. Sourirajan, Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane, *ACS Adv. Chem.* 38 (1963) 117–132. <https://doi.org/10.1021/ba-1963-0038.ch009>.
- [67] W.S. Khan, R. Asmatulu, M. Ceylan, A. Jabbarnia, Recent progress on conventional and non-conventional electrospinning processes, *Fibers Polym.* 14 (2013) 1235–1247. <https://doi.org/10.1007/S12221-013-1235-8/METRICS>.
- [68] G. Taylor, P.R.S.L. A, Electrically driven jets, *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.* 313 (1969) 453–475. <https://doi.org/10.1098/rspa.1969.0205>.
- [69] S. Shi, Y. Si, Y. Han, T. Wu, M.I. Iqbal, B. Fei, R.K.Y. Li, J. Hu, J. Qu, Recent Progress in Protective Membranes Fabricated via Electrospinning: Advanced Materials, Biomimetic Structures, and Functional Applications, *Adv. Mater.* 34 (2022) 2107938. <https://doi.org/10.1002/adma.202107938>.
- [70] X. Tang, X. Yan, Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81 (2017) 378–404. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4197-7>.
- [71] M.O. Mavukkandy, S.A. McBride, D.M. Warsinger, N. Dizge, S.W. Hasan, H.A. Arafat, Thin film deposition techniques for polymeric membranes– A review, *J. Memb. Sci.* 610 (2020) 118258. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118258>.
- [72] S. Ghorabi, F.Z. Ashtiani, M. Karimi, A. Fouladitajar, B. Yousefi, F. Dorkalam, Development of a novel dual-bioinspired method for synthesis of a hydrophobic/hydrophilic polyethersulfone coated membrane for membrane distillation, *Desalination.* 517 (2021) 115242. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115242>.
- [73] J.H. Waite, N.H. Andersen, S. Jewhurst, C. Sun, Mussel adhesion: Finding the tricks worth mimicking, *J. Adhes.* 81 (2005) 297–317. <https://doi.org/10.1080/00218460590944602>.
- [74] D. Liu, J. Cao, M. Qiu, G. Zhang, Y. Hong, Enhanced properties of PVDF nanofibrous membrane with liquid-like coating for membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 295 (2022) 121282. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121282>.
- [75] T.A. Otitoju, A.L. Ahmad, B.S. Ooi, Recent advances in hydrophilic modification and performance of polyethersulfone (PES) membrane via additive blending, *RSC Adv.* 8 (2018) 22710–22728. <https://doi.org/10.1039/c8ra03296c>.
- [76] L.L. Hui Ting, Y.H. Teow, E. Mahmoudi, B.S. Ooi, Development and optimization of low surface free energy of rGO-PVDF mixed matrix membrane for membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 305 (2023) 122428. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122428>.
- [77] J. Li, L.F. Ren, H.S. Zhou, J. Yang, J. Shao, Y. He, Fabrication of superhydrophobic PDTS-ZnO-PVDF membrane and its anti-wetting analysis in direct contact membrane distillation (DCMD) applications, *J. Memb. Sci.* 620 (2021) 118924. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118924>.
- [78] C. Schlaich, M. Li, C. Cheng, I.S. Donskyi, L. Yu, G. Song, E. Osorio, Q. Wei, R. Haag, Mussel-Inspired Polymer-Based Universal Spray Coating for Surface Modification: Fast Fabrication of Antibacterial and Superhydrophobic Surface Coatings, *Adv. Mater. Interfaces.* 5 (2018) 1701254. <https://doi.org/10.1002/admi.201701254>.
- [79] J. Li, R. Wu, Z. Jing, L. Yan, F. Zha, Z. Lei, One-Step Spray-Coating Process for the Fabrication of Colorful Superhydrophobic Coatings with Excellent Corrosion Resistance, *Langmuir.* 31 (2015) 10702–10707. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02734>.
- [80] X. Li, H. Shan, M. Cao, B. Li, Facile fabrication of omniphobic PVDF composite membrane via a waterborne coating for anti-wetting and anti-fouling membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 589 (2019) 117262. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117262>.
- [81] B. Xie, G. Xu, Y. Jia, L. Gu, Q. Wang, N. Mushtaq, B. Cheng, Y. Hu, Engineering carbon nanotubes enhanced hydrophobic membranes with high performance in membrane distillation by spray coating, *J. Memb. Sci.* 625 (2021) 118978. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118978>.

