

# Ein Chitin-MOF-Kompositmaterial mit hierarchischem Porensystem für Anwendungen in der Luftfiltration

Dorothea Wisser, Florian M. Wisser, Silvia Raschke, Nicole Klein, Matthias Leistner, Julia Grothe, Eike Brunner\* und Stefan Kaskel\*

In memoriam Zoran Kljajić

**Abstract:** Metall-organische Gerüste (MOFs) sind vielversprechende Materialien für die Gastrennung und Luftfiltration. Für diese Anwendungen müssen die MOF-Kristalle jedoch in robuste und leicht zu handhabende Trägermaterialien eingebettet werden. Wir haben ein chitinbasiertes Netzwerk aus einem marinen Schwamm als ungiftiges, bioabbaubares und leichtes Trägermaterial für die Abscheidung eines MOF verwendet. Die Struktureigenschaften des Materials begünstigen die Kristallanbindung des MOF hauptsächlich im Inneren der hohlen Fasern. Das Kompositmaterial weist ein hierarchisches Porensystem mit einer inneren Oberfläche von  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und einem Porenvolumen von  $3.6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf. Dieses Porensystem ermöglicht eine gute Transportkinetik und eine sehr hohe Beladung mit dem aktiven Material. Ammoniak-Durchbruchskurven zeigen zudem die Zugänglichkeit der MOF-Kristalle und das Adsorptionspotenzial des Kompositmaterials, das vielversprechend für die Aufreinigung toxischer Industriegase ist.

Metall-organische Gerüste (MOFs) sind Hochleistungsmaterialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu  $7000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[1,2]</sup> Sie werden durch Selbstorganisation von Metallionen oder -clustern und organischen Liganden synthetisiert. Das kristalline Netzwerk zeigt ein hochgeordnetes Porensystem auf der Mikro- und Mesoebene und bietet eine große Zahl reaktiver Zentren, darunter die Metallzentren und funktionelle Gruppen der organischen Liganden. Anwendungen von MOFs in der Gasspeicherung und -trennung sowie in der heterogenen Katalyse bildeten in den letzten Jahren Forschungsschwerpunkte.<sup>[3–11]</sup>

Die Mehrheit der MOF-Synthesen beschreibt die Präparation von kleinen bis mittelgroßen Kristallen, meist in Form von Pulvern. Für industrielle Anwendungen sind jedoch spezifisch geformte Materialien notwendig. Daher werden immer mehr Versuche unternommen, MOFs auf stabile Trägermaterialien aufzubringen, um sie für Anwendungen in Membranen, Filtern oder Säulen nutzbar zu machen.

Geeignete Trägermaterialien müssen formbar, günstig und chemisch inert sein. Sie müssen außerdem die stabile Anbindung einer großen Menge des aktiven Materials gewährleisten, ohne dass dabei dessen funktionale Eigenschaften verändert werden. MOFs wurden bereits auf einer Vielzahl von Materialien aufgebracht, z. B. auf selbstorganisierten Monolagen, Metall- und Metalloxydoberflächen, Silicaten und magnetischen Nanopartikeln. Allerdings weisen diese Kompositmaterialien nur geringe Beladungen mit dem aktiven Material auf.<sup>[6,7,12,13]</sup>

Dreidimensionale polymere Netzwerke als Trägermaterialien sind ein vielversprechender Ansatz vor allem für die Nutzung von MOFs in der Gastrennung. Bislang wurden MOFs auf synthetischen Polymeren in Form von Monolithen oder Fasern aufgebracht.<sup>[14–17]</sup> Hier können durch zusätzliche Adhäsionsschichten hohe Beladungen erzielt werden. Zhao et al. schieden  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  (HKUST-1) auf Polypropylenfasern mit einer Aluminiumoxid-Adhäsionsschicht ab und erreichten Beladungen von bis zu 80 % mit einer spezifischen Oberfläche von  $(695 \pm 76) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[18]</sup> Für andere Polymere, etwa Polybutylen-Terephthalat oder Baumwolle, wurden kleinere Oberflächen von  $485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bzw.  $121 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  berichtet.<sup>[18]</sup> Auch Polydopamin wurde als Adhäsionsschicht vorgeschlagen.<sup>[19]</sup>

