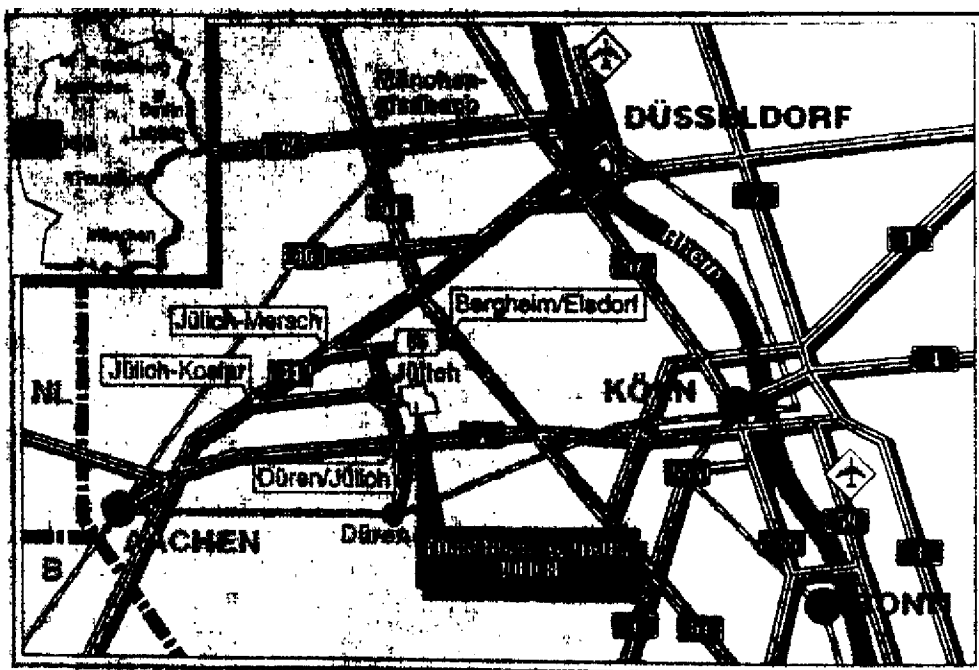


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Entwicklung von Mikroemulsionen aus
biologisch abbaubaren Komponenten
und ihre Anwendung zur Remobilisierung
polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe aus Böden**

Wolfgang D. Clemens



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3028

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jülich-3028
D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 822 223-70 kfa d

**Entwicklung von Mikroemulsionen aus
biologisch abbaubaren Komponenten
und ihre Anwendung zur Remobilisierung
polyzyklischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe aus Böden**

Wolfgang D. Clemens

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.0	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2.0	Grundlagen	4
2.1	Altlasten und Altlastensanierung	4
2.2	Bodensanierung	5
2.3	PAH-Altlasten	7
2.4	Verfahrenskonzept	8
2.4.1	Mikroemulsionen	9
2.4.2	Alkylpolyglukoside (APG, C ₁₂ G ₁)	10
3.0	Theoretischer Teil	12
3.1	Flüssig-flüssig Phasendiagramme	12
3.1.1	Binäre Systeme	12
3.1.2	Ternäre Systeme	16
3.1.2.1	Die Entstehung eines Dreiphasenkörpers	24
3.1.3	Quarternäre Systeme	30
3.2	Mikroemulsionen	32
4.0	Experimenteller Teil	38
4.1	Verwendete Substanzen und Charakterisierung	38
4.1.1	Tenside	38
4.1.1.1	Alkylpolyglukoside	38
4.1.1.2	Polyethylenglykolmonoalkylether	39
4.1.1.3	Cotenside	40
4.1.2	Öl	40
4.1.3	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)	42

4.1.4	Bodenmaterial	42
4.1.4.1	Reale kontaminierte Bodenprobe	42
4.1.4.2	Künstlich kontaminierte Bodenprobe	44
4.2	Methoden	45
4.2.1	Charakterisierung der Alkylpolyglukoside	45
4.2.1.1	Gefriertrocknung	45
4.2.1.2	Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (c_M) und spinning-drop-Messungen	45
4.2.1.3	Untersuchung der Stabilität von APG-Lösungen	46
4.2.1.4	Solubilisationsversuche	47
4.2.2	Bestimmung der Löslichkeit von Pyren	48
4.2.3	Aufarbeitung und Charakterisierung der real kontaminierten Bodenprobe	48
4.2.3.1	Aufarbeitung	48
4.2.3.2	Charakterisierung	49
4.2.4	Herstellung und Charakterisierung der künstlich kontaminierten Bodenprobe	52
4.2.4.1	Herstellung	52
4.2.4.2	Charakterisierung	52
4.2.5	Erstellung der Phasendiagramme	52
4.2.6	Extraktionsversuche	53
4.2.6.1	Extraktion	53
4.2.6.2	fest/flüssig - Trennung	54
4.2.6.3	Phasentrennung	55
4.2.6.4	Analytik der Extrakte	56
5.0	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Erarbeitung eines neuen Verfahrenskonzepts zur Remobilisierung organischer Schadstoffe aus Böden	57
5.2	Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (c_M) und Messung der Grenzflächenspannung	60
5.3	Stabilität wässriger APG-Lösungen	65

5.4	Phasendiagramme	68
5.4.1	Binäre Mischungen des Systems Wasser, APG und Rapsöl	68
5.4.1.1	Das Wasser/Rapsöl-System	68
5.4.1.2	Das Wasser/APG-System	68
5.4.1.3	Induzierung einer Mischungslücke im System Wasser/C _{10/12} G _{1.3} -System	73
5.4.1.3a)	durch Zugabe C _{12/14} G _{1.3}	73
5.4.1.3b)	durch Zugabe von Elektrolyt	74
5.4.1.3c)	durch Zugabe eines Cotensids	75
5.4.1.4	Das Alkylpolyglukosid/Rapsöl-System	77
5.4.2	Die ternären Wasser/C _i G _j /Rapsöl-Mischungen	79
5.4.2.1	Solubilisationsversuche	79
5.4.3	Die Wasser/C _{10/12} G _{1.3} /n-Alkohol-Mischungen	83
5.4.4	Verwendung von Polyethylenglykolmonoalkylethern (C _i E _j) als amphiphile Komponente	85
5.4.4.1	Einfluß von Rapsöl auf das Phasenverhalten eines Systems aus Wasser/C ₈ E ₃ /Dekan	85
5.4.4.2	Binäre Wasser/C _i E _j - und C _i E _j /Rapsöl-Mischungen	87
5.4.4.2a)	Die Wasser/technisches C ₁₂ E ₄ (Brij 30®)- und technisches C ₁₂ E ₄ (Brij 30®)/Rapsöl-Mischung	88
5.4.4.2b)	Die Wasser/technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®)- und technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®)/Rapsöl-Mischung	90
5.4.4.3	Ternäre Wasser/C _i E _j /Rapsöl-Systeme	92
5.4.4.3a)	Das Wasser/ technisches C ₁₂ E ₄ (Brij 30®)/Rapsöl-System	92
5.4.4.3b)	Das Wasser/ technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®)/Rapsöl-System	92
5.4.4.4	Verwendung von C _{10/12} G _{1.3} - technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®)-Mischungen	93
5.4.4.4a)	Einfluß des Tensidmischungsverhältnisses auf das Phasenverhalten	93
5.4.4.4b)	Das pseudoternäre Phasendiagramm der Mischung Wasser/C _{10/12} G _{1.3} + technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®) (3:7)/Rapsöl	95
5.4.4.4c)	Die binären Systeme der Wasser/C _{10/12} G _{1.3} + technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®) (3:7)/Rapsöl-Mischung	97

5.4.4.5	Pseudoternäre Wasser/C _{10/12} G _{1.3} + technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®)/ Rapsöl-Systeme und Phasenprismen	98
5.4.4.5a)	Die Wasser/C _{10/12} G _{1.3} + technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®) (3:7)/ Rapsöl-Mischung	98
5.4.4.5b)	Die Wasser/C _{10/12} G _{1.3} + technisches C ₁₆ E ₂ (Brij 52®) (2:8)/ Rapsöl-Mischung	103
5.5	Extraktionsversuche	104
5.5.1	Systeme für die Extraktion	104
5.5.2	Extraktionskinetiken	104
5.5.3	Löslichkeit von Pyren	111
5.6	Ausblick	112
5.6.1	Möglichkeiten zur Optimierung von Mikroemulsionsssystemen für die Bodenwäsche	112
6.0	Zusammenfassung	114
	Literaturverzeichnis	116
	Anhang	
A	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	127
B	Bestimmung der Zusammensetzung zweier koexistierender Phasen einer binären Mischung über das Hebelgesetz	129
C	Korngrößenverteilungskurven der verwendeten Bodenmaterialien	132
D	Herleitung der Gleichung 4.3 zur Beschreibung der Extraktionskinetik	133

1.0 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Tätigkeit des Menschen in Industrie, Haushalt und Freizeit bewirkt Zustandsveränderungen in der Umwelt. Dabei handelt es sich zumeist um Veränderungen von Stoffströmen, die häufig den Eintrag umweltgefährdender Substanzen in die verschiedenen Bereiche unseres Ökosystems zur Folge haben. Diese Verhaltensweise des Menschen führt über längere Zeiträume zu Belastungen der Umweltkompartimente Luft, Wasser und Boden, die nicht zuletzt auch eine Gefahr für ihn selbst darstellen können.

Aufgrund des öffentlichen Interesses und des deutlich sensibilisierten Umweltbewusstseins der Bevölkerung wurde die Notwendigkeit der Wasser- und Luftreinhaltung relativ früh erkannt, so daß heute Verfahren zur Lösung dieser Problematik zum Stand der Technik gehören. Erst sehr viel später wurde neben den genannten Kompartimenten auch der Boden mit seiner komplexen Matrix und seinen vielfältigen Aufgaben für Mensch, Tier und Pflanze als Schutzgut erkannt. Als Teil der Landschaft bedeutet der Boden gleichzeitig Lebensraum für Organismen und Pflanzen und ist Produktionsgrundlage für Land- und Forstwirtschaft sowie Standort für Siedlungen, Verkehrswege und Industrie. Zusätzlich wirkt er als Speicher, Regulator und Filter des Wasserhaushalts und ist Träger von Bodenschätzen.

Durch Fremdstoffeintrag, sowohl aus natürlichen als auch aus anthropogenen Quellen, wird das Ökosystem Boden zu einer bedeutenden Senke für Schadstoffe. Dies kann ihn in seiner Multifunktionalität entscheidend beeinträchtigen. Dabei ist festzustellen, daß seit Beginn des 20. Jahrhunderts durch zunehmende Industrialisierung, verbunden mit einem raschen wirtschaftlichen Wachstum und einem höheren Lebensstandard, der Eintrag aus anthropogenen Quellen deutlich zugenommen hat. Die heutigen Probleme ergeben sich vor allem aus dem in der Vergangenheit häufig sorglosen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen, alten Abfallablagerungen, unsachgemäß angelegten Deponien und aus verunreinigten industriellen Altstandorten. Charakteristisch für solche als Altlasten bezeichnete Bereiche sind hohe Kontaminationen des Bodens mit derartigen Stoffen. Je nach Persistenz und Konzentration dieser Substanzen wie Schwermetalle, Kohlenwasserstoffe, Chlorkohlenwasserstoffe (CKW), Heterozyklen und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), sind die von solchen Altlasten ausgehenden Gefährdungen für Boden, Wasser und Luft sehr ernst zu nehmen. Neben dem Aspekt der Gefahr für die Umwelt macht auch die Wiedernutzung dieser Areale eine Sanierung notwendig.

In diesem Zusammenhang nehmen die unterschiedlichen Verfahren zur Bodenwäsche als Beitrag zur Behandlung und Beseitigung von Altlasten eine bedeutende Rolle ein. Dabei kommt es unabhängig vom Verfahrenskonzept zu einer Aufkonzentrierung der Schadstoffe an den kleinsten Bodenpartikeln, dem sogenannten Feinkornanteil des Bodens, die mit konventionellen Methoden nicht weiter abgereinigt werden können. Diese Fraktion muß daher aus dem Prozeß ausgeschleust werden und auf Deponien verbracht oder thermisch entsorgt werden. Beide Entsorgungswege sind kostenintensiv, wobei insbesondere die Deponierung keine Lösung, sondern nur eine Verlagerung des Problems darstellt.

Ein besonderes Problem der Bodenwäsche sind organische Schadstoffe wie die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH), die aufgrund ihrer Toxizität und ihrer Persistenz ein großes Gefahrenpotential in Böden und Grundwasser darstellen. Sie sind eine der Hauptkontaminationen auf Geländen ehemaliger Kokereien, Gaswerke und Standorte der Teerverarbeitung. Sowohl ihr ausgeprägtes Adsorptionsverhalten als auch die geringe Wasserlöslichkeit bedingen hohe PAH-Belastungen in der zu entsorgenden Feinkornfraktion des Bodens.

1.2 Aufgabenstellung

Ausgangspunkt dieser Arbeit sind die Ergebnisse der vorausgegangenen Diplomarbeit zu grundlegenden Untersuchungen des Solubilisations- und Adsorptionsverhalten von PAH in wäßriger Lösung in Gegenwart von Amphiphilen und Schichtsilikaten [1]. Dabei wurde festgestellt, daß sich das Verteilungsgleichgewicht der PAH zwischen fester und flüssiger Phase durch Tenside und geringe Mengen an Öl deutlich zugunsten der flüssigen Phase verschieben läßt. Ausgehend von diesem Ergebnis sollten geeignete Systeme aus Wasser, Öl und Tensid in Form von Mikroemulsionen die PAH-Isolierung aus belasteten Böden, insbesondere aus solchen mit hohem Feinkornanteil, ermöglichen. Somit ließe sich ein wirkungsvoller Beitrag zur Schadstoff-Entfrachtung dieser Bodenbestandteile leisten.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde im Rahmen mehrerer Diskussionsrunden der am Projekt beteiligten Wissenschaftler das Konzept für ein mögliches, neues Verfahren zur Extraktion von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Böden durch Anwendung von Mikroemulsionen erarbeitet und zum Patent angemeldet [2]. Für die prinzipielle Umsetzung des konzeptionell erstellten Verfahrens ist zunächst die Entwicklung einer geeigneten Mikroemulsion Voraussetzung. Daher liegt der wesentliche Schwerpunkt der Arbeit in der Formulierung eines entsprechenden Extraktionsmittels. Die Verwendung im Umweltkompartiment Boden beschränkt die Auswahl der einsetzbaren Komponenten des zu entwickelnden Extraktionsmediums auf umweltverträgliche Substanzen. So be-

steht eine wesentliche Anforderung in der biologischen Abbaubarkeit aller in Frage kommenden Komponenten. Diese Beschränkung erfordert für die Formulierung einer Mikroemulsion den Einsatz eines pflanzlichen Öls als hydrophobe Komponente. Im Gegensatz zu herkömmlichen und gut untersuchten Mikroemulsionssystemen, in denen die hydrophobe Komponente ein mineralisches Öl ist, existieren zu Mischungen mit pflanzlichen Ölen keine verwendbaren Publikationen. Insofern sind zur Auffindung einer geeigneten Mikroemulsion grundlegende Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mischungen aus Wasser, Tensiden und pflanzlichem Öl notwendig.

Die Remobilisierung von PAH aus der Feinkornfraktion einer konventionellen Bodenwaschanlage soll abschließend anhand von Extraktionsversuchen die Anwendbarkeit dieser völlig neuartigen Waschmedien belegen.

2.0 Grundlagen

2.1 Altlasten und Altlastensanierung

Altlasten stellen das Erbe unserer ca. 200-jährigen industriellen Vergangenheit und auch der aktuellen Gegenwart dar. Ihre Ursachen liegen im unsachgemäßen und fahrlässigen Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen bei der industriellen Produktion sowie in der unzureichenden Beseitigung der dabei anfallenden Nebenprodukte und Abfälle. Erst das gestiegene Umweltbewußtsein der letzten Jahre und konkrete Schadensfälle, durch welche die Risiken von Altlasten ersichtlich wurden, haben die Altlastenproblematik zu einem Gegenstand der umweltpolitischen Diskussion werden lassen.

Der Oberbegriff Altlasten bezeichnet Altablagerungen und Altstandorte. Unter Altablagerungen sind im wesentlichen stillgelegte Abfalldeponien und sonstige Aufhaldungen bzw. Verfüllungen zu verstehen. Als Altstandorte werden Grundstücke, insbesondere solche stillgelegter Anlagen definiert, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist [3]. Abbildung 2.1 gibt einen schematischen Überblick zur Definition des Begriffs Altlasten.

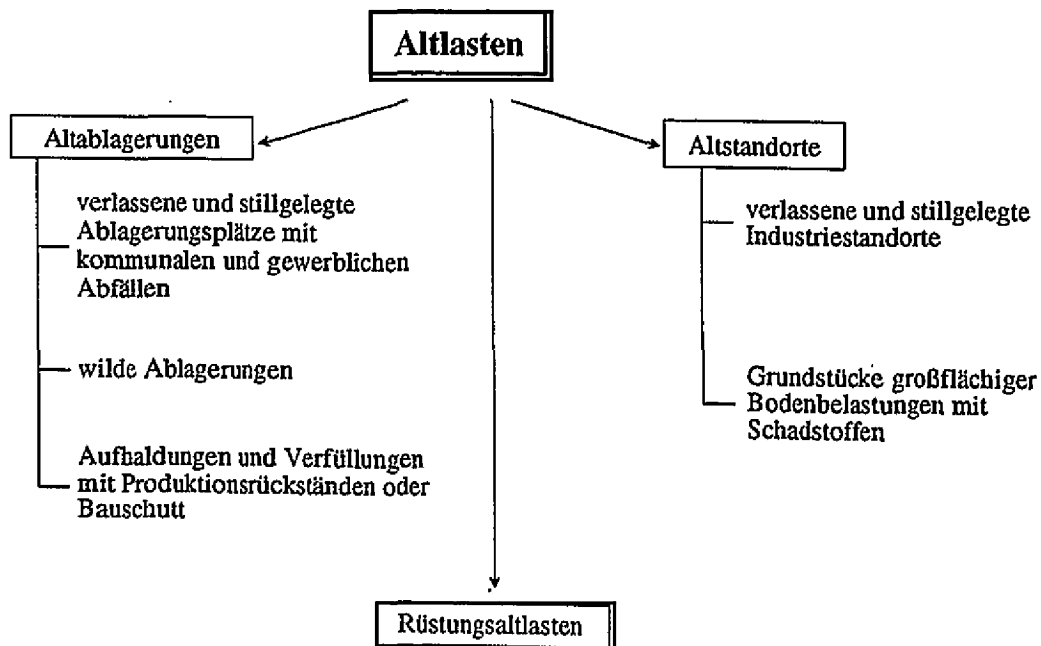


Abb. 2.1: Erläuterung des Begriffs Altlasten

Die in den letzten Jahren ständig anwachsende Zahl von Altlastenverdachtsflächen macht den zunehmenden Stellenwert der Altlastensanierung deutlich. Nach Schätzungen des Umweltbundesamtes bestehen allein in Deutschland ca. 250.000 altlastverdächtige Flächen [4], von denen etwa 10% als dringend sanierungsbedürftig eingestuft werden. Neben den Gefahren, die von solchen Schadensfällen für die Umwelt ausgehen, stellen Altlasten insbesondere in den neuen deutschen Bundesländern Investitionshemmnisse dar, die die wirtschaftliche Entwicklung ganzer Regionen sehr verlangsamen können [5, 6].

Unter dem Oberbegriff Sanierung werden sowohl Maßnahmen zur Sicherung als auch Verfahren zur Dekontamination eines Schadenfalls verstanden [7]. Die im Rahmen einer Sanierung nach Möglichkeit anzustrebende Dekontamination bedeutet die Wiederherstellung der ökologischen Funktion des Bodens mit dem Ziel, seine erneute Nutzung durch Entfernung oder Verminderung der Schadstoffe zu erreichen [8].

Da Altlasten neben dem Boden auch die Kompartimente Luft und Wasser gefährden können, lassen sich die Sanierungstechniken in entsprechende Verfahrensgruppen einteilen:

1. Verfahren zur Behandlung von Gasen und Bodenluft
2. Verfahren zur Behandlung kontaminierter wässriger Flüssigkeiten
(Sickerwasser, Grundwasser),
3. Verfahren zur Bodenbehandlung

Im folgenden soll ausschließlich auf die Möglichkeiten der Bodensanierung mit dem Ziel der Dekontamination des Bodens eingegangen werden.

2.2 Bodensanierung

Zur Entfernung der Kontaminanten aus Böden sind folgende Technologien zu nennen [9]:

Thermische Verfahren

Bei der thermischen Behandlung sind zwei Vorgehensweisen zu unterscheiden. Im Falle des Niedertemperatur-Verfahrens werden die Schadstoffe zunächst bei mäßigen Temperaturen desorbiert und die schadstoffhaltigen Gase anschließend einer Hochtemperatur-

Nachverbrennung zugeführt. Beim Hochtemperatur-Verfahren laufen beide Vorgänge gleichzeitig ab. Vorteil der thermischen Verfahren ist ihre Anwendbarkeit auf ein breites Schadstoffspektrum, insbesondere im Falle organischer Bodenbelastungen. Als nachteilig hingegen sind die aufwendige Gasbehandlung und der hohe Energiebedarf zu nennen. Des weiteren stellt das gereinigte Gut des Hochtemperatur-Verfahrens zumeist ein steriles, aus bodenkundlicher Sicht wertloses Material mit weitgehend zerstörter Bodenstruktur dar [10].

Mikrobiologische Verfahren

Bei diesen Techniken nutzt man die Selbstreinigungskraft der Böden aus, welche sich im wesentlichen aus dem Abbaupotential der vorhandenen Mikroorganismenpopulation ergibt [11]. Dazu muß die Abbauleistung der standortspezifischen Mikroorganismen optimiert werden. Vorteilhaft an dieser Vorgehensweise ist die Wiedergewinnung eines völlig intakten Bodens. Nachteile ergeben sich neben dem hohen Zeitaufwand aus der Beschränkung auf rein organische Verunreinigungen mit ausreichender Bioverfügbarkeit. Gleichzeitig dürfen die abzubauenen Schadstoffe nicht in Konzentrationen vorliegen, die auf die Mikroorganismen toxisch wirken. Darüber hinaus besteht die Gefahr der Bildung toxischer und persistenter Metabolite.

Chemisch-physikalische Verfahren

Hierunter sind die Verfahren zur naßmechanischen Schadstoffentfernung zu verstehen [4]. Als Waschmedium dient zumeist Wasser, dem je nach vorliegender Kontamination Zusatzhilfsstoffe wie Tenside, Säuren oder Komplexbildner zugefügt werden können. Die Entfernung der an den Bodenpartikeln haftenden Schadstoffe erfolgt dabei im wesentlichen durch mechanischen Abrieb. Dazu wird der Boden beispielsweise mit Wasser unter hohem Druck behandelt oder in Waschtrommeln intensiv im Waschmedium suspendiert. Die gelösten Schadstoffe werden einer nachgeschalteten Prozeßwasserreinigungsanlage zugeführt [12]. Bei dieser Behandlung werden die Böden entsprechend ihrer Korngröße aufgetrennt, klassiert, wobei neben mehreren gereinigten Fraktionen ein hochkontaminierter Feinkornanteil anfällt. Dieser kann mit den bestehenden Verfahren nicht weiter abgereinigt werden. Zur Entsorgung dieser Feinkornschlämme stehen zur Zeit nur die Deponierung oder die thermische Behandlung zur Verfügung.

Aus diesen Gründen sind insbesondere mit organischen Verbindungen belastete Böden, die einen hohen Feinkornanteil aufweisen, wie beispielsweise schluff- und tonhaltige Böden, mit den konventionellen Waschtechniken nicht ausreichend zu sanieren [13]. Solche Materialien lassen sich nur noch auf extraktivem Wege reinigen. So hat das dieser Arbeit zugrundeliegende Verfahrenskonzept zum Ziel, sowohl die Sanierung derartiger problematischer Schadensfälle als auch die Reinigung des bei jedem Waschverfahren entstehenden Feinkornanteils zu ermöglichen. Eine in diesem Zusammenhang besonders relevante Stoffklasse sind die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH).

2.3 PAH-Altlasten

Im Hinblick auf PAH-Schadensfälle gelten vor allem die Anlagen der Kohleveredlung, der Mineralölverarbeitung und der Abfallbeseitigung als potentielle PAH-Quellen. Vor allem Betriebsgelände von Kokereien, Gaswerken und Schrottplätzen werden in diesem Zusammenhang als altlastenverdächtig eingestuft [3]. Die von PAH-Kontaminationen ausgehenden Gefahren ergeben sich insbesondere aus dem Eigenschaftsprofil dieser Schadstoffe selbst. Wesentliche Merkmale dieser Verbindungen sind ihre starke Hydrophobie und ihre Neigung zur Sorption. Beide Eigenschaften nehmen mit steigender Zahl der Ringe, das heißt mit steigendem Molekulargewicht, zu [14]. Dagegen nehmen Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und Mobilität in dieser Richtung ab [15, 16]. Einige der PAH, vor allem solche mit angularer Struktur, sind nachweislich karzinogen bzw. mutagen und zeigen häufig eine erhöhte toxische Wirkung. Eine Gefahr, die von PAH-Altlasten ausgeht, ist die mögliche langfristige Mobilisierung dieser Substanzen durch Sickerwasser. Diese hat eine vertikale Verlagerung der PAH in tiefere Bodenhorizonte zur Folge. Bei diesen Vorgängen spielt neben einem Transport in kolloidal gelöster Form [17, 18] vor allem der partikelgebundene Transport eine Rolle [19, 20, 21]. Über diese Transportmechanismen können die PAH mit der Zeit bis ins Grundwasser gelangen, wo sie sich schon heute nachweisen lassen [22]. Desweiteren besteht die Gefahr der Entstehung humantoxischer Produkte (Metabolite). Mit ihren Auswirkungen auf Boden und Wasser stellen PAH-Altlasten somit eine potentielle Gefahr für die menschliche Gesundheit sowie für Flora und Fauna dar, der unbedingt begegnet werden muß.

2.4 Verfahrenskonzept

Die Entfernung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus Böden ist mittels wäßriger Tensidlösungen prinzipiell möglich [23, 24]. Das diesem Vorgang zugrundeliegende Verteilungsgleichgewicht läßt sich durch Zusatz von Öl weiter zugunsten der flüssigen Phase verschieben [1]. Also sollten die Entwicklung und Verwendung geeigneter ternärer Wasser-Öl-Tensid-Systeme eine deutlich verbesserte PAH-Extraktion erlauben. In diesem Zusammenhang kommt einphasigen Mischungen aus Wasser, Öl und Tensid (Mikroemulsionen) eine besondere Bedeutung zu. Die besonderen Eigenschaften solcher Systeme lassen eine effektive Schadstoffextraktion erwarten. Bei der Auswahl geeigneter Komponenten ermöglicht ihr temperaturabhängiges Phasenverhalten innerhalb eines bestimmten Zusammensetzungsbereichs eine gezielte Phasentrennung im Anschluß an den Waschvorgang. Dabei ist es möglich diesen Prozeß so zu führen, daß eine tensidreiche wäßrige Phase und eine Ölphase entstehen. In dieser sollten sich vom Boden extrahierte hydrophobe Schadstoffe anreichern. Dadurch wird eine Abtrennung der Kontaminanten, deren Entsorgung und die Rückführung eines Teils des Tensids möglich.

Die Verwendung von Tensiden und Ölen zur Reinigung von Böden setzt die biologische Abbaubarkeit dieser Substanzen voraus. Abbildung 2.2 zeigt den möglichen Verfahrensgang anhand eines Blockschemas.

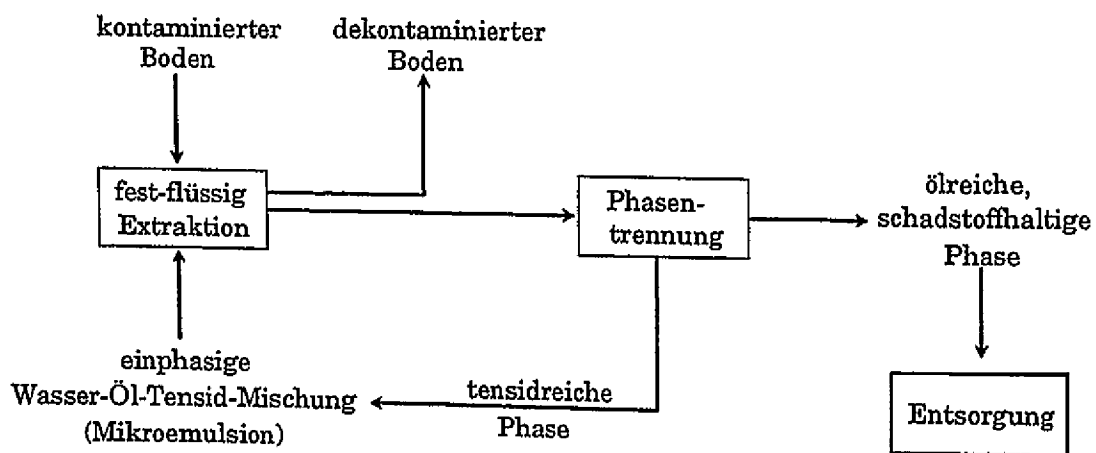


Abb. 2.2: Blockschema eines möglichen Verfahrensgangs zur extraktiven Bodensanierung

Zur Realisierung dieses Verfahrensganges steht im Rahmen dieser Arbeit die Suche nach einem geeigneten Extraktionsmittel, einer Mikroemulsion, auf pflanzlicher Basis im Vordergrund. Unter dem Aspekt der Umweltverträglichkeit kommen als amphiphile Komponente im wesentlichen nur nichtionische Tenside wie die Alkylpolyglukoside und die Polyethylenglykolmonoalkylether in Frage. Als Ölkomponente bieten sich generell pflanzliche Öle an.

2.4.1 Mikroemulsionen

Der Begriff „Mikroemulsion“ wurde im Jahre 1959 von Schulman [25] zur Bezeichnung einer homogenen, klaren Mischung aus Wasser, Öl, einem ionischen Tensid und einem Alkohol als Cotensid verwendet. Derartige Systeme waren erstmalig 1940 bei der Untersuchung der molekularen Wechselwirkungen an der Wasser-Öl-Grenzfläche beschrieben [26-28] und zunächst als transparente Wasser-in-Öl-Dispersionen bezeichnet worden [29]. Seitdem wurden diese Mischungen aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften eingehend untersucht [30-32]. Hier sind vor allem die sich aus der speziellen Struktur der Systeme ergebende große innere Grenzfläche, die sehr kleine Grenzflächenspannung und ihre hohe Solubilisationskapazität zu nennen. Dadurch eröffnet sich für Mikroemulsionen ein weites Anwendungsfeld in chemischen Prozessen, bei denen sie beispielsweise als alternatives Reaktionsmedium eingesetzt werden können [33-35]. Bedingt durch die genannten Eigenschaften lassen Mikroemulsionen eine hohe Effektivität bei der Extraktion organischer Substanzen aus feinkörnigen Böden erwarten.

Die Vielzahl der Untersuchungen, insbesondere zur Aufklärung der Struktur dieser Systeme, macht jedoch selbst noch heute eine einheitliche, allgemein gültige Festlegung des Begriffs Mikroemulsion sehr schwierig [36-39]. Im Rahmen dieser Untersuchungen soll folgende Definition gelten [25]:

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene, isotrope Mischungen aus Wasser, Öl und mindestens einer dritten amphiphilen Komponente.

Die thermodynamische Stabilität von Mikroemulsionen ist der wesentliche Unterschied dieser Systeme im Vergleich zu herkömmlichen Emulsionen, die auch als Makroemulsionen bezeichnet werden [30, 40].

2.4.2 Alkylpolyglukoside (Zuckertenside)

Alkylpolyglukoside, APG, (Abbildung 2.3) sind auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen - insbesondere Stärke, Fett und deren Derivate - herstellbare nichtionische Tenside. Obwohl diese Substanzen schon seit ca. 100 Jahren bekannt sind [41, 42], wurde eine großtechnische Produktion erst vor etwa zwei Jahren möglich. Die heutigen Herstellungsverfahren arbeiten entweder nach der Direktsynthese oder über das Transacetylierungsverfahren [43].

Die durchschnittliche Länge des hydrophilen Molekülteils der so gewonnenen technischen Produkte beträgt 1 bis 4 Glukoseinheiten. Als hydrophober Rest kommen beispielsweise Fettalkohole i. a. mit Kettenlängen von C_8 - C_{16} [44] zur Anwendung.

Die variable Molekülgröße und die mit der Knüpfung der glykosidischen Bindung zustandekommenden Isomeriemöglichkeiten bedingen eine große strukturelle Vielfalt der Alkylpolyglukoside sowie viele Nebenprodukte [45, 46]. Aus diesem Grund ergeben sich bei der Herstellung von Zuckertensiden sehr komplexe Mischungen, deren eindeutige Beschreibung auf rein analytischem Wege unmöglich ist. Hier bietet sich die Charakterisierung der Produkte anhand ihrer physikalisch-chemischen Daten an [45]. Eine weitere Schwierigkeit, die insbesondere das Phasenverhalten dieser Tenside nachhaltig beeinflusst, ist der produktionsbedingte Anteil von Alkoholen unterschiedlicher Kettenlänge.

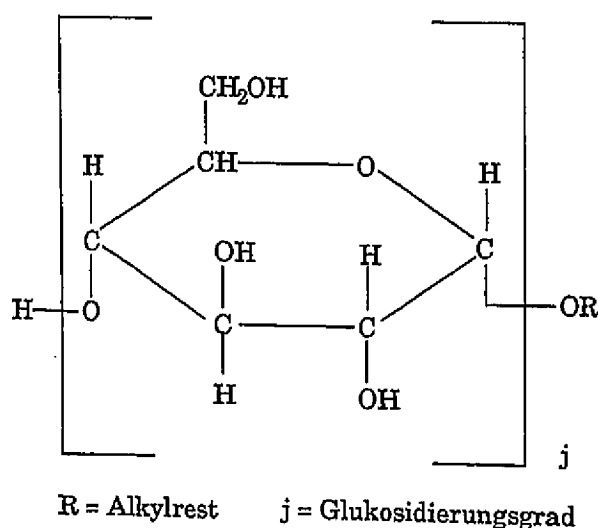


Abb. 2.3: Struktur von Alkylpolyglukosiden

Da die Alkylpolyglukoside über die genannten Verfahren erst seit kurzem in größerem Maßstab zugänglich sind, existierten zu Beginn dieser Arbeiten nur sehr wenige Untersuchungen zu dieser Substanzgruppe [45-49]. So beschränkten sich die Kenntnisse zu diesem Zeitpunkt weitestgehend auf die Werte der kritischen Mizellbildungskonzentration und die biologische Abbaubarkeit dieser Produkte. Aufgrund der den APG bescheinigten anwendungstechnischen Eigenschaften, wie die als sehr gut bezeichnete biologische Abbaubarkeit, die geringe Toxizität und das ausgezeichnete Emulgiervermögen [50], schienen die Alkylpolyglukoside für den Einsatz im Umweltbereich prädestiniert. Speziell für die Anwendung im Bereich der Bodenwäsche mittels Mikroemulsionen sollten Alkylpolyglukoside nach dem damaligen Wissensstand bestens geeignet sein, da sie über die genannten Eigenschaften hinaus eine ausgeprägte Fähigkeit zur spontanen Bildung von Mittelphasen-Mikroemulsionen besitzen sollten, mit einem vom Elektrolytgehalt und von der Temperatur weitgehend unabhängigen Existenzbereich [46].

3.0 Theoretischer Teil

3.1 Flüssig-flüssig Phasendiagramme

Die in dieser Arbeit im Rahmen der Untersuchungen zum Phasenverhalten verwendeten Bezeichnungen besonderer Punkte, Temperaturen, Mischungslücken und Variablen der Zusammensetzung entsprechen der Nomenklatur nach Kahlweit [36, 51-54]. Die einzelnen Kennzeichnungen und ihre Bedeutung sind im Symbol- und Abkürzungsverzeichnis [Anhang A] aufgeführt.

3.1.1 Binäre Systeme

Grundsätzlich lassen sich im Falle binärer Systeme zweier teilweise mischbarer Flüssigkeiten bei konstantem Druck drei verschiedene Typen von Phasendiagrammen unterscheiden, wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

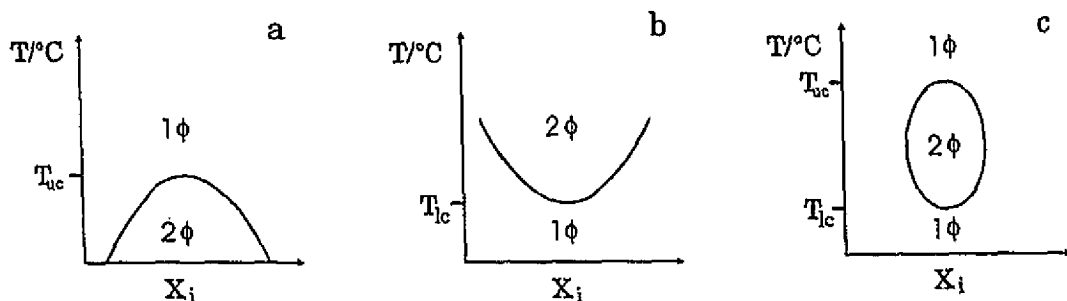


Abb. 3.1: Mögliches Phasenverhalten binärer Mischungen

a) Bei mäßigen Temperaturen sind die Flüssigkeiten nur in geringem Umfang miteinander mischbar. Über einen weiten Bereich der Mischungsverhältnisse existiert daher ein Zweiphasengebiet, eine untere Mischungslücke. Mit steigender Temperatur werden die Komponenten aufgrund der zunehmenden thermischen Bewegung der Moleküle mischbarer, so daß sich die Breite der Mischungslücke kontinuierlich verringert. Ab einer oberen, kritischen Temperatur T_{uc} sind die Flüssigkeiten in jedem Verhältnis miteinander mischbar, das System ist einphasig.

b) Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der beiden Komponenten führen zur Mischung der Flüssigkeiten bei mäßiger Temperatur. Sind diese durch zunehmende thermische Bewegung der Moleküle nicht mehr möglich, so kommt es zur Ausbildung einer oberen Mischungslücke mit einem unteren kritischen Punkt bei T_{lc} .

c) Dieser Fall läßt sich als Kombination aus a) und b) verstehen.

Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen ermöglichen die Mischbarkeit der beiden Komponenten bei mäßigen Temperaturen. Mit zunehmender thermischer Bewegung kommt es zunächst zur Entmischung in zwei Phasen. Erst bei sehr viel höheren Temperaturen macht die thermische Bewegung die Ausbildung einer homogenen Phase möglich. Derartige Systeme weisen daher eine geschlossene Mischungslücke mit einer unteren und einer oberen kritischen Temperatur T_{lc} bzw. T_{uc} auf. Diese Art des Phasenverhaltens findet sich bei vielen nichtionischen Tensiden, beispielsweise bei den Polyethylenglykolmonoalkylethern, in wäßriger Lösung [55].

In jedem der aufgeführten Fälle, in denen sich die Mischung in zwei Phasen trennt, läßt sich die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen mittels des Hebelgesetzes bestimmen [Anhang B].

1. Mischung von Wasser und nichtionischem Tensid

Wird ein nichtionisches Tensid (Niotensid) in Wasser gelöst, so wird es bei geringen Tensidgehalten in molekular disperser Form (monomer) gelöst. Mit zunehmender Tensidkonzentration kommt es ab einer für jedes Tensid charakteristischen Konzentration zur Selbstaggregation der Monomeren. Diese Aggregate werden als Mizellen bezeichnet. Die Konzentration, bei der die Mizellbildung einsetzt, ist die kritische Mizellbildungskonzentration (c_M). Sie läßt sich beispielsweise über die Messung der Oberflächenspannung [56] bestimmen. Mit der Mizellbildung verbunden ist die Ausbildung lokaler, unpolarer Bereiche im Mizellkern innerhalb des polaren Mediums Wasser. Diese begrenzten hydrophoben Domänen ermöglichen das Lösen unpolarer Substanzen, z.B. Farbstoffe [57] oder Kohlenwasserstoffe [58] in einem wäßrigen System. Die Fähigkeit der Mizellen, unpolare Substanzen aufzunehmen und damit deren Löslichkeit in einer vorwiegend wäßrigen Lösung zu ermöglichen, bezeichnet man als Solubilisation [59, 60]. Bei weiterer Erhöhung des Tensidgehalts können flüssigkristalline Phasen unterschiedlicher Struktur gebildet werden. In Abhängigkeit von der Temperatur kommt es im Falle nichtionischer Tenside auf der wasserreichen Seite oberhalb einer kritischen Temperatur T_{lc} zur Ausbil-

dung eines Zweiphasengebietes. Dieses ergibt sich als Folge des temperaturabhängigen Löslichkeitsverhaltens dieser Tenside in Wasser. Für die weitere Diskussion sollen diese Mischungslücke mit β und die zugehörige untere kritische Temperatur T_{lc} mit T_β bezeichnet werden.

Ein typisches Phasendiagramm für ein solches Wasser/Tensid-System ist in Abbildung 3.2 schematisch am Beispiel Hexaethylenglykolmonododecylethers ($C_{12}E_6$) dargestellt [61].

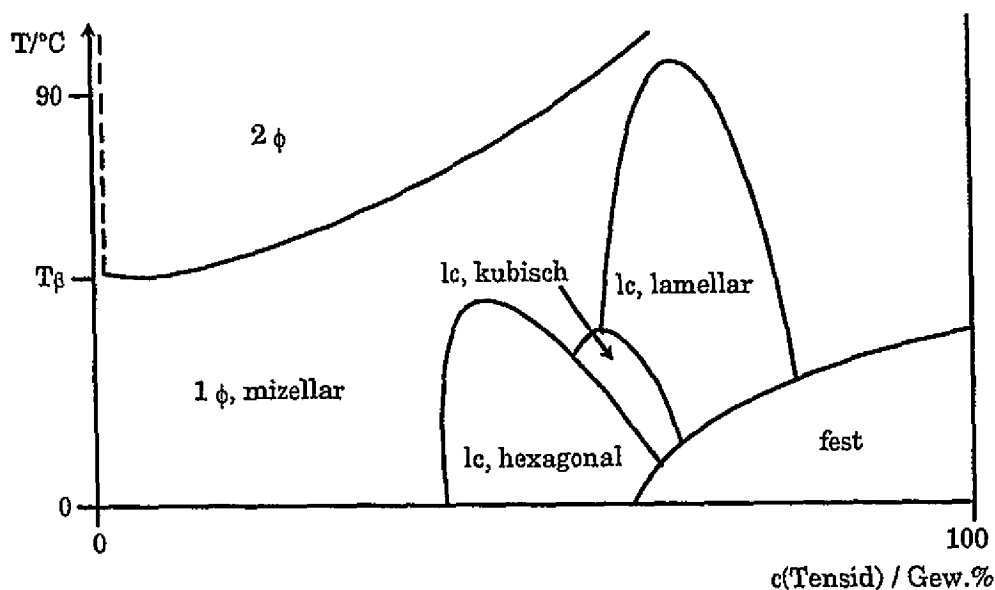


Abb. 3.2: Schematisches Phasendiagramm einer Wasser-Niotensid-Mischung

Unterhalb von T_β sind die Tensidmoleküle im wesentlichen, bedingt durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, löslich [62]. Mit ansteigender Temperatur werden diese durch die zunehmende thermische Bewegung der Moleküle aufgebrochen, das nichtionische Tensid wird weniger wasserlöslich. Als Folge davon zerfällt die Lösung oberhalb von T_β in eine tensidarme und eine tensidreiche Phase. Da es in der Nähe von T_β innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls durch das Entstehen einer tensidreichen Phase zu einer Trübung des Systems kommen kann, wird dieser untere kritische Punkt auch als der Trübungspunkt des Tensids bezeichnet. Generell gilt jedoch, daß jeder Punkt, der auf der Phasengrenze des Zweiphasengebietes liegt, ein Trübungspunkt ist. Im Falle der Polyethylenglykolmonoalkylether der allgemeinen Formel C_iE_j erfolgt die Bestimmung des Trübungspunktes bei einer Konzentration von 1 Gew.% [63]. Die Temperatur T_β des unteren kritischen Punktes $c_{\beta\beta}$ dieser Mischungslücke ist einzig ab-

hängig von der Art des Tensids. Bei den genannten C_iE_j nimmt T_β mit steigender Alkylkettenlänge (i) ab [64] und mit steigendem Ethoxylierungsgrad (j) zu [64]. Mit zunehmender Länge des Alkylrestes bei konstantem Ethoxylierungsgrad wird das Tensid hydrophober, so daß die Aufspaltung der Lösung in zwei Phasen bei immer geringeren Temperaturen auftritt. Wird bei konstanter Länge der Alkylkette die Zahl der Ethoxygruppen erhöht, wird das Tensid hydrophiler und damit besser wasserlöslich, so daß die Phasentrennung erst bei höheren Temperaturen eintritt.

2. Mischungen aus unpolarem Solvens (Öl) und nichtionischem Tensid

Das Phasendiagramm einer Öl-Niotensid-Mischung, schematisch dargestellt in Abbildung 3.3, zeigt eine untere Mischungslücke, deren oberer kritischer Punkt cp_α bei einer Temperatur T_{uc} , im allgemeinen nahe am Schmelzpunkt des Systems liegt. Entsprechend den Bezeichnungen im Wasser/Tensid-System werden die Mischungslücke und die obere kritische Temperatur der Öl/Tensid-Mischung α und T_α benannt [36].

