



# MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

## Sorption ausgewählter organischer Modellsubstanzen an Reifenmaterialien

verfasst von / submitted by

Manuel Schönhofer, BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of  
Master of Science (MSc)

Wien, 2018 / Vienna 2018

Studienkennzahl lt. Studienblatt /  
degree programme code as it appears on  
the student record sheet:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /  
degree programme as it appears on  
the student record sheet:

Erdwissenschaften / Earth Sciences

Betreut von / Supervisor:

Univ. Prof. Dr. Thilo Hofmann



## i. DANKSAGUNG

Für die Unterstützung bei dieser Arbeit und meines Studiums möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken.

Herrn Univ.-Prof. Dr. Thilo Hofmann und Herrn Dr. Hüffer für die Bereitstellung des Themas und der Möglichkeit, die Masterarbeit zu schreiben.

Maren Wehrhahn, die mir zu jeder Tageszeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Petra Körner, die immer sofort zur Stelle war, wenn das GC-MS wieder mal durchgebrannt, abgestürzt, hängen geblieben oder aus allgemeiner Unlust nicht mehr funktionierte. Wolfgang Obermayer, den ich regelmäßig vor neue EDV-technische Herausforderungen stellen musste, die er mit Bravour löste.

Ein besonderer Dank geht an Stefan, der mir bei Frust die seelische Unterstützung bot, dieses Studium durchzuführen und an meine Eltern und Geschwistern die an mich glaubten.

Ich danke allen Menschen, die mich auf diesem Weg begleitet haben und widme ihnen deshalb die folgenden Seiten.

## ii. EIDESSTAATLICHE ERKLÄRUNG

Mit meiner Unterschrift versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt zu haben. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch an keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Wien im Mai 2018

Manuel Schönhofer, BSc





### iii. ZUSAMMENFASSUNG

Die vielfältige Verwendungsweise von Plastik, sei es als Gehäuseteile oder als Mikroplastik in Scheuermitteln führte seit den 1950er Jahren zu einem rasanten Anstieg im globalen Bedarf. (Mikro-) Plastik kann durch seine hohen Sorptionskapazitäten organische Substanzen aufnehmen und könnte dadurch zu einem toxikologischen Risiko werden. Zusätzlich führen die hohen Produktionszahlen und der unvorsichtige Einsatz von Plastik zu einem starken Eintrag in die Umwelt. Besonders Reifengranulat (TCR) erfreut sich als günstige Alternative zu elektrochemischen und photochemischen Methoden zur Entfernung von Schadstoffen sowie Aktivkohle als Passivsammler größter Beliebtheit und wird oft auch bewusst in der Bauindustrie als Zement-Verbundstoff und Füllmaterial für Sportplätze in die Umwelt eingetragen. Da TCR als Elastomer in vielen Statistiken nicht als Plastik geführt wird, wird dieses bisher als potentielles Risiko ignoriert und deshalb nur wenig untersucht. Die seltenen Studien zu diesem Thema belegen jedoch große Sorptionskapazitäten. Als Grund wird der hohe Anteil an Kohlenstoff vermutet. Welche molekularen Eigenschaften das Sorptionsverhalten beeinflussen ist weitgehend unerforscht, doch scheinen Hydrophobizität und Polarität der organischen Materialien den größten Einfluss auf die hohen Sorbatkonzentrationen am TCR zu haben.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, einige dieser Wissenslücken um das TCR und dessen häufigsten Bestandteile Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Industrieruß (CB) zu untersuchen, die molekularen Wechselwirkungen zu identifizieren und diese mittels Sorptionsisothermen zu beschreiben. Zusätzlich wird mit verschiedenen wissenschaftlichen Methoden versucht, einige der Materialeigenschaften von CB, SBR und TCR zu definieren.

Erwartet wird, aufbauend auf der vorhandenen Literatur, dass CB der Hauptträger der Sorptionseigenschaften von TCR ist und dass sich SBR stark davon unterscheidet. Zusätzlich wird Hydrophobizität und Polarität als maßgebliche Wechselwirkungen der Sorption angenommen, die jedoch von weiteren Eigenschaften, wenn auch in einem geringeren Ausmaß, verstärkt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass CB, SBR und TCR eine große Sorptionsaffinität gegenüber den gewählten Sorbaten besitzen, diese jedoch nicht ausschließlich durch die Hydrophobizität und Polarität der organischen Moleküle gesteuert werden. Als sekundäre Sorptionseigenschaften wurden die Molekülstruktur, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und Aromatizität identifiziert. Nicht bestätigt werden konnte die Hypothese, dass der CB-Anteil im TCR die Sorption dominiert. Die Sorptionsisothermen lassen auf ein ähnliches Sorptionsverhalten zwischen SBR und TCR schließen, welches von CB verschieden ist. SBR kann somit als Hauptverursacher der Sorption im TCR identifiziert werden. CB hat auf die Sorption nur einen geringen Einfluss, möglicherweise dadurch bedingt, dass die Poren des CB mit Polymer verfüllt sind.

Die Sorptionsisothermen belegen bei allen verwendeten Sorbaten nichtlineare Adsorption durch Überlastung der Bindungsplätze an der Oberfläche des CB. SBR und TCR besitzen bei unpolaren Substanzen lineare Adsorption, während bei polaren Substanzen Nichtlinearität überwiegt. Bei Letzteren konnten die exakten Ursachen nicht eindeutig bestimmt werden, sind aber vermutlich durch Wechselwirkungen zwischen polaren Wassermolekülen erklärbar. Dadurch kommt es zu reduzierten Wechselwirkungen mit dem Sorbenten.

#### iv. ABSTRACT

Since the 1950s the various application area of plastic leads to an increased global plastic production from chassis parts to scouring agents. Due to the high sorption capacity (micro-) plastics can accumulate potential toxic organic substances and potentially become a serious risk for humans and the nature. Additionally, the high production rates and the careless usage of plastics lead to an increased discharge into the environment. Especially tire crumb rubber (TCR) becomes a cheap alternative for various electrochemical and photochemical methods to remove toxic substances and as a replacement for charcoal which is highly in use as passive sampler. The usage of TCR as common filling material for turf fields and additive for concrete leads to an increased discharge into environment. TCR counts as elastomer and therefore it rarely becomes mentioned in statistics. Only few scientists have worked on TCR and its influence on the environment. The few studies which exist confirm high sorption capacities due to the high carbon black (CB) content. Nevertheless, there are no studies which deal with the molecular processes which influences the sorption properties. It seems that the hydrophobicity and polarity of organic substances have the highest influence on the sorbate concentration on the sorbent.

Therefore, this work should increase the knowledge of TCR and its most common components styrene-butadiene-rubber (SBR) and CB. The aim of this study will be to identify the sorption properties due to sorption isotherms and the characterisation by common scientific methods.

It is expected, that CB has the major influence on the sorption properties of TCR and therefore the sorption isotherms are quite similar. On the other hand, the sorption isotherms of SBR differ from CB and TCR. Hydrophobicity and polarity of a substance are expected to have the highest influence on the overall sorption properties. These sorption gets strengthen or weakened by additional processes.

The results confirm that CB, SBR and TCR have a high sorption affinity for the chosen sorbates, which are mostly but not only forced by hydrophobicity and polarity of the molecules. These secondary

properties which get identified are the molecular structure, dipole-dipole-interactions, Van-der-Waals-forces and the aromaticity. On the other hand, the results confirm that SBR has the highest influence on sorption properties of TCR and not CB as it is expected by some studies. CB has very less influence on the overall sorption of TCR and can be neglected. The main reason for this behaviour could be that the pores of CB are filled with polymer.

The sorption isotherms confirm a nonlinear adsorption on CB for all substances due to the overloading of possible sorption sites on the surface of CB. SBR and TCR have a linear sorption trend for nonpolar substances and a nonlinear sorption trend for polar substances. The reason for nonlinearity for polar substances cannot be fully explained with the used methods but maybe the interaction between (polar) water molecules reduces the overall sorption on the sorbent.

# Inhalt

DANKSAGUNG .....	III
EIDESSTAATLICHE ERKLÄRUNG .....	IV
ZUSAMMENFASSUNG.....	V
ABSTRACT .....	VII
BILDVERZEICHNIS .....	X
TABELLENVERZEICHNIS .....	XI
LISTE VON ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLEN .....	XII
1. EINLEITUNG .....	1
1.1. Hintergrund .....	1
1.2. Theoretische Grundlagen zu Sorption.....	4
1.3. Zweck dieser Studie.....	8
2. MATERIAL UND METHODEN .....	10
2.1. Material .....	10
2.2. Charakterisierung .....	12
2.3. Kinetik.....	17
2.4. Sorptionsisothermen.....	18
2.5. Bestimmung des dominierenden Sorptionsmodus.....	19
2.6. Fehlerrechnung und Fehlerfortpflanzung .....	21
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	23
3.1. Charakterisierung .....	23
3.2. Sorptionsisothermen.....	34
4. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSSICHT.....	49
5. LITERATUR UND QUELLENVERZEICHNIS.....	52

## Bildverzeichnis

Abbildung 1: Struktur von Styrol-Butadien-Kautschuk .....	3
Abbildung 2: Einfluss der Rauheit einer Oberfläche auf die Oberflächenenergieverteilung.....	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Schwellprozesses von SBR .....	12
Abbildung 4: IR-Spektrum für SBR im Vergleich mit dem ATR/IR-Spektrum .....	24
Abbildung 5: IR-Spektrum für TCR.....	26
Abbildung 6: IR eines Offroad-Reifen, bei dem vermutet wird, dass er Silizium enthält.....	26
Abbildung 7: Porengrößenverteilung im Vergleich zu (48).....	28
Abbildung 8: CB im Rasterelektronenmikroskop .....	30
Abbildung 9: Vergleich von CB mit Goldpartikel .....	31
Abbildung 10: SBR im Rasterelektronenmikroskop .....	31
Abbildung 11: TCR im Rasterelektronenmikroskop .....	32
Abbildung 12: Konzentration von n-Hexan am Sorbent ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit.....	34
Abbildung 13: Sorptionskinetik von Naphtalin an Polystyrol.....	36
Abbildung 14: Vergleich von Sorptionsisothermen der untersuchten Sorbate an CB, SBR und TCR ...	41
Abbildung 15: Sorptionsisothermen an CB, SBR und TCR.....	43
Abbildung 16: Sorptionsisothermen, normiert gegenüber der Hydrophobizität .....	45
Abbildung 17: Sorption von Phenanthren an TCR.....	46

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften ausgewählter Sorbate. ....	11
Tabelle 2: Weitere chemische Verbindungen .....	11
Tabelle 3: Messparameter die für die Partikelgrößenanalyse verwendet wurden .....	13
Tabelle 4: Einstellungen der Methoden am GC-MS .....	18
Tabelle 5: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der Partikelgrößenanalyse .....	24
Tabelle 6: Überblick über die identifizierten Wellenzahlen bei SBR und TCR.....	27
Tabelle 7: Übersicht über die gemessenen Porenvolumina und spezifischer Oberfläche.....	29
Tabelle 8: gemessene Glasübergangstemperatur von SBR und TCR .....	32
Tabelle 9: Konzentrationen am Sorbenten in $\mu\text{g}/\text{kg}$ und statistische Werte der Kinetiktests.....	35
Tabelle 10: Konzentration des Sorbents in $\mu\text{g}/\text{kg}$ nach 9, 14 und 21 Tagen .....	36
Tabelle 11: Zusammenfassung von $K_{ow}$ , $K_f$ , $n$ , $R^2$ und $K_d$ -Wert ( $K_d$ ) für die ausgewählten Sorbate .....	37
Tabelle 12: Auswahl an Freundlich-Exponenten für ausgewählte Sorbate an Kohlenstoff.....	39
Tabelle 13: Vergleich der Sorptionsisothermen: Freundlich & Langmuir-Modell .....	47
Tabelle 14: Übersicht über Sorptionsrate $K_n/K_c$ bei steigender wässriger Konzentration.....	48

## Liste von Abkürzungen und Symbolen

Å	Ångström
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
CB	Industrieruß
$c_a$	Konzentration der Gasphase ( $\mu\text{g/l}$ )
$c_s$	Beladung der Festphase ( $\mu\text{g/kg}$ )
$c_w$	Konzentration in wässriger Lösung ( $\mu\text{g/l}$ )
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
i	laufender Index
IR	Infrarotspektroskopie
ITEX	In-Tube-Extraction-Methode
$K_a$	Verteilungskoeffizient Alkane
$K_{AW}$	Sauerstoff-Wasser-Verteilungskoeffizient
$K_d$	Verteilungskoeffizient zwischen der sorbierten Menge am Feststoff und wässriger Phase
$K_c$	Verteilungskoeffizient Cycloalkane
$K_f$	Freundlich-Koeffizient [ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) (\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$ ]
$K_{HW}$	Hexadecan-Wasser-Verteilungskoeffizient
$K_L$	Langmuir-Koeffizient
$K_{OW}$	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
MF	Molekulare Formel
MeOH	Methanol
n	1. Freundlich-Exponent; 2. Testgröße (Fehlerrechnung)
OM	organische Materie
$P_0$	Sättigungsdruck
PAH	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
$P_i$	Gleichgewichtsdruck
ppLFER	Poly-Parameter-Linear Free Energy Relationships
REM	Rasterelektronenmikroskop
rpm	Bei rotierenden Schüttlern die Anzahl der Umdrehungen/Minute; bei Horizontalschüttlern die Frequenz (1/min) (Rounds per Minute)
s	Standardabweichung
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SW	Löslichkeit (g/L)
TCR	Reifengranulat
$T_g$	Glasübergangstemperatur
VOC	flüchtige organische Verbindungen
x(quer)	Mittelwert
$x_i$	Messgröße
$\Gamma_{\max}$	Adsorptionsmaximum des Langmuir-Modells ( $\mu\text{g/kg}$ )

# 1. EINLEITUNG

## 1.1. Hintergrund

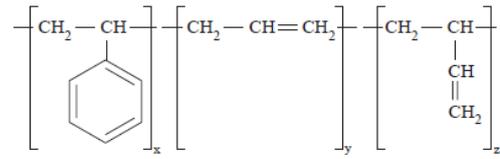
Seit den 1950er Jahren wird Plastik global intensiv produziert (1). Plastik zählt zu den synthetischen Polymeren und bezeichnet Makromoleküle, welche durch die Aneinanderreihung gleicher chemischer Einheiten entstehen (1). Dies erfolgt durch die sogenannten Polymerisationsreaktionen. Die vielfältige Verwendungsweise von Plastik führte zu zahlreichen Anwendungsgebieten, sei es als Gehäuseteile oder als Mikroplastik in Scheuermitteln. Mikroplastik beschreibt synthetische Feststoffe mit einem hohen Polymeranteil und einer Partikelgröße von kleiner als 5 mm. Sie sind wasserunlöslich, biologisch nicht abbaubar (2) und gelten als biochemisch inert, interagieren also nicht mit dem Organismus. Diese Eigenschaften machen sie zur gesundheitlich unbedenklichen Alternative zu Silikatkügelchen in Zahnpasta und Peelings (3). Problematisch wird es erst, wenn Mikroplastik durch sein hohes Sorptionsvermögen Schadstoffe anreichert und diese lokal wieder abgibt (4). Auch Industrieruß (CB) als Bestandteil von Reifenmaterialien verfügt das Potential, Schadstoffe aufzunehmen. In diesem Fall wird von einem potentiellen gesundheitlichen Risiko ausgegangen (5). Die gesundheitsschädlichen Auswirkungen von mit polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) angereichertem CB wurden an Fibroblast-Zellen getestet (6). Die Ergebnisse zeigen, dass der Großteil der Schadstoffe zwar im Kohlenstoff gebunden bleibt, aber dennoch einen zellschädigenden Effekt aufweist. Eine ähnliche Studie anhand von kleinen Partikel von  $< 1 \mu\text{m}$  wurde an Miesmuscheln getestet. Am Ende der Studie zeigten die Miesmuscheln durch scharfe Kanten des Mikroplastiks durch physikalisch-morphologische Schadwirkung erhöhte Entzündungswerte. Ähnliche Effekte auf den menschlichen Organismus wurden bisher nicht untersucht (7).

Trotz der potentiellen Risiken führt die vielfältige Verwendungsweise zu einem weiterhin steigenden Bedarf. Im Jahr 2010 (8) überschritt die Jahresproduktion 300 Millionen Tonnen. 4% der jährlichen Ölproduktion wird für die jährliche Plastikproduktion aufgewendet. Etwa ein Drittel dieses Plastiks

endet als Verpackungsmaterial, welches einmal verwendet und anschließend weggeworfen wird (8). Dies führte durch Misswirtschaft begünstigt, zu einem steigenden Eintrag von Plastik in die Umwelt. Die negativen Auswirkungen von Plastik wurden in den letzten Jahren durch kilometergroße Plastikinseln im Nordatlantik (9) oder Nanoplastik (< 1mm) (10) in der Nahrungskette sichtbar (11) (12). Seit etwa dreißig Jahren wird das Verhalten von Plastik in den Ozeanen verstärkt untersucht und wurde bereits als globales Umweltproblem identifiziert (7) (13) (14). Das Verhalten von Plastik auf den Kontinenten bzw. in Flüssen wurde hingegen nur wenig erforscht (15). Essentielle Fragen, wie sich Plastik im Süßwasser oder im Boden verhält, können bisher nur unzureichend beantwortet werden (16). In Österreich werden 875.000 Jahrestonnen Plastikmüll durch achtloses Wegwerfen (Littering) in die Umwelt eingetragen. Dies entspricht etwa 0,5% der österreichischen Plastikproduktion (7). Dazu kommen zusätzlich 6.766 Tonnen an Plastik, die durch den Eintrag aus Autoreifen entstehen und leicht in den Boden und in das Grundwasser gelangen können (7). Dort tendieren Plastik und Reifen dazu, durch Sonnenlicht und Wettereinflüsse wie Regen und Wind zu altern und durch Fraktionierungsprozesse zu Mikroplastik zu werden (7). Die häufigsten Plastiktypen in der Umwelt sind hierbei Polyethylen (38%), Polypropylen (24%), Polyvinylchloride (19%) Thermoplastisches Polyester (7%) Polystyrol (6%) und Nylon (3%) (17). Aktuell konzentriert sich die Wissenschaft eher auf die drei häufigsten genannten Polymere. Natürlicher und künstlicher Gummi wurde bisher in der Forschung nur wenig untersucht und es existieren noch zahlreiche Wissenslücken (18). Grund dafür könnte sein, dass sie durch ihre elastische Verformbarkeit nicht als Kunststoff gelten und deshalb oft in Statistiken nicht berücksichtigt werden, obwohl sie laut ISO 472:2013 (19) dem Plastik zuzurechnen sind.