Da konventionelle Polymere auf den schwindenden Erdölvorkommen basieren, sind Biopolymere eine immer wichtigere Alternative. Polysaccharide, Proteine und Nukleinsäuren haben gegenüber konventionellen Polymeren einige entscheidende Vorteile: Sie können aus erneuerbaren Rohmaterialien produziert werden, sind meist ungiftig und idealerweise biologisch abbaubar. Die meisten Biopolymere enthalten von Natur aus eine große Zahl funktioneller Gruppen, die für die Anbindung von organischen Molekülen oder Metallionen geeignet sein könnten, wohingegen die meisten synthetischen Polymere eher inert sind.

Nach unserem Wissen wurden jedoch bisher nur wenige Versuche unternommen, MOFs auf Biopolymeren abzuscheiden.  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  wurde auf Cellulosefasern aufgebracht, was eine Beladung von 20 Gew.-% und eine spezifische

[\*] D. Wisser,<sup>[†]</sup> Prof. Dr. E. Brunner  
Bioanalytische Chemie  
Technische Universität Dresden  
Bergstraße 66, 01069 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: Eike.Brunner@chemie.tu-dresden.de  
F. M. Wisser,<sup>[‡]</sup> S. Raschke, Dr. J. Grothe, Prof. Dr. S. Kaskel  
Anorganische Chemie I  
Technische Universität Dresden  
Bergstraße 66, 01069 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: Stefan.Kaskel@chemie.tu-dresden.de  
Dr. N. Klein, Dr. M. Leistner, Prof. Dr. S. Kaskel  
Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS  
Winterbergstraße 28, 01277 Dresden (Deutschland)

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

⊞ Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504572> zu finden.

Oberfläche von bis zu  $314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ergab.<sup>[20]</sup> Auf einem Gewebe aus Cellulose konnte eine  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ -Beladung von 1.7 Gew.-% (berechnet aus dem Kupfergehalt von 0.5%) erzielt werden.<sup>[21]</sup> Abbasi et al. konnten  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ , López-Maya et al. UiO-66 auf Seidenfasern aufbringen. Beide Gruppen erhielten Beladungen von ca. 50 Gew.-%.<sup>[22–24]</sup>

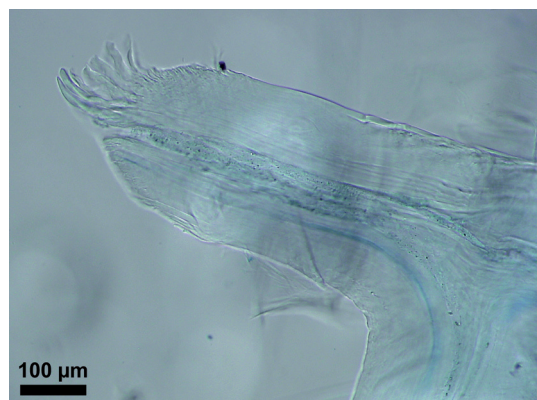
Eines der häufigsten und stabilsten Polysaccharide ist Chitin. Chitin und sein deacetyliertes Derivat Chitosan finden vielfältige Anwendungen bei Adsorptionsprozessen, der Filtration und der Wasseraufbereitung, in der Nahrungsmittelindustrie und in medizinischen Produkten.<sup>[25–31]</sup> Chitin ist chemisch äußerst widerstandsfähig und löst sich nur unter sehr harschen Bedingungen.<sup>[26]</sup> Wegen seines hohen Anteils an Hydroxy- und Acetamidgruppen ist es ein hervorragendes Adsorbens für Metallionen.<sup>[28,32,33]</sup> Chitosan wird allgemein als noch besseres Adsorbens betrachtet,<sup>[34,35]</sup> ist im Unterschied zu Chitin jedoch in saurem Milieu löslich und chemisch weniger stabil.<sup>[26]</sup> Beide Biopolymere sind enzymatisch abbaubar.<sup>[36–38]</sup>

