



Ministerul Național al Educației

Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii



Teză de doctorat

Doctorand:

Ing. Mădălina OPREA

Coordonator științific:

Prof. Dr. Ing. Habil. Ioan Ștefan VOICU

BUCUREȘTI

2023

Materiale polimerice pentru aplicații în hemodializă și osteointegrare

Doctorand:

Ing. Mădălina OPREA

Coordonator științific:

Prof. Dr. Ing. Habil. Ioan Ștefan VOICU

Cuprins

Capitolul I: Introducere

1. Introducere în tehnologia membranelor
 - 1.1. O scurtă istorie a membranelor polimerice
 - 1.2. Principiile din spatele procesului de inversare a fazelor
 - 1.3. Metode de optimizare a proprietăților și performanțelor membranelor
2. Polimeri utilizați pentru sinteza membranelor
 - 2.1. Polimeri naturali - Acetatul de celuloză
 - 2.2. Polimeri sintetici – Polisulfona

Capitolul II: Nanocompozite pe bază de celuloză bacteriană funcționalizată și poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerat)

1. Introducere
2. Materiale și metode
 - 2.1 Materiale
 - 2.2 Funcționalizarea suprafeței BC
 - 2.3 Sinteza bureților nanocompoziți
 - 2.4 Tehnici de caracterizare
3. Rezultate și discuții
 - 3.1 Încorporarea PHBV în bureți
 - 3.2 ATR FT-IR
 - 3.3 TGA, DTG
 - 3.4 Analiza cinetică
 - 3.5 DSC
 - 3.6 DMA
 - 3.7 SEM
 - 3.8 Gradul de gonflare în PBS
4. Concluzii parțiale

Capitolul III: Membrane din acetat de celuloză încărcate cu zinc pentru potențiale aplicații biomedicale

1. Introducere
2. Materiale și metode

Materiale polimerice pentru aplicații în hemodializă și osteointegrare

- 2.1 Sinteza membranelor hibride**
- 2.2 Tehnici de caracterizare**
- 3. Rezultate și discuții**
 - 3.1 ATR FT-IR**
 - 3.2 TGA, DTG**
 - 3.3 DSC**
 - 3.4 SEM**
 - 3.5 EDS**
 - 3.6 Gradul de gonflare**
 - 3.7 Activitatea antibacteriană**
- 4. Concluzii parțiale**

Capitolul IV: Membrane din acetat de celuloză funcționalizate cu eter coroană cu potențiale aplicații în osteointegrare

- 1. Introducere**
- 2. Materiale și metode**
 - 2.1 Materiale**
 - 2.2 Funcționalizarea suprafeței membranelor cu AB15C5**
 - 2.3 Biomineralizarea membranelor funcționalizate**
 - 2.4 Tehnici de caracterizare**
- 3. Rezultate și discuții**
 - 3.1 ATR FT-IR**
 - 3.2 Raman**
 - 3.3 XPS**
 - 3.4 TGA, DTG**
 - 3.5 Teste mecanice**
 - 3.6 Studii de biomineralizare**
- 4. Concluzii parțiale**

Capitolul V: O nouă generație de membrane pe bază de polisulfonă și oxid redus de grafenă funcționalizat cu eter coroană cu potențiale aplicații în hemodializă

- 1. Introducere**
- 2. Materiale și metode**
 - 2.1 Materiale**

2.2 Funcționalizarea rGO-NH₂ cu CE

2.3 Sinteza membranelor compozite PSF/rGO-NH₂-CE

2.4 Testarea eficienței de retenție a ionilor metalici

2.5 Tehnici de caracterizare

3. Rezultate și discuții

3.1 Caracterizarea rGO-NH₂ funcționalizat

3.2 Caracterizarea membranelor compozite PSF/rGO-NH₂-CE

4. Concluzii parțiale

Capitolul VI: Concluzii generale

Capitolul VII: Contribuții originale și realizări științifice în domeniul de cercetare

Referințe

Lista de publicații științifice

Capitolul I a fost publicat parțial ca:

Oprea, M.; Voicu, S.I. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers* 2020, 247, 116683.

Oprea, M.; Voicu, Ș.I. Recent advances in applications of cellulose derivatives-based composite membranes with hydroxyapatite. *Materials* 2020, 13(11), 2481.

Oprea, M.; Voicu, Ș.I. Cellulose-based composites with graphene for tissue engineering applications. *Materials* 2020, 13(23), 5347.

Oprea, M.; Panaitescu, D.M. Nanocellulose hybrids with metal oxides for biomedical applications, *Molecules* 2020, 20(18), 4045.

Capitolul II a fost publicat în totalitate ca:

Oprea, M., Panaitescu, D. M., Nicolae, C. A., Gabor, A. R., Frone, A. N., Raditoiu, V., Trusca, R.; Casarica, A. Nanocomposites from functionalized bacterial cellulose and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymer degradation and stability* 2021, 179, 109203.

Capitolul III a fost publicat în totalitate ca:

Oprea, M.; Ficai, A.; Ilie, C.; Trusca, R.; Oprea, O.C.; Serbanescu, O.S.; Voicu, S.I. Zinc-loaded cellulose acetate membranes with potential biomedical applications. *UPB Scientific Bulletin* 2022, 84(2), 15-30.

Capitolul IV a fost publicat în totalitate ca:

Oprea, M.; Pandele, A.M.; Nicoara, A.I.; Nicolescu, A.; Deleanu, C.; Voicu, S.I. Crown ether-functionalized cellulose acetate membranes with potential applications in osseointegration, *International Journal of Biological Macromolecules* 2023, 230, 123162.

Capitolul V a fost publicat în totalitate ca:

Pandele, A.M.; Oprea, M.; Dutu, A.A.; Miculescu, F.; Voicu, S.I. A Novel Generation of Polysulfone/Crown Ether-Functionalized Reduced Graphene Oxide Membranes with Potential Applications in Hemodialysis. *Polymers* 2022, 14, 148.

Mădălina OPREA

Capitolul I

Introducere

Scopul metodelor de modificare a materialelor polimerice cu aplicații biomedicale dezvoltate în această teză constă în îmbunătățirea stabilității acestora în mediul fiziologic, conferirea unui caracter antibacterian, creșterea capacității de biomineralizare *in vitro* pentru aplicații în osteointegrare precum și îmbunătățirea capacității de retenție a metalelor grele pentru aplicații în hemodializă.

Prin importanța, noutatea și actualitatea ei, această temă este încadrată cu prioritate în preocupările internaționale și naționale ale cercetătorilor. Ipoteza de cercetare constă în obținerea de materiale polimerice funcționalizate și compozite pentru aplicații în hemodializă și osteointegrare având ca obiective pentru rezolvare în cadrul cercetării științifice: sinteza și caracterizarea nanocompozitelor pe bază de celuloză bacteriană funcționalizată și poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) cu stabilitate îmbunătățită în mediul fiziologic, sinteza și caracterizarea membranelor pe bază de acetat de celuloză încărcate cu zinc cu proprietăți antibacteriene, sinteza și caracterizarea membranelor pe bază de acetat de celuloză funcționalizate cu eter coroață cu capacitate crescută de biomineralizare și sinteza și caracterizarea membranelor compozite pe bază de polisulfonă și oxid redus de grafenă funcționalizat cu eter coroață cu potențial ridicat de retenție a metalelor grele.

Obiectivele cercetării sunt îndeplinite prin dezvoltarea unor metode, revoluționare și facile de modificare a substraturilor polimerice selectate. Inițial, substratul polimeric a fost reprezentat de celuloza bacteriană (BC) care a fost funcționalizată prin aminare (BCA) și apoi modificată prin impregnare cu o soluție de poliester bacterian, poli (3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (PHBV), pentru a-i îmbunătăți stabilitatea chimică și proprietățile mecanice astfel încât materialul nanocompozit obținut să fie pretabil pentru aplicații biomedicale, în special pentru osteointegrare. Deși rezultatele obținute au fost favorabile, principalele dezavantaje ale celulozei bacteriene constă în prețul de producție ridicat și randamentul volumetric scăzut precum și lipsa capacității de producție pe scară largă. Prin urmare, a fost făcută tranziția către un substrat celulozic mai eficient din punct de vedere economic, mai exact acetatul de celuloză. Primele studii au vizat introducerea unui caracter antibacterian acetatului de celuloză, deoarece atât în procesul de hemodializă cât și în cel de osteointegrare, contaminarea bacteriană reprezintă o problemă majoră ce poate provoca complicații sistemice precum septicemia. În acest scop au fost pregătite materiale hibride prin sinteza *in situ* a compușilor pe bază de zinc pe suprafața membranelor din acetat de celuloză (CA), utilizând o

metodă simplă bazată pe impregnarea cu săruri de zinc și precipitare alcalină. În continuare a fost vizată creșterea capacității de biomineralizare a membranelor din acetat de celuloză pentru aplicații în osteointegrare. În acest studiu, suprafața membranelor comerciale de acetat de celuloză a fost funcționalizată cu eter 4'-aminobenzo-15-coroana-5, folosind o abordare de legare covalentă. Ultimul studiu a vizat extinderea abordării de funcționalizare covalentă a suprafeței către un material de umplură (oxid de grafenă redus), materialul funcționalizat fiind apoi utilizat pentru sinteza de membrane compozite pe bază de polisulfonă. Polisulfona a fost aleasă ca substrat polimeric în acest caz deoarece materialele sintetizate au ca aplicație detoxifierea organismului în caz de otrăvire cu metale grele prin procesul de „hemodializă de o zi”, iar, conform studiilor de literatură polisulfona prezintă o hemocompatibilitate crescută și nu produce un răspuns imun substanțial comparativ cu membranele pe bază de celuloză. Membranele sintetice de polisulfonă au fost modificate cu oxid de grafenă redus funcționalizat cu eter coroață, un compus organic cu capacitate mare de complexare a ionilor metalici.

Rezultatele studiilor au arătat că materialele polimerice modificate prin metodele dezvoltate în cadrul acestei teze au prezentat stabilitate ridicată în mediul fiziologic, activitate antimicrobiană extinsă împotriva bacteriilor Gram negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram pozitive (*Staphylococcus aureus*), capacitate crescută de biomineralizare *in vitro* și îmbunătățirea abilității de adsorbție a ionilor metalici.

1. Introducere în tehnologia membranelor

Membranele pot fi definite ca medii de filtrare subțiri, semi-permeabile, care acționează ca o barieră între două faze distincte și permit trecerea unor molecule specifice doar atunci când sunt expuse la o forță motrice, cum ar fi un gradient de presiune sau de concentrație. Din punctul de vedere al capacității de separare, membranele pot fi clasificate în membrane de microfiltrare (MF), ultrafiltrare (UF), osmoză inversă (RO) și nanofiltrare (NF) (Fig. 1) [4].

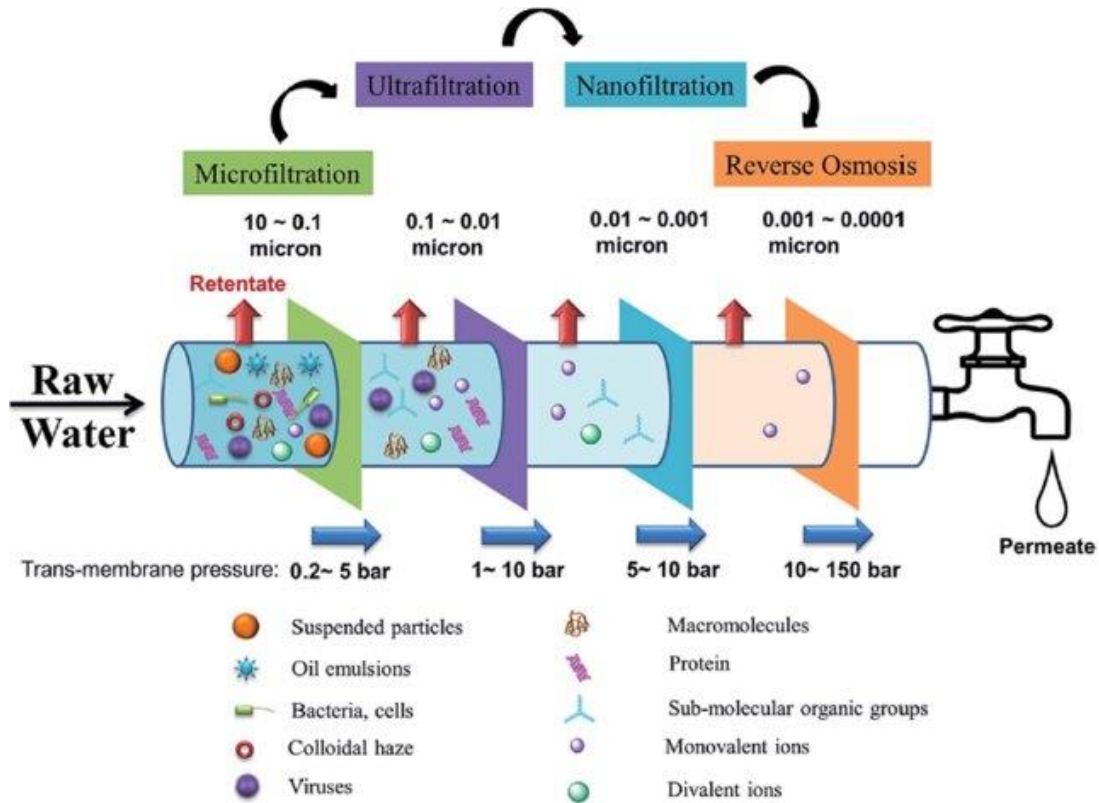


Figura 1. Reprezentare schematică a diferitelor tipuri de procese de filtrare prin membrane, de la 100 nm (microfiltrare) până la 0.1 nm (osmoză inversă) [7].

1.1 O scurtă istorie a membranelor polimerice

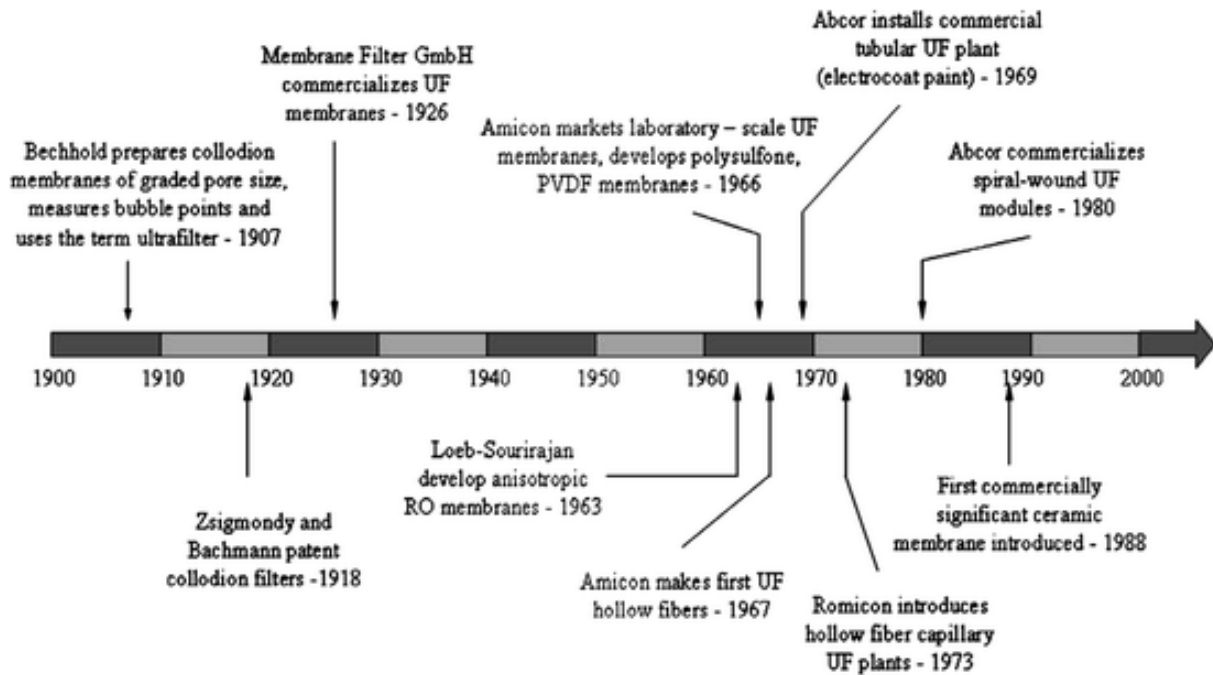


Figura 2. Momente importante din istoria membranelor polimerice [15].

1.2 Principiile din spatele procesului de inversare a fazelor

Principiul din spatele metodei inversării de fază este o demixare lichid-lichid a unei soluții polimerice într-o fază bogată în polimer și una săracă în polimer, urmată de solidificarea fazei cu cea mai mare concentrație de polimer [21]. În funcție de factorul care inițiază procesul de demixare, inversarea de fază poate fi împărțită în: precipitare prin imersie, separare de fază indusă termic, separare de fază indusă de vapori și separare de fază indusă prin evaporare (Fig. 3) [22].