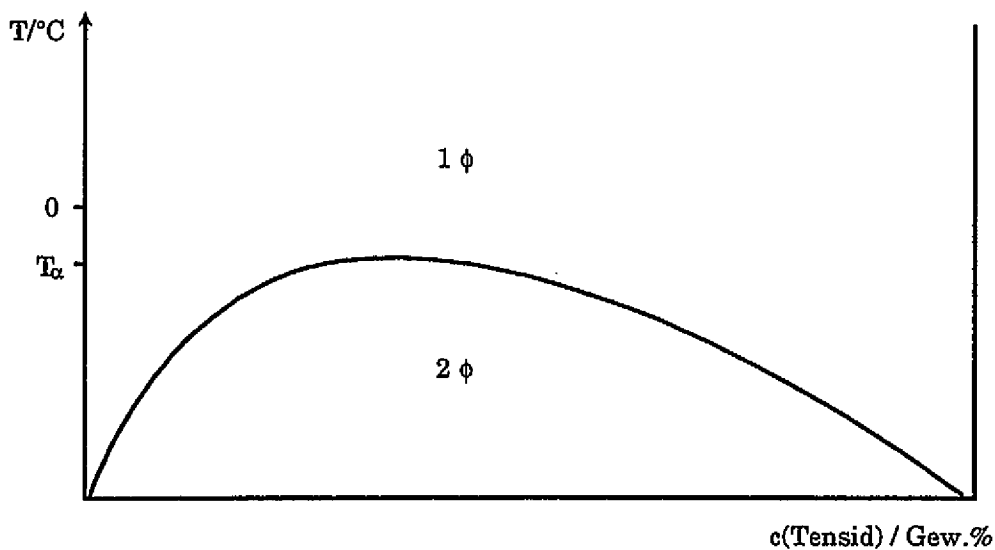


Abb. 3.3: Schematisches Phasendiagramm einer Niotensid-Öl-Mischung

Im Gegensatz zu T_β ist die Temperatur T_α sowohl von der Art des Tensids als auch der des Öls abhängig. Bezeichnet man die Kettenlänge des Öls mit k , so ergeben sich im Falle der C_iE_j für T_α die drei Variablen i , j und k mit folgenden Abhängigkeiten:

Für ein gegebenes Tensid steigt T_{α} nahezu linear mit zunehmender Kettenlänge k des Öls [37, 65]. Bei gegebenem Öl sinkt T_{α} mit zunehmender Alkylkettenlänge i des Tensids und steigt mit zunehmendem Ethoxyierungsgrad j [36]. Dieses Verhalten ist das Ergebnis der sich ändernden Mischbarkeit von Niotensid und Öl, die von den molekularen Parametern k , i und j maßgeblich bestimmt wird.

3. Mischung aus Wasser und einem unpolarem Solvens (Öl)

Wasser und Öl sind in fast allen Verhältnissen und über einen großen Temperaturbereich praktisch miteinander nicht mischbar. Als Folge davon besteht das Phasendiagramm einer Wasser-Öl-Mischung im wesentlichen aus einer breiten unteren Mischungslücke, deren oberer kritischer Punkt weit oberhalb des Siedepunktes des Systems liegt.

Durch Zugabe amphiphiler Substanzen läßt sich die Größe dieser Mischungslücke verringern, so daß Wasser und Öl in bestimmten Verhältnissen und innerhalb eines zugänglichen Temperaturbereichs miteinander mischbar werden. Der Einsatz einer dritten Stoffkomponente führt von den binären zu den ternären Mischungen.

3.1.2 Ternäre Systeme

Mischung aus Wasser, unpolarem Solvens und nichtionischem Tensid

Zur Erhöhung der Löslichkeit zweier nur beschränkt mischbarer Stoffe muß die dritte Komponente chemisch so beschaffen sein, daß sie sich in beiden Ausgangskomponenten vergleichbar gut löst [66]. Im Falle von Wasser und Öl wird diese Bedingung von vielen Amphiphilen erfüllt. Die Komponenten der ternären Mischung werden im folgenden mit A für Wasser, B für Öl und C für nichtionisches Tensid bezeichnet.

Entsprechend der Gibbs'schen Phasenregel

$$F = K - P + 2 \quad (\text{Gl. 3.1})$$

K = Zahl der Komponenten

P = Zahl der Phasen

kann die Zahl der Freiheitsgrade F in einem Dreikomponenten-System maximal vier erreichen, was die geometrische Darstellung der Phasengleichgewichte in Form eines Phasendiagramms erschwert. Da bei Flüssigkeiten der Einfluß des Drucks auf das

Phasenverhalten erfahrungsgemäß sehr gering ist, kann man diese Größe konstant (Atmosphärendruck) halten. So läßt sich die Zahl der unabhängigen Variablen ternärer Systeme auf drei reduzieren [67]. Diese sind die Temperatur und zwei Variablen der Zusammensetzung. Wird des weiteren die Temperatur als konstant vorausgesetzt, so ist eine zweidimensionale Darstellung des Phasenverhaltens ternärer Systeme in Form eines Gibbs'schen Dreiecks möglich (Abbildung 3.4).

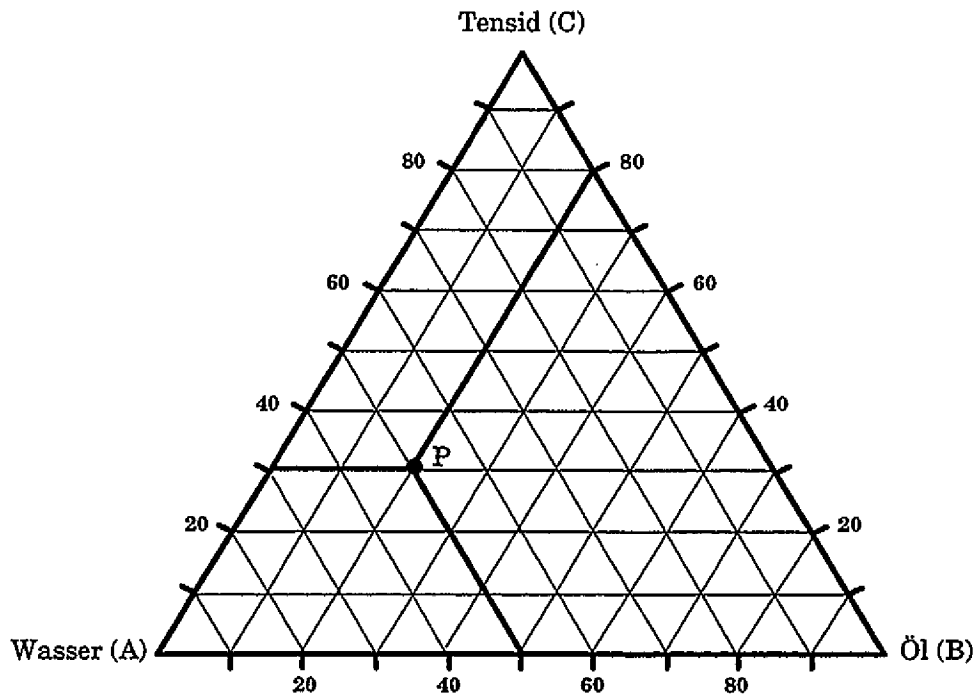


Abb.3.4: Phasendreieck zur Darstellung des Phasenverhaltens ternärer Systeme

Auf den Ecken dieses gleichseitigen Dreiecks liegen die reinen Komponenten A, B und C. Die Seiten des Dreiecks stellen die binären Systeme A-B, A-C bzw. B-C bei der gewählten Temperatur dar. Jede Zusammensetzung der Mischung A-B-C wird durch einen Punkt P im Innern des Dreiecks beschrieben. Die Zusammensetzung einer jeden ternären Mischung läßt sich auf den Seiten des Dreiecks, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, ablesen. Die Beschreibung des Phasenverhaltens ternärer Mischungen unter Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur erfordert eine dreidimensionale Darstellung, das Phasenprisma [68]. Dieses setzt sich zusammen aus dem Gibbs'schen Dreieck als Basis und der Temperatur als Ordinate (Abbildung 3.5).

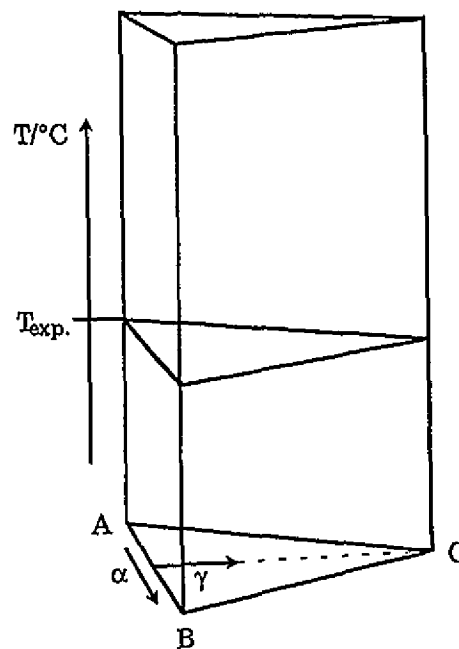


Abb. 3.5: Das Phasenprisma zur Darstellung des Phasenverhaltens ternärer Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur

Jedes Phasendreieck entspricht einem horizontalen Schnitt bei einer Temperatur T_{exp} durch das Phasenprisma. Zur Beschreibung der Zusammensetzung werden die folgenden Variablen eingeführt:

1. Der Massenbruch Öl in der Wasser-Öl-Mischung [69]

$$\alpha = \frac{m \text{ Öl}}{m \text{ Wasser} + m \text{ Öl}} 100 \%$$

2. Der Massenbruch Tensid in der ternären Mischung [69]

$$\gamma = \frac{m \text{ Tensid}}{m \text{ Wasser} + m \text{ Öl} + m \text{ Tensid}} 100 \%$$

Sowohl α als auch γ werden in Massenprozent (Gew.%) angegeben.

Die Einführung dieser Größen ermöglicht die Beschreibung eines jeden ternären Systems mittels der Variablen α , γ und T , wobei sich α und γ als nützliche Parameter zur Beschreibung des Phasenverhaltens ternärer Mischungen erwiesen haben.

Das Phasenverhalten eines ternären Systems läßt sich aus dem Phasenverhalten der drei binären Systeme A-B, A-C und B-C und deren Zusammenspiel verstehen. Um den Einfluß des Phasenverhaltens der drei binären Mischungen auf das Phasenverhalten des ternären Systems in Abhängigkeit von der Temperatur zu veranschaulichen, wird das Phasenprisma „aufgeklappt“ (Abbildung 3.6).

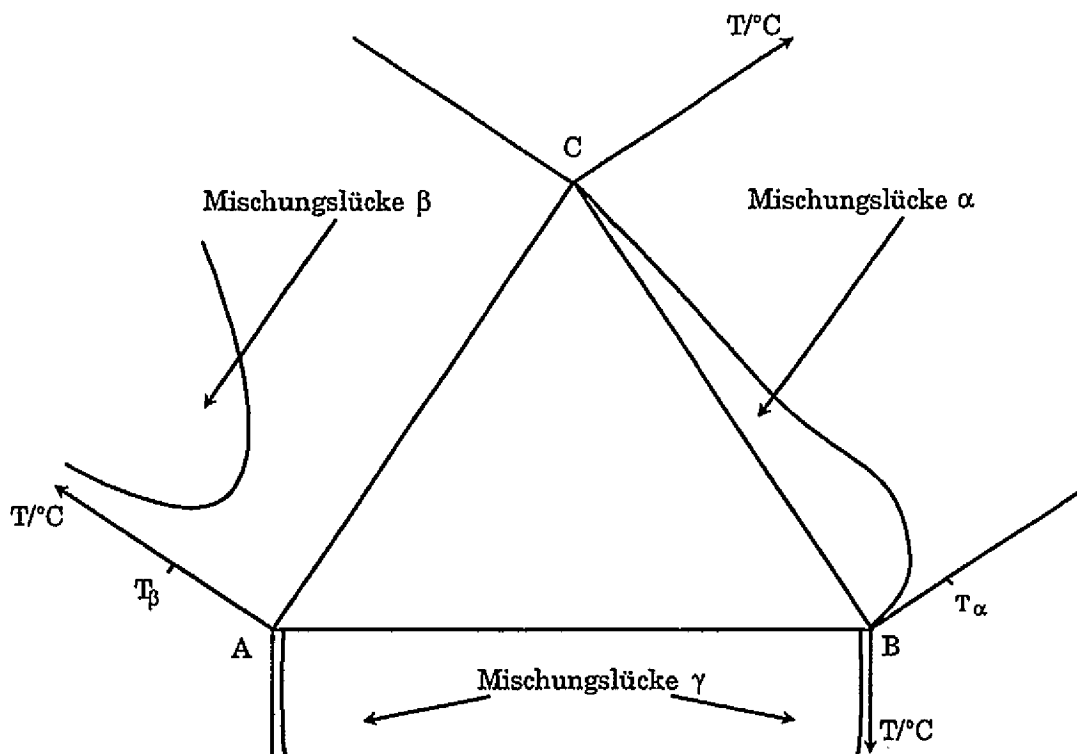


Abb. 3.6: Aufgeklapptes Phasenprisma mit den Phasendiagrammen der drei binären Systeme

Zur Vereinfachung werden in Abbildung 3.6 im A-C-System die Bereiche der Flüssigkristalle nicht dargestellt. Wesentlich für das Verständnis des Phasenverhaltens ternärer Mischungen sind die in Abbildung 3.6 gezeigten Mischungslücken:

1. die untere Mischungslücke α des Systems B-C mit ihrem kritischen Punkt cp_α bei T_α
2. die obere Mischungslücke β des System A-C, die sich vom kritischen Punkt cp_β bei T_β mit zunehmender Temperatur verbreitert und
3. die Mischungslücke γ des A-B-Systems, die sich fast über den gesamten Bereich erstreckt.

Jede dieser Mischungslücken setzt sich in das Phasenprisma hinein fort, so daß innerhalb eines Temperaturbereichs ΔT alle drei Mischungslücken vorhanden sind und ein Dreiphasengebiet bilden können. Abbildung 3.7 zeigt diesen Sachverhalt schematisch [70].

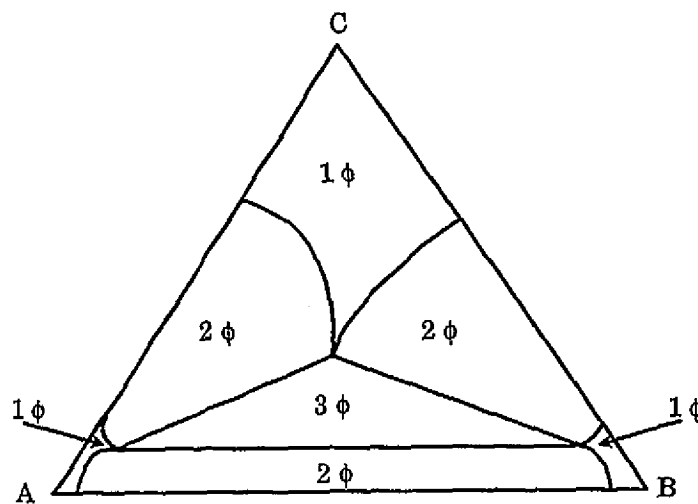


Abb. 3.7: Entstehung des Dreiphasenbereichs aus dem Phasenverhalten der drei binären Mischungen

Im Idealfall ist das Dreiphasengebiet von drei Zweiphasengebieten an den Kanten und drei Einphasengebieten an den Ecken umgeben. Das Phasenverhalten ternärer Mischungen wird demnach wesentlich bestimmt durch das Wechselspiel der unteren B-C-Mischungslücke α und der oberen A-C-Mischungslücke β .

Im folgenden soll näher auf die Entstehung des Dreiphasengebiets in Abhängigkeit von der Temperatur eingegangen werden. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt läßt sich das Phasenverhalten ternärer Mischungen unter Berücksichtigung der Temperatur mit Hilfe eines aufrecht stehenden Phasenprismas darstellen. In einem solchen Phasenprisma bilden die zu einer jeden individuellen Temperatur T gehörenden Dreiphasengebiete einen Dreiphasenkörper. Jeder Punkt innerhalb eines solchen dreidimensionalen Phasenraums ist

durch einen Satz dreier voneinander unabhängigen Variablen (T , α und γ) eindeutig beschrieben.

Wie zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben, werden Wasser und Öl durch ausreichende Zugabe eines Tensids miteinander mischbar, so daß es ab einem gewissen Tensidgehalt zur Bildung eines einphasigen Systems kommt. Für eine Temperatur T_1 zeigt sich dieses Verhalten im Phasenprisma durch eine zentrale Mischungslücke, die sich von der A-B-Seite ins Prisma hinein erstreckt, Abbildung 3.8. Systeme, die innerhalb dieses Zweiphasengebiets liegen, spalten in zwei koexistierende Phasen auf, deren Zusammensetzung ein Punktepaar auf der Phasengrenze bildet. Die Linie, die ein solches Punktepaar verbindet, bezeichnet man als Konode.

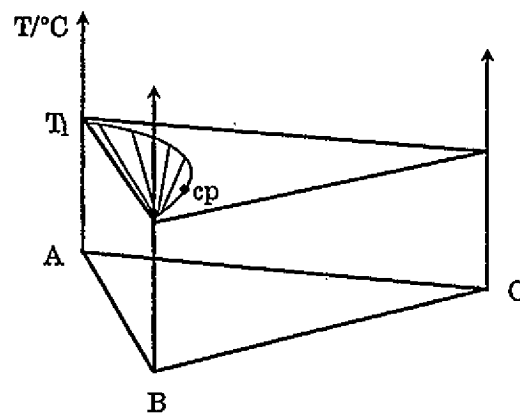


Abb. 3.8: Die zentrale Mischungslücke auf der A-B-Seite

Die Lage der Konoden weist darauf hin, daß sich das nichtionische Tensid bei T_1 bevorzugt in der wäßrigen Phase löst. Daher liegt der kritische Punkt cp des Zweiphasengebiets auf der ölreichen Seite. Wird nun die Temperatur auf T_3 erhöht, so findet sich eine Mischungslücke, deren Konoden anzeigen, daß sich das Tensid besser in der ölreichen Phase löst (Abbildung 3.9). So liegt nun der kritische Punkt cp der Mischungslücke auf der wasserreichen Seite.

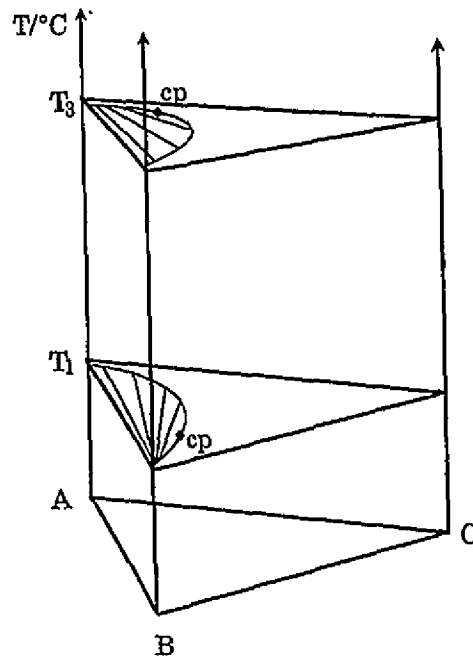


Abb. 3.9: Das temperaturabhängige Löslichkeitsverhalten nichtionischer Tenside

Bildet das System kein Dreiphasengebiet, muß entsprechend dieser temperaturabhängigen Verteilung des Tensids eine Temperatur T_2 existieren, bei der das Tensid sowohl im Wasser als auch im Öl gleich gut löslich ist. Bei dieser Temperatur müssen demnach die Konoden der Mischungslücke parallel zur A-B-Seite des Prismas verlaufen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Des weiteren sind in Abbildung 3.10 die aus der unterschiedlichen Verteilung des Tensids resultierenden Phasenvolumina und die zugehörige Bezeichnung nach Winsor [71] bzw. Knickerbocker [72] angegeben. Im folgenden wird ausschließlich die Nomenklatur nach Knickerbocker verwendet. Bei dieser Bezeichnungsweise wird durch die Lage des Strichs angezeigt in welcher Phase sich das Tensid bevorzugt löst.

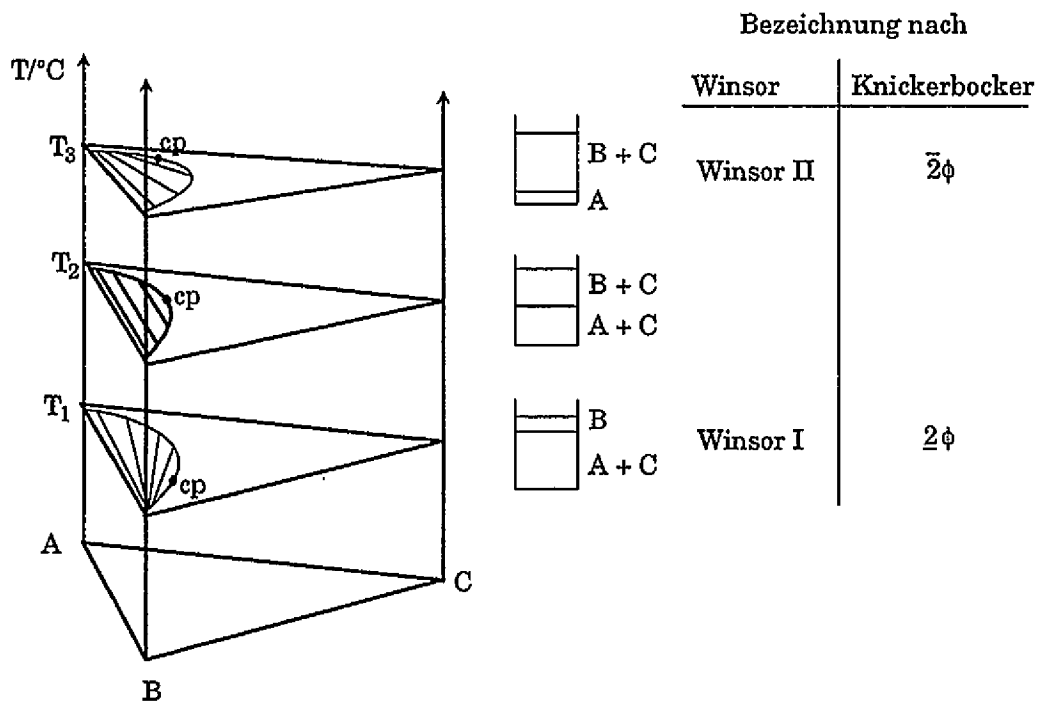


Abb. 3.10: Änderung der Löslichkeit des Tensids im Temperaturintervall von T_1 über T_2 nach T_3 und Bezeichnung des Phasenverhaltens nach [71] bzw. [72]

Untersucht man alle isothermen Schnitte des Prismas zwischen T_1 und T_3 und bestimmt jeweils die Lage des kritischen Punktes der Mischungslücke, so läßt sich eine Linie konstruieren, die nur aus diesen Punkten besteht. Diese Kurve wird im folgenden die kritische Linie cl genannt.

Abbildung 3.11a zeigt die kritische Linie, beginnend beim oberen kritischen Punkt cp_α und T_α der unteren Mischungslücke α und endend beim unteren kritischen Punkt cp_β bei T_β der Mischungslücke β . Abbildung 3.11b stellt die Projektion der kritischen Linie auf die A-B-T-Ebene des Prismas dar [36].

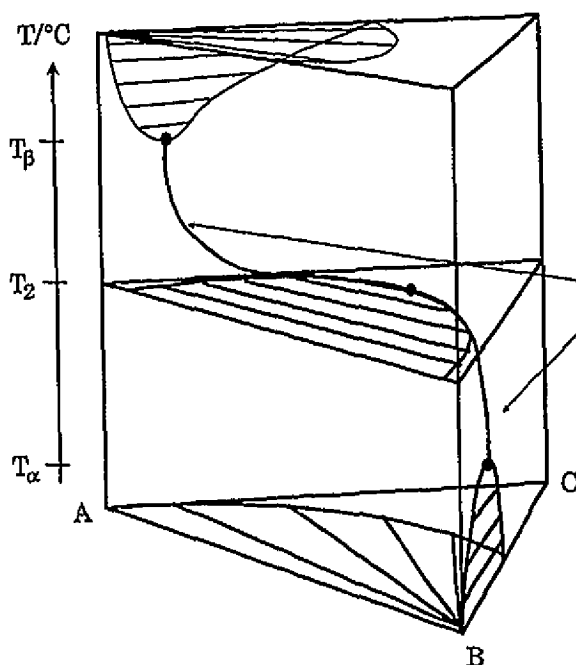


Abb. 3.11a: Der Verlauf der kritischen Linie
cl innerhalb des Phasenprismas

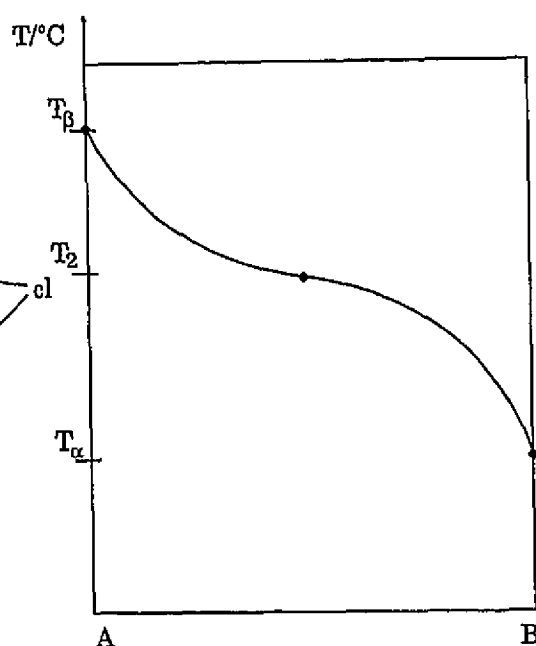


Abb. 3.11b: Projektion der cl auf die
A-B-T-Fläche des Prismas

Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ändert sich die Lage der kritischen Punkte cp_α und cp_β bzw. T_α und T_β in Abhängigkeit von der chemischen Konstitution des Öls bzw. des Tensids. Dabei ist zu beachten, daß sich die Änderung des Öls allein auf T_α , die des Tensids auf T_α und T_β auswirkt. Auf diese Weise wird durch Variation der Komponenten auch die Form der kritischen Linie cl stark beeinflusst.

3.1.2.1 Die Entstehung eines Dreiphasenkörpers [36, 73-75]

Erhöht man für ein gegebenes Tensid die Kettenlänge k des Öls kontinuierlich, so bleibt T_β konstant, während T_α steigt. Dabei ändert sich der Verlauf der kritischen Linie derart, daß ihre Steigung am Wendepunkt gegen Null geht (Abbildung 3.12a und b). Bei weiterer Erhöhung der Kettenlänge des Öls wird aus der bisher kontinuierlich verlaufenden kritischen Linie eine „zerbrochene“ mit den kritischen Endpunkten cep_α und cep_β . Die Abbildungen 3.12a - d verdeutlichen den beschriebenen Vorgang.

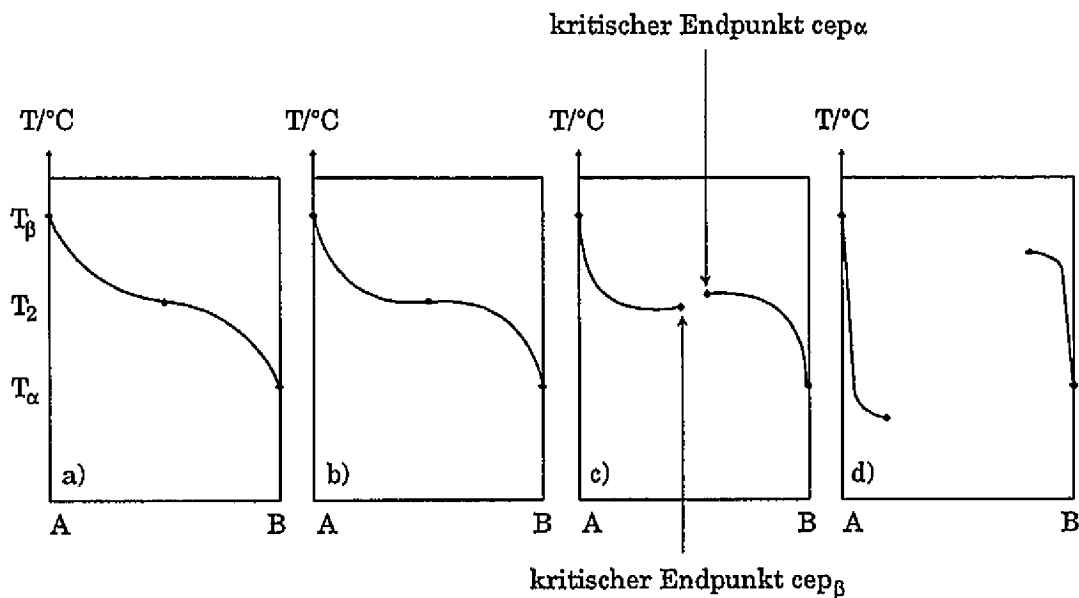


Abb. 3.12: Projektion der kritischen Linie cl auf die A-B-T-Ebene beim Übergang von einem System mit kontinuierlicher zu einem System mit „zerbrochener“ cl

In einem ternären System mit kontinuierlicher kritischer Linie wird das Tensid mit steigender Temperatur stetig aus der wässrigen in die ölreiche Phase überführt. Auf diese Weise bleibt die Mischung immer zweiphasig. Erst nach dem Bruch der kritischen Linie cl erfolgt die Verteilungsänderung des Tensids über die tensidreiche Phase c unter Bildung eines Dreiphasenkörpers, der zwischen den beiden kritischen Endpunkten entsteht [36, 76]. Abbildung 3.13 zeigt den Bereich des Dreiphasenkörpers im Phasenprisma und die kontinuierliche Änderung der Zusammensetzung von Phase c in Abhängigkeit von der Temperatur.

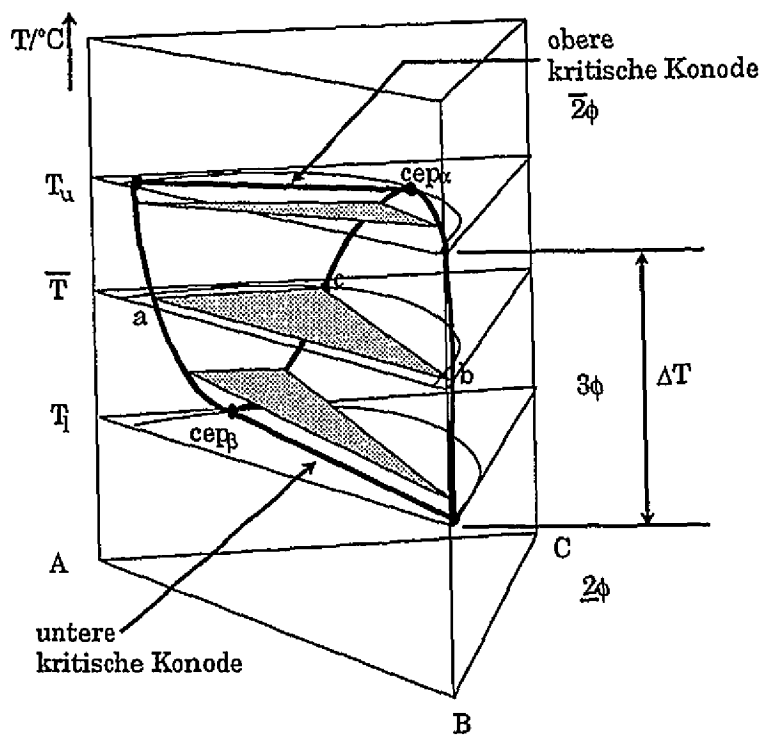


Abb. 3.13: Existenzbereich des Dreiphasenkörpers im Phasenprisma

Unterhalb einer Temperatur T_l besteht das System aus einer oberen ölreichen Phase (b) und einer unteren wasserreichen Phase (a), die im wesentlichen das Tensid enthält. Bei Erreichen von T_l separiert bei $cepb$ die Phase (a) unter Ausbildung einer dritten tensidreichen Mittelphase c. Im Temperaturintervall T_l bis zu einer Temperatur T_u wird das Tensid stetig öllöslicher, so daß sich die Zusammensetzung der Phase c mit zunehmender Temperatur der Zusammensetzung der ölreichen Phase b nähert, bis sich diese bei T_u am kritischen Endpunkt $cepa$ vereinigen. So „wandert“ die Zusammensetzung der tensidreichen Phase mit steigender Temperatur auf einer stetigen Kurve von der wasserreichen auf die ölreiche Seite des Phasenprismas. Oberhalb von T_u besteht das System wiederum aus zwei Phasen, einer unteren wasserreichen und einer ölreichen, die nun das Tensid enthält. In Abhängigkeit von der Temperatur kann in einem ternären System mit nicht-ionischem Tensid bei entsprechender Wahl der Komponenten ein Phasenwechsel, verbunden mit der Verteilungsänderung des Tensids der Art $2\phi \rightarrow 3\phi \rightarrow \bar{2}\phi$, erfolgen.

Über die mittlere Temperatur $\bar{T}$ sowie die Breite des Temperaturintervalls ΔT , die nach Gleichung 3.2 und 3.3 definiert sind, lassen sich Lage und Ausdehnung des Dreiphasenkörpers im Phasenprisma beschreiben. Beide Größen werden bestimmt durch T_α und T_β , korrelieren aber nicht eindeutig.

$$\bar{T} = (T_u + T_l) / 2 \quad (\text{Gl.3.2})$$

$$\Delta T = T_u - T_l \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Für jede Öl-Tensid-Kombination, die einen Dreiphasenkörper besitzt, ergeben sich mit den Gleichungen 3.2 und 3.3 eine bestimmte mittlere Temperatur $\bar{T}$ sowie ein Temperaturintervall ΔT . Zur Bestimmung der Größen $\bar{T}$ und ΔT werden Konzentrations-Temperatur-Diagramme erstellt, die einen vertikalen Schnitt durch das Phasenprisma darstellen [54]. Hierbei erweisen sich die eingeführten Variablen α und γ als zweckmäßig. Im wesentlichen geben die folgenden Schnitte Auskunft über den Dreiphasenkörper (Abb. 3.14).

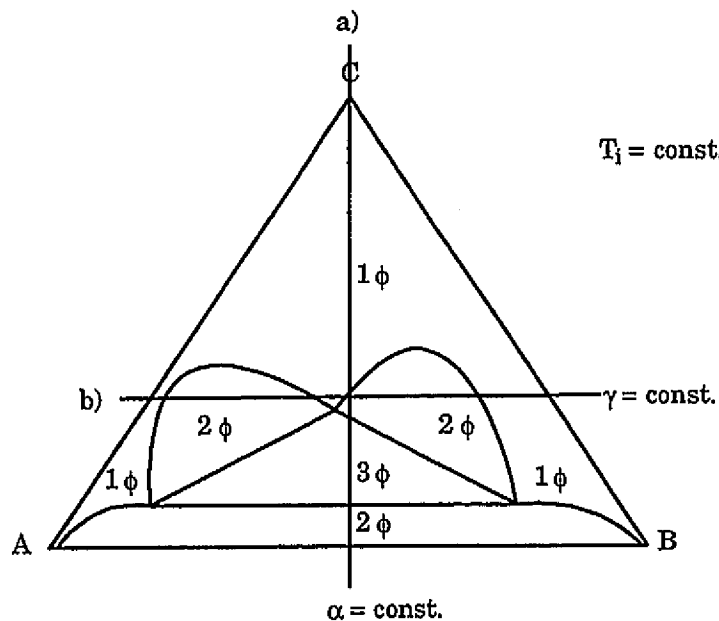


Abb. 3.14: Konzentrations-Temperatur-Diagramme

a) Schnitt bei $\alpha = \text{const.}$ und variablem γ

b) Schnitt bei $\gamma = \text{const.}$ und variablem α

Abbildung 3.15 zeigt diese Schnitte schematisch.

Bei Schnitt a) wird das Profil der zentralen Mischungslücke mit dem darin enthaltenen Dreiphasenkörper sichtbar (Abbildung 3.15a). Dieses pseudobinäre Phasendiagramm weist die Form eines Fisches auf, wobei der „Kopf“ durch den Dreiphasenkörper, der „Schwanz“ durch das Einphasengebiet gebildet wird.

Schnitt b) liefert Informationen über den Einphasenkanal, der sich zwischen den beiden Zweiphasengebieten an der Kante des Dreiphasenkörpers erstreckt (Abb. 3.15b).

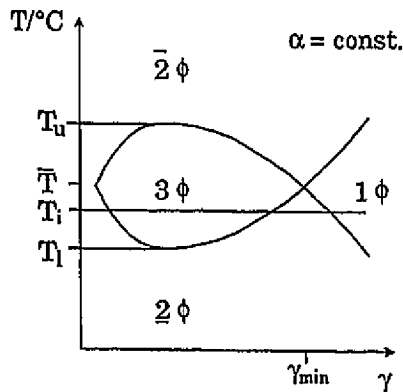


Abb. 3.15a: Schnitt a)

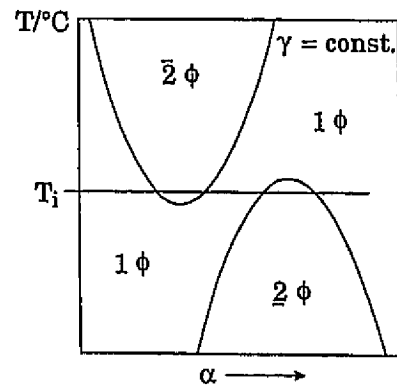


Abb. 3.15b: Schnitt b)

Abbildung 3.16 verdeutlicht die Lage eines „Fisches“ innerhalb des Phasenprismas. Dabei sind der unterste und oberste Punkt eines jeden „Fisches“ der Schnittpunkt der unteren bzw. oberen kritischen Konode mit der entsprechenden α -Ebene, aus denen man T_l und T_u erhält. Neben dieser Information liefert der Schnittpunkt X der Kante des Dreiphasenkörpers mit der jeweiligen α -Ebene die minimal notwendige Menge Tensid ($\gamma_{\min}$ in Abb. 3.15a), die notwendig ist, um eine einphasige, homogene Mischung aus Wasser und Öl zu erhalten.

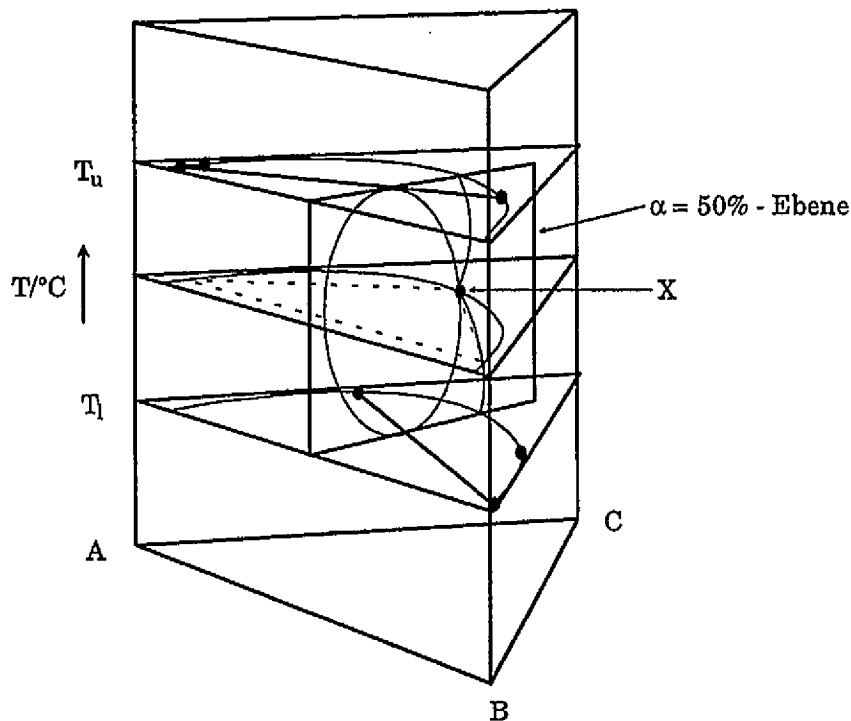


Abb. 3.16: Lage des „Fisches“ innerhalb des Phasenprismas bei $\alpha = 50\%$

Der Punkt X ist eindeutig beschrieben durch $\bar{T}$ und $\gamma_{\min}$. Die besondere Bedeutung dieses Punktes ergibt sich dadurch, daß bei dieser Zusammensetzung und dieser Temperatur die höchste wechselseitige Wasser-Öl-Löslichkeit, also die maximale Effizienz des Tensids, erreicht wird [36]. Gleichzeitig besitzt eine ternäre Mischung an diesem Punkt ein Minimum in der Grenzflächenspannung σ_{ab} zwischen der Wasser- und Ölphase. Dieses Minimum von σ_{ab} bei X und $\bar{T}$ läßt sich aus dem Entstehen des Dreiphasenkörpers bei $cep\beta$ und seinem Verschwinden bei $cep\alpha$ verstehen. Bei T_l bildet sich am kritischen Endpunkt $cep\beta$ erstmals die tensidreiche Phase c aus, die sich bei T_u am kritischen Endpunkt $cep\alpha$ mit der Ölphase b vereinigt. Mit steigender Temperatur bedeutet dieses für die auftretende Grenzflächenspannung σ_{ac} eine Zunahme, für σ_{bc} eine Abnahme des entsprechenden Wertes. Der Verlauf beider Grenzflächenspannungen weist also eine entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit auf [36, 69]. Abbildung 3.17 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

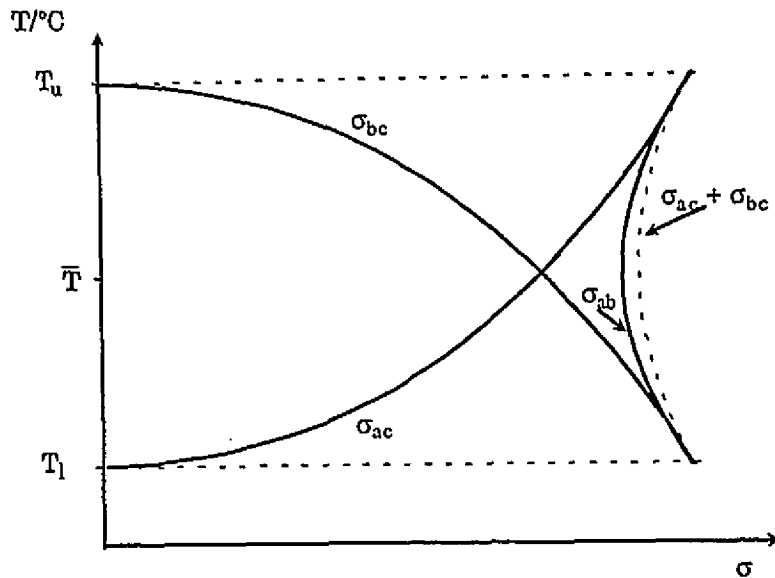


Abb. 3.17: Verlauf der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur

3.1.3 Quaternäre Systeme [36, 54, 77]

Ternäre Systeme können hinsichtlich ihres Phasenverhaltens durch Zusätze stark beeinflusst werden. Unter Zusätzen sollen im folgenden Alkohole (C_iE_o) D oder Salze E verstanden werden. Eine solche quaternäre Mischung besitzt bei konstantem Druck vier unabhängige Variablen T , α , γ und δ oder ε , wobei mit δ (ε) der Massenbruch der vierten Komponente D (E) bezeichnet wird.

$$\delta(\varepsilon) = \frac{m_{D(E)}}{m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Öl}} + m_{\text{Tensid}} + m_{D(E)}} \cdot 100$$

Zur Darstellung des Phasenverhaltens einer solchen Mischung muß daher eine weitere Größe, meist die Temperatur, konstant gehalten werden. Auf diese Weise ergibt sich für jede individuelle Temperatur ein eigenes Phasentetraeder mit der A-B-C-Fläche als Basis und der vierten Komponente D bzw. E an der Spitze (Abbildung 3.18).

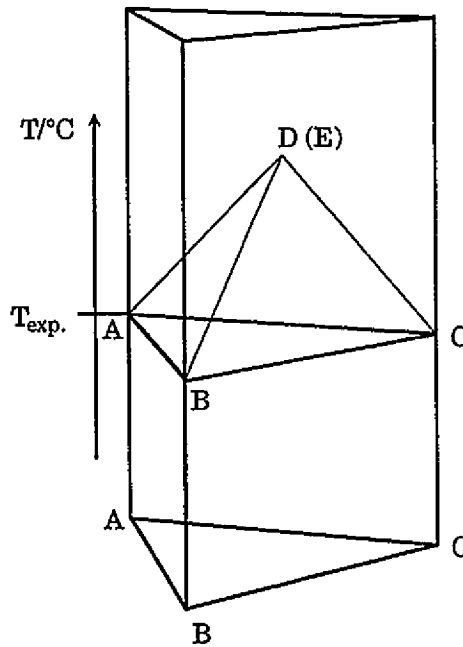


Abb. 3.18: Lage des Phasentetraeders im Phasenprisma in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie beim ternären System läßt sich das Phasenverhalten der quaternären Mischung aus dem Phasenverhalten der drei ternären Systeme A-B-D(E), A-C-D(E) und B-C-D(E) verstehen [36, 51].

Durch Zusammenfassen zweier Komponenten zu einer Pseudokomponente, beispielsweise Wasser + Salz, Öl + langkettiger Alkohol, lassen sich quaternäre Systeme in einfacheren pseudoternären Phasenprismen darstellen. Allerdings ist das Phasenverhalten im Tetraeder nicht ohne weiteres in ein Prisma übertragbar [36].

Die Beeinflussung des Phasenverhaltens durch Alkohole, auch als Cotenside bezeichnet, ist stark abhängig von deren Kettenlänge. Kurzkettige, wasserlösliche Alkohole erhöhen im wesentlichen die Löslichkeit des Tensids in Wasser durch Verringerung der effektiven Kettenlänge i des Tensids C_iE_j . Dadurch steigt T_p an. Längerkettige, in Öl besser lösliche Alkohole erhöhen die Löslichkeit des Tensids in Öl, wirken also wie eine Verringerung der Kettenlänge k des Öls, wodurch T_α sinkt [51].

Die Wirkung lyotroper Salze, welche die Löslichkeit des Tensids in Wasser reduzieren, ist der Zugabe eines hydrophoberen Tensids gleichwertig. Daher kommt es durch Salzzusatz zum Absinken von T_p [78, 79].

So läßt sich $\bar{T}$ eines rein ternären Systems einstellen durch^h

1. ein Öl anderer Kettenlänge k
2. ein anderes Tensid C_iE_j
(dabei lassen sich die Parameter n und m gleichzeitig oder einzeln variieren)
3. Zugabe eines Alkohols C_iE_o
4. Zugabe eines lyotropen Salzes.

3.2 Mikroemulsionen [25, 29, 32, 36, 51, 77, 80-87]

Wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, bildet sich in Mischungen aus Wasser, Öl und Tensid unter bestimmten Bedingungen ein Dreiphasengebiet aus. Mischungen, deren Zusammensetzung in diesem Bereich liegen, spalten in drei koexistierende Phasen auf, wobei sich bei Verwendung von C_iE_j als amphiphile Komponente folgende Phasenabfolge beobachten läßt [88]:

- eine obere ölreiche Phase
- eine Mittelphase mit dem größten Anteil des Tensids
- eine untere wasserreiche Phase

Entsprechend den Ergebnissen vieler Untersuchungen läßt sich die tensidreiche Mittelphase als eine makroskopisch homogene, isotrope Mischung von Wasser und Öl unter Vermittlung des Tensids beschreiben. Im mikroskopischen Größenbereich zeigt sie sich heterogen und je nach Auswahl der Komponenten mehr oder minder stark strukturiert [25, 53, 89-92]. Die wesentliche Eigenschaft eines derartigen Systems jedoch ist, daß die Bildung dieser Mischung unabhängig ist vom Weg, auf dem sie erreicht wurde, und sie nach Ausbildung zu keinem Zeitpunkt mehr einer Phasenseparation unterliegt. Eine solche tensidreiche Phase ist in gewissen Grenzen von Temperatur und Zusammensetzung thermodynamisch stabil [30, 35, 93].