- [82] W. Chen, T.J. McCarthy, Layer-by-layer deposition: A tool for polymer surface modification, *Macromolecules*. 30 (1997) 78–86. <https://doi.org/10.1021/ma961096d>.
- [83] Y.C. Woo, Y. Kim, M. Yao, L.D. Tijing, J.S. Choi, S. Lee, S.H. Kim, H.K. Shon, Hierarchical Composite Membranes with Robust Omniphobic Surface Using Layer-By-Layer Assembly Technique, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 2186–2196. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05450>.
- [84] M. Li, K.J. Lu, L. Wang, X. Zhang, T.S. Chung, Janus membranes with asymmetric wettability via a layer-by-layer coating strategy for robust membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 603 (2020) 118031. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118031>.
- [85] J. Guo, M.U. Farid, E.J. Lee, D.Y.S. Yan, S. Jeong, A. Kyoungjin An, Fouling behavior of negatively charged PVDF membrane in membrane distillation for removal of antibiotics from wastewater, *J. Memb. Sci.* 551 (2018) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.016>.
- [86] M. Abdulsalam, H.C. Man, P.S. Goh, K.F. Yunus, Z.Z. Abidin, M.I.A. Isma, A.F. Ismail, Permeability and antifouling augmentation of a hybrid PVDF-PEG membrane using nano-magnesium oxide as a powerful mediator for POME decolorization, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1–21. <https://doi.org/10.3390/polym12030549>.
- [87] W. Deng, Y. Li, Novel superhydrophilic antifouling PVDF-BiOCl nanocomposite membranes fabricated via a modified blending-phase inversion method, *Sep. Purif. Technol.* 254 (2021) 117656. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117656>.
- [88] Y. Mu, H. Feng, S. Wang, S. Zhang, J. Luan, M. Zhang, Z. Yu, G. Wang, Combined strategy of blending and surface modification as an effective route to prepare antifouling ultrafiltration membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 589 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.114>.
- [89] Z. Ma, X. Lu, C. Wu, Q. Gao, L. Zhao, H. Zhang, Z. Liu, Functional surface modification of PVDF membrane for chemical pulse cleaning, *J. Memb. Sci.* 524 (2017) 389–399. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.063>.
- [90] C. Luo, Q. Liu, Oxidant-Induced High-Efficient Mussel-Inspired Modification on PVDF Membrane with Superhydrophilicity and Underwater Superoleophobicity Characteristics for Oil/Water Separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 8297–8307. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b16206>.
- [91] S. Fang, Z. Zhang, H. Yang, G. Wang, L. Gu, L. Xia, Z. Zeng, L. Zhu, Mussel-inspired hydrophilic modification of polypropylene membrane for oil-in-water emulsion separation, *Surf. Coatings Technol.* 403 (2020) 126375. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126375>.
- [92] I.G. Wenten, K. Khoiruddin, A.K. Wardani, P.T.P. Aryanti, D.I. Astuti, A.A.I.A.S. Komaladewi, Preparation of antifouling polypropylene/ZnO composite hollow fiber membrane by dip-coating method for peat water treatment, *J. Water Process Eng.* 34 (2020) 101158. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101158>.
- [93] S. Chen, Y. Xie, T. Xiao, W. Zhao, J. Li, C. Zhao, Tannic acid-inspiration and post-crosslinking of zwitterionic polymer as a universal approach towards antifouling surface, *Chem. Eng. J.* 337 (2018) 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.057>.
- [94] S. Boributh, A. Chanachai, R. Jiratananon, Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling, *J. Memb. Sci.* 342 (2009) 97–104. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.06.022>.
- [95] H. Huang, H. Wu, Q. Chen, H. Huang, P. Zhou, G. Gao, A novel hydrophilic treatment of polyvinylidene fluoride membrane based on layer-by-layer assembly, in: *Mater. Res. Innov.*, Taylor & Francis, 2015: pp. S218–S222. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.0000000001059>.