Gummi wird in großen Mengen als Autoreifen (TCR) entweder unbeabsichtigt durch Abrieb oder beabsichtigt als Recyclingmaterial in die Umwelt eingetragen. So ist Reifengranulat (TCR) ein beliebtes Füllmaterial für Sportplätze (20). TCR stellt mit 66% den größten Anteil aller künstlichen Mikroplastikpartikel dar, die nicht erst durch Fragmentierungsprozesse in der Umwelt entstehen (21).

Die Zusammensetzung von Reifen ist vielfältig und ein streng gehütetes Geheimnis der Reifenhersteller. Somit ist die exakte Zusammensetzung in der Regel nicht bekannt. Die Hauptbestandteile sind jedoch eine Kombination aus Naturkautschuk von *Hevea*



**Abbildung 1:** Struktur von Styrol-Butadien-Kautschuk  
(Quelle: Ebewele (2000) (1))

*brasiliensis* (Kautschukbaum), Styrol-Butadien-Kautschuk

(SBR) (Abbildung 1) und Polybutadien mit einem hohen Anteil an Industrieruß (CB) als Füllmaterial (22-40%) welcher als UV-Schutz dient (18). Durch die Beigabe von Schwefel (1-4%) und Zinkoxid (1%) als Katalysator wird der Kautschuk vulkanisiert und erhält dadurch seine plastische Verformbarkeit. Aromatische Öle machen den Reifen geschmeidiger und verbessern die Bodenhaftung bei Feuchtigkeit (18). Weitere Inhaltsstoffe sind Weichmacher, Streckmittel und Siliziumdioxid als CB-Ersatz (18).

Obwohl bekannt ist, dass TCR organische Substanzen aufnehmen kann, wird Reifengranulat weiterhin intensiv als Gummi-Zement-Verbundstoff in der Bauindustrie (22), Füllmaterial für Deiche (23), Sportplätze und Kunstrasen (20) und für den Bau künstlicher Riffe (24) verwendet.

Reifengranulat besitzt hohe Sorptionskapazitäten (25) und wird deshalb als günstige Alternative zu elektrochemischen (26) und photochemischen (27) Methoden zur Entfernung von Schadstoffen eingesetzt. Zusätzlich dient es auch als günstiger Ersatz für Aktivkohle als Passivsammler (25) um organische Schadstoffe insbesondere polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAHs) und flüchtige organische Verbindungen (VOCs) aus Gewässern zu entfernen. Die Wechselwirkungen, die diese Sorptionsprozesse bedingen sind umkehrbar (reversibel) und führen dadurch zu einem besonderen Absorptions-, und Adsorptionsverhalten, welches bis heute nur teilweise untersucht wurde (4). Vermutet wird, dass CB dank seiner hohen Sorptionskapazität zur Sorption im TCR beiträgt (25) (28). Weitere Untersuchungen der molekularen Phasentransferprozesse sind notwendig um Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen organischer Substanzen in wässriger Umgebung zu erhalten. Aufgrund seiner komplexen chemischen Zusammensetzung ist der Einfluss der einzelnen Komponenten auf das Gesamtverhalten von TCR bisher nur wenig untersucht worden.

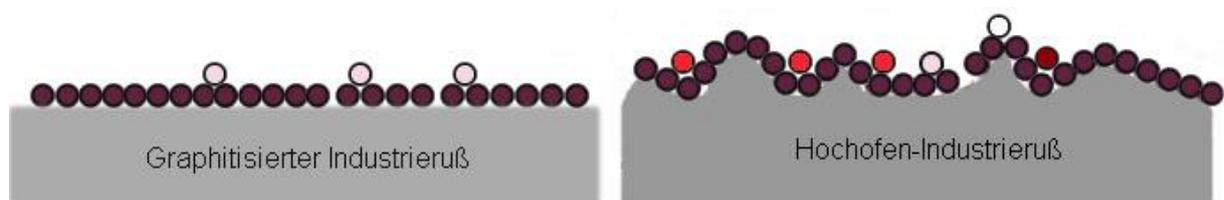
## 1.2. Theoretische Grundlagen zu Sorption

Unter Sorptionsprozessen werden Verteilungsprozesse einer Substanz zwischen zwei Phasen verstanden, die durch physikalische und chemische Prozesse entstehen. In diesem Zusammenhang wird zwischen Adsorption, die Verteilung auf eine zweidimensionale Oberfläche und andererseits Absorption, das Eindringen einer Substanz in eine dreidimensionale Matrix verstanden (29).

Sorption ist deshalb wichtig, da dieser Prozess den weiteren Verbleib von Chemikalien stark beeinflusst. Dabei unterscheidet man zwischen gelöster Substanz welche potentiell sorbiert werden kann (Sorptiv), dem Material, welches sorbiert wird (Sorbat) und der jeweiligen Oberfläche mit der interagiert wird (Sorbent) (30). Die wichtigsten Sorptionsprozesse sind hierbei reversible elektrostatische Wechselwirkungen. Spezifische Adsorptionen und Chemisorption verbinden sich hingegen mit der Oberfläche. Die Kinetik ist in der Regel langsamer und stabiler. In diese Kategorie fallen auch Komplexbildner, Verbindungen mit Wasserstoffbrücken und hydrophobe Wechselwirkungen (31). Wasserstoffbrückenbindungen sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die zwischen Wasserstoffatomen an stark elektronegative Atome gebunden sind und einem freien Elektronenpaar eines elektronegativen Atoms in einem anderen Molekül stattfinden (32). Eine Substanz besitzt einen Dipol, wenn die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls nicht gleichmäßig verteilt ist (32). Besitzt das Molekül sowohl positiv und negativ geladene Enden, gelten sie als „polar“. Ist die Ladung im Molekül gleichmäßig verteilt, so gilt sie hingegen als „unpolar“ (32). Polare und unpolare Substanzen sind miteinander nicht mischbar (32). Unpolare Substanzen können somit nicht in polaren wässrigen Lösungen vermischt werden und gelten deshalb als „hydrophob“. Hydrophobe Wechselwirkungen basieren somit auf dem „Versuch“ zwischen polaren und unpolaren Substanzen eine Phasentrennung zu erreichen. Die unpolaren Substanzen interagieren bereitwillig mit unpolaren Festphasen und werden sorbiert. Für die meisten Anwendungen können die Begriffe „hydrophob“ und „unpolar“, sowie „hydrophil“ und „polar“ als Synonyme verwendet werden. Ausnahmen bilden zum Beispiel die Alkohole. Kurzkettige Alkohole sind eher hydrophil, da durch die

starke Elektronegativität Elektronen aus der Alkylgruppe an das O-Atom herangezogen werden. Dadurch bekommt die Alkylgruppe einen Dipol. In langkettigen Alkoholen besitzt die OH-Gruppe einen geringeren Einfluss auf die Alkylgruppe, wodurch die unpolaren Eigenschaften der Verbindung überwiegen (32). Im weiteren Verlauf wird in dieser Arbeit somit zwischen Polarität und Hydrophobizität unterschieden.

Als letzte und stabilste Form der Sorption zählen Ausfällungen auf der Oberfläche als neue Festphase und Adsorptionsprozesse (31). Diese sind in der Regel nicht mehr reversibel. Als wichtigste Sorbentien in der Umwelt gelten organische Materie (OM), Tonminerale und diverse Oxidverbindungen mit Mangan, Eisen und Aluminium (31). Dabei besitzt organische Materie eine 6 -16x höhere Sorptionskapazität als Mineralphasen (31) und spielt für Sorptionsprozesse deshalb eine wichtige Rolle (1). Ein Grund für diese hohe Sorptionskapazität sind hohe Kohlenstoffgehalte der organischen Materie. Als Grund für die Sorption an Kohlenstoff gilt Oberflächenadsorption, heterogene Verteilung der Bindungsenergien durch Mikroporen (33) und Unterschiede in der Ordnung der Oberfläche (34). Stickstoffmessungen lassen auf einen Anstieg der Oberflächenenergie bei steigender Rauheit des Materials schließen (34). Rußpartikel besitzen eine im Vergleich zu Graphit eine besonders heterogene Oberfläche und somit eine höhere Bindungsenergie (Abbildung 2) (34). Im Zuge dieser Arbeit wird Kohlenstoff in Form von Industrieruß näher untersucht der auch intensiv in der Reifenindustrie eingesetzt wird.



**Abbildung 2:** Einfluss der Rauheit einer Oberfläche auf die Oberflächenenergieverteilung (Quelle: Lapra, Custodero & Simon (2004) (34); stark modifiziert).

Die Sorptionsprozesse werden zumeist durch Sorptionsisothermen mathematisch beschrieben. Sorptionsisothermen beschreiben laut Scheffer & Schachtschabel (31) „Sorptionsgleichgewichte die jedoch keinerlei Auskunft über Kinetik der Adsorptions-, oder Desorptionsprozesse geben.“ Dabei beschreiben diese das Verhältnis eines Sorbats zwischen zweier Phasen und werden in der wissenschaftlichen Praxis mit Hilfe des  $K_d$ -Werts ausgedrückt. Dabei definiert dieser Wert die relative Verteilung der Konzentration zwischen der wässrigen Phase ( $c_w$ ) und Festphase( $c_s$ ). Je nachdem ob das Verhältnis zwischen diesen Phasen konstant bleibt (lineare Sorption) oder sich verschiebt (nicht lineare Sorption) existieren zahlreiche Ansätze diese Sorptionsverhalten zu beschreiben.

Als einfachste Form gilt die lineare Sorption und kann mit dem sogenannten Henry-Modell beschrieben werden (Gleichung 1).

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} \quad \text{(Gleichung 1)}$$

$c_s$  [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] ist hierbei die Beladung der Festphase,  $c_w$  [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ] die wässrige Konzentration und  $K_d$  [ $\text{l}/\text{kg}$ ] der dazugehörige Verteilungskoeffizient. Diese Form wird angewandt, wenn sich das Verhältnis der Phasen mit steigender Sorbatkonzentration nicht verändert, also konstant bleibt (29).

Kommt es zu einer nichtlinearen Sorption, so wird zumeist die empirisch ermittelte Beziehung der Freundlich-Gleichung verwendet (29)(Gleichung 2). Das Freundlich-Modell wird unter der Annahme angewandt, dass es zu keiner Sättigungsbelegung kommt und parallel mehrere Arten von Sorptionsplätzen existieren, die sich in der Menge der freien Energie unterscheiden (29). Dieses Modell kann somit nur weit unterhalb des Sorptionsmaximums angewendet werden, da für diese Gleichung kein Sorptionsmaximum vorgesehen ist. Eine Extrapolation kann deshalb nicht durchgeführt werden, da dies zu falschen Ergebnissen führen könnte (31). Die Isothermen des Freundlich-Modells werden erstellt, indem man die wässrige Konzentration ( $c_w$ ) gegenüber der Konzentration am Sorbat ( $c_s$ ) aufträgt. Die  $K_f$ -Werte entsprechen hierbei dem Schnittpunkt der Regressionslinie während „ $n$ “ die Steigung repräsentiert (29).

$$C_s = K_f \cdot C_w^n \quad \text{(Gleichung 2)}$$

$C_s$  [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] beschreibt hierbei die Konzentration des Sorbents,  $K_f$  [ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}) (\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1})$ ] ist der Freundlich-Koeffizient,  $C_w$  [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ] die wässrige Sorbatkonzentration und  $n$  stellt den Freundlich-Exponenten dar.

Einsetzen in die Henry-Gleichung ergibt folgende Gleichung (Gleichung 3):

$$K_d = K_f \cdot C_w^{n-1} = K_f \cdot \left(\frac{C_a}{K_{aw}}\right)^{n-1} \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Der  $K_f$ -Wert ist hierbei eine Konstante und beschreibt die Aufnahmekapazität einer Substanz (25), während der Freundlich-Exponent ein Maß für die Nicht-Linearität darstellt. Werte von  $n = 1$  gelten hierbei als linear, was bedeutet, dass bei steigender Konzentration der relative Anteil, der sorbiert wird, gleichbleibt (C-Typ-Isotherme). In diesem Fall entspricht die Freundlich Gleichung dem Henry-Modell. In der wissenschaftlichen Praxis gelten Werte zwischen 0,9-1,1 als linear (Zitat: Thorsten Hüffer). Werte ungleich von 1 bedeuten hingegen, dass verschiedene Sorptionsprozesse vonstattengehen oder genauer, dass Sorption seine Bedeutung verliert und andere Prozesse an Bedeutung gewinnen. Werte  $< 1$  deuten auf eine Sättigung des Sorbents hin, wodurch die relative Sorption des Sorbents geringer wird (L-Typ-Isotherme) (35). Werte  $> 1$  sind selten und treten bei niedrigen Konzentrationen in Zusammenhang von polaren funktionellen Gruppen auf. Es wird vermutet, dass in diesem Fall die Komponenten mit Wasser als Sorbent konkurrieren (S-Typ-Isotherme) (35).

Wird eine Sättigung der Sorbentoberfläche erwartet, sollte deshalb auf das Langmuir-Modell gewechselt werden (29)(Gleichung 4).

$$C_s = \frac{\Gamma_{\max} K_L C_w}{1 + K_L C_w} \quad \text{(Gleichung 4)}$$

$\Gamma_{\max}$  entspricht hierbei dem Adsorptionsmaximum (in der Praxis  $C_{s(\max)}$ ) während  $K_L$  den Langmuir-Koeffizienten darstellt und beschreibt die Tendenz, dass ein Stoff auf der Oberfläche adsorbiert wird.

$c_s$  entspricht wieder der Konzentration am Sorbat,  $c_w$  beschreibt die wässrige Konzentration.

Annahmen, die mit Langmuir getroffen werden, sind Monolayer-Adsorption, es existiert nur ein

Sorptionsmechanismus, die adsorbierten Moleküle interagieren nicht miteinander und ein Stoff wird gleichmäßig an der Oberfläche sorbiert (31). Dies bedeutet, dass  $K_L$  als Konstante angesehen wird, was aber nicht zwingend realen Gegebenheiten entspricht (29).

Aus experimentellen Daten kann  $K_L$  und  $\Gamma_{\max}$  ( $= C_{s(\max)}$ ) über eine grafische Regressionsanalyse über die Beziehung  $1/c_w$  gegen  $1/c_s$  hergeleitet werden (29)(Gleichung 5):

$$\frac{1}{c_s} = \left( \frac{1}{c_{s(\max)} K_L} \right) \frac{1}{c_w} + \frac{1}{c_{s(\max)}} \quad (\text{Gleichung 5})$$

$C_{s(\max)}$  kann vom Schnittpunkt der Regressionslinie abgeleitet werden, die Beziehung  $C_{s(\max)} * K_L$  von dessen Steigung.

Müssen große Konzentrationsspannen analysiert werden, so stößt man auch mit Langmuir schnell an die Grenzen. In diesem Fall gibt es verschiedene Ansätze, die eine Kombination von Gleichungen erfordern. Die Beschreibung dieser Isothermen erfolgt mit Hilfe von sogenannten „distributed reactivity models“ (36) (37) (38). Diese Modelle werden in dieser Arbeit jedoch nicht näher behandelt.

### 1.3. Zweck dieser Studie

Ziel dieser Arbeit ist eine Untersuchung der molekularen Wechselwirkungen von TCR mit Hilfe eines Datensets organischer Verbindungen. Diese Wechselwirkungen werden an Hand des Sorptionsverhaltens von TCR und den zugrundeliegenden Hauptbestandteilen SBR und CB untersucht. Im Zuge dessen soll weiter überprüft werden, ob CB tatsächlich das besondere Verhalten von TCR beeinflusst. Die wichtigsten Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbindungen, Hydrophobizität,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung und Dipolmomente sollen erfasst und mit Hilfe von Sorptionsisothermen ausgewertet werden. Die Isothermen werden mit dem Freundlich und Langmuir-Modell getestet und mittels Hydrophobizität der Substanzen korreliert. Weiters werden

verschiedene Charakterisierungsmethoden angewandt, um mehr über die Beschaffenheit der ausgewählten Sorbentien CB, SBR und TCR in Erfahrung zu bringen.

Es wird aufbauend auf der verfügbaren Literatur erwartet, dass Hydrophobizität und Polarität der Substanzen einen großen Einfluss auf das Sorptionsverhalten besitzen, diese aber noch von weiteren Wechselwirkungen gesteuert werden (39), die zwar die Stärke der Sorption, nicht aber die Linearität beeinflussen (40). Ein ähnliches Sorptionsverhalten von CB und TCR wird erwartet und sollte in vergleichbaren Sorptionsisothermen resultieren und sich stark von SBR unterscheiden.

## 2. MATERIAL UND METHODEN

### 2.1. Material

**Sorbentien:** Tire Crumb Rubber (TCR) stammte vom STAW-Sportplatz des KSV-Sportzentrums (Rustenschacherallee 3-5, 1020 Wien), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) (30% Styrol) wurde hingegen in Pelletform von Sigma-Aldrich erworben. TCR und SBR wurden mit Hilfe einer Kryomühle in Zusammenarbeit mit der technischen Universität Wien unter Zuhilfenahme von flüssigen Stickstoff auf eine Größenfraktion  $<500\ \mu\text{m}$  gemahlen und über drei Siebgänge die Korngröße 125-250  $\mu\text{m}$  gewonnen. TCR wurde hierbei trocken, SBR nass gesiebt und anschließend bei  $40^\circ\text{C}$  für drei Tage im Trockenschrank getrocknet und danach mit Hilfe eines Exsikkators für sechs Tage Restfeuchtigkeit entzogen. Der Industrieruß mit einer mittleren Korngröße von 97 nm stammte von PyroPowders und wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet. An diesen Substanzen sollen im Zuge dieser Arbeit die Sorptionseigenschaften getestet werden.