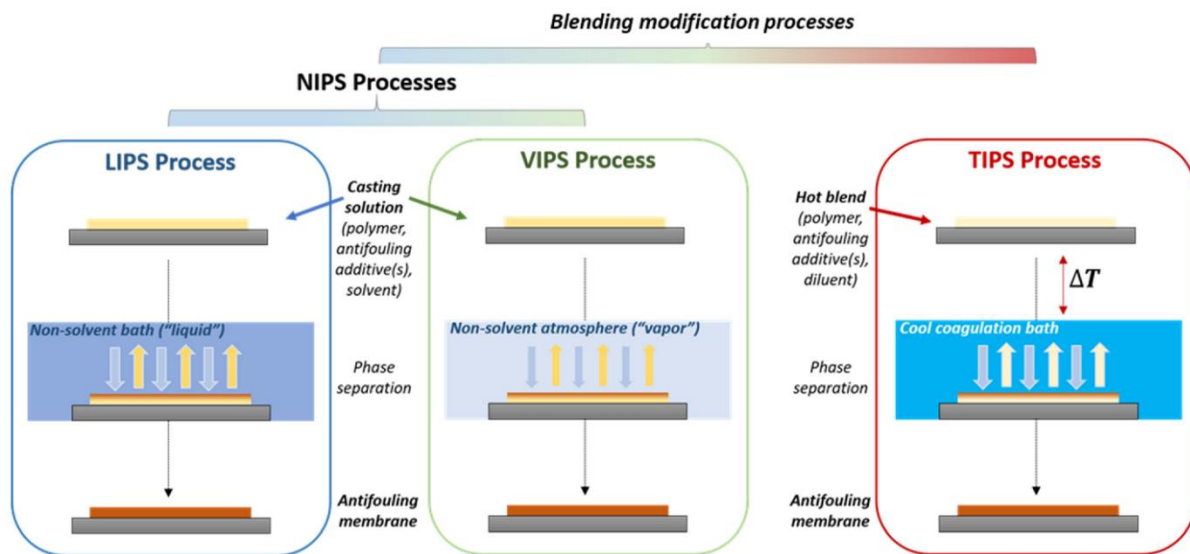


Figura 3. Reprezentare schematică a diferitelor tipuri de inversie de fază [23].

Toate variațiile procesului de inversare a fazelor produc membrane ale căror structuri se formează datorită unei combinații de separare a fazelor și transfer de masă și se bazează pe principii termodinamice similare. Aceste aspecte termodinamice ale formării membranei pot fi descrise folosind o diagramă de fază ternară construită prin calcule teoretice ale limitelor

binodale și spinodale bazate pe teoria Flory-Huggins pentru sisteme cu trei componente [27, 28].

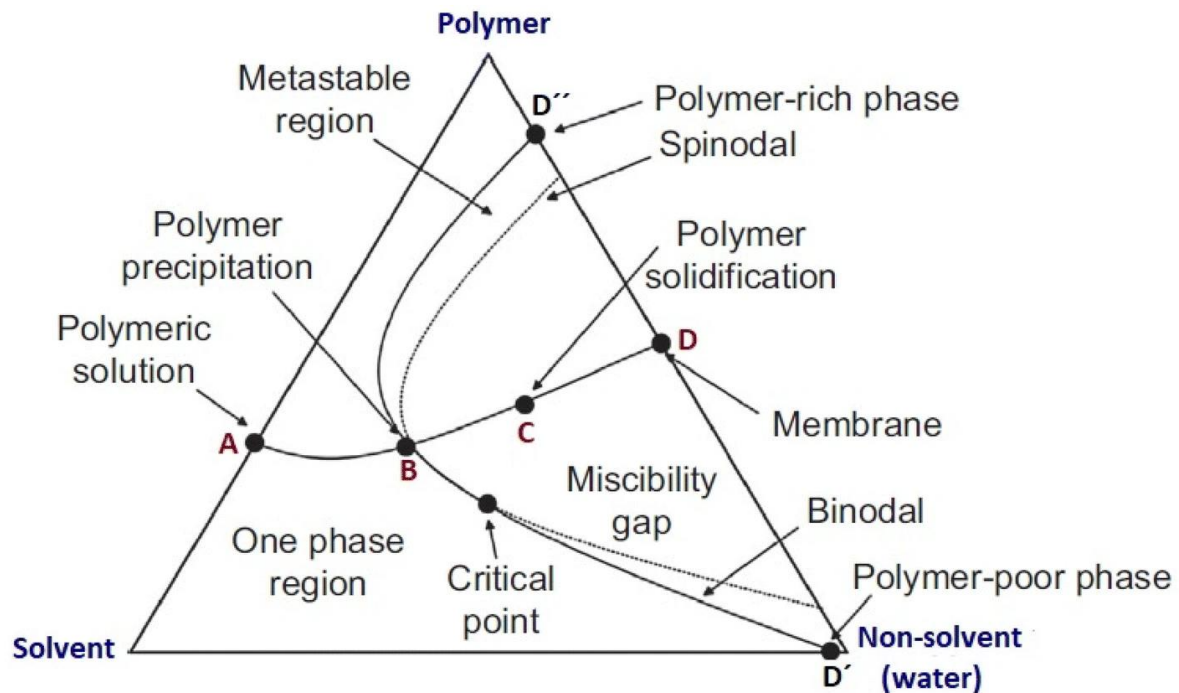


Figura 4. Reprezentare schematică a diagramei de fază ternară a unui sistem polimer/solvent/non-solvent [29].

Adaptabilitatea metodei de precipitare prin imersie permite utilizarea unei game largi de polimeri pentru fabricarea membranei. Cu toate acestea, polimeri precum acetatul de celuloză, polisulfona și polietersulfona sunt întâlniți mai frecvent în acest domeniu datorită proprietăților lor termice și mecanice favorabile și, de asemenea, datorită capacității lor bune de formare de pelicule și solubilității într-o gamă largă de solvenți [45].

1.3 Metode utilizate pentru optimizarea proprietăților și performanțelor membranelor

Majoritatea materialelor membranare polimerice utilizate în domeniul biomedical prezintă aceste caracteristici de bază, totuși, pentru a obține proprietăți noi și performanțe îmbunătățite, dezvoltarea tehnicilor de modificare a membranelor este obligatorie [46, 16].

O strategie presupune încorporarea de umpluturi funcționale în structura polimerului, rezultând astfel o performanță sinergică între matricea organică și umplutura anorganică [42]. Aceste tipuri de membrane hibride sunt una dintre clasele de materiale cu cea mai rapidă dezvoltare datorită flexibilității pe care o oferă în ceea ce privește adaptarea proprietăților materialului în funcție de cerințele aplicației.

Materiale polimerice pentru aplicații în hemodializă și osteointegrare

O altă tehnică de modificare este reprezentată de funcționalizarea suprafeței care poate fi realizată prin amestecarea polimerilor, adsorbție fizică sau imobilizare covalentă. Dintre toate aceste metode, imobilizarea covalentă este cea mai eficientă, deoarece permite o legare stabilă, foarte selectivă, între grupările funcționale ale substratului polimeric și cele ale agentului de funcționalizare [51].

2. Polimeri utilizați pentru sinteza membranelor

2.1 Polimeri naturali - Acetatul de celuloză

Acetatul de celuloză (CA) este un ester al celulozei obținut prin acetilarea grupărilor hidroxil libere din unitățile de anhidroglucoză (AGU).

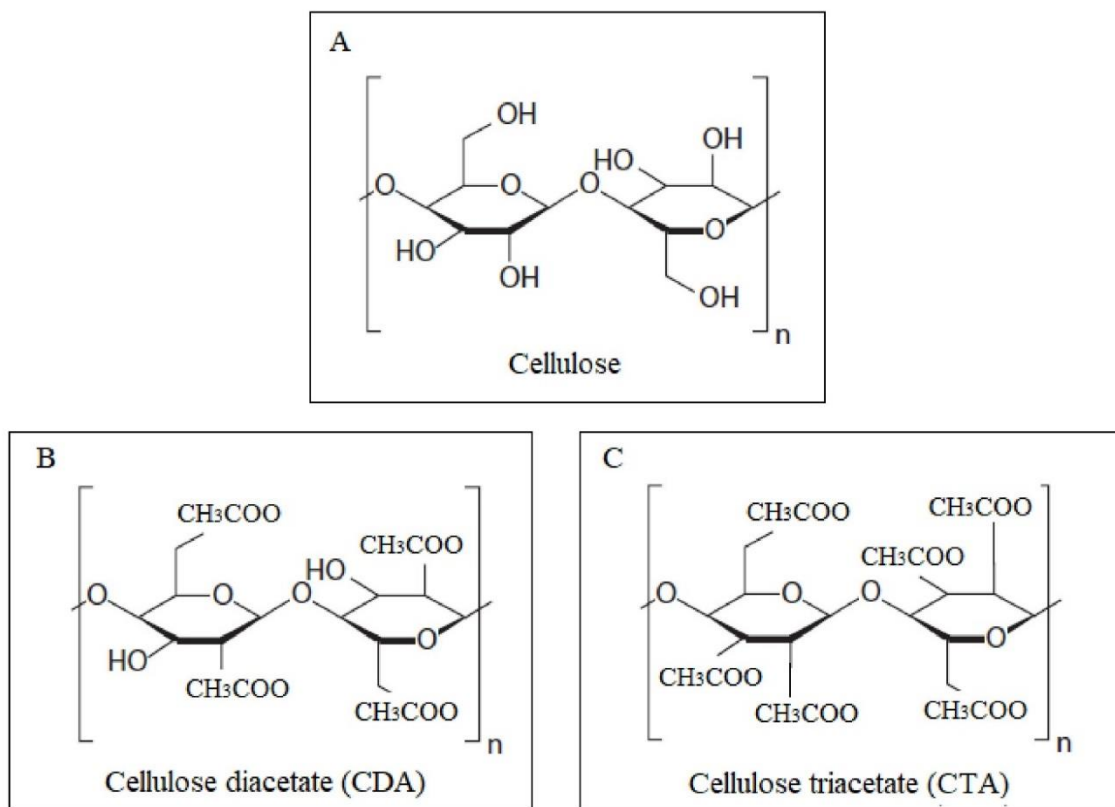


Figura 5. Structurile moleculare ale celulozei (A), diacetatului de celuloză (B) și triacetatului de celuloză (C) [59].

Acetatul de celuloză este încă folosit pentru producerea unei varietăți de bunuri de larg consum, inclusiv textile, filme fotografice, produse de igienă personală și filtre pentru țigări [70], dar rezistența sa la acțiunea agenților chimici, flexibilitatea și proprietățile mecanice rezonabile [71], împreună cu susceptibilitate scăzută la murdărie și natură hidrofilă [72],

recomandă acest polimer în special pentru producerea de membrane cu aplicații în domeniul epurării apei și biomedical.

Studiile au arătat că acetatul de celuloză este un material adecvat pentru osteointegrare datorită biocompatibilității ridicate și netoxicității. Producții de degradare ai acetatului de celuloză în organismul uman sunt fragmente de glucoză și grupări acetyl care nu induc citotoxicitate, singurul lor efect fiind o acidificare ușoară a mediului la locul de implantare. Membranele pe bază de acetat de celuloză au fost printre primele materiale utilizate în scopuri de hemodializă, cu toate acestea, selectivitatea și hemocompatibilitatea lor necesită încă îmbunătățiri pentru rezultate superioare în acest domeniu [46]. Performanțele de dializă ale membranelor de acetat de celuloză pot fi îmbunătățite prin integrarea de umpluturi funcționale, cum ar fi nanoparticulele sau moleculele organice. În acest scop au fost utilizate cu succes nanofire de silice argiloasă [48], amestecuri de nanotuburi de carbon și grafenă [42] sau polizaharide sulfatate provenite din ciuperci [87], toate materialele sintetizate prezentând un caracter necitotoxic, rate mari de flux și capacitate mare de legare a proteinelor.

3.2 Polimeri sintetici - Polisulfona

Polisulfonele sunt un grup de polimeri termoplastici de înaltă performanță constând din unități repetate care conțin o grupare sulfonă și grupări alchil sau aril suplimentare [88]. În funcție de gruparea funcțională suplimentară, se pot distinge trei tipuri principale de polisulfonă - polisulfonă (PSU), polietersulfonă (PES/PESU) și polifenilen sulfonă (PPSU) (Fig. 7) [89].

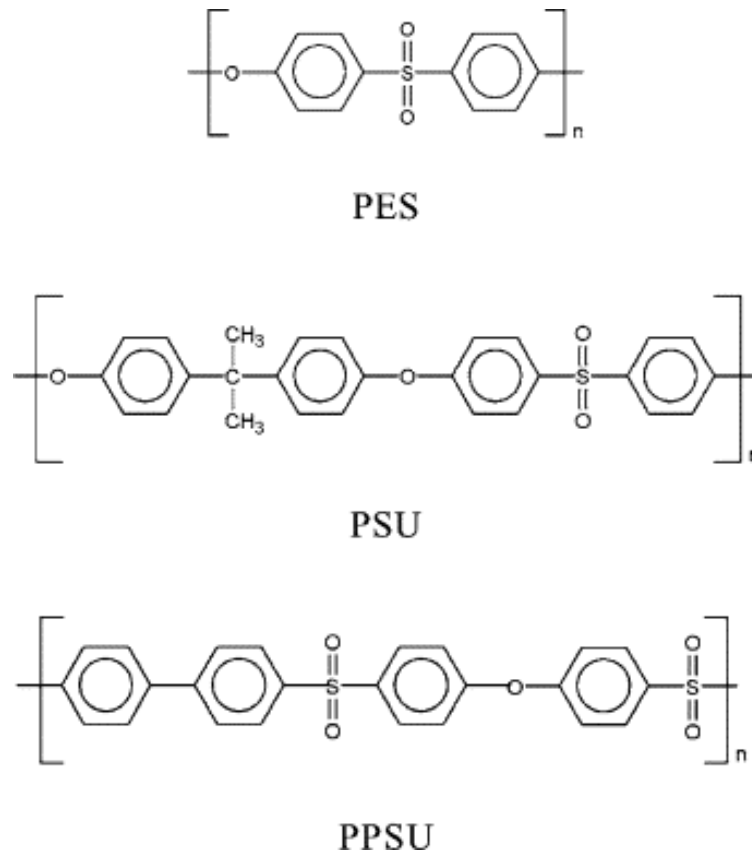


Figura 6. Principalele tipuri de polisulfonă comercială [89].

Structura chimică a polisulfonelor este responsabilă pentru proprietățile lor termice și mecanice excelente. Stabilitatea termică ridicată este asigurată de gruparea difenilen sulfonă care oferă proprietăți mecanice ridicate, rezistență mare la oxidare și ignifugare excelentă, dar face polimerul rigid. Flexibilitatea lanțului polimeric este asigurată de legăturile eterice care contribuie de asemenea la stabilitatea termică [90].

Polisulfona este o alegere ideală pentru dezvoltarea membranelor cu aplicații biomedicale, în special în domeniul hemodializei, datorită biocompatibilității sale intrinseci și citotoxicității scăzute oferite de grupările chimice alchil sau aril sulfonă din structura sa, permeabilitate ridicată pentru proteinele cu greutate moleculară mică, capacitate mare de reținere a endotoxinelor și rezistență ridicată în timpul sterilizării. Au fost propuse diferite metode de modificare a membranei, cele mai multe dintre ele fiind axate pe creșterea hidrofilicității membranei [93]. Membranele de polisulfonă pot fi modificate prin încorporarea de umpluturi nanometrice sau macromolecule în matricea polimerului sau prin funcționalizarea suprafeței membranei pentru a controla microstructura acesteia, îmbunătățind astfel proprietățile de flux și anti-murdărire.