Diese tensidreiche Mittelphase erfüllt die in Abschnitt 2.4.1 zur Definition des Begriffs Mikroemulsion genannten Bedingungen. So ist die Bezeichnung Mikroemulsion zur Beschreibung der isotropen, tensidreichen mittleren Phase eines ternären Systems aus

Wasser, Öl und Tensid generell akzeptiert. Man spricht daher auch häufig von Mittelphasen-Mikroemulsionen [30, 94].

Die Entstehung der tensidreichen Mittelphase oder Mikroemulsion in einem derartigen ternären System wurde im vorhergehenden Abschnitt über das Phasenverhalten der beteiligten binären Mischungen, welches sich ursprünglich aus dem temperaturabhängigen Löslichkeitsverhalten von nichtionischen Tensiden ergibt, erklärt. Diese Zusammenhänge verdeutlichen jedoch nicht die für die Bildung und Stabilisierung einer Mikroemulsion verantwortlichen Vorgänge im molekularen Bereich. Daher soll im folgenden auf den Mechanismus der Mikroemulsionsbildung, die Ursache ihrer Stabilisierung und auf die Struktur dieser Phase eingegangen werden.

Die grundlegende Voraussetzung für die Bildung einer Mikroemulsion ist eine gewisse Löslichkeit des Tensids sowohl in der Wasser- als auch in der Ölphase [95]. Erst dieses bewirkt eine gewisse Mischbarkeit der ursprünglich nicht-mischbaren Komponenten [66]. Im Falle nichtionischer Tenside läßt sich diese beispielsweise durch Einstellung der Temperatur erreichen.

Die Löslichkeit des Tensids in diesen beiden Phasen bewirkt durch Adsorption der Tensidmoleküle in der Wasser-Öl-Grenzfläche eine Verringerung der Grenzflächenspannung σ_{ab} zwischen den Phasen Wasser und Öl. Bei diesem Vorgang können Grenzflächenspannungswerte erreicht werden, die um etwa drei bis fünf Größenordnungen kleiner sind als die zwischen reinem Wasser und Öl [30, 69, 96].

Vorausgesetzt, das System ist nicht in der Lage, eine andere Arbeitsform außer Oberflächenarbeit zu leisten, so gilt für die freie Energie des Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$dG = \sigma_{ab} dA - T dS \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Entsprechend Gleichung 3.4 wird die freie Energie des Systems bestimmt durch die Balance zweier Vorgänge. Dem Bestreben der Grenzflächenspannung die Größe der Grenzfläche zu verkleinern, wirkt die Tendenz der Entropie, den gelösten Stoff zu dispergieren, entgegen.

Die verminderte Grenzflächenspannung bewirkt eine Vergrößerung der Grenzfläche durch Bildung kleiner Tröpfchen, die in der Volumenphase dispergiert werden. Auf diese Weise ist es dem System möglich, dem bevorzugt in der Grenzfläche gelösten Tensid eine entsprechende Umgebung anzubieten. Der beschriebene Vorgang führt durch die

Schaffung neuer Grenzflächen zu einem Anstieg der freien Energie des Systems, dem die Entropieerhöhung durch Dispergierung der entstandenen Tröpfchen sowie Fluktuationen im Grenzflächenfilm entgegenwirken [83]. Wenn bei diesem Vorgang die Entropieerhöhung die Zunahme an freier Energie, die sich durch die Bildung neuer Grenzflächen ergibt, überkompensiert, führt der gesamte Prozeß nach Gleichung 3.4 zu einer Verminderung der freien Energie des Systems. Auf diese Weise ist eine spontane Bildung und Stabilisierung von Mikroemulsionen möglich [35].

Die beschriebenen Zusammenhänge belegen, daß die Bildung von Mikroemulsionen ein entropiegesteuerter Prozeß ist [83]. Diese Kenntnis läßt auch verstehen, warum die Formulierung einer Mikroemulsion häufig erst durch Verwendung von Tensidmischungen und/oder Zusatz von Cotensiden möglich wird.

Als Folge ihres Bildungsprozesses besitzen die makroskopisch homogen erscheinenden Mikroemulsionen eine entsprechende Mikrostruktur [25, 51, 52, 90]. Dabei gilt, je stärker das verwendete Tensid in der Lage ist, die Grenzflächenspannung der Wasser-Öl-Grenzfläche zu erniedrigen, desto größer ist der Radius der dispergierten Tröpfchen. Im Grenzfalle einer gegen Null strebenden Grenzflächenspannung werden die Grenzflächen des Systems eine immer geringere Krümmung aufweisen. So ergeben sich für die Mikrostruktur von Mikroemulsionen generell folgende Strukturtypen :

Öltröpfchen in Wasser ($\sigma > 0$, r klein)

Wassertröpfchen in Öl ($\sigma > 0$, r klein)

eine bikontinuierliche Phase ($\sigma \sim 0$, r groß)

Die Grenzen zwischen diesen möglichen Strukturen sind fließend und hängen ab von der chemischen Konstitution des Tensidsystems, bei nichtionischen Tensiden von der Temperatur und von der Zusammensetzung des Systems. In allen angegebenen Strukturvarianten sind Wasser und Öl durch einen flexiblen, monomolekularen Grenzflächenfilm, bestehend aus Tensidmolekülen, voneinander getrennt [25, 91]. Die Größe der Struktureinheiten variiert zwischen 10 und 100 nm, wodurch Mikroemulsionen zumeist als klare, isotrope und homogene Lösungen erscheinen. Abbildung 3.19 zeigt die möglichen Strukturen einer Mikroemulsion schematisch in Abhängigkeit vom Öl/Wasser-Verhältnis α [97].

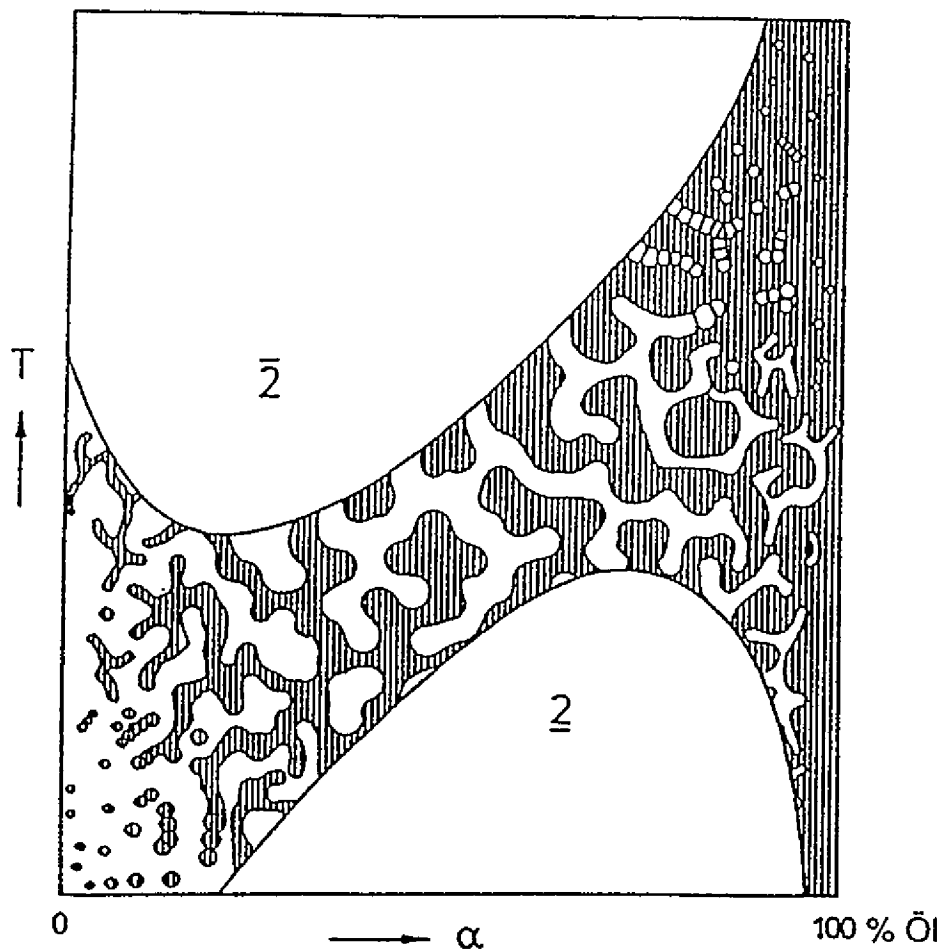


Abb. 3.19: Strukturvarianten von Mikroemulsionen in Abhängigkeit vom Öl/Wasser-Verhältnis

Für den Einsatz von Mikroemulsionen als alternative Waschmedien in der Bodenwäsche wäre die Bildung einer bikontinuierlichen Struktur anzustreben. Diese Phase sollte aufgrund ihrer sehr kleinen Grenzflächenspannung ein gutes Benetzungsverhalten sowohl gegenüber hydrophilen als auch hydrophoben Grenzflächen der Bodenbestandteile besitzen. Aus dem gleichen Grund würde auch ein Eindringen der Waschlösung in kleine Poren möglich. Die großen inneren Grenzflächen eines solchen Systems sowie die Größe der Wasser- und Ölbereiche lassen eine schnelle Extraktionskinetik, verbunden mit einer hohen Solubilisationskapazität, erwarten, wodurch eine schnelle und effektive Reinigung des Bodens möglich wäre.

Eine weitere, für den Einsatz als Waschmedium vorteilhafte Eigenschaft von Mikroemulsionen ist ihr temperaturabhängiges Phasenverhalten. Dieses soll anhand der Abbildung 3.20 erläutert werden.

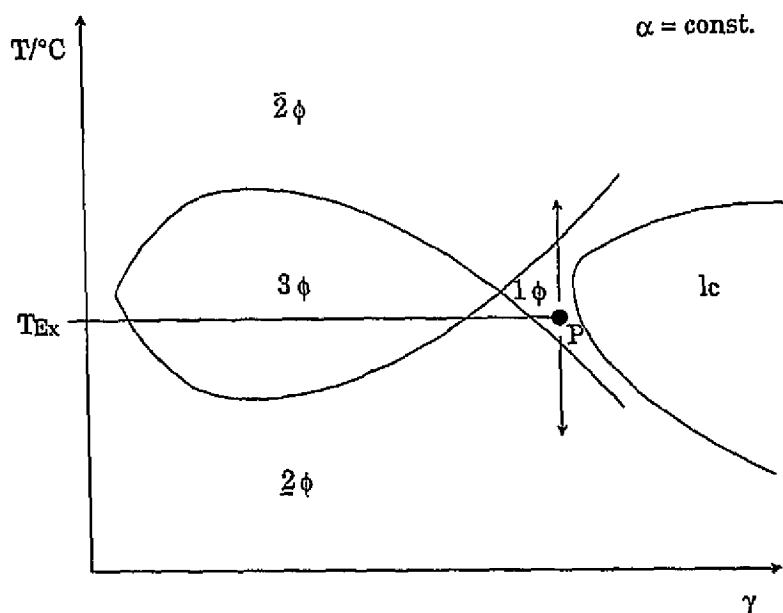


Abb. 3.20: Möglichkeiten einer gezielten Phasentrennung der einphasigen Mikroemulsion nach dem Extraktionsvorgang

Bei der Darstellung des Phasenverhaltens einer ternären Mischung im pseudobinären Phasendiagramm bei konstantem Wasser-Öl-Verhältnis ist der „Fisch“ als Ganzes von zwei verschiedenen Zweiphasengebieten und häufig einem Bereich lamellarer Flüssigkristalle umgeben. Wird mit einer Mikroemulsion der Zusammensetzung P eine Schadstoffextraktion bei einer Temperatur T_{Ex} durchgeführt, so läßt sich anschließend die schadstoffhaltige bikontinuierliche Phase prinzipiell durch einfache Temperaturvariation in ein zweiphasiges System überführen. Durch Erwärmung der Phase ergibt sich neben einer tensidreichen Ölphase eine wasserreiche Phase. Bei Abkühlung spaltet die Mikroemulsion in eine tensidreiche Wasserphase und eine Ölphase auf. Diese Phasentrennung ist so aber nur möglich, wenn das System vor und nach der Extraktion eine Zusammensetzung besitzt, die noch innerhalb des Einphasenbereichs liegt. Im Falle tensidhaltiger Systeme kommt es jedoch während der Extraktion zur Adsorption des Tensids, so daß sich die Zusammensetzung des Systems vom Punkt P aus entlang der eingezeichneten Linie ändert. Die Verringerung des Tensidgehalts durch den Adsorptionsvorgang kann

schon während der Extraktion zu einer Phasentrennung der Waschlösung in zwei oder sogar drei Phasen führen. Zur Kompensation des adsorptionsbedingten Tensidverlusts und Erhalt einer einphasigen Mischung auch noch nach der Extraktion muß der Tensidgehalt der Mikroemulsion vor der Wäsche so hoch sein, daß ihre Zusammensetzung nach dem Waschvorgang immer noch innerhalb des Einphasenbereichs liegt. Da höhere Tensidgehalte, wie in Abbildung 3.20 dargestellt, jedoch häufig zur Bildung lamellarer Flüssigkristalle führen, läßt sich der Parameter γ nicht problemlos verändern. Für den Einsatz einer Mikroemulsion als Waschmedium kommen also nur Systeme zur Anwendung, deren Einphasenbereich breit genug ist.

4.0 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Substanzen

4.1.1 Tenside

4.1.1.1 Alkylpolyglukoside

Untersucht wurden zwei Alkylpolyglukoside (APG) aus der Technikumsproduktion der Firma Hüls. Die Maxima der Kettenlängenverteilung des hydrophoben Rests und der mittlere Glukosidierungsgrad dieser Produkte der allgemeinen Form C_iG_j waren mit $C_{10/12}G_{1.3}$, beziehungsweise mit $C_{12/14}G_{1.3}$ angegeben. Abbildung 2.4 in Abschnitt 2.3.2 zeigt die allgemeine Strukturformel von Alkylpolyglukosiden. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung dieser technischen Tenside, die sich aus Isomeriemöglichkeiten, unterschiedlichen Kettenlängen und verschiedenem Glukosidierungsgrad ergeben, ist eine rein analytische Beschreibung der Produkte unmöglich [45]. Daher erfolgte die Charakterisierung beider Substanzen über ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, die in Tabelle 4.1 zusammengefaßt sind. Beide Substanzen weisen ein ausgeprägtes Schaumvermögen auf.

Die vom Hersteller und in der Literatur angegebene hohe biologische Abbaubarkeit von bis zu 100% und der sehr große LD_{50} -Wert [98] weisen diese Produkte als gut umweltverträglich aus und ermöglichen den Einsatz dieser Komponenten im Umweltkompartiment Boden.

Produkt	C _{10/12} G _{1.3}	C _{12/14} G _{1.3}
Beschaffenheit (25°C) - technisches Produkt - gefriergetr. Produkt	klare, hellgelbe, viskose, Flüssigkeit zähe, hellgelbe Masse, hygroskopisch	trübe, gelbe, hochviskose Flüssigkeit schwach gelbes, hygroskopisches Pulver
Wassergehalt [%] - technisches Produkt* - gefriergetr. Produkt	49 3,3	47 2,7
Kettenlängenvert. [%]* C ₁₀ C ₁₂ C ₁₄ C ₁₆	85 15	75 23 2
Glukosidierungsgrad j*	1,3	1,3
Dichte [g/ml] (25°C)	1,1	1,1
LD ₅₀ * (Ratte, oral) / mg kg ⁻¹	> 3000	> 3000

Tabelle 4.1: Eigenschaften der verwendeten Alkylpolyglykoether (* Herstellerangaben)

4.1.1.2 Polyethylenglykolmonoalkylether

Des weiteren wurden Tenside der Klasse der Alkylpolyglykoether des allgemeinen Typs C_iE_j verwendet. Tabelle 4.2 faßt die wesentlichen Daten dieser Substanzen zusammen.

Produkt	Brij 30®	Brij 52®
Hauptkomponente	C ₁₂ E ₄	C ₁₆ E ₂
Bezugsquelle	Fluka	Fluka
Reinheit / %	> 98	> 98
Summenformel	C ₂₀ H ₄₂ O ₅	C ₂₀ H ₄₂ O ₃
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	362,55	330,55
c _M / mol l ⁻¹	4 * 10 ⁻⁵	-

Tabelle 4.2: Verwendete Alkylethoxylate

4.1.1.3 Cotenside

Als Cotenside wurden die in Tabelle 4.3 aufgeführten Substanzen eingesetzt.

Bezeichnung	1-Hexanol	1-Oktanol	1-Dekanol
Bezugsquelle	Fluka	Merck	Fluka
Reinheit / %	> 99 %	> 99 %	~ 97 %
Summenformel	$C_6H_{13}OH$	$C_8H_{17}OH$	$C_{10}H_{21}OH$
Molekulargewicht /g mol ⁻¹	102,18	130,23	158,28

Tabelle 4.3: Verwendete Cotenside

4.1.2 Öl

Als Ölkomponente für die Herstellung von Mikroemulsionen wurde Rapsöl eingesetzt, welches von der Gesellschaft für Entwicklungstechnologie (GET) zur Verfügung gestellt wurde. Bei dem verwendeten Rapsöl handelt es sich um ein raffiniertes Produkt von Handelsqualität [99], dessen wesentliche Eigenschaften in Tabelle 4.4 zusammengefasst sind. Abbildung 4.1 zeigt die für pflanzliche Öle und Fette übliche Triglyceridstruktur.

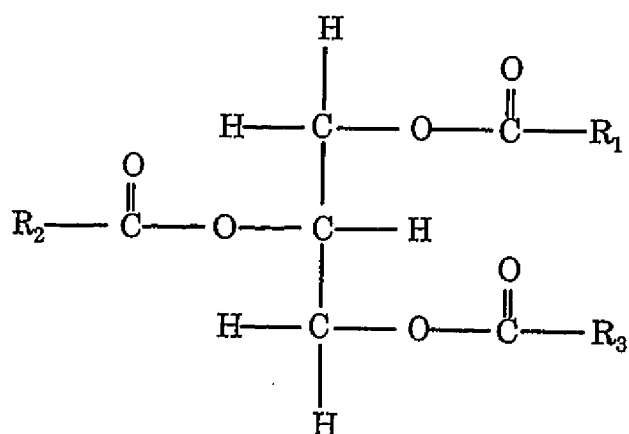


Abb. 4.1: Triglyceridstruktur von Fetten

Den Hauptbestandteil der Fettsäuren des aus den Samen des Raps gewonnenen Öls bildet Ölsäure. Daneben finden sich die Fettsäuren Linol- und Linolensäure. Seit in den siebziger Jahren vorwiegend erucasäurearme Rapssorten angebaut werden, kann das Öl über den industriellen Bereich hinaus auch im Nahrungsmittel- (Margarine, Speiseöl) und Tierfuttersektor verwendet werden. Des weiteren ist Rapsöl als Ausgangsmaterial des Rapsmethylesters von Bedeutung. Durch Verseifung und anschließende Veresterung der freien Fettsäuren mit Methanol lassen sich die entsprechenden Fettsäuremethylester herstellen, die als Dieseleratzkraftstoff (Biodiesel) Anwendung finden [100]. Die Möglichkeit, diesen nachwachsenden Rohstoff im Inland kultivieren zu können, ihn somit preiswert und in ausreichenden Mengen zur Verfügung zu haben, machen in Verbindung mit seiner guten biologischen Abbaubarkeit den Einsatz von Rapsöl bei der extraktiven Bodensanierung möglich.

Produkt	Rapsöl
Aussehen	klares, hellgelbes Öl
Dichte [g/ml]	0,91
Wassergehalt [%]*	0,03
Säurezahl**	0
Verseifungszahl**	190
Fettsäure-Kettenlängenvert. [99]	
Palmitinsäure C ₁₆	3,7
Ölsäure C ₁₈	44,4
Linolsäure C _{18/1}	21,5
Linolensäure C _{18/2}	4,7

Tabelle 4.4: Eigenschaften der verwendeten Öle (* Messungen ZCH,

** Messungen Firma Tromm/Köln)

4.1.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH)

Als Vertreter dieser Substanzklasse wurde im Rahmen dieser Arbeit Pyren (Pyr) untersucht, da dieses eine geringe Toxizität aufweist und im Falle realer PAH-Schadensfälle fast immer als Komponente der Bodenkontamination auftritt [101, 102].

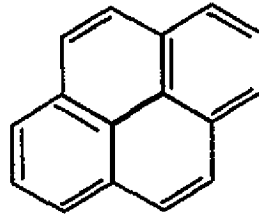


Abb. 4.2: Strukturformel von Pyren (Pyr)

Tabelle 4.5 faßt die wichtigsten Daten des Pyrens zusammen.

Name	Pyren
Summenformel	C ₁₆ H ₁₀
Bezugsquelle	Janssen Chimica
Mol. Gew. [g/mol]	202,24
Reinheit [%]	99
Wasserlöslichkeit [nmol/l]*	500
rel. Toxizität**	nicht aktiv

Tabelle 4.5: Wesentliche Eigenschaften von Pyren (* aus [1], ** aus [103])

4.1.4 Bodenmaterial

4.1.4.1 Real kontaminierte Bodenprobe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene, feinkörnige Bodenmaterialien untersucht. Um möglichst realitätsnahe Ergebnisse zu erzielen, wurden die wesentlichen Extraktionsversuche an einer real kontaminierten Probe durchgeführt. Dabei handelte es

sich um den Hydrozyklonüberlauf (Feinkornanteil) aus einer konventionellen Bodenwaschanlage. Da die Probe nur in Schlammform zur Verfügung stand, war zunächst eine Aufarbeitung notwendig. Im Anschluß an die Aufarbeitung erfolgte die Charakterisierung der Probe. Die bestimmten Daten sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt.

1. PAH-Belastung / mg kg⁻¹	
Benz(a)anthracen	276
Benz(a)pyren	259
Benz(e)pyren	276
Benz(g,h,i)pyren	137
Chrysen	419
Fluoranthren	888
Perylen	75
Pyren	432
2. BET-Oberfläche / m² g⁻¹	14,2
3. Phasenanalyse der krist. Anteile / Gew.% (reale Probe)	
Quarz	78
Rectorit	8
Andalusit	7
4. Kohlenstoffgehalt/ Gew.%	
Gesamt-C-Gehalt	14,3
org. C-Gehalt	13,5
5. Partikelgrößenverteilung / µm	0,2 - 30
Maximum der Partikelgrößenverteilung / µm	4,9
6. Restfeuchte / Gew.%	4,0
7. Dichte ρ / g cm⁻³	2,30

Tab. 4.6: Ermittelte Daten für das real kontaminierte Bodenmaterial

4.1.4.2 Künstlich kontaminierte Bodenprobe

Zur Untersuchung des Einflusses der Korngröße und der Oberfläche auf die Extraktionsergebnisse wurde künstlich kontaminierter Calciumbentonit als Modellboden eingesetzt. Tabelle 4.7 faßt die Daten dieses Materials zusammen.

1. PAH-Belastung / mg kg⁻¹	
Pyren	250
2. BET-Oberfläche / m² g⁻¹	73,3
3. Kohlenstoffgehalt/ Gew.%	
org. C-Gehalt	0,016
4. Partikelgröße / µm	>0,2 - 60
Maximum der Partikelgrößenverteilung / µm	2,7
5. Restfeuchte / Gew.%	2,0
6. Dichte ρ / g cm⁻³	2,66

Tab. 4.7: Ermittelte Daten für das künstlich kontaminierte Bodenmaterial

Für den Calciumbentonit konnte die nach dem Sedimentationsprinzip ermittelte Verteilung der Partikelgrößen durch Laserbeugungsmessungen bei der Firma Süd-Chemie am in Luft suspendierten trockenen Material bestätigt werden.

4.2 Methoden

4.2.1 Charakterisierung der Alkylpolyglukoside

4.2.1.1 Gefriertrocknung

Da beide Produkte nur als etwa 50%-ige Lösungen geliefert wurden, war zur Erstellung von Phasendiagrammen bis zu hohen Tensidgehalten die Entfernung des Wassers über Gefriertrocknung notwendig. Dazu wurden die Tenside portionsweise in 100ml-Duranflaschen gefüllt und vorsichtig in flüssigem Stickstoff vollständig eingefroren. Aufgrund des hohen Schaumvermögens beider Substanzen während der Trocknung erfolgte diese in zwei Arbeitsschritten:

1. dreitägige Trocknung bei ca. - 35°C
2. viertägige Trocknung in deren Verlauf die Proben langsam von - 35°C bis auf etwa 25°C erwärmt wurden

Die getrockneten Proben wurden fest verschlossen in einem Exsikkator mit Silicagel als Trocknungsmittel aufbewahrt. Der Restwassergehalt der gefriergetrockneten Produkte wurde in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich ermittelt.

4.2.1.2 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (c_M) und spinning-drop-Messungen

Die c_M -Bestimmung erfolgte unter Verwendung des automatischen Ringtensiometers TE1-C der Firma Lauda bei 25°C [104]. Die Meßwerte wurden nach Zuidema und Waters [105] korrigiert.

Zur Messung kleiner Grenzflächenspannungen wurde das spinning-drop-Tensiometer Site 04 der Firma Krüss, ausgestattet mit der Zusatzeinrichtung Site 72 für kleine Proben-volumina, verwendet.

Nach Spülen des Kapillarsystems mit der schwereren Tensidphase wurde die temperierte und mit ca 1500 U/min rotierende Kapillare mit dieser Lösung unter Verwendung einer gasdichten 2,5 ml Hamilton-Spritze gefüllt. Nach Temperatúrausgleich erfolgte die Injektion der leichteren Phase bei gleicher Umdrehungszahl mit Hilfe einer 5 µl-Spritze durch das Septum der Kapillare. Durch weiteres Einspritzen der Tensidphase, nun bei Drehzahlen von ca. 4000 U/min, ließ sich der Flüssigkeitstropfen soweit in die Kapillare transportieren, daß er im Beobachtungsbereich des Meßmikroskops lag. Die Messung des Tropfendurchmessers [d] erfolgte nach ca. 5 min. bei unterschiedlichen Drehzahlen. Zur Berechnung der Grenzflächenspannung $\sigma_{(OW)}$ wurde in Gleichung 4.1 eingesetzt [106]. Die notwendige Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen Öl- und Tensidphase berechnete sich für die untersuchten, geringen Tensidgehalte aus der Dichte des reinen Wassers und der des reinen Öls.

$$\sigma_{(OW)} = K (f d)^3 n^2 \Delta\rho_{(OW)} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

mit

$\sigma_{(OW)}$	= Grenzflächenspannung [mN/m]	d	= Tropfendurchmesser [SKT]
n	= Drehzahl der Kapillaren [U/min]	K	= Apparaturkonstante
f	= Vergrößerungsfaktor [mm/SKT] des Okulars	$\Delta\rho_{(OW)}$	= Dichtedifferenz [g/cm ³] der die Grenzfläche bildenden Phasen

4.2.1.3 Untersuchung der Stabilität von APG-Lösungen

Die in der Literatur angegebene hohe biologische Abbaubarkeit der Alkypolyglukoside erforderte eine Überprüfung ihrer Stabilität, vor allem ihrer wäßrigen Lösungen. Diese Untersuchung erfolgte über Messungen der optischen Aktivität sowie über c_M -Bestimmungen als Funktion der Zeit. Die Untersuchungen wurden über drei Monate anhand des C_{10/12}G_{1.3} vorgenommen. Während dieser Zeit wurden die Lösungen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Durch den in den Alkylpolyglukosiden vorhandenen Glukoserest mit fünf asymmetrischen C-Atomen besitzen diese Tenside die Fähigkeit, polarisiertes Licht zu drehen. Im Gegensatz zur Glukose, bei der sich durch Mutarotation [107] erst nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewichtsdrehwert einstellt, wird bei Alkylpolyglukosiden sofort ein konstanter Drehwinkel gemessen. Bedingt durch die Acetalstruktur dieser Verbindungen ist die Mutarotation „eingefroren“. Da der Drehwinkel α mit

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T c l / 100 \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$[\alpha]_{\lambda}^T$	=	spezifische Drehung der Lösung bei einer Temperatur T und der Wellenlänge λ [Grad cm ² g ⁻¹]	T	=	Temperatur [°C]
c	=	Konzentration [g cm ⁻³]	l	=	Länge der Küvette [cm]

direkt proportional zur Konzentration der optisch aktiven Spezies ist, stellen polarimetrische Messungen eine empfindliche Methode zur Konzentrationsbestimmung derartiger Verbindungen dar [108].

Die polarimetrischen Untersuchungen erfolgten für die Tensidkonzentrationen : 2,5, 5,0, 10,0 und 20,0 g waschaktive Substanz pro Liter. Auf eine Bestimmung des Vorzeichens von α wurde im Rahmen dieser Untersuchungen verzichtet. Die Messungen erfolgten mit Hilfe des Polarimeters 241 der Firma Perkin Elmer bei 25°C unter Verwendung der D-Linie des Natrium-Spektrums.

Die c_M -Messungen erfolgten wie unter 4.2.1.2 beschrieben zu Beginn und zum Ende des angegebenen Untersuchungszeitraums anhand der Lösung mit 2,5 g Tensid /l.

4.2.1.4 Solubilisationsversuche

Zur Bestimmung der Solubilisationskapazität beider APG für Rapsöl und 1-Oktadecen wurden Tensidlösungen unterschiedlicher Konzentration in Reagenzröhrchen angesetzt und sukzessive kleine Mengen an Öl hinzugefügt. Nach einer jeden Ölzugabe erfolgte ein mehrstündiges Homogenisieren der Proben in einem Überkopfschüttler und anschließende Aufbewahrung in einem thermostatisierten Wasserbad. Nach Einstellung des Phasengleichgewichts, in der Regel waren etwa 24 Stunden ausreichend, wurden die Proben im Gegenlicht mittels einer Lupe auf das Vorhandensein einer Phasengrenze untersucht.

4.2.2 Bestimmung der Löslichkeit von Pyren

Die Bestimmung der Pyrenlöslichkeit erfolgte für die Lösungsmittel Wasser, 1-Octadecen und Rapsöl. Die Löslichkeit von Pyren in Wasser wurde nach der unter [1] beschriebenen Methode ermittelt. Für die beiden anderen Lösungsmittel konnte die Pyrenlöslichkeit nach folgenden Arbeitsschritten UV-spektroskopisch vorgenommen werden:

1. Sättigen durch 300-stündiges Schütteln der Proben bei 25°C in einem Inkubationsschüttler der Firma New Brunswick Scientific bei 250 U/min
2. Sedimentation bei 25°C für 96 Stunden
3. 2-stündige Zentrifugation bei 25°C mit 40.000 g
4. Verdünnen des Überstands mit iso-Oktan

Der molare Extinktionskoeffizient von Pyren in iso-Oktan war zuvor in Eichmessungen bestimmt worden.

4.2.3 Aufarbeitung und Charakterisierung der real kontaminierten Bodenprobe

4.2.3.1 Aufarbeitung

In einem ersten Schritt wurde das in Schlammform vorliegende Bodenmaterial in großen Kristallisierschalen in ca. 1 - 2 cm dicken Schichten ausgebracht, drei Wochen an der Luft bei Raumtemperatur und anschließend einen Tag im Trockenschrank bei 40°C getrocknet. Diese schonende Trocknungsweise wurde gewählt, um die Verluste der organischen Kontamination zu minimieren. Das getrocknete Material lag dann in Form derber, harter Krusten vor, die zunächst grob gemahlen, dann im Achatbecher mittels einer Kugelmühle durch halbstündiges Mahlen bei Raumtemperatur zu feinkörnigem Material verarbeitet wurden. Um hinsichtlich der PAH-Belastung eine möglichst einheitliche Probe zu erhalten, wurde der gemahlene Feststoff in einem Überkopfschüttler gründlich homogenisiert. Das Probenmaterial wurde in Braunglasflaschen im Dunklen bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Anhand eines künstlich mit Fluoranthen dotierten Natriumbentonits konnte mittels GC-Messungen [109] über einen Zeitraum von etwa einem Jahr gezeigt werden, daß bei dieser Art der Aufbewahrung keine nachweisbare Verminderung der Kontamination eintritt.

4.2.3.2 Charakterisierung

Im Anschluß an die Aufarbeitung erfolgte die Charakterisierung der Probe nach den folgenden Kriterien:

- | | |
|--|------------------------------|
| - Ermittlung der PAH-Belastung | - Messung der Partikelgröße |
| - Bestimmung der BET-Oberfläche | - Bestimmung der Restfeuchte |
| - Phasenanalyse der kristallinen Anteile | - Ermittlung der Dichte |
| - Kohlenstoffgehalt | |

- Ermittlung der PAH-Belastung

Zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Schadstoffe wurde das Bodenmaterial einer Heißextraktion unterzogen und das Extrakt über HPLC analysiert.

- Extraktion:

Zur Ermittlung der PAH-Gesamtbelastung wurden mehrere Proben 6h bei ca. 200°C in einer Soxhletapparatur einer Heißextraktion mit Toluol unterzogen. Dabei befanden sich die Proben ca. 1h direkt in der siedenden Flüssigkeit, die restlichen 5h erfolgte die Extraktion unter Rückfluß.

Tabelle 4.6 und 4.7 in Abschnitt 4.1.4 enthalten die ermittelten Daten der PAH-Kontamination der realen beziehungsweise der künstlich kontaminierten Bodenprobe.

- Bestimmung der BET-Oberfläche

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte mittels der Sorptomatic 1800 von Carlo Erba Instruments. Dabei wird aus der Menge des adsorbierten Stickstoffs die Größe der Oberfläche des Feststoffs bestimmt. In diesem Fall erfolgte die Messung ohne vorheriges Ausheizen der Probe. In Tabelle 4.6 ist der ermittelte Wert für die BET-Oberfläche des Bodenmaterials enthalten.

- Phasenanalyse der kristallinen Anteile

Die Phasenanalyse der kristallinen Anteile erfolgte über Röntgenbeugung in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich. Die Zusammensetzung, die sich anhand der im Diffraktogramm auftretenden Reflexe ergibt, ist in Tabelle 4.6 angegeben.

- Kohlenstoffgehalt

Die Ermittlung des Gesamtkohlenstoffgehalts erfolgte IR-spektroskopisch nach Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom. Eine vorherige Behandlung des Feinkornanteils mit Säure ermöglichte zusätzlich die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der rein organischen Matrix. (ZCH). Die gemessenen Daten finden sich in Tabelle 4.6 in Abschnitt 4.1.4.

- Messung der Partikelgröße

Die Ermittlung der Partikelgröße erfolgte mit Hilfe des von der Firma Micromeritics zur Verfügung gestellten Sedigraph 5100. Dieses neuartige, über einen PC on-line steuerbare Gerät arbeitet nach dem Sedimentationsverfahren [110]. In Kombination mit dem zugehörigen Probengeber Master Tech 51 stand so ein komplettes, automatisch arbeitendes Analysensystem für die Partikelgrößenbestimmung mit einem maximalen Meßbereich von 0,1 - 300 μm äquivalentem Kugeldurchmesser zur Verfügung.

Zur Durchführung der Messung werden die Proben in dem mit Rührer und Ultraschallfinger ausgestatteten Probengeber in der gewählten Flüssigkeit, hier in einer Pyrophosphatlösung (0,1 Gew.%), dispergiert. Anschließend läßt sich die Suspension mittels einer Schlauchpumpe in die Meßzelle überführen. Die Zelle ist so installiert, daß sie über einen Schrittmotor senkrecht durch einen feinfokussierten Röntgenstrahl gefahren werden kann. Ein hinter der Meßzelle befindlicher Detektor mißt die Transmission der Röntgenstrahlung.

Aus der kontinuierlich gemessenen Transmission, der Position der Zelle, diese entspricht der Fallhöhe der Partikel, und der Sedimentationszeit wird über das Stokes'sche Gesetz (Anhang) sofort eine Korngrößenverteilungskurve erstellt und auf dem Rechner ausgegeben. Dabei erfolgt jede Berechnung durch Vergleich mit der „Basislinie“ und der „100%-Linie“. Die „Basislinie“ entspricht der Transmission der nur mit Wasser gefüllten Zelle. Durch permanentes Pumpen der jeweiligen Suspension durch die Meßzelle werden 100% der Partikel in den Strahlengang gebracht und so die einzelnen „100%-Linien“ aufgenommen. Dieses Vorgehen macht nachträgliche Eichungen und Kalibrierungen überflüssig.

sig. Nach jeder Analyse wird das gesamte System automatisch gespült bevor eine neue Messung gestartet wird. Abbildung 4.3 gibt das Funktionsprinzip des Analysensystems schematisch in Form eines Blockschaltbilds wider. Tabelle 4.6 und 4.7 enthalten die ermittelte Korngrößenverteilung der eingesetzten Bodenproben. In Anhang C sind die Korngrößenverteilungskurven der beiden untersuchten Bodenmaterialien angegeben.

- Bestimmung der Restfeuchte

Durch Wiegen und Ausheizen mehrerer Probenanteile bis zur Gewichtskonstanz wurde der Restgehalt an Wasser bestimmt. Dazu wurden fünf Messungen durchgeführt deren Mittelwert in Tabelle 4.6 angegeben ist.

- Ermittlung der Dichte

Zur Messung der Dichte des feinkörnigen Feststoffs wurde das Gas-Pyknometers Accu-Pyc 1330 der Firma Micromeritics verwendet (Tabelle 4.6).

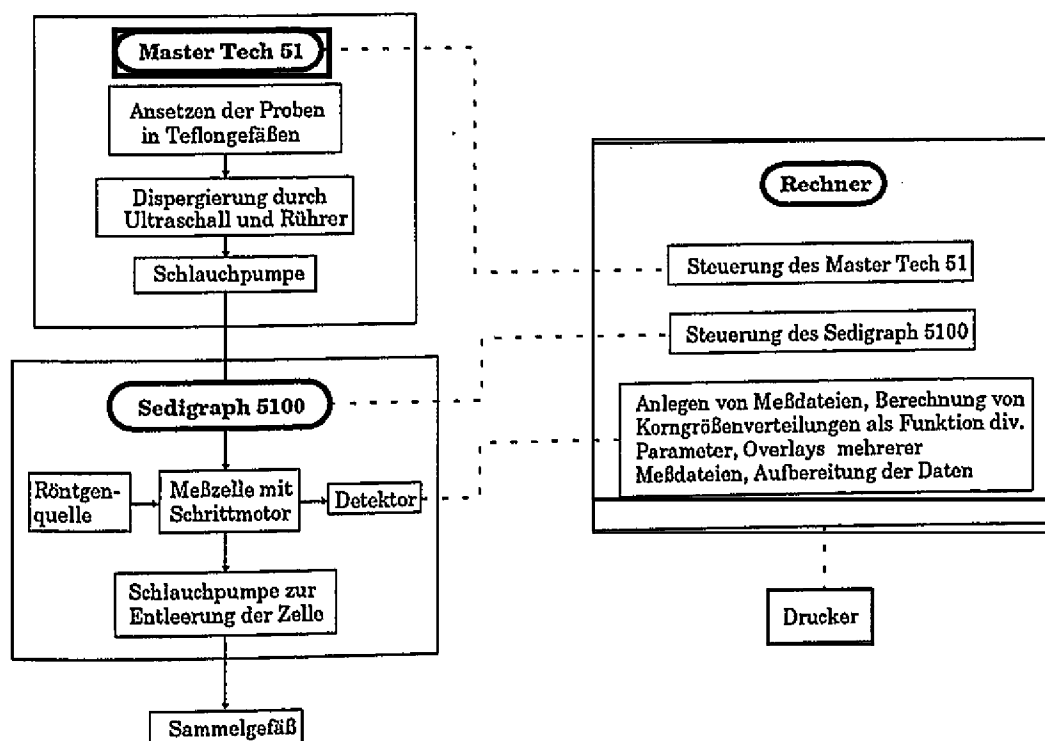


Abb. 4.3: Schematisches Funktionsprinzip des verwendeten Analysensystems

4.2.4 Herstellung und Charakterisierung künstlich kontaminierten Bodenmaterials

4.2.4.1 Herstellung

Die vorgesehene Kontamination der Probe sollte 250 mg Pyren/kg betragen.

Dazu wurden 200 g Calciumbentonit der Firma Süd-Chemie in ca. 2,8 l einer Wasser-Aceton- Mischung (1:1) mit Hilfe eines hochtourigen Rührers suspendiert, 50 mg Pyren, gelöst in 200 ml Aceton, portionsweise hinzugefügt und diese Suspension 72 Stunden gerührt. Daran schloß sich eine einwöchige Trocknung des Materials an der Luft bei Raumtemperatur an.

4.2.4.2 Charakterisierung

Die Charakterisierung der Probe erfolgte nach den in Abschnitt 4.2.3.2 aufgeführten Kriterien.

4.2.5 Erstellung der Phasendiagramme

Die Ermittlung der Phasendiagramme der binären und ternären Systeme erfolgte visuell. Dabei lassen sich über die optische Anisotropie mit der in Abbildung 4.4 schematisch dargestellten Meßanordnung ein- und mehrphasige Proben unterscheiden sowie Flüssigkristalle erkennen.

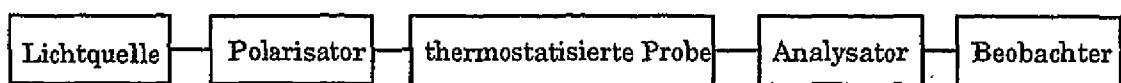


Abb. 4.4: Schema der Meßanordnung zur Detektion lamellarer Flüssigkristalle

Zur Untersuchung wurden die einzelnen Komponenten entsprechend der Zusammensetzung der jeweiligen Probe in graduierten Reagenzröhrchen mit Schraubverschluß und Teflondichtung der Firma Witeg eingewogen. Nach einem gründlichen Homogenisieren wurden die Proben bei verschiedenen Temperaturen jeweils bis zur Einstellung des Phasengleichgewichts im Thermostaten belassen und dann vermessen. Dabei waren die

Zahl der Phasen deren Aussehen und ihre Volumina die wesentlichen Größen der Beobachtung. Die erhaltenen Phasendiagramme finden sich in Abschnitt 5.4.

Bei den verwendeten Komponenten stellt sich in vielen Proben das Phasengleichgewicht aufgrund hoher Viskositäten nur sehr langsam ein. Die Erstellung eines Diagramms für verschiedene Temperaturen und die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Phasenverhältnisse nehmen so ein bis zwei Monate in Anspruch. Aus diesem Grund erfolgte die Bestimmung der Phasengrenzen zumeist durch Erstellung eines Probenrasters. Die in den binären Phasendiagrammen auf den Phasengrenzen angegebenen Punkte sind daher nicht als Meßpunkte zu verstehen, sondern sie markieren den Verlauf der Phasengrenzen, die sich aus dem jeweiligen Probenraster mit einem Fehler zwischen 2 - 5% ergeben.

4.2.6 Extraktionsversuche

Im Rahmen der Extraktionsversuche sind folgende, nachstehend einzeln beschriebene Arbeitsschritte zu bearbeiten:

- Extraktion
- Phasenseparation
- fest / flüssig - Trennung
- Analytik der Extrakte

4.2.6.1 Extraktion

Zur Überprüfung der Verwendbarkeit von Mikroemulsionen zur Extraktion von PAH aus Böden wurden an den unter 4.1.4 beschriebenen Bodenproben Extraktionsversuche durchgeführt. Die Zusammensetzungen der hierzu verwendeten Waschmedien sind in Tabelle 4.8 angegeben.

System	Gew.% Wasser	Gew.% Rapsöl	Gew.% Tensid _{ges.}	Gew.% C _{10/12} G _{1.3}	Gew.% Brij 52®	α	δ
1	28,5	1,5	70	14	56	5	20
2	27	3	70	14	56	10	20
3	42,75	2,25	55	16,5	38,5	5	30

Tabelle 4.8: Zusammensetzungen der Waschmedien für die Extraktion

Alle drei genannten Systeme sind bei etwa 50°C einphasige, gelbe, klare Mischungen. Oberhalb von etwa 55°C kommt es zur Ausbildung einer unteren wässrigen Phase, unterhalb von ca. 48°C zur Bildung von Flüssigkristallen. Aus diesem Grund wurden alle Extraktionen bei 50°C durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt die dazu konstruierte Versuchsanordnung.

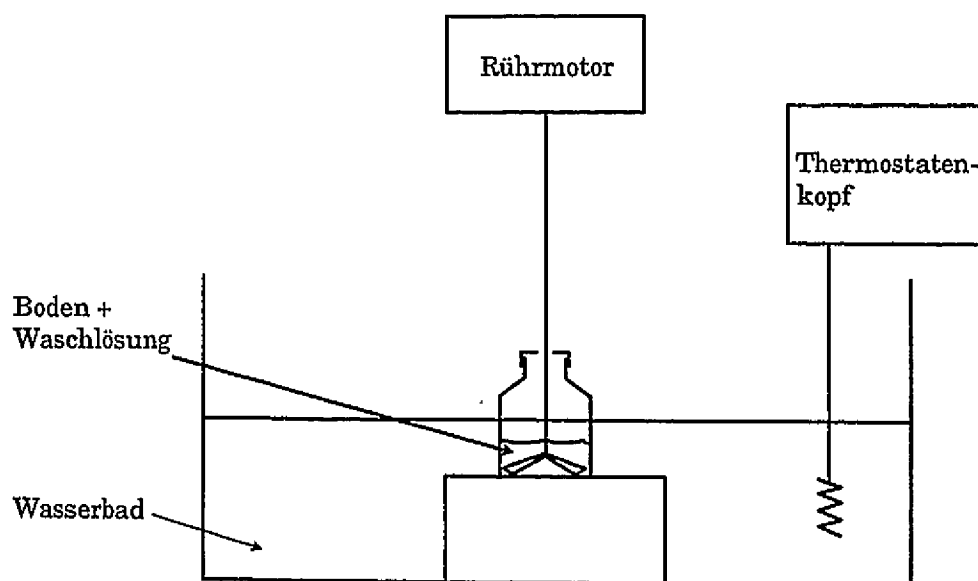


Abb. 4.5: Versuchsanordnung für die Extraktionsversuche bei 50°C

Die vorgegebene Menge Feststoff wurde in einer 100 ml-Duranflasche eingewogen, das Volumen an Waschlösung hinzugefügt und in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 50°C gebracht. Für den Eintrag der zur Durchmischung notwendigen mechanischen Energie sorgte ein Rührmotor, ausgestattet mit einem Zentrifugalrührer. Alle Extraktionsversuche wurden bei Rührergeschwindigkeiten von 140 U/min durchgeführt. Um während der Extraktion die Wärmeverluste zu minimieren, wurde das Probengefäß mit einem durchbohrten Deckel zur Durchführung der Rührwelle versehen.