**Sorbate:** Für die Untersuchung der Sorptionseigenschaften an CB, SBR und TCR wurde ein Sorbatset, bestehend aus polaren und unpolaren aromatischen und aliphatischen organischen Substanzen ausgewählt (Tabelle 1), das ein breites Spektrum an möglichen physiochemischen Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbent abdeckt. Alle Substanzen sind hydrophob, erkennbar am positiven  $\log K_{\text{OW}}$ -Wert. Mit diesen Sorbaten wurden sogenannte „Standards“ frisch hergestellt und bei  $4^\circ\text{C}$  in Dunkelheit für maximal drei Wochen gelagert. Die Basis der Standards bildet 0,5 ml Sorbat, das mit MeOH auf 25 ml aufgefüllt wurde. Auf Basis dieses Standards wurden drei weitere Standards mit jeweils einer weiteren Verdünnung von 1:10 hergestellt und umfassen somit vier Größenordnungen. Diese Standards dienen in weiterer Folge als Ausgangsmaterial für die Sorptionsisothermen aus denen anschließend verschiedene Sorbatkonzentrationen gewonnen werden.

**Tabelle 1:** Eigenschaften ausgewählter Sorbate (MF: Molekulare Formel; MW = Molekulargewicht; SW = Löslichkeit; Log K<sub>OW</sub> = logarithmischer Octanol-Wasser-Koeffizient; Log K<sub>AW</sub> = logarithmischer Sauerstoff-Wasser-Koeffizient; Log K<sub>HW</sub> = logarithmischer Hexadekan-Wasser Koeffizient), Lieferanten (VWR-C = VWR Chemicals; Arcos = Arcos Organics; Sigma-A = Sigma-Aldrich), und Reinheitsgrade. Die Daten stammen, sofern nicht anders genannt, vom (41), (29) und (42).

Sorbat	CAS-Nr.	MF	MW [g/mol]	SW [g/L]	Log K <sub>OW</sub> [-]	Log K <sub>AW</sub> [-]	Log K <sub>HW</sub> [-]	Reinheit [%]	Lieferant
<b>Unpolare aliphatische Verbindungen</b>									
n-Hexan	110-54-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,18	0,02	3,29	1,87	4,49	99,3	VWR-C
c-Hexan	110-82-7	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,16	0,07	3,21	0,78	3,91	99,98	Arcos
<b>Unpolare aromatische Verbindungen</b>									
Benzol	71-43-2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	2	1,99	-0,64	2,15	>99,0	Sigma-A
Cl-Benzol	108-90-7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112,56	3,8	2,03	-0,97	2,84	99,5	Sigma-A
<b>Polare Aliphaten</b>									
2,6-Di-Methyl-2-Heptanol	13254-34-7	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	144,25	0,57	3,11	-2,77	1,85 (43)	99,0	Alfa Aesar
<b>Polare Aromaten</b>									
Di-n-Propyl-Ether	111-43-3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102,17	3,8	2,03	-0,97	2,10	>99,0	Sigma-A

**Weitere Chemikalien:** Weitere verwendete chemische Substanzen sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Methanol diente zur Vorbereitung der Kalibrationsstandards, mit CaCl<sub>2</sub> wurde die Elektrolyt-

Hintergrundlösung hergestellt und N<sub>2</sub> als Trägergas wurde für GC-MS-Messungen verwendet.

**Tabelle 2:** Weitere chemische Verbindungen, die im Zuge dieser Arbeit für die Herstellung der Standards und Hintergrundlösungen verwendet wurden.

Verbindung	CAS-Nr.	Reinheit [%]	Lieferant
Methanol	67-56-1	99,95	VWR Chemicals
CaCl <sub>2</sub>	10043-52-4	Reag. Ph Eur (Qualität)	Merck KGaA
N <sub>2</sub>	7727-37-9	99,99	Linde Gas

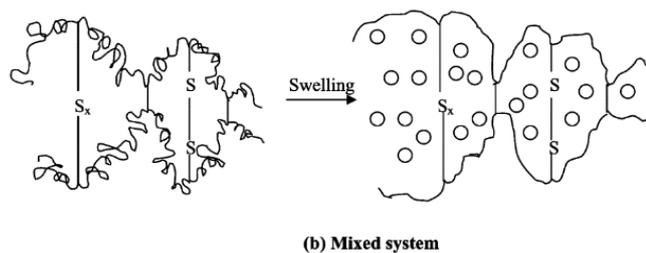
## 2.2. Charakterisierung

Im Zuge der Arbeit wurden die verwendeten Sorbentien CB, SBR und TCR mit verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht, um die Partikeleigenschaften der Sorbenten beschreiben zu können. Dazu zählen Partikelgrößenbestimmung, Infrarotspektroskopie um Informationen über die Oberflächenschwingungen und Materialzusammensetzung zu erhalten, Brunauer-Emmett-Teller-Methode (BET) um die Oberfläche und das Porenvolumen zu bestimmen sowie die Messung der Glasübergangstemperatur. Diese Analysemethoden sowie dessen Probevorbereitung sollen im nächsten Kapitel beschrieben werden.

### Partikelgrößenbestimmung

Verwendet wurde bei dieser Analysemethode ein Gerät der Firma Eyeteck. Kreuzt ein Partikel den rotierenden Laserstrahl, so können über die Dauer der Unterbrechung Rückschlüsse über die Anzahl, Form und Größe der Partikel gewonnen werden.

Mit den Rohdaten können anschließend Korngrößenkurven erstellt und dominierende Kornformen ausgewertet werden. Die Auswertung der Daten wurde vollautomatisch mit der integrierten Software durchgeführt und in einer Microsoft Word-Datei gespeichert. Änderungen der Parameter und Kornsummenkurven waren gerätebedingt nicht möglich.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Schwellprozesses von SBR  
(Quelle: Habeeb & Unnikrishnan (2006)(44))

Mittels Partikelgrößenanalyse wurden zwei Messungen pro Sorbent vorgenommen (Tabelle 3). Die Sorbentien wurden hierbei in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung suspendiert. Erstere wurde unmittelbar nach der Vorbereitung analysiert, zweitere für die Equilibrierung zwei Wochen lang mit einem Horizontalschüttler bei 125 rpm (1/min) geschüttelt. Dieser Schritt war notwendig, um zu

untersuchen, ob es bei SBR und TCR zu einer Veränderung der Partikel wie zum Beispiel einem Quellvorgang kommen kann, der die Sorbenteigenschaften beeinflussen könnte (44) (Abbildung 3). Erwähnt wird in der Literatur eine Einlagerung des Sorbats zwischen die Ketten des SBR (25). Angestrebt wurde eine Messung von 90 Sekunden. Wurde das angestrebte Konfidenzintervall von 95% nicht erreicht, erfolgte eine Verlängerung der Messdauer bis zum Erreichen des erforderlichen Wertes.

**Tabelle 3: Messparameter die für die Partikelgrößenanalyse verwendet wurden**

Einwaage	10 mg
CaCl <sub>2</sub>	10 ml
Laserlinse	10-2000 µm
Laserlinsentyp	A100 (CB); B100 (SBR & TCR)
Rotation der Probe	nein (CB); ja (SBR & TCR)
VideoLens	DW: 10-600 µm
Messzelle	ACM-101 Magnetic Stirrer

### **Infrarotspektroskopie (IR)**

Die Proben wurden mittels Attenuated Total Reflection (ATR)-Spektroskopie gemessen. Dabei wird ein ATR-Kristall mit hohem Brechungsindex mit der Probe in Kontakt gebracht. Das Licht wird durch totale Reflektion an die Grenzfläche des ATR-Kristalls geleitet und interagiert dort mit der Oberfläche des untersuchten Materials (45) (46). Mittels dieser Methode können die Oberflächeneigenschaften von undurchsichtigen Materialien untersucht werden. Dabei wird die Probe mittels Licht angeregt und die Moleküle der Probe in Schwingung versetzt. Jede Schwingung einer Bindung findet bei einer charakteristischen Frequenz der angeregten Strahlung statt (32). Wird also eine Bindung mit der richtigen Frequenz angeregt, kommt es zur Schwingung und die Strahlung dieser Frequenz wird absorbiert (32). Diese Frequenzschwingung wird mittels der sogenannten Wellenzahl ausgedrückt. Über die Stärke der Absorption (=Auslöschung) und der Wellenzahl können mittels eines Infrarotspektrums die Ergebnisse visualisiert werden. Das Infrarotspektrum unterteilt man in den Bereich der funktionellen Gruppen und den Fingerprintbereich (32). Erstere ist charakteristisch für

funktionelle Gruppen während der Fingerprintbereich für ein Molekül als Ganzes typisch ist. Dadurch kann eine Verbindung eindeutig identifiziert werden.

Die Sorbentien wurden bereits vor Beginn dieser Arbeit gemessen und die Spektren für SBR und TCR zur Verfügung gestellt. CB wurde nicht untersucht, da das Material einerseits zu dunkel ist und andererseits keine funktionellen Gruppen aufweist, die mit dem Elektronenstrahl interagieren könnten. Das Gerät erfasst die Wellenzahl und die Totalreflexion. Diese Daten wurden mittels Microsoft Excel ausgearbeitet und daraus ein Infrarot-Spektrum erstellt. Die Auswertung der Messspitzen (Peaks) erfolgte manuell über die zitierte Literatur.

Mittels dieser Methode soll geprüft werden, ob es sich bei den Sorbentien tatsächlich um SBR und TCR handelt oder ob es irgendeine Art von Verunreinigungen aufweist, die die Sorptionsisothermen verfälschen könnten.

### **Brunauer-Emmet-Teller Analyseverfahren (BET)**

BET ist eine Analysemethode, die im Zuge dieser Masterarbeit zur Analyse der Oberfläche und Volumina von Industrieruß durch Gasadsorption angewendet wird. Diese Daten sind notwendig um das Sorptionsverhalten von CB mit Hilfe von Sorptionsisothermen besser beschreiben bzw. erklären zu können. Deren Funktionsweise basiert auf der Ad- und Desorption von Stickstoff abhängig vom Dampfdruck. Für den Versuchsaufbau wurde ein BET-Messgerät des Typs Nova 2000e der Firma Quantachrome Instruments (Boynton Beach, FL, U.S.A.) verwendet.

Der Industrieruß (0,5 g) wurde vierzehn Stunden bei 105°C entgast bis jegliche Feuchtigkeit aus den Porenräumen verdampft ist. Danach wurde die Probe in einem Analysator platziert und evakuiert. Es erfolgte die Einleitung des Adsorptionsgases. Über einen Zwischenschritt wurde mittels eines Trägergases, meistens inertes Helium, eine „Leermessung“ ohne Gas gemacht. Das Ergebnis wurde benötigt, um Korrekturen des adsorbierten Gases durchführen zu können ( $=P_0$ ). Anschließend wurde

das Helium erneut evakuiert. Es erfolgte eine Adsorption der Gasmoleküle an der Oberfläche der Probe. Das Gas wurde so lange eingeleitet, bis sich Gleichgewichtsbedingungen zwischen dem Gas in der Gasphase und am Sorbenten eingestellt hatten. Die Menge von Adsorbats bei Gleichgewichtsdruck entspricht dem Unterschied zwischen dem eingelassenen und dem verbleibenden Anteil in der Gasphase ( $=P_i$ ) (47). Über die Beziehung  $P_i/P_0$  kann eine Adsorptionsisotherme erstellt werden. Durch die Umkehrung der Prozedur kann ebenfalls eine Desorptionsisotherme hergeleitet werden. (47)

Für die BET-Messung dieser Arbeit wurden Messungen mit flüssigem  $N_2$  ( $-196\text{ °C}$ ) und  $CO_2$  bei Eiskühlung ( $0\text{ °C}$ ) durchgeführt. Um Fehler auszuschließen wurden sämtliche Versuche mit einer weiteren Probe wiederholt. Der Mikroporenbereich wurde hierbei mit  $CO_2$ , der Makroporenbereich mit  $N_2$  als Trägergas bestimmt. Grund für die Verwendung beider Gase sind deren thermische Eigenschaften. Obwohl  $N_2$  ein geringeres molares Volumen besitzt als  $CO_2$ , ist  $N_2$  kinetisch nicht in der Lage Poren mit einer Größe von kleiner als  $0,5\text{ nm}$  zu passieren (48), da Stickstoff bei einer deutlich geringeren Temperatur in den Gaszustand übergeht als  $CO_2$ . Dadurch ist die Molekülschwingungen geringer und kann deshalb die Mikroporen der Probe nicht verfüllen. Zusätzlich begünstigt  $CO_2$  die Monoschicht-Adsorption und verhindert durch seinen größeren Quadrupolmoment (49) die Volumina verfüllende Effekte (48). Es ist deshalb für Messungen des Mikroporenbereichs besser geeignet als  $N_2$ .

### **Rasterelektronenmikroskop (REM)**

Das REM wird verwendet, um Informationen über die Oberflächenmorphologie der Sorbenten zu erhalten. Das Wissen um die Ausprägung und Größe der Partikel könnten für die Interpretation von Ad-, und Absorptionsprozessen von Nutzen sein. Ein Elektronenstrahl tastet die Oberfläche ab und erzeugt Signale durch Wechselwirkungen mit den Elektronen der Probe. Dadurch kommt es zu

Wechselwirkungen unterschiedlicher Signalintensität. Diese Signale werden von einem Detektor erfasst, vervielfältigt und am Computer visualisiert.

Die Proben wurden auf einem Kohlenstoffpressling fixiert und mit Gold beschichtet um nichtelektrisch leitfähige Oberflächen leitfähig zu machen. Andernfalls würden sich die Elektronen des Elektronenstrahls an der Probe sammeln und diese aufladen. Wird eine Probe aufgeladen, kann die Oberfläche mit einem REM nicht mehr abgebildet werden (50). Für Aufnahmen wurde ein Fei Inspect S50 Rasterelektronenmikroskop mit Gatan ChromaCL Detector verwendet. Die Bilder wurden bei einer Sondengröße von 3,5 und einer Elektronenstrahlintensität von 10 kV aufgenommen. Die Aufnahmen der Proben wurden zur Verfügung gestellt.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)**

DSC gehört zu den thermischen Analysetechniken, bei der die aufgenommene Wärmemenge der Probe zur Messung herangezogen wird. Dabei werden zwei identische Behälter konstant erwärmt und der daraus resultierende Wärmestrom gemessen. Ein Behälter enthält hierbei die Probe während das zweite Behältnis leer bleibt. Der Wärmestrom innerhalb der Probe wird hierbei gegen die Temperatur in einem Diagramm aufgezeichnet. Dabei kommt es zu probenspezifischen Phasenübergängen bei denen sich die Temperatur innerhalb der Probe sehr schnell verändert. Dieses Prinzip wird verwendet um zum Beispiel die Glasübergangstemperatur bestimmen zu können. Die Daten für SBR und TCR wurden zur Verfügung gestellt. CB kann mit dieser Methode hingegen nicht untersucht werden, da dieses Material keine Glasübergangstemperatur besitzt. Mit dieser Methode soll nochmals getestet werden, ob es sich bei dem verwendeten SBR und TCR um Elastomere handelt. Diese Kenntnis kann bei der Identifikation des dominierenden Sorptionsmodus als zusätzliche Bestätigung der Ergebnisse dienen.

### 2.3. Kinetik

Der Versuchsaufbau erfolgte experimentell durch Batch-Experimente. Die Prozedur richtete sich dabei stark nach der verwendeten Methode von Hüffer & Hofmann (2016) (33). Dafür wurden TCR, SBR und CB in Mengen zwischen 10 mg und 50 mg eingewogen, in 10 ml 0,01 M  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Lösung in Headspace-Fläschchen für zwölf Stunden suspendiert, präequilibriert und anschließend mit methanolischer Sorbatlösung mit einer Konzentration von 6,60 ng /l versetzt. Verschlossen wurden die Fläschchen mit Schraubverschlüssen mit Butyl/PTEE-Septen. Die Proben wurden anschließend mit einem Horizontalschüttler bei Raumtemperatur bei 125 rpm bei 25°C für 0, 1, 2, 3, 4, 7, 9, 14 und 21 Tage geschüttelt. Eine Messung erfolgte noch am selben Tag. Eine Wartezeit von 4 Stunden vor den Messungen wurde eingehalten um ein Gleichgewicht zwischen wässriger Phase und Gasphase zu ermöglichen (51).

Die Reaktionskinetik wurde mit n-Hexan durchgeführt und diente dazu, die Zeit zu ermitteln bis sich ein Equilibrium eingestellt hatte. N-Hexan wurde gewählt, da bei diesem Sorbat durch seine unpolaren Eigenschaften und aliphatische Struktur, lediglich Van-der-Waals-Wechselwirkungen möglich sind. Diese Daten wurden benötigt, um die optimale Schüttelzeit der Sorptionsisothermen zu erschließen. Wäre die Schüttelzeit zu kurz, hätte sich noch kein Gleichgewicht zwischen den Phasen eingestellt und die Ergebnisse wären nicht miteinander vergleichbar bzw. liefern falsche Ergebnisse. Dafür wurden für TCR und CB jeweils 50 µg und für SBR 30 µg eingewogen. Die Messung von n-Hexan erfolgte direkt über die Gasphase mit einem GC-MS des Modells „Agilent Technologies 5975“ in Kombination mit einem Chromtech CombiPal Probengeber für Headspaceinjektion. Die Quantifizierung erfolgte über ein Set bestehend aus fünf Kalibrationsfläschchen. Über die Freundlich-Gleichung wurde die Konzentration am Sorbent rückgerechnet. Erfolgt keine Änderung mehr in der Konzentration, kann angenommen werden, dass das (Pseudo-) Equilibrium erreicht wurde. Für die Sorptionsisothermen musste gewährleistet werden, dass Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgen um eine Vergleichbarkeit der Daten zu ermöglichen.

## 2.4. Sorptionsisothermen

Der Versuchsaufbau für die Sorptionsisothermen erfolgte analog zur Reaktionskinetik, jedoch wurden für die Schüttelzeit 14 Tage gewählt um sicherzugehen, dass in allen gemessenen Sorbentien Gleichgewichtsbedingungen vorherrschten. Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibration, bestehend aus einem Set aus zwölf Kalibrationsfläschchen mit 10 ml Hintergrundlösung und Sorbat. Diese wurden einen Tag vor der Messung vorbereitet, um das Gleichgewicht zwischen wässriger Phase und Gasphase zu gewährleisten.