- [96] D. Guo, Y. Xiao, T. Li, Q. Zhou, L. Shen, R. Li, Y. Xu, H. Lin, Fabrication of high-performance composite nanofiltration membranes for dye wastewater treatment: mussel-inspired layer-by-layer self-assembly, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2020) 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.078>.
- [97] X. Li, C. Liu, W. Yin, T.H. Chong, R. Wang, Design and development of layer-by-layer based low-pressure antifouling nanofiltration membrane used for water reclamation, *J. Memb. Sci.* 584 (2019) 309–323. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.05.013>.
- [98] Z. Wang, S. Lin, The impact of low-surface-energy functional groups on oil fouling resistance in membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 527 (2017) 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.063>.
- [99] M.I. Siyal, A.A. Khan, C.K. Lee, J.O. Kim, Surface modification of glass fiber membranes by fluorographite coating for desalination of concentrated saline water with humic acid in direct-contact membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 205 (2018) 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.045>.
- [100] H. Liu, S. Yang, Y. Liu, M. Miao, Y. Zhao, A. Sotto, C. Gao, J. Shen, Fabricating a pH-responsive membrane through interfacial in-situ assembly of microgels for water gating and self-cleaning, *J. Memb. Sci.* 579 (2019) 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.010>.
- [101] S.S. Ray, M. Gandhi, S.S. Chen, H.M. Chang, C.T.N. Dan, H.Q. Le, Anti-wetting behaviour of a superhydrophobic octadecyltrimethoxysilane blended PVDF/recycled carbon black composite membrane for enhanced desalination, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4 (2018) 1612–1623. <https://doi.org/10.1039/c8ew00451j>.
- [102] S. Sun, L. Zhu, X. Liu, L. Wu, K. Dai, C. Liu, C. Shen, X. Guo, G. Zheng, Z. Guo, Superhydrophobic Shish-kebab Membrane with Self-Cleaning and Oil/Water Separation Properties, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 9866–9875. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01047>.
- [103] R. Chen, Y. Wan, W. Wu, C. Yang, J.H. He, J. Cheng, R. Jetter, F.K. Ko, Y. Chen, A lotus effect-inspired flexible and breathable membrane with hierarchical electrospinning micro/nanofibers and ZnO nanowires, *Mater. Des.* 162 (2019) 246–248. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.041>.
- [104] J. Lin, F. Lin, R. Liu, P. Li, S. Fang, W. Ye, S. Zhao, Scalable fabrication of robust superhydrophobic membranes by one-step spray-coating for gravitational water-in-oil emulsion separation, *Sep. Purif. Technol.* 231 (2020) 115898. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115898>.
- [105] B. Thasma Subramanian, J.P. Alla, J.S. Essomba, N.F. Nishter, Non-fluorinated superhydrophobic spray coatings for oil-water separation applications: An eco-friendly approach, *J. Clean. Prod.* 256 (2020) 120693. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120693>.
- [106] S. Barthwal, S. Barthwal, B. Singh, N. Bahadur Singh, Multifunctional and fluorine-free superhydrophobic composite coating based on PDMS modified MWCNTs/ZnO with self-cleaning, oil-water separation, and flame retardant properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 597 (2020) 124776. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124776>.
- [107] X. An, Z. Liu, Y. Hu, Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation, *Desalination.* 432 (2018) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.063>.
- [108] S. Sinha Ray, H. Dommati, J.C. Wang, H.K. Lee, Y.I. Park, H. Park, I.C. Kim, S.S. Chen, Y.N. Kwon, Facile approach for designing a novel micropatterned antiwetting membrane by utilizing 3D printed molds for improved desalination performance, *J. Memb. Sci.* 637 (2021) 119641. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119641>.

- [109] J.W. Guo, C.F. Wang, S.H. Chen, J.Y. Lai, C.H. Lu, J.K. Chen, Highly efficient self-cleaning of heavy polyelectrolyte coated electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membrane for separation of oil/water emulsions with intermittent pressure, *Sep. Purif. Technol.* 234 (2020) 116106. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116106>.
- [110] W. Qing, Y. Wu, X. Li, X. Shi, S. Shao, Y. Mei, W. Zhang, C.Y. Tang, Omniphobic PVDF nanofibrous membrane for superior anti-wetting performance in direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 608 (2020) 118226. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118226>.
- [111] Z. Huang, G. Yang, J. Zhang, S. Gray, Z. Xie, Dual-layer membranes with a thin film hydrophilic MOF/PVA nanocomposite for enhanced antiwetting property in membrane distillation, *Desalination.* 518 (2021) 115268. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115268>.
- [112] F. Russo, C. Ursino, E. Avruscio, G. Desiderio, A. Perrone, S. Santoro, F. Galiano, A. Figoli, Innovative poly (Vinylidene fluoride) (PVDF) electrospun nanofiber membrane preparation using DMSO as a low toxicity solvent, *Membranes (Basel)*. 10 (2020) 36. <https://doi.org/10.3390/membranes10030036>.
- [113] I.M.T.A. Shigidi, The Use of Bubble Point Test in Membrane Characterisation, *Am. J. Sci. Technol.* 1 (2014) 140–144. <http://www.aascit.org/journal/ajst>.
- [114] W. Kujawski, P. Adamczak, A. Narebska, A Fully Automated System for the Determination of Pore Size Distribution in Microfiltration and Ultrafiltration Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 24 (1989) 495–506. <https://doi.org/10.1080/01496398908049787>.
- [115] T. Marino, F. Russo, A. Figoli, The formation of polyvinylidene fluoride membranes with tailored properties via vapour/non-solvent induced phase separation, *Membranes (Basel)*. 8 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.3390/membranes8030071>.
- [116] M. Pagliero, A. Comite, C. Costa, I. Rizzardi, O. Soda, A single step preparation of photothermally active polyvinylidene fluoride membranes using triethyl phosphate as a green solvent for distillation applications, *Membranes (Basel)*. 11 (2021) 896. <https://doi.org/10.3390/membranes11110896>.
- [117] K.Y. Chan, C.L. Li, D.M. Wang, J.Y. Lai, Formation of Porous Structures and Crystalline Phases in Poly(vinylidene fluoride) Membranes Prepared with Nonsolvent-Induced Phase Separation—Roles of Solvent Polarity, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 1314. <https://doi.org/10.3390/polym15051314>.
- [118] A. Bottino, G. Camera-Roda, G. Capannelli, S. Munari, The formation of microporous polyvinylidene difluoride membranes by phase separation, *J. Memb. Sci.* 57 (1991) 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81159-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81159-X).
- [119] D.M. Wang, A. Venault, J.Y. Lai, Fundamentals of nonsolvent-induced phase separation, in: *Hollow Fiber Membr. Fabr. Appl.*, Elsevier, 2021: pp. 13–56. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821876-1.00009-3>.
- [120] C.L. Li, D.M. Wang, A. Deratani, D. Quémener, D. Bouyer, J.Y. Lai, Insight into the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes by vapor-induced phase separation, *J. Memb. Sci.* 361 (2010) 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.064>.
- [121] C. Meringolo, T.F. Mastropietro, T. Poerio, E. Fontananova, G. De Filipo, E. Curcio, G. Di Profio, Tailoring PVDF Membranes Surface Topography and Hydrophobicity by a Sustainable Two-Steps Phase Separation Process, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 10069–10077. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01407>.
- [122] S. Al-Gharabli, W. Kujawski, H.A. Arafat, J. Kujawa, Tunable separation via chemical functionalization of polyvinylidene fluoride membranes using piranha reagent, *J. Memb. Sci.* 541 (2017) 567–579. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.047>.