4.2.6.2 fest/flüssig-Trennung

Die fest/flüssig-Trennung erfolgte über Druckfiltration. Dazu wurde die in Abbildung 4.6 dargestellte Druckfiltrationseinrichtung konstruiert. Mittels einer 10 ml-Spritze wurde eine kleine Menge der Suspension entnommen, ein Membranfilter aufgesetzt, die Spritze in der Filtrationseinheit befestigt und die Waschlösung per Hand in ein darunter befind-

liches Probenröhrchen filtriert. Bei den verwendeten Membranfiltern handelte es sich um aufschraubbare Filtrationsvorsätze des Typs Minisart SRP 25 der Firma Sartorius.

Um während der Abtrennung die Bildung von Flüssigkristallen zu vermeiden, mußte auch dieser Arbeitsgang bei einer Temperatur von 50°C erfolgen. Dies wurde erreicht, indem die gesamte Filtrationseinheit in einem entsprechend temperierten Trockenschrank plazierte war.

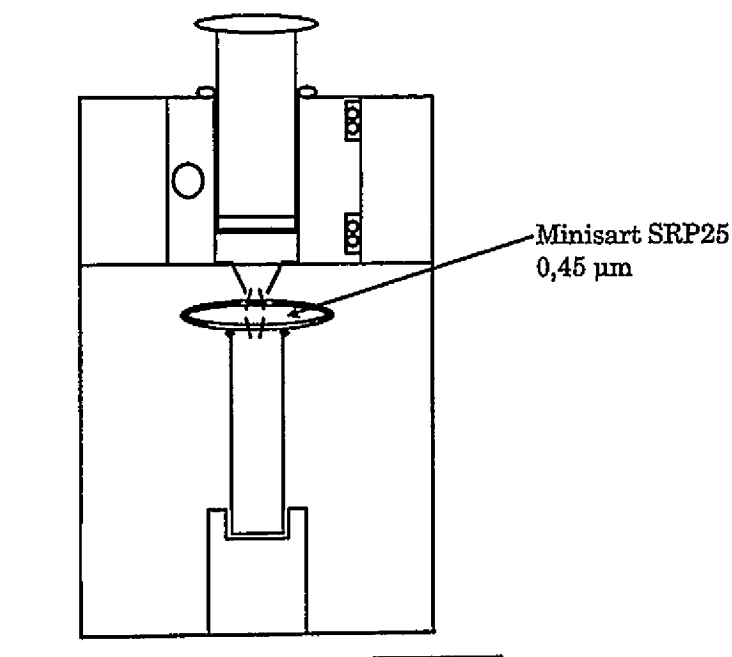


Abb. 4.6: Einrichtung zur Druckfiltration

4.2.6.3 Phasentrennung

Die Bildung lamellarer Phasen bei der Abkühlung der Proben unter 50°C führte zu einer deutlichen Verlangsamung der Phasentrennung. Aus diesem Grund wurde auf die Trennung in eine öl- und eine tensidreiche Phase verzichtet. So erfolgte im Rahmen dieser Untersuchung immer die Aufarbeitung des gesamten Filtrats über die nachfolgend beschriebene Vorgehensweise.

4.2.6.4 Analytik der Extrakte

Das gesamte Filtrat, in den meisten Fällen 0,2 - 0,5 ml, wurde in zwei Schritten auf etwa 1 : 100 mit Isopropanol verdünnt und diese Lösung UV-spektroskopisch untersucht. Aufgrund der starken Streuung durch vorliegende Kolloide und bei Verwendung der realen Bodenprobe, bedingt durch die Fremdabsorption der Huminstoffe sowie anderer PAH, wurde zur Bestimmung der extrahierten Menge Pyren immer das UV-Derivativspektrum aufgenommen. Diese Methode ermöglichte es, auch kleine Signale unter der Streukurve sichtbar und auswertbar zu machen. Um den Fehler durch die Streuung möglichst gering zu halten, wurde immer nur die zweite Ableitung des wellenlängsten Pyrenpeaks vermessen und mit entsprechenden Eichmessungen verglichen.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit entsprechenden gaschromatographischen Messungen [109] ergab generell für die GC-Werte etwa 5 % höhere Resultate.

Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgte numerisch durch Anpassung der erhaltenen Daten an die Funktion

$$c(t) = c_{\infty} (1 - \exp\{-b t\}) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$c(t)$ = extrahierte Menge zum Zeitpunkt t

c_{∞} = Plateauwert der Extraktionskinetik

b = Maß für die Extraktionsgeschwindigkeit

Die Herleitung von Gleichung 4.3 findet sich im Anhang D.

Durch Iteration nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnte auf diese Weise eine die Extraktionskinetik beschreibende Kurve ermittelt werden (Abschnitt 5.5.2).

5.0 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Erarbeitung eines neuen Verfahrenskonzepts zur Remobilisierung organischer Schadstoffe aus Böden

Auf Grundlage der in Abschnitt 2.4 dargelegten Überlegungen wurde zu Beginn dieser Arbeit, mit Unterstützung aller am Projekt beteiligten Wissenschaftler, das Konzept für ein neues, extraktiv arbeitendes Verfahren zur Sanierung organisch kontaminierter Böden erarbeitet [2]. Bei der Erstellung dieses Konzepts wurde die Realisierung folgender Sanierungsziele angestrebt:

1. eine kostengünstige Reinigung von Böden und Bodenbestandteilen mit hohem Feinkornanteil, die mit organischen Schadstoffen kontaminiert sind
2. eine tatsächliche Beseitigung der aus belasteten Böden entfernten organischen Schadstoffe und nicht nur ihre Übertragung in ein anderes Medium
3. eine schonende Entfernung der hydrophoben Kontaminanten, welche die Rückgewinnung eines austragfähigen Bodens erlaubt

Die Umsetzung aller Ziele ist nur in seltenen Fällen durch eine der in Abschnitt 2.2 genannten Sanierungstechnologien allein zu erreichen. Also sollte das neue Verfahren in Form einer Kombination dieser Techniken formuliert werden. Hier bietet sich beispielsweise die Verknüpfung von physikalisch-chemischer Bodenbehandlung mit einem mikrobiologischen Schadstoffabbau an. Abbildung 5.1 zeigt den möglichen Verfahrensgang einer solchen Kombination schematisch am Beispiel eines PAH-kontaminierten Bodens. Dabei soll die extraktive Reinigung des Bodens durch die Verwendung einer Mikroemulsion als Waschmedium erfolgen.

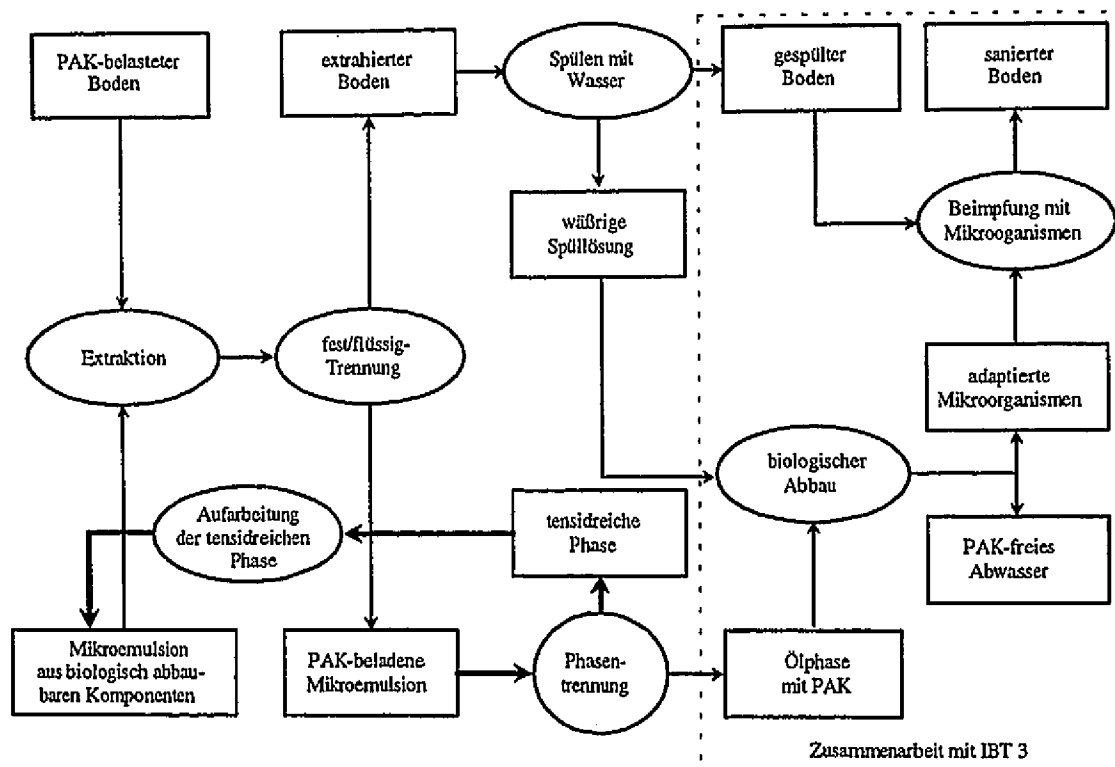


Abb. 5.1: Blockschaltbild des Verfahrenskonzepts zur Sanierung eines PAH-kontaminierten Bodens mittels Mikroemulsionen

Für die Sanierung soll der PAH-belastete Boden zur Extraktion mit der Mikroemulsion intensiv durchmischt werden. Bei diesem Vorgang läßt die niedrige Grenzflächenspannung in Mikroemulsionssystemen eine ausreichende Benetzung des Bodens einschließlich sehr kleiner Partikel erwarten, wodurch sich also auch Böden mit hohem Feinkornanteil reinigen lassen sollten. Bedingt durch die große innere Grenzfläche und die hohe Solubilitätskapazität von Mikroemulsionen kann von einer hohen Effektivität des Waschvorgangs ausgegangen werden. Die anschließend vorzunehmende fest/flüssig-Trennung der Suspension liefert einen extrahierten Boden mit anhaftendem Waschmedium sowie eine PAH-beladene Mikroemulsionsphase.

Im Anschluß an den Waschprozeß läßt sich bei geeigneter Wahl der Mikroemulsionskomponenten das temperaturabhängige Phasenverhalten dieser schadstoffhaltigen Phase für eine gezielte Phasentrennung ausnutzen. Dieser Vorgang kann prinzipiell so geführt werden, daß eine wässrige tensidreiche Phase und eine Ölphase entsteht [23]. In letzterer liegen die PAH in gelöster, gut handhabbarer Form mit einer ausreichenden Bioverfügbarkeit vor und können zur Entsorgung einem mikrobiologischen Abbau zugeführt werden.

Zur Durchführung einer kostengünstigen Reinigung ist vorgesehen, die bei der Phasentrennung anfallende tensidreiche Phase in den Extraktionsprozeß zurückzuführen.

Zur Abtrennung der anhaftenden Waschlösungsbestandteile, insbesondere der Tenside, ist vorgesehen, den extrahierten Boden mit Wasser zu spülen. Die dabei entstehende wäßrige Spüllösung soll zusammen mit der PAH-haltigen Ölphase in der mikrobiellen Abbaustufe behandelt werden. Als Endprodukte des biologischen Abbaus werden ein PAH-freies Abwasser sowie eine an die jeweiligen Schadstoffe adaptierte Mikroorganismenpopulation erwartet. Das Konzept sieht vor, den extrahierten und gespülten Boden mit diesen Mikroorganismen zu beimpfen, um letzte Spuren der Kontamination sowie Reste von Tensid und Öl zu beseitigen. Letztendliches Ziel des Verfahrens ist die Gewinnung eines sanierten, austragfähigen und kultivierbaren Bodens [23].

Prinzipiell unterscheidet sich das Konzept von den konventionellen Waschverfahren dadurch, daß die Entfernung der Schadstoffe durch einen echten Lösungsvorgang und nicht durch mechanischen Abrieb erfolgen soll. Dabei ist die Verwendung einer Mikroemulsion zum Lösen von Substanzen aus Boden und Gestein nicht völlig neu. Die tertiäre Erdölförderung nutzt die besonderen Eigenschaften von Mikroemulsionen zur Gewinnung von Öl aus Feldern, die nach Anwendung der primären und sekundären Verfahren [111-113] keine wirtschaftlich vertretbare Ölförderung mehr erlauben. Durch Verwendung von Mikroemulsionen, die an die jeweiligen Bedingungen angepaßt sind, läßt sich das verbliebene Erdöl aus den Kapillaren und Poren des anstehenden Gesteins verdrängen [114-120]. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Prozessen und dem hier vorgestellten Verfahren besteht im Konzentrationsbereich der zu extrahierenden Substanzen. Während die tertiäre Erdölförderung auf Ölgehalte im Prozentbereich ausgelegt ist [121], sind im Sanierungsfall Schadstoffkonzentrationen im ppm-Bereich zu behandeln.

Die Kombination eines physikalisch-chemischen mit einem biologischen Verfahrensschritt sowie der Anwendungsbereich Boden fordern zwingend, daß zur Erstellung der Mikroemulsion nur biologisch abbaubare Substanzen zur Anwendung kommen. So ist das vorrangige Ziel der Arbeit die Formulierung eines Mikroemulsionssystems aus biologisch abbaubaren Komponenten, dessen Verwendung eine Remobilisierung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ermöglicht. Dieses erfordert neben der Bestimmung grundlegender physikalisch-chemischer Eigenschaften der in Abschnitt 4.1 angegebenen Substanzen auch eine ausführliche Untersuchung zum Phasenverhalten ihrer verschiedenen Mischungen. Die Eignung von Mikroemulsionen als Waschmedien in der Bodensanierung ist anhand von Extraktionsversuchen zu überprüfen.

An dieser Stelle soll nochmals darauf hingewiesen werden, daß zu Mikroemulsionen, bestehend aus Wasser, gut definierten nichtionischen Tensiden und mineralischen Ölen, eine große Anzahl von Untersuchungen und Publikationen verfügbar ist. Untersuchungen zum Phasenverhalten entsprechender Systeme mit pflanzlichen Ölen existieren bisher jedoch nur sehr wenige. Die wenigen in der Literatur beschriebenen Phasendiagramme solcher ternären Mischungen sind für das konzipierte Verfahren nicht verwendbar [122-125]. Insofern sind grundlegende Untersuchungen zu Mischungen aus Wasser, nichtionischem Tensid und pflanzlichem Öl erforderlich.

Die Charakterisierung der verwendeten technischen Tenside erfolgte über die Bestimmung ihrer c_M . Mit Hilfe dieser Größe lassen sich die verwendeten Chargen hinsichtlich etwaiger Unterschiede ihrer Zusammensetzung vergleichen. Die Messung der Grenzflächenspannung zwischen den Phasen Wasser und Rapsöl läßt Rückschlüsse auf die Reinheit des Öls zu. Entsprechende Messungen für wäßrige Tensidlösungen ermöglichen erste Aussagen über das Mischungsverhalten von Öl und Tensid. Die Untersuchung der Stabilität von Alkylpolyglukosidlösungen gibt Hinweise auf ihre Lagerfähigkeit und so über den Zeitraum, in dem mit einer solchen Lösung reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten sind. In diesem Zusammenhang erwiesen sich beispielsweise Lösungen von Alkylpolyglykolethern als problematisch [126, 127].

5.2 Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (c_M) und Messung der Grenzflächenspannung

Da zu Beginn dieser Arbeiten keine ausreichenden Literaturdaten zur c_M technischer Alkylpolyglukoside zur Verfügung standen, wurde zu ihrer Charakterisierung zunächst diese Größe bestimmt. Abbildung 5.2 zeigt den Verlauf der Oberflächenspannungskonzentrationskurven der Tenside $C_{10/12}G_{1.3}$ und $C_{12/14}G_{1.3}$. In Tabelle 5.1 sind die gemessenen c_M -Werte sowie die jeweilige Oberflächenspannung an der c_M angegeben.

Normalerweise besitzt die Oberflächenspannungskonzentrationskurve eines Tensids einen einzigen Knickpunkt, aus dessen Lage sich die c_M auf der Abzisse ablesen läßt. Im Vergleich zu herkömmlichen Systemen ist der stufenartige Verlauf der Oberflächenspannungskonzentrationskurve beider Alkylpolyglukoside auffallend. Die Ausbildung von zwei Knickpunkten vermittelt den Eindruck, daß zwei verschiedene c_M -Werte für ein Tensid existieren. Für die Interpretation dieses Sachverhalts muß berücksichtigt werden, daß es sich bei den untersuchten Substanzen um technische Produkte handelt, die neben der angegebenen Kettenlängenverteilung auch einen unterschiedlichen Glukosidierungs-

grad aufweisen. Außerdem sind, produktionsbedingt, grenzflächenaktive Nebenprodukte zu erwarten. Zur Klärung dieses unerwarteten Kurvenverlaufs lassen sich im wesentlichen zwei Ansätze diskutieren.

- Bildung von zwei koexistierenden Mizellen

Eine Erklärung für die Ausbildung der beiden Knickpunkte in der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve dieser Substanzen ist die Bildung zweier verschiedener Mizellen, [45] die oberhalb von c_M 2 koexistieren. Allerdings findet sich dieses Verhalten nur selten und dann auch nur bei Mischungen sehr unterschiedlicher Tenside. In einer Mischung zweier homologer Tenside sollten die Wechselwirkungen zwischen den Monomeren sehr ähnlich sein, so daß nur ein Mizelltyp und damit nur ein Knickpunkt zu erwarten ist.

- Bildung von Mischmizellen mit variierender Zusammensetzung

Beide APG besitzen, produktionsbedingt, Anteile unterschiedlichen Glukosidierungsgrads. So lassen sich selbst in Alkylpolyglukosiden mit niedrigem mittleren Glukosidierungsgrad neben Mono- und Diglukosiden als Hauptfraktion auch Hepta- und Oktaglukoside nachweisen [128]. Insbesondere beim Übergang von Mono- zu Diglukosiden ergeben sich unterschiedliche Löslichkeiten und ein zunehmender Platzbedarf in der Oberfläche. So kommt es zunächst zum Einbau der Monoglukoside in die Oberfläche. Beim Erreichen der c_M des Monoglukosids (c_M 1) bilden sich Mischmizellen, die vorwiegend aus den Monomeren des Monoglukosids bestehen [129]. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration erfolgt nun der Einbau des Diglukosids mit größerem Platzbedarf in die Grenzfläche. Daher besitzt die Steigung der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve nach dem ersten Knickpunkt einen geringeren Wert. Im Konzentrationsbereich zwischen den beiden Knickpunkten bleibt die Monomerkonzentration des Monoglukosids nahezu konstant, während die des Diglukosids kontinuierlich zunimmt. Gleichzeitig ändert sich die Zusammensetzung der Mischmizellen bis zum Erreichen des zweiten Knickpunkts, der c_M des Diglukosids (c_M 2). Von da an bleiben die Monomerkonzentrationen beider Glukoside in der Volumenphase und die Zusammensetzung der Mischmizellen konstant.

Zur endgültigen Klärung der Ursache für den Verlauf der Oberflächenspannungs-Konzentrations-Kurven wären umfassende Untersuchungen mit Mischungen definierter Reinsubstanzen erforderlich. Dieses war jedoch nicht Zielsetzung der Arbeit.

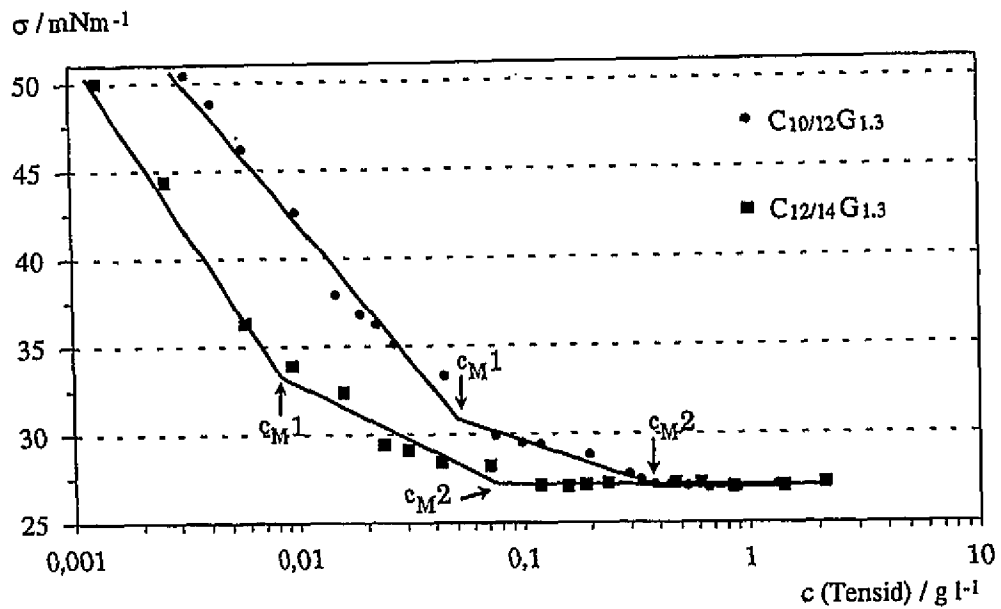


Abb. 5.2: Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven von $C_{10/12}G_{1.3}$ und $C_{12/14}G_{1.3}$

Tensid	$c_M / \text{mg l}^{-1}$	$\sigma_{c_M} / \text{mN m}^{-1}$
$C_{10/12}G_{1.3}$	50 / 400	32 / 27.3
$C_{12/14}G_{1.3}$	8 / 76	33 / 27.3

Tabelle 5.1: c_M -Werte und Oberflächenspannung bei der c_M 2 für die verwendeten Alkylpolyglukoside

Die Grenzflächenspannung $\sigma_{(OW)}$ von Wasser und wäßrigen Tensidlösungen gegen Rapsöl wurde am Beispiel des $C_{10/12}G_{1.3}$ untersucht. Abbildung 5.3 zeigt die Grenzflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration.

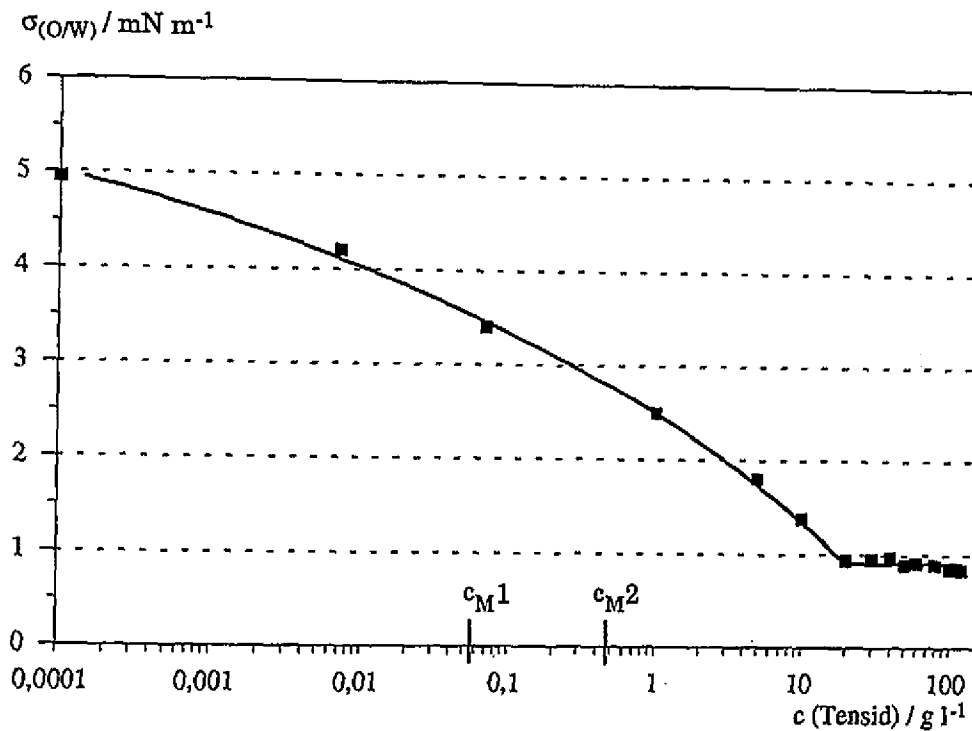


Abb. 5.3: Verlauf der Grenzflächenspannung von C_{10/12}G_{1.3} gegen Rapsöl

Diese Messung führte zu folgenden Ergebnissen:

- Das System Wasser/Rapsöl besitzt mit ca. 5 mN/m⁻¹ einen sehr niedrigen Wert für die Grenzflächenspannung. Dieses läßt vermuten, daß in dem technischen Öl selbst schon grenzflächenaktive Substanzen enthalten sind.
- Die Grenzflächenspannung als Funktion der Tensidkonzentration entspricht in ihrem Verlauf nicht der Oberflächenspannungs-Konzentrationskurve, wie sie für reine Substanzen gefunden wurde [130]. So läßt sich hier nur ein Knickpunkt bei 20 g/l, also bei einer wesentlich höheren Tensidkonzentration als die zuvor bestimmten Werte von c_{M 1} und c_{M 2}, erkennen. Abbildung 5.4 zeigt den Verlauf der Oberflächen- und der Grenzflächenspannungsmessung im Vergleich.

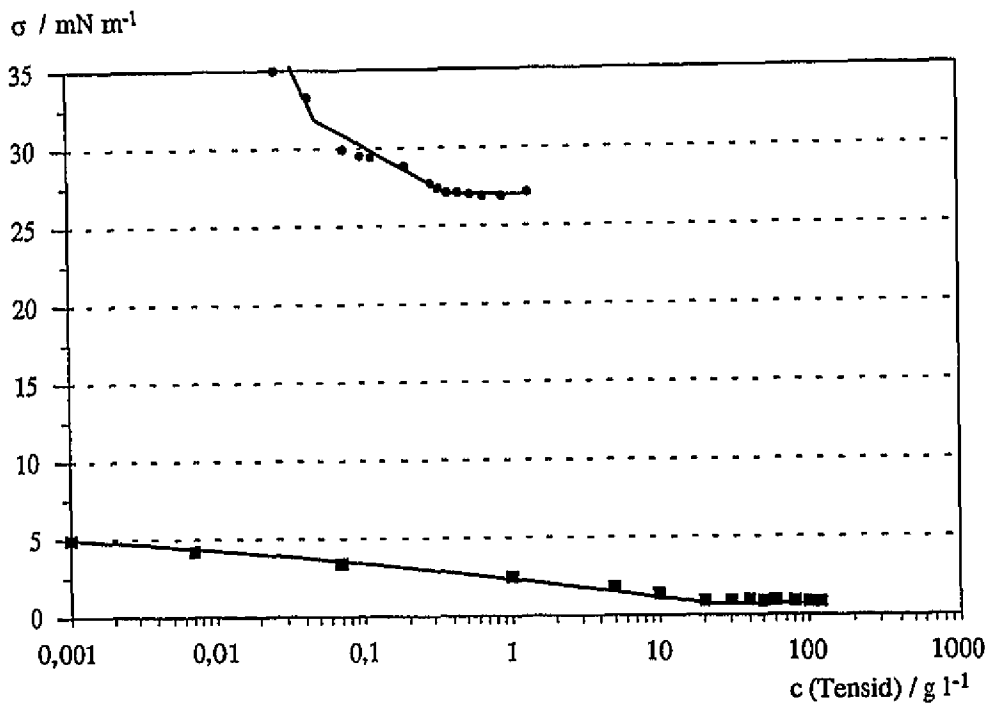


Abb. 5.4: Vergleich der Kurvenverläufe von Oberflächen- und Grenzflächenspannung für C_{10/12}G_{1.3}

Im Vergleich zu den ermittelten c_M -Werten liegt der Knickpunkt der Grenzflächenspannungs-Konzentrationskurve um etwa zwei Größenordnungen zu höheren Tensidkonzentrationen verschoben. Diese Verschiebung kann nicht allein durch eine eventuelle Öllöslichkeit des Tensids erklärt werden, da für eine Änderung dieses Ausmaßes Tensidgehalte im Öl von mehreren kg/l notwendig wären. So führte dieses Ergebnis zu der Vermutung, daß in dem technischen APG sehr hydrophobe Substanzen, beispielsweise langkettige Alkohole, enthalten sind, die bei der Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration für das APG viel zu kleine c_M -Werte vortäuschen. Durch das vorhandene Rapsöl werden diese Verbindungen während der Grenzflächenspannungsmessung in der Ölphase gelöst, so daß sich die „wahre“ c_M dieses APG bei etwa 20 g/l findet.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurde das Tensid mit Rapsöl ausgeschüttelt und mit dem so „aufgereinigten“ Produkt eine erneute c_M -Bestimmung vorgenommen. Abbildung 5.5 zeigt den Vergleich der beiden c_M -Messungen.

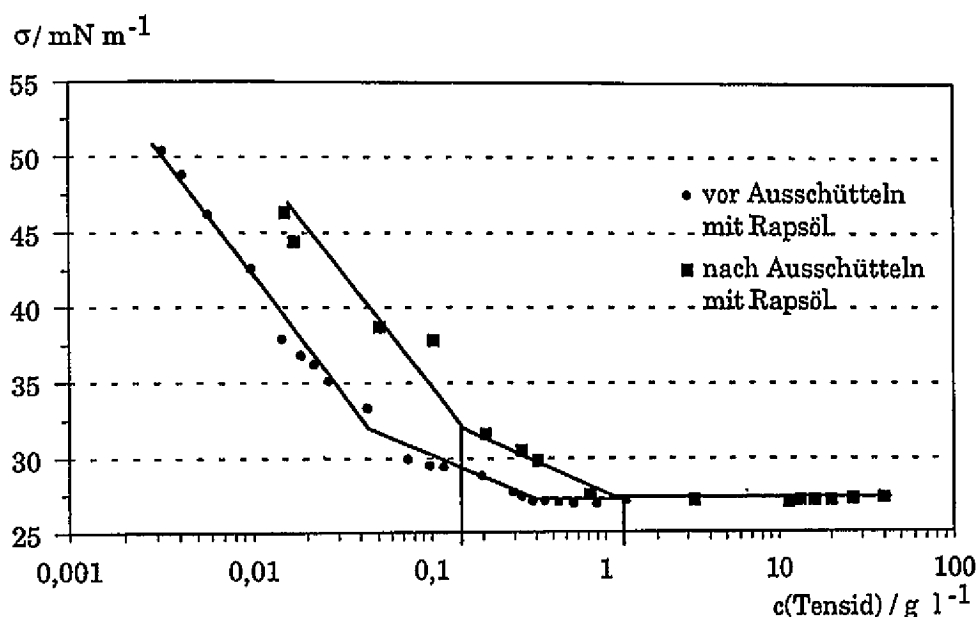


Abb. 5.5: c_M -Bestimmung vor und nach Ausschütteln des $C_{10/12}G_{1,3}$ mit Rapsöl

Die Erwartung, durch die Behandlung des Tensids mit Rapsöl hydrophobe Verunreinigungen entfernen zu können, erweist sich grundsätzlich als richtig, aber der Einfluß der extrahierten Substanzen auf die Werte von c_M 1 und c_M 2 erscheint nicht so groß wie erwartet, um das Ergebnis der Messungen zur Grenzflächenspannung zu bestätigen. Die beschriebene Behandlung führt im wesentlichen zu einer Parallelverschiebung der Ausgangskurve und zu c_M -Werten, die etwa um den Faktor drei höher liegen als die ursprünglichen Werte.

So konnte im Rahmen dieser Arbeit der Grund, der zu den Unterschieden zwischen den Messungen von Oberflächen- und Grenzflächenspannung führt, nicht völlig geklärt werden.

5.3 Stabilität wäßriger APG-Lösungen

Die in der Literatur als sehr gut bezeichnete biologische Abbaubarkeit der APG [48, 128, 131], die schon innerhalb weniger Tage eine Abnahme des Tensidgehalts um mehr als 50% ermöglichen kann [50], machte eine Überprüfung der Stabilität wäßriger APG-Lösungen erforderlich. Diese Untersuchung erfolgte über die Messung der optischen Aktivität und mehrere c_M -Bestimmungen als Funktion der Zeit. Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der polarimetrischen, Abbildung 5.7 die der c_M -Messungen am Beispiel des $C_{10/12}G_{1,3}$.

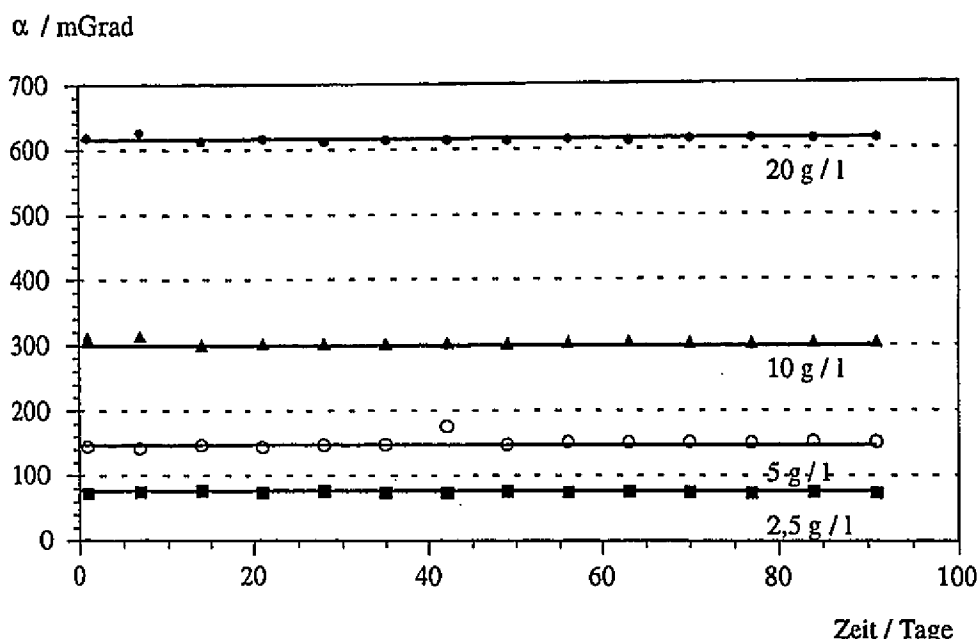


Abb. 5.6: Ergebnisse der polarimetrischen Messungen am $C_{10/12}G_{1.3}$

Wie in Abbildung 5.6 dargestellt bleibt der α -Wert für alle untersuchten Tensidkonzentrationen im Zeitraum von 90 Tagen konstant. Dieses Ergebnis läßt auf eine ausreichende Stabilität der Produkte innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs schließen und wurde anhand von c_M -Messungen bestätigt. In Abbildung 5.7 sind die Ergebnisse der beiden Bestimmungen zu Beginn und zum Ende des Untersuchungszeitraums für die Lösung mit 2,5 g Tensid / l gezeigt. Die Abweichungen liegen im Bereich der Meßfehler. Ein Vergleich der gemessenen Drehwerte mit Literaturdaten [47, 50] (Tabelle 5.2) zeigt hinsichtlich der Größe des Drehwinkels große Unterschiede. Ursache dieser Diskrepanzen ist, daß die angegebenen Literaturdaten anhand von im Labormaßstab synthetisierten, anomererenreinen, aufgearbeiteten Verbindungen gewonnen wurden.

Im Falle des hier vermessenen technischen Produkts handelt es sich um ein Gemisch von Anomeren mit entgegengesetztem Drehsinn. Zusätzlich beeinflusst jede weitere optisch aktive Substanz entsprechend ihrer Konzentration in dieser Mischung den resultierenden Drehwinkel, wodurch sich ein kleiner Wert für α ergibt. Doch die Meßwerte sind dennoch ausreichend groß, um die lineare Beziehung zwischen dem Drehwinkel α und der Tensidkonzentration aufzuzeigen (Tabelle 5.2). Auf eine Bestimmung des Drehsinns wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Tensid	Drehwinkel α (25°C)
$C_{10}\beta G_1$	-25,4*
$C_{10}\alpha G_1$	+95,2*
$C_{12}\beta G_1$	-22,6*
$C_{12}\alpha G_1$	+97,8*
$C_{10/12}G_{1.3}$	0,074 (c = 2,5 g/l)
	0,146 (c = 5,0 g/l)
	0,308 (c = 10,0 g/l)
	0,618 (c = 20,0 g/l)

Tabelle 5.2: Vergleich der gemessenen Drehwerte mit Literaturdaten (* aus [50])

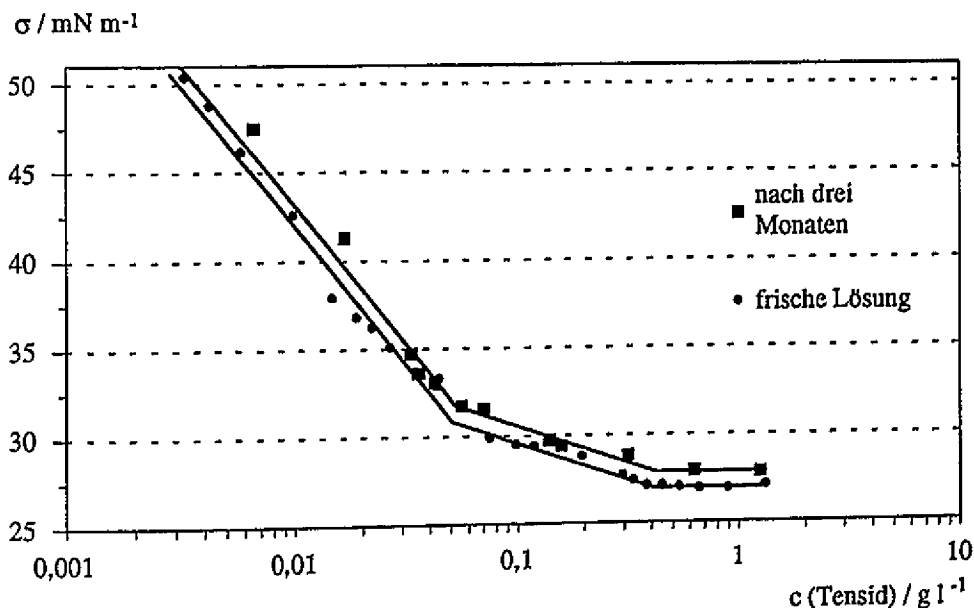


Abb. 5.7: Überprüfung der Stabilität wässriger $C_{10/12}G_{1.3}$ -Lösungen anhand von c_M -Messungen

Eine weitere Bestätigung dieser Resultate ergibt sich aus den Untersuchungen des Instituts für Biotechnologie 3 zur Abbaubarkeit dieses Tensids durch Bakterien. Entsprechend dieser Untersuchungen wurde eine Abnahme des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), die auf einen APG-Abbau hinweist, nur im Konzentrationsbereich unterhalb von 0,1 g/l bei Verwendung von adaptierten Mikroorganismen gefunden [132]. Im Falle höherer APG-Gehalte kommt es zu einer irreversiblen Schädigung der Mikroorganismen [133]. Zur Deutung dieses Effekts wird die schon bei kleinen APG-Gehalten sehr niedrige Grenzflächenspannung gegen Öle, hier gegen die Bakterienmembran, diskutiert. Die

mögliche Einlagerung der Tensidmoleküle in die Zellmembran der Mikroorganismen wäre eine weitere Erklärungsmöglichkeit dieses Zusammenhangs [134]. Auch die während der Transacetylierung nicht umgesetzten Butylpolyglukoside, aus denen während des Abbauvorgangs ausreichend wasserlösliches Butanol freigesetzt wird, könnten für die Schädigung der Bakterien verantwortlich sein.

5.4 Phasendiagramme

Für das Verständnis des Phasenverhaltens ternärer Mischungen ist die Kenntnis der zugehörigen binären Systeme Voraussetzung [36, 51]. So wurden diese zunächst für die ausgewählten Komponenten Wasser, Alkylpolyglukosid (APG, $C_{12}G_{1.3}$) und Rapsöl untersucht.

5.4.1 Binäre Mischungen des Systems Wasser, APG und Rapsöl

Für dieses System ergeben sich die drei binären Mischungen Wasser/Rapsöl, APG/Rapsöl und Wasser/APG

5.4.1.1 Das Wasser/Rapsöl-System:

Wie für eine Wasser-Öl-Mischung generell zu erwarten, besitzt dieses System eine Mischungslücke, die sich nahezu über den gesamten Zusammensetzungsbereich erstreckt. Die Phasengrenzen liegen für $T=25^{\circ}\text{C}$ bei 0,15 und 99,89 Gew.% Rapsöl. Ein Einfluß der Temperatur auf die Phasengrenzen der Mischungslücke konnte im untersuchten Temperaturintervall von $10-80^{\circ}\text{C}$ nicht festgestellt werden, so daß diese innerhalb des Meßfensters gleichsam senkrecht verlaufen.

Die Lage der Phasengrenze auf der ölreichen Seite konnte auch anhand der Ergebnisse der Karl-Fischer-Titrationen (ZCH), mittels derer die im Rapsöl maximal lösliche Menge an Wasser bestimmt wurde, bestätigt werden. Entsprechende Versuche ergaben für 25°C eine Sättigungskonzentration von 0,11 Gew.% Wasser.

5.4.1.2 Das Wasser/APG-System

Die beiden binären Mischungen Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ und Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ wurden im Bereich von 10°C - 85°C untersucht. Das Phasenverhalten beider Systeme ist in Abbildung 5.8a und b dargestellt.

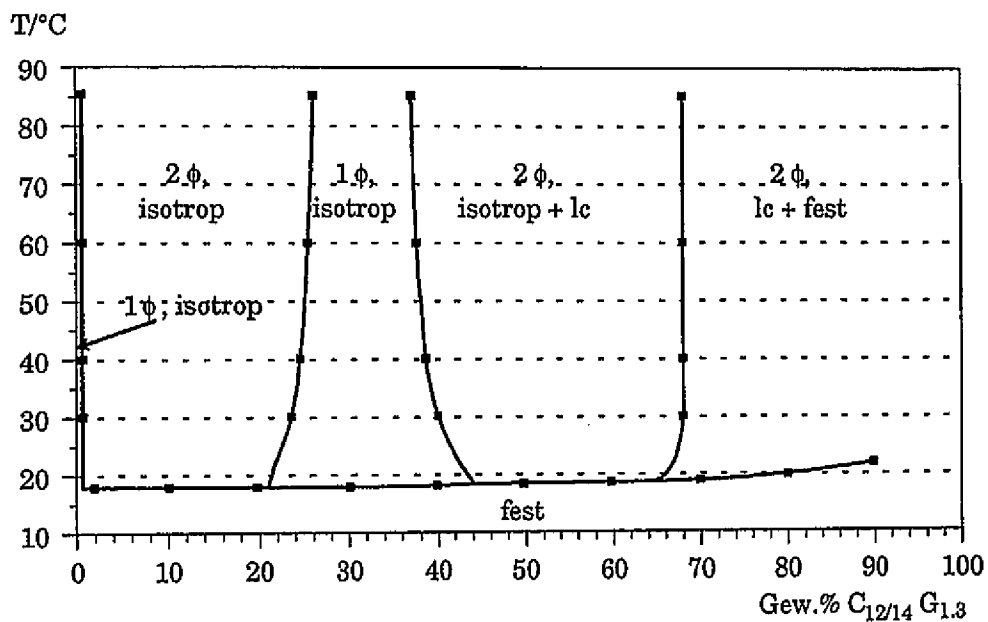


Abb. 5.8a: Das Phasendiagramm des Wasser - C_{12/14}G_{1.3}-Systems

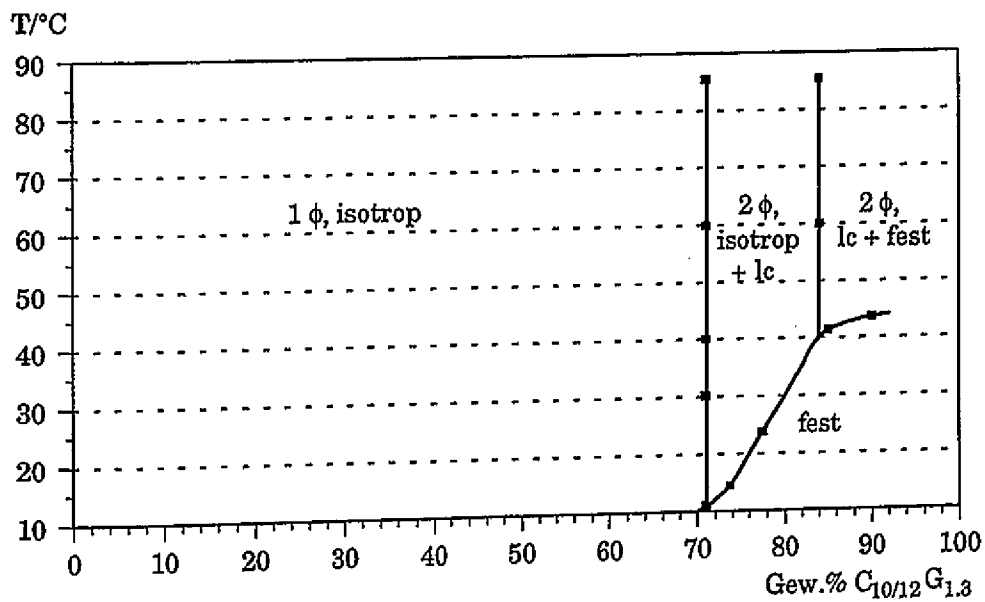


Abb. 5.8b: Das Phasendiagramm des Wasser - C_{10/12}G_{1.3}-Systems

Beim Vergleich der beiden Phasendiagramme fallen zunächst folgende Gemeinsamkeiten auf:

1. Bei mittleren ($C_{12/14}G_{1.3}$) bzw. hohen ($C_{10/12}G_{1.3}$) Tensidgehalten bilden beide Substanzen flüssigkristalline Phasen.
2. Alle Phasengrenzen weisen im Untersuchungsbereich eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit auf.

Diese Eigenschaften zeigen alle bisher untersuchten Alkylpolyglukoside [45, 128, 135-138]. Hinsichtlich der auftretenden Phasen und der Lage der Phasengrenzen bestehen zwischen den beiden Systemen jedoch deutliche Unterschiede, die bisher im wesentlichen auf die unterschiedlichen Kettenlängen zurückgeführt worden sind [45].