Ein natürliches Chitinmaterial in Form von zwei- und dreidimensionalen faserigen Netzwerken wird von marinen Schwämmen der Ordnung *Verongida* gebildet. Es fungiert als Endoskelett und als Matrix für das Zellwachstum. Das Chitinmaterial kann aus dem Schwamm in einer einfachen und kostengünstigen Prozedur isoliert werden. Es ist mechanisch stabil und gleichzeitig flexibel.<sup>[39,40]</sup> Chitinnetzwerke aus marinen Schwämmen wurden bereits für die Abscheidung von Zirkoniumdioxid- und Silicatanpartikeln genutzt, allerdings wurde das Anwendungspotenzial dieser Kompositmaterialien bisher noch nicht beleuchtet.<sup>[41,42]</sup>

Chitinskelette wurden aus dem getrockneten marinen Schwamm *Aplysina aerophoba* (*A. aerophoba*) mit Natronlauge und verdünnter Essigsäure isoliert.<sup>[40]</sup> Das verbleibende, weiße, chitinhaltige Material ist ein poröses faseriges Netzwerk, das in Wasser stark quillt (Abbildung S1a der Hintergrundinformationen). Es weist nach überkritischer Trocknung eine spezifische Oberfläche von  $18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf. Diese Oberfläche wird vermutlich durch die Struktur der Fasern hervorgerufen, die aus konzentrischen Chitinringen um einen hohlen Kern bestehen.<sup>[40]</sup> Wird das Chitinnetzwerk an Luft getrocknet, verringert sich die Oberfläche, weil diese interne Struktur auf  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  kollabiert.<sup>[43]</sup>

Es wurde bereits vermutet, dass der hohle Kern der Fasern im natürlichen Zustand mit Proteinen oder Zellgewebe gefüllt ist.<sup>[40]</sup> Dies kann durch Anfärben der gereinigten Fasern mit Coomassie-Brillant-Blau gezeigt werden, einem empfindlichen Farbstoff für Proteine.<sup>[44]</sup> Nach dem Waschen erscheint die blaue Färbung im Wesentlichen in den hohlen Kanälen und zwischen den Chitinschichten (Abbildung 1). Es ist sehr wahrscheinlich, dass kleine Mengen von Proteinen selbst nach der Aufreinigung mit Natronlauge und Essigsäure in diesen Hohlräumen verbleiben.

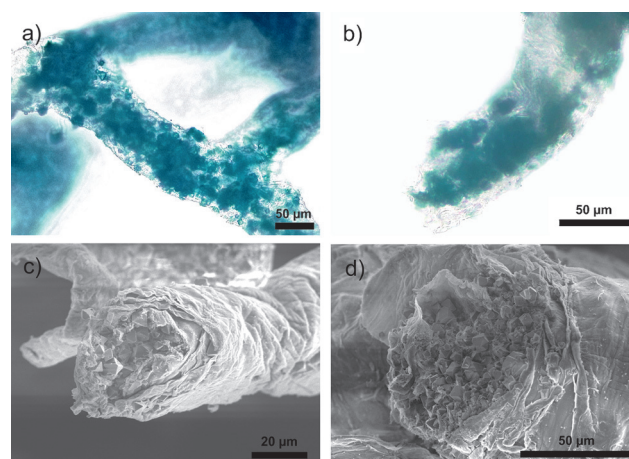
Das gereinigte Chitinnetzwerk wurde in einer  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung inkubiert. Die Farbe des Netzwerks änderte sich daraufhin von Weiß nach Hellblau, was optisch die Adsorption von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bestätigt (Abbildung S1b). Das beladene Netzwerk wurde in einer Mischung aus Wasser und Ethanol mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und Trimesinsäure inkubiert. Die Reaktionsbedingungen waren dabei die gleichen wie für die Synthese von



**Abbildung 1.** Mit Coomassie-Brillant-Blau angefärbte Chitinfaser. Der Farbstoff befindet sich im hohlen Kern der Fasern und zeigt die Gegenwart von Proteinen an.

nicht trägerfixiertem  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ . Die blaue Farbe intensivierte sich nach dieser Behandlung, jedoch nicht vollständig homogen, was auf eine inhomogene Abscheidung von  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  schließen lässt. Pulverröntgendiffraktogramme bestätigten die Bildung der gewünschten  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ -Phase ohne weitere kristalline Nebenprodukte (Abbildung S2).