- [123] J. Kujawa, S. Al-Gharabli, G. Wrzeszcz, K. Knozowska, R. Lagzdins, E. Talik, A. Dzedzic, P. Loulergue, A. Szymczyk, W. Kujawski, Physicochemical and magnetic properties of functionalized lanthanide oxides with enhanced hydrophobicity, *Appl. Surf. Sci.* 542 (2021) 148563. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148563>.
- [124] J.C.C. Ferreira, T.S. Monteiro, A.C. Lopes, C.M. Costa, M.M. Silva, A. V. Machado, S. Lanceros-Mendez, Variation of the physicochemical and morphological characteristics of solvent casted poly(vinylidene fluoride) along its binary phase diagram with dimethylformamide, *J. Non. Cryst. Solids.* 412 (2015) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.01.003>.
- [125] S. Al-Gharabli, J. Kujawa, Molecular activation of fluoropolymer membranes via base piranha treatment to enhance transport and mitigate fouling – new materials for water purification, *J. Memb. Sci.* 624 (2021) 119105. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119105>.
- [126] S. Al-Gharabli, J. Kujawa, M.O. Mavukkandy, H.A. Arafat, Functional groups docking on PVDF membranes: Novel Piranha approach, *Eur. Polym. J.* 96 (2017) 414–428. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.029>.
- [127] Y. Xiao, J. Zheng, Y. He, L. Wang, Droplet and bubble wetting behaviors: The roles of surface wettability and roughness, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 653 (2022) 130008. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130008>.
- [128] Y. Chen, M. Tian, X. Li, Y. Wang, A.K. An, J. Fang, T. He, Anti-wetting behavior of negatively charged superhydrophobic PVDF membranes in direct contact membrane distillation of emulsified wastewaters, *J. Memb. Sci.* 535 (2017) 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.040>.
- [129] J. Liu, J. Xiong, X. Ju, B. Gao, L. Wang, M. Sillanpää, Streaming potential for identification of foulants adsorption on PVDF membrane surface, *J. Memb. Sci.* 566 (2018) 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.09.024>.
- [130] D. O'hagan, Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C–F bond, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 308–319. <https://doi.org/10.1039/b711844a>.
- [131] N. Awanis Hashim, Y. Liu, K. Li, Stability of PVDF hollow fibre membranes in sodium hydroxide aqueous solution, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 1565–1575. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.12.019>.
- [132] M. mi Tao, F. Liu, B. rong Ma, L. xin Xue, Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion, *Desalination.* 316 (2013) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.005>.
- [133] L. Francis, F.E. Ahmed, N. Hilal, Electrospun membranes for membrane distillation: The state of play and recent advances, *Desalination.* 526 (2022) 115511. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115511>.
- [134] A.S. Niknejad, S. Bazgir, A. Sadeghzadeh, M.M.A. Shirazi, Styrene-acrylonitrile (SAN) nanofibrous membranes with unique properties for desalination by direct contact membrane distillation (DCMD) process, *Desalination.* 488 (2020) 114502. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114502>.
- [135] L. Martínez, J.M. Rodríguez-Maroto, Membrane thickness reduction effects on direct contact membrane distillation performance, *J. Memb. Sci.* 312 (2008) 143–156. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2007.12.048>.
- [136] G.C. Sarti, C. Gostoli, S. Matulli, Low energy cost desalination processes using hydrophobic membranes, *Desalination.* 56 (1985) 277–286. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(85\)85031-1](https://doi.org/10.1016/0011-9164(85)85031-1).
- [137] A.E. Anqi, A.A. Mohammed, Evaluating critical influencing factors of desalination by membrane distillation process—using multi-criteria decision-making, *Membranes (Basel).* 11 (2021) 1–22. <https://doi.org/10.3390/membranes11030164>.