So ist beim $C_{12/14}G_{1.3}$ schon bei 20°C der Trübungspunkt überschritten. Dieses wird anhand des ersten Zweiphasenbereichs in Abbildung 5.8a deutlich. Lösungen mit Tensidgehalten innerhalb dieses Bereichs spalten in zwei isotrope Phasen, eine obere tensidarme (0,6 Gew.%) und eine untere tensidreiche (21-26 Gew.%, je nach Temperatur) auf. Daher bildet dieses Alkylpolyglukosid nur bis 0,6 Gew.% einphasige, isotrope Lösungen. Die Ergebnisse präziserer Messungen zur Ausdehnung der Mischungslücke im System Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ und zur Temperaturabhängigkeit ihrer Phasengrenzen zeigt Abbildung 5.9. Die untere Phasengrenze der beschriebenen Mischungslücke weist innerhalb der Untersuchungsgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit auf. Dagegen läßt sich für die obere Phasengrenze innerhalb eines Intervalls von 20-60°C eine sehr kleine Temperaturabhängigkeit feststellen, die bei höheren Temperaturen jedoch verlorenggeht. An das beschriebene Zweiphasengebiet schließt sich bis zu Tensidgehalten von etwa 40 Gew.% ein einphasiger Bereich an, der auch als Koazervatphase bezeichnet wird [45, 136]. Oberhalb von ca. 40 Gew.% treten zunehmend lamellare Flüssigkristalle auf. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 19°C liegt das $C_{12/14}G_{1.3}$ in fester Form vor.

Ein Vergleich des Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ -Phasendiagramms mit dem des Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -Systems in Abbildung 5.8b macht den großen Einfluß der Alkylkettenlänge auf das Phasenverhalten dieser Tenside deutlich. Anhand der vom Hersteller angegebenen Kettenlängenverteilung und der Anteile der jeweiligen Komponenten in den technischen Produkten ergibt sich für das $C_{12/14}G_{1.3}$ eine effektive Kettenlänge von 12,58, für das $C_{10/12}G_{1.3}$ von 10,5 C-Atomen.

Während für das längerkettige Produkt der Trübungspunkt unterhalb von 0°C liegt, führt eine Verkürzung des Alkylrests um etwa 2 C-Atome zu einer Anhebung von T_p auf deutlich über 90°C . Dadurch ergibt sich für $\text{C}_{10/12}\text{G}_{1.3}$ ein wesentlich einfacher aufgebautes Phasendiagramm. So findet sich hier bis zu Tensidgehalten von 71 Gew.% ein isotroper Einphasenbereich. Oberhalb dieser Zusammensetzung treten flüssigkristalline Phasen in Erscheinung.

Ein Vergleich der C_iG_j mit den Polyethylenglykolmonoalkylethern der allgemeinen Form C_iE_j hinsichtlich der Abhängigkeit des Trübungspunktes von der Kettenlänge belegt die hohe Sensibilität der C_iG_j . Wird im Falle der C_iE_j eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Trübungspunkt und der Kettenlänge angenommen, so führt eine Verkürzung des Alkylrests um 2 C-Atome lediglich zu einer Erhöhung des Trübungspunktes um etwa 15°C [136]. Demgegenüber ergibt sich für die C_iG_j eine Änderung von $< 0^{\circ}\text{C}$ auf über 90°C .

Ein weiterer Unterschied der C_iG_j zu den C_iG_j besteht in der nahezu völligen Unabhängigkeit ihrer Phasengrenzen von der Temperatur.

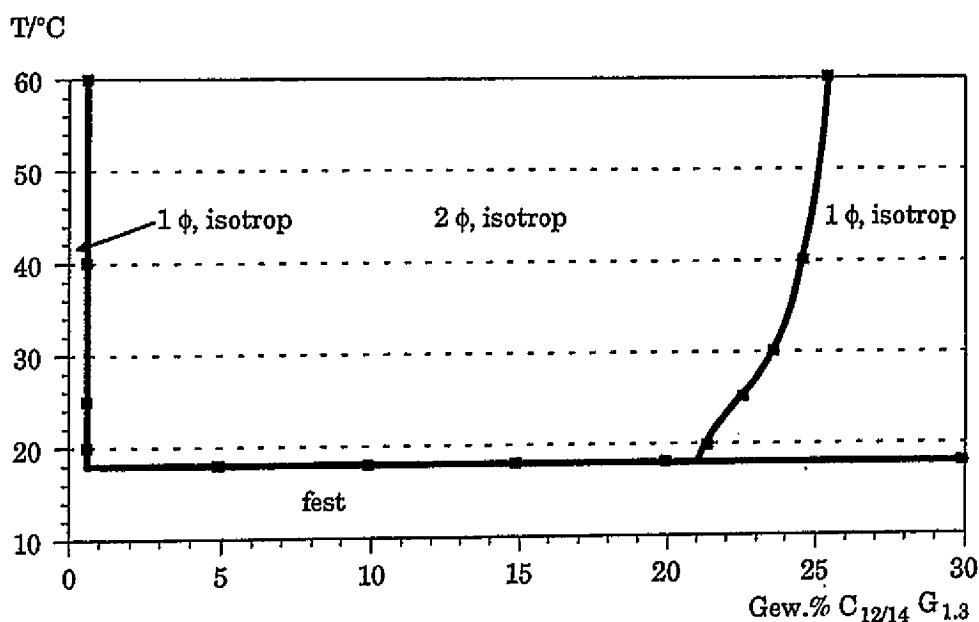


Abb. 5.9: Lage und Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzen des ersten Zweiphasenbereichs im System Wasser/ $\text{C}_{12/14}\text{G}_{1.3}$

Für die Bildung eines Dreiphasenkörpers sind, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, ein temperaturabhängiges Phasenverhalten sowie eine ausreichende Mischbarkeit der Komponenten Wasser und Tensid bzw. Öl und Tensid Voraussetzung.

Da in den Wasser/ C_iG_j -Systemen ein temperaturabhängiges Phasenverhalten nicht beobachtet wurde, war davon auszugehen, daß mit den untersuchten C_iG_j allein die angestrebte ternäre Mischung mit Rapsöl als hydrophober Komponente nicht zu erhalten ist. Zur Induzierung eines temperaturabhängigen Phasenverhaltens im Wasser/Tensid-System sowie zur Erzielung einer ausreichenden Mischbarkeit von Öl und Tensid sind generell zwei Vorgehensweisen möglich:

1. Veränderung der amphiphilen Komponente

Auf diesem Weg werden sowohl T_α als auch T_β beeinflusst.

Im Falle des $C_{12/14}G_{1,3}$ müßte erreicht werden, daß durch Zugabe entsprechender Substanzen der Trübungspunkt in den Bereich der angestrebten Arbeitstemperatur angehoben wird. Für das $C_{10/12}G_{1,3}$ sollte der Trübungspunkt entsprechend herabgesetzt werden. In beiden Fällen müßten die hinzugefügten Komponenten gleichzeitig ein temperaturabhängiges Phasenverhalten bewirken. Da das längerkettige Tensid verstärkt zur Bildung von Flüssigkristallen neigt, wurde schwerpunktmäßig versucht für $C_{10/12}G_{1,3}$ die geforderte Mischungslücke zu induzieren. Dabei wurden folgende Möglichkeiten ausgenutzt:

- a) Verwendung von Mischungen homologer Tenside
- b) Zugabe von Elektrolyt
- c) Zugabe eines Cotensids
- d) Zugabe eines anderen nichtionischen Tensids

2. Veränderung der hydrophoben Komponente

Dieses Vorgehen wirkt sich allein auf T_α aus.

Entsprechend der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Abhängigkeit von $\bar{T}$ von der Kettenlänge mineralischer Öle sollten öllösliche Substanzen, welche die effektive Kettenlänge des Öls verkürzen, zu einer entsprechend niedrig liegenden kritischen Temperatur T_α im Öl-Tensid-System führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser Weg nur ansatzweise beschritten. Schwerpunktmäßig wurde versucht, die amphiphile Komponente an das Rapsöl anzupassen.

Die beiden genannten Vorgehensweisen lassen sich jedoch nicht völlig voneinander trennen, da beispielsweise Cotenside, die neben einer ausreichenden Löslichkeit in Wasser auch eine entsprechende Öllöslichkeit besitzen, sowohl die Tensid- als auch die Ölkompone-
nente verändern.

Da zum Zeitpunkt der experimentellen Phase dieser Arbeit nur sehr wenig über die Auswirkung der genannten Zusätze auf das Phasenverhalten von Alkylpolyglukosiden bekannt war, wurden zunächst grundlagenorientierte Untersuchungen erforderlich.

5.4.1.3 Induzierung einer Mischungslücke im Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System

5.4.1.3 a) Induzierung einer Mischungslücke im Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System durch Zugabe von $C_{12/14}G_{1.3}$

Durch Mischen zweier homologer Tenside unterschiedlicher Kettenlänge läßt sich über das Mischungsverhältnis eine mittlere Kettenlänge einstellen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Tenseideigenschaften, beispielsweise das Phasenverhalten, graduell anzupassen. Wie bei herkömmlichen Tensiden des Typs C_iG_j ist dieses auch bei den C_iG_j möglich. Allerdings zeigen die Zuckertenside hinsichtlich ihres Phasenverhaltens eine wesentlich höhere Empfindlichkeit auf Kettenlängenänderungen als Alkylethoxylate [71]. Untersucht wurden drei verschiedene Mischungsverhältnisse (Tabelle 5.3). Abbildung 5.10 zeigt den Einfluß der Kettenlänge auf das Phasenverhalten der untersuchten APG-Mischungen.

$C_{10/12}G_{1.3} : C_{12/14}G_{1.3}$	mittlere Kettenlänge	$T_\beta / ^\circ C$
2 : 8	12,09	< 10
4,5 : 5,5	11,53	20
6 : 4	11,20	85

Tab. 5.3: Mittlere Kettenlängen und Temperatur T_β des kritischen Punktes für die untersuchten APG- Mischungsverhältnisse

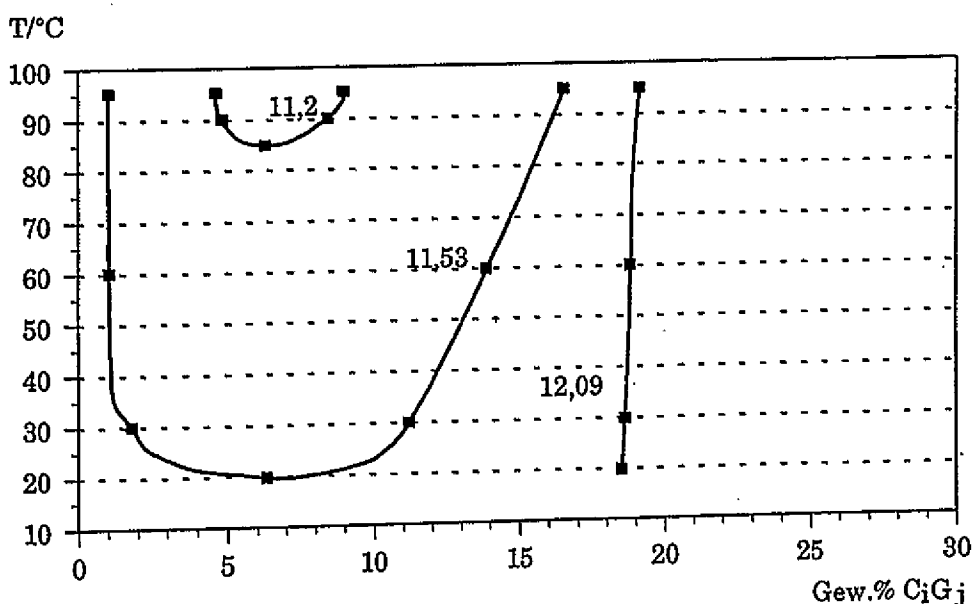


Abb. 5.10: Einfluß der Alkylkettenlänge auf das Phasenverhalten von APG-Mischungen

Beim Übergang vom reinen Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System mit einer mittleren Kettenlänge von 10,5 C-Atomen zu einer Tensidmischung mit einer Kettenlänge von 11,2 C-Atomen wird eine obere Mischungslücke mit einem unteren kritischen Punkt bei etwa 85°C erzeugt. Eine weitere, sehr geringe Erhöhung der Kettenlänge führt zu einer sehr starken Absenkung von T_β und einem deutlich verbreiterten Zweiphasengebiet. So reicht schon eine Kettenlängenänderung von 11,2 nach 11,5, also um 0,3 C-Atome aus, um hinsichtlich T_β eine Erniedrigung von etwa 65°C zu erzielen. Diese hohe Empfindlichkeit des Phasenverhaltens der APG von der Kettenlänge macht sehr genaue Untersuchungen zum Auffinden des kritischen Punktes notwendig und hatte zunächst zu der Annahme geführt, Alkylpolyglukoside besäßen keinen Trübungspunkt [139].

5.4.1.3 b) Induzierung einer Mischungslücke im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ durch Zugabe von Elektrolyt

Im allgemeinen führt die Zugabe lyotroper Salze durch die Änderung der Wasserstruktur zum „Aussalzen“ eines nichtionischen Tensids. Auf diese Weise wird das Tensid hydrophober und der Trübungspunkt zu tieferen Temperaturen verschoben. Im Hinblick auf die spätere Anwendung wurde Calciumchlorid als Elektrolyt gewählt, da die Ionen dieses Salzes sowohl im Wasser als auch im Boden vorliegen. Abbildung 5.11 belegt deutlich den Einfluß von $CaCl_2$ auf das Phasenverhalten des $C_{10/12}G_{1.3}$ in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration.

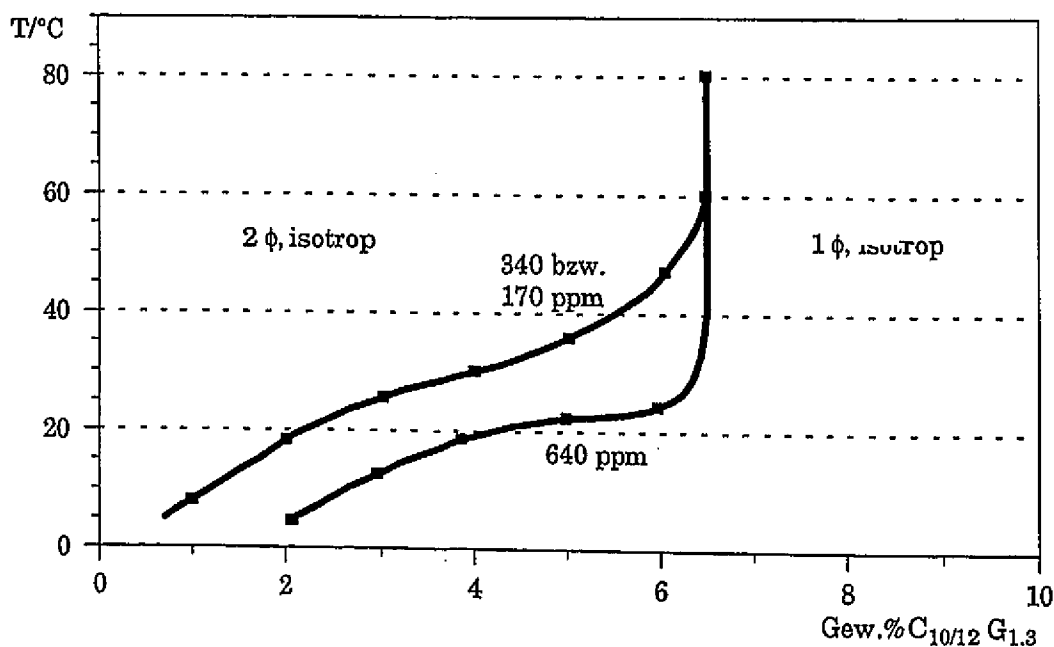


Abb. 5.11: Einfluß von Calciumchlorid auf das Phasenverhalten von $C_{10/12}G_{1.3}$ in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration

Wie bei herkömmlichen nichtionischen Tensiden läßt sich auch im Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System durch Salzzusatz eine Mischungslücke induzieren [136], die allerdings eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Entsprechende Ergebnisse konnten schon früher beim kürzerkettigen $C_{8/10}G_1$ erzielt werden [140]. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß bei diesem Vorgang die Art des Elektrolyts unwesentlich ist, denn sowohl 1:1- als auch 1:2-Elektrolyte führen gleichermaßen zur Ausbildung einer Mischungslücke [136].

Der in diesem Zusammenhang bestehende große Unterschied zwischen dem Verhalten der Alkylpolyglukoside zu dem herkömmlicher Fettalkoholpolyglykolether ist die große Elektrolytempfindlichkeit der C_iG_j , die jedoch anders als bei den C_iG_j nicht von der Art des Salzes abhängt [136]. So läßt sich schon für Calciumchloridgehalte von 0.017Gew% (=170 ppm) eine Phasentrennung erreichen. Im Falle der C_iG_j sind in Abhängigkeit vom Typ des Elektrolyts etwa 10 % Salz nötig, um eine meßbare Erniedrigung des Trübungspunkts zu erzielen [141].

Calciumchloridgehalte zwischen 170 und 340 ppm scheinen keinen Einfluß auf die Ausdehnung der erzeugten Mischungslücke zu haben. Eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration auf 640 ppm führt jedoch durch weiteres Absenken des Trübungspunktes zur Verbreiterung des Zweiphasengebiets im Bereich niedrigerer Temperaturen. Doch ist die maximale Ausdehnung der Mischungslücke bei ca. 6 Gew.% Tensid anscheinend erreicht. Die Phasengrenzen der so induzierten Mischungslücken besitzen nahezu keine Temperaturabhängigkeit.

5.4.1.3 c) Induzierung einer Mischungslücke im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ durch Zugabe eines Cotensids

Als Cotenside werden zumeist Alkohole eingesetzt. Diese lassen sich in Anlehnung an die gängige Kurzbezeichnung der Alkylethoxylate als Homologe dieser Substanzklasse mit einem Ethoxylierungsgrad von Null, also C_nE_0 , auffassen. Mit zunehmender Kettenlänge verschiebt sich ihr Verteilungsgleichgewicht von der wäßrigen Phase zur Ölphase. Entsprechend dieser Verteilung verändern sie die effektive Kettenlänge des Tensids bzw. des Öls und bewirken dadurch eine Änderung von T_β und T_α . Die Angleichung der effektiven Kettenlänge von Tensid und Öl bewirkt eine verstärkte Mischbarkeit der wäßrigen Tensidlösung mit der Ölphase, was die Herstellung einphasiger Öl-Wasser-Mischungen erleichtert und zu einer kinetischen Stabilisierung von O/W- und W/O-Emulsionen führt.

Um den Trübungspunkt des $C_{10/12}G_{1.3}$ abzusenken, ist ein Cotensid erforderlich, welches das Tensid hydrophober macht, also seine effektive Kettenlänge erhöht. Als Cotenside wurden n-Hexanol (C_6E_0), n-Oktanol (C_8E_0) und n-Dekanol ($C_{10}E_0$) eingesetzt (Abb. 5.12). Wie zuvor bei der Zugabe von Elektrolyt zeigt das $C_{10/12}G_{1.3}$ hinsichtlich seines Phasenverhaltens eine unerwartet hohe Empfindlichkeit auf geringe Mengen der genannten Cotenside. So lassen sich für alle untersuchten Alkohole Mischungslücken induzieren. Auch hier zeigen die Grenzen der Zweiphasengebiete keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Ein eindeutiger Trend bezüglich Lage und Ausdehnung der Mischungslücken in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Cotensids ist im Rahmen dieser Untersuchungen nicht festzustellen.

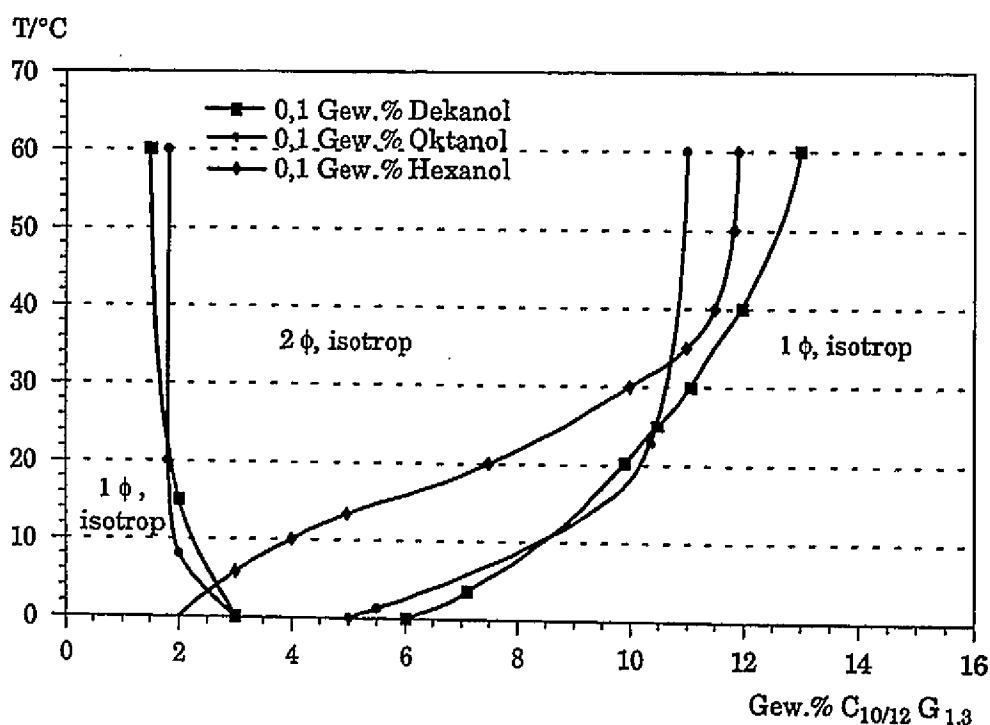


Abb. 5.12: Einfluß von n-Alkoholen auf das Phasenverhalten von $C_{10/12}G_{1.3}$

Die Induzierung einer Mischungslücke im Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System durch Zugabe eines anderen nichtionischen Tensids wird in Abschnitt 5.4.4.2 diskutiert.

5.4.1.4 Das Alkylpolyglukosid/Rapsöl-System

Das jeweilige Phasendiagramm ist in Abb. 5.13a und b gezeigt.



Abb. 5.13a: Das $C_{12/14}G_{1.3}$ /Rapsöl-System

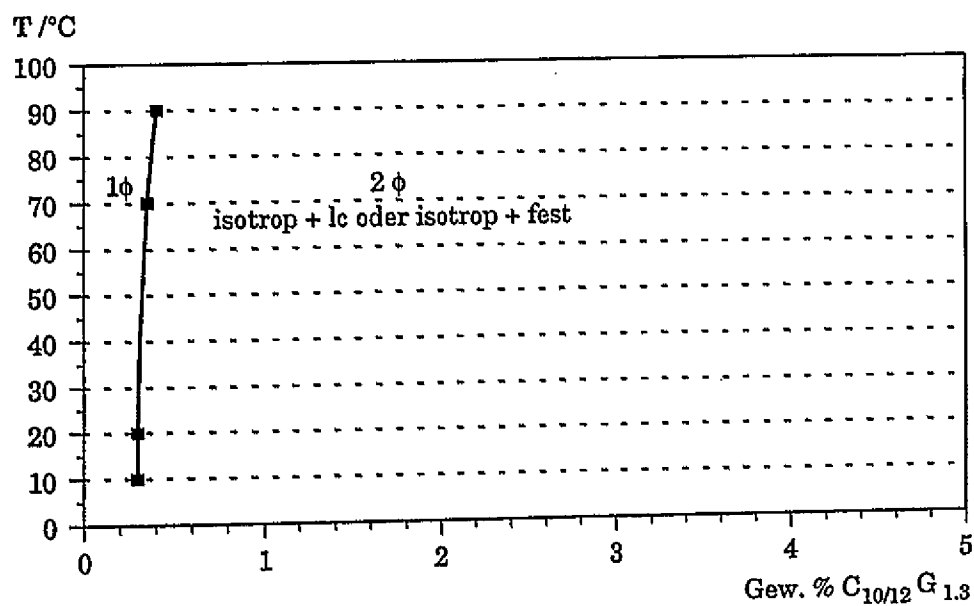


Abb. 5.13b: Das $C_{10/12}G_{1.3}$ /Rapsöl-System

In beiden Systemen existiert eine breite, nahezu temperaturunabhängige untere Mischungslücke mit einer kritischen Temperatur T_α weit oberhalb von 90°C . In den Abbildungen ist jeweils nur die Phasengrenze auf der ölreichen Seite der Mischung dargestellt, die sich aus Löslichkeitsmessungen der Tenside in Rapsöl ergaben. Oberhalb der Löslichkeitsgrenze kommt es innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs neben einer ölreichen zur Bildung einer flüssigkristallinen tensidreichen Phase. Bei höheren Tensidgehalten und tieferen Temperaturen ergeben sich eine untere feste, tensidreiche sowie eine obere isotrope Ölphase. Auf eine Detektion der oberen Phasengrenze dieser Mischungslücke wurde verzichtet.

Die wesentliche Information, die sich aus den Abbildungen 5.13a und b ergibt, ist die sehr geringe Mischbarkeit beider APG mit Rapsöl. Zur Herstellung einer Mikroemulsion muß daher unbedingt auf zusätzliche Komponenten, welche die Mischbarkeit von Tensid und Rapsöl erhöhen, zurückgegriffen werden (vgl. Abschnitt 5.3.1.2).

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zu den binären Systemen der gewählten Komponenten bzw. zu den pseudobinären Wasser/ $\text{C}_{10/12}\text{G}_{1,3}$ -Systemen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Alkylpolyglukoside besitzen einen Trübungspunkt, dessen Lage sehr stark von der Kettenlänge des Alkylrests abhängt.
- Hinsichtlich der Auswirkung von Zusätzen zeigen die C_iG_j ein ähnliches Verhalten wie die herkömmlichen Tenside des Typs C_iG_j , das heißt durch Cotenside oder Elektrolyte läßt sich T_β graduell einstellen. Dabei führen jedoch schon sehr kleine Mengen dieser Zusätze zu einer starken Änderung von T_β . Auch über das Mischen homologer APG unterschiedlicher Kettenlänge läßt sich je nach effektiver Kettenlänge des Tensidsystems eine Mischungslücke induzieren. Ausgehend von diesen Ergebnissen, läßt sich der außergewöhnlich starke Einfluß von Elektrolyt beziehungsweise von Cotensid auf das Phasenverhalten als Folge einer geringen Änderung der effektiven Kettenlänge des Tensids verstehen.
- Die Phasengrenzen der Wasser/APG-Systeme sind nur sehr wenig temperaturabhängig. Dieses gilt auch für die Phasengrenzen der induzierten Mischungslücken.
- Beide C_iG_j sind mit Rapsöl kaum mischbar, das heißt T_α liegt in beiden Fällen sehr hoch.

5.4.2 Die ternären Wasser/C₁G₇/Rapsöl-Mischungen

Entsprechend der Lage von T_β in der Wasser/C_{12/14}G_{1.3}-Mischung sowie von T_α im C_{12/14}G_{1.3}/Rapsöl-System sollte in der ternären Mischung Wasser/C_{12/14}G_{1.3}/Rapsöl die Ausbildung eines Dreiphasenkörpers grundsätzlich möglich sein. Aufgrund der ausgeprägten Mischungslücken wurde in dieser Mischung für eine konstante Temperatur zumindest ein Dreiphasengebiet erwartet, welches sich für jedes System dreier wenig mischbarer Komponenten durch Überlappung ihrer Mischungslücken ergibt.

In der genannten ternären Mischung wurden im Bereich von 20°C - 60°C jedoch neben isotropen Zweiphasengebieten und Flüssigkristallen nur stabile Emulsionen gefunden. Die in diesem System zunächst als dreiphasig erscheinenden Proben ergaben sich ausschließlich durch die hohe Dichte der tensidreichen Phase. So kam es durch die in der Mitte gelegene wäßrige Phase zur Trennung von tensid- und ölreicher Phase, was ein effektives Homogenisieren der Proben erschwerte.

Da die in den Proben auftretenden hohen Viskositäten die Einstellung des Phasengleichgewichtes stark verzögerten, ist grundsätzlich die Existenz dreiphasiger Proben im Bereich der Emulsionen sowie der Flüssigkristalle nicht ganz auszuschließen. Doch sind für die hier gegebene Zielsetzung ternäre Mischungen mit wesentlich geringeren Viskositäten und kürzeren Entmischungszeiten erforderlich.

Im gesamten untersuchten Bereich der Mischung Wasser/C_{10/12}G_{1.3}/Rapsöl konnte nur ein ausgedehntes Zweiphasengebiet detektiert werden.

Um das Fehlen des erwarteten Dreiphasengebiets zu verstehen, wurde der Einfluß kleiner Mengen Rapsöl auf das Phasenverhalten beider Tenside in Form von Solubilisationsversuchen untersucht. Auf diese Weise sind Informationen über das Phasenverhalten des ternären Wasser/APG/Rapsöl-Systems in unmittelbarer Nähe der Wasser-APG-Seite erhältlich. Zusätzliche Solubilisationsversuche unter Verwendung eines mineralischen Öls ermöglichen bestehende Unterschiede zwischen pflanzlichen und mineralischen Ölen hinsichtlich des Phasenverhaltens an der Wasser-APG-Seite zu erkennen.

5.4.2.1 Solubilisationsversuche

Da zur Herstellung einer Mikroemulsion das Solubilisationsvermögen des Tensids für das jeweilig Öl wesentlich ist, wurde die Solubilisationskapazität beider Alkylpolyglukoside in Abhängigkeit vom Tensidgehalt bestimmt. Zur Untersuchung des Einflusses der Art der Ölkomponente erfolgte die Bestimmung für Rapsöl als Vertreter der pflanzlichen Öle und für 1-Oktadecen stellvertretend für mineralische Öle. Da der Hauptfettsäureanteil des Rapsöls die Ölsäure ist, wurde als mineralische Ölkomponente ebenfalls ein C₁₈-Molekül mit einer Doppelbindung verwendet.

Abbildung 5.14 zeigt das Solubilisationsvermögen beider Tenside für Rapsöl und 1-Oktadecen. Dabei wurden im Falle des $C_{10/12}G_{1.3}$ Zusammensetzungen innerhalb des Einphasenbereichs bis 50 Gew.% untersucht (vgl. Abbildung 5.8b). Beim $C_{12/14}G_{1.3}$ lagen vier der fünf untersuchten Zusammensetzungen im einphasigen, als Koazervatphase bezeichneten Bereich (vgl. Abbildung 5.8a). Die Probe mit einer Tensidkonzentration von 19.8 Gew.% lag, wie anhand von Abbildung 5.8a zu ersehen, im Bereich der Mischungslücke. Dementsprechend separierte diese Probe vor der Zugabe von Rapsöl in eine tensidarme und eine tensidreiche Phase.

Abbildung 5.14 verdeutlicht, daß für $C_{10/12}G_{1.3}$ bei einem Tensidgehalt von 5 Gew.% die Solubilisationskapazität bereits oberhalb von 0,2 Gew.% Rapsöl überschritten ist. Selbst Lösungen mit Tensidgehalten von 40 und 50 Gew.% solubilisieren maximal nur etwa 0,35 Gew.% Rapsöl. Die Kapazität für Rapsöl liegt bei 50 Gew.% des längerkettigen $C_{12/14}G_{1.3}$ mit etwa 0,54 Gew.% merklich höher.

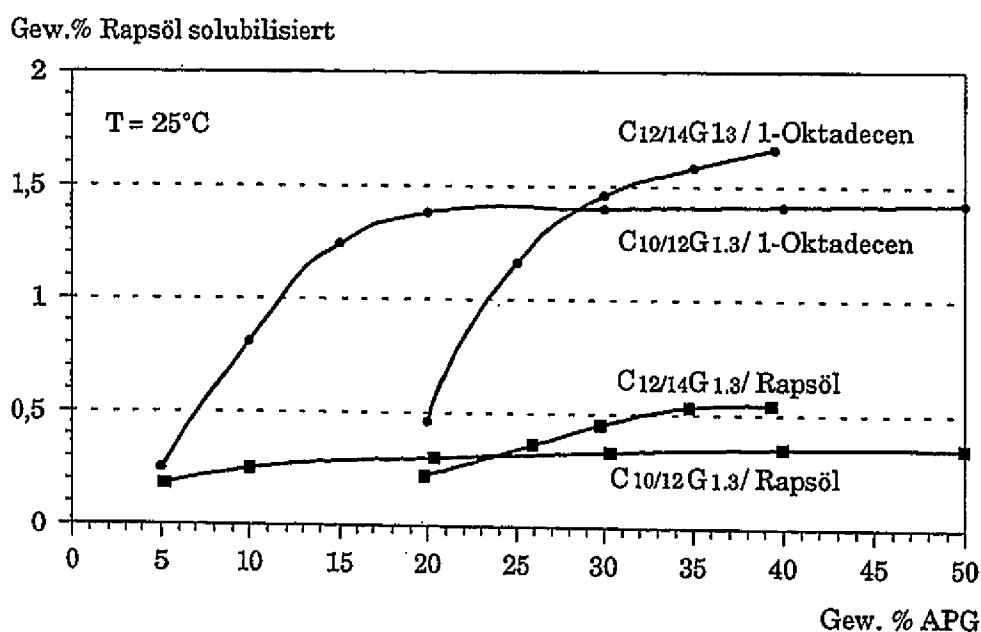


Abb. 5.14: Vergleich des Solubilisationsvermögens von $C_{10/12}G_{1.3}$ und $C_{12/14}G_{1.3}$ für Rapsöl und 1-Oktadecen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration bei $T = 25^\circ\text{C}$

Anhand von Abbildung 5.14 wird einerseits der Einfluß der Alkylkettenlänge des hydrophoben Tensidrests, andererseits der Unterschied zwischen pflanzlichen und mineralischen Ölen sehr deutlich. So ist das $C_{12/14}G_{1.3}$ in beiden Fällen in der Lage, größere Mengen an Öl zu solubilisieren. Doch sind die Solubilisationskapazitäten generell sehr klein und lassen sich, wie weitere Untersuchungen für $C_{10/12}G_{1.3}$ ergaben, auch durch Zusätze wie Elektrolyt oder Cotensid nicht merklich verändern. Lediglich für APG-

Mischungen konnten, bedingt durch synergistische Effekte, höhere Solubilisationskapazitäten von etwa 1 Gew.% Rapsöl erzielt werden.

In Abbildung 5.14 ergibt sich für $C_{12/14}G_{1,3}$ bei Annäherung der Zusammensetzung an die obere Phasengrenze der Wasser/ $C_{12/14}G_{1,3}$ -Mischungslücke, unabhängig von der Art des Öls, eine überproportional starke Abnahme der Solubilisationskapazität. Dieser Trend setzt sich auch in den Bereich der Mischungslücke hinein fort, wie anhand der Probe mit 19,8 Gew.% Tensid ersichtlich ist. Abbildung 5.15 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

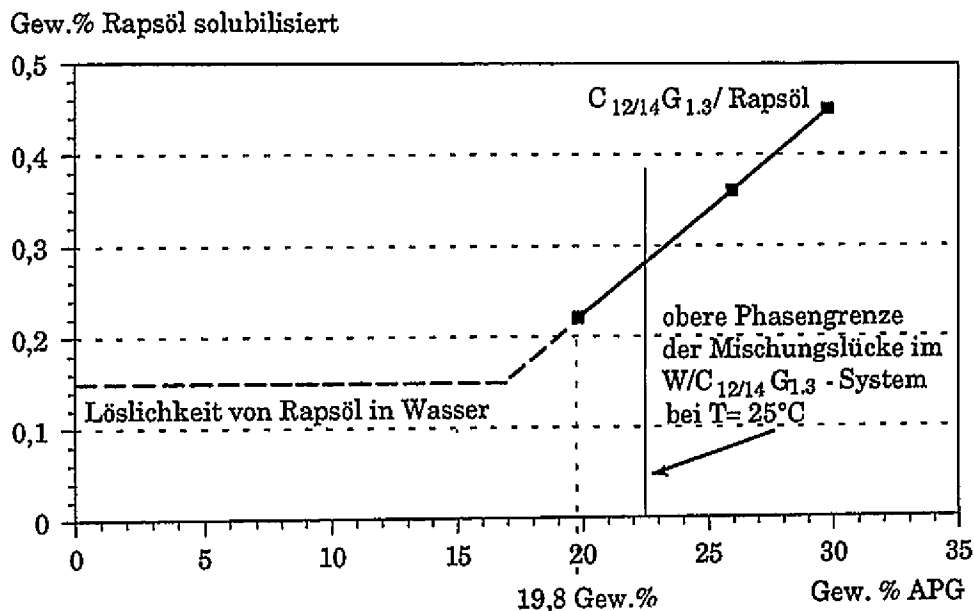


Abb. 5.15: Die Solubilisationskapazität von $C_{12/14}G_{1,3}$ im Bereich der Mischungslücke

Unter der Annahme einer linearen Abnahme der Solubilisationskapazität innerhalb der genannten Mischungslücke läge die Solubilisationskapazität einer $C_{12/14}G_{1,3}$ -Lösung mit einem Tensidgehalt von etwa 17 Gew.% in der Größenordnung der Löslichkeit von Rapsöl in Wasser.

Im Falle der beschriebenen, zunächst zweiphasig vorliegenden Probe mit 19,8 Gew.% Tensid, wird bei Zugabe sehr kleiner Mengen Rapsöls zunächst die tensidreiche Phase aufgelöst, das heißt, in diesem Zusammensetzungsbereich ist das System einphasig. Nach Überschreiten der Solubilisationskapazität bei ca. 0,2 Gew. % bildet sich über der wäßrigen, tensidhaltigen Phase eine Exzeßölphase aus. Überträgt man dieses Verhalten in das ternäre System, so wird der Grund für das Fehlen eines Dreiphasengebiets im Wasser/ $C_{12/14}G_{1,3}$ /Rapsöl-System ersichtlich. Abbildung 5.16 zeigt das Phasenverhalten dieser ternären Mischung in unmittelbarer Nähe der Wasser/ $C_{12/14}G_{1,3}$ -Seite des Phasendreiecks.

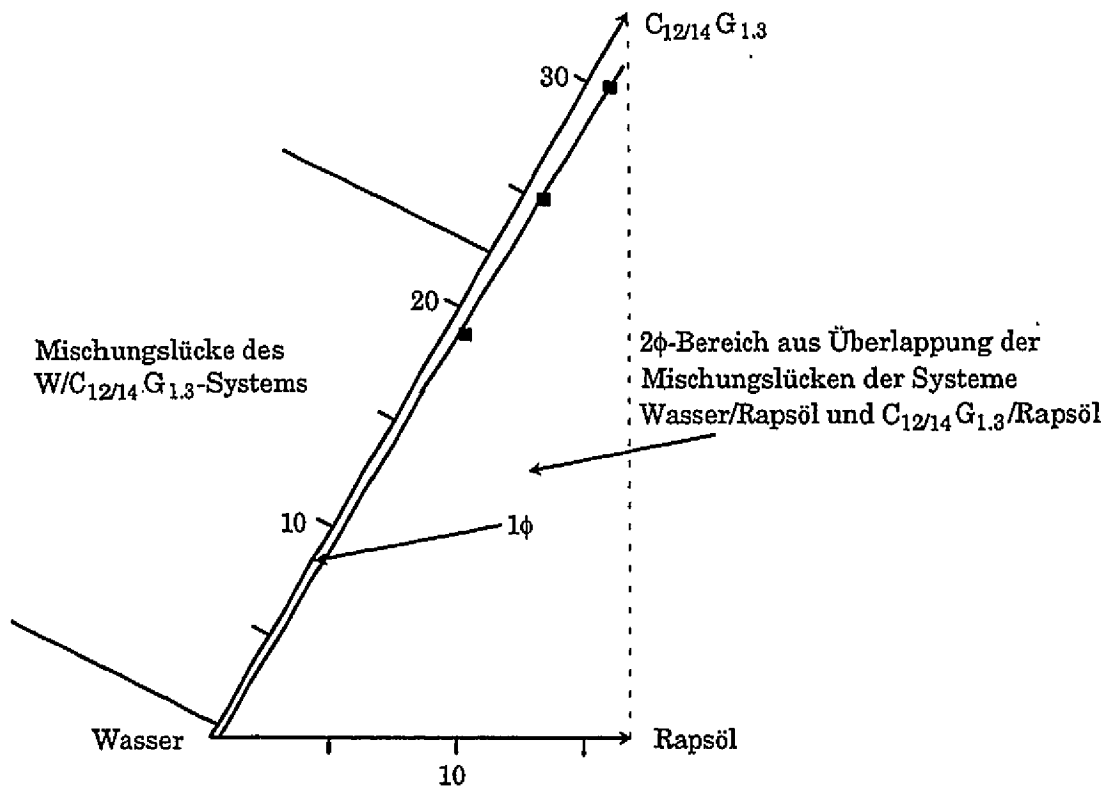


Abb. 5.16: Phasenverhalten der Mischung Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ /Rapsöl auf der Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ -Seite

Da die Mischungslücke des Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ -Systems quasi auf der Wasser/ $C_{12/14}G_{1.3}$ -Seite des ternären Systems endet, ist die Ausbildung eines Dreiphasengebiets durch Überlappung der entsprechenden Mischungslücken nicht möglich.

Wie auch Solubilisationsversuche innerhalb der durch $CaCl_2$ induzierten Mischungslücke im Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ -System belegen, scheint der Einfluß des Rapsöls derart zu sein, daß die tensidreiche Phase verschwindet. Dieser Vorgang konnte anhand einer zweiphasigen Lösung des Systems Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + $CaCl_2$ bei Zugabe von Rapsöl beobachtet werden. Die zuvor deutlich von der tensidarmen unterscheidbare untere, tensidreiche Phase löste sich bei Rapsözzugabe auf. Dieser Vorgang führt zu dem Schluß, daß die kritische Temperatur T_β der Mischungslücke des Systems Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + $CaCl_2$ durch Anwesenheit geringer Mengen Rapsöl zu höheren Temperaturen verschoben wird. Dieses Verhalten, das sich auf das längerkettige C_iG_j übertragen läßt, ist also gegenläufig zu dem Verhalten bisher untersuchter Mischungen, bestehend aus Wasser, C_iE_j und mineralischem Öl. In diesen Systemen führt die Anwesenheit eines entsprechenden Öls zum Bruch der kritischen Linie cl , wodurch es auf der wasserreichen Seite des Phasenprismas zur Ausbildung des kritischen Endpunkts cep_β bei einer Temperatur $T < T_\beta$ kommt.

Da auch im Rahmen der Solubilisationsversuche mit 1-Octadecen, wie beim Rapsöl, für sehr kleine Ölgehalte die Auflösung der tensidreichen Phase beobachtet wurde, kann man davon ausgehen, daß die Auflösung der tensidreichen Phase weniger von der Art des Öls, sondern eher von der Art des verwendeten Tensids abhängt. Auf beschriebene Weise wird in ternären Systemen aus Wasser, Alkylpolyglukosiden und einem relativ unpolaren Öl die Bildung eines Dreiphasenkörpers im Temperaturbereich von 20-80°C verhindert.

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens der Alkylpolyglukoside bei Verwendung eines polaren Öls wurden ternäre Systeme erstellt, in denen die beschriebenen Cotenside als Ölkomponente Verwendung fanden. Ziel dieser Arbeiten war es, mehr Informationen über das generelle Phasenverhalten der APG in ternären Systemen zu erhalten und Systeme mit einer ausreichenden Mischbarkeit mit Rapsöl zu erreichen, die hinsichtlich ihres Phasenverhaltens eine ausreichende Temperaturabhängigkeit aufweisen.

5.4.3 Die Wasser/C_{10/12}G_{1.3}/n-Alkohol-Mischungen

In diesen Mischungen konnten Ein-, Zwei- und Dreiphasengebiete, deren Ausdehnung und Lage im Phasendiagramm eine Abhängigkeit von der Kettenlänge des Alkohols aufwiesen, gefunden werden. Das Auftreten von Dreiphasengebieten schon bei einer Temperatur von 25°C belegt, daß die Polarität des verwendeten Öls die wesentliche Einflußgröße für die Änderung von T_{β} ist. Die Temperaturabhängigkeit der detektierten Phasengrenzen war nur schwach ausgeprägt. Daneben ergaben sich Bereiche, in denen Flüssigkristalle vorlagen, deren Ausdehnung mit steigender Kettenlänge des Alkohols zunahm. Die Abbildung 5.17 zeigt das Phasenverhalten dieser ternären Mischungen am Beispiel des Systems Wasser/C_{10/12}G_{1.3}/Hexanol.

Da für diese Untersuchungen das technische C_{10/12}G_{1.3}, wie vom Hersteller geliefert, als 50%-ige Lösung verwendet wurde, beschränken sich die erstellten Phasendiagramme auf den in Abbildung 5.17 angegebenen untersuchten Bereich, der aber die wesentlichen Beobachtungen zum Phasenverhalten dieser Mischungen ermöglicht.

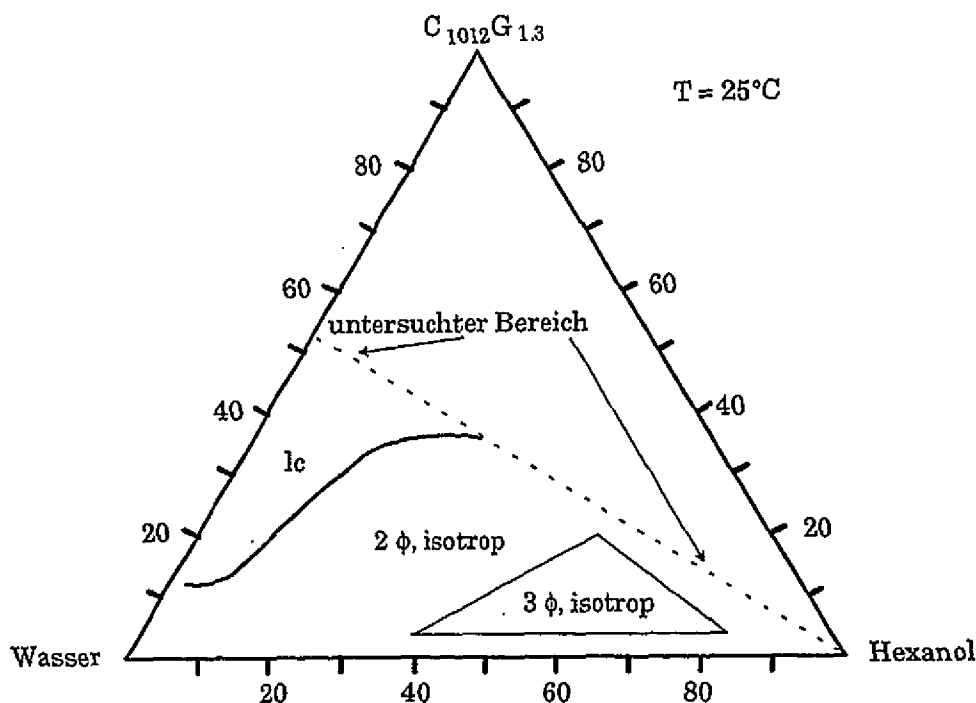


Abb 5.17: Phasendiagramm der ternären Mischung $W/C_{10/12}G_{1.3}/n$ -Hexanol

Eine verbesserte Mischbarkeit der Alkylpolyglukoside mit Rapsöl ließ sich durch die Verwendung hoher Alkoholgehalte nicht erreichen. Es wurde lediglich eine überproportional große obere Phase, die neben dem Rapsöl den Hauptanteil des jeweiligen Cotensids enthielt, festgestellt. Die Alkohole wurden aus der Mischung in die Ölphase extrahiert, in dieser vornehmlich gelöst und standen daher nicht mehr zur Verstärkung der Solubilisation zur Verfügung.

