

mgr inż. Sonia Żółtowska
Studium Doktoranckie „Technologia Chemiczna”
Wydziału Technologii Chemicznej
Politechniki Poznańskiej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Extreme Biomimetics: Functionalization of renewable 3D biopolymer scaffolds and their application as catalysts

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski

Wyniki zebrane w prezentowanej pracy dotyczy dwóch nurtów poznawczych wykorzystania biopolimerów. Pierwsza ścieżka związana jest z poszukiwaniem nowych źródeł chityny w gąbkach (typu Porifera), a konkretnie w klasie Demospongiae. W konsekwencji powstały publikacje pt. **The demosponge *Pseudoceratina purpurea* as a new source of fibrous chitin** (Żółtowska-Aksamitowska S., Tsurkan M., Swee-Cheng L., Meissner H., Tabachnick K., Shaala L.A., Youssef D.T.A., Ivanenko V., Petrenko I., Wysokowski M., Bechman N., Joseph Y., Jesionowski T., Ehrlich H. *Int. J. Biol. Macromol* (2018) 112: 1021–1028) oraz **First report on chitin in non-verongioid marine demosponge: The *Mycale euplectelloides* case** (Żółtowska-Aksamitowska S., Shaala L.A., Youssef D.T.A., El Hady S., Tsurkan M., Petrenko I., Wysokowski M., Tabachnick K., Meissner H., Ivanenko V., Bechman N., Joseph Y., Jesionowski T., Ehrlich H. *Mar. Drugs* (2018) 16: 68) mające na celu zbadanie po raz pierwszy obecności chityny w wybranych gatunkach gąbek morskich *P. purpurea* i *M. euplectelloides*. Izolację chityny przeprowadzono stosując standardową metodę demineralizacji wodorotlenkiem sodu, a następnie dekalcyfikacji i desillifikacji. Obecność chityny w wyizolowanych szkieletach została potwierdzona przy zastosowaniu różnych technik badawczych takich jak barwienie metodą Calcofluor White, analiza FTIR, spektrometria masowa z jonizacją przez elektrorozpylanie (ESI-MS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia fluorescencyjna i enzymatyczne trawienie chitynazą. Wyniki badań jednoznacznie potwierdziły odkrycie alfa-chityny w szkieletach obu gąbek. Należy podkreślić, że to odkrycie otwiera nowe perspektywy rozwoju odnawialnych źródeł zarówno chityny, jak i biologicznie aktywnych metabolitów, które mają ogromny potencjał aby być zastosowane biomedycynie, farmacji i inżynierii tkankowej.

Druga ścieżka zaprezentowana w omawianej rozprawie doktorskiej koncentrowała się na zastosowaniu sponginy uzyskanej z komercyjnych gąbek morskich do celem uzyskania nowych materiałów hybrydowych opartych zarówno na szkieletach sponginiowych oraz na karbonizowanych rusztowaniach sponginiowych. Dlatego ważnym elementem prac było wyznaczenie kinetyki termicznej degradacji sponginy, aby ocenić potencjał tego biopolimeru jako nowego źródła strukturyzowanych biowęgla. W pracy zatytułowanej **Thermal decomposition behaviour and numerical fitting for the**

pyrolysis kinetics of 3D spongin-based scaffolds. The classic approach (Żółtowska S., Koltsov I., Alejski K., Ehrlich H., Ciałkowski M., Jesionowski T. *Polym. Test.* (2021) 97: 107148) wartości liczbowe energii aktywacji E_A , współczynnika przedwykładniczego A , jak również postać funkcji $f(\alpha)$ określono na podstawie danych uzyskanych z analizy termogravimetrycznej (TG). Do obliczenia wartości liczbowych parametrów kinetycznych wykorzystano kilka metod matematycznych, takich jak metoda Coatsa-Redferna i bezmodelowa izokonwersyjna metoda Friedmana, Kissingera-Akahira-Sunose (KAS) oraz Ozawa-Flynn-Wall (OFW). Ponadto, w oparciu o teorię aktywnego kompleksu, obliczono wartości zmiany entropii (ΔS), entalpii (ΔH) oraz swobodnej energii Gibbsa (ΔG). W pracy po raz pierwszy podjęto wyzwanie opisanie szlaku i przebiegu termicznej degradacji sponginy ze z uwzględnieniem właściwości fizykochemicznych zarówno sponginy jak i biowęgla.