Die Einwaagen der Sorbentien wurden an eine Sorption von 30-90% angepasst und umfassten eine Spanne von 10 µg – 50 µg. Um die Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten, wurden sämtliche Isothermen doppelt gemessen.

Die Sorbatkonzentration wurde bei Hexan, Cyclohexan, Benzol und Chlorbenzol direkt mit dem GC-MS über die Gasphase gemessen. Die Geräteeinstellungen des GC-MS können in Tabelle 4 nachgelesen werden. Bei Di-n-Propylether und 2,6-Dimethyl-2-Heptanol wurde über die "in-tube microextraction technique" (ITEX) an der Nadel mit Hilfe von Ansaugzyklen angereichert und anschließend gemessen (39). Die Massenbilanz wurde über das Chromatogramm und dessen resultierende „Peakfläche“ berechnet. Die Konzentration des Sorbats in der wässrigen Phase ( $C_w$ ) wurde über die Messung der Konzentration in der Gasphase ( $C_a$ ) und den Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten hergeleitet ( $K_{aw}$ ) (Tabelle 1).

**Tabelle 4:** Einstellungen der Methoden am GC-MS

Sorbat	Extraction Volume [µl]	Extraction speed [µl/s]	Injection volume [µl]	desorp. temp. [°C]	Runtime/ cooldown [s]	Flush time [s]	Clean temp. [°C]
Di-n Propyl-Ether	0	100	500	180	600	300	250
Benzol	0	100	500	70	300	180	150
Cyclo-Hexan	0	100	500	70	300	180	150
Cl-Benzol	0	100	100	200	300	180	200
2,6 Di-Methyl-2-Heptanol	60000	100	500	250	600	300	250
n-Hexan	0	100	500	70	300	180	150

Mögliche Verluste während der Probenvorbereitung wurden über jeweils drei Fläschchen mit Hintergrundlösung ohne Sorbent bestimmt und bei der Berechnung der Massenbilanz miteinbezogen. Wässrige Sorbatkonzentrationen wurden mit dem Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten der Sorbate berechnet und der Adsorptionskoeffizient  $K_d$  über die Freundlich-Gleichung berechnet. Um die Vergleichbarkeit der  $K_d$ -Werte zu gewährleisten, wurden die wässrigen Konzentrationen gegenüber der Löslichkeit normalisiert.

Im nächsten Schritt wurden die Sorptionsisothermen gegenüber der Hydrophobizität normalisiert. Dabei wurde die wässrige Konzentration ( $c_w$ ) mit dem Verteilungskoeffizienten von Hexadecan ( $K_{hw}$ ) (Tabelle 1) multipliziert und gegen die Beladung des Sorbents ( $c_s$ ) aufgetragen.

## 2.5. Bestimmung des dominierenden Sorptionsmodus

Für die Bestimmung des dominierenden Sorptionsmodus gab es verschiedene vielversprechende Ansätze wie die Verwendung von LFER (52) und perfluoridierten Substanzen (53). Im Zuge dieser Arbeit wurde auf die Methode von Endo, Grathwohl & Schmidt (2008)(51) zurückgegriffen (Gleichung 6).

$$\frac{K_{\text{Alkane}}}{K_{\text{Cycloalkane}}} = \frac{\frac{c_{s(a)}}{c_{a(a)}}}{\frac{c_{s(e)}}{c_{a(e)}}} \quad (\text{Gleichung 6})$$

$K_n$  und  $K_c$  sind in diesem Fall die Verteilungskoeffizienten die jeweiligen Alkane bzw. Cycloalkanen Verbindung, während  $c_s$  [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] und  $c_a$  [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ] die jeweiligen Konzentrationen des Sorbats in der Festphase und Gasphase darstellen.

Die Auswertung der Daten erfolgte mit einer modifizierten Version nach Endo et al. (2009) (54) die stattdessen den Sorbent-Wasser-Verteilungskoeffizienten verwendet (Gleichung 7).

$$\frac{K_{\text{Alkane}}}{K_{\text{Cycloalkane}}} = \frac{\frac{K_d(a)}{K_{aw}(a)}}{\frac{K_d(c)}{K_{aw}(c)}} = \frac{\frac{C_s(a)}{C_w(a)}}{\frac{C_s(c)}{C_a(c)}} \quad (\text{Gleichung 7})$$

$K_d$  beschreibt hier den Verteilungskoeffizienten zwischen der Konzentration in der Festphase ( $C_s$ ) [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] und in der wässrigen Phase ( $C_w$ ) [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ].  $K_{aw}$  ist hingegen der resultierende Luft-Wasser Verteilungskoeffizient und wurde aus der Literatur übernommen (Tabelle 1).

Diese Methode basiert auf der Verwendung von Alkanen und Cycloalkanen bei denen die Verteilungskoeffizienten gegengerechnet werden und aus dem resultierenden Verhältnis der jeweilige Sorptionsmodus abgelesen werden kann. Dabei entspricht ein Verhältnis von  $K_n/K_c \geq 1$  einer Adsorption, während ein Verhältnis von  $K_n/K_c < 1$  auf eine Absorption hindeutet. Erstere Annahme beruht auf der Theorie, dass Alkane leichter mit den Kohlenstoffatomen der Oberfläche des Sorbents interagieren und Mikroporen nur Sorbate bis zu einer bestimmten Molekülgröße passieren lassen. Cycloalkane hingegen können aufgrund ihrer Ringstruktur schwerer mit den Atomen mit der Oberfläche des Sorbats reagieren wodurch die Adsorption von Cycloalkanen geringer ist (55) (56).

Dies funktioniert deswegen, weil Alkane nur einfache Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Bindungen mit der Oberfläche einer sorbierenden Phase eingehen (vgl. (57) und (55)). Cycloalkane hingegen werden deutlich leichter in eine sorbierende Phase absorbiert. Weiters besitzen Alkane und Cycloalkane Unterschiede in Sorptionsenergien (51).

## 2.6. Fehlerrechnung und Fehlerfortpflanzung

Die Fehlerrechnung für die Freundlich-Parameter ( $K_f$ ,  $n$ ) und  $R^2$  erfolgte über die Software SigmaPlot, die Fehlerfortpflanzung hingegen über Microsoft Excel. Diese Gleichungen dienen zur Beschreibung der Sorptionsisothermen um mögliche Abweichungen beziehungsweise Messungenauigkeiten der ermittelten Werte zu erkennen und in die Interpretation der Daten miteinzubeziehen.

Die Berechnung des Standardfehlers erfolgte über die Standardabweichung ( $s$ ) (Gleichung 8):

$$s = \left[ \frac{1}{n-1} \sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Gleichung 8})$$

Die Standardabweichung ( $s$ ), geteilt durch die Wurzel der Testgröße ( $n$ ) ergibt schließlich den Standardfehler (Gleichung 9):

$$\text{Standardfehler} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{Gleichung 9})$$

Die Ermittlung des Standardfehlers des  $K_d$ -Wertes erfolgte hingegen über die Beziehung (Gleichung 10):

$$\text{Standardfehler}_{(K_d)} = \frac{\left( K_{f(\min)} * C_w^{n(\min)-1} \right) - \left( K_{f(\max)} * C_w^{n(\max)-1} \right)}{2} \quad (\text{Gleichung 10})$$

Oder kürzer (Gleichung 11):

$$\text{Standardfehler}_{(K_d)} = \frac{K_{d(\min)} - K_{d(\max)}}{2} \quad (\text{Gleichung 11})$$

$K_{f(\max)}$  und  $n_{(\max)}$  sind die resultierenden Maximalwerte der Freundlich Parameter plus Standardfehler,  $K_{f(\min)}$  und  $n_{(\min)}$  hingegen die äquivalenten Minimalwerte. Alternativ beschreibt diese Gleichung den Mittelwert der Differenz des maximalen  $K_d$ -Werts ( $K_{d(\max)}$ ) und des minimalen  $K_d$ -Werts ( $K_{d(\min)}$ ).

## 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1. Charakterisierung

#### Partikelgrößenanalyse

Die Ergebnisse von CB zeigen starke Unterschiede im Partikelvolumen zwischen equilibriertem und nicht equilibriertem Zustand. Ein möglicher Grund könnte sein, dass die Partikel in den unequilibrierten Zustand agglomeriert (=reversibles zusammenkleben der Partikel) waren welche sich erst durch das Schütteln der Proben trennten (Tabelle 5). Die Korngröße hingegen kann als gleichbleibend erachtet werden.

Bei SBR konnte aufgrund des großen Unterschiedes des unequilibrierten Materials keine Rückschlüsse auf Änderungen im Partikelvolumen gewonnen werden. Bei der Korngröße konnte hingegen ein Zuwachs zwischen 50 und 60% festgestellt werden (Tabelle 5). Diese Unterschiede lassen auf heterogen gemahlenes Material schließen.

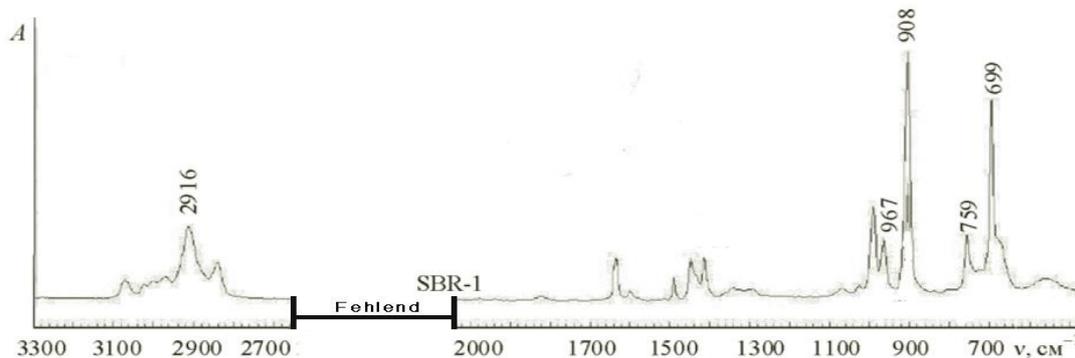
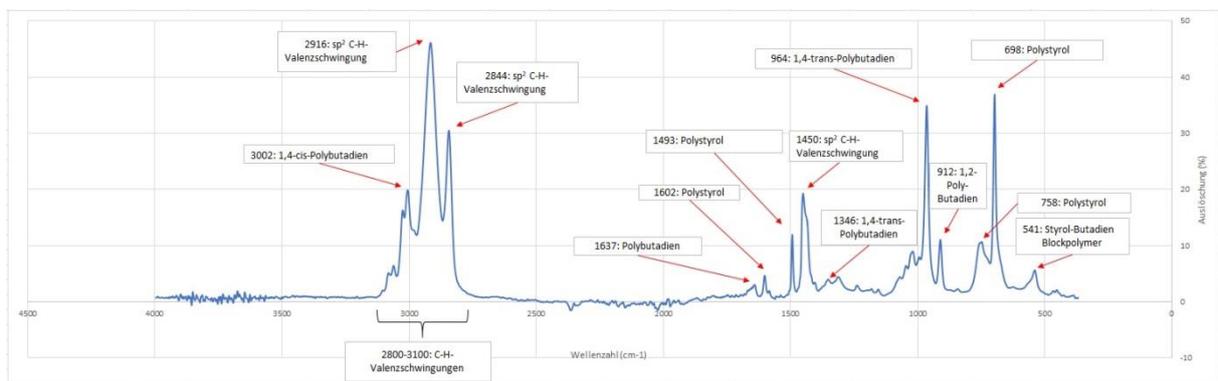
Bei TCR konnten aufgrund der großen Unterschiede keine Trends im Volumen und Korngröße festgestellt werden (Tabelle 5). Diese Unterschiede können wie bei SBR auf heterogen gemahlenes Material zurückzuführen sein.

Festgestellt werden konnten durch visuellen Vergleich hingegen Dichteveränderungen bei SBR und TCR bei der Vorbereitung der Messungen. Die equilibrierten Partikel ließen sich im Vergleich zu nicht-equilibrierten Material einfacher in Suspension bringen. Dies könnte auf eine Flüssigkeitsaufnahme und somit auf eine Quellung von SBR und TCR hindeuten. Es wird angenommen, dass diese potentiellen Dichteveränderungen keinen Einfluss auf die Sorptionsisothermen nehmen, da hier ohnehin nur mit equilibrierten Material gemessen wurde.

**Tabelle 5:** Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der Partikelgrößenanalyse (So. = Sorbent; Konf. = Konfidenzintervall; unequ. = unequilibriert; equ. = equilibriert)

So.	Volumen (unequ.) [ $\mu\text{m}$ ]	Konf.	Volumen (equ.) [ $\mu\text{m}$ ]	Konf.	Korngröße (unequ.) [ $\mu\text{m}$ ]	Konf.	Korngröße (equ.) [ $\mu\text{m}$ ]	Konf.
CB	15,74 $\pm$ 6,24	100	5,36 $\pm$ 0,27	100	2,65 $\pm$ 0,54	100	2,64 $\pm$ 0,07	100
SBR	204,19 $\pm$ 25,76	99,98	204,77 $\pm$ 10,47	99,88 $\pm$ 0,09	58,5 $\pm$ 4,41	99,91 $\pm$ 0,54	85,66 $\pm$ 1,66	99,95 $\pm$ 0,04
TCR	211,36 $\pm$ 44,54	100	260,08 $\pm$ 10,54	99,97	56,39 $\pm$ 39,3	91,68 $\pm$ 5,32	93,60 $\pm$ 5,54	96,23 $\pm$ 1,69

## Infrarot (IR)

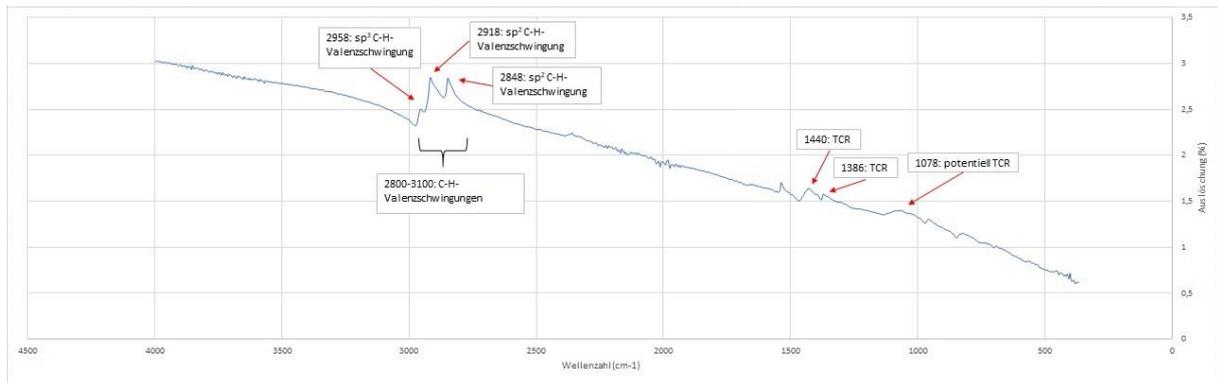


**Abbildung 4:** IR-Spektrum für SBR (oben) im Vergleich mit dem ATR/IR-Spektrum nach Orlov et al. (2013)(58) [modifiziert] (unten)

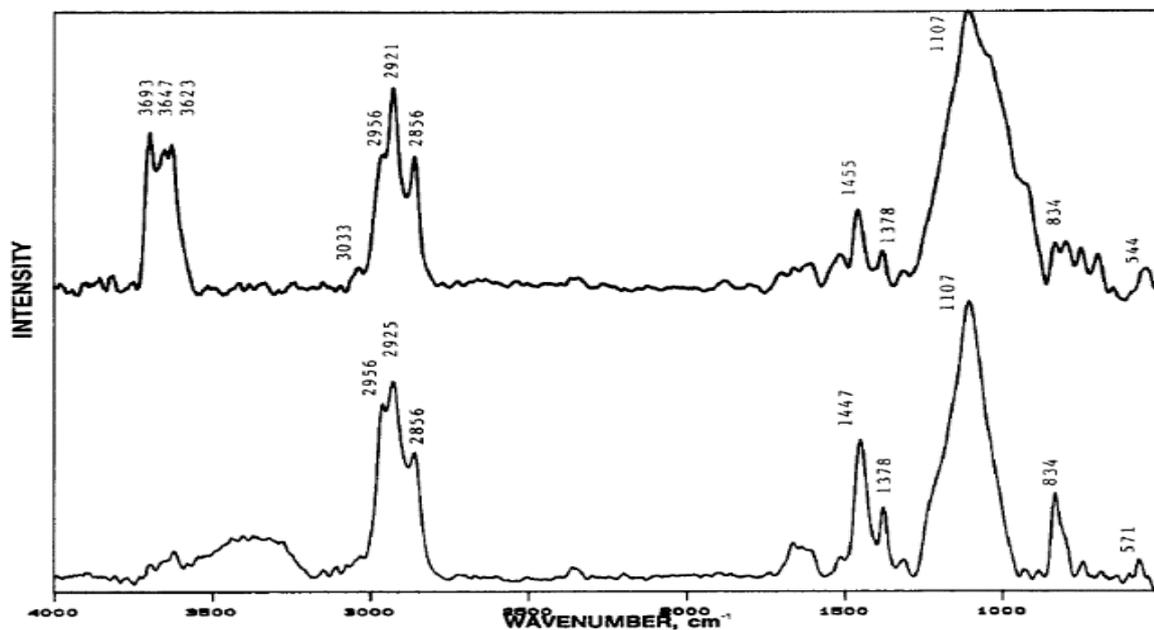
**SBR:** Diese Daten stimmen in zahlreichen Peakflächen mit der Arbeit von Orlov et al. (2013)(58) überein (Abbildung 4; unten). Zusätzlich wurde ein weiteres Styrol-Butadien-Blockpolymer-Peak identifiziert (59) (Quelle nicht gezeigt). Die Zusammensetzung des Materials ist weitgehend identisch. Während in dieser Masterarbeit SBR mit 30% Styrol und 70% Butadien (nichts genaueres bekannt) verwendet wurde, so besteht die Probe aus Orlov et al. (2013)(58) aus 27,2 % Styrol, 70,3% Butadien

(davon 59,1% 1,2-Polybutadien und 11,2 % 1,4-Trans-Polybutadien) sowie 2,5% weitere Substanzen unbekannter Zusammensetzung. Ziel der Arbeit von Orlov et al. (2013)(58) war die Analyse verschiedener SBR-Typen mit unterschiedlichen Styrol-, und Butadienanteilen mittels ATR/IR-Spektroskopie. Des Weiteren wurden in der Arbeit von Orlov et al. (2013)(58) wichtige repräsentative Wellenzahlen tabellarisch aufgelistet. Die Auswertung des IR-Spektrums (Abbildung 4; oben) für SBR lieferte Peakflächen für  $sp^2$  und C-H-Valenzschwingungen, Polystyrol, 1,2-Polybutadien, 1,4-trans-Polybutadien und 1,4-cis-Polybutadien (Tabelle 6). Ein Vergleich der Spektren kann nur relativ erfolgen, da die Werte für die Auslöschung in der Arbeit von Orlov et al. (2013)(58) fehlen. Das Verhältnis der Styrol-Peakflächen innerhalb der Arbeiten und im direkten Vergleich miteinander ( $1493\text{ cm}^{-1}$ ,  $758\text{ cm}^{-1}$ ,  $698\text{ cm}^{-1}$ ) zu ( $1493\text{ cm}^{-1}$ ,  $759\text{ cm}^{-1}$ ,  $699\text{ cm}^{-1}$ ) von Orlov et al. (2013)(58) lässt jedoch auf identische Peakflächen schließen, was bei einem ähnlichen Styrol-Anteil auch zu erwarten war. Starke Unterschiede gibt es jedoch beim Grad der Auslöschung der Butadien-Anteile. Der Vergleich der Spektren lässt darauf schließen, dass das verwendete SBR dieser Masterarbeit im Vergleich zu Orlov et al. (2013)(58) höhere Anteile von 1,4-trans-Polybutadien sowie moderate Anteile von 1,4-cis-Polybutadien und geringe Anteile von 1,2-Polybutadien aufweist. Genauere Aussagen können wegen fehlender Daten nicht getroffen werden. Weitere Informationen zu den ermittelten Peakflächen und wodurch diese erzeugt werden, können in (Tabelle 6) nachgelesen werden.