Entsprechend dieser Ergebnisse besitzen die Alkylpolyglukoside in Alkoholen eine für die Bildung von Dreiphasengebieten ausreichende Löslichkeit. Doch verhindert die sehr hohe Löslichkeit der Alkohole im Rapsöl eine ausreichende Mischbarkeit von C_iG_j und Rapsöl. Mit Hilfe der verwendeten Alkohole als Ölkomponekte sind in den ternären Mischungen Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}/n$ -Alkohol nachweislich Dreiphasengebiete und somit Mikroemulsionssysteme zu erzielen. Da jedoch die eingesetzten Alkohole zu den wassergefährdenden Stoffen gehören [142], ist der Einsatz dieser Komponenten im Rahmen des angestrebten Verfahrens zur Bodenwäsche ausgeschlossen.

Das geringe temperaturabhängige Phasenverhalten der APG, ihr Verhalten in Gegenwart von Rapsöl und die geringe Mischbarkeit mit Öl machten die Verwendung eines anderen Tensidsystems erforderlich, sollte Rapsöl als hydrophobe Komponente beibehalten werden. Aus diesem Grund wurde die Möglichkeit des Einsatzes von Alkylpolyglykolethern (C_iG_j), die zur Mikroemulsionsbildung neigen [68, 82], untersucht.

5.4.4 Verwendung von Polyoxyethylenglykolmonoalkylethern als amphiphile Komponente

5.4.4.1 Einfluß von Rapsöl auf das Phasenverhalten eines Systems aus Wasser/ C_8E_3 /Dekan

Wie der Wechsel der hydrophoben Komponente vom Rapsöl zum Alkohol zeigt, ist die Lage des Dreiphasenkörpers auf der Temperaturachse bei gegebenem Tensid abhängig von der Polarität des Öls. Für mineralische Öle ist dieser Zusammenhang eindeutig belegt [36]. Entsprechende Resultate für pflanzliche Öle existieren zur Zeit nicht.

Um ansatzweise den generellen Einfluß eines pflanzlichen Öls auf das Phasenverhalten einer ternären Mischung zu erfassen, wurden, ausgehend von dem bekannten System Wasser/ C_8E_3 /Dekan [36], entsprechende Schnitte bei einem konstanten Wasser-Öl-Verhältnis von $\alpha = 50\%$ erstellt, wobei das Dekan sukzessive durch Rapsöl ersetzt wurde. Die Abbildungen 5.18 a-c zeigen jeweils den wesentlichen Ausschnitt einer solchen „Fischkonstruktion“ im Bereich des Übergangs vom Drei- zum Einphasenbereich.

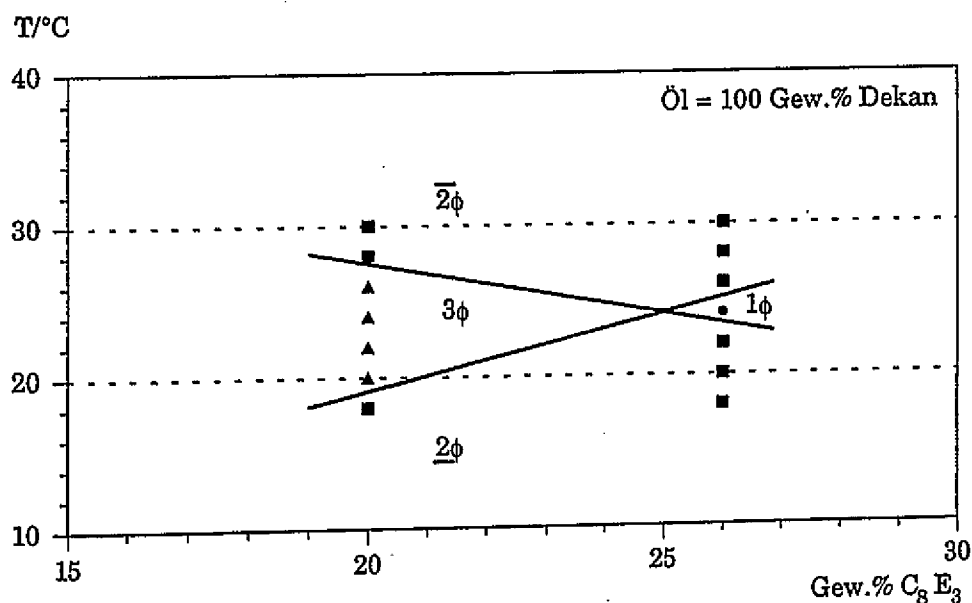


Abb. 5.18a: Das pseudobinäre Phasendiagramm des Systems Wasser/ C_8E_3 /Dekan

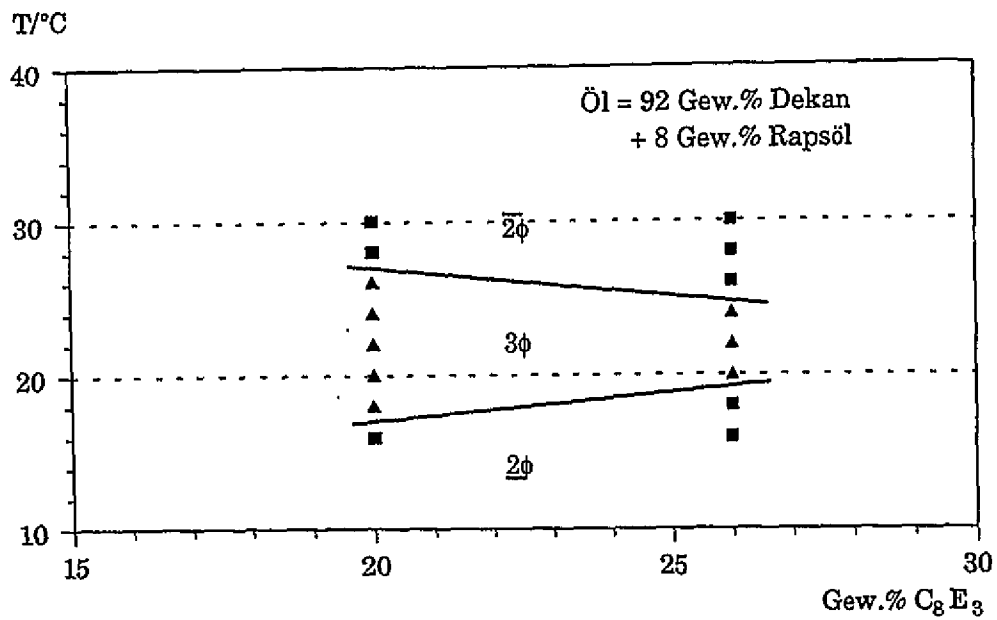


Abb. 5.18b: Das pseudobinäre Phasendiagramm des Systems Wasser/ C_8E_3 /Dekan + 8 Gew.% Rapsöl

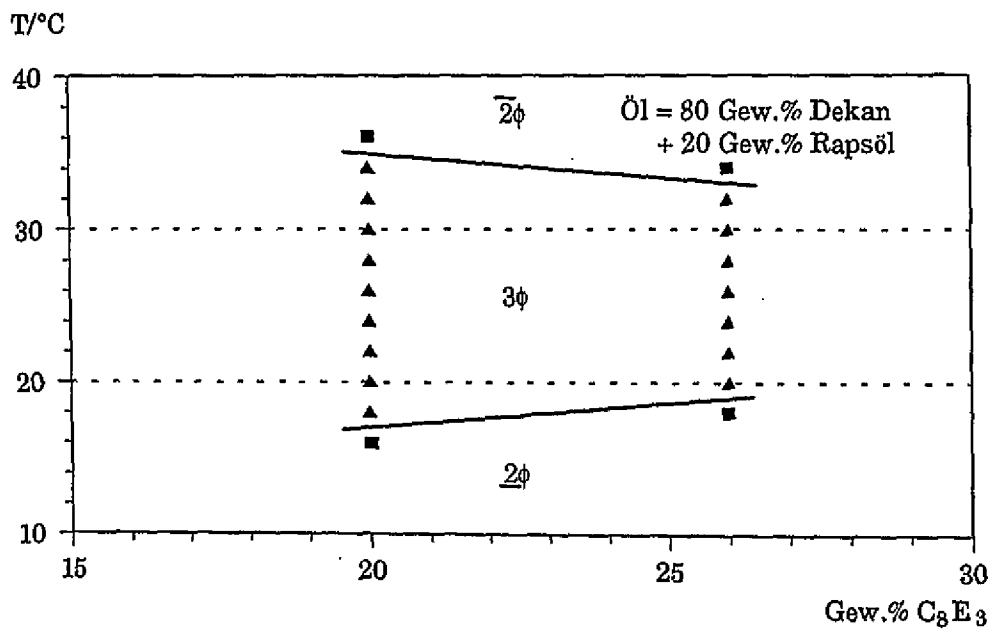


Abb. 5.18c: Das pseudobinäre Phasendiagramm des Systems Wasser/ C_8E_3 /Dekan + 20 Gew.% Rapsöl

Die Abbildungen verdeutlichen den großen Einfluß des Rapsöls auf das Phasenverhalten. Die Ausdehnung des Dreiphasenbereichs ändert sich bei Rapsölzugabe sowohl hinsichtlich der Temperatur als auch in Bezug auf den Tensidgehalt. So liegen innerhalb des untersuchten Bereichs T_1 beziehungsweise T_u im System ohne Rapsöl bei ca. 19°C und 27°C (Abbildung 5.18a). Oberhalb von 25 Gew.% Tensid lassen sich einphasige Proben detektieren. Bei einem Anteil von 8 Gew.% Rapsöl liegen T_1 und T_u bei ca. 16°C und 27°C, jedoch lassen sich im untersuchten Bereich keine einphasigen Mischungen mehr auffinden. Der Dreiphasenbereich dehnt sich zu höheren Tensidgehalten hin aus (Abb. 5.18b). In der Mischung mit einem Rapsölgehalt von 20 Gew.% (Abb. 5.18c) wird die Vergrößerung des Dreiphasenbereichs noch deutlicher. So ergeben sich für dieses System für T_1 und T_u die Werte 16°C und 35°C und so auch für die Koordinaten des Schnittpunktes der eingezeichneten Phasengrenzen deutlich größere Werte.

Diese Änderung weist auf eine mit zunehmendem Rapsölgehalt erschwerte Solubilisation der Ölmischung hin. Mit ansteigendem Rapsölgehalt nimmt die effektive Kettenlänge des Öls zu. Dieser Vorgang macht für die vollständige Solubilisation der Ölmischung mehr und mehr Tensid erforderlich, so daß sich der Bereich der einphasigen Mischungen mit ansteigendem Rapsölgehalt zu immer höheren Tensidgehalten verschiebt.

Die Lage von T_1 scheint vom zunehmenden Rapsölgehalt wenig beeinflusst zu werden. Der Anstieg von T_u in Abhängigkeit vom Rapsölgehalt weist darauf hin, daß die Mischbarkeit von Tensid und Öl mit zunehmender effektiver Kettenlänge des Öls abnimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen einerseits den starken Einfluß des Rapsöls auf das Phasenverhalten, andererseits machen sie den zielgerichteten Einsatz von C_iG_j deutlich. So lassen sich bei Verwendung von C_8E_3 dreiphasige, isotrope Mischungen detektieren, die ein temperaturabhängiges Phasenverhalten aufweisen. Allerdings wurden im Rahmen dieser Untersuchungen nur kleine Rapsölgehalte berücksichtigt.

5.4.4.2 Binäre Wasser/ C_iE_j - und C_iE_j /Rapsöl-Mischungen

Induzierung einer Mischungslücke durch Zugabe eines Polyethylenglykolmonoalkylethers

Ausgehend vom binären Phasendiagramm Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ mit einem Trübungspunkt oberhalb von 100°C (Abb. 8b) sollte das zusätzlich eingesetzte Tensid C_iE_j nach Möglichkeit eine Mischungslücke mit einem unteren kritischen Punkt im Temperaturbereich von etwa 30°-50°C induzieren, das heißt T_p herabsetzen. Voraussetzung dafür ist ein genügend tief liegender Trübungspunkt im Wasser/ C_iE_j -System, so daß sich die Lage des kritischen Punktes der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + C_iE_j als Folge der Einstellung einer

Mischungstemperatur im angestrebten Temperaturbereich ergibt. Des weiteren muß das zusätzliche Tensid die Öllöslichkeit des APG deutlich erhöhen, das heißt im pseudobinären System $C_{10/12}G_{1.3} + C_iE_j/\text{Rapsöl } T_\alpha$ herabsetzen, so daß im entsprechenden ternären System die Voraussetzungen für die Bildung eines Dreiphasenkörpers erfüllt sind. Diese Bedingungen beschränken die Auswahl der geeigneten Alkylethoxylate auf Produkte mit längeren Alkylketten und geringen Ethoxylierungsgraden.

So wurden für diese Untersuchungen die technischen Produkte Brij 30[®], dessen Hauptkomponente das $C_{12}E_4$ ist, und das Brij 52[®] mit $C_{16}E_2$ als Hauptbestandteil verwendet. In einem ersten Schritt wurden für beide Tenside Phasendiagramme der binären Mischungen Wasser/ C_iE_j und $C_iE_j/\text{Rapsöl}$ erstellt.

5.4.4.2 a) Die Wasser/technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30[®]) und technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30[®])/Rapsöl-Mischung

Abbildung 5.19a zeigt das Diagramm des Systems Wasser/ technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30[®]). Diese binäre Mischung besitzt einen Trübungspunkt bei ca. 0°C. Der im Vergleich zu Literaturangaben, in denen für das reine $C_{12}E_4$ eine untere kritische Temperatur von 5°C angegeben wird [143], niedrigere Wert läßt sich durch die Anwesenheit längererkettiger Homologe und produktionsbedingte Anteile von Alkoholen, im wesentlichen Dodekanol, in dem verwendeten technischen Produkt verstehen. So konnten mittels HPLC-Messungen entsprechende C_{14} -Homologe nachgewiesen werden [144]. Oberhalb dieser Temperatur besteht bis etwa 21°C ein Zweiphasengebiet mit einer unteren Phasengrenze bei ca. 0,4 Gew.% und einer maximalen Ausdehnung bis zu 20 Gew.%. Zu höheren Temperaturen bis 51°C schließt sich ein weiterer zweiphasiger Bereich an, in dem neben einer oberen lamellaren eine untere isotrope, wäßrige Phase vorliegt. Bei Temperaturen oberhalb von 51°C läßt sich ein drittes Gebiet detektieren. In diesem steht eine untere isotrope, wasserreiche mit einer oberen trüben, tensidreichen Phase im Gleichgewicht. Die obere Phasengrenze dieses Bereichs weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf, so daß sich die Mischungslücke bei 80°C bis zu Tensidgehalten von ca. 70 Gew.% erstreckt.

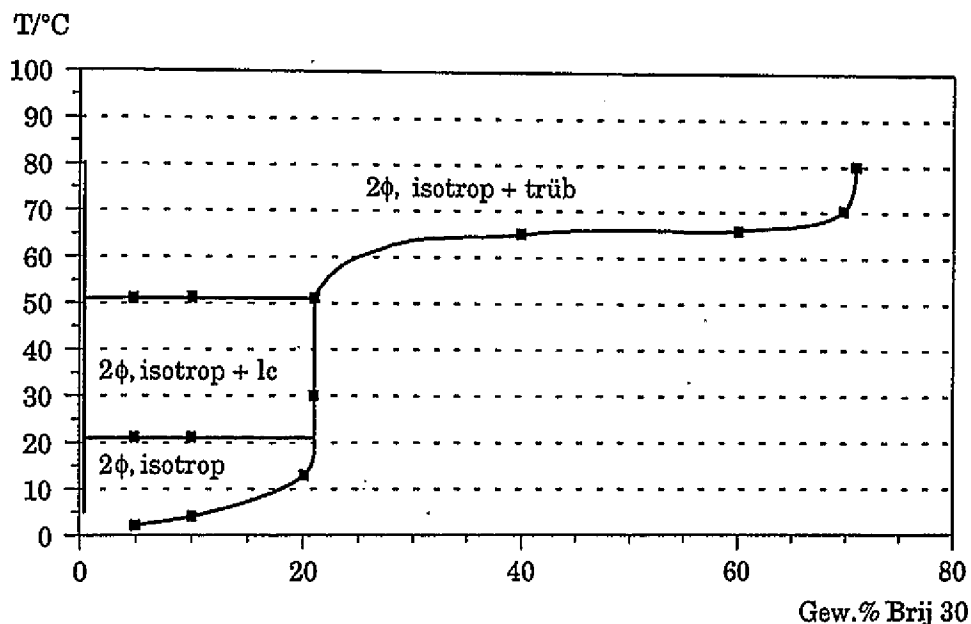


Abb. 5.19a: Das Phasendiagramm des Systems Wasser/techn. $C_{12}E_4$ (Brij 30[®])

Das Phasendiagramm der Mischung technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30[®])/Rapsöl, dargestellt in Abb. 5.19b, zeigt im untersuchten Bereich ein ausgedehntes einphasiges Gebiet. Bei Temperaturen um ca. 15°C beginnt auf der ölreichen Seite die Entmischung durch Ausfrieren des Tensids. Dieser Zweiphasenbereich dehnt sich mit abnehmender Temperatur immer weiter auf die tensidreiche Seite aus.

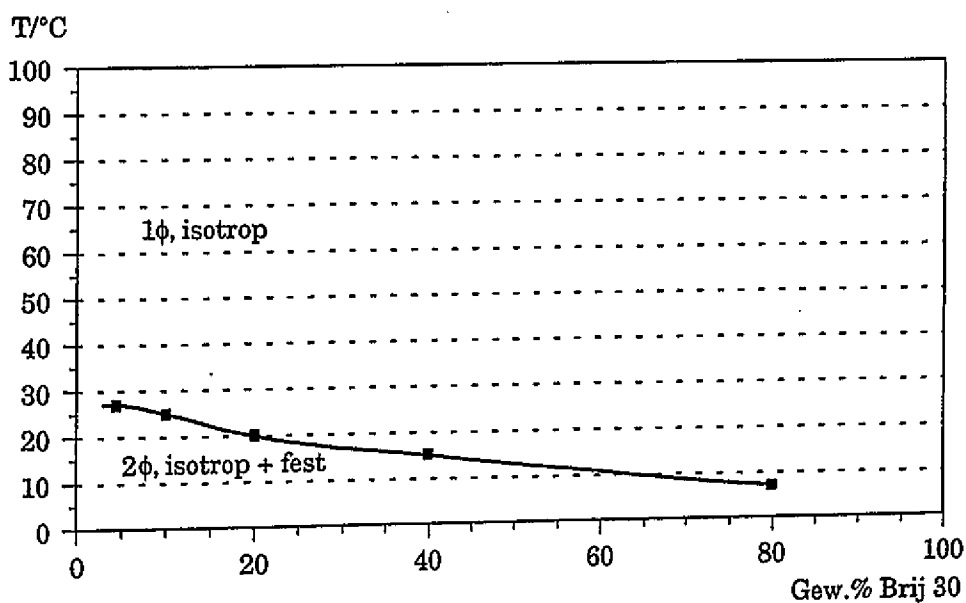


Abb. 5.19b Das Phasendiagramm des Systems techn. $C_{12}E_4$ (Brij 30[®])/Rapsöl

Hinsichtlich der Form und der Lage auf der Tensid-Rapsöl-Achse ist diese Mischungslücke durchaus vergleichbar mit denen in mineralöhlhaltigen Systemen. Was die Lage von T_m in Abhängigkeit von der Kettenlänge des Öls betrifft, bestehen zur Zeit jedoch noch keine Erfahrungen mit pflanzlichen Ölen. Entsprechende systematische Untersuchungen, wie sie für Systeme des Typs $C_{16}E_2$ /mineralisches Öl bereits existieren [36, 54], stehen noch aus.

5.4.4.2 b) Die Wasser/technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) und technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])/Rapsöl-Mischung

Im Rahmen der rein visuellen Ermittlung der Phasendiagramme war im binären System Wasser/technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]), wie bei dieser Kettenlänge und dem geringen Ethoxylierungsgrad zu erwarten, nur eine sehr breite Mischungslücke detektierbar (Abb.5.20a). Eine untere Phasengrenze konnte nicht gefunden werden, so daß diese mit 0 Gew.% angegeben wird. Die Phasengrenze auf der tensidreichen Seite liegt zwischen 93 und 94 Gew.%. Die Phasengrenze auf der tensidreichen Seite liegt zwischen 93 und 94 Gew.%. Ab etwa 45°C bildet sich eine obere feste Phase, das Tensid friert aus. Die enorme Breite des Zweiphasengebietes und die geringe Temperaturabhängigkeit seiner Phasengrenzen innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls weisen auf einen Trübungspunkt weit unter 0°C hin.

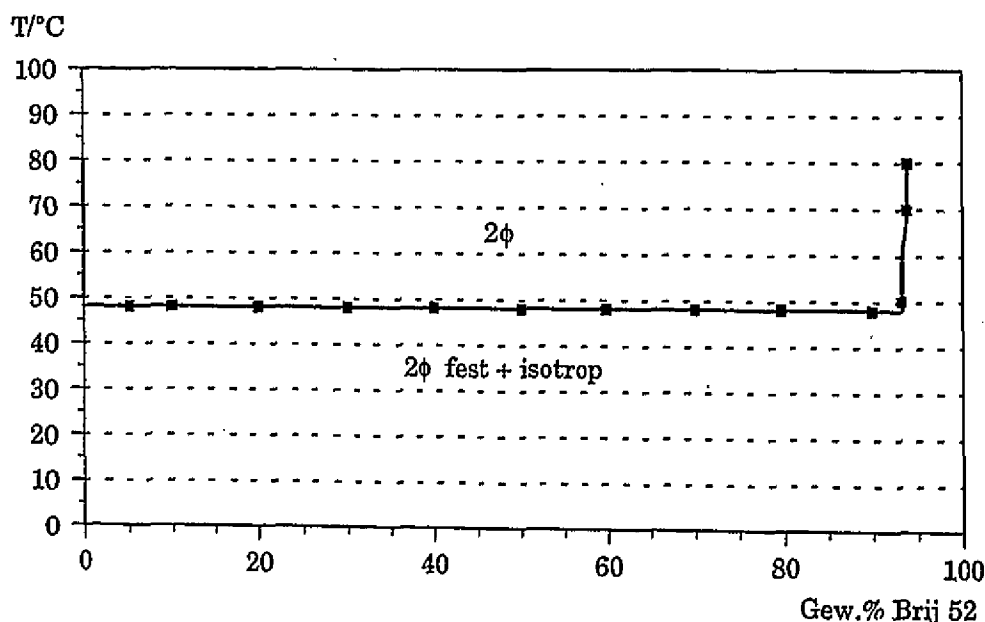


Abb. 5.20a: Das Phasendiagramm der Mischung Wasser/techn $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])

Die Mischung technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])/Rapsöl, gezeigt in Abbildung 5.20b, bildet im untersuchten Bereich bis zu Temperaturen von 30°C einphasige Systeme. Bei Temperaturen von ca. 25°C kommt es auf der ölreichen Seite zunächst zur Bildung von Flüssigkristallen, unterhalb von 20°C liegt das Tensid als Feststoff vor.

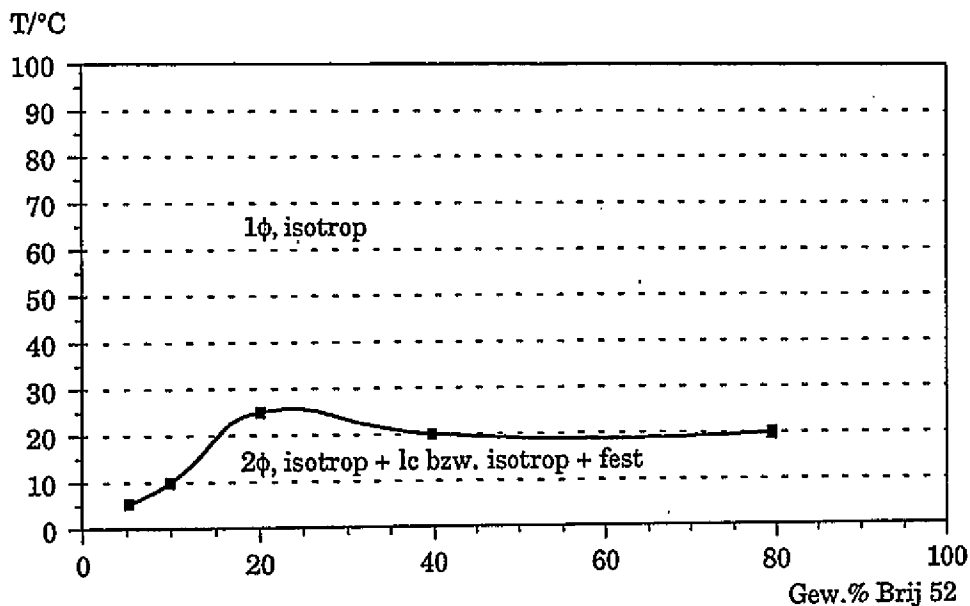


Abb. 5.20b: Das Phasendiagramm der Mischung techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])/Rapsöl

Zusammenfassend lässt sich festhalten:

Beide Tenside besitzen sowohl einen wesentlich tieferen Trübungspunkt als auch einen viel kleineren Wert für T_α als $C_{10/12}G_{1.3}$. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, daß die jeweiligen Mischungen dieser Substanzen mit $C_{10/12}G_{1.3}$ im ternären System die Bildung eines Dreiphasenkörpers im gewünschten Temperaturbereich induzieren. Um in diesem Zusammenhang die Eignung beider Tenside bewerten zu können, wurde das Phasenverhalten der ternären Systeme Wasser/technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30[®])/Rapsöl und Wasser/ technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])/Rapsöl untersucht.

5.4.4.3 Ternäre Wasser/ C_1E_7 /Rapsöl-Systeme

5.4.4.3 a) Das Wasser/ technisches $C_{12}E_4$ (Brij 30°)/Rapsöl-System

In dieser Mischung finden sich im Temperaturbereich von 25°C bis 60°C im wesentlichen Emulsionen mit flüssigkristallinen Anteilen, die häufig von einer Exzeßölphase überlagert sind. Die Einstellung des Phasengleichgewichts in diesen zumeist viskosen Proben dauert bis zu 14 Tage, wobei sich aus den lamellaren Phasen sehr langsam Öl abscheidet. Die erwähnten Emulsionen scheinen eine relativ hohe kinetische Stabilität zu besitzen, da sie selbst nach ca. zwei Monaten keine Volumenänderung aufweisen. Diese Befunde zeigen an, daß das Tensid innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls zu wenig hydrophob ist, um ausreichende Mengen an Rapsöl zu solubilisieren.

Bei Temperaturen um 70°C findet sich ein Dreiphasengebiet mit einer flüssigkristallinen Mittelphase. Erst bei Temperaturen im Bereich von 72° bis 78°C ist ein Phasengleichgewicht zwischen drei isotropen Phasen festzustellen. Da der Existenzbereich dieses Dreiphasengebiets für eine Anwendung im Rahmen des angestrebten Verfahrens bei zu hohen Temperaturen liegt, schied das technische Produkt Brij 30° für weitere Untersuchungen aus.

5.4.4.3 b) Das Wasser/ technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52°)/Rapsöl-System

Das System Wasser/ technisches $C_{16}E_2$ /Rapsöl bildet im gesamten untersuchten Temperaturintervall von 25-80°C ausschließlich zweiphasige Mischungen aus, in denen das Volumen der oberen Phase überproportional groß ist. Zwischen 48 - 45°C wird die obere Phase fest. Dies deutet darauf hin, daß sich das Tensid bevorzugt in der Ölphase löst. Die Öllöslichkeit bleibt auch bei abnehmender Temperatur erhalten, so daß das technische $C_{16}E_2$ (Brij 52°) in der Ölphase ausfriert. Die naturgemäß geringe Wasserlöslichkeit, die sich auch schon in Abbildung 5.20a findet, und der hohe Schmelzpunkt dieses Tensids verhindern ein ausgeprägtes temperaturabhängiges Löslichkeitsverhalten, welches bei allen bisher untersuchten Tensiden dieses Typs beobachtet wurde. Unter diesem Aspekt und auch aus der Lage von T_β bzw. T_α in den entsprechenden binären Systemen, läßt sich das Phasenverhalten der ternären Mischung verstehen. Sollte das Wasser/ technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52°)/Rapsöl-System einen Dreiphasenkörper besitzen, so muß dieser weit unterhalb von 50°C im experimentell unzugänglichen Bereich des „gefrorenen“ Tensids liegen. Doch gerade die hohe Öllöslichkeit und der sehr tief liegende Trübungspunkt des technischen $C_{16}E_2$ sollten in der Mischung mit $C_{10/12}G_{1.3}$ aus folgendem Grund zur Bildung dreiphasiger Systeme führen.

In der C_{10/12}G_{1.3}- technisches C₁₆E₂ (Brij 52[®])-Mischung kommt es durch die Gegenwart des C_{10/12}G_{1.3} zu einer Erhöhung der Wasserlöslichkeit des technischen C₁₆E₂ (Brij 52[®]), gleichzeitig wird die Öllöslichkeit des C_{10/12}G_{1.3} durch die Anwesenheit des technischen C₁₆E₂ (Brij 52[®]) verstärkt. Die veränderten Löslichkeiten führen zu einer Einstellung von T_β und T_α der Mischung in den Temperaturbereich, der sich zwischen den T_β- und T_α-Werten der jeweiligen „reinen“ Komponente erstreckt. Voraussetzung für die passende Lage beider kritischer Temperaturen ist das richtige Tensidmischungsverhältnis.

5.4.4.4 Verwendung von C_{10/12}G_{1.3}- technisches C₁₆E₂ (Brij 52[®])-Mischungen

5.4.4.4 a) Einfluß des Tensidmischungsverhältnisses auf das Phasenverhalten

Zur Ermittlung des günstigsten Tensidmischungsverhältnisses wurden zunächst pseudoternäre Phasendiagramme bei einem festen Wasser-Öl-Verhältnis ($\alpha = 10\%$) erstellt. Die Untersuchung des Phasenverhaltens solcher Systeme in Abhängigkeit vom Tensidmischungsverhältnis erforderte die Einführung einer zusätzlichen Variablen δ , mit

$$\delta = \frac{m_{\text{APG}}}{m_{\text{APG}} + m_{\text{Brij 52}^{\circ}}} 100\%$$

Diese Variable beschreibt den Massenbruch C_{10/12}G_{1.3} in Gew.% in der Tensidmischung. Abbildung 5.21 gibt das Phasenverhalten solcher Wasser/C_{10/12}G_{1.3} + technisches C₁₆E₂ (Brij 52[®])/Rapsöl-Systeme in Abhängigkeit des Tensidmischungsverhältnisses für $\delta = 10, 20, 30$ und 40% bei $\alpha = 10\%$ wieder. Das Ergebnis ist hier nur schematisch dargestellt. Die Zahl der vermessenen Proben wurde soweit begrenzt, daß der Einfluß von δ auf das Phasenverhalten dieser pseudoternären Systeme abgeschätzt werden kann.

Die in Abb. 5.21 gestrichelt eingezeichnete Linie gibt die Temperaturgrenze zwischen rein isotropen Mischungen oberhalb und solchen mit lamellaren beziehungsweise festen Phasen unterhalb dieser Temperatur an. Mit zunehmendem C_{10/12}G_{1.3}-Gehalt verschiebt sich dieser Bereich zu höheren Temperaturen.

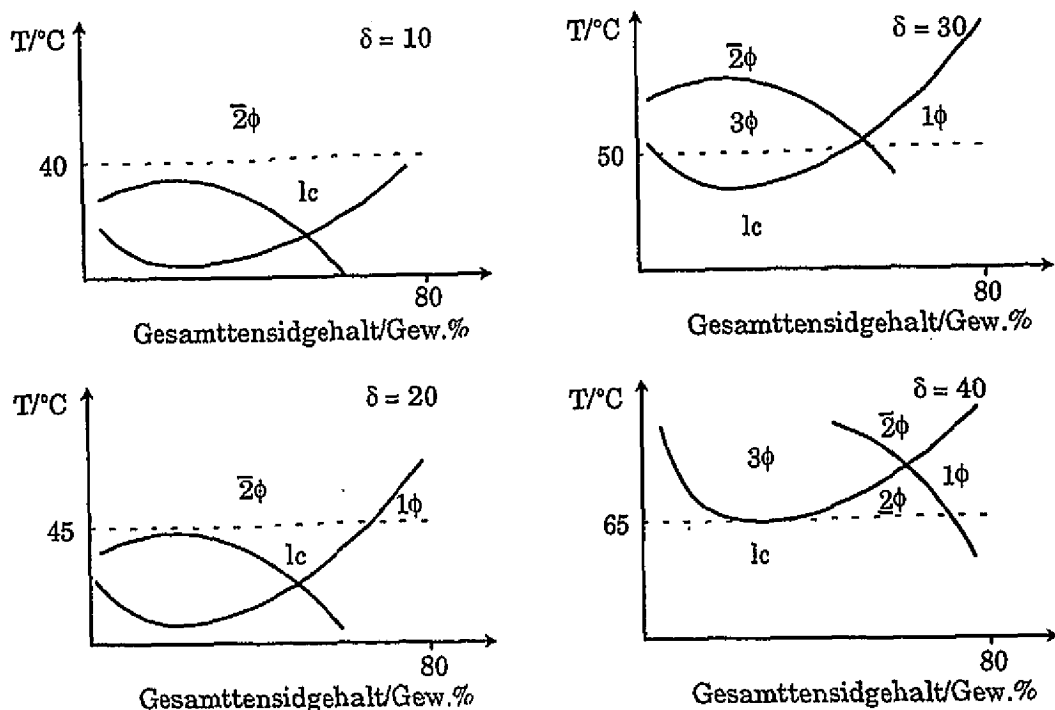


Abb. 5.21: Einfluß des Tensidmischungsverhältnisses δ auf das Phasenverhalten im System Wasser/ $\text{C}_{10/12}\text{G}_{1,3}$ + technisches C_{16}E_2 (Brij 52[®])/Rapsöl bei $\alpha = 10\%$

Für das Tensidmischungsverhältnis $\delta = 10\%$ sind im untersuchten Bereich oberhalb des flüssigkristallinen Bereichs ausschließlich zweiphasige Systeme mit einer relativ großen oberen Phase detektierbar. Besitzt dieses System ein Dreiphasengebiet, so sollte dieses tief im Bereich der Flüssigkristalle liegen. Für $\delta = 20\%$ lassen sich bei höheren Tensidgehalten neben zweiphasigen auch einphasige Mischungen nachweisen. Scheinbar bewirkt der höhere $\text{C}_{10/12}\text{G}_{1,3}$ -Anteil dieses Systems eine Verschiebung des „Fisches“ zu höheren Temperaturen. Dies bestätigt sich bei weiterer Erhöhung des $\text{C}_{10/12}\text{G}_{1,3}$ -Anteils in der Tensidmischung. Im Falle von $\delta = 30\%$ sind oberhalb des lamellaren Bereiches ein-, zwei- und dreiphasige Proben zu finden. Der „Fisch“ liegt jedoch zum Teil noch im Bereich der Flüssigkristalle. Für einen APG-Gehalt von $\delta = 40\%$ jedoch hat sich der „Fisch“ von diesem fast völlig gelöst. Dabei liegt der obere Teil seines „Kopfes“ schon außerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Für $\delta = 50\%$, in Abbildung 5.21 nicht mehr gezeigt, läßt sich innerhalb des untersuchten Bereichs gerade noch der untere Teil des Dreiphasengebiets bei ca. 80°C auffinden. Entsprechende Ergebnisse ließen sich für $\alpha = 5\%$ und $\delta = 10, 20, 30$ und 40% erzielen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten letztendlich zur Auswahl der unter 4.3.1 genannten Systeme 1, 2 und 3 für die in Abschnitt 5.5 beschriebenen Extraktionsversuche.

5.4.4.4 b) Das pseudoternäre Phasendiagramm der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen für eine Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®])/Rapsöl-Mischung der Zusammensetzung $\alpha = 10\%$ und $\delta = 30\%$ im Temperaturbereich von etwa 50°C ein Einphasengebiet. Um die Lage und die Ausdehnung dieses Bereichs präziser bestimmen zu können, wurde durch eine größere Anzahl von Proben die genaue Form des „Fisches“ für dieses System bestimmt. Abbildung 5.22 zeigt Lage, Ausdehnung und Form dieser Konstruktion.

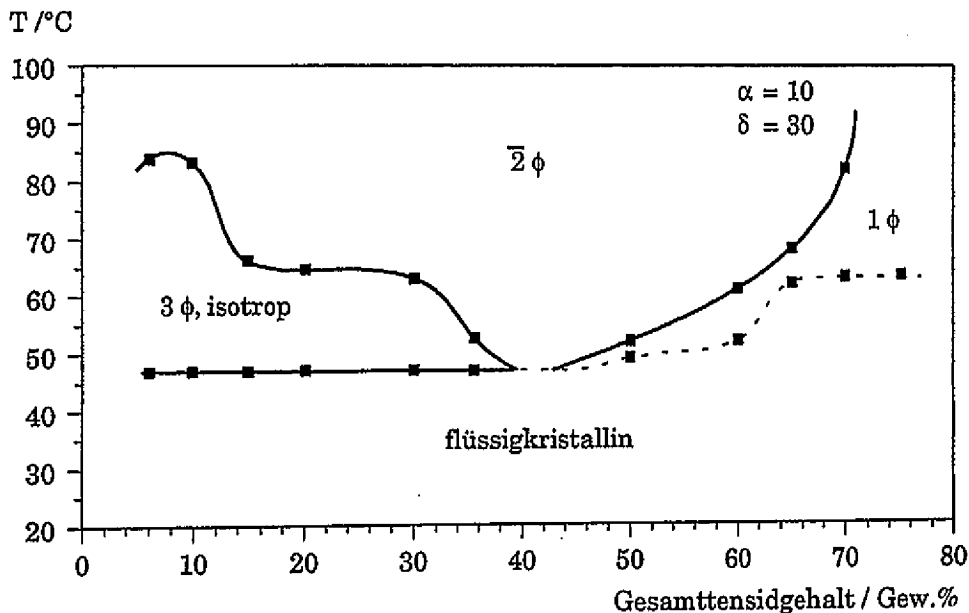


Abb. 5.22: Das pseudoternäre Phasendiagramm der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl

Auffällig an diesem pseudoternären System ist die große Ausdehnung des Dreiphasenbereichs sowohl hinsichtlich des Temperaturbereichs als auch in Bezug auf die Tensidkonzentrationsachse. Die ungewöhnliche Form des Dreiphasenkörpers, von dem hier die Ebene bei $\alpha = 10\%$ gezeigt ist, läßt sich im wesentlichen auf zwei Ursachen zurückführen:

- Beide amphiphile Komponenten dieser Tensidmischung sind technische Produkte und enthalten produktionsbedingt langkettige Alkohole, d.h. das Tensidsystem ist mit C_nE_0 ($n \geq 12$) verunreinigt.
- Bei dem formulierten Tensidsystem handelt es sich um die Mischung eines hydrophilen ($C_{10/12}G_{1.3}$) mit einem hydrophoben ($C_{16}E_2$) Tensid.

Normalerweise führen langkettige Alkohole durch ihre verstärkte Löslichkeit in Öl zu einer Erniedrigung der effektiven Kettenlänge k des Öls und damit zu einem Absinken von $\bar{T}$. Enthält nun ein Tensid einen öllöslichen Alkohol als Verunreinigung, so verhält sich das System bei kleinen Tensidgehalten aufgrund der geringen Alkoholmengen wie die „saubere“, alkoholfreie Mischung. Mit steigendem Tensidgehalt wird der Einfluß der Verunreinigung im pseudoternären System stetig stärker. Unter der Einwirkung eines langkettigen Alkohols ergibt sich daher kein horizontal liegender Fisch mehr, sondern dieser richtet sich nach vorne (zu kleinen γ -Werten) auf [51]. Mittels der Abbildung 5.23 soll dieser Zusammenhang schematisch verdeutlicht werden.

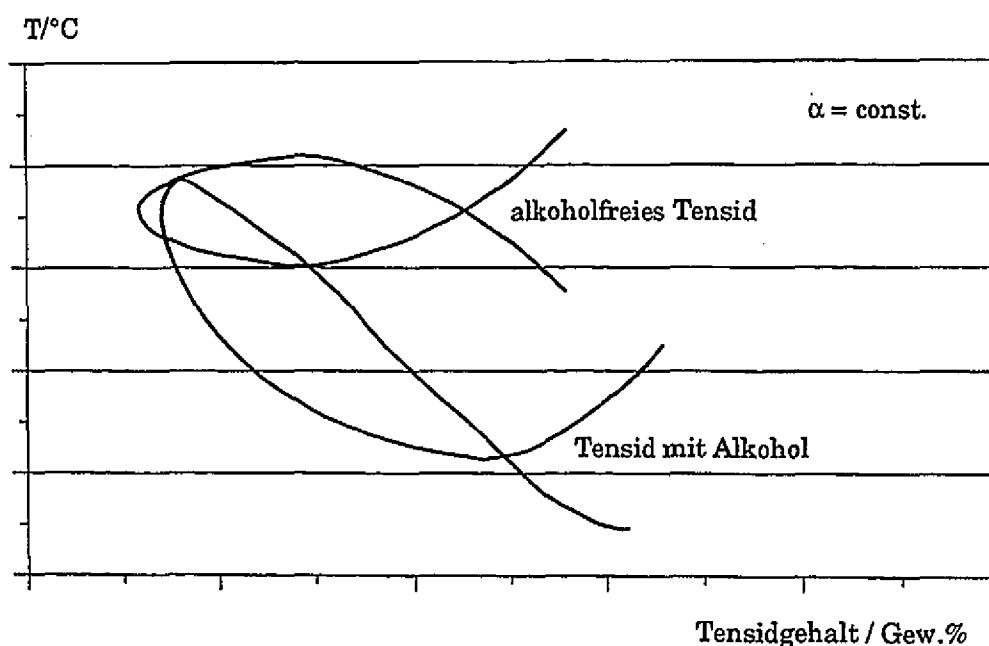


Abb. 5.23: Änderung des Phasenverhaltens durch alkoholische Verunreinigungen im Tensid schematisch gezeigt

HPLC-Messungen bestätigten das Vorhandensein derartiger Alkohole im verwendeten Tensidsystem, vornehmlich im $C_{10/12}G_{1,3}$. Solche realen Systeme können daher über Angaben wie ΔT , $\bar{T}$ oder $\gamma_{\min}$ nicht mehr sinnvoll charakterisiert werden.

Bedingt durch die unterschiedlich starken Wechselwirkungen eines hydrophilen und eines hydrophoben Tensids mit dem Lösungsmittel Wasser, muß sich für eine Mischung dieser Komponenten, die sich zusätzlich in ihrer Amphiphilie unterscheiden, ein ausgedehnter Dreiphasenbereich ergeben. Im vorliegenden Fall bewirkt einerseits das hydrophobe technische Tensid $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]), bedingt durch seine schwachen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel Wasser, schon bei relativ niedrigen Temperaturen, d.h. bei kleinen Werten für T_1 , die Entstehung eines Dreiphasengebiets. Andererseits führt die

gute Löslichkeit des hydrophilen $C_{10/12}G_{1.3}$ in Wasser zu einem hohen Wert für T_u . Dieses Verhalten führt zu einem Dreiphasengebiet, dessen Existenzbereich sich über ein großes Temperaturintervall ΔT erstreckt, wobei sich der Fisch in Abhängigkeit vom Tensidgehalt und des Mischungsverhältnisses nach vorne aufrichtet [145].

5.4.4.4 c) Die binären Systeme der Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52®) (3:7)/Rapsöl-Mischung

Die Existenz eines Dreiphasenkörpers im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (3:7)/Rapsöl konnte auch anhand der zugehörigen binären Systeme bestätigt werden. So läßt sich mit Hilfe von Abbildung 5.24 zeigen, daß T_p im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (3:7) deutlich höher liegt als in der reinen Wasser/ technisches $C_{16}E_2$ - Mischung (Abb. 5.20a) und wesentlich tiefer als im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ (Abb. 5.8b). Wie Abbildung 5.24 zu entnehmen, liegt auch hier der Trübungspunkt immer noch im Gebiet der lamellaren Flüssigkristalle. Erst bei einem höheren APG-Anteil sollte dieser kritische Punkt experimentell zugänglich werden. Doch in einem solchen System läge dann, wie in Abbildung 5.22 angedeutet, der Dreiphasenkörper bei wesentlich höheren Temperaturen. Die Realisierung der geplanten Extraktionsversuche würde durch die Verwendung eines solchen Systems experimentell sehr erschwert.

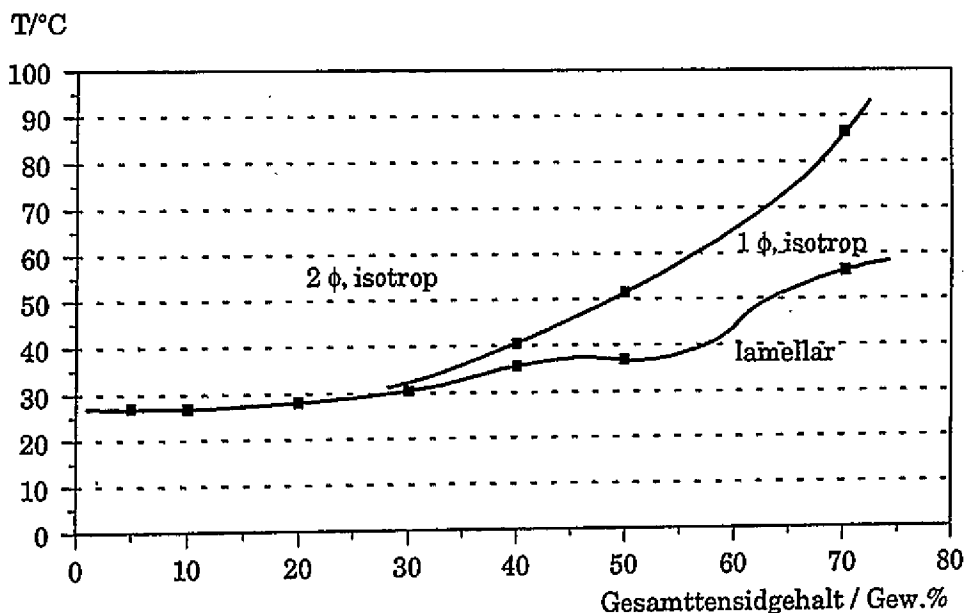


Abb. 5.24: Das Phasendiagramm der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52®) (3:7)

Abbildung 5.25 verdeutlicht die veränderte Lage von T_α im Vergleich zu den rein binären Systemen (vgl. Abb. 5.20b und 5.13b).