Dalsze badania prowadzono pod kątem oceny potencjału szkieletów sponginowych w przygotowaniu zaawansowanych materiałów hybrydowych. W związku z tym przeprowadzono immobilizację srebra i kobaltu w celu uzyskania nowych kompozytów, jak opisano w publikacji pt. **Commercial sponges in heterogeneous catalysis: developing novel composites with cobalt and silver** (Żółtowska S., Modelska M., Piasecki A., Jesionowski T. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (2020) 56(6) 89–100). Skuteczność funkcjonalizacji oceniono przy użyciu różnych technik, w tym skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) z dyspersyjną spektroskopią rentgenowską (EDS), spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz analizy termogravimetrycznej (TG). Jednak głównym celem tych badań było zastosowanie przygotowanych kompozytów jako katalizatorów w reakcji redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu w obecności borowodorku sodu w środowisku wodnym. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono wysoką aktywność katalityczną przygotowanych materiałów o znacznej stabilności podczas wielokrotnego ponownego użycia. Ponadto badania strukturalne zużytych katalizatorów nie wykazały widocznych zmian w ich morfologii.

Finalnie wszechstronnie określono możliwość przygotowania zaawansowanych, strukturyzowanych biowęgla ze szkieletów sponginowych. W tym celu prowadzono niskotemperaturową karbonizację w temperaturach 400, 500 i 600 °C. Otrzymane biowęgla wykorzystano jako nośniki fazy metalicznej. Dokonano funkcjonalizacji tlenkiem kobaltu oraz wodorotlenkiem niklu, tlenkiem niklu i metalicznym niklem wykorzystując prostą metodę sorpcji i redukcji. Strukturę i skład chemiczny przygotowanych materiałów, a także biowęgla dokładnie scharakteryzowano wykorzystując w tym celu transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), dyspersyjną spektroskopią rentgenowską (EDS), spektroskopią w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), rentgenowską spektroskopią fotoelektronów (XPS), rentgenowską spektroskopią fluorescencyjną, niskotemperaturową sorpcją azotu oraz dyfrakcją rentgenowską (XRD). Ponadto otrzymane kompozyty przetestowano jako potencjalne katalizatory w różnych reakcjach utleniania-redukcji.

Materiały sfunkcjonalizowane tlenkiem kobaltu opisane w pracy pt. **Three-dimensional commercial-sponge-derived $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}$ catalysts for effective treatments of organic contaminants** (Żółtowska S., Minambres J.F., Piasecki A., Mertens F., Jesionowski T. *J. Environ. Chem. Eng.* (2021) 9: 105631) zostały z powodzeniem zastosowane w reakcjach utleniania styrenu, odbarwiania barwnika rodamin B i redukcji 4-nitrofenolu. Wykazano, że włóknista struktura katalizatorów z otwartymi kanałami porowatymi zapewnia dobrą dostępność substratów do ich powierzchni, co skutkuje wysoką aktywnością

katalityczną. Dodatkowo w badaniach nad możliwością ponownego wykorzystania wykazano dobrą aktywność tych materiałów nawet po piątym cyklu katalitycznym, zarówno w reakcjach utleniania, jak i redukcji.

Kompozyty otrzymane po funkcjonalizacji związkami niklu zostały opisane w publikacji **Modification of structured bio-carbon derived from spongin-based scaffolds with nickel compounds to produce a functional catalyst for reduction and oxidation reactions: Potential for use in environmental protection** (Żółtowska S., Bielan Z., Zembrzuska J., Siwińska-Ciesielczyk K., Piasecki A., Zielińska-Jurek A., Jesionowski T. *Sci. Total. Environ.* (2021) 794: 148692). Rezultaty badań wskazały znaczną aktywność opisywanych materiałów w utlenianiu fenolu, kwasu 4-chlorofenoksyoctowego (4-CPA) i kwasu metylochlorofenoksypropionowego (MCP) oraz redukcji 4-nitrofenolu. Omówiono mechanizm reakcji oraz szczegółowo oceniono wpływ nośnika na właściwości katalityczne.

Szkielety sponginowe wykazują ogromny potencjał ich wykorzystania do produkcji trójwymiarowych kompozytów o szerokiej gamie zastosowań. Co więcej, kinetycznie korzystna karbonizacja tych rusztowań prowadzi do otrzymania strukturalnego materiału węglowego, który można łatwo modyfikować fazą zawierającą metal. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie w prosty sposób materiałów o imponujących właściwościach katalitycznych.

S. Żółtowska