Capitolul II

Nanocompozite pe bază de celuloză bacteriană funcționalizată și poli(3-hidroxi-butirat-co-3- hidroxivalerat)

Rezumat: Bureții din celuloză bacteriană (BC) sunt materiale valoroase pentru ingineria tisulară și medicina regenerativă, datorită biocompatibilității și rețelei de fibre nano-dimensionate cu porozitate deschisă interconectată. Cu toate acestea, instabilitatea lor în mediul fiziologic și proprietățile mecanice slabe sunt principalele probleme care trebuie rezolvate pentru a obține schele tridimensionale adecvate pentru regenerarea țesuturilor. În această lucrare, un poliester bacterian, poli (3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxivalerat) (PHBV) și o metodă simplă de impregnare au fost utilizate pentru a îmbunătăți proprietățile bureților din BC pentru aplicații biomedicale. Suprafața foarte hidrofilă a BC a fost funcționalizată prin aminare (BCA) pentru a-și îmbunătăți afinitatea față de PHBV. Absorbția PHBV în bureții BC și BCA a depins de concentrația de PHBV și a fost confirmată prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier și prin creșterea densității după impregnare. Investigația SEM a arătat că PHBV a fost depus pe rețeaua nanofibroasă BC, în unele condiții formând o structură tridimensională ordonată sub formă de fagure, cu pori micrometrici uniformi. Analizele termogravimetrice și cinetice au evidențiat o întârziere a degradării termice pentru bureții nanocompoziți BCA față de cei BC și o creștere a energiei de activare a degradării față de PHBV pur. S-a obținut o rezistență mai bună la compresie pentru bureții nanocompoziți BCA/PHBV datorită interacțiunilor crescute dintre polimer și substratul de celuloză aminată. Testele de gonflare au arătat că bureții BC și BCA nu au rezistat și s-au dezintegrat complet în 90 de minute de incubare în soluție salină tamponată cu fosfat, dar s-a obținut o bună stabilitate în acest mediu fiziologic simulat după impregnarea cu PHBV. Gradul de gonflare a variat între 1200% și 2400% pentru BC/PHBV și între 700% și 1200% pentru bureții BCA/PHBV, valorile fiind suficient de mari pentru a permite difuzia apei și transportul nutrienților. Prin urmare, acești bureți nanocompoziți BC/PHBV și BCA/PHBV obținuți cu ușurință, cu proprietăți îmbunătățite, ar putea fi o opțiune promițătoare de scaffolduri pentru inginerie tisulară.

2. Materiale și metode

2.1 Materiale

Pulberea de poli (3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (2% hidroxi-valerat) a fost achiziționată de la Goodfellow (Cambridge Ltd. UK) și cloroformul (99%) de la Chimreactiv (România). Membranele de celuloză bacteriană au fost produse în cultură statică de tulpina bacteriană *Gluconacetobacter Xylinus* DSM 2004 (Institutul Leibniz DSMZ, Colecția Germană de Microorganisme și Culturi celulare) în condițiile menționate într-un studiu anterior [137]. Defibrilarea membranelor BC a fost efectuată mai întâi cu un blender timp de 15 minute rezultând un gel, apoi folosind o moară coloidală verticală cu recirculare timp de 2 ore și în final într-un Microfluidizator LM20 (Microfluidics, SUA) pentru 10 treceri. (3-Aminopropil)triethoxisilanul (APS, 99%) de la Sigma Aldrich (Germania), etanolul (99%) și acidul acetic glacial (99%) de la Chimreactiv (România) au fost utilizate fără purificare pentru a grefa grupări amino pe suprafața BC. NaCl, Na₂HPO₄, KCl și KH₂PO₄ de calitate analitică au fost achiziționate de la Sigma Aldrich (Germania).

2.2 Funcționalizarea suprafeței BC

Modificarea chimică a suprafeței BC a fost efectuată în trei etape principale: (i) APS (1%) a fost dispersat sub agitare magnetică într-un amestec de etanol și apă (90/10) și pH-ul a fost ajustat la 4 prin adăugarea de acid acetic glacial; (ii) s-a adăugat o cantitate de 100 g suspensie BC în apă (1%) și componentele au fost omogenizate sub agitare magnetică, timp de 2 ore la temperatura camerei; (iii) amestecul omogenizat a fost menținut la 100 °C timp de 2 ore sub reflux pentru funcționalizarea suprafeței BC. Tratamentul termic a inițiat formarea de legături covalente între grupările silanol din APS și grupările hidroxil de la suprafața BC. BC grefat cu grupări amino a fost notat ca BCA.

2.3 Sinteza bureților nanocompoziți

Suspensiile BC și BCA în apă au fost liofilizate timp de 72 de ore folosind un echipament FreeZone 2,5 L (Labconco, SUA). Liofilizarea este o metodă ecologică, utilizată în mare măsură în industria alimentară și farmaceutică, fiind o practică standard în procesarea industrială a penicilinei, hormonilor, plasmei sanguine și vitaminelor [138, 139]. Bureții BC și BCA obținuți (Fig. 1 a) au avut o densitate medie de 0,021 și 0,019 g cm⁻¹. Soluțiile PHBV au fost preparate prin dizolvarea pulberii de polimer în cloroform sub agitare magnetică timp de 90 min la 80 °C. Cloroformul este alegerea optimă pentru dizolvarea PHB sau PHBV și este utilizat pe scară largă pentru a obține scaffolduri sau materiale pentru uz biomedical [140, 141]. Bureții de celuloză au fost imersați în soluțiile PHBV (Fig. 1 b) pentru diferite intervale

de timp și apoi uscați într-o etuvă cu vid la 40 °C timp de 30 de minute pentru a se îndepărta complet solvenul. Pentru impregnare au fost utilizate soluții PHBV cu o concentrație de 0,1, 0,2 și 1%, rezultând bureți nanocompoziți BC și BCA. Aceștia au fost notați ca BC/PHBV0.1, BC/PHBV0.2 și BC/PHBV1 și, în mod similar, pentru nanocompozitele BCA.

Capitolul III

Membrane din acetat de celuloză încărcate cu zinc pentru potențiale aplicații biomedicale

Rezumat: Acest studiu prezintă sinteza cu succes a membranelor de acetat de celuloză încărcate cu zinc cu proprietăți antibacteriene și potențiale aplicații biomedicale. Principalul scop al acestei lucrări a fost obținerea de materiale hibride prin sinteza in situ a compușilor pe bază de zinc pe suprafața membranelor polimerice, utilizând o metodă simplă bazată pe impregnarea cu săruri de zinc și precipitare alcalină. Analizele FT-IR și SEM au fost utilizate pentru a releva caracteristicile morfo-structurale, iar stabilitatea termică a fost investigată prin TGA și DSC. Gradul de gonflare și proprietățile antibacteriene au fost, de asemenea, studiate pentru a determina dacă membranele obținute sunt adecvate pentru a fi utilizate în vindecarea rănilor.

1. Materiale și metode

1.1 Sinteza membranelor hibride

Trei soluții de săruri de zinc au fost preparate prin dizolvarea diferitelor procente (1, 2 și 5%) de acetat de zinc dihidrat (Lach Ner, Cehia) în apă distilată, sub agitare magnetică la temperatura camerei. Membranele comerciale de acetat de celuloză (Prat Dumas, Franța) au fost plasate în vase Petri care conțineau 10 ml din soluția corespunzătoare de acetat de zinc sau apă distilată în cazul probei curate. Hidroxidul de amoniu diluat (28-30%, Sigma Aldrich) a fost pulverizat uniform peste membrane pentru a iniția precipitarea compușilor de zinc și pentru a asigura deacetilarea acetatului de celuloză, favorizând astfel interacțiunile dintre matricea celulozică și compușii de zinc formați prin precipitare alcalină. După 24 de ore de impregnare,

membranele modificate au fost uscate la 80°C într-o etuvă de laborator cu vid pentru a îndepărta excesul de umiditate și solvenții reziduali.

Capitolul IV

Membrane din acetat de celuloză funcționalizate cu eter coroană cu potențiale aplicații în osteointegrare

Rezumat: Datorită proprietăților sale inerente și disponibilității largi, acetatul de celuloză este un candidat extrem de competitiv pentru producerea de membrane polimerice. Cu toate acestea, pentru cele mai bune rezultate în anumite aplicații, este necesară modificarea membranei pentru a minimiza interacțiunile nedorite și pentru a introduce noi caracteristici polimerului. În acest studiu, suprafața membranelor comerciale de acetat de celuloză a fost funcționalizată cu eter 4'-aminobenzo-15-coroana-5, folosind o abordare de legare covalentă. Scopul principal a fost îmbunătățirea capacității de biomineralizare a membranelor, făcându-le astfel materiale prospective pentru aplicații de regenerare osoasă. Mecanismul de reacție propus a fost confirmat prin analizele XPS și RMN, în timp ce prezența agenților de funcționalizare în structura membranelor a fost evidențiată prin spectrele ATR FT-IR și Raman. Efectele procesului de funcționalizare asupra morfologiei, proprietăților termice și mecanice ale membranelor au fost studiate prin SEM, TGA și teste de tracțiune. Rezultatele obținute au arătat că membranele de acetat de celuloză au fost funcționalizate cu succes cu eter coroană și au oferit o bună înțelegere a interacțiunilor care au avut loc între polimer și agenții de funcționalizare. Mai mult decât atât, rezultate promițătoare au fost obținute în timpul studiilor de biomineralizare Taguchi. Imaginile SEM, cartografierea EDS și spectrele XRD au indicat faptul că membranele CA-AB15C5 prezintă o capacitate superioară de reținere a ionilor de Ca^{2+} , ceea ce determină o depunere accentuată de fosfat de calciu pe fibrele polimerice modificate, comparativ cu membrana CA curată.

2. Materiale și metode

2.1 Materiale

Membrane comerciale de acetat de celuloză (diametru 47 mm, porozitate 0,45 μm) au fost furnizate de Prat Dumas Franța. Hidroxidul de sodiu (98%, Sigma Aldrich), etanolul (96%, Chimreactiv), acidul acetic (99%, Chempur), etanolamina (99%, Sigma Aldrich), glutaraldehida (25%, Sigma Aldrich) și eterul 4'-aminobenzo- 15-coroana-5 (97%, Sigma Aldrich) au fost utilizate fără purificare suplimentară pentru funcționalizarea membranei. Pentru studiile de mineralizare au fost utilizate clorură de calciu (94%, Roth), acid clorhidric (37%, Sigma Aldrich), tris(hidroximetil)aminometan (99,8%, Sigma Aldrich) și fosfat disodic anhidru (99%, Sigma Aldrich). Apa utilizată în toate experimentele a fost apă distilată.

2.2 Funcționalizarea suprafeței membranelor cu AB15C5

Prima etapă a constat în deacetilarea parțială a membranelor de acetat de celuloză folosind o soluție de NaOH 5%. Membranele au fost scufundate în soluția de NaOH timp de 24 de ore la temperatura camerei. Apoi suprafața membranelor a fost funcționalizată cu etanolamină (6 ore, 40 °C) și glutaraldehidă (2 ore, 40 °C); ambele reacții au fost efectuate sub agitare magnetică în mediu de NaOH. Funcționalizarea cu AB15C5 a fost efectuată într-un mediu etanolic ușor acid, sub agitare magnetică, timp de 2 ore la 40 °C. După fiecare etapă, membranele au fost clătite bine cu apă distilată pentru a îndepărta orice compuși nereacționați. Probele au fost uscate timp de 72 de ore la temperatura camerei înainte de caracterizare.

2.3 Biomineralizarea membranelor funcționalizate

Studiile de biomineralizare au fost efectuate folosind metoda de înmuiere alternativă descrisă de Taguchi și colab. [234]. Probele au fost mai întâi incubate într-o soluție de CaCl_2 200 mM la 37 °C timp de 24 de ore. pH-ul soluției a fost ajustat la 7,4 utilizând HCl și bază Tris. Apoi, membranele au fost clătite cu apă distilată și incubate pentru încă 24 de ore într-o soluție de Na_2HPO_4 120 mM la 37 °C. Ciclul a fost repetat de două ori. În cele din urmă, membranele au fost clătite cu apă distilată și uscate timp de 72 de ore la 37 °C înainte de caracterizare.

Capitolul V

O nouă generație de membrane pe bază de polisulfonă și oxid redus de grafenă funcționalizat cu eter coroană cu potențiale aplicații în hemodializă

Rezumat: Otrăvirea cu metale grele este o afecțiune de sănătate rară cauzată de acumularea de ioni de metal toxici în țesuturile moi ale corpului uman care poate pune viața în pericol dacă nu este tratată. În cazul intoxicațiilor severe, hemodializa este metoda cea mai eficientă pentru o eliminare rapidă a ionilor metalici din fluxul sanguin, prin urmare, dezvoltarea membranelor de hemodializă cu capacitate superioară de reținere a ionilor metalici prezintă un mare interes de cercetare. În studiul de față, membranele sintetice de polisulfonă au fost modificate cu oxid de grafenă redus funcționalizat cu eter coroană, un compus organic cu capacitate mare de complexare a ionilor metalici. Caracteristicile fizico-chimice ale membranelor compozite au fost determinate prin analizele FT-IR, Raman, XPS și SEM, în timp ce eficiența lor în reținerea ionilor metalici a fost evaluată prin analiza ICP-MS. Rezultatele obținute au arătat că stabilitatea termică a oxidului de grafenă redus a fost îmbunătățită după funcționalizarea cu eter coroană și că prezența umpluturii carbonice a influențat morfologia membranelor în ceea ce privește dimensiunile porilor și grosimea membranei. Mai mult decât atât, capacitatea de reținere a ionilor de Cu^{2+} din soluția de alimentare sintetică a fost de până la trei ori mai mare în cazul membranelor compozite comparativ cu cele curate.

1. Materiale și metode

2.1 Materiale

Polisulfona cu greutate moleculară medie de 35.000 g/mol și formă de pelete a fost achiziționată de la Sigma Aldrich (St. Louis, MO, SUA) și utilizată ca polimer de bază în soluția de turnare a membranei. N,N-dimetilformamida (DMF) cu puritate analitică de 99,8% a fost achiziționată de la Sigma Aldrich și utilizată ca solvent. Oxidul de grafenă redus cu tetraetilenă-pentamină (rGO-NH₂) (Nanoinnova) a fost folosit ca umplutură funcțională pentru modificarea membranei. Clorura cianurică (CC) și eterul 4'-aminobenzo-15-coroană-5 (CE), utilizate pentru funcționalizarea rGO-NH₂, au fost obținute de la Sigma Aldrich. Toate substanțele au fost utilizate așa cum au fost primite, fără purificare prealabilă.

2.2 Funcționalizarea rGO-NH₂ cu CE

Oxidul de grafenă redus cu tetraetilenpentamină a fost ales pentru acest experiment, deoarece conține grupări amino (NH₂) foarte reactive la suprafața sa, facilitând astfel procedura de funcționalizare. În primul rând, rGO-NH₂ a fost dispersat în DMF prin ultrasonare la amplitudine mică timp de 30 de minute, pe baie de gheață pentru a preveni supraîncălzirea. După ce s-a obținut o dispersie uniformă, clorura cianurică a fost adăugată în amestec sub agitare magnetică și temperatura a fost setată la 40 °C. Sub influența temperaturii, atomii de clor din clorura cianurică reacționează cu grupările amino de la suprafața rGO-NH₂ formând legături amino. Pentru ca eficacitatea reacției să fie ridicată, soluția a fost menținută în aceste condiții timp de 2 ore. Ulterior, temperatura a fost crescută la 70 °C și a fost adăugat eterul coroană în amestec. Mecanismul de reacție dintre eterul coroană și clorura cianurică este similar cu cel descris anterior, mai precis, grupările amino din structura eterului coroană reacționează cu atomii de clor din clorura cianurică formând legături amino. Mecanismul teoretic al reacției de funcționalizare este ilustrat în Schema 1. După 2 ore, dispersia a fost filtrată folosind o membrană de teflon (0,4 um diametru al porilor) și uscată într-o etuvă de laborator cu vid timp de 48 de ore la 40 °C. Pulberea fină, neagră rezultată a fost supusă în continuare caracterizării pentru a demonstra că funcționalizarea a avut succes.

2.3 Sinteza membranelor compozite PSF/rGO-NH₂-CE

Prima etapă a constat în dizolvarea peletelor de PSF în DMF sub agitare magnetică, timp de 3 ore la 50 °C pentru a obține o soluție de PSF de concentrație 12%. După dizolvarea completă a polimerului, s-a adăugat o cantitate mică de rGO funcționalizat (1 %) și soluția a fost ultrasonată timp de 10 minute pe baie de gheață pentru a asigura o dispersie uniformă a umpluturii. Ultrasonarea a fost realizată la amplitudine mică pentru a preveni ruperea legăturilor formate între oxidul de grafenă redus și eterul coroană. Membranele au fost apoi preparate prin inversare de fază. Procedura de inversare de fază a constat în turnarea soluției polimerice răcite pe o placă de sticlă și scufundarea plăcii într-o baie de coagulare care conține un non-solvent, în acest caz apă distilată. Datorită schimbului de solvent și non-solvent, a avut loc precipitarea polimerului și s-a format o membrană asimetrică. Aceeași procedură a fost urmată pentru prepararea membranei PSF curate și ambele membrane rezultate au fost păstrate în apă distilată înainte de caracterizare.

Capitolul VI

Concluzii generale

În capitolul I este prezentată motivația alegerii temei pentru această teză, importanța, noutatea și actualitatea ei, precum și încadrarea acesteia în preocupările internaționale și naționale. Este formulată ipoteza de cercetare și sunt evidențiate obiectivele științifice pentru rezolvare în cadrul cercetării. Este prezentat, pe scurt, conținutul lucrării, cu sublinierea rezultatelor obținute. De asemenea, sunt descrise: istoria membranelor polimerice, principiile din spatele metodei de inversare a fazelor, metodele utilizate pentru optimizarea proprietăților și performanțelor membranelor și principalii polimeri utilizați în tehnologia membranelor.