Rasterelektronen- und Lichtmikroskopaufnahmen zeigen, dass die Bildung der MOF-Kristalle vorwiegend innerhalb der hohlen Fasern und nur in einem geringeren Ausmaß auf der äußeren Oberfläche stattfindet (Abbildung 2). Kristalle bildeten sich auch homogen in Lösung, wurden jedoch während der Aufarbeitung durch Waschen entfernt. Die vorwiegende Bildung des MOF in den Fasern könnte durch die verbleibenden Proteinreste innerhalb der Kanäle erklärt werden. Proteine können durch ihre verschiedenen funktionellen Gruppen Wechselwirkungen mit Metallionen zusätzlich zu denjenigen zwischen Chitin und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  eingehen.<sup>[45–47]</sup> Dies führt zu einer bevorzugten Bildung der MOF-Kristalle innerhalb der hohlen Fasern und zu einem Einschluss in ein sehr stabiles biogenes Material. Mechani-



**Abbildung 2.** a,b) Gestapelte Lichtmikroskopaufnahmen und c,d) Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Chitinfasern von *A. aerophoba* nach Beladung mit  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ .

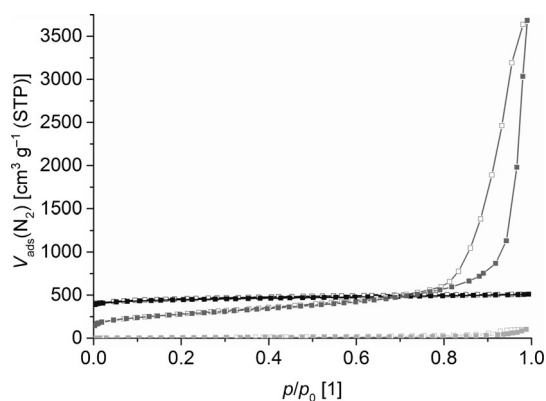
sche Verformung oder Abrieb rufen dadurch keinen substanzialen Verlust an aktivem Material hervor.

Das Kompositmaterial wurde überkritisch getrocknet, um ein Kollabieren der Chitin-Hohlstruktur zu vermeiden. Die Beladung mit  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  wurde mithilfe von Thermogravimetrie (TGA) bestimmt und beträgt bis zu 55 Gew.-% (Abbildung S3). Dies entspricht der höchsten bisher erreichten Beladung für MOFs auf biologischen Trägermaterialien.<sup>[20,22,23]</sup>

Am Kompositmaterial wurden  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren aufgenommen (CP = Kreuzpolarisation, MAS = Rotation um den magischen Winkel; Abbildung S4). Reines  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  zeigt wegen des paramagnetischen Metallzentrums sehr breite Signale; eine eindeutige Zuordnung einzelner Signale ist daher schwierig. Reine Chitinnetze aus *A. aerophoba* weisen gut aufgelöste Signale auf. Das Spektrum des Kompositmaterials wird von den Chitinsignalen bestimmt. Die  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ -Signale sind wegen ihrer sehr großen Linienbreiten kaum sichtbar, lediglich das stärkste  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ -Signal bei  $\delta = 45\text{--}50$  ppm ist erkennbar. Die Chitinsignale unterscheiden sich von denen des reinen Chitins nur an der C3- und C5-Position, die im Kompositmaterial besser aufgelöst sind. Die C5-Position ist zudem um  $\delta = 0.2$  ppm tieffeldverschoben. Diese Veränderungen sind jedoch gering, da die Chitinfasern im Kompositmaterial als Volumenmaterial mit nur wenig Grenzfläche zum MOF vorliegen. Wechselwirkungen zwischen dem MOF und Chitin sind daher kaum detektierbar. ATR-IR-Spektren (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) des Kompositmaterials zeigen ebenfalls eine Überlagerung der Banden von Chitin und  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  (Abbildung S5).

Das Kompositmaterial hat eine bemerkenswert große Oberfläche von bis zu  $800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  (Abbildung 3). Dies entspricht einer Beladung mit  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  von ca. 53 Gew.-%, wie mithilfe der Oberfläche von reinem  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ , das unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, berechnet werden kann (Tabelle 1). Dieser Wert stimmt mit dem thermogravimetrisch bestimmten überein.