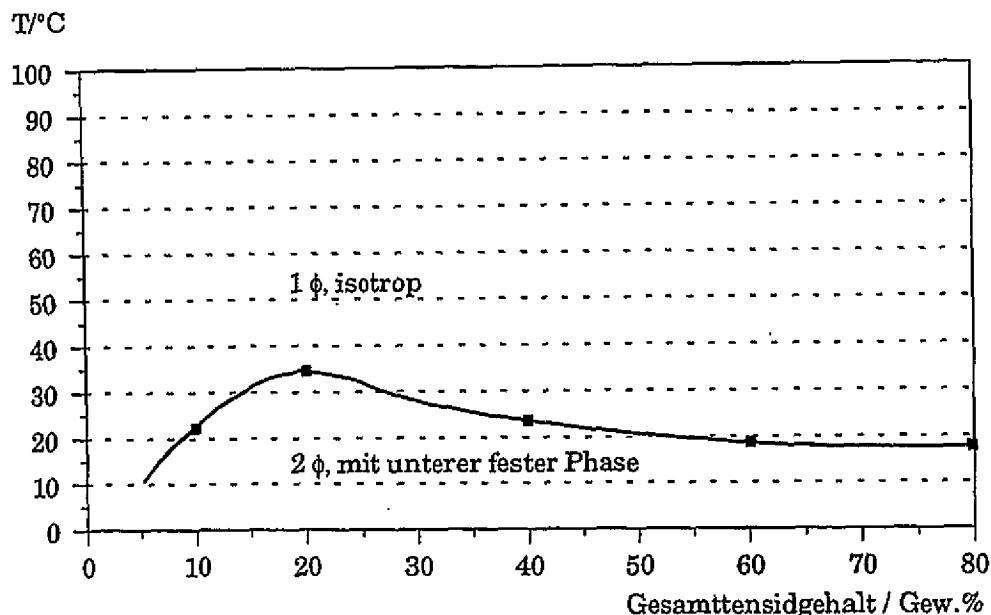


Abb. 5.25: Das Phasendiagramm der Mischung
 $C_{10/12}G_{1.3}$ + techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52®) (3:7)/Rapsöl

5.4.4.5 Pseudoternäre Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52®)/Rapsöl-Systeme und Phasenprismen

5.4.4.5 a) Die Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52®) (3:7)/Rapsöl-Mischung

Die korrekte Darstellung des Phasenverhaltens eines solchen quaternären Systems mit einem Dreiphasenkörper ist nur in einem Phasentetraeder möglich. Wie in Abschnitt 3.1.3 erläutert, erlaubt das Zusammenfassen zweier Komponenten einer quaternären Mischung eine zweidimensionale Darstellung in Form eines pseudoternären Phasendreiecks. Im vorliegenden Fall wurde dieses durch Zusammenfassen beider Tenside zu einer Pseudokomponente realisiert. Auf diese Weise wird ein Schnitt durch das Phasentetraeder und den enthaltenen Dreiphasenkörper erstellt. Dabei bilden die Punkte der reinen Komponenten Wasser, Öl und der Tensidmischung $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (3:7) des Tetraeders die Eckpunkte des ausgewählten Gibbs'schen Dreiecks. Die detektierten dreiphasigen Proben müssen innerhalb dieses Dreiecks und innerhalb des Dreiphasenkörpers des Tetraeders liegen. Abbildung 5.26 verdeutlicht diesen Zusammenhang schematisch.

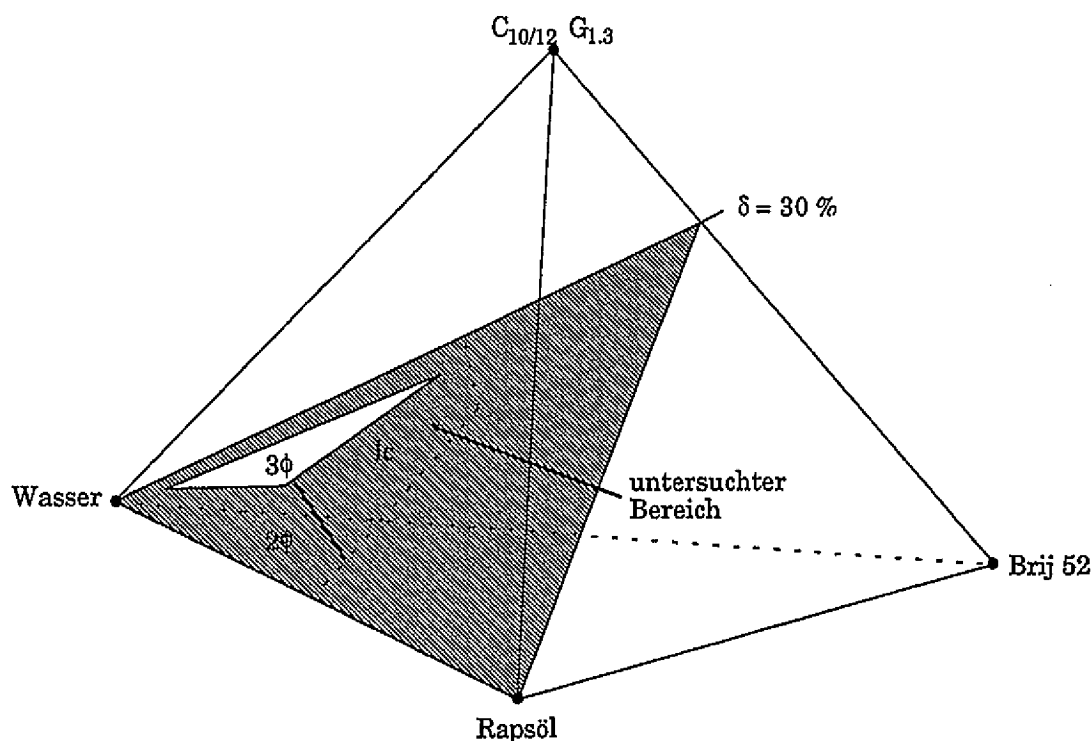


Abb. 5.26: Phasentetraeder mit eingezeichneter Ebene des untersuchten pseudoternären Systems bei $\delta = 30\%$

Diese Art der Darstellung führt zu einer Verzerrung des Dreiphasenbereichs im pseudoternären Phasendreieck. Da die Aufspaltung dreiphasiger Proben nicht mehr innerhalb des ausgewählten Gibbs'schen Dreiecks erfolgt, beschreibt die Lage der Eckpunkte eines solchen Dreiphasengebiets nicht mehr die korrekte Zusammensetzung der entstandenen drei Phasen. Abbildung 5.27 zeigt das pseudoternäre Phasendiagramm des Systems Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7) /Rapsöl bei 50°C. In dieser Projektion liegt der Dreiphasenbereich zur wasserreichen Seite verschoben. Insbesondere der rechte Eckpunkt, der in einem rein ternären System die Zusammensetzung der öltreichen Phase beschreibt, macht die beschriebene Verzerrung deutlich. Die Lage dieses Punktes vermittelt den Eindruck, es existiere eine öltreiche Phase, die unter Vermittlung von relativ wenig Tensid einen hohen Wassergehalt besitzt. Entsprechend der nachweislich geringen gegenseitigen Löslichkeit von Wasser und Rapsöl ist eine solch gute Mischbarkeit dieser beiden Komponenten erst bei wesentlich höheren Tensidgehalten zu erwarten. In Abbildung 5.27 ergibt sich im untersuchten Bereich des pseudoternären Phasendiagramms der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl für 50°C ein schmales Dreiphasengebiet, das insbesondere im Bereich höherer Tensidgehalte von flüssigkristallinen Phasen umgeben ist. Bei geringen Tensidgehalten findet sich ein ausgedehntes Zweiphasengebiet dessen, Phasengrenze hier nur angedeutet ist.

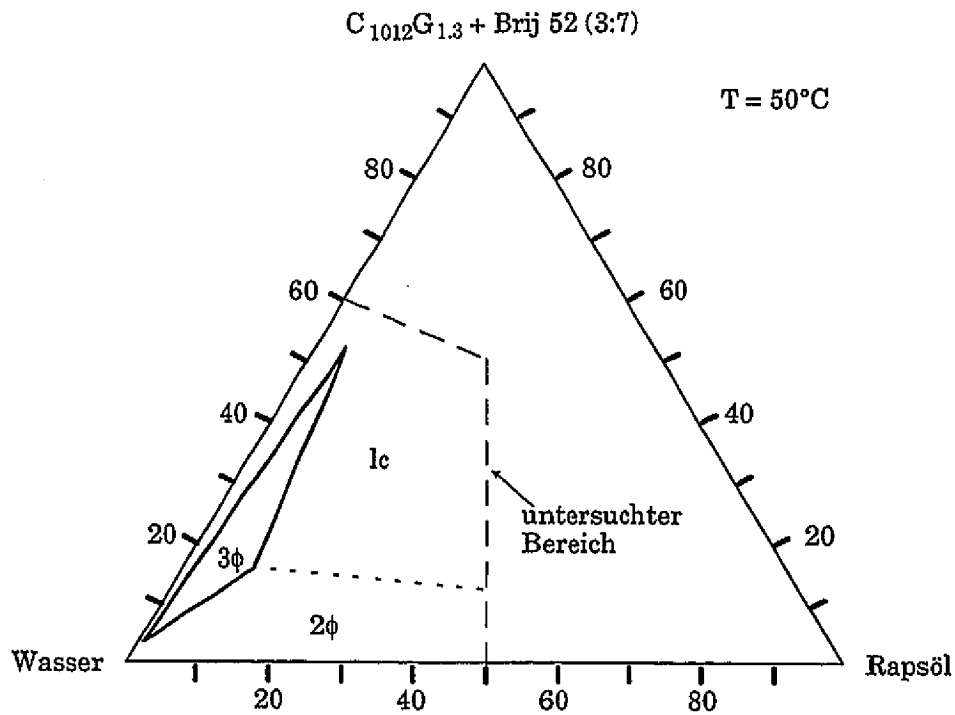


Abb. 5.27: Das pseudoternäre Phasendiagramm des Systems Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl für 50°C

Um erste Aussagen über die tatsächliche Lage des Dreiphasengebiets im gewählten pseudoternären Phasendiagramm machen zu können, wurden an der oberen ölreichen und der mittleren tensidreichen Phase einer dreiphasigen Probe des in Abbildung 5.27 dargestellten Systems Wassergehaltsbestimmungen vorgenommen (Tabelle 5.4).

Phase	Wassergehalt in Gew. %
obere Phase	1,5
mittlere Phase	53,0

Tabelle 5.4: Wassergehalt von oberer und mittlerer Phase einer dreiphasigen Probe des pseudoternären Systems Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl bei $T = 50^\circ\text{C}$ (Messungen ZCH)

Der Wassergehalt der untersuchten Phasen deutet auf einen Dreiphasenbereich hin, bei dem insbesondere die Zusammensetzung der ölreichen Phase zu deutlich geringeren Wassergehalten (höheren Ölgehalten) hin verschoben ist, als in Abbildung 5.27 gezeigt.

Die Lage des Dreiphasenkörpers im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + (Brij 52[®]) (3:7) /Rapsöl und seine Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur wurden im Bereich von 50-80°C eingehend untersucht. Unterhalb von 50°C wird die Einstellung des Phasengleichgewichts durch die einsetzende Bildung von Flüssigkristallen und durch hohe Viskositäten der Proben erschwert.

Hinsichtlich des Phasenverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur weist der Dreiphasenbereich der Mischung mit $C_{10/12}G_{1.3}$ /technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) und Rapsöl Gemeinsamkeiten mit bekannten ternären Systemen auf. Entsprechend der mit zunehmender Temperatur steigenden Öllöslichkeit der Tenside bewegt sich die Zusammensetzung der tensidreichen Phase, diese bildet die Spitze des Dreiecks, nach rechts auf die ölreiche Seite zu. Abbildung 5.28 verdeutlicht diese Bewegung für die Temperaturen 50°C und 80°C. Für dieses Verhalten ist im wesentlichen das in der Tensidmischung enthaltene Alkylpolyethoxylat verantwortlich.

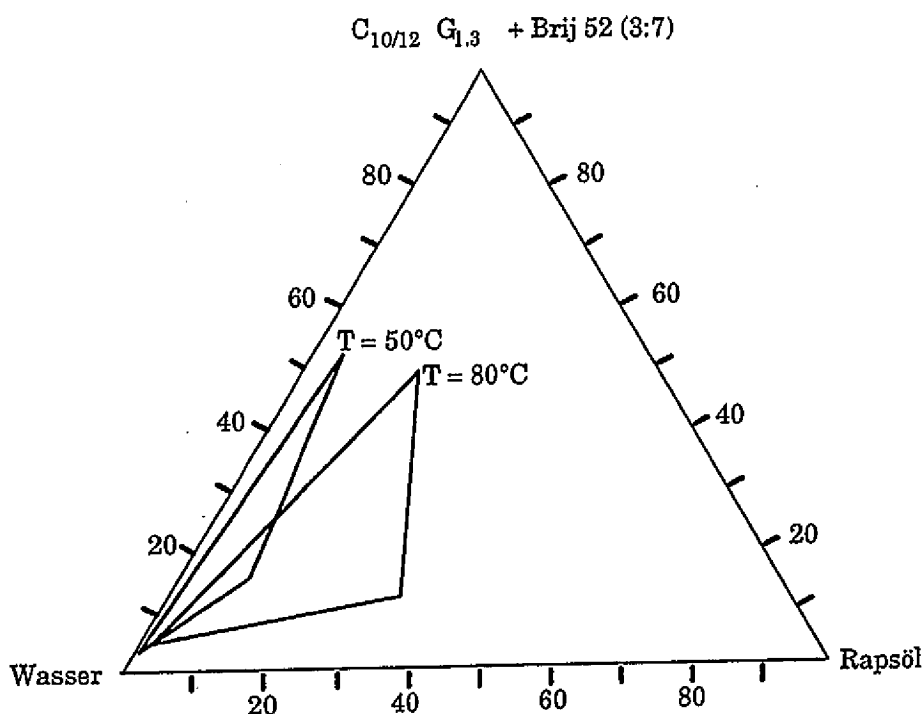


Abb. 5.28: Einfluß der Temperatur auf die Lage des Dreiphasenbereichs im System Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + techn. $C_{16}E_2$ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl

Bei der Erstellung eines Phasenprismas wird die Lageänderung des Dreiphasenbereichs, wie in Abbildung 5.29 gezeigt, noch deutlicher. Dargestellt ist nur der Bereich dreier im Gleichgewicht befindlicher isotroper Phasen. Dabei wird gleichzeitig die sich mit der Temperatur ändernde Ausdehnung des Dreiphasenkörpers deutlich.

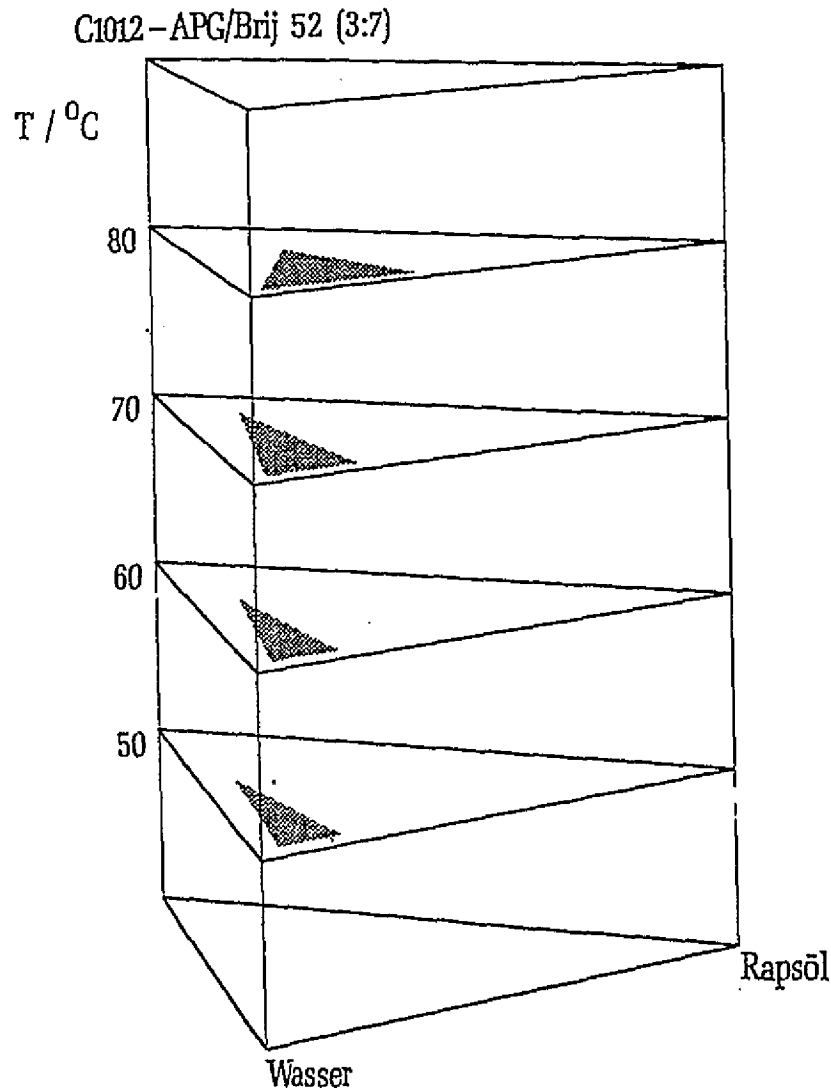


Abb. 5.29: Phasenprisma des Systems
Wasser/C_{10/12}G_{1.3} + techn. C₁₆E₂ (Brij 52[®]) (3:7)/Rapsöl

Die Änderung der Zusammensetzung der tensidreichen Phase in Abhängigkeit von der Temperatur kann neben der Stabilität dieser isotropen Phase als ein Hinweis auf das Vorliegen einer Mikroemulsion gewertet werden. Auch die von der Mischungsreihenfolge unabhängige Bildung dieser Phase spricht für die Existenz einer Mikroemulsion.

5.4.4.5 b) Die Wasser/C_{10/12}G_{1.3} + Brij 52° (2:8)/Rapsöl-Mischung

Entsprechende Untersuchungen, in denen die Tensidmischung als Pseudokomponente aufgefaßt wurde, konnten am System Wasser/C_{10/12}G_{1.3} + Brij 52° (2:8)/Rapsöl durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in Form eines Phasenprismas in Abbildung 5.30 zusammengefaßt. Entsprechend des geringeren C_{10/12}G_{1.3}-Anteils liegt der Dreiphasenkörper in diesem Fall bei tieferen Temperaturen, ragt jedoch unterhalb von 45°C, ähnlich wie bei der vorher beschriebenen Mischung, auch in den Bereich der Flüssigkeitskristalle hinein.

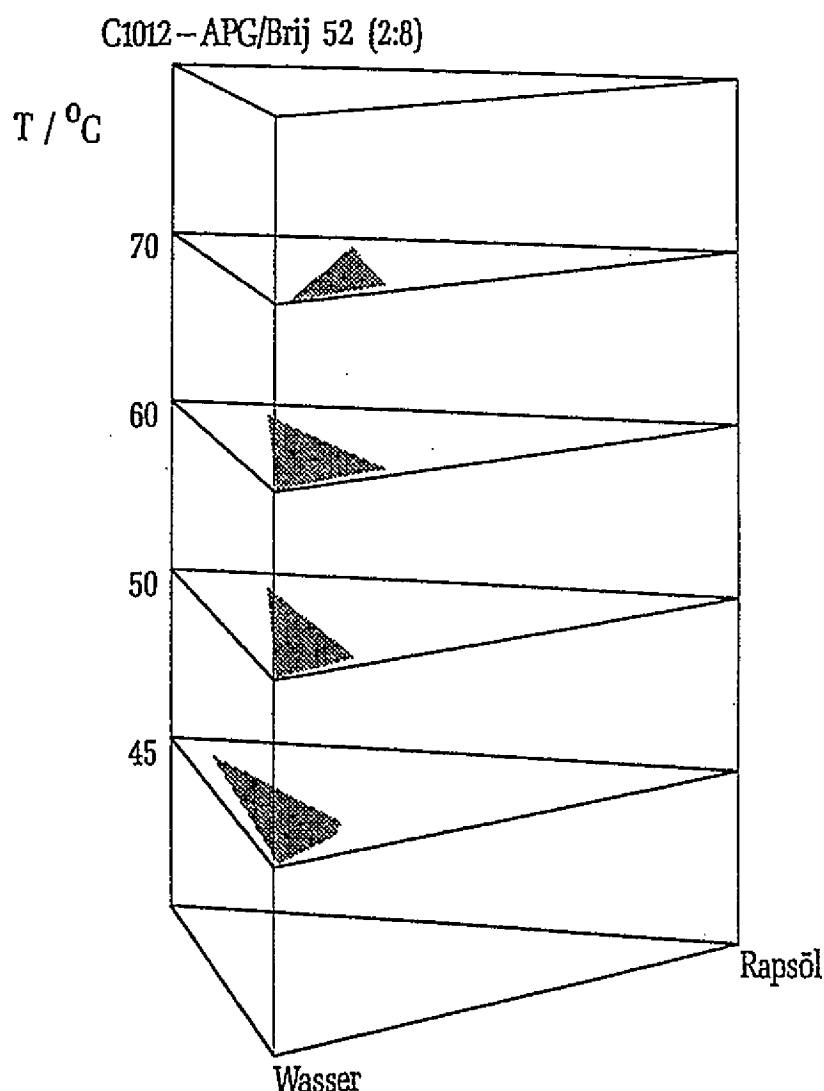


Abb. 5.30: Das Phasenprisma des Systems
Wasser/C_{10/12}G_{1.3} + techn. C₁₆E₂ (Brij 52°) (2:8)/Rapsöl

5.5 Extraktionsversuche

5.5.1 Systeme für die Extraktion

Zur Überprüfung der Verwendbarkeit von Mikroemulsionen als Waschmedien für feinkörnige, PAH-belastete Böden wurden die in Tabelle 5.5 genannten Systeme verwendet.

System	Gew.% Wasser	Gew.% Rapsöl	Gew.% Tensid _{ges.}	Gew.% C ₁₀₁₂ G _{1,3}	Gew.% Brij 52®	α / %	δ / %
1	28,5	1,50	70	14	56	5	20
2	27	3,00	70	14	56	10	20
3	42,75	2,25	55	16,5	38,5	5	30

Tabelle 5.5: Zusammensetzungen der Waschmedien für die Extraktion

5.5.2 Extraktionskinetiken

Im Rahmen dieser Versuche wurden der Einfluß

- a) des Wasser-Öl-Verhältnisses α
- b) der Tensidgeamtkonzentration

- c) des Feststoffgehalts f
- d) der Art des Bodenmaterials

auf die Kinetik der Extraktion untersucht. Neben der Verwendung eines künstlich kontaminierten Modellbodens macht insbesondere der Einsatz einer real kontaminierten Bodenprobe (Feinkornanteil) erste qualitative Aussagen hinsichtlich der Verwendbarkeit von Mikroemulsionen als Waschmedien in der Bodensanierung möglich.

Die Extraktionskinetiken wurden, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, erstellt. Durch mehrfache Messung verschiedener Ansätze eines Punktes einer Kinetik konnte der Fehler des Verfahrens grob abgeschätzt werden. Die ermittelten Werte der Extraktionsausbeuten weisen einen Fehler von ca. 10 % auf, so daß anscheinend höhere Ausbeuten als der Ausgangsbelastung c_0 des Bodens entsprechen möglich sind. Die Bestimmung der Ausgangsbelastung c_0 erfolgte über Heißeextraktion mit Toluol. Die Anpassung der Meßwerte erfolgte mittels des Ansatzes

$$c(t) = c_{\infty} (1 - \exp(-b t)) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Hierin beschreibt der Parameter c_{∞} den Plateauwert der Extraktionskinetik. Die Größe b ist ein Maß für die Extraktionsgeschwindigkeit.

Abbildung 5.31 zeigt die Extraktionskinetiken der Systeme 1 und 2 für das real kontaminierte Bodenmaterial. Für diese beiden Systeme ist ein Einfluß des Wasser-Öl-Verhältnisses α feststellbar (vgl. Tabelle 5.6).

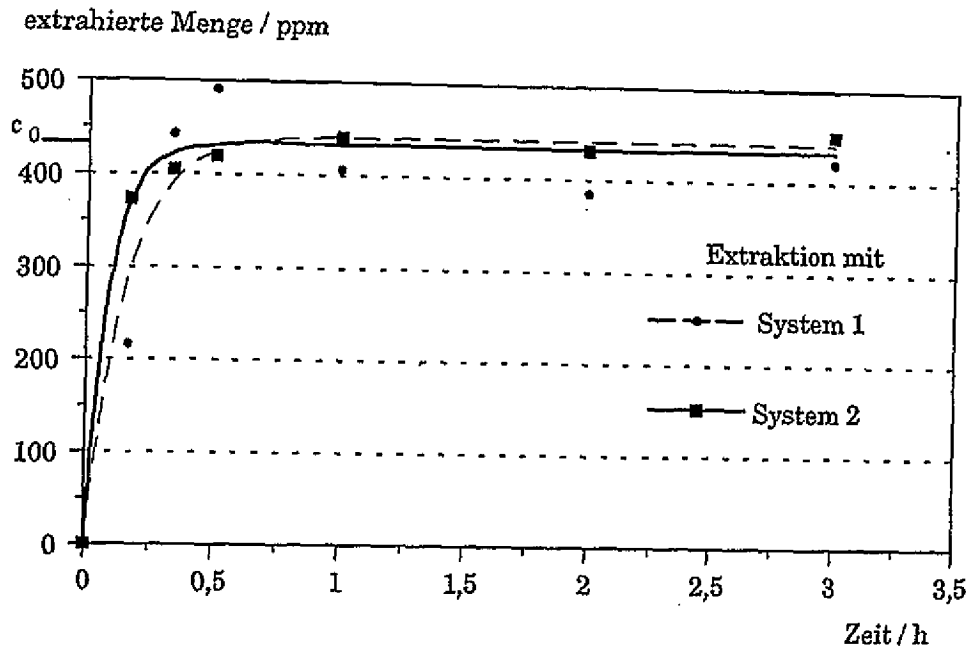


Abb.5.31: Extraktionskinetik der Systeme 1 und 2 für die real kontaminierte Bodenprobe,
 $T = 50^\circ\text{C}$, Feststoffgehalt = $0,15 \text{ g ml}^{-1}$

Der Einfluß der Tensidgesamtkonzentration bzw. des Tensidmischungsverhältnisses δ auf die Extraktionskinetik ist weniger stark ausgeprägt, wie Abbildung 5.32 verdeutlicht (vgl. Tabelle 5.6).

System	$c(\text{Tensid})_{\text{ges.}} / \text{Gew.}\%$	$\alpha / \%$	$\delta / \%$	c_∞ / ppm	b / h^{-1}
1	70	5	20	441	6,50
2	70	10	20	432	11,31
3	55	5	30	441	4,92

Tabelle 5.6: Ermittelte Parameter der Extraktionskinetiken bei Verwendung des real kontaminierten Bodenmaterials für 50°C und einen Feststoffgehalt von $0,15 \text{ g ml}^{-1}$

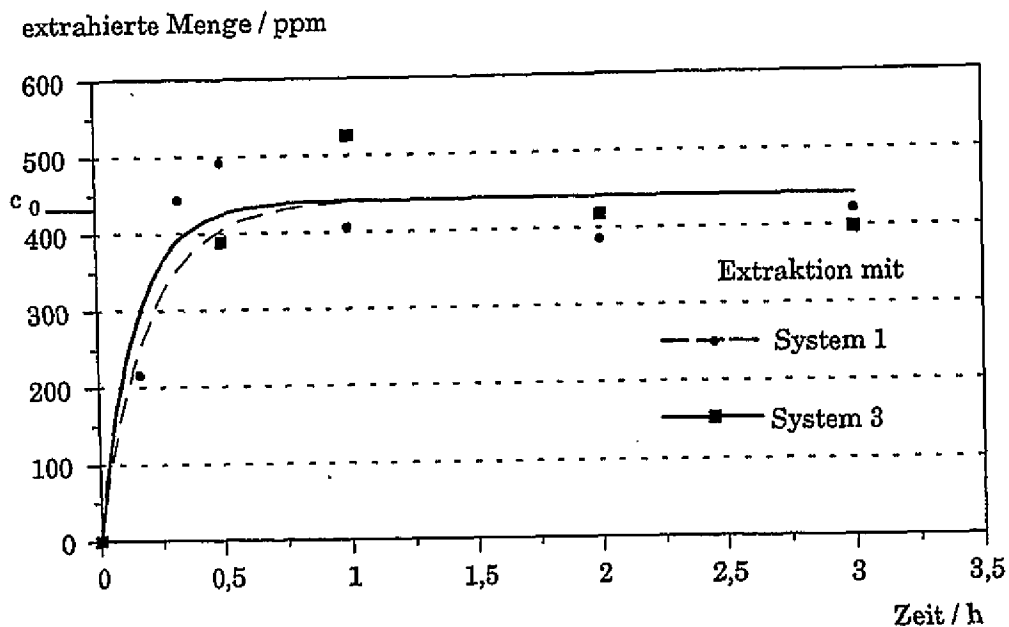


Abb. 5.32: Extraktionskinetik der Systeme 1 und 3 für die real kontaminierte Bodenprobe, $T = 50^\circ\text{C}$, Feststoffgehalt = $0,15 \text{ g ml}^{-1}$

Die numerische Anpassung der Extraktionskinetiken erlaubt einen quantitativen Vergleich sowohl hinsichtlich der maximalen Extraktionsausbeute als auch in Bezug auf die Extraktionsgeschwindigkeiten. Aufgrund der beträchtlichen Fehler lassen sich mit Hilfe der berechneten Werte der Parameter c_∞ und b jedoch eher trendmäßige Änderungen der Extraktion vornehmen. Dennoch soll die nachfolgende Diskussion auch quantitativ auf die numerisch ermittelten c_∞ - und b -Werte eingehen.

Wie Tabelle 5.6 belegt, sind die Plateauwerte im Rahmen des Meßfehlers für alle drei Systeme, unabhängig von den variierten Größen Tensidgesamtkonzentration, α und δ identisch. Dagegen zeigt die Extraktionsgeschwindigkeit eine starke Abhängigkeit vom Wasser-Öl-Verhältnis. So erhöht sich die Extraktionsgeschwindigkeit bei Verdopplung des Ölgehalts etwa um den Faktor zwei (Systeme 1 und 2). Dieser Unterschied läßt sich anhand verschiedener Vorgänge erklären. Das Waschmedium mit dem höheren Ölanteil (System 2) besitzt ein besseres Benetzungsverhalten, wodurch der Extraktionsvorgang beschleunigt wird. Auch niedrigere Viskositäten, die eine effektivere Durchmischung von Feinkornanteil und Waschlösung erlauben, können zu einer schnelleren Extraktion beitragen. Eine weitere Ursache für die höhere Extraktionsgeschwindigkeit der öltreichen Mischung kann sich aus der Größe der zur Verfügung stehenden inneren Wasser/Öl-Grenzfläche des Systems ergeben. Im eigentlichen Extraktionsschritt erfolgt eine Benetzung der Partikeloberflächen, verbunden mit einem Ablösen des Schadstoffs und seiner Überführung durch die Wasser/Öl-Grenzfläche in die Öldomänen des Systems. Da die

Ölgehalte beider untersuchter Mischungen sehr niedrig sind, kann man davon ausgehen, daß der Wechsel von $\alpha = 5$ nach $\alpha = 10$ gleichbedeutend mit der Zunahme an innerer Grenzfläche ist (vgl. Abbildung 3.19).

Diese Überlegungen werden in erster Näherung durch den Vergleich der Systeme 1 und 3 bestätigt. Beide Mischungen besitzen den gleichen Ölgehalt und in diesem Fall eine sehr ähnliche Kinetik. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß sowohl der Tensidgehalt als auch das Tensidmischungsverhältnis variiert wurden. Doch wird anhand von Tabelle 5.6 deutlich, daß diese beiden Größen die Extraktionsgeschwindigkeit in einem geringeren Ausmaß beeinflussen als das Wasser-Öl-Verhältnis.

Einen Vergleich der Extraktionskinetiken in Abhängigkeit des Feststoffgehalts f (real kontaminiertes Bodenmaterial) bei Verwendung des Systems 3 ermöglichen die Abbildungen 5.33 und 5.34. Demnach nimmt die Extraktionsausbeute oberhalb von 0,15 g/ml Waschlösung merklich ab. Tabelle 5.7 verdeutlicht diesen Trend anhand der experimentell ermittelten Werte des Parameters c_∞ für eine Extraktionszeit von zwei Stunden. Bei den Extraktionsversuchen mit 0,2 und 0,25 g Boden/ml Waschlösung ergaben sich erhebliche Probleme hinsichtlich des Homogenisierens sowie einer vollständigen Benetzung des Feststoffs. Dieses führt zu verminderten Extraktionsleistungen. Die Extraktionsgeschwindigkeit jedoch weist keine meßbare Abhängigkeit vom Feststoffgehalt auf. Abbildung 5.34 zeigt die Änderung der Extraktionsausbeute a in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt f .

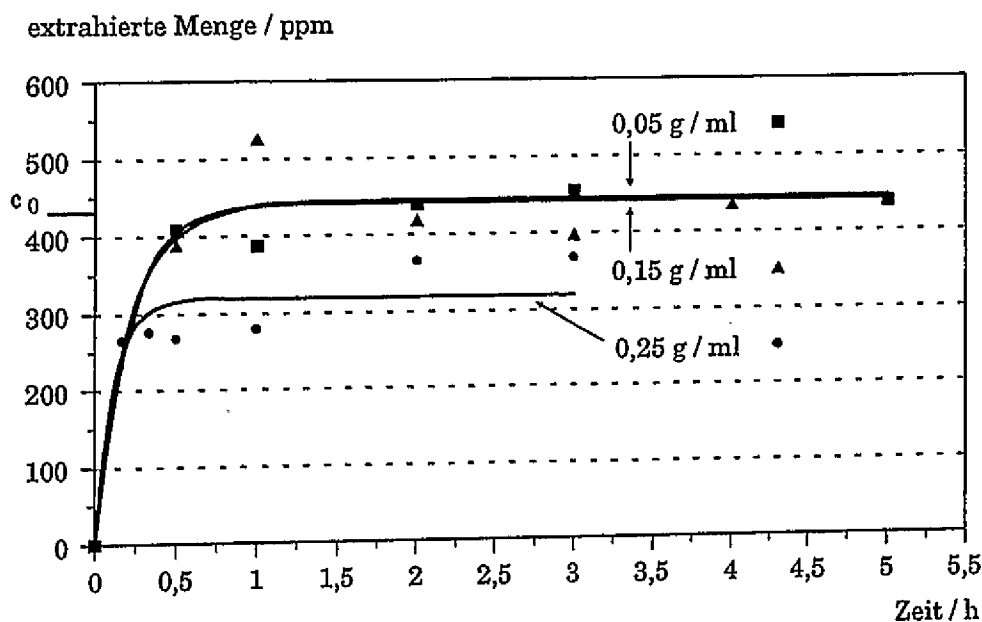


Abb. 5.33: Extraktionskinetiken für System 3 in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt
bei $T = 50^\circ\text{C}$

Feststoffgehalt / g ml ⁻¹	Feststoffgehalt / %	extrahierte Menge c _∞ nach 2 h / ppm	extrahierte Menge c _∞ nach 2 h / %
0,05	4,76	439,1	101,6
0,1	9,10	434,0	100,4
0,15	13,04	417,7	96,7
0,2	16,66	376,9	87,2
0,25	20,00	365,3	84,6

Tabelle 5.7: Extraktionsausbeuten für System 3 nach 2 h bei T = 50°C
in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt

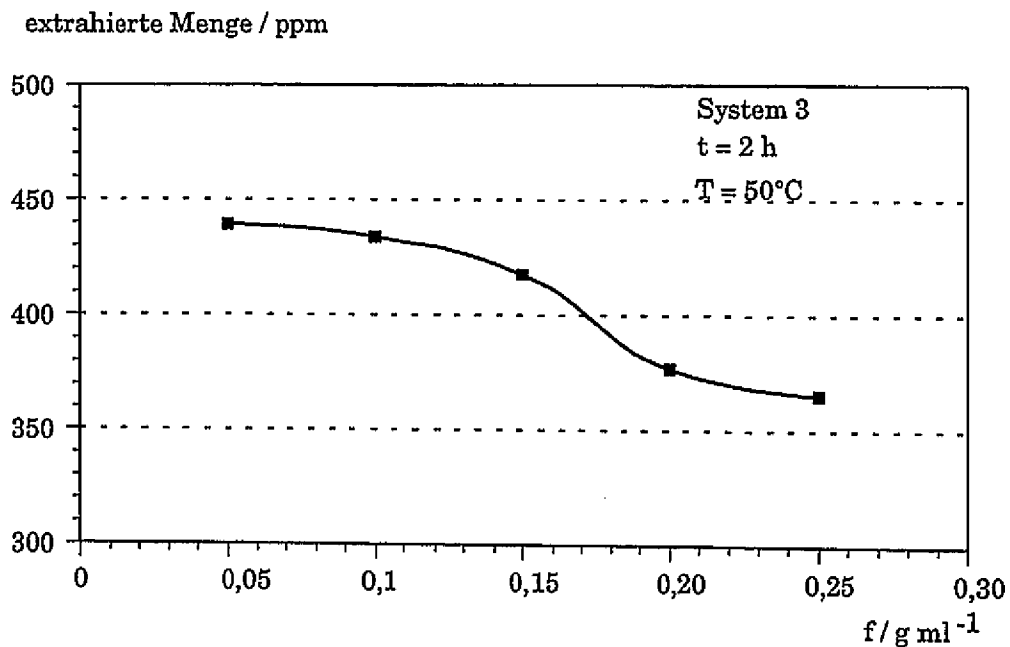


Abb. 5.34: Abhängigkeit der Extraktionsausbeute vom Feststoffgehalt f für System 3

Auch bei Verwendung des künstlich kontaminierten Calciumbentonits, eines aufgrund seiner großen Oberfläche sehr problematischen Materials, wurden sehr gute Extraktionsausbeuten von ca. 97 % erzielt (Abbildung 5.35).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen machen deutlich, daß der Extraktionsvorgang sehr schnell abläuft. So ist zur Erstellung einer Extraktionskinetik eine höhere Zeitauflösung notwendig, die jedoch unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht realisierbar war.

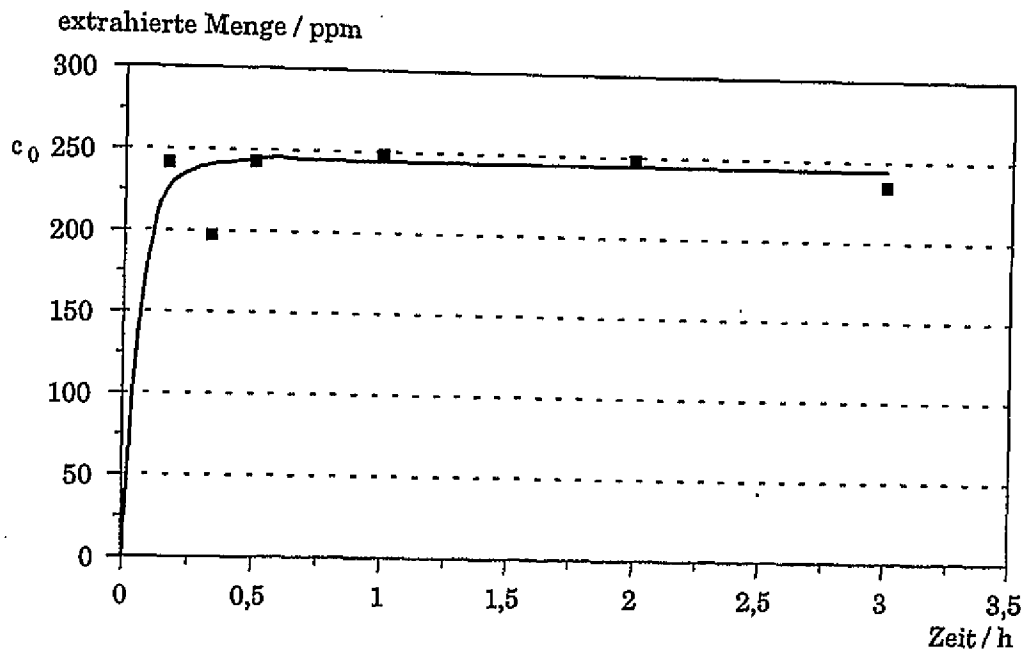


Abb. 5.35: Extraktionskinetik des Systems 1 für das künstlich kontaminierte Calciumbentonit, $T = 50^{\circ}\text{C}$, Feststoffgehalt = $0,15 \text{ g ml}^{-1}$

Tabelle 5.8a und b zeigen den Vergleich dieser Extraktion mit der entsprechenden Kinetik für das real kontaminierte Material.

Zeit / h	$c_{\infty} / \%$ für Calcium- bentonit	$c_{\infty} / \%$ für reale Probe
0,166	96,6	49,9
0,333	78,8	102,5
0,5	97,0	>100
1	99,2	>100
2	99,2	89,1
3	93,7	97,4

Tabelle 5.8a: Vergleich der Extraktionsausbeuten für System 1 in Abhängigkeit vom verwendeten Bodenmaterial

System	Bodenmaterial	Extraktionsgeschwindigkeit b/h^{-1}
1	Calciumbentonit	15
1	realer Feinkornanteil	6,5

Tab. 5.8b: Vergleich der Extraktionsgeschwindigkeit für System 1
in Abhängigkeit vom verwendeten Bodenmaterial

Die Tabellen 5.8a und b belegen für das künstlich kontaminierte Calciumbentonit eine etwa um den Faktor zwei höhere Extraktionsgeschwindigkeit als für den realen Feinkornanteil. Im wesentlichen sind zwei Ursachen zur Klärung dieses Unterschieds zu nennen:

- Das reale Bodenmaterial besitzt einen sehr hohen Anteil organischen Kohlenstoffs (vgl. Tabelle 4.6). Dabei handelt es sich mit einiger Sicherheit um Huminstoffe, die während des Reinigungsvorgangs in der konventionellen Bodenwäsche von den Bodenbestandteilen abgelöst an die Feinkornfraktion adsorbierten und mit dieser aus dem Waschprozeß ausgeschleust wurden. In einem solchen Material wird die PAH-Kontamination in die Huminfraction mit eingebaut, so daß ihre Remobilisierung erschwert ist und daher langsamer verläuft. [146-150].
- Der Einbau der Schadstoffe in die Huminmatrix eines Bodens nimmt mit der Zeit zu, so daß man diesen Vorgang auch als Alterung des Schadensfalls bezeichnet. Dabei werden immer höhere PAH-Gehalte in die Huminfraction aufgenommen und sehr stark fixiert. Auf diese Weise wird eine Remobilisierung der Schadstoffe in Abhängigkeit vom Alter des Schadensfalls deutlich schwieriger und damit langsamer [146].

Im Falle des künstlich kontaminierten Calciumbentonits liegt eine „saubere“ Silikatoberfläche vor, so daß die beschriebenen Wechselwirkungen und Alterungsprozesse nicht zu erwarten sind. Allerdings besteht in Abhängigkeit von der Zeit die Möglichkeit der Einlagerung der PAH in die Zwischenschichten dieses Dreischichtsilikats. Doch war dieser Sachverhalt aufgrund des geringen Alters der künstlichen Kontamination bei den vorliegenden Experimenten nicht gegeben.

Zusammenfassend lässt sich als Ergebnis der Extraktionsversuche folgendes festhalten:

1. Jedes der drei untersuchten Waschmedien führt zu einer schnellen Extraktion der Schadstoffe. In allen Fällen ist das Extraktionsmaximum nach spätestens 0,5h erreicht. Dabei wird die Extraktionsgeschwindigkeit im wesentlichen vom Ölgehalt des Waschmediums bestimmt.
2. Die Verwendung der beschriebenen Systeme ermöglicht schon bei einstufiger Prozeßführung Extraktionsausbeuten von ca. 95 %. Dies gilt für Feststoffgehalte bis zu etwa 15 %. Dagegen ergeben sich bei Waschversuchen mit rein wäßrigen Tensidlösungen Reinigungsleistungen von maximal 60 % [151].
3. Da je nach Bodenart die am Boden verbleibende Menge Waschlösung variiert, ist die Zahl der Extraktionsstufen für eine möglichst vollständige Reinigung des Bodens in Abhängigkeit seiner Oberfläche, seines organischen Kohlenstoffgehalts, seiner Ausgangsbelastung sowie in Abhängigkeit der vorgegebenen Sanierungszielwerte einzustellen.
4. In jedem der durchgeführten Versuche ist die nach der Extraktion abgetrennte, schadstoffhaltige Mikroemulsion einphasig, das heißt sie besitzt eine ausreichende Stabilität gegenüber adsorptionsbedingten Tensidverlusten.

Obwohl es sich bei den hier untersuchten Mischungen um nicht optimierte Systeme hinsichtlich einer gezielten Anwendung als Waschlösung in der Bodensanierung handelt, zeigen die erzielten Resultate, daß Mikroemulsionen als Waschmedien in der Bodenwäsche gut anwendbar sind.

5.5.3 Löslichkeit von Pyren

Ein Grund für die erstaunlich hohen Extraktionsausbeuten der verwendeten Mikroemulsionssysteme ergab sich anhand der Ergebnisse von Löslichkeitsmessungen am Beispiel des Pyrens. Dabei wird die Eignung von Rapsöl als hydrophobe Komponente der verwendeten Mikroemulsionssysteme sehr deutlich. Abbildung 5.36 ermöglicht einen Vergleich der Löslichkeit von Pyren in Wasser, 1-Oktadecen [152] und Rapsöl. Die ermittelten Löslichkeitsdaten lassen schon bei geringen Rapsölgehalten hohe Waschleistungen erwarten, die sich in Form der hohen Extraktionsausbeuten bestätigt finden. Entsprechende Resultate ergaben sich auch bei der Untersuchung der Löslichkeit von Fluoranthen.