În capitolul II este prezentată sinteza și caracterizarea nanocompozitelor pe bază de celuloză bacteriană funcționalizată și poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) și se pot desprinde următoarele concluzii:

- Materialele nanocompozite pe bază de PHBV și BC sau BC aminat (BCA) au fost obținute folosind o metodă simplă de impregnare.
- Vârfurile suplimentare din spectrele FT-IR, observate după adăugarea de PHBV, confirmă formarea unei structuri nanocompozite; coroborând aceste rezultate cu imaginile SEM, se poate spune că o structură dublu stratificată stabilă chimic a fost formată de cei doi polimeri.
- O stabilitate termică îmbunătățită a fost observată pentru BCA/PHBV: temperatura de degradare de debut a BCA a fost deplasată de la 284 °C în cazul BC până la 325 °C iar analiza cinetică a arătat o energie de activare de degradare mai mare pentru BCA/PHBV comparativ cu PHBV.
- Structura dublu stratificată a bureților nanocompoziți BC/PHBV și BCA/PHBV și hidrofilicitatea scăzută a acestora a dus la o stabilitate mai mare în mediul fiziologic simulat, dezintegrarea bureților nanocompoziți fiind prevenită în timpul gonflării în mediul PBS.

În capitolul III este prezentată sinteza și caracterizarea membranelor din acetat de celuloză încărcate cu zinc pentru potențiale aplicații biomedicale și se pot desprinde următoarele concluzii:

- A fost dezvoltată o metodă ușoară de modificare a membranelor de acetat de celuloză bazată pe impregnarea cu soluție de săruri de zinc urmată de precipitare alcalină.

- Analizele FT-IR, SEM și EDS au evidențiat încărcarea cu succes cu compuși antibacterieni pe bază de zinc, în special hidroxid de zinc, ioni complecși de tetraaminezincat și oxid de zinc, și distribuția lor omogenă în structura membranelor.
- Din evaluările antibacteriene, se poate concluziona că membranele CA încărcate cu zinc au o activitate antibacteriană bună împotriva tulpinilor bacteriene Gram-pozitive și Gram-negative, un conținut mai mare de zinc având ca rezultat o inhibare mai pronunțată a creșterii microbiene.

În capitolul IV este prezentată sinteza și caracterizarea membranelor din acetat de celuloză funcționalizate cu eter coroană cu potențiale aplicații în osteointegrare și se pot desprinde următoarele concluzii:

- A fost dezvoltată o metodă de funcționalizare covalentă a membranelor de acetat de celuloză cu eter 4'-aminobenzo-15-coroană-5, folosind etanolamină ca agent de modificare și glutaraldehidă ca moleculă de legătură.
- Vârfurile suplimentare prezente în spectrele FT-IR și Raman ale membranelor funcționalizate au confirmat prezența agenților de modificare în structura membranelor.
- Succesul reacției de funcționalizare și validarea mecanismului de reacție propus a fost asigurat de analizele XPS și RMN, mai precis de apariția unui nou peak C=N la 400,4 eV în spectrele N1s și a unui vârf de carbon aromatic la 285,52. eV în spectrele C1s ale CA-AB15C5, precum și în analiza RMN.
- În urma studiilor de biomineralizare, s-a observat din analizele SEM, EDS și XRD că membranele funcționalizate au o capacitate superioară de reținere a ionilor de Ca^{2+} , aceasta determinând o depunere accentuată de hidroxiapatită pe fibrele polimerice modificate comparativ cu membrana CA curată.

În capitolul V este prezentată sinteza și caracterizarea membranelor membrane pe bază de polisulfonă și oxid redus de grafenă funcționalizat cu eter coroană cu potențiale aplicații în hemodializă și se pot desprinde următoarele concluzii:

- În timpul acestui studiu au fost obținute membrane compozite PSF/rGO-NH₂-CE pentru reținerea metalelor grele. Inițial, oxidul de grafenă redus a fost funcționalizat cu eter coroană, un compus cu o mare capacitate de a complexa ionii metalici.
- S-a observat că oxidul de grafenă redus funcționalizat a avut o stabilitate termică mai mare datorită efectului de protecție termică al inelului benzenic din structura eterului coroană atașat.

- rGO-NH₂-CE a fost identificabil în structura PSF, aspect confirmat de noile peakuri FT-IR la 1651 cm⁻¹ și 1735 cm⁻¹ atribuite legăturilor N-H și C=O din structura rGO funcționalizat și, de asemenea, prin prezența benzilor D (1350 cm⁻¹) și G (1580 cm⁻¹) în spectrele Raman ale membranelor compozite.
- Rezultatele obținute în analiza ICP-MS au arătat că membranele compozite PSF/rGO-NH₂-CE au prezentat o capacitate de adsorbție a ionilor metalici de până la trei ori mai mare în comparație cu cele din PSF pur.

Capitolul VII

Contribuții originale și realizări științifice în domeniul de cercetare

Cele mai importante aspecte de originalitate sunt:

- Utilizarea de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) pentru îmbunătățirea stabilității în mediul fiziologic a materialelor pe bază de celuloză.
- Utilizarea moleculei linker etanolamină ca alternativă rentabilă din punct de vedere economic la aminosilanii utilizați în mod convențional pentru funcționalizarea materialelor pe bază de celuloză și studierea mecanismului de reacție dintre etanolamina și substratul celulozic.
- Dezvoltarea unor metode facile de modificare a materialelor pe bază de celuloză în scopul conferirii de proprietăți antibacteriene și îmbunătățire a capacității de biomineralizare *in vitro* pentru aplicații în osteointegrare.
- Testarea versatilității metodelor de modificare dezvoltate prin aplicarea acestora și pentru un agent de umplură (oxid de grafenă redus) în scopul creșterii capacității de retenție a ionilor metalici pentru aplicații în hemodializă.

Referințe

1. Laciak, D.V.; Langsam, M. Gas separations with polymer membranes, in Encyclopedia of Separation Science, Wilson, I.D. Editor. 2000, Academic Press Oxford, p. 1725-1738.
2. Jarvis, P.; Carra, J.; Jafari, M.; Judd, S.J. Ceramic vs polymeric membrane implementation for potable water treatment. Water Res. 2022, 215, 118269.
3. Kaldis, S.P.; Pantoleontos, G.T.; Koutsonikolas, D.E. Membrane technology in IGCC processes for precombustion CO₂ capture, in Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, Basile, A.; Favvas, E.P. Editors. 2018, Elsevier, p. 329-357.

4. Van der Bruggen, B. Microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, reverse osmosis, and forward osmosis, in *Fundamental Modelling of Membrane Systems*, Luis, P. Editor. 2018, Elsevier, p. 25-70.
5. Miller, D.J.; Dreyer, D.R.; Bielawski, C.W.; Paul, D.R.; Freeman, B.D. Surface modification of water purification membranes. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2017, 56(17), 4662-4711.
6. Sagle, A.; Freeman, B. *Fundamentals of membranes for water treatment*. University of Texas at Austin, 2004, 2(363), 137.
7. Selatile, M.K.; Ray, S.S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. Recent developments in polymeric electrospun nanofibrous membranes for seawater desalination. *RSC Adv.* 2018, 8(66), 37915-37938.
8. Zulkarnaev, A. A brief history of the study of diffusion and osmosis in the context of dialysis, in *Nephrology dialysis transplantation*. 2017, Oxford Univ Press, p. 2-6.
9. Robeson, L.M. Polymer membranes, in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Matyjaszewski, K.; Möller, M. Editors. 2012, Elsevier Amsterdam, p. 325-347.
10. Maex, R. Nernst-Planck equation, in *Encyclopedia of Computational Neuroscience*. Jaeger, D.; Jung, R. Editors. 2013, Springer New York, p. 1-7.
11. Olaru, M.; Bordianu Antochi, I.; Simionescu, B. Polymers in membrane science, in *Systems Membranes - Complex Roadmaps Towards Functional Devices and Coupled Processes*. 2010, Printech, p. 191-240.
12. Pierce, H.F. Nitrocellulose membranes of graded permeability. *J. Biol. Chem.* 1927, 75(3), p. 795-815.
13. Venault, A.; Chang, Y.; Wang, D.-M.; Bouyer, D. A review on polymeric membranes and hydrogels prepared by vapor-induced phase separation process. *Polymer Rev.* 2013, 53(4), 568-626.
14. Tewari, P.K. Membrane technology, in *Nanocomposite Membrane Technology*. 2015, CRC Press, p. 6-15.
15. Fane, A.G.; Wang, R.; Jia, Y. Membrane technology: past, present and future, in *Membrane and Desalination Technologies*. Wang, L.K. Editor. 2011, Humana Press: Totowa, p. 1-45.
16. Oprea, M.; Voicu, S.I. Recent advances in applications of cellulose derivatives-based composite membranes with hydroxyapatite. *Materials* 2020, 13(11), 2481.
17. Baker, R.W. Overview of membrane science and technology, in *Membrane Technology and Applications*. 2004, John Wiley and Sons LTD, p. 1-14.
18. Rozelle, L.T.; Cadotte, J.E.; Corneliussen, R.D.; Erickson, E.E. Phase inversion membranes, in *Encyclopedia of Separation Science*. 2000, Academic Press, p. 3331-3346.
19. Loeb, S. The Loeb-Sourirajan membrane: how it came about, in *Synthetic Membranes*. 1981, American Chemical Society, p. 1-9.
20. Muralidhara, H.S. Challenges of membrane technology in the XXI century, in *Membrane Technology*. Cui, Z.F.; Muralidhara, H.S. Editors. 2010, Butterworth-Heinemann: Oxford, p. 19-32.
21. Ismail, A.F.; Yean, L.P. Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 88(2), 442-451.
22. Hołda, A.K.; Vankelecom I. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132(27), 42130.
23. Geleta, T.A.; Maggay, I.V.; Chang, Y.; Venault, A. Recent advances on the fabrication of antifouling phase-inversion membranes by physical blending modification method. *Membranes* 2023, 13(1), 58.
24. Gohil, J.M.; Choudhury, R.R. Introduction to nanostructured and nano-enhanced polymeric membranes: preparation, function, and application for water purification, in *Nanoscale Materials in Water Purification*. Thomas, S. Editor. 2019, Elsevier, p. 25-57.
25. Tekin, F.S.; Çulfaz-Emecen, P.Z. Controlling cellulose membrane performance via solvent choice during precursor membrane formation. *ACS Appl. Polym. Mat.* 2023, 5(3), 2185-2194.
26. Zhang, M.; Ni, F.; He, J.; Liu, Y. Evaluation of the formation and antifouling properties of a novel adsorptive homogeneous mixed matrix membrane with in situ generated Zr-based nanoparticles. *RSC Adv.* 2021, 11(15), 8491-8504.
27. Ebrahimpour, M.; Safekordi, A.A.; Mousavi, S.M.; Nasab, A.H. Phase separation analysis in the ternary system of poly (butylene succinate) /1,1,2,2,-tetrachloethane/non-solvent in relation to membrane formation. *Bulgarian Chem. Commun.* 2016, 49, 389-395.
28. Ayman, E.; Heba, A.; Sahar, S.A. Construction of ternary phase diagram and membrane morphology evaluation for polyamide/formic acid/water system. *Australian J. Basic Appl. Sci.* 2012, 6, 62-68.
29. Díez, B.; Rosal, R. A critical review of membrane modification techniques for fouling and biofouling control in pressure-driven membrane processes. *Nanotech. Environ. Eng.* 2020, 5(2), 15.

30. Tang, Y.; Lin, Y.; Ford, D.M.; Qian, X.; Cervelle, M.R.; Millet, P.; Wang, X. A review on models and simulations of membrane formation via phase inversion processes. *J. Membr. Sci.* 2021, 640, 119810.
31. Tiwari, R.R.; Jin, J.; Freeman, B.D.; Paul, D.R. Physical aging, CO₂ sorption and plasticization in thin films of polymer with intrinsic microporosity (PIM-1). *J. Membr. Sci.* 2017, 537, 362-371.
32. Zhou, H.; Tao, F.; Liu, Q.; Yang, W.; Cao, X.; Jin, W.; Xu, N. Microporous polyamide membranes for molecular sieving of nitrogen from volatile organic compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56(21), 5755-5759.
33. Zhou, H.; Jin, W. Membranes with intrinsic micro-porosity: Structure, solubility, and applications. *Membranes* 2019, 9(1), 3.
34. Serbanescu, O.S.; Pandele, A.M.; Miculescu, F.; Voicu, S.I. Synthesis and characterization of cellulose acetate membranes with self-indicating properties by changing the membrane surface color for separation of Gd (III). *Coatings* 2020, 10(5), 468.
35. Raicopol, M.D.; Andronescu, C.; Voicu, S.I.; Vasile, E.; Pandele, A.M. Cellulose acetate/layered double hydroxide adsorptive membranes for efficient removal of pharmaceutical environmental contaminants. *Carbohydr. Polym.* 2019, 214, 204-212.
36. Thakur, V.K.; Voicu, S.I. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review. *Carbohydr. Polym.* 2016, 146, 148-165.
37. Satulu, V.; Mitu, B.; Pandele, A.M.; Voicu, S.I.; Ktavets, L.; Dinescu, G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: Preparation and surface properties. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 476, 452-459.
38. Rana, A.K.; Gupta, V.K.; Saini, A.K.; Voicu, S.I.; Abdellattifand, M.H.; Thakur, V.K. Water desalination using nanocelluloses/cellulose derivatives based membranes for sustainable future. *Desalination* 2021, 520, 115359.
39. Pandele, A.M.; Iovu, H.; Orbeci, C.; Tuncel, C.; Miculescu, F.; Nicolescu, A.; Deleanu, C.; Voicu, S.I. Surface modified cellulose acetate membranes for the reactive retention of tetracycline. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 249, 117145.
40. Savaş-Alkan, A.; Çulfaz-Emecen, P.Z. Solvent recovery from photolithography wastes using cellulose ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2022, 647, 120261.
41. Voicu, Ş.I.; Dobrica, A.; Sava, S.; Ivan, A.; Naftanaila, L. Cationic surfactants-controlled geometry and dimensions of polymeric membrane pores. *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 2012, 14, 923-928.
42. Ioniță, M.; Crica, L.E.; Voicu, S.I.; Dinescu, S.; Miculescu, S.; Costache, M.; Iovu, H. Synergistic effect of carbon nanotubes and graphene for high performance cellulose acetate membranes in biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* 2018, 183, 50-61.
43. Voicu, Ş.I.; Pandele, M.A.; Vasile, E.; Rughinis, R.; Crica, L.; Pilan, L.; Ionita, M. The impact of sonication time through polysulfone-graphene oxide composite films properties. *Dig. J. Nanomat. Biostruct.* 2013, 8, 1389-1394.
44. Stamatialis, D.F.; Papenburg, B.J.; Girones, M.; Saiful, S.; Bethalli, S.N.M.; Schmitmeier, S.; Wessling, M. Medical applications of membranes: Drug delivery, artificial organs and tissue engineering. *J. Membr. Sci.* 2008, 308(1), 1-34.
45. Mulder, M. Membrane preparation - Phase inversion membranes, in *Basic Principles of Membrane Technology*. 2000. Kluwer Academic Publishers, p. 3331-3346.
46. Oprea, M.; Voicu, S.I. Recent advances in composites based on cellulose derivatives for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* 2020, 247, 116683.
47. Ionita, M.; Vasile, E.; Crica, L.E.; Voicu, S.I.; Pandele, A.M.; Dinescu, S.; Predoiu, L.; Galateanu, B.; Hermenean, A.; Costache, M. Synthesis, characterization and in vitro studies of polysulfone/graphene oxide composite membranes. *Compos. Part B Eng.* 2015, 72, 108-115.
48. Corobea, M.C.; Muhulet, O.; Miculescu, F.; Antoniac, I.V.; Vuluga, Z.; Florea, D.; Vuluga, D.M.; Butnaru, M.; Ivanov, D.; Voicu, S.I.; Thakur, V.K. Novel nanocomposite membranes from cellulose acetate and clay-silica nanowires. *Polym. Adv. Technol.* 2016, 27(12), 1586-1595.
49. Ionita, M.; Crica, L.E.; Voicu, S.I. Pandele, A.M.; Iovu, H. Fabrication of cellulose triacetate/graphene oxide porous membrane. *Polym. Adv. Technol.* 2016, 27(3), 350-357.
50. Miculescu, M.; Thakur, V.K.; Miculescu, F.; Voicu, S.I. Graphene-based polymer nanocomposite membranes: A review. *Polym. Adv. Technol.* 2016, 27(7), 844-859.
51. Oprea, M.; Pandele, A.M.; Nicoara, A.I.; Nicolescu, A.; Deleanu, C.; Voicu, S.I. Crown ether-functionalized cellulose acetate membranes with potential applications in osseointegration. *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 230, 123162.