Die Messungen bestätigen, dass es sich bei der untersuchten Substanz um Styrol-Butadien-Kautschuk handelt. Aufgrund des aussagekräftigen Spektrums kann davon ausgegangen werden, dass dieses Material wenige oder keine Verunreinigungen aufweist. Es kann somit angenommen werden, dass die zu untersuchenden Sorptionseigenschaften ausschließlich durch SBR bestimmt werden.



**Abbildung 5:** IR-Spektrum für TCR



**Abbildung 6:** IR eines Offroad-Reifen, bei dem vermutet wird, dass er Silizium enthält. Die Proben stammen aus einem Bereich über und unterhalb des Laufstreifens des Reifens (Quelle: Waddell & Parker (1992) (60)).

**TCR:** Es darf nicht vergessen werden, dass TCR keine einheitliche Zusammensetzung besitzt und die exakten Inhaltsstoffe nur sehr selten bekannt sind. Aus diesem Grund ist ein direkter Vergleich zwischen IR-Messungen verschiedener Publikationen schwierig. Erschwerend kommt dazu, dass das IR-Spektrum dieser Masterarbeit nur wenige aussagekräftige Peakflächen liefert. Am ehesten kann dieses Spektrum mit dem IR-Spektrum von Waddell & Parker (1992)(60) verglichen werden. Diese Arbeit untersuchte zwei Offroad-Reifen, wobei einer davon potentiell Silizium enthält (Abbildung 6). Die Valenzschwingungen liefern im Vergleich zu Waddell & Parker (1992)(60) ähnliche

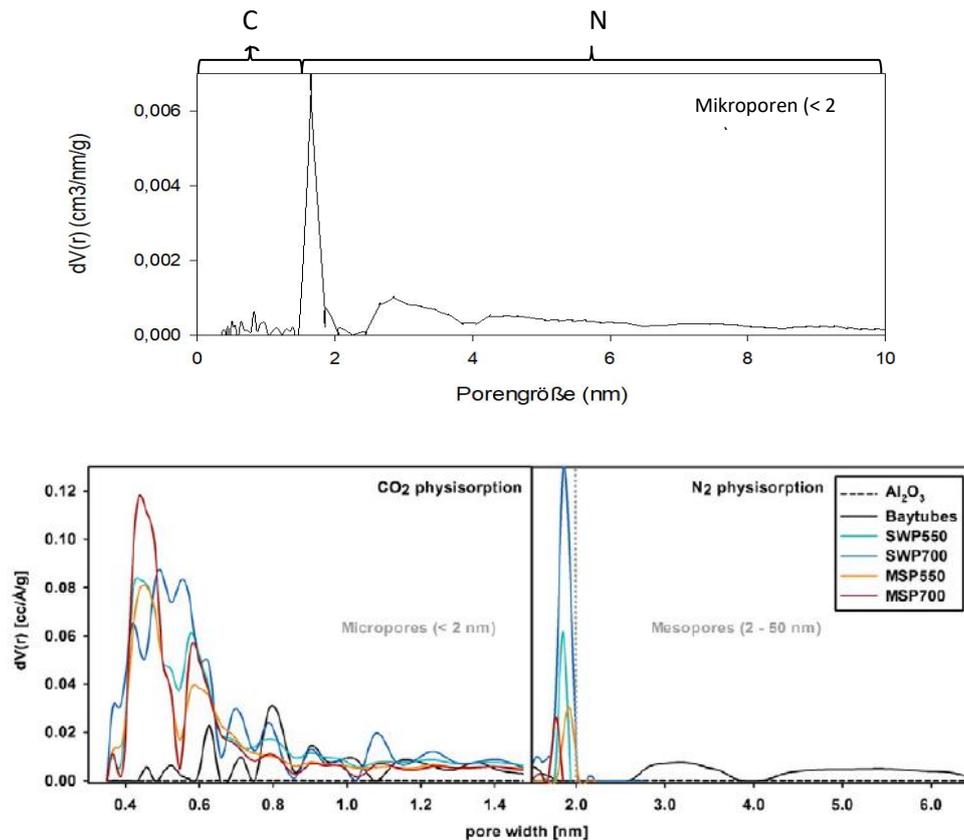
Wellenzahlen (vgl. 2958 cm<sup>-1</sup>, 2918 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup> zu 2956 cm<sup>-1</sup>, 2921 cm<sup>-1</sup>, 2856 cm<sup>-1</sup>) (Abbildung 6; oben). Der Peak bei 1078 cm<sup>-1</sup> ist zwar nur schwach ausgeprägt, besitzt jedoch wie der Reifen aus Abbildung 6 eine breite Basis. Nichtsdestotrotz kann dieser Peak nicht mit absoluter Sicherheit als TCR identifiziert werden. Links von diesem finden sich noch zwei weitere Peaks (1386 cm<sup>-1</sup>, 1440 cm<sup>-1</sup>) welche auch in Abbildung 6 erkennbar sind (1378 cm<sup>-1</sup>, 1455 cm<sup>-1</sup>). Identifiziert werden konnten mehrere Wellenzahlen für TCR (Abbildung 5), sowie sp<sup>2</sup> und sp<sup>3</sup> C-H-Valenzschwingungen (Tabelle 6). Schwankungen in den Wellenzahlen von TCR sind auf unterschiedliches Ausgangsmaterial zurückzuführen. SBR konnte in diesem IR-Spektrum nicht vorgefunden werden. Dies scheint jedoch nicht unüblich zu sein, da auch in der Publikation von Waddell & Parker (1992) (60) keine SBR-Peaks nachgewiesen werden konnten.

Die IR-Messungen bestätigen, dass es sich bei dieser Probe um TCR handelt. SBR konnte hingegen nicht nachgewiesen werden, ist aber vermutlich der Struktur des Polymers geschuldet.

**Tabelle 6:** Überblick über die identifizierten Wellenzahlen bei SBR und TCR, Sofern nicht anders angegeben, stammen die Daten aus Orlov et al. (2013)(58)(SBR) und Waddell & Parker (1992)(60)(TCR) (Abkürzung: Styr.-Butadien-Blockpol. = Styrol-Butadien-Blockpolymer)

Strukturelles Fragment	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Beschreibung [-]
<b>SBR</b>		
Allgemeine Schwingungen	2916	Asymmetrische (C-H) Streckschwingung in CH <sub>2</sub> -Gruppe
	2483	Symmetrische (C-H) Streckschwingung in CH <sub>2</sub> -Gruppe
	1452	In-Ebene-(C-H) Biegungsschwingung in CH <sub>2</sub> -Gruppe
Polystyrol	1602	(C=C) Streckschwingung im aromatischen Ring
	1493	(C=C) Streckschwingung im aromatischen Ring
	759	Außerhalb-der-Ebene (C-H) Biegungsschwingung im aromatischen monosubstituierten Ring
1,2-Polybutadien	699	Außerhalb-der-Ebene (C-H) Biegungsschwingung im aromatischen monosubstituierten Ring
	1639	(C=C) Streckschwingung in CH <sub>2</sub> -CH Gruppe
1,4-trans-Polybutadien Styr.-Butadien-Blockpol.	908	Außerhalb-der-Ebene (=CH <sub>2</sub> ) Biegungsschwingung in CH <sub>2</sub> -CH Gruppe
	967	Außerhalb-der-Ebene (C-H) Biegungsschwingung in Trans-RCH=CHR
	541	(59)
<b>TCR</b>		
Allgemeine Schwingungen	2958	sp <sup>3</sup> C-H Valenzschwingung
	2918	sp <sup>2</sup> C-H Valenzschwingung
	2848	sp <sup>2</sup> C-H Valenzschwingung
	1440	
TCR	1386	
	1078	

## Brunauer-Emmett-Teller Analyseverfahren (BET)



**Abbildung 7:** Porengrößenverteilung abgeleitet von der Physisorption von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> (oben) im Vergleich zur Porengrößenverteilung nach Sigmund et al. (2017)(48) (unten)

Die BET-Ergebnisse für CB (Abbildung 7) bestätigen das Vorhandensein von Mikroporen im CB und sind mit der Häufigkeitsverteilung aus Sigmund et al. (2017)(48) vergleichbar. In der Arbeit von Sigmund et al. (2017)(48) wurden bei BET-Messungen Oberfläche und Porenvolumen verschiedener Aktivkohletypen bei verschiedenen Entgasungstemperaturen gemessen. Beide Studien deckten mit CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>-BET-Messungen ähnliche Porengrößen ab (1 Å = 0,1 nm). Der Mikroporenanteil zwischen 0 und 1,4 nm dieser Masterarbeit liegt hierbei deutlich unterhalb der mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Baytubes®) aus Sigmund et al. (2017)(48). Ähnlichkeiten zwischen diesen Arbeiten existieren ab einer Porengröße von >1,4 nm. Die Porengröße zwischen 1,4 und 2 nm besitzt den größten Anteil am Gesamt-Mikroporenvolumen. Der Mikroporenanteil liegt hierbei knapp oberhalb des Mikroporenanteils von SWP550. Dabei handelt es sich Aktivkohle vom UK Biochar

Research Center welches durch Pyrolyse von Weichholz bei 550°C hergestellt wurde. Die Summe an Mesoporen in der Probe ist deutlich geringer und reicht von 2-25 nm mit dem größten Peak zwischen 2,5 und 4 nm. Danach kommt es in beiden Arbeiten bei ca. 4 nm zu einem Tal bevor die Messspitzen wieder leicht ansteigen und anschließend bis zu einer Porengröße von <6 nm konstant abnehmen. Der Mesoporenanteil ist wiederum mit den Baytubes® aus Sigmund et al. (2017)(48) vergleichbar.

Die größere Oberfläche im Vergleich zum Porenvolumen (Tabelle 7) legt nahe, dass für die Sorption eher die Größe der Oberfläche eine Rolle spielt als das Vorhandensein von Mikro-, und Mesoporen. Durch eine große Oberfläche können mehr Sorbatmoleküle mit der Oberfläche des CB interagieren und so die Sorbateigenschaften stark beeinflussen.

SBR und TCR ist für BET-Messungen ungeeignet und konnten im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht werden.

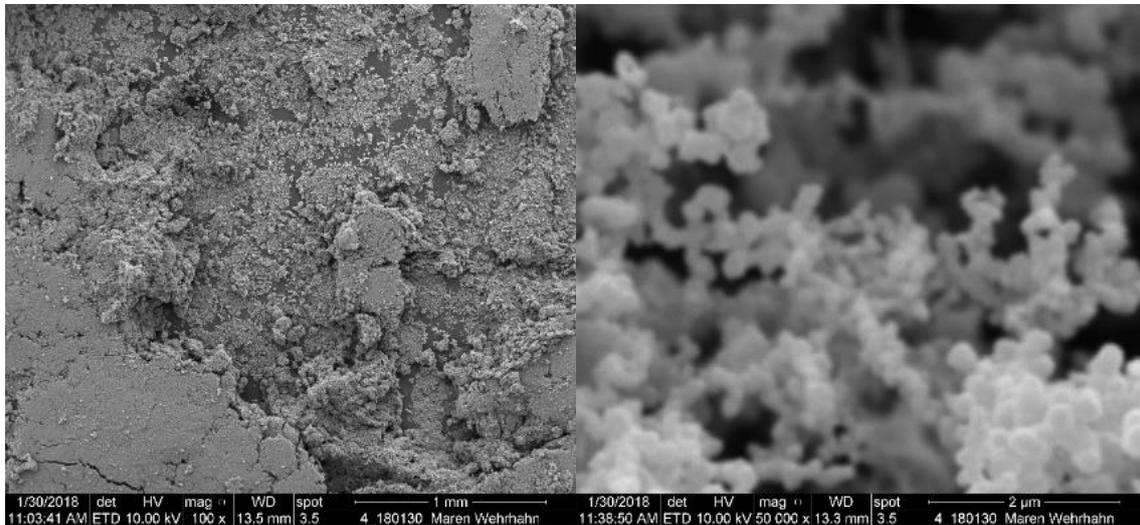
**Tabelle 7: Übersicht über die gemessenen Porenvolumina und spezifischer Oberfläche**

	Porenvolumen [cm <sup>3</sup> /g]	Oberfläche [cm <sup>2</sup> /g]
CO <sub>2</sub>	1,24*10 <sup>-1</sup>	3,81*10 <sup>6</sup>
N <sub>2</sub>	2,80*10 <sup>-2</sup> ± 1,39*10 <sup>-4</sup>	2,65*10 <sup>5</sup> ± 3,08*10 <sup>3</sup>

### **Rasterelektronenmikroskop (REM)**

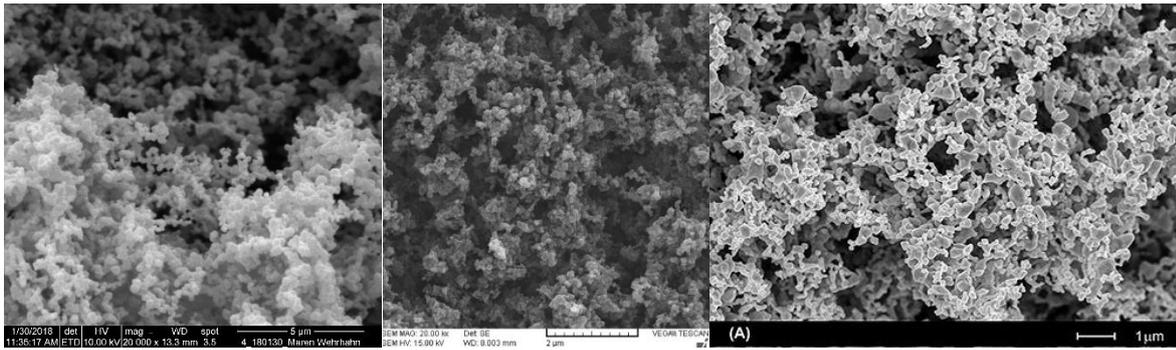
Das verwendete CB weist eine sehr feinkörnige Struktur auf (Abbildung 8, links). Die flachen Plateauareale entstanden durch die Auftragung auf den Kohlenstoff-Pressling und sind nicht für die Struktur des CB aussagekräftig. In 50.000-facher Vergrößerung (Abbildung 8, rechts) wird eine weit verzweigte, raureifartige Struktur sichtbar. Poren konnten an der Oberfläche des CB nicht nachgewiesen werden, da diese außerhalb des Messbereichs des Geräts liegen. Gut sichtbar ist jedoch die feinkörnige, vermutlich agglomerierte Struktur die mit einer großen Oberfläche die

Sorptionseigenschaften im Vergleich zu SBR und TCR verbessern kann. Diese agglomerierte Struktur könnte auch für die Partikelgrößenunterschiede verantwortlich sein (Tabelle 5).



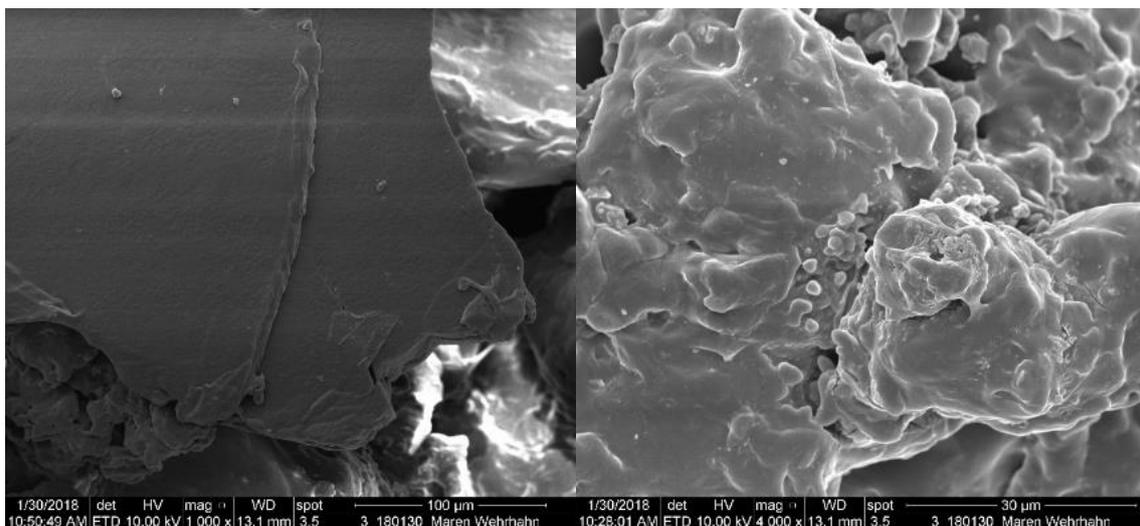
**Abbildung 8:** CB im Rasterelektronenmikroskop. Linke Grafik zeigt die körnige Struktur des CB während die rechte Grafik einen stark vergrößerten Ausschnitt dieser Struktur darstellt.