- [138] P. Yadav, J. Pandey, R. Nagarajan, Tuning the thiophilicity of Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> (PrO<sub>1.833</sub>) through Pb-substitution to append efficient adsorption characteristics, *Appl. Surf. Sci.* 591 (2022) 153111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153111>.
- [139] R.A. El-Salamony, A.S. Al-Fatesh, K. Acharya, A.A.M. Abahussain, A. Bagabas, N.S. Kumar, A.A. Ibrahim, W.U. Khan, R. Kumar, Carbon Dioxide Valorization into Methane Using Samarium Oxide-Supported Monometallic and Bimetallic Catalysts, *Catalysts*. 13 (2023) 113. <https://doi.org/10.3390/catal13010113>.
- [140] S. Marasini, H. Yue, S.L. Ho, J.A. Park, S. Kim, K.H. Jung, H. Cha, S. Liu, T. Tegafaw, M.Y. Ahmad, A. Ghazanfari, K.S. Chae, Y. Chang, G.H. Lee, Synthesis, characterizations, and 9.4 tesla t<sub>2</sub> mr images of polyacrylic acid-coated terbium(iii) and holmium(iii) oxide nanoparticles, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1355. <https://doi.org/10.3390/nano11051355>.
- [141] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, Basic properties of rare earth oxides, *Appl. Catal. A Gen.* 356 (2009) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.12.019>.
- [142] G. Azimi, R. Dhiman, H.M. Kwon, A.T. Paxson, K.K. Varanasi, Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics, *Nat. Mater.* 12 (2013) 315–320. <https://doi.org/10.1038/nmat3545>.
- [143] S. Khan, G. Azimi, B. Yildiz, K.K. Varanasi, Role of surface oxygen-to-metal ratio on the wettability of rare-earth oxides, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 61601. <https://doi.org/10.1063/1.4907756/29183>.
- [144] S. Tardio, M.L. Abel, R.H. Carr, J.F. Watts, The interfacial interaction between isocyanate and stainless steel, *Int. J. Adhes. Adhes.* 88 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.10.008>.
- [145] N. Dhananjaya, H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, B. Rudraswamy, S.C. Sharma, D. V. Sunitha, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, Effect of different fuels on structural, thermo and photoluminescent properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 96 (2012) 532–540. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.04.067>.
- [146] D.A. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, A.F. Zatsepin, Y.A. Kuznetsova, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, V.Y. Shur, A.A. Esin, E.Z. Kurmaev, Electronic structure, charge transfer, and intrinsic luminescence of gadolinium oxide nanoparticles: Experiment and theory, *Appl. Surf. Sci.* 436 (2018) 697–707. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.12.086>.
- [147] M.S. Hassan, M.S. Akhtar, K.B. Shim, O.B. Yang, Morphological and electrochemical properties of crystalline praseodymium oxide nanorods, *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 735–740. <https://doi.org/10.1007/S11671-010-9547-8/FIGURES/6>.
- [148] Q. Zeng, Size matching effect on Wenzel wetting on fractal surfaces, *Results Phys.* 10 (2018) 588–593. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2018.07.010>.
- [149] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu, Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860. <https://doi.org/10.1002/ADMA.200290020>.
- [150] J. Li, C.X. Li, Q.Y. Chen, J.T. Gao, J. Wang, G.J. Yang, C.J. Li, Super-Hydrophobic Surface Prepared by Lanthanide Oxide Ceramic Deposition Through PS-PVD Process, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 398–408. <https://doi.org/10.1007/S11666-016-0499-0/FIGURES/11>.
- [151] B. Li, L. Guo, L. Ge, H.F. Kwok, Pearson's principle-inspired hollow metal sulfide for amplified photoelectrochemical immunoassay for disease-related protein, *Biosens. Bioelectron.* 221 (2023) 114210. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114210>.
- [152] Q. Wen, B. Feng, Y. Chen, Rare-Earth Metal Phosphinidene Complexes: A Trip from Bridging One to Terminal One, *Acc. Chem. Res.* 56 (2023) 3343–3357. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00429>.
- [153] K.H. Fausia, B. Nharangatt, R.N. Vinayakan, A.R. Ramesh, V. Santhi, K.R. Dhandapani, T.P. Manoj, R. Chatanathodi, D. Jose, K. Sandeep, Probing the Structural Degradation of CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals in the Presence of H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>S: How Weak Interactions and HSAB Matter, *ACS Omega*. 11 (2023) 9. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09600>.