52. Thakur, V.; Guleria, A.; Kumar, S.; Sharma, S.; Singh, K. Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review. *Mater. Adv.* 2021, 2(6), 1872-1895.
53. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* 2006, 47(7), 2217-2262.
54. Ozdemir, M.; Yurteri, C.U.; Sadikoglu, H. Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 1999, 39(5), 457-77.
55. Goddard, J.; Hotchkiss, J.H.M. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progr. Polym. Sci.* 2007, 32, 698-725.
56. Serbanescu, O.S.; Voicu, S.I.; Thakur, V.K. Polysulfone functionalized membranes: Properties and challenges. *Mater. Today Chem.* 2020, 17, 100302.
57. Radu, E.R.; Voicu, S.I. Functionalized hemodialysis polysulfone membranes with improved hemocompatibility. *Polymers* 2022, 14(6), 1130.
58. Niaounakis, M. The problem of marine plastic debris, in *Management of Marine Plastic Debris*. Niaounakis, M. Editor. 2017, William Andrew Publishing, p. 1-55.
59. Holtzaple, M.T. Cellulose, in *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*, Caballero, B. Editor. 2003, Academic Press: Oxford, p. 998-1007.
60. McGath, M.; Moverly, S.J.; Pollei, M.; Heslip, S.; Baty, S. Cellulose acetate lamination: A literature review and survey of paper-based collections in the united states. *Restaurator Int. J. Preserv. Library Archiv. Mater.* 2015, 36, 333-365.
61. Akim, E.L. On the mechanism of cellulose acetylation. *Pure Appl. Chem.* 1967, 14(3-4), 475-480.
62. Das, A.M.; Ali, A.A.; Hazarika, M.P. Synthesis and characterization of cellulose acetate from rice husk: Eco-friendly condition. *Carbohydr. Polym.* 2014, 112, 342-349.
63. Ebrahim, S.; Morsy, A.; Kenwy, E.; Abdel-Fattah, T.; Kandil, S. Reverse osmosis membranes for water desalination based on cellulose acetate extracted from Egyptian rice straw. *Desalin. Water Treat.* 2015, 57, 1-11.
64. Araújo, D.; Castro, M.C.R.; Figueredo, A.; Vilarinho, M.; Machado, A. Green synthesis of cellulose acetate from corncob: Physicochemical properties and assessment of environmental impacts. *J. Clean. Prod.* 2020, 260, 120865.
65. Loo, M.M.L.; Hashim, R.; Leh, C.P. Recycling of valueless paper dust to a low grade cellulose acetate: effect of pretreatments on acetylation. *Bioresources* 2012, 7(1), 1068-1083.
66. Rustemeyer, P. History of CA and evolution of the markets. *Macromol. Sympos.* 2004, 208(1), 1-6.
67. Strathmann, H.; Scheible, P.; Baker, R.W. A rationale for the preparation of Loeb-Sourirajan-type cellulose acetate membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, 15(4), 811-828.
68. Lee, K.P.; Arnot, T.C.; Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - Development to date and future potential. *J. Membr. Sci.* 2011, 370(1), 1-22.
69. Cellulose acetate world market report (MCP-2035). 2020. Available from: <https://www.strategyr.com/market-report-cellulose-acetate-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp>.
70. Puls, J.; Wilson, S.; Hölter, D. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review. *J. Polym. Environ.* 2011, 19, 152-165.
71. Wsoo, M.A.; Shahir, S.; Bohari, S.P.M.; Nayan, N.H.M.; Razak, S.I.A. A review on the properties of electrospun cellulose acetate and its application in drug delivery systems: A new perspective. *Carbohydr. Res.* 2020, 491, 107978.
72. Dobos, A.M.; Filimon, A.; Bargan, A.; Zaltariov, M.-F. New approaches for the development of cellulose acetate/tetraethyl orthosilicate composite membranes: Rheological and microstructural analysis. *J. Molec. Liq.* 2020, 309, 113129.
73. Neacsu, P.; Staras, A.; Voicu, S.I.; Ionascu, I.; Soare, T.; Uzun, S.; Cojocaru, D.; Pandele, A.M.; Croitoru, S.M.; Miculescu, M.; Cotrut, C.M.; Dan, I.; Cimpean, A. Characterization and in vitro and in vivo assessment of a novel cellulose acetate-coated Mg-based alloy for orthopedic applications. *Materials (Basel)* 2017, 10(7), 686.
74. Voicu, S.I.; Condruz, R.M.; Mitran, V.; Cimpean, A.; Miculescu, F.; Andronescu, C.; Miculescu, M.; Thakur, V.K. Sericin covalent immobilization onto cellulose acetate membrane for biomedical applications. *ACS Sust. Chem. Eng.* 2016, 4(3), 1765-1774.
75. Pandele, A.M.; Neacsu, P.; Staras, A.I.; Miculescu, F.; Iordache, A.; Voicu, S.I.; Thakur, V.K.; Toader, O.D. Cellulose acetate membranes functionalized with resveratrol by covalent immobilization for improved osseointegration. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 438, 2-13.

76. Zhang, Q.-Y.; Tan, J.; Huang, K.; Nie, R.; Feng, Z.-Y.; Zou, C.-Y.; Li, Q.-J.; Chen, J.; Sheng, N.; Qin, B.-Q.; Gu, Z.-P.; Liu, L.-M.; Xie, H.-Q. Polyphenolic-modified cellulose acetate membrane for bone regeneration through immunomodulation. *Carbohydr. Polym.* 2023, 305, 120546.
77. Pandele, A.M.; Comanici, F.E.; Carp, C.A.; Miculescu, F.; Voicu, S.I.; Thakur, V.K.; Serban, B.C. Synthesis and characterization of cellulose acetate-hydroxyapatite micro and nano composites membranes for water purification and biomedical applications. *Vacuum* 2017, 146, 599-605.
78. Shaban, N.Z.; Kenawy, M.Y.; Taha, N.A.; El-Latif, M.M.A.; Ghareeb, D.A. Cellulose acetate nanofibers: incorporating hydroxyapatite (HA), HA/berberine or HA/moghat composites, as scaffolds to enhance in vitro osteoporotic bone regeneration. *Polymers* 2021, 13(23), 4140.
79. Dascălu, C.-A.; Maidaniuc, A.; Pandele, M.A.; Voicu, S.I.; Pisu-Machedon, T.; Stan, G.E.; Cimpean, A.; Mitran, V.; Antoniac, I.V.; Miculescu, F. Synthesis and characterization of biocompatible polymer-ceramic film structures as favorable interface in guided bone regeneration. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 494, 335-352.
80. Maidaniuc, A.; Miculescu, F.; Voicu, S.I.; Andronescu, C.; Miculescu, M.; Matei, E.; Mocanu, A.C.; Pencea, I.; Csaki, I.; Pisu-Machedon, T.; Ciocan, L.T. Induced wettability and surface-volume correlation of composition for bovine bone derived hydroxyapatite particles. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 438, 158-166.
81. Esmaeili, E.; Arshaghi, T.E.; Hosseinzadeh, S.; Elahirad, E.; Jamalpoor, Z.; Hatamie, S.; Soleimani, M. The biomedical potential of cellulose acetate/polyurethane nanofibrous mats containing reduced graphene oxide/silver nanocomposites and curcumin: Antimicrobial performance and cutaneous wound healing. *Int. J. Biol. Macromol* 2020, 152, 418-427.
82. de Faria, A.F.; de Moraes, A.C.M.; Andrade, P.F.; da Silva, D.S.; do Carmo Goncalves, M.; Alves, O.L. Cellulose acetate membrane embedded with graphene oxide-silver nanocomposites and its ability to suppress microbial proliferation. *Cellulose* 2017, 24, 781-796.
83. Corobea, M.S.; Albu, M.G.; Ion, R.; Cimpean, A.; Miculescu, F.; Antoniac, I.V.; Raditoiu, V.; Sirbu, I.; Stoenescu, M.; Voicu, S.I.; Ghica, M.V. Modification of titanium surface with collagen and doxycycline as a new approach in dental implants. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2015, 29(23), 2537-2550.
84. Ruggiero, R.; de Almeida Carvalho, V.; da Silva, L.G.; de Malghaes, D.; Ferreira, J.A.; de Menezes, H.H.M.; de Melo, P.G.; Naves, M.M. Study of in vitro degradation of cellulose acetate membranes modified and incorporated with tetracycline for use as an adjuvant in periodontal reconstitution. *Ind. Crops Prod.* 2015, 72, 2-6.
85. Azhar, O.; Jahan, Z.; Sher, F.; Niazi, M.B.K.; Kakar, S.J.; Shahid, M. Cellulose acetate-polyvinyl alcohol blend hemodialysis membranes integrated with dialysis performance and high biocompatibility. *Mater. Sci. Eng. Part C* 2021, 126, 112127.
86. Athira, V.B.; Mohanty, S.; Nayak, S.K. Preparation and characterization of porous polyethersulfone (PES) membranes with improved biocompatibility by blending sulfonated polyethersulfone (SPES) and cellulose acetate (CA) – A comparative study. *Mater. Today Commun.* 2020, 25, 101544.
87. Peng, L.; Li, H.; Meng, Y. Layer-by-layer structured polysaccharides-based multilayers on cellulose acetate membrane: Towards better hemocompatibility, antibacterial and antioxidant activities. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 401, 25-39.
88. Nalesso, F.; Claudio, R. Selecting a dialyzer: technical and clinical considerations, in *Handbook of Dialysis Therapy (Fifth Edition)*. Nissenson, A.R.; Fine, R.N. Editors. 2017, Elsevier, p. 227-238.
89. McKeen, L.W. Binders, in *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*. McKeen, L.W. Editor. 2006, William Andrew Publishing: Norwich, NY, p. 45-58.
90. Chen, Y.; Lin, B.; Qiu, Y. Modification of polysulfone and the biomedical application of modified polysulfone. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* 2023, 72(3), 224-242.
91. Ida, S. PES (Poly(ether sulfone)), Polysulfone, in *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Kobayashi, S. Müllen, K. Editors. 2015, Springer Berlin Heidelberg, p. 1528-1534.
92. Price, J. History of the development and application of whey protein products, in *Whey Proteins*. Deeth H.C.; Bansal, N. Editors. 2019, Academic Press, p. 51-95.
93. Wenten, I.G.; Aryanti, P.T.P.; Khoiruddin, K.; Hakim, A.N.; Himma, A.F. Advances in polysulfone-based membranes for hemodialysis. *J. Membr. Sci. Res.* 2016, 2(2), 78-89.
94. Mamah, S.C.; Goh., P.S.; Ismail, A.H.; Suzaimi, N.D.; Yogarathinam, L.T.; Raji, Y.O.; El-badawy, T.H. Recent development in modification of polysulfone membrane for water treatment application. *J. Water Proc. Eng.* 2021, 40, 101835.
95. Kamal, N.; Ahzi, S.; Kochkodan, V. Polysulfone/halloysite composite membranes with low fouling properties and enhanced compaction resistance. *Appl. Clay Sci.* 2020, 199, 105873.

96. Mukherjee, R.; De, S. Preparation of polysulfone titanium di oxide mixed matrix hollow fiber membrane and elimination of long term fouling by in situ photoexcitation during filtration of phenolic compounds. *Chem. Eng. J.* 2016, 302, 773-785.
97. Homayoonfal, M.; Mehrnia, M.R.; Rahmani, S.; Mojtahedi, Y.M. Fabrication of alumina/polysulfone nanocomposite membranes with biofouling mitigation approach in membrane bioreactors. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 22, 357-367.
98. Onbattuvelli, V.P.; Onbantuvelli, P.; Enneti, R.K.; Simonsen, J.; Kate, K.H.; Balla, V.K.; Atre, S.V. Structure and thermal stability of cellulose nanocrystal/polysulfone nanocomposites. *Mater. Today Commun.* 2020, 22, 100797.
99. Nechifor, G.; Voicu, S.I.; Nechifor, A.C.; Garea, S. Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis. *Desalination* 2009, 241(1), 342-348.
100. Zambianchi, M.; Khaliha, S.; Bianchi, A.; Tunioli, F.; Kovtun, A.; Navacchia, M.L.; Salatino, A.; Xia, Z.; Brinas, E.; Vazquez, E.; Paci, D.; Palermo, V.; Bocchi, L.; Casentini, B.; Melucci, M. Graphene oxide-polysulfone hollow fibers membranes with synergic ultrafiltration and adsorption for enhanced drinking water treatment. *J. Membr. Sci.* 2022, 658, 120707.
101. Park, H.M.; Jee, K.Y.; Lee, Y.T. Preparation and characterization of a thin-film composite reverse osmosis membrane using a polysulfone membrane including metal-organic frameworks. *J. Membr. Sci.* 2017, 541, 510-518.
102. Ghasempour, A.; Pajootan, E.; Bahrami, H.; Arami, M. Introduction of amine terminated dendritic structure to graphene oxide using Poly(propylene Imine) dendrimer to evaluate its organic contaminant removal. *J. Taiwan Institute Chem. Eng.* 2017, 71, 285-297.
103. Zhang, X.; Wang, Z.; Tang, C.Y.; Ma, J.; Liu, M.; Ping, M.; Chen, M.; Wu, Z. Modification of microfiltration membranes by alkoxysilane polycondensation induced quaternary ammonium compounds grafting for biofouling mitigation. *J. Membr. Sci.* 2018, 549, 165-172.
104. Shahkaramipour, N.; Tran, T.N.; Ramanan, S.; Lin, H. Membranes with surface-enhanced antifouling properties for water purification. *Membranes (Basel)* 2017, 7(1), 13.
105. Balakrishna Prabhu, K.; Saidutta, M.B.; Isloor, A.M.; Hebbar, R.; Zhang, Z. Improvement in performance of polysulfone membranes through the incorporation of chitosan-(3-phenyl-1h-pyrazole-4-carbaldehyde). *Cogent Eng.* 2017, 4(1), 1403005.
106. Moreno Madrid, A.P.; Vrech, S.M.; Sanchez, M.A.; Rodriguez, A.P. Advances in additive manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. *Mater. Sci. Eng. Part C* 2019, 100, 631-644.
107. Frerich, S.C. Biopolymer foaming with supercritical CO₂ thermodynamics, foaming behavior, and mechanical characteristics. *J. Supercrit. Fluids.* 2015, 96, 349-358.
108. Kang, J.; Hyunjoon, G.; Ranjoo, C.; Seok, I.Y. Fabrication and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) gels using non-solvent-induced phase separation. *Polymers* 2016, 104, 61-71.
109. Raza, Z.A.; Abid, S.; Banat, I.M. Polyhydroxyalkanoates: characteristics, production, recent developments and applications, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2018, 126, 45-56.
110. Freier, T.; Kunze, C.; Nischan, C.; Kramer, S.; Sternberg, K.; Sass, M.; Hopt, U.T.; Schmitz, K.- P. In vitro and in vivo degradation studies for development of a biodegradable patch based on poly(3-hydroxybutyrate). *Biomaterials* 2002, 23, 2649-2657.
111. Chen, G.-Q.; Wu, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. *Biomaterials* 2005, 26, 6565-6578.
112. Volova, T.G.; Shumilova, A.A.; Nikolaeva, E.D.; Kirichenko, A.K.; Shishatskaya, E.I. Biotechnological wound dressings based on bacterial cellulose and degradable copolymer P(3HB/4HB). *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 131, 230-240.
113. Bergstrand, A.; Uppstrom, S.; Larsson, A. Permeability of porous poly(3- hydroxybutyrate) barriers of single and bilayer type for implant applications. *Int. J. Polym. Sci.* 2014, 958975.
114. Panaitescu, D.M.; Lupescu, I.; Frone, A.N.; Chiulan, I.; Nicolae, C.A.; Tofan, V.; Stefaniu, A.; Somoghi, R.; Trusca, R. Medium chain-length polyhydroxyalkanoate copolymer modified by bacterial cellulose for medical devices, *Biomacromolecules* 2017, 18, 3222-3232.
115. Chiulan, I.; Panaitescu, D.M.; Frone, A.N.; Teodorescu, M.; Nicolae, C.A.; Casarica, A.; Tofan, V.; Salageanu, A. Biocompatible polyhydroxyalkanoates/bacterial cellulose composites: preparation, characterization, and in vitro evaluation. *J. Biomed. Mater. Res.* 2016, 104(10), 2576-2584.