Nach den REM-Aufnahmen war nicht völlig sicher, ob es sich bei dem untersuchten Material um Kohlenstoffpartikel handelt, da die hellen Farbschattierungen eher auf Goldpartikel, die durch Zerstäubung auf die Probe aufgetragen wurden, zutreffen würde. Ähnliche CB-Ausprägungen wurden auch in anderen Publikationen veröffentlicht (61). Bei Goldpartikel sind aber auch durchaus ähnliche Ausprägungen möglich (62), jedoch zeigen die Goldpartikel einen leichten Glanz, während CB eher matt ist. Die Goldpartikel besitzen einen (optisch) metallischen Charakter (vgl. Abbildung 9, rechts). Es kann somit mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem untersuchten Material um CB handelt.



**Abbildung 9:** Vergleich von CB mit Goldpartikel. Abbildung links zeigt die untersuchte CB-Probe (Vergrößerung: 20.000x); Abbildung Mitte stammt aus Mohsenian et al. (2015) (61) und zeigt durch Pyrolyse erzeugte CB-Partikel (Vergrößerung: 20.000x); Abbildung rechts zeigt Goldpartikel, die aus  $\text{HAuCl}_4$  gewonnen wurden (Vergrößerung: 10.000x) (Quelle: Zalesskiy et al. (2013) (62))

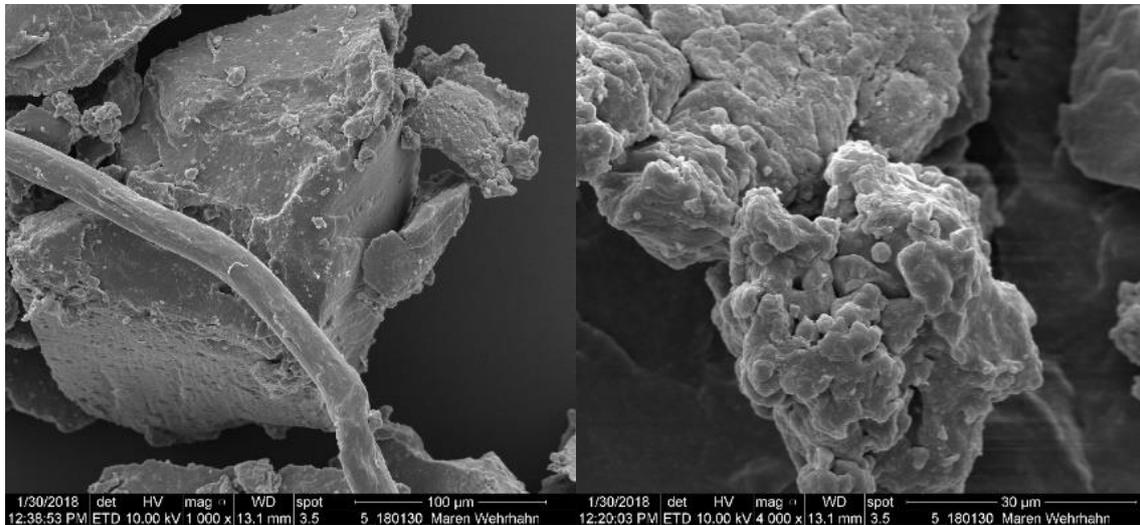
SBR tritt in zwei Ausprägungen auf. Einerseits blättrig (Abbildung 10, links) mit feiner, wellenrippelartiger Struktur an der Oberfläche, und andererseits beim Mahlvorgang durch mechanischen Stress und hohen Temperaturen deformierter „Cauliflower-Struktur“.



**Abbildung 10:** SBR im Rasterelektronenmikroskop. Linke Grafik zeigt SBR im Ursprungszustand während die rechte Grafik durch hohe Temperaturen und mechanischen Stress verändertes SBR zeigt.

Die REM Kontrastaufnahmen haben ergeben, dass das TCR in zwei verschiedenen Morphologien auftritt (Abbildung 11). Die erste Ausprägung zeigt TCR als glatte Struktur, auf der Defekte in Form von Löcher oder Lamination sichtbar sind (Bild links). Die fadenartige Struktur ist Fremdmaterial und kann ignoriert werden. Die zweite morphologische Ausprägung (Cauliflower-Struktur) entsteht

vermutlich wie bei SBR durch den Mahlvorgang, bei der sich das Material durch mechanischen Stress und hohe Temperaturen zusammenzieht (Bild rechts) (63).



**Abbildung 11:** TCR im Rasterelektronenmikroskop. Linke Grafik zeigt TCR im Ursprungszustand während die rechte Grafik das durch hohe Temperaturen und mechanischen Stress verändertes TCR in zeigen.

Die Ergebnisse belegen, dass CB wie erwartet eine deutlich geringere Partikelgröße als SBR und TCR aufweist. Im Fall von CB wird mit einer Vergrößerung von 50.000 gearbeitet, bei SBR und TCR sind Partikel bei einer Auflösung von 1.000 bereits bildfüllend. Dies belegt wie bereits erwähnt, dass CB eine größere Oberfläche besitzt als SBR und TCR.

### Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

**Tabelle 8:** gemessene Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von SBR und TCR

Sorbent	Glasübergangstemperatur [°C]
TCR	-62
SBR	<-90

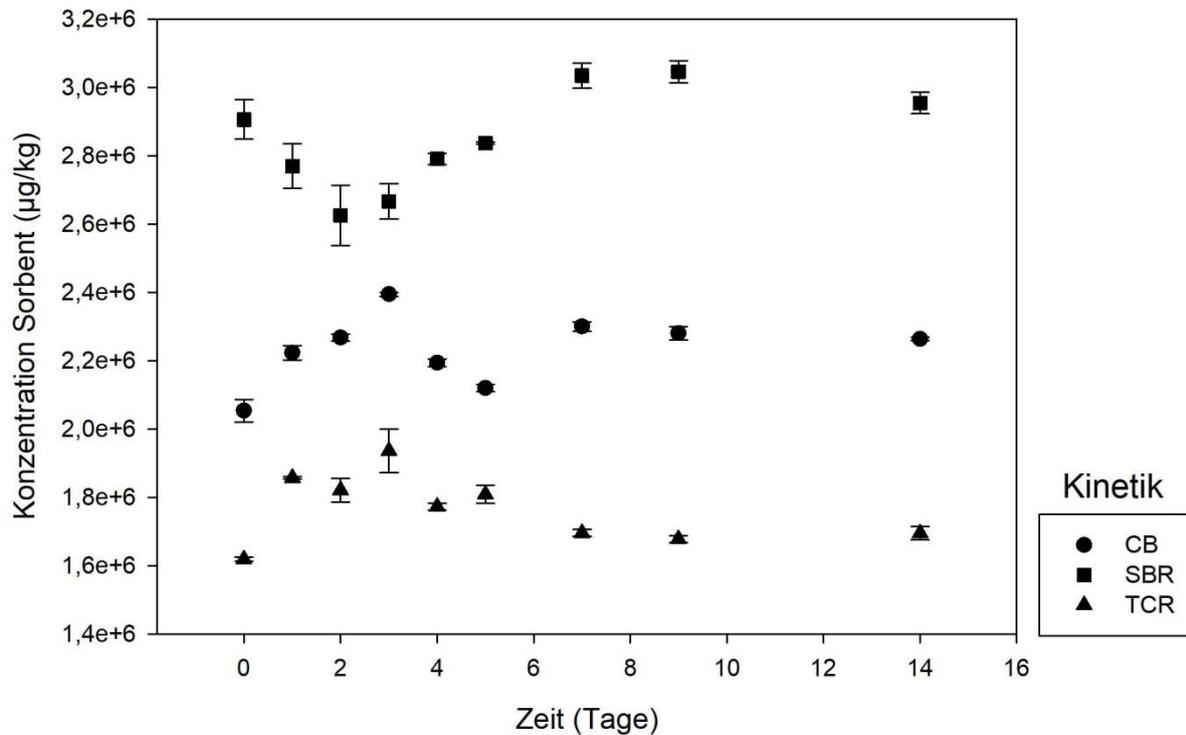
Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von Polystyrol ist laut Ebewele (2000)(1) 100 °C und die von 1,2-Polybutadien -80°C. Bei Ebewele (2000)(1) handelt es sich um ein Lehrbuch der Polymerwissenschaften, welches zudem wichtige Kennzahlen für die  $T_g$  von geläufigen Polymeren enthält. Durch die prozentuellen Anteile von 30% Styrol und 70% Butadien ergibt sich somit ein  $T_g$  von -26 °C. Die Unterschiede können dadurch erklärt werden, dass diese Berechnungsmethode ( $0,3 \cdot 100^\circ\text{C} + 0,7 \cdot -80^\circ\text{C} = -26^\circ\text{C}$ ) lediglich für Einphasensysteme gültig ist (1). Dies bedeutet, dass das es sich bei dem untersuchten SBR wahrscheinlich um ein komplexes A-B-A Blockpolymer handelt welches bei der Polymerisation spontan in zwei Phasen separierte (1).

In der Publikation von Sircar et al. (1999)(64) wurden die  $T_g$  verschiedener Elastomere durch die DSC-Analysetechnik untersucht. Diese Publikation ermittelte eine Glasübergangstemperatur eines SBR/Butadien-Kautschuk-Gemischs (60%/40%) zwischen -82,5 °C und -85°C und für Naturkautschuk -55,6 °C bis -65°C. Die Ergebnisse sind mit dem verwendeten SBR (<-90°C) und TCR (-62°C) dieser Arbeit vergleichbar. Die tiefere  $T_g$  kann mit dem geringeren Anteil an Polystyrol in der Probe erklärt werden.

Die Messungen von SBR und TCR haben ergeben, dass die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) der genannten Sorbentien weit unter Standardbedingungen liegen (Tabelle 8). Im Falle von SBR ist die exakte Glasübergangstemperatur nicht zu ermitteln, da der Wert außerhalb des Messbereichs des Geräts liegt. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse, dass es sich bei den untersuchten Materialien um Elastomere handelt. Die Ergebnisse stimmen mit Sircar et al. (1999)(64) überein.

## 3.2. Sorptionsisothermen

### Kinetik



**Abbildung 12:** Konzentration von n-Hexan am Sorbent ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung aus dem Mittelwert (vgl. Tabelle 9).

Aus dem Kinetiktest (Tabelle 9 und Tabelle 10) (Abbildung 12) geht hervor, dass sich innerhalb der ersten neun Tage die Menge des sorbierten n-Hexans am Sorbenten verändert. Zwischen ersten und dritten Tag kommt es bei CB und TCR zu einem Konzentrationsanstieg von n-Hexan am Sorbenten bevor sich der Prozess umkehrt und die Konzentration wieder abnimmt. Bei SBR kommt es im selben Zeitraum zu einem ähnlichen Verhalten, nur verläuft die Sorption im Vergleich zu CB und TCR komplementär. Die Ursachen für dieses Sorptionsverhalten standen nicht im Fokus dieser Arbeit und wurden nicht genauer untersucht. Denkbar wäre jedoch ein Einfluss der Flüssigkeitsaufnahme (und somit auch auf die Sorption) durch das Material wie dieses bei den Partikelgrößenanalysen beobachtet wurde (Tabelle 5). Ab dem neunten Tag stellte sich schließlich ein Gleichgewicht

zwischen den Phasen ein. Ab diesem Zeitpunkt war die sorbierte Konzentration von n-Hexan stabil. Um sicherzugehen wurden anschließende Sorptionsisothermen vor der Messung 14 Tage lang geschüttelt. Die beobachteten Schwankungen in der Konzentration zwischen Tag 1 und 9 haben somit keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Sorptionsisothermen.

**Tabelle 9:** Konzentrationen am Sorbenten in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  und statistische Werte der Kinetiktests. Die Konzentration am Sorbenten ist hierbei der Mittelwert aus drei Messungen.

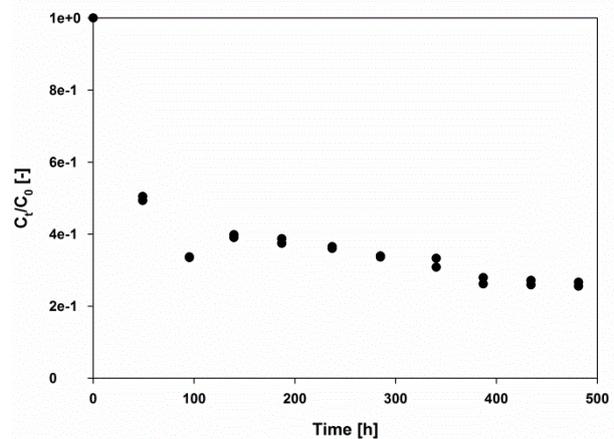
Tage	Konzentration am Sorbenten ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Standardabweichung	Standardfehler	Konfidenzintervall
<b>CB</b>				
1	2,05E+06	3,34E+04	2,37E+04	1,02E+05
2	2,22E+06	2,15E+04	1,52E+04	6,54E+04
3	2,27E+06	9,92E+03	7,01E+03	3,02E+04
4	2,39E+06	5,81E+03	4,11E+03	1,77E+04
5	2,19E+06	1,16E+04	8,17E+03	3,51E+04
7	2,12E+06	1,07E+04	7,57E+03	3,26E+04
9	2,30E+06	1,39E+04	9,81E+03	4,22E+04
14	2,28E+06	1,94E+04	1,37E+04	5,89E+04
21	2,26E+06	4,73E+03	3,34E+03	1,44E+04
<b>SBR</b>				
1	1,74E+06	5,77E+04	4,08E+04	1,76E+05
2	1,66E+06	6,56E+04	4,64E+04	2,00E+05
3	1,58E+06	8,79E+04	6,21E+04	2,67E+05
4	1,60E+06	5,19E+04	3,67E+04	1,58E+05
5	1,67E+06	1,65E+04	1,17E+04	5,01E+04
7	1,70E+06	3,32E+03	2,35E+03	1,01E+04
9	1,82E+06	3,68E+04	2,61E+04	1,12E+05
14	1,83E+06	3,27E+04	2,31E+04	9,94E+04
21	1,77E+06	3,11E+04	2,20E+04	9,45E+04
<b>TCR</b>				
1	1,62E+06	6,13E+03	4,33E+03	1,86E+04
2	1,86E+06	3,86E+03	2,73E+03	1,17E+04
3	1,82E+06	3,46E+04	2,45E+04	1,05E+05
4	1,94E+06	6,38E+04	4,51E+04	1,94E+05
5	1,77E+06	1,00E+04	7,07E+03	3,04E+04
7	1,81E+06	2,65E+04	1,87E+04	8,06E+04
9	1,70E+06	1,01E+04	7,11E+03	3,06E+04
14	1,68E+06	9,96E+03	7,04E+03	3,03E+04
21	1,70E+06	1,93E+04	1,37E+04	5,88E+04

Die Arbeit von Alam (2007)(65) umfasst Kinetiktests von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure und Atrazin an Reifengranulat. Die Messung erfolgte mit einem Gaschromatographen. Die Proben wurden in destilliertem Wasser und Aceton und Sorbat vorbereitet, 5 Minuten geschüttelt und dann im Abstand von einigen Minuten etwa drei Stunden lang gemessen.

Alamo-Nole, Perales-Perez & Roman-Velazquez (2011)(66) verfolgten einen ähnlichen Ansatz und machten Sorptionsexperimente mit Xylol und Toluol an Reifengranulat. Die Equilibrierzeit betrug 24 Stunden. Spezifische Kinetiktests wurden nicht beschrieben.

Die genannten Studien von Alam (2007)(65) und Alamo-Nole, Perales-Perez & Roman-Velazquez (2011)(66) sind mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht vergleichbar da, wie in Abbildung 12 gezeigt, die gewählten Sorbentien etwa neun Tage (bei 125 rpm) benötigen um ein Phasengleichgewicht zu erreichen.

Langzeitstudien zu Kinetiktests (länger als fünf Tage) wurden in Hüffer & Hofmann (2016)(33) im Zuge von Sorptionsexperimenten an Mikroplastikpartikel gemacht. Für Polystyrol wurde eine Equilibrierzeit von 17 Tagen ermittelt (33)(Abbildung 13). Eine Abnahme der Konzentration bis zum vierten Tag mit anschließendem erneutem Anstieg der



**Abbildung 13:** Sorptionskinetik von Naphtalin an Polystyrol aus dem Zusatzmaterial zu Hüffer & Hofmann (2016) (33)

Konzentration konnte auch im Zuge dieser Arbeit bei SBR (dessen Bestandteil auch Polystyrol darstellt) beobachtet werden. Die deutlich längere Equilibrierzeit kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass im Vergleich zu dieser Arbeit lediglich mit 10 rpm geschüttelt wurde. Yang, Zhu & Xing (2006)(67) und Kah et al. (2011)(68) befassten sich jeweils mit der Sorption von Kohlenstoffnanoröhren. Als Equilibrierzeit werden jeweils fünf Tage genannt. Die kürzere Zeitspanne kann mit dem anderen Ausgangsmaterial und dadurch variierenden Sorptionsverhalten erklärt werden.

**Tabelle 10:** Konzentration des Sorbents in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  nach 9, 14 und 21 Tagen (% = relativer Konzentrationsunterschied von Tag 9 bis Tag 22).