- [154] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C. a. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, 1999. <https://www.wiley.com/en-ie/Advanced+Inorganic+Chemistry%2C+6th+Edition-p-9780471199571> (accessed March 11, 2024).
- [155] C.M. Hansen, *Methods of characterization - surfaces*, in: *Hansen Solubility Parameters A Users Handbook*, Second Ed., CRC Press, 2007: pp. 113–123. <https://doi.org/10.1201/9781420006834>.
- [156] S. Seck, S. Magana, A. Prébé, F. Niepceron, V. Bounor-Legaré, J. Bigarré, P. Buvat, J.F. Gérard, PVDF-HFP/silica-SH nanocomposite synthesis for PEMFC membranes through simultaneous one-step sol-gel reaction and reactive extrusion, *Mater. Chem. Phys.* 163 (2015) 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.07.014>.
- [157] M.O. Mavukkandy, M.R. Bilad, J. Kujawa, S. Al-Gharabli, H.A. Arafat, On the effect of fumed silica particles on the structure, properties and application of PVDF membranes, *Sep. Purif. Technol.* 187 (2017) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.077>.
- [158] T.A. Agbaje, S. Al-Gharabli, M.O. Mavukkandy, J. Kujawa, H.A. Arafat, PVDF/magnetite blend membranes for enhanced flux and salt rejection in membrane distillation, *Desalination.* 436 (2018) 69–80. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.012>.
- [159] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- [160] D. Locatelli, V. Barbera, L. Brambilla, C. Castiglioni, A. Sironi, M. Galimberti, Tuning the solubility parameters of carbon nanotubes by means of their adducts with janus pyrrole compounds, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–21. <https://doi.org/10.3390/nano10061176>.
- [161] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, Pearson, 2018.
- [162] Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, G. Scarel, M. Fanciulli, Film and interface layer composition of rare earth (Lu, Yb) oxides deposited by ALD, *Top. Appl. Phys.* 106 (2006) 127–142. [https://doi.org/10.1007/11499893\\_9](https://doi.org/10.1007/11499893_9).
- [163] J. Kujawa, M. Zięba, W. Zięba, S. Al-Gharabli, W. Kujawski, A.P. Terzyk, Hedgehog-like structure, PVDF- carbon nanohorn hybrid membranes for improved removal of VOCs from water, *Chem. Eng. J.* 438 (2022) 135574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135574>.
- [164] M. Alberto, C. Skuse, M. Tamaddondar, P. Gorgojo, Immobilized graphene oxide-based membranes for improved pore wetting resistance in membrane distillation, *Desalination.* 537 (2022) 115898. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115898>.
- [165] B. Eryildiz, B. Ozbey-Unal, Y.Z. Menciloglu, B. Keskinler, I. Koyuncu, Development of robust superhydrophobic PFA/TMI/PVDF membrane by electrospinning/electrospraying techniques for air gap membrane distillation, *J. Appl. Polym. Sci.* 140 (2023) 53635. <https://doi.org/10.1002/app.53635>.
- [166] A. Abdel-Karim, J.M. Luque-Alled, S. Leaper, M. Alberto, X. Fan, A. Vijayaraghavan, T.A. Gad-Allah, A.S. El-Kalliny, G. Szekely, S.I.A. Ahmed, S.M. Holmes, P. Gorgojo, PVDF membranes containing reduced graphene oxide: Effect of degree of reduction on membrane distillation performance, *Desalination.* 452 (2019) 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.11.014>.
- [167] Y.C. Woo, Y. Chen, L.D. Tijing, S. Phuntsho, T. He, J.S. Choi, S.H. Kim, H.K. Shon, CF<sub>4</sub> plasma-modified omniphobic electrospun nanofiber membrane for produced water brine treatment by membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 529 (2017) 234–242. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.063>.
- [168] M.R.S. Kebria, A. Rahimpour, G. Bakeri, R. Abedini, Experimental and theoretical investigation of thin ZIF-8/chitosan coated layer on air gap membrane distillation performance of PVDF membrane, *Desalination.* 450 (2019) 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.023>.