116. Srithep, Y.; Ellingham, T.; Peng, J.; Sabo, R.; Clemons, C.; Turng, L.-S.; Pilla, S. Melt compounding of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/nanofibrillated cellulose nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* 2013, 98, 1439-1449.
117. Panaitescu, D.M.; Frone, A.N.; Chiulan, I.; Nicolae, C.A.; Trusca, R.; Ghiurea, M.; Gabor, A.R.; Mihailescu, M.; Casarica, A.; Lupescu, I. Role of bacterial cellulose and poly (3-hydroxyhexanoate-co-3-hydroxyoctanoate) in poly (3-hydroxybutyrate) blends and composites. *Cellulose* 2018, 25, 5569-5591.
118. Jiang, L.; Morelius, E.; Zhang, J.; Wolcott, M.; Holbery, J. Study of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. *J. Compos. Mater.* 2008, 42, 2629-2645.
119. Panaitescu, D.M.; Frone, A.N.; Chiulan, I. Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose. *Ind. Crops Prod.* 2016, 93, 251-266.
120. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44(22), 3358-3393.
121. Torres, F.G.; Arroyo, J.J.; Troncoso, O.P. Bacterial cellulose nanocomposites: an all-nano type of material. *Mater. Sci. Eng Part C.* 2019, 98, 1277-1293.
122. Barud, H.G.O.; Silva, R.R.; Barud, H.S.; Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Lustri, W.R.; Oliveira Jr., O.B.; Ribeiro, S.J.L. A multipurpose natural and renewable polymer in medical applications: Bacterial cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2016, 153, 406-420.
123. Sharma, C.; Bhardwaj, N.K. Bacterial nanocellulose: present status, biomedical applications and future perspectives. *Mater. Sci. Eng Part C.* 2019, 104, 109963.
124. Roman, M.; Haring, A.P.; Bertucio, T.J. The growing merits and dwindling limitations of bacterial cellulose-based tissue engineering scaffolds. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2019, 24, 98-106.
125. Ye, S.; Jiang, L.; Su, C.; Zhongjie, Z.; Yanyi, W.; Wei, S. Development of gelatin/bacterial cellulose composite sponges as potential natural wound dressings. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 133, 148-155.
126. Ul Islam, M.; Subhan, F.; Ul Islam, S.; Khan, S.H.; Shah, N.; Manan, S.; Ullah, M.W.; Yang, G. Development of three-dimensional bacterial cellulose/chitosan scaffolds: analysis of cell-scaffold interaction for potential application in the diagnosis of ovarian cancer. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 137, 1050-1059.
127. Helenius, G.; Backdahl, H.; Bodin, A.; Nannmark, U.; Gatenholm, P.; Risberg, B. In vivo biocompatibility of bacterial cellulose. *J. Biomed. Mater. Res.* 2006, 76(A), 431-438.
128. Yin, N.; Stilwell, M.D.; Santos, T.M.A.; Wang, H.; Weibel, D.B. Agarose particle template porous bacterial cellulose and its application in cartilage growth in vitro. *Acta Biomater.* 2015, 12, 129-138.
129. Li, Z.; Ramay, H.R.; Hauch, K.D.; Xiao, D.; Zhang, M. Chitosan alginate hybrid scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials* 2005, 26, 3919-3928.
130. Oliveira Barud, H.G.; da Barud, S.H.; Cavicchioli, M.; do Amaral, T.S.; de Oliveira Jr., O.B.; Santos, D.M.; de Oliveira Almeida Petersen, A.L.; Celes, F.; Borges Matos, V.; de Oliveira, C.; de Oliveira, P.F.; Furtado, R.A.; Tavares, D.C.; Ribeiro, S.J.L. Preparation and characterization of a bacterial cellulose/silk fibroin sponge scaffold for tissue regeneration. *Carbohydr. Polym.* 2015, 128, 41-51.
131. Panaitescu, D.M.; Frone, A.N.; Ghiurea, M.; Chiulan, I. Influence of storage conditions on starch/PVA films containing cellulose nanofibers. *Ind. Crop. Prod.* 2015, 70, 170-177.
132. Zheng, T.; Li, A.; Li, Z.; Hu, W.; Shao, L.; Lu, L.; Cao, Y.; Chen, Y. Mechanical reinforcement of a cellulose aerogel with nanocrystalline cellulose as reinforcer. *RSC Adv.* 2017, 7(55), 34461-34465.
133. Pircher, N.; Veigel, S.; Aigner, N.; Nedelec, J.M.; Rosenau, T.; Liebner, T. Reinforcement of bacterial cellulose aerogels with biocompatible polymers. *Carbohydr. Polym.* 2014, 111, 505-513.
134. Karageorgiou, V.; Kaplan, D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials* 2005, 26, 5474-5491.
135. Zhijiang, C.; Chengwei, H.; Guang, Y. Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/bacterial cellulose composite porous scaffold: preparation, characterization and biocompatibility evaluation. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87(2), 1073-1080.
136. Kirdponpattara, S.; Khamkeav, A.; Sanchavanakit, N.; Pavasant, P.; Phisalaphong, M. Structural modification and characterization of bacterial cellulose-alginate composite scaffolds for tissue engineering. *Carbohydr. Polym.* 2015, 132, 146-155.
137. Panaitescu, D.M.; Frone, A.N.; Chiulan, I.; Casarica, A.; Nicolae, C.A.; Ghiurea, M.; Trusca, R.; Damian, C.M. Structural and morphological characterization of bacterial cellulose nano-reinforcements prepared by mechanical route. *Mater. Des.* 2016, 110, 790-801.

138. Bhatta, S.; Stevanovic Janezic, T.; Ratti, C. Freeze-drying of plant-based foods. *Foods* 2020, 9(1), 87.
139. Renteria Gamiz, A.G.; Dewulf, J.; De Soete, W.; Heirman, B.; Dahlin, C.J.; Krebsler, U.; De Meester, S. Freeze drying in the biopharmaceutical industry: an environmental sustainability assessment. *Food Bioprod. Proc.* 2019, 117, 213-223.
140. Almeida Neto, G.R.; Barcelos Valinhos, M.; Ribeiro, M.E.A.; Folly, M.M.; Rodriguez, R.S.J. Formulation and characterization of a novel PHBV nanocomposite for bone defect filling and infection treatment. *Mater. Sci. Eng. Part C* 2019, 104, 110004.
141. Bakare, R.; Hawthorne, S.; Vails, C.; Gugssa, C.; Karim, A.; Stubs, J.; Raghavan, D. Antimicrobial and cell viability measurement of bovine serum albumin capped silver nanoparticles (Ag/BSA) loaded collagen immobilized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) film. *J. Colloid Interf. Sci.* 2016, 465, 140-148.
142. Liu, Y.F.; Xu, Q.Q.; Cai, P.; Zhen, M.Y.; Wang, X.Y.; Yin, J.Z. Effects of operating parameters and ionic liquid properties on fabrication of supported ionic liquid membranes based on mesoporous g-Al₂O₃ supports. *J. Membr. Sci.* 2018, 545, 176-184.
143. Calisto, J.S.; Pacheco, I.S.; Freitas, L.L.; Santana, L.K.; Fagundes, W.S.; Amaral, F.A.; Canobre, S.C. Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 edichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [CoeAlCl] layered double hydroxide. *Heliyon* 2019, 5, 02553.
144. Feng, J.; Nguyen, S.T.; Fan, Z.; Duong, H.M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. *Chem. Eng. J.* 2015, 270, 168-175.
145. Oprea, A.M.; Profire, L.; Lupusoru, C.E.; Ghiciuc, C.M.; Ciolacu, D.; Vasile, C. Synthesis and characterization of some cellulose/chondroitin sulphate hydrogels and their evaluation as carriers for drug delivery. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 721-729.
146. Fernandes, S.C.M.; Sadocco, P.; Alonso-Varona, A.; Palomares, T.; Eceiza, A.; Silvestre, A.J.D.; Mondragon, I.; Freire, C.S.R. Bioinspired antimicrobial and biocompatible bacterial cellulose membranes obtained by surface functionalization with aminoalkyl groups. *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2013, 5, 3290-3297.
147. Gayathri, G.; Srinikethan, G. Bacterial cellulose production by *K. saccharivorans* BC1 strain using crude distillery effluent as cheap and cost effective nutrient medium. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019, 138, 950-957.
148. Andrade, F.K.; Morais, J.P.S.; Muniz, C.R.; Nascimento, J.H.O.; Vieira, R.S.; Gama, F.M.P.; Rosa, M.F. Stable microfluidized bacterial cellulose suspension. *Cellulose* 2019, 26, 5851.
149. Panaitescu, D.M.; Ionita, E.R.; Nicolae, C.A.; Gabor, A.R.; Ionita, M.D.; Trusca, R.; Lixandru, B.E.; Codita, I.; Dinescu, G. Poly(3-hydroxybutyrate) modified by nanocellulose and plasma treatment for packaging applications. *Polymers* 2018, 10, 1249.
150. Masood, F.; Aziz, M.; Haider, H.; Shakil, O.; Yasin, T.; Hameed, A. Biodegradation of gamma irradiated poly-3-hydroxybutyrate/sepiolite nanocomposites. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018, 126, 1-9.
151. Frone, A.N.; Panaitescu, D.M.; Chiulan, I.; Nicolae, C.A.; Casarica, A.; Gabor, A.R.; Trusca, R.; Damian, C.M.; Purcar, V.; Alexandrescu, E.; Stanescu, P.O. Surface treatment of bacterial cellulose in mild, eco-friendly conditions. *Coatings* 2018, 8, 221.
152. Kissinger, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 1957, 29, 1702-1706.
153. Moliner, C.; Badia, J.D.; Bosio, B.; Arato, E.; Kittikorn, T.; Stomberg, E.; Teruel-Juanes, R.; Ek, M.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A. Thermal and thermo-oxidative stability and kinetics of decomposition of PHBV/sisal composites, *Chem. Eng. Commun.* 2017, 205, 226-237.
154. Aoyagi, Y.; Yamashita, K.; Doi, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]. *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 76, 53-59.
155. Kim, K.J.; Doi, Y.; Abe, H. Effects of residual metal compounds and chain-end structure on thermal degradation of poly(3-hydroxybutyric acid). *Polym. Degrad. Stab.* 2006, 91, 769-777.
156. Cichosz, S.; Masek, A. Cellulose structure and property changes indicated via wetting-drying cycles. *Polym. Degrad. Stab.* 2019, 167, 33-43.
157. Khankari, R.K.; Law, D.; Grant, D.J.W. Determination of water content in pharmaceutical hydrates by differential scanning calorimetry. *Int. J. Pharm.* 1992, 82, 117-127.
158. Oner, M.; Çol, A.A.; Pochat-Bohatier, C.; Bechelany, M. Effect of incorporation of boron nitride nanoparticles on oxygen barrier and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-cohydroxyvalerate). *RSC Adv.* 2016, 6, 90973-909811.
159. Wang, L.; Du, J.; Cao, D.; Wang, Y. Recent advances and the application of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) as tissue engineering materials. *J. Macromol. Sci.* 2013, 50(8), 885-893.

160. Czerniecka, A.; Magon, A.; Schliesser, J.; Woodfield, B.F.; Pyda, M. Heat capacity of poly(3-hydroxybutyrate). *J Chem. Thermodyn.* 2014, 73, 76-84.
161. Shang, L.; Fei, Q.; Zhang, Y.H.; Wang, X.Z.; Fan, D.D.; Chang, H.N. Thermal properties and biodegradability studies of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *J. Polym. Environ.* 2012, 20(1), 23-28.
162. Hatakeyama, T.; Matsumoto, Y.; Asano, Y.; Hatakeyama, H. Glass transition of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene, triethylene and polyethylene glycols. *Thermochim. Acta* 2004, 416(1), 29-33.
163. Hameed, N.; Guo, Q.; Tay, F.H.; Kazarian, S.G. Blends of cellulose and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) prepared from the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Carbohydr. Polym.* 2011, 86(1), 94-104.
164. Barham, P.J.; Keller, A.; Otun, E.L.; Holmer, P.A. Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate. *J. Mater. Sci.* 1984, 19, 2781.
165. Nakayama, A.; Kakugo, A.; Gong, J.P.; Osada, Y.; Takai, M.; Erata, T.; Kawano, S. High mechanical strength double-network hydrogel with bacterial cellulose. *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 1124-1128.
166. Martoia, F.; Cochereau, T.; Dumont, P.J.J.; Orgeas, L.; Terrien, M.; Belgacem, M.N. Cellulose nanofibril foams: links between ice-templating conditions, microstructures and mechanical properties. *Mater. Des.* 2016, 104, 376-391.
167. Quintana-Quirino, M.; Morales Osorio, C.; Ramirez Viguera, G.; Vasquez-Torres, H.; Shirai, K. Bacterial cellulose grows with a honeycomb geometry in a solid-state culture of *Gluconacetobacter xylinus* using polyurethane foam support. *Process Biochem.* 2019, 82, 1-9.
168. Hamed, S.; Shojaosadati, S.A.; Najafic, V.; Alizadeh, V. A novel double-network antibacterial hydrogel based on aminated bacterial cellulose and schizophyllan. *Carbohydr. Polym.* 2020, 229, 115383.
169. Kozłowska, J.; Kaczmarski, A. Collagen matrices containing poly(vinyl alcohol) microcapsules with retinyl palmitate structure, stability, mechanical and swelling properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2019, 161, 108-113.
170. Shi, X.; Cui, Q.; Zheng, Y.; Peng, S.; Wang, G.; Xie, Y. Effect of selective oxidation of bacterial cellulose on degradability in phosphate buffer solution and their affinity for epidermal cell attachment. *RSC Adv.* 2014, 4, 60749-60756.
171. Shin, E.J.; Choi, S.M.; Singh, D.; Zo, S.M.; Lee, Y.H.; Kim, J.H.; Han, S.S. Fabrication of cellulose-based scaffold with microarchitecture using a leaching technique for biomedical applications. *Cellulose.* 2014, 21, 3515-3525.
172. Dhandayuthapani, B.; Yoshida, Y.; Maekawa, T.; Sakthi Kumar, D. Polymeric scaffolds in tissue engineering application: A review. *Int. J. Polym. Sci.* 2011, 290602.
173. Nugraha, B. CelluSponge™ and Go Matrix as innovative three-dimensional cell culture platforms, in *Technology Platforms for 3D Cell Culture: A User's Guide*. Przyborski, S. Editor. 2017, John Wiley & Sons, p. 250-283.
174. Aslam, B.; Wang, W.; Arshad, M.I.; Khurshid, M.; Muzammil, S.; Rasool, M.H.; Nisar, M.A.; Alvi, R.F.; Aslam, M.A.; Qamar, M.U.; Salamat, M.K.F.; Baloch, Z. Antibiotic resistance: a rundown of a global crisis. *Infect. Drug Resist.* 2018, 11, 1645-58.
175. Oprea, M.; Panaitescu, D.M. Nanocellulose hybrids with metal oxides nanoparticles for biomedical applications. *Molecules (Basel)* 2020, 25, 4045.
176. Muhulet, A.; Tuncel, C.; Miculescu, F.; Pandeale, A.M.; Bobirica, C.; Orbeci, C.; Palla Papavlu, A.; Voicu, Ș.I. Synthesis and characterization of polysulfone-TiO₂ decorated MWCNT composite membranes by sonochemical method. *Appl. Phys. A* 2020, 126, 233.
177. Tariq, S.; Wani, S.; Rasool, W.; Shafi, K.; Bhat, M.A.; Prabhakar, A.; Shalla, A.H.; Rather, M.A. A comprehensive review of the antibacterial, antifungal and antiviral potential of essential oils and their chemical constituents against drug-resistant microbial pathogens. *Microb. Pathog.* 2019, 134, 103580.
178. Sharma, C.; Bhardwaj, N.K. Fabrication of natural-origin antibacterial nanocellulose films using bio-extracts for potential use in biomedical industry. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 145, 914-25.
179. Liu, F.; Li, X.; Wang, L.; Yan, X.; Ma, D.; Liu, Z.; Liu, X. Sesamol incorporated cellulose acetate-zein composite nanofiber membrane: An efficient strategy to accelerate diabetic wound healing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 149, 627-38.
180. Ullah, A.; Ullah, S.; Khan, M.Q.; Hashmi, M.; Nam, P.D.; Kato, Y.; Tamada, Y.; Kim, I.S. Manuka honey incorporated cellulose acetate nanofibrous mats: Fabrication and in vitro evaluation as a potential wound dressing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020, 155, 479-89.
181. Sun, D.; Babar Shahzad, M.; Li, M.; Wang, G.; Xu, D. Antimicrobial materials with medical applications. *Mater. Technol.* 2015, 30, B90-B5.