Sorbent	4 Stunden	1 Tag	2 Tage	3 Tage	4 Tage	7 Tage	9 Tage	16 Tage	22 Tage	%
CB	2,05E+06	2,22E+06	2,27E+06	2,39E+06	2,19E+06	2,12E+06	2,30E+06	2,28E+06	2,26E+06	1,74
SBR	2,91E+06	2,77E+06	2,63E+06	2,67E+06	2,79E+06	2,84E+06	3,03E+06	3,05E+06	2,95E+06	3,27
TCR	1,62E+06	1,86E+06	1,82E+06	1,94E+06	1,77E+06	1,81E+06	1,70E+06	1,68E+06	1,70E+06	1,17

## Beschreibung der Sorptionsisothermen

**Tabelle 11:** Zusammenfassung des Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ( $K_{OW}$ ), der Freundlich-Parameter ( $K_f$ ,  $n$ ), Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) und  $K_d$ -Wert ( $K_d$ ) für die ausgewählten Sorbate; (MP=Messpunkt)

Sorbent	Log $K_{OW}$	$K_f$	$n$	$R^2$	Log $K_d$ [ $Sw^{-1}$ ]	MP
<b>n-Hexan</b>						
CB	3,29	$2,18 \cdot 10^5 \pm 1,84 \cdot 10^4$	$0,40 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,23$	$7,92 \pm 0,07$	16
SBR		$1,02 \cdot 10^4 \pm 9,78 \cdot 10^2$	$1,04 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,24$	$3,82 \pm 0,09$	18
TCR		$9,45 \cdot 10^3 \pm 9,94 \cdot 10^2$	$0,99 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,29$	$4,03 \pm 0,10$	21
<b>Cyclohexan</b>						
CB	3,21	$1,44 \cdot 10^4 \pm 1,74 \cdot 10^3$	$0,58 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,29$	$5,76 \pm 0,04$	21
SBR		$2,36 \cdot 10^3 \pm 3,76 \cdot 10^2$	$0,92 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,36$	$3,66 \pm 0,05$	23
TCR		$1,67 \cdot 10^3 \pm 2,21 \cdot 10^2$	$0,98 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,31$	$3,30 \pm 0,04$	24
<b>Benzol</b>						
CB	1,99	$8,03 \cdot 10^4 \pm 1,93 \cdot 10^4$	$0,34 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,25$	$8,43 \pm 0,07$	15
SBR		$2,55 \cdot 10^2 \pm 5,20 \cdot 10^1$	$0,92 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,29$	$2,82 \pm 0,06$	23
TCR		$1,68 \cdot 10^2 \pm 5,05 \cdot 10^1$	$0,88 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,43$	$2,84 \pm 0,09$	21
<b>Chlorbenzol</b>						
CB	2,64	$3,39 \cdot 10^5 \pm 3,93 \cdot 10^4$	$0,27 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,18$	$8,89 \pm 0,02$	14
SBR		$4,95 \cdot 10^2 \pm 7,56 \cdot 10^1$	$1,01 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,26$	$2,63 \pm 0,04$	24
TCR		$2,71 \cdot 10^2 \pm 2,84 \cdot 10^1$	$1,03 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,18$	$2,29 \pm 0,03$	24
<b>Di-n-Propylether</b>						
CB	2,03	$5,86 \cdot 10^4 \pm 7,19 \cdot 10^3$	$0,38 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,18$	$8,20 \pm 0,07$	14
SBR		$7,93 \cdot 10^2 \pm 1,85 \cdot 10^2$	$0,73 \pm 0,03$	$0,93 \pm 0,22$	$4,40 \pm 0,07$	13
TCR		$3,18 \cdot 10^2 \pm 1,12 \cdot 10^2$	$0,84 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,33$	$3,40 \pm 0,11$	13
<b>2,6-Dimethyl-2-heptanol</b>						
CB	3,11	$4,96 \cdot 10^4 \pm 2,03 \cdot 10^4$	$0,56 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,33$	$6,78 \pm 0,03$	15
SBR		$4,21 \cdot 10^2 \pm 1,53 \cdot 10^2$	$0,89 \pm 0,04$	$0,84 \pm 0,36$	$3,17 \pm 0,04$	20
TCR		$1,06 \cdot 10^3 \pm 2,90 \cdot 10^2$	$0,85 \pm 0,03$	$0,86 \pm 0,32$	$3,75 \pm 0,03$	21

**Allgemein:** Für die Berechnung des  $K_d$ -Werts wurde eine Konzentration gewählt, die eine Ordnung unterhalb des Sättigungsmaximums liegt (Tabelle 11)(Gleichung 3). Es wurden auch Berechnungen durchgeführt die zwei oder drei Ordnungen tiefer liegen, doch hätte sich dadurch das Gesamtbild kaum verändert. Die  $K_d$ -Werte von CB hätten sich aufgrund der nichtlinearen Sorption je Ordnung unterhalb des Sättigungsmaximums um etwa eine halbe Ordnung verringert. Da die  $K_d$ -Werte von CB deutlich höher liegen als bei SBR und TCR wäre die Gesamtsituation unverändert geblieben. SBR und TCR verfügen großteils jedoch über lineare Sorption wodurch sich der  $K_d$ -Wert nur sehr geringfügig verändern würde. Im Fall von Di-n-Propylether und 2,6-Dimethyl-2-Heptanol bei SBR und TCR wäre das Verhältnis der  $K_d$ -Werte aufgrund der ähnlichen Freundlich-Exponenten stets ähnlich zueinander geblieben.

**SBR & TCR:** Unpolare Substanzen (Tabelle 11) zeigen im Falle von SBR und TCR lineare Sorption. Gründe finden sich dafür in Partitionierungsprozessen (29) in die homogene Matrix des SBR und TCR in Kombination mit gleichmäßiger Ladungsverteilung an der Oberfläche des Sorbenten. Im Fall  $n = 1$  bedeutet dies, dass die freie Sorptionsenergie konstant bleibt und der  $K_d$ -Wert konzentrationsunabhängig ist (29). Benzol besitzt hierbei eine leichte Nichtlinearität ( $n = 0,88$ ;  $n = 0,9$  gilt noch als linear). Ähnliche Freundlich-Exponenten zwischen 0,75 und 0,9 lieferte auch Liu, Fokkink & Koelmans (2015)(69) für die Sorption von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen (PAH) an Polystyrol. Benzol besitzt, wie PAHs, eine planare Struktur wodurch eine stärkere Annäherung an die Sorbatoberfläche möglich ist als bei nicht-planaren Substanzen. Dadurch kommt es zur Überlappung der  $\pi$ -Elektronenwolke zwischen dem aromatischen Styrolring und dem Benzol (70). Da Benzol eher Interaktionen mit Styrol bevorzugt, werden dadurch nicht alle Bindungsplätze des Sorbenten gleichermaßen belegt. Diese Unterschiede sind auch in den geringeren  $K_d$ -Werten der aromatischen Substanzen zu erkennen (Tabelle 11). Die  $K_d$ -Werte deuten darauf hin, dass die gemessenen Sorbate alle eine hohe Affinität zu SBR, TCR und CB besitzen.

Die  $K_d$ -Werte von SBR und TCR nehmen in der Reihenfolge Alkane > Cycloalkane > Aromaten ab. Nicht alle Kohlenstoffatome von ringförmigen Verbindungen, wie sie bei bei Cyclohexan, Benzol und Chlorbenzol auftreten, können mit der Oberfläche des Sorbenten interagieren (56) wodurch die Sorption bei diesen Substanzen verringert ist. Bei den aromatischen Verbindungen werden zusätzlich die aromatischen Bindungsplätze des SBR bevorzugt, was in einer weiter reduzierten Sorption resultiert. Die Bindungen beruhen bei n-Hexan und Cyclohexan auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

**CB:** Gründe für die Nichtlinearität von CB finden sich in Adsorptionsprozessen. Nichtlineare Freundlich-Exponenten für Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Substanzen wurden in zahlreichen Publikationen errechnet (Tabelle 12). Bei zunehmender Sorbatkonzentration steigt die Beladung der Oberfläche an und im Zuge dessen werden Sorbate mit immer geringerer Bindungsenergie gebunden

(29). Zusätzlich kommt es zu einer heterogenen Verteilung der lokalen Sorptionsenergien durch Poren-Oberflächen-Adsorption (33).

**Tabelle 12:** Auswahl an errechneten Freundlich-Exponenten (n) für ausgewählte Sorbate an Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Substanzen

n	Sorptionsprozess	Quelle
0,7-1,1	Auswahl von 24 Sorbaten auf kohlenstoffreicher natürliche organische Materie (NOM)	(40)
0,44	Dichlorethylen (TCE) auf Aktivkohle	(71)
0,62	Pyren auf Industrieruß	(72)
0,24-0,79	Phenanthren auf Kohlenstoffhaltige Sedimente (Kohlenstoffanteil >4%)	(72)
0,55-0,79	Phenanthren auf Kohle oder kohlereiche Sedimente	(72)
0,39-0,65	Phenanthren auf Kerrogen oder Ölschiefer	(72)

Im Falle von CB können die Sorptionseigenschaften n-Hexan, Cyclohexan, Benzol, Di-n-Propylether und Cl-Benzol auf hydrophobe Wechselwirkungen in Kombination mit schwachen Van-der-Waals Kräften (25) zurückgeführt werden. Da die funktionelle Ethergruppe von Di-n-Propylether im Vergleich zu 2,6-Dimethyl-2-Heptanol monopolar ist, kann diese lediglich als Elektronenakzeptor in Erscheinung treten. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen sind vernachlässigbar.

Die  $K_d$ -Werte von CB verhalten sich komplementär zu den  $K_d$ -Werten von SBR und TCR. Die aromatischen Verbindungen besitzen hierbei eine deutlich höhere Sorptionsaffinität zu CB. Die hohen  $K_d$ -Werte von Benzol und Chlorbenzol können mit der Partikelgröße des CB korreliert werden. Akpa & Nmegbu (2014) (73) beschreibt eine verringernde Sorption bei steigender CB Partikelgröße. Daraus kann geschlossen werden, dass die verfügbare Oberfläche für Adsorptionsprozesse eine wichtige Rolle spielt. Da das in dieser Arbeit verwendete CB, eine im Vergleich zum Porenvolumen ebenfalls eine große Oberfläche besitzt (Tabelle 5), kann hergeleitet werden, dass die Adsorption an der Oberfläche des CB die Sorption dominiert. Asnin, Fedorov & Chekryshkin (2001)(74) beschreiben zudem, dass Chlorbenzol (in weitere Folge auch Benzol) bei Kohlenstoff Mikroporen verfüllen kann, dessen Porendurchmesser (< 1,2-1,5 nm) doppelt so groß ist wie der Moleküldurchmesser von Chlorbenzol. Die Voraussetzung eines Porendurchmessers von < 1,2-1,5 nm ist in dieser Arbeit

gegeben. Der Großteil der Mikroporen liegt, wie durch die BET-Methode bestätigt (Abbildung 7), in einer Größenordnung zwischen 1,4 und 2 nm. Die Anordnung erfolgt hierbei parallel zur Oberfläche durch „multi-docked adsorption“, das heißt, mehr als ein Atom ist an der Bindung beteiligt (75). Der größere  $K_d$ -Wert von Chlorbenzol im Vergleich zu Benzol kann bei Chlorbenzol, neben den Verfüllungen der Mikroporen, noch zusätzlich mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen des Chloratoms erklärt werden. Dies bedeutet, es kommt zu einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Potentialfeld der Adsorptionsoberfläche (76).

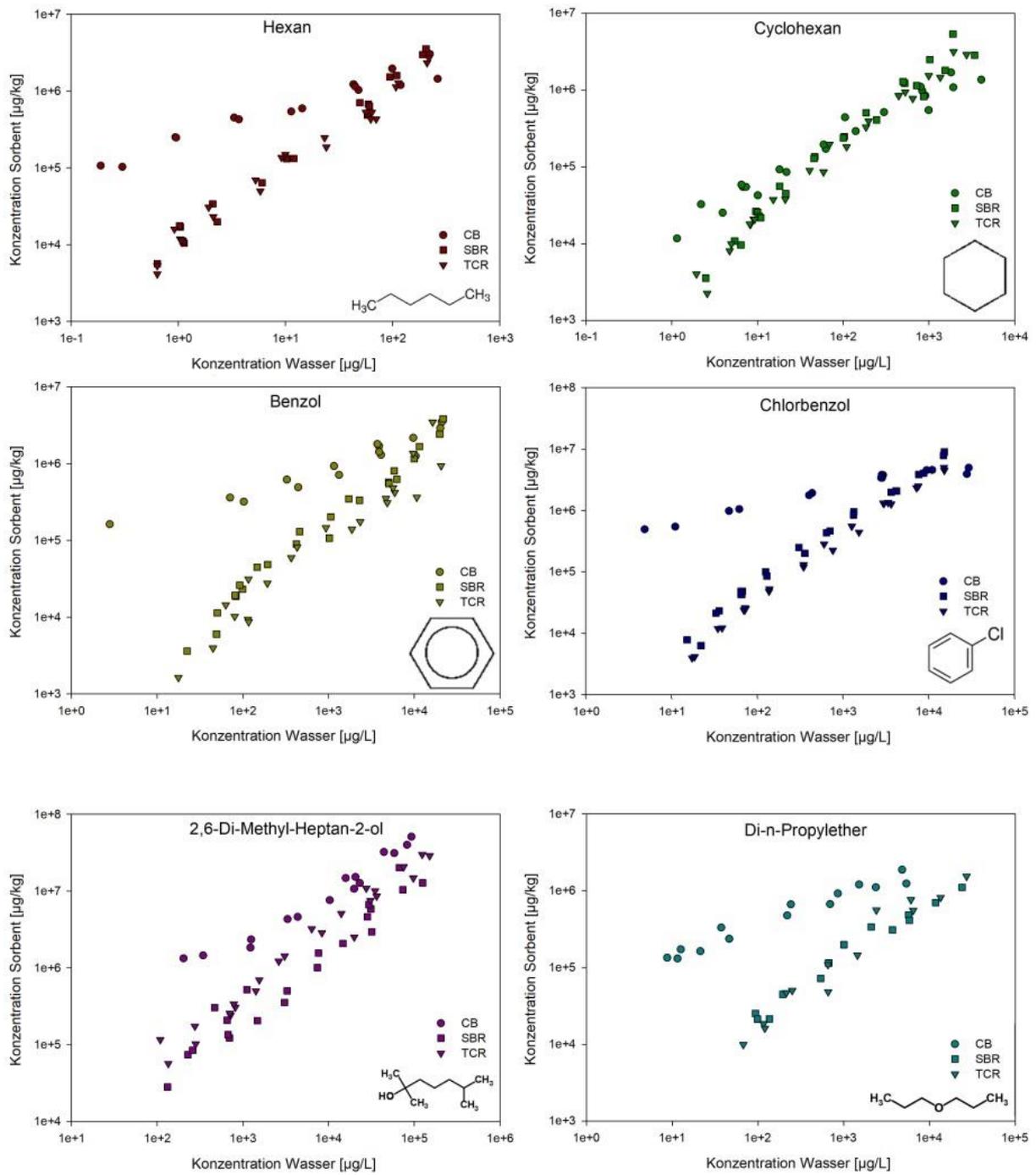
Der im Vergleich zu den anderen Sorbaten niedrige  $K_d$ -Wert von Cyclohexan ist der Ringstruktur geschuldet, da es unwahrscheinlicher ist, dass alle Kohlenstoffatome mit der Oberfläche interagieren (55) (56). Puri et al. (1973) (77) nennt des weiteren die Molekülgröße des Cyclohexans als möglichen zusätzlichen Grund. Dies kann aber ausgeschlossen werden, da Cyclohexan eine Packungsdichte von 0,63 nm besitzt (78) und der Großteil der Poren einen Anteil  $>0,63$  nm besitzt. Als weiterer Grund wird Monolayer-Adsorption genannt (78). Die Anordnung erfolgt wie bei Benzol und Chlorbenzol parallel zur Oberfläche (78). Dabei bildet Cyclohexan bevorzugt gut orientierte Packungen aus. Es ist durchaus möglich, dass durch diesen Effekt keine Mikroporen verfüllt werden, obwohl die kinetisch möglich wäre. Dadurch kommt es nur zu einer oberflächlichen Adsorption und dadurch zu einer geringeren Beladung des CB.

**Polare Substanzen:** Im Fall von Di-n-Propylether und 2,6-Dimethyl-2-Heptanol überwiegt nichtlineare Sorption. Dies ist auf die unterschiedliche Polarität zwischen Sorbat und Sorbent zurückzuführen. Während CB, SBR und TCR als unpolare Materialien angesehen werden (79), besitzen Di-n-Propylether durch die Ethergruppe einerseits und 2,6-Dimethyl-2-Heptanol durch seine Alkoholgruppe andererseits eine ausgeprägte Polarität (32). Dies bedeutet, dass diese Substanzen eine stärkere Wechselwirkung mit den (polaren) Wassermolekülen eingehen. Dadurch ist die Sorption bei diesen organischen Molekülen geringer. Die Sorption des unpolaren Anteils dieser Moleküle beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkung.

2,6-Dimethyl-2-Heptanol verfügt im Vergleich zu den anderen aliphatischen azyklischen Verbindungen im Fall von CB und SBR die niedrigsten  $K_d$ -Werte. Begründet werden kann dies mit einer strukturell bedingten verringerten Van-der-Waals-Wechselwirkung. H-Gruppen von verzweigten Molekülketten können schlechter miteinander interagieren (32). Dadurch ist es für das Molekül schwieriger, mit allen C-Atomen mit der Oberfläche des Sorbenten zu interagieren, das heißt, die allgemeine Bindung an die Oberfläche des Sorbenten ist im Vergleich zu unverzweigten Alkanen (zum Beispiel n-Hexan) geringer. Dieses Sorbat besitzt zudem eine polare OH-Gruppe, die sowohl als Elektronendonator als auch Akzeptor fungiert, kann also mit anderen polaren Gruppen interagieren. Über die polare OH-Gruppe könnten durch Wasserstoffbrückenbildungen weitere 2,6-Dimethyl-2-Heptanol-Moleküle gebunden werden, die jedoch selbst nicht mit der Oberfläche Sorbenten interagieren.