Die Fixierung von  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  innerhalb der hohlen Fasern führt zu einem bemerkenswert hohen interpartikulären Volumen, wie die Hysterese bei hohem Relativdruck in der Stickstoff-Physisorptionsisotherme zeigt (Abbildung 3). Ein



**Abbildung 3.** Stickstoff-Physisorptionsisothermen bei  $-196^\circ\text{C}$ : reines  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  (schwarz), Chitinfasern von *A. aerophoba* (hellgrau) und Kompositmaterial (grau).

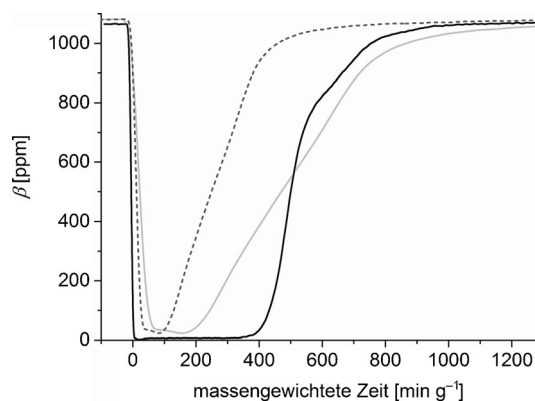
**Tabelle 1:** Zusammenfassung der Adsorptionsdaten.<sup>[a]</sup>

	$S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ]	$V_{\text{tot}}$ [ $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ]	$m_{\text{res}}$ [%]	$L_{\text{NH}_3}$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
$\text{Cu}_3\text{BTC}_2$	$1370 \pm 20$	$0.75 \pm 0.06$	35.36	97.0
Chitinnetzwerk	$18 \pm 9$	$0.15 \pm 0.08$	5.74	–
$\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ auf Chitinnetzwerk	$730 \pm 70$	$3.6 \pm 1.0$	19.22	39.3

[a] BET-Oberflächen ( $S_{\text{BET}}$ ) wurden bei  $p/p_0 = 0.3$  bestimmt, das absolute Porenvolumen ( $V_{\text{tot}}$ ) bei  $p/p_0 = 0.98$ , Restmassen  $m_{\text{res}}$  aus den TGA-Kurven bei  $800^\circ\text{C}$  und Ammoniak-Kapazitäten  $L_{\text{NH}_3}$  aus den Durchbruchkurven.

sehr großes Porenvolumen von  $3.6\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  wird erreicht. Der interpartikuläre Hohlraum kann als Netzwerk von Transportporen fungieren. Die Mikroporen des MOF sowie die großen Meso- und Makroporen des Kompositmaterials bilden so ein hierarchisches Porensystem.

Um die Eignung des Kompositmaterials für die Abtrennung toxischer Industriegase zu belegen, wurden Ammoniak-Durchbruchkurven aufgenommen (Abbildung 4). Die Ammoniak-Kapazität des Materials von  $39.3\text{ mg g}^{-1}$  entspricht ca.



**Abbildung 4.** Ammoniak-Durchbruchkurven von reinem  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  (schwarz), vom Kompositmaterial (grau, gestrichelt) und vom auf die Masse an  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  gewichtetes Kompositmaterial (grau).

40 % der Kapazität von reinem  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  ( $97.0\text{ mg g}^{-1}$ ). Berücksichtigt man die Beladung mit  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  von 53 Gew.-%, bedeutet dies, dass mehr als 75 % der  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$ -Kristalle trotz ihrer Einbettung in den hohlen Fasern für gasförmigen Ammoniak zugänglich sind. Dies ist durch die großen interpartikulären Zwischenräume zu erklären, die eine Diffusion des Zielgases in das Material ermöglichen. Die Ammoniak-Kapazität ist vergleichbar mit den höchsten Kapazitäten, die bisher für  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  auf faserförmigen biogenen Trägermaterialien nachgewiesen wurden (Tabelle S1).<sup>[18,48]</sup> Lediglich Zhao et al. berichteten von etwas höheren Kapazitäten für  $\text{Cu}_3\text{BTC}_2$  auf Aluminiumoxid-beschichtetem Polypropylen.<sup>[18]</sup>