- [169] Y.C. Woo, L.D. Tijing, M.J. Park, M. Yao, J.S. Choi, S. Lee, S.H. Kim, K.J. An, H.K. Shon, Electrospun dual-layer nonwoven membrane for desalination by air gap membrane distillation, *Desalination*. 403 (2017) 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.09.009>.
- [170] S. Al-Gharabli, Z. Flanc, K. Pianka, A.P. Terzyk, W. Kujawski, J. Kujawa, Porcupine quills-like-structures containing smart PVDF/chitosan hybrids for anti-fouling membrane applications and removal of hazardous VOCs, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139281. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139281>.
- [171] B. Sun, M. Wu, H. Zhen, Y. Jia, P. Li, Z. Yuan, X. Li, G. He, X. Jiang, Tailored PVDF membrane with coordinated interfacial nano/micro-structure for enhanced membrane distillation, *Desalination*. 573 (2024) 117177. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117177>.
- [172] T. Pan, J. Liu, N. Deng, Z. Li, L. Wang, Z. Xia, J. Fan, Y. Liu, ZnO Nanowires@PVDF nanofiber membrane with superhydrophobicity for enhanced anti-wetting and anti-scaling properties in membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 621 (2021) 118877. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118877>.
- [173] H. Li, H. Feng, M. Li, X. Zhang, Engineering a covalently constructed superomniphobic membrane for robust membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 644 (2022) 120124. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120124>.
- [174] M.H. Abd Aziz, M.H. Dzarfan Othman, N.H. Alias, T. Nakayama, Y. Shingaya, N.A. Hashim, T.A. Kurniawan, T. Matsuura, M.A. Rahman, J. Jaafar, Enhanced omniphobicity of mullite hollow fiber membrane with organosilane-functionalized TiO<sub>2</sub> micro-flowers and nanorods layer deposition for desalination using direct contact membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 607 (2020) 118137. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118137>.
- [175] M. Asadolahi, H. Fashandi, Single-Step, Nanoparticle-Free, and Durable Omniphobic Modification of the Poly(vinylidene fluoride) Electrospun Membrane Surface toward Enhancing Membrane Distillation, *ACS Appl. Polym. Mater.* 5 (2023) 5246–5259. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00693>.
- [176] L.H. Chen, Y.R. Chen, A. Huang, C.H. Chen, D.Y. Su, C.C. Hsu, F.Y. Tsai, K.L. Tung, Nanostructure depositions on alumina hollow fiber membranes for enhanced wetting resistance during membrane distillation, *J. Memb. Sci.* 564 (2018) 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.011>.
- [177] O. Ozdemir, S.I. Karakashev, A. V. Nguyen, J.D. Miller, Adsorption and surface tension analysis of concentrated alkali halide brine solutions, *Miner. Eng.* 22 (2009) 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.08.001>.
- [178] J. Costanza, D.G. Lynch, R.S. Boethling, J.A. Arnot, Use of the bioaccumulation factor to screen chemicals for bioaccumulation potential, *Environ. Toxicol. Chem.* 31 (2012) 2261–2268. <https://doi.org/10.1002/etc.1944>.
- [179] D. Cserbik, P.E. Redondo-Hasselerharm, M.J. Farré, J. Sanchís, A. Bartolomé, A. Paraian, E.M. Herrera, J. Caixach, C.M. Villanueva, C. Flores, Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and other emerging contaminants in drinking water, *Npj Clean Water*. 6 (2023) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41545-023-00236-y>.
- [180] J.M. Conder, R.A. Hoke, W. De Wolf, M.H. Russell, R.C. Buck, Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 995–1003. <https://doi.org/10.1021/es070895g>.
- [181] X. Du, M. Alipanahrostami, W. Wang, T. Tong, Long-Chain PFASs-Free Omniphobic Membranes for Sustained Membrane Distillation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 14 (2022) 23808–23816. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c01499>.

- [182] J. Kujawa, S. Al-Gharabli, W. Kujawski, K. Knozowska, Molecular Grafting of Fluorinated and Nonfluorinated Alkylsiloxanes on Various Ceramic Membrane Surfaces for the Removal of Volatile Organic Compounds Applying Vacuum Membrane Distillation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 6571–6590. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14835>.
- [183] H.F. Tan, W.L. Tan, N. Hamzah, M.H.K. Ng, B.S. Ooi, C.P. Leo, Membrane distillation crystallization using PVDF membrane incorporated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanocellulose, *Water Sci. Technol. Water Supply*. 20 (2020) 1629–1642. <https://doi.org/10.2166/ws.2020.068>.
- [184] L. Wang, C. Zhang, S. Zheng, Organic-inorganic poly(hydroxyether of bisphenol A) copolymers with double-decker silsesquioxane in the main chains, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 19344–19352. <https://doi.org/10.1039/c1jm13596a>.



## DOROBEK NAUKOWY





## 10. Dorobek naukowy doktoranta

### Podsumowanie dorobku naukowego

	Podczas studiów doktoranckich	Ogółem
<b>PUBLIKACJE</b>		
<b>IF sumaryczny: 49,251; Punkty MNiSW suma: 1080 pkt</b>		
Publikacje w czasopismach z IF	6	7
Liczba cytowań (bez autocytacji)	13	36
<b>KONFERENCJE</b>		
Prezentacje na konferencjach – ogółem (w tym międzynarodowe)	6(4)	6(4)
Referaty	4(3)	4(3)
Postery	2(1)	2(1)