182. Bakhsheshi-Rad, H.R.; Hadisi, Z.; Ismail, A.F.; Aziz, M.; Akbari, M.; Berto, F.; Chen, X.B. In vitro and in vivo evaluation of chitosan-alginate/gentamicin wound dressing nanofibrous with high antibacterial performance. *Polym. Test.* 2020, 82, 106298.
183. Naseri-Nosar, M.; Ziora, Z.M. Wound dressings from naturally occurring polymers: A review on homopolysaccharide-based composites. *Carbohydr. Polym.* 2018, 189, 379-98.
184. Moeini, A.; Pedram, P.; Makvandi, P.; Malinconico, M.; Gomez d'Ayala, G. Wound healing and antimicrobial effect of active secondary metabolites in chitosan-based wound dressings: A review. *Carbohydr. Polym.* 2020, 233, 115839.
185. Du, H.; Liu, W.; Zhang, M.; Si, C.; Zhang, X.; Li, B. Cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils based hydrogels for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* 2019, 209, 130-44.
186. Oprea, M.; Voicu, S.I. Cellulose composites with graphene for tissue engineering applications. *Materials* 2020, 13, 5347.
187. Voicu, S.I.; Thakur, V.K. Aminopropyltriethoxysilane as a linker for cellulose-based functional materials: New horizons and future challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021, 30, 100480.
188. Palla-Papavlu, A.; Voicu, S.I.; Dinescu, M. Sensitive materials and coating technologies for surface acoustic wave sensors. *Chemosensors* 2021, 9, 105.
189. Mohd, N.; Syed Draman, S.F.; Salleh, M.S.N.; Yusof, B. Dissolution of cellulose in ionic liquid: A review. *AIP Conf. Proceed.* 2017, 1809, 020035.
190. Zizovic, I.; Senerovic, L.; Moric, I.; Adamovic, T.; Jovanovic, M.; Krusic, M.K.; Misic, D.; Stojanovic, D.; Milovanovic, S. Utilization of supercritical carbon dioxide in fabrication of cellulose acetate films with anti-biofilm effects against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*. *J. Supercrit. Fluids.* 2018, 140, 11-20.
191. Chen, J.C.; Soden, K.J. Anti-adhesion cellulose acetate wound dressing. Google Patents 2002, CA2246992C.
192. Almoudi, M.M.; Hussein, A.S.; Abu Hassan, M.I.; Mohamad Zain, N. A systematic review on antibacterial activity of zinc against *Streptococcus mutans*. *Saudi Dent. J.* 2018, 30, 283-91.
193. Artifon, W.; Pasini, S.M.; Valério, A.; González, S.Y.G.; de Arruda Guelli Ulson de Souza, S.M.; de Souza, A.A.U. Harsh environment resistant - antibacterial zinc oxide/Polyetherimide electrospun composite scaffolds. *Mater. Sci. Eng. Part C.* 2019, 103, 109859.
194. Ahmed R, Tariq M, Ali I, Asghar R, Noorunnisa Khanam P, Augustine R, et al. Novel electrospun chitosan/polyvinyl alcohol/zinc oxide nanofibrous mats with antibacterial and antioxidant properties for diabetic wound healing. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018, 120, 385-93.
195. Holt BA, Gregory SA, Sulchek T, Yee S, Losego MD. Aqueous Zinc Compounds as Residual Antimicrobial Agents for Textiles. *ACS Applied Mater. Interfac.* 2018, 10, 7709-16.
196. Goswami M, Das AM. Synthesis and characterization of a biodegradable Cellulose acetate-montmorillonite composite for effective adsorption of Eosin Y. *Carbohydr. Polym.* 2019, 206, 863-72.
197. Ahmed, F.; Ayoub Arbab, A.; Jatoi, A.W.; Khatri, M.; Memon, N.; Khatri, Z.; Kim, I.S. Ultrasonic-assisted deacetylation of cellulose acetate nanofibers: A rapid method to produce cellulose nanofibers. *Ultrason. Sonochem.* 2017, 36, 319-25.
198. Luo, Z.; Cheng, W.; Chen, H.; Fu, X.; Peng, X.; Luo, F.; Nie, L. Preparation and properties of enzyme-modified cassava starch-zinc complexes. *J. Agric. Food Chem.* 2013, 61(19), 4631-4638.
199. Katepetch, C.; Rujiravanit, R.; Tamura, H. Formation of nanocrystalline ZnO particles into bacterial cellulose pellicle by ultrasonic-assisted in situ synthesis. *Cellulose* 2013, 20, 1275-1292.
200. Thein, M.; Pung, S.; Azizan, A.; Itoh, M. The role of ammonia hydroxide in the formation of ZnO hexagonal nanodisks using sol-gel technique and their photocatalytic study. *J. Exp. Nanosci.* 2014, 10, 1-15.
201. Kołodziejczak-Radzimska, A.; Markiewicz, E.; Jesionowski, T. Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. *J. Nanomater.* 2012, 65653.
202. Sajó, E.; Kótai, L.; Keresztury, G.; Gács, I.; Pokol, G.; Kristóf, J.; Soptrayanov, B.; Petrusevski, V.M.; Timpu, D.; Sharma, P.K. Studies on the Chemistry of tetraamminezinc(II) dipermanganate ([Zn(NH₃)₄](MnO₄)₂): low-temperature synthesis of the manganese zinc oxide (ZnMn₂O₄) catalyst precursor. *Helv. Chim. Acta* 2008, 91, 1646-58.
203. Kayani, Z.; Iqbal, M.; Riaz, S.; Zia, R.; Naseem, S. Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method. *Mat. Sci. Poland* 2014, 33, 515-520.
204. Moafi, H.F.; Shojaie, A.F.; Zanjanchi, M.A. Photocatalytic self-cleaning properties of cellulosic fibers modified by nano-sized zinc oxide. *Thin Solid Films* 2011, 519, 3641-6.

205. De Campos, E.; Campos, S.; Roos, A.; Souza, B.; Schneider, J.; Uliana, M.B.; de Oliveira, R.C. Titanium dioxide dispersed on cellulose acetate and its application in methylene blue photodegradation. *Polym. Polym. Compos.* 2013, 21, 423-30.
206. Lin, C.-C.; Li, Y.-Y. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. *Mater. Chem. Phys.* 2009, 113, 334-7.
207. Exner, M.; Bhattacharya, S.; Christiansen, B.; Gebel, J.; Goroncy-Bermes, P.; Hartemann, P.; Heeg, P.; Ilschner, C.; Kramer, A.; Larson, E.; Merckens, W.; Mielke, M.; Oltmans, P.; Ross, B.; Rotter, M.; Schmithausen, R.M.; Sonntag, H.-G.; Trautman, M. Antibiotic resistance: What is so special about multidrug-resistant Gram-negative bacteria? *GMS Hyg. Infect. Control* 2017, 12, Doc05.
208. Shiohara, A.; Prieto-Simon, B.; Voelcker, N.H. Porous polymeric membranes: fabrication techniques and biomedical applications. *J. Mater. Chem. B* 2021, 9(9), 2129-2154.
209. Medical membranes market by material (PTFE, PVDF, PP, PSU & PESU), Process technology (UF, MF, NF), application (Pharmaceutical filtration, hemodialysis, drug delivery, IV infusion & sterile filtration), Region-global forecast to 2022. Available from: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/medical-membrane-advanced-technologies-and-global-market-86.html?gclid=CjwKCAjwoZWHBhBgEiwAiMN66fTqTw2oL6Yswu8O1GOlejTzkj7i9EHP2oIFU2_4tCv4Npvek-XY-RoCtAwQAvD_BwE.
210. Gopi, S.; Balakrishnan, P.; Chandradhara, D.; Poovathankandy, D.; Thomas, S. General scenarios of cellulose and its use in the biomedical field, *Mater. Today Chem.* 2019, 13, 59-78.
211. Jazini, F.; Karimi, M.; Azari, S. Tuning the pore features of cellulose acetate/cellulose triacetate membranes via post-casting solvent treatment for forward osmosis. *Carbohydr. Polym.* 2021, 255, 117348.
212. Alenazi, N.A.; Hussein, M.A.; Alamry, K.A.; Asiri, A.M. Modified polyether-sulfone membrane: a mini review. *Design Monom. Polym.* 2017, 20(1), 532-546.
213. Irfan, M.; Shah, S.M.; Baig, N.; Saleh, T.A.; Ahmed, M.; Naz, G.; Akhtar, N.; Muhammad, N.; Idris, A. Hemodialysis performance and anticoagulant activities of PVP-k25 and carboxylic-multiwall nanotube composite blended polyethersulfone membrane. *Mater. Sci. Eng. Part C* 2019, 103, 109769.
214. Waheed, H.; Hussain, A. Fabrication of cellulose acetate/polyaziridine blended flat sheet membranes for dialysis application. *BioNanoSci.* 2019, 9, 256-265.
215. Filimon, A.; Dobos, A.M.; Musteata, V. New perspectives on development of polysulfones/cellulose derivatives based ionic-exchange membranes: Dielectric response and hemocompatibility study. *Carbohydr. Polym.* 2019, 226, 115300.
216. Waheed, H.; Minhas, F.T.; Hussain, A. Cellulose acetate/sericin blend membranes for use in dialysis. *Polym. Bull.* 2018, 75(9), 3935-3950.
217. Raharjo, Y.; Fahmi, Z.; Wafiroh, S.; Widati, A.A.; Amanda, E.; Ismail, A.; Othman, M.H.; Santoso, D. Incorporation of imprinted-zeolite to polyethersulfone/cellulose acetate membrane for creatinine removal in hemodialysis treatment. *J. Teknol.* 2019, 81(3), 1-17.
218. De Pascale, M.; De Angelis, M.G.; Boi, C. Mixed matrix membranes adsorbers (MMMA) for the removal of uremic toxins from dialysate. *Membranes* 2019, 12(2), 203.
219. Hayder, A.; Hussain, A.; Khan, A.N.; Waheed, H. Fabrication and characterization of cellulose acetate/hydroxyapatite composite membranes for the solute separations in hemodialysis. *Polym. Bull.* 2018, 75(3), 1197-1210.
220. Dumitriu, C.; Voicu, S.I.; Muhulet, A.; Nechifor, G.; Popescu, S.; Ungureanu, C.; Carja, A.; Miculescu, F.; Trusca, R.; Pirvu, C. Production and characterization of cellulose acetate – titanium dioxide nanotubes membrane fraxiparinized through polydopamine for clinical applications. *Carbohydr. Polym.* 2018, 181, 215-223.
221. Lee, J.; Moon, J.Y.; Lee, J.C.; Hwang, T.I.; Park, C.H.; Kim, C.S. Simple conversion of 3D electrospun nanofibrous cellulose acetate into a mechanically robust nanocomposite cellulose/calcium scaffold. *Carbohydr. Polym.* 2021, 253, 117191.
222. Mousa, H.M.; Hussein, K.H.; Sayed, M.M.; Abd El-Rahman, M.K.; Woo, H.M. Development and characterization of cellulose/iron acetate nanofibers for bone tissue engineering applications. *Polymers* 2021, 13(8), 1339.
223. Hatamie, S.; Mohamadyar-Toupanlou, F.; Mirzaei, S.; Ahadian, M.M.; Hosseinzadeh, S.; Soleimani, M.; Sheu, W.-J.; Wei, Z.H.; Hsieh, T.-F.; Chang, W.-C.; Wang, C.-L. Cellulose acetate/magnetic graphene nanofiber in enhanced human mesenchymal stem cells osteogenic differentiation under alternative current magnetic field. *SPIN* 2019, 09(02), 1940011.

224. Ignat, S.-R.; Lazăr, A.D.; Şelaru, A.; Samoilă, I.; Vlăsceanu, G.M.; Ioniță, M.; Radu, E.; Dinescu, S.; Costache, M. Versatile biomaterial platform enriched with graphene oxide and carbon nanotubes for multiple tissue engineering applications. *Int. J. Molec. Sci.* 2019, 20(16), 3868.
225. Salazar, J.R.; Monserate, J.J. Electrospun polylactic acid (PLA)-nanosilica (nSiO₂)-cellulose acetate nanofiber composite: A potential biomaterial bone tissue scaffold. *Asia Life Sci.* 2018, 27, 481-495.
226. Abdelaziz, D.; Hefnawy, A.; Al-Wakeel, E.; El-Fallal, A.; El-Sherbiny, I.M. New biodegradable nanoparticles-in-nanofibers based membranes for guided periodontal tissue and bone regeneration with enhanced antibacterial activity. *J. Adv. Res.* 2021, 28, 51-62.
227. Ko, S.W.; Lee, J.Y.; Rezk, A.I.; Park, C.H.; Kim, C.S. In-situ cellulose-framework templates mediated monodispersed silver nanoparticles via facile UV-light photocatalytic activity for anti-microbial functionalization. *Carbohydr. Polym.* 2021, 269, 118255.
228. Cifuentes, A.; Borrós, S. Comparison of two different plasma surface-modification techniques for the covalent immobilization of protein monolayers. *Langmuir* 2013, 29(22), 6645-6651.
229. Potopnyk, M.A.; Jarosz, S. Nitrogen-containing macrocycles having a carbohydrate scaffold, in *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Horton, D.; Editor. 2014, Academic Press, p. 227-295.
230. Davis, F.; Higson, S. Crown ethers, cryptands and other compounds, in *Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications* 2011, p. 34-76.
231. Anitua, E.; Prado, R.; Orive, G.; Tejero, R. Effects of calcium-modified titanium implant surfaces on platelet activation, clot formation, and osseointegration. *J. Biomed. Mater. Res. A* 2015, 103(3), 969-80.
232. Anitua, E.; Cerqueira, A.; Romero-Gavilán, F.; García-Arnáez, I.; Martínez-Ramos, C.; Ozturan, S.; Azkargorta, M.; Elortza, F.; Gurruchaga, M.; Goñi, I.; Suay, J.; Tejero, R. Influence of calcium ion-modified implant surfaces in protein adsorption and implant integration. *Int. J. Implant Dent.* 2021, 7(1), 32.
233. Koju, N.; Sikder, P.; Ren, Y.; Zhou, H.; Bhaduri, S.B. Biomimetic coating technology for orthopedic implants, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2017, 15, 49-55.
234. Tetsushi, T.; Akio, K.; Mitsuru, A. Hydroxyapatite formation on/in poly(vinyl alcohol) hydrogel matrices using a novel alternate soaking process. *Chem. Lett.* 1998, 27(8), 711-712.
235. Mohamed, M.; Norharyati, W.; Jaafar, J.; Mohd Asri, S.E.A.; Ismail, A. Physicochemical properties of “green” nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper. *RSC Adv.* 2015, 5, 29842-29849.
236. Oprea, M.; Panaitescu, D.M.; Nicolae, C.A.; Gabor, A.R.; Frone, A.N.; Raditoiu, V.; Trusca, R.; Casarica, A. Nanocomposites from functionalized bacterial cellulose and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polym. Degrad. Stab.* 2020, 179, 109203.
237. Rosa, M.F.; Medeiros, E.S.; Malmonge, J.A.; Gregorski, K.S.; Wood, D.F.; Mattoso, L.H.C.; Glenn, G.; Orts, W.J.; Imam, S.H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydr. Polym.* 2010, 81(1), 83-92.
238. Chen, L.; Zhu, X.; Huang, D.; Xu, Z.; Shen, J.; Zhang, W. Polystyrene/poly(dibenzo-18-crown-6) composite nanofibers for the selective adsorption of plasma catecholamines. *RSC Adv.* 2017, 7, 13263-13271.
239. Sánchez-Márquez, J.; Fuentes-Ramirez, R.; Cano-Rodríguez, I.; Gamino Arroyo, Z.; Rubio-Rosas, E.; Kenny, J.; Rescignano, N. Membrane made of cellulose acetate with polyacrylic acid reinforced with carbon nanotubes and its applicability for chromium removal. *Int. J. Polym. Sci.* 2015, 320631.
240. Yan, X.; Xu, T.; Chen, G.; Yang, S.; Liu, H.; Xue, Q. Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *J. Phys. Part D: Appl. Phys.* 2004, 37(6), 907.
241. Velásquez-Rojas, M.M.; Contreras-Torres, F.F.; Meza-Laguna, V.; Álvarez-Zauco, E.; Farías, M.H.; Basiuk, V.A.; Basiuk, E.V. Solvent-free functionalization of graphene oxide powder and paper with aminobenzo-crown ethers and complexation with alkali metal cations. *Mater. Chem. Phys.* 2021, 260, 124127.
242. Kujawa, J.; Rynkowska, E.; Fatyeyeva, K.; Knozowska, K.; Wolan, A.; Dzieszkowski, K.; Li, G.; Kujawski, W. Preparation and characterization of cellulose acetate propionate films functionalized with reactive ionic liquids. *Polymers* 2019, 11(7), 1217.
243. Asiri, A.M.; Petrosino, F.; Pugliese, V.; Khan, S.B.; Alamry, K.A.; Alfifi, S.Y.; Marwani, H.M.; Alotaibi, M.M.; Algieri, C.; Chakraborty, S. Synthesis and characterization of blended cellulose acetate membranes, *Polymers* 2022, 14(1), 4.
244. Hou, J.; Wang, Y.; Xue, H.; Dou, Y. Biomimetic growth of hydroxyapatite on electrospun CA/PVP core-shell nanofiber membranes, *Polymers* 2018, 10(9), 1032.
245. Yamaguchi, K.; Prabakaran, M.; Ke, M.; Gang, X.; Chung, I.M.; Um, I.C.; Gopiraman, M.; Kim, I.S. Highly dispersed nanoscale hydroxyapatite on cellulose nanofibers for bone regeneration. *Mater. Lett.* 2016, 168, 56-61.