Pyrenlöslichkeit / g l⁻¹

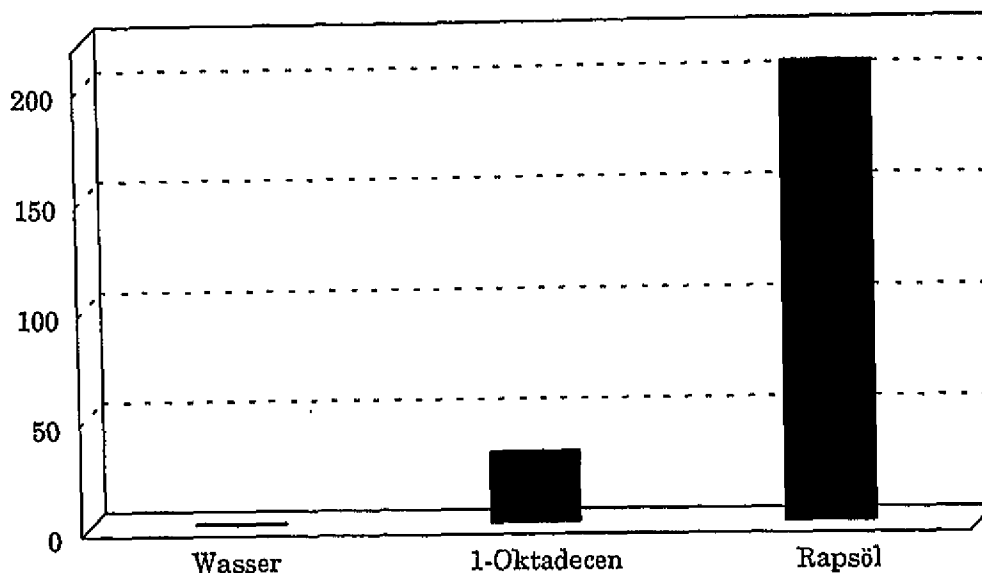


Abb. 5.36: Löslichkeit von Pyren in verschiedenen Lösungsmitteln

5.6 Ausblick

5.6.1 Möglichkeiten zur Optimierung von Mikroemulsionssystemen für die Bodenwäsche

Die nachfolgend diskutierten Möglichkeiten zur Verbesserung einer Mikroemulsion mit pflanzlichen Ölen stellen bisher nur Vorschläge dar, die zur Zeit noch nicht durch grundlegende Untersuchungen gestützt werden können. Für das Verständnis des Phasenverhaltens mehrkomponentiger Systeme mit pflanzlichen Ölen sind daher eingehende Untersuchungen, insbesondere zum Einfluß des Öls (Struktur und Kettenlänge der Fettsäuren) auf die Fähigkeit des jeweiligen Systems zur Ausbildung einer tensidreichen Mittelphase erforderlich. Derartige Studien laufen zur Zeit gerade an.

Ausgehend von den Ergebnissen und Erfahrungen im Rahmen dieser Arbeit zur Formulierung von Mikroemulsionen mit pflanzlichen Ölen, sind verschiedene Optimierungsschritte denkbar. Erste Untersuchungen zur Bildung von Mikroemulsionen mit pflanzlichen Ölen, in denen anstelle der in dieser Arbeit verwendeten C₁₂G₁-C₁₂E₁-Mischung Polyethylenglykolmonoalkylether technischer Reinheit als alleinige amphiphile Komponente zum Einsatz kamen, verliefen vielversprechend [151]. Der alleinige Einsatz dieser Substanzen, die im Gegensatz zu den Alkylpolyglukosiden ein temperaturabhängiges Phasenverhalten aufweisen, vereinfacht die graduelle Anpassung des Tensidsystems an das jeweilige Öl durch Variationsmöglichkeit von Alkylrest und Ethoxylierungsgrad.

Gleichzeitig lässt die Verwendung eines strukturell weniger voluminösen Öls die Ausbildung einer tensidreichen Mittelphase, auch bei tieferen Temperaturen, als in dieser Arbeit realisiert, erwarten. In diesem Zusammenhang wären beispielsweise die Methylester verschiedener pflanzlicher Öle zu nennen. Nachweislich lässt sich bei Verwendung von Rapsmethylester und einer Mischung aus $C_{9/11}E_4 + C_{13}E_3$ (4:1) technischer Reinheit die Bildung einer Mikroemulsion im Temperaturbereich von etwa 30°C beobachten [153].

6.0 Zusammenfassung

Ausgehend von dem in dieser Arbeit unter Mitwirkung der am Projekt beteiligten Wissenschaftler konzipierten Verfahren zur extraktiven Entfernung von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Böden mit Hilfe von Mikroemulsionen, konnten im Rahmen der Untersuchungen wesentliche Verfahrensschritte realisiert werden. So war die Formulierung von Mikroemulsionssystemen mit Rapsöl als Vertreter pflanzlicher Öle durch Verwendung von Tensidmischungen des Typs Alkylpolyglukosid/Polyethylenglykolmonoalkylether (C_iG_j/C_iE_j) möglich. Da zu Beginn der Arbeiten keine verwertbaren Erfahrungen zu Mischungen aus Wasser, nichtionischem Tensid und pflanzlichen Ölen bestanden, waren umfassende Untersuchungen zum Phasenverhalten dieser Systeme notwendig. Die grundlegenden Untersuchungen zum Phasenverhalten der zugehörigen binären Systeme verdeutlichen, daß die C_iG_j als alleinige amphiphile Komponente zur Bildung der geforderten Mikroemulsion nicht geeignet sind. So zeigen die Phasengrenzen der Wasser/ C_iG_j -Systeme innerhalb des untersuchten Bereichs eine nur sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Für das angestrebte Verfahren ist jedoch ein temperaturabhängiges Phasenverhalten zur Abtrennung einer schadstoffhaltigen Ölphase nach dem Extraktionsvorgang Voraussetzung. Sowohl durch Zusätze wie Cotenside oder Elektrolyte als auch durch Mischen homologer Alkylpolyglukoside (APG) unterschiedlicher Kettenlänge läßt sich, wie anhand des Wasser/ $C_{10/12}G_{1,3}$ -Systems gezeigt, eine Mischungslücke mit einer unteren kritischen Temperatur T_{lc} induzieren. Doch auch die Phasengrenzen dieser erzielten Mischungslücke zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die hohe Empfindlichkeit des Phasenverhaltens der APG gegenüber Alkylkettenlängenänderungen deutlich. Schon geringste Mengen sowohl von Cotensid als auch von Elektrolyt führen zu einer drastischen Änderung des Phasenverhaltens. Durch Mischen des $C_{10/12}G_{1,3}$ mit $C_{12/14}G_{1,3}$ ließ sich der Einfluß der effektiven Kettenlänge auf die Lage von T_{lc} quantitativ erfassen. Wie in den Wasser/ C_iG_j -Mischungen sind die Phasengrenzen in den erstellten C_iG_j /Rapsöl-Systemen wenig temperaturabhängig und weisen auf eine geringe Mischbarkeit dieser Komponenten hin. Sowohl die durchgeführten Solubilisationsversuche als auch erste Untersuchungen zum Einfluß von Rapsöl auf das Phasenverhalten eines bekannten pseudobinären Systems verdeutlichten, daß im Falle pflanzlicher Öle sehr hohe Tensidgehalte zur Formulierung des geforderten einphasigen Wasser-Öl-Tensidsystems erforderlich sind. Aufgrund der geringen Mischbarkeit der Alkylpolyglukoside im Rapsöl sind mit diesen zunächst unter Umweltaspekten ausgewählten Komponenten allein nicht die gewünschten Mikroemulsionssysteme herstellbar. So wurden in den untersuchten ternären Wasser/ C_iG_j /Rapsöl-Mischungen zumeist Emulsionen und Flüssigkristalle detektiert, deren Existenzbereiche

nur sehr wenig temperaturabhängig waren. Zur Erzielung einer ausreichenden Mischbarkeit von Tensid und Rapsöl und zur Induzierung eines temperaturabhängigen Phasenverhaltens im Wasser/Tensid-System war die Verwendung eines deutlich hydrophoberen Tensidsystems nötig. So führte erst der Einsatz von technischem $C_{16}E_2$ (Brij 52®) in der Mischung mit $C_{10/12}G_{1.3}$ zu einer ausreichenden Mischbarkeit und einem temperaturabhängigen Phasenverhalten des pseudoternären Systems. Bei Verwendung dieser Tensidmischung konnte sich im Phasenprisma der Mischung Wasser/ $C_{10/12}G_{1.3}$ + technisches $C_{16}E_2$ (Brij 52®)/Rapsöl ein Dreiphasenkörper ausbilden. Dabei weisen das temperaturabhängige Phasenverhalten der tensidreichen Mittelphase, ihr klares, isotropes Aussehen und die Stabilität dieser Phase auf das Vorliegen einer Mikroemulsion hin. Mittels dieser Systeme waren anschließend Untersuchungen zur Remobilisierung und Extraktion von PAH aus Böden möglich. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierten insbesondere die Extraktionsgeschwindigkeit und die Effektivität dieser neuartigen Waschmedien. Anhand der erstellten Extraktionskinetiken konnte gezeigt werden, daß der Einsatz von Mikroemulsionen eine Entfernung der PAH sehr schnell und sehr effektiv mit Extraktionsausbeuten bis zu ca. 95% selbst aus sehr feinkörnigen Materialien ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde der Ölgehalt des Waschsystems als eine wesentliche Einflußgröße der Extraktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die guten Extraktionsergebnisse, die an Materialien erzielt wurden, die einer konventionellen Bodenwäsche nicht mehr zugänglich sind, verdeutlichen das Anwendungspotential von Mikroemulsionen als Waschmedien in der Bodensanierung.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Clemens Diplomarbeit
Jülich, Oktober 1991

- [2] W. Clemens Deutsche Patentanmeldung P 42 27 962.3, 16.07.1992
F.-H. Haegel "Verfahren und Anlage zum Sanieren von mit organischen
M.J. Schwuger Schadstoffen kontaminierten Böden"
C. Soeder
K. Stickdorn
L. Webb

- [3] V. Franzius Handbuch der Altlastensanierung, Kap. 1.1.1
Herausgeber: V. Franzius, R. Stegmann, K. Wolf
R.v.Decker's Verlag, G. Schenck, Heidelberg
(Stand Juni 1992)

- [4] V. Franzius Umwelt Technik Aktuell, Nr. 6, 463-472 (1993)

- [5] Terra Tech 2 / 1993, 14 - 15

- [6] Chemische Rundschau Nr.17 / 1992

- [7] Rat von Sachverständigen für Umweltfragen: Altlasten
Sondergutachten, Dezember 1989
Metzler - Poschel, Stuttgart (1990)

- [8] K.J. Thome- Chem.-Ing.-Tech. 62 (4), 286-298 (1990)
Kozmiensky

- [9] B. Kilger Handbuch der Altlastensanierung, Kap. 5.4.1.0.1
Herausgeber: V. Franzius, R. Stegmann, K. Wolf
R. v. Decker's Verlag, G. Schenck, Heidelberg
(Stand Juni 1992)

- [10] D. Martinetz in Sanierung von Industrie- und Rüstungsaltlasten, Kap. 6
Verlag Harri Deutsch, Frankfurt / Main 1994

- [11] C. Plas Proceedings of the Fourth International KfK/TNO, 1303-11
P. Holubar Conference on Contaminated Soil, 03. - 05.05.1993, Berlin
E. Bauer
C. Pennerstorfer
R. Braun

- [12] H.-D. Sonnen Chem.-Ing.-Tech., MS 1957 / 91

- [13] H. Binder Handbuch der Altlastensanierung, Kap. 5.4.1.3.0
Herausgeber: V. Franzius, R. Stegmann, K. Wolf
R. v. Decker's Verlag, G. Schenck, Heidelberg
(Stand Juni 1992)

- [14] D. Rosenkranz Bodenschutz 1. Band
G. Einsele Erich Schmidt Verlag, Berlin (1988)
H.-M. Harreß

- [15] D. Mackay J. Chem. Ing. Data, 22 (4), 300-402 (1977)
W.Y. Shiu

- [16] S.H. Yalkowsky J. Chem. Ing. Data, 24 (2), 127-129 (1979)
S.C. Valvani

- [17] D.A. Sabatini in ACS Symposium Series 491, 234-40 (1992)
R.C. Knox Editors: D.A. Sabatini, R.C. Knox

- [18] I. Kögel-Knabner in Advance in Soil Organic Matter Research
P. Knabner The Impact on Agriculture and the Environment
H. Deschauer Editor: W.S. Wilson
The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 121-28 (1991)

- [19] G. Kleinle Arbeitsbericht der Harress Pickel Consult GmbH, Hamburg
(1992)

- [20] S.E. Herbes Water Research, 11, 493-496 (1977)

- [21] F. Hormes Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen (1990)

- [22] G.L. Turney Report 1989, USGS/WRI-88-4224
D.F. Goerlitz Order No. PB 90-130133, 38pp

- [23] W. Clemens Proceedings of the Fourth International KfK/TNO, 1345-54
F.-H. Haegel Conference on Contaminated Soil, 03. - 05.05.1993, Berlin
M.J. Schwuger
K. Stickdorn
G. Subklew

- [24] Z. Liu Water Sci. Tech., 23 (1-3), 475-85 (1991)
S. Laha
R.G. Luthy

- M. Liu Miner. Metall. Process., 9 (4), 206-8 (1992)
 D. Roy

- I. Gotlieb Sep. Sci. Technol., 28 (1-3), 793-804 (1993)
 J.W. Bozelli
 E. Gotlieb

- [25] J.H. Schulman J. Phys. Chem., 63, 1677-80 (1959)
W. Stoekenius
L.M. Prince

- [26] J.H. Schulman Trans. Faraday Soc 36, 652-61 (1940a)
E.G. Cockbain

- [27] J.H. Schulman Trans. Faraday Soc., 36, 661-68 (1940b)
E. G. Cockbain
- [28] A.E. Alexander Trans. Faraday Soc., 960-64 (1940)
J.H. Schulman
- [29] T.P. Hoar Nature. 152, 102-3 (1943)
J.H. Schulman
- [30] R. Leung in "Surfactants in Chemical Process Engineering", Chap. 9
M. J. Hou Editors: D.T. Wasan, M.E. Ginn, D.O. Shah
D.O. Shah Surfactant Sciences Series Vol. 28
Marcel Dekker Inc., New York (19)
- [31] K. Shinoda Adv. Coll. Interface Sci., 4, 281-300 (1975)
S. Friberg
- [32] D.O. Shah in "Improved Oil Recovery by Surfactant
V.K. Bansal and Polymer Flooding"
K. Chan p. 293-337
W.C.Hsieh Editors: D.O. Shah, R.S. Schechter
Academic Press Inc., New York (1977)
- [33] Zlokarnik Chem.-Ing.-Tech., 63 (10), 994-999 (1991)
- [34] R. Schomäcker Nachr. Chem. Tech. Lab., 40 (12), 1344-1351 (1992)
- [35] K. Stickdorn Tenside Surf. Det., 31 (4), 218-28 (1994)
M. J. Schwuger
R. Schomäcker
- [36] M. Kahlweit Langmuir, 4, 499-511 (1988)
R. Strey
P. Firman
D. Haase
J. Jen
R. Schomäcker
- [37] M. Kahlweit Angew. Chem., 97, 655-669 (1985)
R. Strey
- [38] H. Saito J. Colloid Interface Sci., 32 (4), 647-651 (1970)
K. Shinoda
- [39] K. Shinoda J. Colloid Interface Sci., 26, 70-74 (1968)
H. Saito
- [40] P. Becher Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol1,
Editor: P. Becher
Marcel Dekker, New York (1983)

- [41] E. Fischer Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Vol. 26, 2400-2412 (1893)
- [42] E. Fischer Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Vol. 28, 1145-1167 (1895)
- [43] H. Baumann Henkel-Referate 27, 5-8 (1991)
- [44] K. Hill Henkel-Referate 29, 30-35 (1993)
- [45] D. Balzer Tenside Surf. Det. 28, 419 (1991) 6
- [46] P. Hofmann • Proceedings 2. Cesio International Surfactants Congress,
H. Lüders Paris 1988, 80-93
- [47] K. Shinoda Bull. Chem. Soc. Jpn., 34, 237-41 (1961)
T. Yamaguchi
R. Hori
- [48] H.A. Hughes • J. Am. Oil Chem. Soc., 47, 162-67 (1970)
B.W. Lew
- [49] Th. Böcker Tenside Surf. Det., 26 (5), 318-24 (1989)
J. Thiem
- [50] S. Matsumura • J. Am. Oil Chem. Soc., 67 (12), 996-1001 (1990)
K. Imai
S. Yoshikawa
K. Kawada
T. Uchibori
- [51] M. Kahlweit Tenside Surf. Det., 30 (2), 83-89 (1993)
- [52] M. Kahlweit J. Phys. Chem., 94, 3881-94 (1990)
R. Strey
G. Busse
- [53] M. Kahlweit Science, 240, 617-21 (1988)
- [54] M. Kahlweit Angew. Chem., 97, 655-69 (1985)
R. Strey
- [55] J. Sjöblom in onionic Surfactants, Physical Chemistry, Chap.7
P. Stenius Editor: M.J. Schick
I. Danielsson Surfactant Science Series, Vol. 23
Marcel Dekker, Inc., New York (1987)
- [56] M. Bourell in Microemulsions and Related Systems, Chap. 2
R.S. Schechter Surfactant Science Series, Vol. 30
Marcel Dekker, Inc., New York (1988)
- [57] M.J. Schwuger Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 250, 703-10 (1972)

- [58] H. Hoffmann Tenside Surf. Det., 24, 23-31 (1987)
W. Ulbricht
- [59] D. Attwood in Surfactant Systems: Their Chemistry,
Pharmacy and Biology
Chapman and Hall, London (1983)
- [60] R.A. Mackay in Nonionic Surfactants: Physical Chemistry, Chap. 6
Editor: M.J. Schick
Surfactant Science Series, Vol. 23
Marcel Dekker, Inc., New York (1987)
- [61] D. J. Mitchell J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 79, 975-1000 (1983)
G.J.T. Tiddy
L. Waring
T. Bostock
M.P. McDonald
- [62] H. Lange Fett, Seifen, Anstrichmittel, 70 (10), 748-53 (1968)
- [63] DIN 53.917 (1981)
- [64] M. Kahlweit J. Colloid Interface Sci., 90 (1), 197-202 (1982)
- [65] M. Kahlweit Langmuir, 1, 281-88 (1985)
R. Strey
P. Firman
D. Haase
- [66] W.D. Bancroft J. Phys. Chem., 1, 414-425 (1896)
W.D. Bancroft J. Phys. Chem., 1, 647-668 (1896)
- [67] P.W. Atkins in Physical Chemistry, Second Edition, p. 304
Oxford University Press (1982)
- [68] C.-U. Herrmann J. Colloid Interface Sci., 82 (1), 6-13 (1981)
G. Klar
M. Kahlweit
- [69] M. Kahlweit Langmuir, 4 (4), 785-90 (1988)
R. Strey
D. Haase
P. Firman
- [70] W.D. Clemens Comunicaciones presentadas a la XXIV Jornadas
F.-H. Haegel del Comité Español de la Detergencia,
M.J. Schwuger Tensioactivos y Afines, 10. - 12.03. 1993,
K. Stickdorn Sitges (Spanien)
G. Subklew Remediation of Soils Using Microemulsions -
L. Webb Concept and First Results

- [71] P.A. Winsor Trans. Faraday Soc., 44, 376-98 (1948)
- [72] B.M.Knickerbocker J. Phys. Chem., 83 (15), 1984-1990 (1979)
C.V.Pesheck
L.E.Scriven
H.T.Davis
- [73] M. Kahlweit J. Chem. Phys., 95 (4), 2842-53 (1991)
R. Strey
M. Aratono
G. Busse
J. Jen
K.V. Schubert
- [74] M. Kahlweit Phys. Rev. E, 47 (6), 4197-209 (1993)
R. Strey
G. Busse
- [75] M. Kahlweit Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 98 (3), 490-97 (1994)
- [76] M. Kahlweit J. Phys. Chem., 90, 671-77 (1986)
P. Firman
- [77] M. Kahlweit Langmuir, 5, 305-15 (1989)
R. Strey
R. Schomäcker
D. Haase
- [78] F. Hofmeister Arch. Exp. Pathol. Pharmacol., 24, 247- (1888)
- [79] C. Neuberg Biochem. Z., 26, 107- (1916).
- [80] L.M. Prince in Microemulsions
Academic Press, New York (1977)
- [81] I.D. Robb in Microemulsions
Plenum Press, New York (1982)
- [82] M. Kahlweit J. Phys. Chem., 87, 5032-40 (1983)
E. Lessner
R. Strey
- [83] A.M. Bellocq Adv. Colloid Interface Sci., 20, 167-189 (1984)
J. Biais
P. Bothorel
B. Clin
G. Fourche
P. Lalanne
B. Lemaire
B. Lemmanceau
D. Roux

- [84] M.K. Sharma in Macro- and Microemulsions, Theory and Applications
D.O. Shah p. 1-18
 Editor: D.O. Shah
 ACS Symposium Series 272
 American Chemical Society, Washington, D.C. (1985)

- [85] R. Leung in Macro- and Microemulsions, Theory and Applications,
M.J. Hou p. 325-343
C. Manohar Editor: D.O. Shah
D.O. Shah ACS Symposium Series 272
P.W. Chun American Chemical Society, Washington, D.C. (1985)

- [86] K. Shinoda in Emulsions and Solubilization, p. 11-53
S. Friberg Wiley, New York (1986)

- [87] M. Kahlweit Langmuir, 7 (12), 2928-33 (1991)
H. Reiss

- [88] M. Kahlweit J. Colloid Interface Sci., 118 (2), 436-53 (1987)
R. Strey
D. Haase, H. Kunieda
T. Schmeling, B. Faulhaber
M. Borkovec, H.-F. Eicke
G. Busse, F. Eggers
TH. Funck, H. Richmann
L. Magid, O. Södermann
P. Stilbs, J. Winkler
A. Dittrich, W. Jahn

- [89] D.J. Mitchell J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 77, 601-29 (1980)
B.W. Ninham

- [90] F. Lichtefeld J. Phys. Chem., 90 (22), 5762-66 (1986)
T. Schmeling
R. Strey

- [91] W. Jahn J. Phys. Chem., 92, 2294-301 (1988)
R. Strey

- [92] K.-V. Schubert J. Phys. Chem., 95 (11), 8532-45 (1991)
R. Strey

- [93] M. Bourell in Microemulsions and Related Systems, Chap. 1
R.S. Schechter Surfactant Science Series, Vol. 30
 Marcel Dekker, Inc., New York (1988)

- [94] M.J. Rosen in "Surfactants and Interfacial Phenomena". Chap. 8
 Second Edition, Wiley & Sons New York (1989)

- [95] J.H. Schulman Ann. N. Y. Acad. Sci., 92, 366-74 (1961)
J.B. Montagne

- [96] D. Langevin in Reverse Micelles, p. 287
 Proceedings of the European Science
 Foundation Workshop
 Editors: P.L. Luisi, B.E. Straub
 Plenum Press, New York, (1984)
- [97] M. Kahlweit in „Reactions in Compartmentalized Liquids, 7-10
 R. Strey Editors: W. Knoche, R. Schomäcker
 R. Schomäcker Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [98] Sicherheitsdatenblatt der Firma Hüls
- [99] GET priv. Mitteilung
- [100] W. Fabig Fett Wiss. Technol., 91 (9), 357-60 (1989)
 K. Hund
 K.-J. Groß
- [101] H.G. Franck Steinkohlenteer - Chemie, Technologie und Verwendung
 G. Collins Springer - Verlag, Berlin (1968)
- [102] H. Illner Tagungsband "Sanierung kontaminierter Standorte" 1990
 Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz
 Berlin e.V., 55-66 (1990)
- [103] D.J. Futoma in Polycyclic aromatic hydrocarbons in water systems
 S.R. Smith CRC Press Inc., Boca Raton, Florida (1981)
 T.E. Smith,
 J. Tanaka
- [104] P. Lecomte J. Gen. Physiol., 1, 521-24 (1919)
 du Nouy
- [105] H. Zuidema Ind. Eng. Chem. Analyt., 13, 312-313 (1941)
 C.W. Waters
- [106] A. Couper Colloid Polymer Sci., 261, 371-72 (1983)
 R. Newton
 C. Nunn
- [107] H. Beyer Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 439
 W. Walter 21. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart (1988)
- [108] L.F. Fieser in Organische Chemie
 M. Fieser 2. Auflage, S. 77
 Verlag Chemie, Weinheim (1968)
- [109] L. Peschke priv. Mitteilung
- [110] DIN 18123, DIN 66111 und DIN 19683

- [111] R.C. Sims Residue Reviews, 88, 1-68 (1983)
M.R. Overcash

- [112] R.I. Rees in „Improved Oil Recovery by Surfactant
R.N. Healy and Polymer Flooding“, 383-437
Editors: D.O. Shah, R.S. Schechter
Academis Press, Inc. New York (1977)

- [113] W.O. Brown J. Pet. Tech., Vol. 9, 190-95 (1957)

- [114] J.A. Davies J. Pet. Tech., Vol. 20, 14115-28 (1968)
S.C. Jones

- [115] W.B. Gogarty J. Pet. Tech., Vol. 20, 1407-14 (1968)
W.C. Tosch

- [116] C.E. Cooke, Jr. Microemulsion Oil Recovery Process
U.S. Patent No. 3, 373, 809, March 19, (1968)

- [117] W.B. Gogarty Use of Microemulsions in Miscible-Type
R.W. Olson Oil Recovery Procedure
U.S. Patent No. 3, 254, 714 (1962)

- [118] H.H. Danielson J. Pet. Tech., Vol. 16, 129-38 (1976)
W.T. Paynter
H.W. Milton, Jr.

- [119] W.B. Bleakley Oil and Gas J., Vol. 69, 49-54 (1971)

- [120] W.B. Gogarty J. Pet. Tech., Vol. 28, 93-102 (1976)

- [121] C.M. James in Improved Oil Recovery by Surfactant
R.S. Schechter and Polymer Flooding, 101-118
H.W. Wade Editors: D.O. Shah, R.S. Schechter
Academis Press, Inc. New York (1977)

- [122] M.E. Rabbani J. Pure Appl. Sci., 7(2), 43-47 (1988)
M.A. Kurshid

- [123] J. Alander J. Am. Oil Chem. Soc., 66(11), 1656-60 (1989)
T. Wörnheim

- [124] J.-C. Lim Coll. Surf., 66, 45-53 (1992)
C.A. Miller
C. Yang

- [125] B. Menzel SÖFW, 118(13), 773-75 (1992)
U. Tannert

- [126] M.J. Schwuger Kolloid Z. und Z. Polymer, 250, 703-10 (1972)

- [127] H. Stache Tensid-Taschenbuch
Carl Hanser Verlag (1990)
- [128] D. Balzer Proc. 3. Cesio Int. Surf. Congress, London 1992
Vol. C, 165-74
- [129] H. Lange Kolloid-Z. u. Z. Polymere, 251, 424-31 (1973)
- [130] H. Hoffmann Progr. Colloid Polym. Sci., 83, 16-28 (1990)]
- [131] D. Balzer SÖFW, 3, Sonderdruck 21.07.045 (1992
N. Ripke
- [132] C. Eschner priv. Mitteilung
- [133] H. Peter Diplomarbeit
Jülich, Juli 1994
- [134] M. Kleespies priv. Mitteilung
- [135] U. Krämer Dissertation, Universität Bayreuth (1990)
- [136] D. Balzer Langmuir, 9, 3375-84 (1993)
- [137] D. Nickel Progr. Coll. Polym. Sci., 89, 249-52 (1992)
C. Nitsch
P. Kurzendörfer
W. von Rybinski
- [138] R. Hofmann Henkel-Referate, 29, 36-40 (1993)
D. Nickel
W. von Rybinski
J. Pölicke
C. Thunig
- [139] C.F. Putnic Soap, Cosmet., Chem. Spec., 6 , 34-43 (1986)
N.F. Borys
- [140] D. Nickel Progr. Coll. Polym. Sci., 75 (2), 249-52 (1992)
- [141] K. Meguro in "Nonionic Surfactants, Physical Chemistry" , Chap.3
M. Ueno Editor: M.J. Schick
K. Esumi Surfactant Science Series, Vol. 23
Marcel Dekker, Inc., New York (1987)
- [142] Handbuch der wassergefährdenden Stoffe
3. Auflage, ecomed-Verlag (1990)
- [143] D.J. Mitchell J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79, 975-1000 (1983)

- [144] M. Wittmann priv. Mitteilung

- [145] H. Kunieda Langmuir, 9, 3345.51 (1993)
M. Yamagata

- [146] P. Schachtschabel in „Lehrbuch der Bodenkunde“, Kap. 22
H.-P. Blume Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1989)
G. Brümmer
K.-H. Hartge
U. Schwertmann

- [147] S. W. Karickhoff Water Res., 13, 241-48 (1979)
D.S. Brown
T.A. Scott

- [148] Th.D. Gauthier Environ. Sci. Technol., 21 (3), 243-48 (1987)
R.W. Seitz,
C.L. Grant
- [149] J.W. Hamaker in Adsorption, Organic Chemicals in the Soil Environment
J.M Thompson Vol. 1
 Editors: C.A.I. Goring, J.W. Hamaker
 Dekker, New York (1972)

- [150] M. Herbert Dissertation, Universität Tübingen (1990)

- [151] K. Bonkhoff priv. Mitteilung

- [152] I.S. Han priv. Mitteilung

- [153] K. Mönig priv. Mitteilung

Anhang A

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	-	Komponente Wasser
a	-	wasserreiche Phase
α	-	Massenbruch des Öls in der Wasser/Öl-Mischung
B	-	Komponente Öl
b	-	ölreiche Phase
C	-	Komponente nichtionisches Tensid
c	-	tensidreiche Phase (Mikroemulsion)
γ	-	Massenbruch des nichtionischen Tensids in der ternären Mischung
c_M	-	kritische Mizellbildungskonzentration
cp	-	kritischer Punkt
cp α	-	oberer kritischer Punkt im System Öl/nichtionisches Tensid
cp β	-	unterer kritischer Punkt im System Wasser/nichtionisches Tensid
cep α	-	kritischer Endpunkt der „zerbrochenen“ kritischen Linie im Phasenprisma auf der Seite Öl/nichtionisches Tensid
cep β	-	kritischer Endpunkt der „zerbrochenen“ kritischen Linie im Phasenprisma auf der Seite Wasser/nichtionisches Tensid
cl	-	kritische Linie im Phasenprisma
D bzw. E	-	Cotensid bzw. Elektrolyt als vierte Komponente in einem quaternären System
δ	-	Massenbruch des Alkylpolyglukosids in der Alkylpolyglukosid/Polyethylenglykolmonoalkylether (C _i G _j /C _i E _j)- Mischung
Φ	-	Phase
i	-	Zahl der C-Atome im Alkylrest eines Tensids
j	-	in Alkylpolyglukosiden: durchschnittliche Zahl der Glukoseeinheiten pro Molekül (Glukosidierungsgrad) in Polyethylenglykolmonoalkylethern: durchschnittliche Zahl der Ethoxygruppen pro Molekül (Ethoxylierungsgrad)
k	-	Kettenlänge des Öls
lc	-	flüssigkristalline Phase

σ	-	Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung
σ_{ab}	-	Grenzflächenspannung zwischen der wasserreichen und der ölreichen Phase
σ_{ac}	-	Grenzflächenspannung zwischen der wasserreichen und der tensidreichen Phase
σ_{bc}	-	Grenzflächenspannung zwischen der ölreichen und der tensidreichen Phase
ΔT	-	Temperaturintervall, in dem ein nichtionisches Tensid (C_iE_j) seine Löslichkeit von wasser- nach öllöslich ändert (in Systemen mit einem Dreiphasenkörper beschreibt ΔT dessen temperaturabhängigen Existenzbereich)
$\bar{T}$	-	mittlere Temperatur von ΔT
T_α	-	Temperatur des oberen kritischen Punkts cp_α im System Öl/nichtionisches Tensid
T_β	-	Temperatur des unteren kritischen Punkts cp_β im System Wasser/nichtionisches Tensid
T_u bzw. T_l	-	obere bzw. untere Temperatur von ΔT
T_{uc} bzw. T_{lc}	-	kritische Temperatur eines oberen bzw. unteren kritischen Punkts

Anhang B

Bestimmung der Zusammensetzung zweier koexistierender Phasen einer binären Mischung über das Hebelgesetz

Ist das Phasendiagramm einer Mischung bei konstantem Druck bekannt, so läßt sich über eine Massenbilanz das Verhältnis der Stoffmengen in den koexistierenden Phasen angeben.

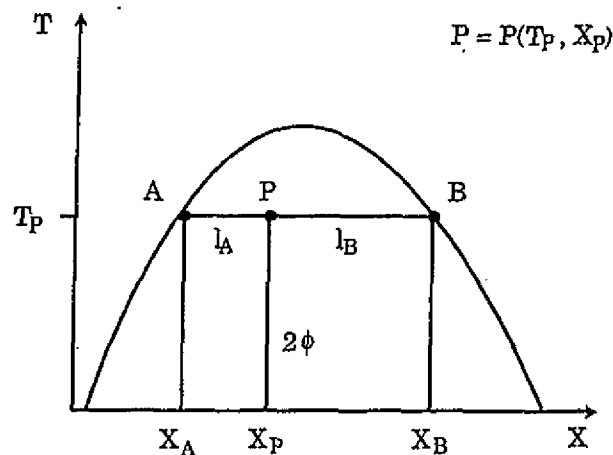


Abb. B1: Veranschaulichung des Hebelgesetzes an einem binären System mit einer unteren Mischungslücke

Eine Mischung der Zusammensetzung X_P bei einer Temperatur T_P bildet im Phasendiagramm den Punkt P innerhalb der Mischungslücke, d.h. es kommt zur Entmischung des Systems in die Phasen A und B . Die Zusammensetzung dieser beiden Phasen ergibt sich aus den Abständen l_A und l_B des Punktes P von der Phasengrenze und den Massen der Phasen m_A und m_B nach Gleichung B1.

Nach dem Hebelgesetz gilt:

$$m l_A = m l_B \quad (\text{Gl. B1})$$

Entsprechend der Bezeichnungen in Abbildung B1 lassen sich die Abstände l_A bzw. l_B über die Massenbrüche wie folgt ausdrücken:

$$m_A (X_P - X_A) = m_B (X_B - X_P) \quad (\text{Gl. B2})$$

Für die Auswertung von Phasendiagrammen sind die diskreten Stoffgehalte X_A und X_B der beiden koexistierenden Phasen zu berechnen. Da zur Beschreibung eines Systems mit zwei Unbekannten, hier X_A und X_B , mindestens zwei Gleichungen erforderlich sind, muß eine weitere Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Phasen und ihren Massen aufgestellt werden. Eine der Gleichung B2 äquivalente Beziehung ist für jede Probe zu erhalten, deren Ausgangszusammensetzung im Bereich der Mischungslücke liegt. Für eine Probe Q deren Zusammensetzung X_Q innerhalb des Zweiphasenbereichs liegt und die bei einer Temperatur T_P in die Phasen C und D mit den Massen m_C und m_D separiert, gilt entsprechend der Gleichung B2:

$$m_C (X_Q - X_C) = m_D (X_D - X_Q) \quad (\text{Gl. B3})$$

Die bei der Entmischung der Proben P und Q entstehenden Phasen A und B, bzw. C und D besitzen bei gleicher Temperatur dieselbe Zusammensetzung. Daher kann man schreiben:

$$X_A = X_C \quad \text{und} \quad X_B = X_D$$

Damit ergibt sich aus Gleichung B3

$$m_C (X_Q - X_A) = m_D (X_B - X_Q) \quad (\text{Gl. B4a})$$

$$X_Q - X_A = m_D / m_C (X_B - X_Q) \quad (\text{Gl. B4b})$$

Aus Gleichung B2 erhält man einen analogen Ausdruck

$$X_P - X_A = m_B / m_A (X_B - X_P) \quad (\text{Gl. B5})$$

Dieser läßt sich umformen zu

$$X_A = X_P - m_B / m_A (X_B - X_P) \quad (\text{Gl. B6})$$

In diesem Ausdruck sind alle Größen bis auf X_A und X_B bekannt bzw. zugänglich. Die Ausgangszusammensetzung X_P der Probe P ist vorgegeben, die Massen m_A und m_B der koexistierenden Phasen lassen sich aus den Phasenvolumina und ihrer Dichte berechnen. Zur Berechnung von X_A ist ein Ausdruck für X_B notwendig. Durch Subtraktion der Gleichung B4b von Gleichung B5 erhält man mit angegebener Substitution

$$X_P - X_Q = X_B (S - T) - X_P (S - T X_Q / X_P) \quad (\text{Gl. B7})$$

mit

$$S = m_B / m_A$$

$$T = m_D / m_C$$

Aus Gleichung B7 ist der gesuchte Ausdruck für X_B erhältlich

$$X_B = X_P (1 + S) - X_Q (1 + T) / (S - T) \quad (\text{Gl. B8})$$

Durch Einsetzen der Substitutionen S und T in Gleichung B8 ergibt sich der vollständige Term für die Zusammensetzung X_B der oberen Phase zu

$$X_B = X_P (1 + m_B / m_A) - X_Q (1 + m_D / m_C) / (m_B / m_A - m_D / m_C) \quad (\text{Gl. B9})$$

Mittels der Gleichungen B6 und B9 lassen sich die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen der Proben P bzw Q bei T_P berechnen. Werden auf diese Weise die Zusammensetzungen beider Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, so läßt sich im binären Phasendiagramm die Phasengrenze einzeichnen.

Anhang C

Korngrößenverteilungskurven der verwendeten Bodenmaterialien

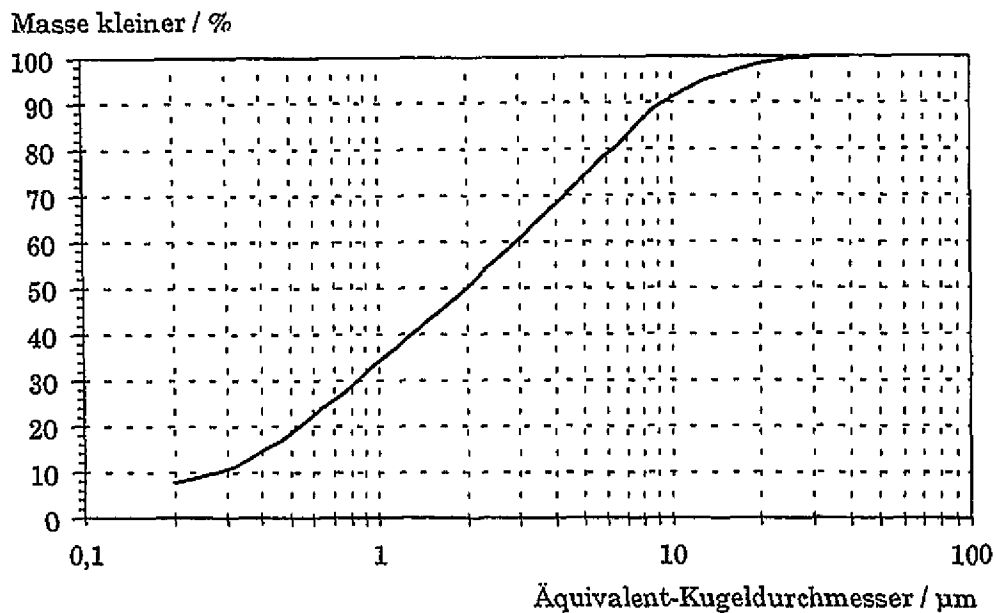


Abb. C1: Korngrößenverteilungskurve der real kontaminierten Bodenprobe

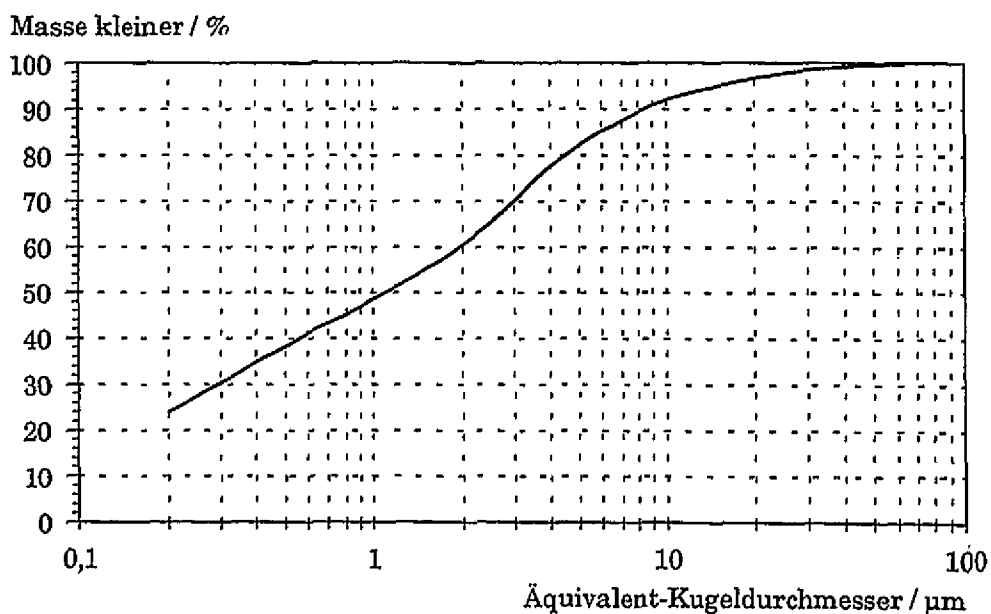


Abb. C2: Korngrößenverteilungskurve der künstlich kontaminierten Bodenprobe (Calciumbentonit)

Anhang D

Herleitung der Gleichung 4.3 zur Beschreibung der Extraktionskinetiken

Da die PAH-Belastung der verwendeten Bodenmaterialien im ppm-Bereich liegt, kann man von einer sehr kleinen Belegung des Bodens ausgehen. So lässt sich die zeitliche Änderung der adsorbierten Menge Q , die Extraktionskinetik, über einen linearen Ansatz mit Gleichung D1 beschreiben.

$$\frac{dQ}{dt} = k_a c - k_d Q \quad (\text{Gl. D1})$$

Hierin berücksichtigen $k_a c$ den Beitrag der Adsorption
 $k_d Q$ den Beitrag der Desorption

Mit

$$Q = Q_0 - \frac{V}{m} c \quad (\text{Gl. D2})$$

Q_0 = Ausgangsbelastung des Bodens

$\frac{V}{m} c$ = vom Boden abgelöste Schadstoffmenge in der Lösung

ergibt sich für Gleichung D1

$$\frac{d(Q_0 - \frac{V}{m} c)}{dt} = k_a c - k_d (Q_0 - \frac{V}{m} c) \quad (\text{Gl. D3})$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{m}{V} k_d Q_0 - (\frac{m}{V} k_a + k_d) c$$

Mit der Substitution

$$f = \frac{m}{V} k_d Q_0$$

$$g = (\frac{m}{V} k_a + k_d)$$

folgt

$$\frac{dc}{dt} = f - g c = g \left(\frac{f}{g} - c \right) = -g \left(c - \frac{f}{g} \right) \quad (\text{Gl. D4})$$

Mit

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d\left(c - \frac{f}{g}\right)}{dt} = -g \left(c - \frac{f}{g} \right) \quad (\text{Gl. D5})$$

erhält man

$$\int_{c=0}^c \frac{d\left(c - \frac{f}{g}\right)}{c - \frac{f}{g}} = -g \int_{t=0}^t dt \quad (\text{Gl. D6})$$

Die Integration von Gleichung D6 liefert nach Umformung und Einsetzen der substituierten Terme mit Gleichung D8 einen Ausdruck für die extrahierte Menge Schadstoff zum Zeitpunkt t

$$\ln \left| c - \frac{f}{g} \right| - \ln \left| \frac{f}{g} \right| = -g t \quad (\text{Gl. D7})$$

$$\ln \left(1 - \frac{g}{f} c \right) = -g t$$

$$c = \frac{f}{g} (1 - e^{-g t})$$

$$c = \frac{\frac{m}{V} k_d Q_0}{\frac{m}{V} k_a + k_d} \left(1 - e^{-\left(\frac{m}{V} k_a + k_d\right) t} \right)$$

mit $b = \frac{m}{V} k_a + k_d$

$$\boxed{c(t) = c_{\infty} (1 - e^{-bt})} \quad (\text{Gl. D8})$$

Herrn Prof. M.J. Schwuger, Leiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie des Forschungszentrums Jülich, danke ich für die interessante Themenstellung und die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten.

Für die Übernahme des Koreferats, die wertvollen Korrekturen und das Interesse an dieser Arbeit danke ich **Herrn Prof. M. Braun** und **Herrn Dr. R. Schomäcker**.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Dr. F.-H. Haegel** für die Betreuung, seine Unterstützung und die ständige Diskussionsbereitschaft während dieser Arbeit.

Frau Dr. K. Bonkhoff sei für die anregenden Diskussionen und Ihre stete Hilfsbereitschaft gedankt.

Herrn Prof. M. Kahlweit, Leiter des Instituts für Biophysikalische Chemie des Max-Planck Instituts Göttingen und **Herrn Prof. H.-F. Eicke**, Leiter des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Basel, danke ich für die sehr wertvollen Gespräche und Diskussionen zum Thema Mikroemulsionen.

Desweiteren sei **Herrn Dipl. Chem. L. Peschke**, **Frau Dipl. Chem. M. Wittmann**, **Frau Dipl. Ing. H. Schlimper** und **Frau Dipl. Chem. K. Mönig** für ihre Hilfe gedankt.

Für die Unterstützung bei der Erstellung von Phasendiagrammen und der Durchführung von Extraktionsversuchen danke ich **Frau Dipl. Ing. E. Mainz**.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Instituts für Biotechnologie 3 **Herrn Dr. L. Webb**, **Frau Dipl. Biol. C. Eschner**, **Herrn Dipl. Biol. M. Kleespies** und **Frau Dipl. Biol. H. Peter**.

Frau C. Burichter, Mitarbeiterin des Instituts für Biotechnologie 2, danke ich für die hilfreiche Unterstützung bei den polarimetrischen Messungen.

Bei **Herrn Dr. F. Metz**, **Micromeritics GmbH**, bedanke ich mich für die Installierung und zeitweilige Überlassung des SediGraph 5100 nebst Probengeber, Rechner und Software zur Partikelgrößenbestimmung der verwendeten Bodenfraktionen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau, die durch ihr Verständnis und Ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Oktober, 1994
Wolfgang Clemens

JüI-3028
Februar 1995
ISSN 0944-2952