#### Publikacje:

- **W. Jankowski**, W. Kujawski, J. Kujawa; *Enhanced performance of electrospun PVDF membranes modified with rare-earth metal oxides for membrane distillation: A systematic study*; Desalination 584 (2024) 117742
- **W. Jankowski**, W. Kujawski, J. Kujawa; *Spicing up membrane distillation: Enhancing PVDF membrane performance with cinnamic acid*; Desalination 575 (2024) 117304
- J. Kujawa, K. Pianka, S. Al-Gharabli, **W. Jankowski**, Z. Flanc, W. Kujawski; *Rare earth metal oxides smart modifiers in 3D re-entrant surface architecture for efficient membrane separation*; Desalination 586 (2024) 117788
- M. Nowak, D. Misic, S. Koter, **W. Jankowski**, T. Półbrat, A. Trusek, I. Zizovic; *The antimicrobial substance's content influences the membrane blocking mechanism in cross-flow filtration – Flow cytometric assessment of the membrane's activity*; Journal of Water Process Engineering 56 (2023) 104371

- **W. Jankowski**, G. Li, W. Kujawski, J. Kujawa; *Recent development of membranes modified with natural compounds: Preparation methods and applications in water treatment*; Separation and Purification Technology 302 (2022) 122101
- S. Al-Gharabli, Z. Abu El-Rub, E.M. Hamad, W. Kujawski, Z. Flanc, K. Pianka, **W. Jankowski**, J. Kujawa; *Toward anti-fouling properties and enhanced performance in separation process - carbon nanotubes - PVDF hybrids*; Applied Surface Science 602 (2022) 154341 Contents
- M. Jankowska, B. Lapięd, **W. Jankowski**, M. Stankiewicz; *The unusual action of essential oil component, menthol, in potentiating the effect of the carbamate insecticide, bendiocarb*; Pesticide Biochemistry and Physiology 158 (2019) 101–111

#### Staże i kursy naukowe:

- Staż międzynarodowy – Mobilność dla doktorantów – Inicjatywa Doskonałości Uniwersytet Badawczy: “ *Preparation of electrospun PVDF membranes with green solvents (TEP, DMSO)*”, 11 Maja 2023 – 10 Czerwca 2023, Uniwersytet Technologii i Ekonomii w Budapeszcie, Budapeszt, Węgry
- Międzynarodowy kurs doktorancki organizowany przez Instytut Szwedzki, “*Membrane processes*”, jako część projektu “*NoMicroBaltic – Towards the removal of microplastics and emerging pollutants from water bodies in Baltic region*”, 9-12 Października 2023, Tbiliski Uniwersytet Państwowy im. Ivane Javakhishvili, Tbilisi, Gruzja

### Granty:

- Grants4NCUStudents – Inicjatywa Doskonałości Uniwersytet Badawczy – *“What does PVDF polymer and lanthanide oxide have in common?”*, Maj 2021 – Maj 2022, Toruń, Polska – kierownik projektu
- Wydziałowy grant dla młodych naukowców – *“Membrane modification for membrane separation processes using naturally occurring substances”* Maj 2021 – Styczeń 2022, Toruń, Polska – kierownik projektu

### Konferencje naukowe:

- Konferencja międzynarodowa „2<sup>nd</sup> Membrane Materials – Modification and Separation (2M3-S)”, 26-28 Września 2023, Toruń, Polska, – *“A Closer Look: Characterizing and Optimizing PVDF Nanofibrous Membranes Modified by Rare Earth Oxides”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – wystąpienie ustne
- XIV Konferencja międzynarodowa “Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska – MEMPEP 2023”, 21-24 Czerwca 2023, Zakopane - Kościelisko, Polska – *“Cinnamic acid as a natural membrane modifier for membrane distillation”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – wystąpienie ustne
- Konferencja międzynarodowa „Imagine Membrane”, 26-31 Marca 2023, Azory, Portugalia, – *“Does the modification of the PVDF membrane with lanthanide oxides improve their efficiency in the membrane distillation process?”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – poster

- XVI Membranowa Szkoła Letnia „Membrany i procesy membranowe w teorii i praktyce” 20-22 Lipca 2022, Szczecin, Polska, – *“What can the marriage of PVDF and lanthanide oxides bring to the membrane science?”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – poster
- Konferencja międzynarodowa „Devátý ročník WSP - Workshopu studentských prací – CZEMP”, 24 Listopada 2021, Stráži pod Ralskem, Republika Czeska – *“PVDF membranes modified with natural substances for watertreatment processes”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – wystąpienie ustne (online)
- Konferencja międzynarodowa „Membrane Materials – Modification and Separation (M3–S)”, 6-8 Września 2021, Toruń, Polska, – *“PVDF membranes modified with natural substances for membrane distillation”*, **W. Jankowski**, J. Kujawa – wystąpienie ustne

#### **Nagrody:**

- Zespołowa nagroda II stopnia Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za osiągnięcia w dziedzinie naukowej w 2023, 1 Lipca 2024, Toruń, Polska
- Zespołowa nagroda I stopnia Rektora Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu za osiągnięcia w dziedzinie naukowej w 2022 r., 27 Czerwca 2023, Toruń, Polska
- Nagroda Polskiego Towarzystwa Membranowego za najlepsze wystąpienie ustne na MEMPEP 2023, 21-24 Czerwca 2023, Zakopane - Kościelisko, Polska