Chitinnetze aus marinen Schwämmen sind damit vielversprechende biologische Trägermaterialien für MOFs in Anwendungen wie der Gasadsorption und Filtration. Dieses Biopolymer hat eine intrinsisch hohe Affinität für Metallionen, die durch kleine Mengen an verbleibenden Proteinen noch erhöht werden kann. Sehr hohe Beladungen von bis zu



53 Gew.-% konnten erreicht werden. Diese Beladungen waren zuvor nur mit synthetischen Fasern mit einer zusätzlichen Adhäsionsschicht erzielt worden.<sup>[18]</sup>

Die Struktur des Chitinnetzwerks und die Lokalisierung der verbleibenden Proteine bewirken eine Kristallbildung innerhalb der hohlen Fasern, wodurch das MOF vor mechanischer Belastung und Abrieb geschützt ist. Die beobachtete sehr gute Zugänglichkeit der Kristalle für Gase wird durch ein Netzwerk von Makroporen, die als Transportporen wirken, ermöglicht. Das Kompositmaterial eignet sich daher hervorragend als robustes Adsorptionsmaterial für toxische Gase, z. B. in Luftfiltern. Der hier dargestellte Ansatz kann leicht auch auf andere Anwendungen und andere MOFs erweitert werden. Durch die Isolierung von Chitinnetzwerken aus anderen Arten der Ordnung *Verongida* können auch Trägermaterialien mit anderen Morphologien erhalten werden.<sup>[40]</sup>

## Danksagung

Wir danken Dr. Zoran Kljajić am Institute of Marine Biology in Kotor, Montenegro, für die freundliche Bereitstellung des Schwammmaterials und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 1278/17-1 und 1278/20-2) für finanzielle Unterstützung.

**Stichwörter:** Chitin · Cu<sub>3</sub>BTC<sub>2</sub> · Marine Schwämme · Metall-organische Gerüste · Adsorption

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12588–12591  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12776–12780