246. Ogiwara, T.; Katsumura, A.; Sugimura, K.; Teramoto, Y.; Nishio, Y. Calcium phosphate mineralization in cellulose derivative/poly(acrylic acid) composites having a chiral nematic mesomorphic structure. *Biomacromol.* 2015, 16(12), 3959-69.
247. Qi, P.; Ohba, S.; Hara, Y.; Fuke, M.; Ogawa, T.; Ohta, S.; Ito, T. Fabrication of calcium phosphate-loaded carboxymethyl cellulose non-woven sheets for bone regeneration. *Carbohydr. Polym.* 2018, 189, 322-330.
248. Rodríguez, K.; Rennecker, S.; Gatenholm, P. Biomimetic calcium phosphate crystal mineralization on electrospun cellulose-based scaffolds. *ACS Appl. Mater. Interfac.* 2011, 3(3), 681-689.
249. Joshi, M.K.; Tiwari, A.P.; Maharjan, B.; Won, K.S.; Kim, H.J.; Park, C.H.; Kim, C.S. Cellulose reinforced nylon-6 nanofibrous membrane: Fabrication strategies, physicochemical characterizations, wicking properties and biomimetic mineralization. *Carbohydr. Polym.* 2016, 147, 104-113.
250. Ruiz-Hitzky, E.; Ariga, K.; Lvov, Y.M. *Bio-inorganic hybrid nanomaterials: strategies, synthesis, characterization and applications.* 2008, John Wiley & Sons.
251. Du, Y.; Li, Y.-J.; Wu, T. A superhydrophilic and underwater superoleophobic chitosan-TiO₂ composite membrane for fast oil-in-water emulsion separation. *RSC Adv.* 2017, 7, 41838-41846.
252. Li, W.; Walz, J.Y. Porous nanocomposites with integrated internal domains: application to separation membranes. *Sci. Rep.* 2014, 4(1), 4418.
253. Lai, C.; Zhang, S.J.; Wang, L.Q.; Sheng, L.Y.; Zhou, Q.Z.; Xi, T.F. The relationship between microstructure and in vivo degradation of modified bacterial cellulose sponges. *J. Mater. Chem. B* 2015, 3(46), 9001-9010.
254. Gong, J.; Li, J.; Xu, J.; Xiang, Z.; Mo, L. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *RSC Adv.* 2017, 7, 33486-33493.
255. Azwar, E.; Chan, D.J.C.; Kasan, N.A.; Rastegari, H.; Yang, Y.; Sonne, C.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Lam, S.S. A comparative study on physicochemical properties, pyrolytic behaviour and kinetic parameters of environmentally harmful aquatic weeds for sustainable shellfish aquaculture. *J. Hazard. Mater.* 2022, 424, 127329.
256. Rimal, V.; Shishodia, S.; Srivastava, P. Novel synthesis of high thermal stability carbon dots & nanocomposites from Oleic acid as an organic substrate. *Appl. Nanosci.* 2019, 10, 455-464.
257. Raia, R.Z.; Iwakiri, S.; Trianoski, R.; Andrade, A.S.D.; Kowalski, E.L.; Effects of alkali treatment on modification of the Pinus fibers. *Materia (Rio J.)* 2021, 26(01), e12936.
258. Chandrasekaran, A.; Suresh, S.; Dakshanamoorthy, A. Synthesis and characterization of nano-hydroxyapatite (n-HAP) using the wet chemical technique. *Int. J. Phys. Sci.* 2013, 8, 1639-1645.
259. Tchounwou, P.B.; Yedjou, C.G.; Patlolla, A.K.; Sutton, D.J. Heavy metal toxicity and the environment. *Exp. Suppl.* 2012, 101, 133-164.
260. Alissa, E.M.; Ferns, G.A. Heavy metal poisoning and cardiovascular disease. *J. Toxicol.* 2011, 2011, 870125.
261. Singh, R.; Gautam, N.; Mishra, A.; Gupta, R. Heavy metals and living systems: An overview. *Indian J. Pharmacol.* 2011, 43, 246-253.
262. Mondal, S.; Kumar Majumder, S. Fabrication of the polysulfone-based composite ultrafiltration membranes for the adsorptive removal of heavy metal ions from their contaminated aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 2020, 401, 126036.
263. Balali-Mood, M.; Naseri, K.; Tahergorabi, Z.; Khazdair, M.R.; Sadeghi, M. Toxic mechanisms of five heavy metals: mercury, lead, chromium, cadmium, and arsenic. *Front. Pharmacol.* 2021, 12, 643972.
264. Ronco, C.; Clark, W.R. Haemodialysis membranes. *Nat. Rev. Nephrol.* 2018, 14, 394-410.
265. To, N.; Sanada, I.; Ito, H.; Prihandana, G.S.; Morita, S.; Kanno, Y.; Miki, N. Water-permeable dialysis membranes for multi-layered microdialysis system. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2015, 3, 70.
266. Yamashita, A.C.; Sakurai, K. Dialysis membranes physicochemical structures and feature, in *Updates in Hemodialysis.* Suzuki, H.; Editor. 2015, IntechOpen, London.
267. Eduok, U.; Abdelrasoul, A.; Shoker, A.; Doan, H. Recent developments, current challenges and future perspectives on cellulosic hemodialysis membranes for highly efficient clearance of uremic toxins. *Mater. Today Commun.* 2021, 27, 102183.
268. Clark, W.R.; Hamburger, R.J.; Lysaght, M.J. Effect of membrane composition and structure on solute removal and biocompatibility in hemodialysis. *Kidney Int.* 1999, 56, 2005-2015.
269. Poppelaars, F.; Faria, B.; Gaya da Costa, M.; Franssen, C.F.M.; van Son, W.J.; Berger, S.P.; Daha, M.R.; Seelen, M.A. The complement system in dialysis: a forgotten story? *Front. Immunol.* 2018, 9, 71.
270. Bouré, T.; Vanholder, R. Which dialyser membrane to choose? *Nephrol. Dial. Transplant.* 2004, 19, 293-296.
271. Jørstad, S.; Smeby, L.C.; Balstad, T.; Widerøe, T.E. Generation and removal of anaphylatoxins during hemofiltration with five different membranes. *Blood Purif.* 1988, 6, 325-335.

272. Zhong, D.; Wang, Z.; Zhou, J.; Wang, Y. Additive-free preparation of hemodialysis membranes from block copolymers of polysulfone and polyethylene glycol. *J. Membr. Sci.* 2021, 618, 118690.
273. Wang, C.; Lin, B.; Qiu, Y. Enhanced hydrophilicity and anticoagulation of polysulfone materials modified via dihydroxypropyl, sulfonic groups and chitosan. *Colloids Surf. Part B* 2022, 210, 112243.
274. Abidin, M.N.Z.; Goh, P.S.; Said, N.; Ismail, A.F.; Othman, M.H.D.; Abdullah, M.S.; Ng, B.C.; Hasbullah, H.; Sheikh Abdul Kadir, S.H.; Kamal, F.; Mansur, S. Polysulfone/amino-silanized poly (methyl methacrylate) dual layer hollow fiber membrane for uremic toxin separation. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 236, 116216.
275. Qi, X.; Yang, N.; Luo, Y.; Jia, X.; Zhao, J.; Feng, X.; Chen, L.; Zhao, Y. Resveratrol as a plant type antioxidant modifier for polysulfone membranes to improve hemodialysis-induced oxidative stress. *Mat. Sci. Eng. Part C* 2021, 123, 111953.
276. Yang, N.; Jia, X.; Wang, D.; Wei, C.; He, Y.; Chen, L.; Zhao, Y. Silibinin as a natural antioxidant for modifying polysulfone membranes to suppress hemodialysis-induced oxidative stress. *J. Membr. Sci.* 2018, 574, 86–99.
277. Mahlicli, F.; Altinkaya, S. Immobilization of alpha lipoic acid onto polysulfone membranes to suppress hemodialysis induced oxidative stress. *J. Membr. Sci.* 2014, 449, 27.
278. Tu, M.-M.; Xu, J.-J.; Qiu, Y.-R. Surface hemocompatible modification of polysulfone membrane via covalently grafting acrylic acid and sulfonated hydroxypropyl chitosan. *RSC Adv.* 2019, 9, 6254–6266.
279. Ibrahim, G.P.S.; Isloor, A.M.; Inamuddin; Asiri, A.M.; Ismail, A.F.; Kumar, R.; Ahamed, M.I. Performance intensification of the polysulfone ultrafiltration membrane by blending with copolymer encompassing novel derivative of poly (styrene-co-maleic anhydride) for heavy metal removal from wastewater. *Chem. Eng. J.* 2018, 353, 425–435.
280. Benkhaya, S.; Lgaz, H.; Alrashdi, A.A.; M'Rabet, S.; El Bachiri, A.; Assouag, M.; Chung, I.-M.; El Harfi, A. Upgrading the performances of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration composite membranes for dyes removal: Experimental and molecular dynamics studies. *J. Mol. Liq.* 2021, 331, 115743.
281. Kim, K.; Lee, K.; Cho, K.; Park, C. Surface modification of polysulfone ultrafiltration by oxygen plasma treatment. *J. Membr. Sci.* 2002, 199, 135–145.
282. Refaat Alawady, A.; Ali Alshahrani, A.; Ali Aouak, T.; Mohamed Alandis, N. Polysulfone membranes with CNTs/Chitosan biopolymer nanocomposite as selective layer for remarkable heavy metal ions rejection capacity. *Chem. Eng. J.* 2020, 388, 124267.
283. Sherugar, P.; Naik, N.S.; Padaki, M.; Nayak, V.; Gangadharan, A.; Nadig, A.R.; Déon, S. Fabrication of zinc doped aluminium oxide/polysulfone mixed matrix membranes for enhanced antifouling property and heavy metal removal. *Chemosphere* 2021, 275, 130024.
284. Ionita, M.; Pandele, A.M.; Crica, L.; Pilan, L. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Compos. Part B Eng.* 2014, 59, 133–139.
285. Serbanescu, O.; Pandele, A.; Oprea, M.; Semenescu, A.; Thakur, V.K.; Voicu, Ş.I. Crown ether-immobilized cellulose acetate membranes for the retention of Gd (III). *Polymers* 2021, 13, 3978.
286. Voicu, S.; Thakur, V.K. Graphene-based composite membranes for nanofiltration: Performances and future perspectives. *Emerg. Mater.* 2021, 1–13.
287. Pandele, A.M.; Constantinescu, A.; Radu, I.C.; Miculescu, F.; Ioan Voicu, S.; Ciocan, L.T. Synthesis and characterization of PLA-micro-structured hydroxyapatite composite films. *Materials* 2020, 13, 274.
288. Chiulan, I.; Heggset, E.B.; Voicu, Ş.I.; Chinga-Carrasco, G. Photopolymerization of bio-based polymers in a biomedical engineering perspective. *Biomacromolecules* 2021, 22, 1795–1814.
289. Du, J.; Cheng, H.-M. The fabrication, properties, and uses of graphene/polymer composites. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 1060–1077.
290. Zhang, T.; Xue, Q.; Zhang, S.; Dong, M. Theoretical approaches to graphene and graphene-based materials. *Nano Today* 2012, 7, 180–200.
291. Pei, S.; Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012, 50, 3210–3228.
292. Banerjee, A.N. Graphene and its derivatives as biomedical materials: Future prospects and challenges. *Interf. Focus* 2018, 8, 20170056.
293. Guo, Z.; Chakraborty, S.; Monikh, F.A.; Varsou, D.-D.; Chetwynd, A.J.; Afantitis, A.; Lynch, I.; Zhang, P. Surface functionalization of graphene-based materials: biological behavior, toxicology, and safe-by-design aspects. *Adv. Biol.* 2021, 5, 2100637.
294. Bandehali, S.; Moghadassi, A.; Parvizian, F.; Zhang, Y.; Hosseini, S.M.; Shen, J. New mixed matrix PEI nanofiltration membrane decorated by glycidyl-POSS functionalized graphene oxide nanoplates with enhanced separation and antifouling behaviour: Heavy metal ions removal. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 242, 116745.

295. Petrescu, S.; Avramescu, S.; Musuc, A.M.; Neatu, F.; Florea, M.; Ionita, P. Crown-ether functionalized graphene oxide for metal ions sequestration. *Mater. Res. Bull.* 2020, 122, 110643.
296. Nisola, G.M.; Parohinog, K.J.; Cho, M.K.; Burnea, F.K.B.; Lee, J.Y.; Seo, J.G.; Lee, S.-P.; Chung, W.-J. Covalently decorated crown ethers on magnetic graphene oxides as bi-functional adsorbents with tailorable ion recognition properties for selective metal ion capture in water. *Chem. Eng. J.* 2020, 389, 123421.
297. Seetharaman, S.; Raghu, S.C.; Velan, M.; Ramya, K.; Mahabadi, K.A. Comparison of the performance of reduced graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes based sulfonated polysulfone membranes for electrolysis application. *Polym. Compos.* 2015, 36, 475–481.
298. Song, L.; Huo, J.; Wang, X.; Yang, F.; He, J.; Li, C. Phosphate adsorption by a Cu (II)-loaded polyethersulfone-type metal affinity membrane with the presence of coexistent ions. *Chem. Eng. J.* 2016, 284, 182–193.
299. Wang, Y.; Liu, Z.; Luo, F.; Peng, H.-Y.; Zhang, S.-G.; Xie, R.; Ju, X.-J.; Wang, W.; Faraj, Y.; Chu, L.-Y. A novel smart membrane with ion-recognizable nanogels as gates on interconnected pores for simple and rapid detection of trace lead (II) ions in water. *J. Membr. Sci.* 2019, 575, 28–37.
300. Jin, C.; Liu, G.; Wu, G.; Huo, S.; Liu, Z.; Kong, Z. Facile fabrication of crown ether functionalized lignin-based biosorbent for the selective removal of Pb (II). *Ind. Crops Prod.* 2020, 155, 112829.
301. Kazemzadeh, H.; Karimi-Sabet, J.; Towfighi Darian, J.; Adhami, A. Evaluation of polymer inclusion membrane efficiency in selective separation of lithium ion from aqueous solution. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 251, 117298.
302. Liu, C.; Walter, D.; Neuhauser, D.; Baer, R. Molecular recognition and conductance in crown ethers. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 13936–13937.
303. Korchowiec, B.; Trojan, S.; Joly, J.-P.; Korchowiec, J.; Beley, M.; Rogalska, E. The interaction of an amphiphile crown ether with divalent metal ions. An electrochemical, Langmuir film, and molecular modeling study. *Thin Solid Films* 2019, 683, 49–56.
304. Wan, W.; Zhao, Z.; Hu, H.; Gogotsi, Y.; Qiu, J. Highly controllable and green reduction of graphene oxide to flexible graphene film with high strength. *Mater. Res. Bull.* 2013, 48, 4797–4803.
305. Sharma, M.; Rani, S.; Pathak, D.K.; Bhatia, R.; Kumar, R.; Sameera, I. Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon* 2021, 184, 437–444.
306. Pandele, A.M.; Ionita, M.; Lungu, A.; Vasile, E.; Zaharia, C.; Iovu, H. Porous chitosan/graphene oxide biocomposites for tissue engineering. *Polym. Compos.* 2017, 38, 363–370.
307. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon* 2012, 50, 3666–3673.
308. Olsen, G.; Ulstrup, J.; Chi, Q. Crown-ether derived graphene hybrid composite for membrane-free potentiometric sensing of alkali metal ions. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016, 8, 37–41.
309. Pandele, A.M.; Andronescu, C.; Vasile, E.; Radu, I.C.; Stanescu, P.; Iovu, H. Non-covalent functionalization of GO for improved mechanical performances of pectin composite films. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2017, 103, 188–195.
310. Ayiania, M.; Smith, M.; Hensley, A.J.; Scudiero, L.; McEwen, J.-S.; Garcia-Perez, M. Deconvoluting the XPS spectra for nitrogen-doped chars: An analysis from first principles. *Carbon* 2020, 162, 528–544.
311. Mironova, M.; Makarov, I.; Golova, L.; Vinogradov, M.; Shandryuk, G.; Levin, I. Improvement in carbonization efficiency of cellulosic fibres using silylated acetylene and alkoxy silanes. *Fibers* 2019, 7, 84.
312. Ficai, D.; Ficai, A.; Voicu, G.; Vasile, B.; Guran, C.; Andronescu, E. Polysulfone based membranes with desired pores characteristics. *Mater. Plast.* 2010, 47, 24–27.
313. Alkhouzaam, A.; Qiblawey, H. Novel polysulfone ultrafiltration membranes incorporating polydopamine functionalized graphene oxide with enhanced flux and fouling resistance. *J. Membr. Sci.* 2021, 620, 118900.
314. Sharma, N.; Sharma, V.; Jain, Y.; Kumari, M.; Gupta, R.; Sharma, S.K.; Sachdev, K. Synthesis and characterization of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromol. Sympos.* 2017, 376, 1700006.
315. Kabsch-Korbutowicz, M.; Winnicki, T. Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions containing humic substances and metal ions. *Desalination* 1996, 105, 41–49.
316. Molinari, R.; Gallo, S.; Argurio, P. Metal ions removal from wastewater or washing water from contaminated soil by ultrafiltration–complexation. *Water Res.* 2004, 38, 593–600.