- [1] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- [2] I. Senkovska, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7089–7098.
- [3] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5695–5727.
- [4] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vap. Deposition* **1995**, *1*, 8–23.
- [5] R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill, P. Falcaro, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13033–13045.
- [6] H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebcke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16000–16001.
- [7] S. R. Venna, M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 76–78.
- [8] M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10510–10520; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10696–10707.
- [9] Y. Liu, J. H. Pan, N. Wang, F. Steinbach, X. Liu, J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3028–3032; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3071–3075.
- [10] N. M. Padiál, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkovska, S. Kaskel, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8290–8294; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8448–8452.
- [11] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48–55.
- [12] D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2344–2381.
- [13] F. Jeremias, S. K. Henninger, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9708–9710.
- [14] M. Schwab, I. Senkovska, M. Rose, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 1151–1155.
- [15] M. Rose, B. Böhlinger, M. Jolly, R. Fischer, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 356–360.
- [16] Y. Wu, F. Li, H. Liu, W. Zhu, M. Teng, Y. Jiang, W. Li, D. Xu, D. He, P. Hannam, G. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16971–16978.
- [17] S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, A. G. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15201–15208.
- [18] J. Zhao, M. D. Losego, P. C. Lemaire, P. S. Williams, B. Gong, S. E. Atanasov, T. M. Blevins, C. J. Oldham, H. J. Walls, S. D. Shepherd, M. A. Browe, G. W. Peterson, G. N. Parsons, *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400040/1–1400040/6.
- [19] M. Zhou, J. Li, M. Zhang, H. Wang, Y. Lan, Y. Wu, F. Li, G. Li, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2706–2709.
- [20] P. Küsgens, S. Siegle, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 93–95.
- [21] M. da Silva Pinto, C. Sierra-Avila, J. Hinestroza, *Cellulose* **2012**, *19*, 1771–1779.
- [22] A. R. Abbasi, A. Morsali, US20120237697A1, **2012**.
- [23] A. R. Abbasi, K. Akhbari, A. Morsali, *Ultrason. Sonochem.* **2012**, *19*, 846–852.
- [24] E. López-Maya, C. Montoro, L. M. Rodríguez-Albelo, S. D. Aznar Cervantes, A. A. Lozano-Pérez, J. L. Cenís, E. Barea, J. A. R. Navarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6790–6794; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6894–6898.
- [25] E. Guibal, *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 43–74.
- [26] M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603–632.
- [27] C. B. Li, S. Hein, K. Wang, *Mater. Sci. Technol.* **2008**, *24*, 1088–1099.
- [28] R. A. A. Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.* **1983**, *3*, 53–75.
- [29] R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *186*, 151–209.
- [30] R. A. A. Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 167–182.
- [31] R. A. A. Muzzarelli, J. Boudrant, D. Meyer, N. Manno, M. DeMarchis, M. G. Paoletti, *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 995–1012.
- [32] C. Gerente, V. K. C. Lee, C. Le P., G. McKay, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2007**, *37*, 41–127.
- [33] G. Camci-Unal, N. L. B. Pohl, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *81*, 8–13.
- [34] K. Kurita, T. Sannan, Y. Iwakura, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 511–515.
- [35] J. L. Barriada, R. Herrero, D. Prada-Rodríguez, M. E. S. d. Vicente, *React. Funct. Polym.* **2008**, *68*, 1609–1618.
- [36] D. Somashekar, R. Joseph, *Bioresour. Technol.* **1996**, *55*, 35–45.
- [37] R. Cohen-Kupiec, I. Chet, *Curr. Opin. Biotechnol.* **1998**, *9*, 270–277.
- [38] R. S. Patil, V. Ghormade, M. V. Deshpande, *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, *26*, 473–483.
- [39] H. Ehrlich, M. Maldonado, K. Spindler, C. Eckert, T. Hanke, R. Born, C. Goebel, P. Simon, S. Heinemann, H. Worch, *J. Exp. Zool. Part B* **2007**, *308*, 347–356.
- [40] H. Ehrlich, M. Ilan, M. Maldonado, G. Muricy, G. Bavestrello, Z. Kljajić, J. L. Carballo, S. Schiaparelli, A. Ereskovsky, P. Schupp, R. Born, H. Worch, V. V. Bazhenov, D. Kurek, V. Varlamov, D. Vyalikh, K. Kummer, V. V. Sivkov, S. L. Molodtsov, H. Meissner, G. Richter, E. Steck, W. Richter, S. Hunoldt, M. Kammer, S. Paasch, V. Krasokhin, G. Patzke, E. Brunner, *Int. J. Biol. Macromol.* **2010**, *47*, 132–140.
- [41] H. Ehrlich, P. Simon, M. Motylenko, M. Wysokowski, V. V. Bazhenov, R. Galli, A. L. Stelling, D. Stawski, M. Ilan, H. Stocker, B. Abendroth, R. Born, T. Jesionowski, K. J. Kurzydowski, D. C. Meyer, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5092–5099.
- [42] M. Wysokowski, T. Behm, R. Born, V. V. Bazhenov, H. Meißner, G. Richter, K. Szwarc-Rzepka, A. Makarova, D. Vyalikh, P. Schupp, T. Jesionowski, H. Ehrlich, *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 3935–3941.
- [43] D. Schleuter, A. Günther, S. Paasch, H. Ehrlich, Z. Kljajić, T. Hanke, G. Bernhard, E. Brunner, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 712–718.

- [44] M. M. Bradford, *Anal. Biochem.* **1976**, 72, 248–254.
- [45] S. Schlick, *Macromolecules* **1986**, 19, 192–195.
- [46] E. Humeres, E. Pinheiro de Souza, N. A. Debacher, A. E. Aliev, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, 15, 852–857.
- [47] G. Camci-Unal, N. L. B. Pohl, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1117–1121.
- [48] J. Zhao, B. Gong, W. T. Nunn, P. C. Lemaire, E. C. Stevens, F. I. Sidi, P. S. Williams, C. J. Oldham, H. J. Walls, S. D. Shepherd, M. A. Browe, G. W. Peterson, M. D. Losego, G. N. Parsons, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1458–1464.
- Eingegangen am 20. Mai 2015  
Online veröffentlicht am 28. August 2015
-