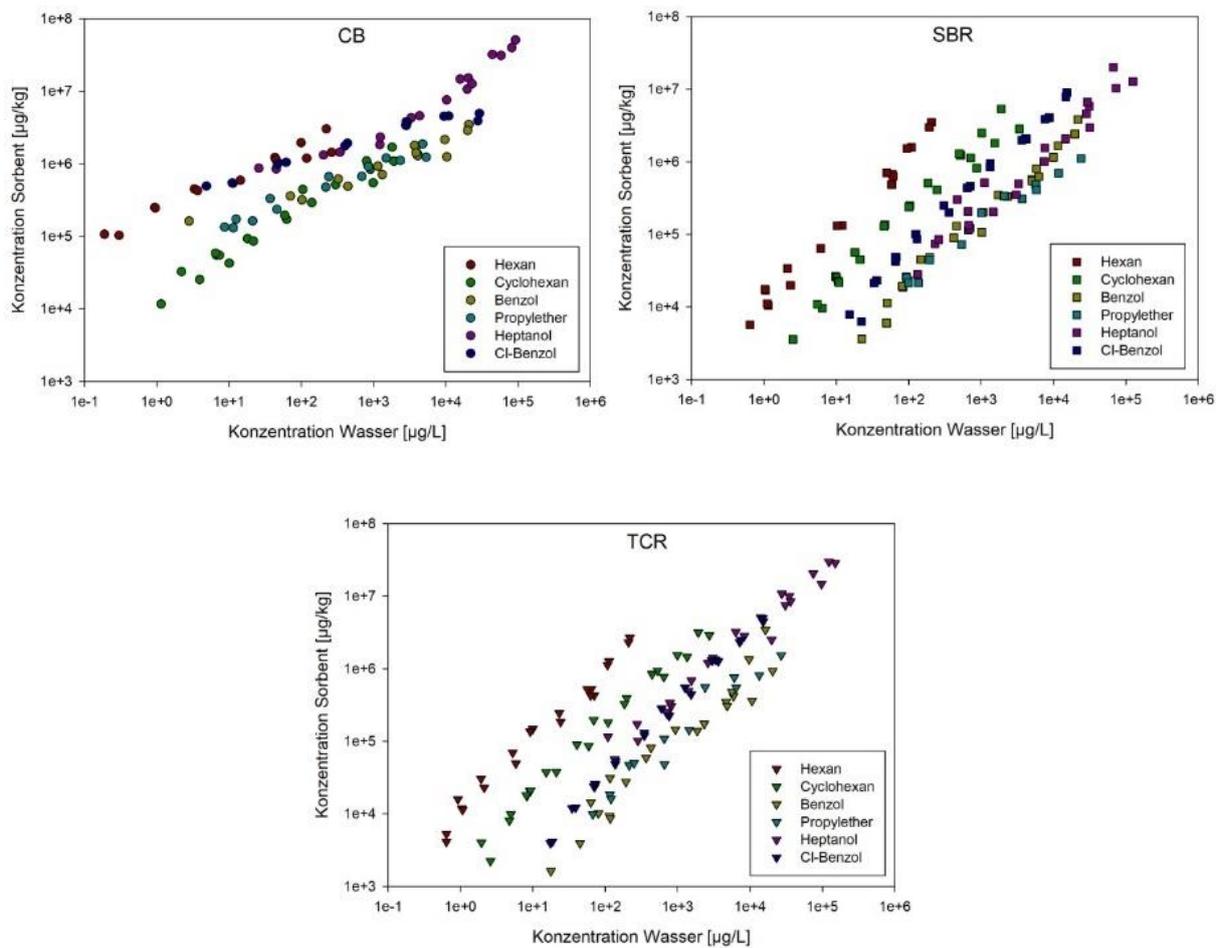
In Abbildung 14 werden die Messpunkte der gelösten Konzentration im Wasser der sorbierten Konzentration gegenübergestellt. Die Steigung repräsentiert hierbei die Linearität („n“) der Funktion, der Schnittpunkt mit der y-Achse hingegen entspricht dem  $K_f$ -Wert. Wie bereits früher in diesem Kapitel diskutiert, ähneln sich Linearität im Falle von SBR und TCR, ein Indikator für ähnliches Sorptionsverhalten. Ähnlichkeiten sind auf den starken SBR-Gehalt im TCR zurückzuführen.

Abbildung 14: Vergleich von Sorptionsisothermen der untersuchten Sorbate an CB, SBR und TCR



**Hydrophobizität:** Abbildung 15 gibt einen Überblick über die Sorptionsisothermen an CB, SBR und TCR und sind mit dem Konzentrationsbereich an Wasser und Sorbent mit den Arbeiten von (33) vergleichbar. Die Verteilung zwischen wässriger Konzentration und der Beladung am Sorbent sind in allen Fällen zwischen SBR und TCR ähnlich, was bei einem ähnlichen  $K_d$ -Wert auch zu erwarten war.

**Abbildung 15:** Sorptionsisothermen an CB, SBR und TCR



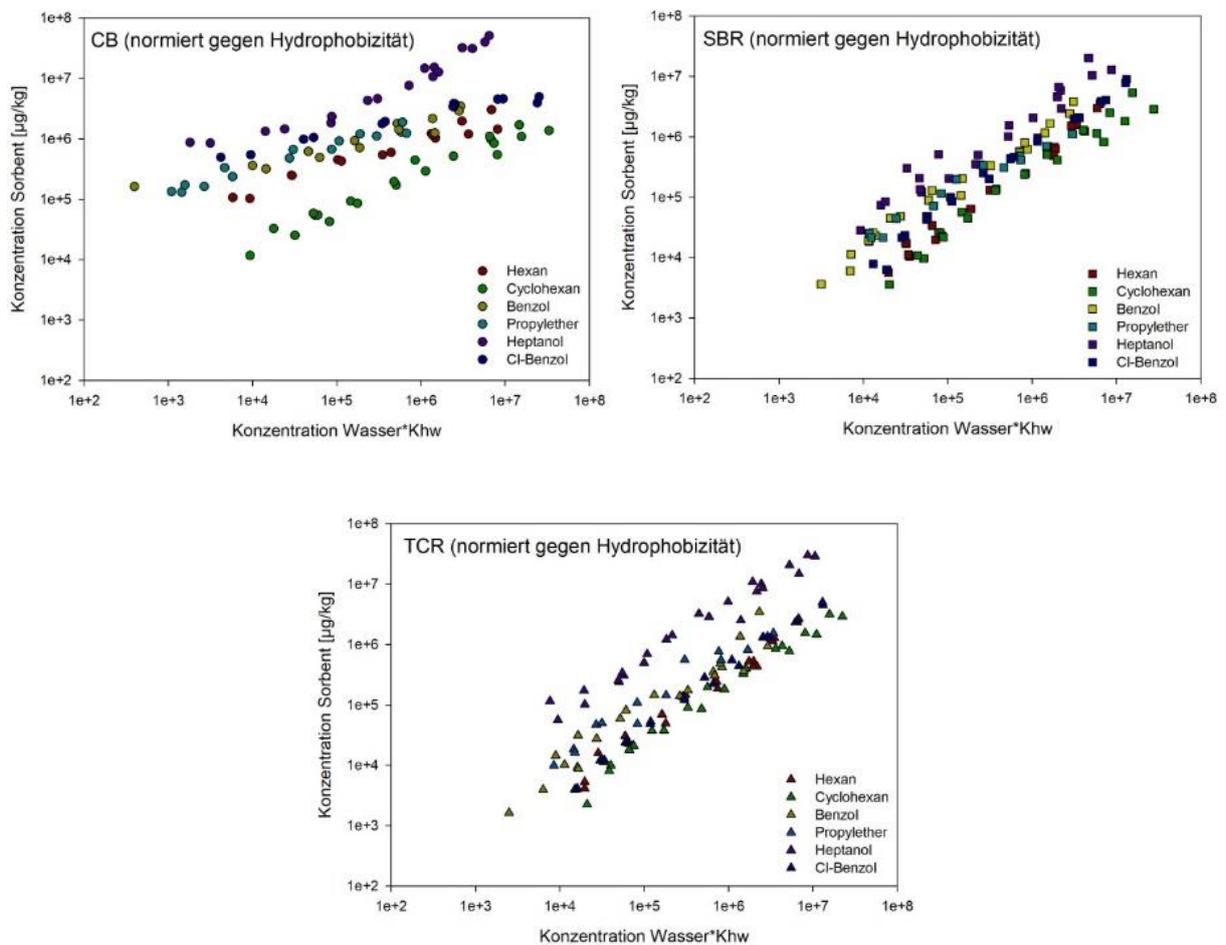
Unterschiede finden sich erst bei der Auftragung der Isothermen gegenüber der Hydrophobizität (Abbildung 16). Bei n-Hexan, Cyclohexan und Cl-Benzol können kaum Unterschiede festgestellt werden, sind also großteils durch Hydrophobizität gesteuert. Grundsätzlich sollte Benzol ebenfalls in erster Linie durch die Hydrophobizität gesteuert sein, doch ist die Sorption bei Benzol im Vergleich zu

Chlorbenzol geringfügig höher. Begründet werden kann dies durch das zusätzliche Cl-Atom des Chlorbenzols, welches auf den Benzolring einen negativen induktiven Effekt ausübt und dadurch Elektronen aus dem Benzolring anzieht (29) (32). Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Elektronendichte und im Zuge dessen zu einer Destabilisierung des Benzolrings, wodurch es zu einer verringerten Sorption bei gleichzeitig größerer Hydrophobizität (vgl.  $K_d/K_{ow}$ -Werte in Tabelle 11) kommt. Bei Benzol ergibt sich eine leicht verstärkte Sorption bei SBR und TCR, nicht jedoch bei CB. Die Unterschiede können auf die bereits beschriebenen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zurückgeführt werden, welche bei CB fehlen. Im CB wird Benzol somit nur durch Van-der-Waals-Kräfte gebunden.

Bei Di-n-Propylether kommt es in allen Fällen zu einer leicht verstärkten Sorption im Vergleich zu den anderen Isothermen. Gründe finden sich in der polaren Ethergruppe die zusätzlichen Wechselwirkungen ermöglichen. Die genauen Ursachen dafür können jedoch nicht völlig geklärt werden. Möglich ist allerdings, dass die Ethergruppe als Elektronenakzeptor die Wechselwirkungen mit dem Sorbenten erleichtert. Im Fall von 2,6-Dimethyl-2-Heptanol kann die stark erhöhte Sorption durch den bereits erwähnten bipolaren Charakter erklärt werden. Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen die zwischen dem Sorbat und dem Sorbenten auftreten können, ist eine exakte Beschreibung der Sorptionseigenschaften nicht möglich. Denkbar wäre eine erhöhte Wechselwirkung mit polaren Wassermolekülen (Wasserstoffbindungen) bei gleichzeitiger reduzierter Wechselwirkung mit dem Sorbenten.

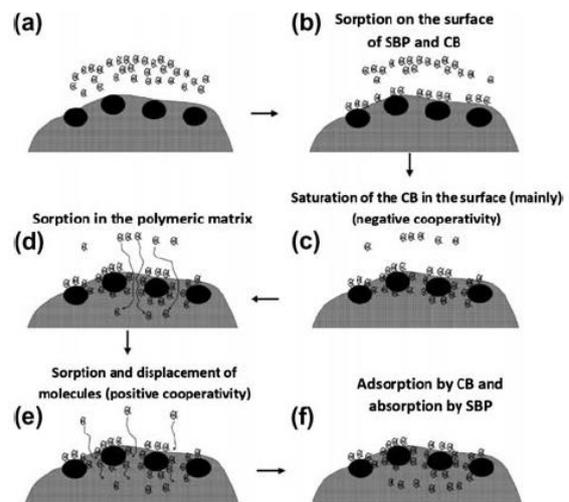
Es konnte gezeigt werden, dass CB, SBR und TCR eine große Sorptionsaffinität gegenüber den gewählten Sorbaten besitzen, diese jedoch nicht ausschließlich durch die Hydrophobizität der organischen Moleküle gesteuert werden.

**Abbildung 16: Sorptionsisothermen, normiert gegenüber der Hydrophobizität**



**Schlussfolgerung:** Die Linearität,  $K_f$ -Werte und  $K_d$ -Werte (Tabelle 11) liefern bei SBR und TCR in allen untersuchten Sorbaten ähnliche Ergebnisse in einer ähnlichen Größenordnung, während CB im Vergleich dazu stärkere Unterschiede aufweist. Dies bedeutet, dass SBR und TCR ein ähnliches Sorptionsverhalten besitzen. Diese Ähnlichkeiten können damit begründet werden, dass SBR anders als angenommen (66) (28) die Sorptionseigenschaften von TCR steuert. Die hohe Sorption von reinem CB scheint keinen oder wenig Einfluss auf das Sorptionsverhalten von TCR zu nehmen. Begründet werden kann dies damit, dass Teile der Oberfläche des CB und somit auch die Poren durch die Polymermatrix verfüllt sind und somit in einer verringerten Oberflächenadsorption resultieren.

Alamo-Nole, Perales-Perez & Roman (2012)(25) gehen davon aus, dass es beim Sorptionsvorgang im TCR zu einer stetigen Sorption in die Polymermatrix kommt, wo das Sorbat einerseits vom TCR-Polymer absorbiert und andererseits vom TCR-eigenen CB adsorbiert wird (Abbildung 17). Die Untersuchungen widerlegen ein solches Sorptionsverhalten. In der Arbeit von Alamo-Nole, Perales-Perez & Roman (2012)(25) wird die Sorption von Acenaphthen und Phenanthren an



**Abbildung 17:** Sorption von Phenanthren an TCR. Diese Sorptionsprozesse konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden (Quelle: Alamo-Nole, Perales-Perez & Roman (2012)(25)).

Reifenmaterial über die Auswertung von Scatchard-Diagrammen ausgewertet und besitzt einen eher interpretativen Charakter. Der  $K_d$ -Wert wird im Scatchard-Diagramm gegen die Konzentration am Sorbenten aufgetragen. Der Kurvenverlauf und der Schnittpunkt der Kurve mit der x-Achse ermöglichen ein Ablesen der Anzahl der Bindungsplätze. Diese Darstellungsweise gilt als sehr fehleranfällig (80) und gilt inzwischen als überholt. Scatchard-Diagramme und die daraus resultierenden Interpretationen sollten deshalb nicht überbewertet werden.

Die Untersuchungen ergaben, dass CB einerseits sehr stark sorbiert, jedoch eine nichtlinearere Sorption besitzt. Erstere Eigenschaft kann bei allen gemessenen Sorbaten beobachtet werden und äußert sich dadurch, dass bei geringen Sorbatkonzentrationen kaum Sorbat für die GC-MS Messung in der Gasphase vorhanden war. Grund dafür kann in der Kombination aus kleiner Partikelgröße (0,097  $\mu\text{m}$ ) im Vergleich zu SBR und TCR (125  $\mu\text{m}$ ) (Eigene Messungen: vgl. Tabelle 5) und daraus resultierender großer Oberfläche gefunden werden. Dies bedeutet, dass bei CB der limitierende Faktor die Oberfläche darstellt.

### Vergleich zwischen Freundlich und Langmuir-Modell

Zur Bestimmung des passenden Sorptionsmodells wurde Chlorbenzol sowohl mit dem Freundlich, als auch mit dem Langmuir-Modell ausgewertet (Tabelle 11). Dieses Sorbat wurde ausgewählt, da die Messpunkte am besten mit der Regressionsgeraden korreliert werden können und die wenigsten Ausreißerwerte besitzt. Die Ergebnisse zeigen, dass das Langmuir-Modell für CB ungeeignet ist. Die weitere Auswertung der Sorptionsisothermen erfolgte in weiterer Folge ausschließlich mit dem Freundlich-Modell, da in dieser Arbeit unterhalb des Sättigungsmaximums gearbeitet wird und deshalb das Freundlich-Modell die gestellten Anforderungen erfüllte (29) (vgl. Kapitel: Theoretische Grundlagen zur Sorption).

**Tabelle 13:** Vergleich der Sorptionsisothermen am Freundlich und Langmuir-Modell für CB, SBR und TCR

Sorberent	Freundlich-Modell			Langmuir-Modell		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$\Gamma_{max}$	$K_L$	$R^2$
CB	$3,39 \cdot 10^5 \pm 3,93 \cdot 10^4$	$0,27 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,18$	$2,61 \cdot 10^7 \pm 2,79 \cdot 10^8$	$1,21 \cdot 10^{-5} \pm 2,87^{-6}$	$0,56 \pm 0,33$
SBR	$4,95 \cdot 10^2 \pm 7,56 \cdot 10^1$	$1,01 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,26$	$3,48 \cdot 10^8 \pm 1,11 \cdot 10^8$	$1,50 \cdot 10^{-3} \pm 5,10 \cdot 10^{-5}$	$0,98 \pm 0,14$
TCR	$2,70 \cdot 10^2 \pm 2,84 \cdot 10^1$	$1,03 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,18$	$1,74 \cdot 10^8 \pm 2,59 \cdot 10^8$	$2,70 \cdot 10^{-3} \pm 1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \pm 0,18$

### Bestimmung des dominierenden Sorptionsmodus

Die Ergebnisse der  $K_n/K_c$ -Methode belegen, dass bei CB Adsorption ( $K_n/K_c > 1$ ) und bei SBR und TCR Absorption ( $K_n/K_c < 1$ ) den dominierenden Sorptionsmodus darstellt. Diese Ergebnisse wurden erwartet. Grund für die Adsorption bei CB ist die große Oberfläche im Vergleich zum Porenvolumen (Tabelle 7). DSC-Tests belegen, dass SBR und TCR Elastomere sind. Elastomere sind tendenziell weiches Material und eine Absorption wird deshalb erwartet. Vergleichswerte existieren für kohlenstoffhaltiges Material und Styrol-Butadien-Blockpolymer. Endo, Grathwohl & Schmidt (2008)(51) errechneten eine  $K_n/K_c$ -Rate von 3,82 für Graphit und 1,55 für Aktivkohle. Versuche mit dem SBR Kraton D-1101 lieferte eine  $K_n/K_c$ -Rate von 0,46, die von Kraton D-1300X 0,45. Die Herleitung der Werte erfolgte jedoch über die Enthalpieänderung ( $\Delta H$ ) von n-Hexan und Cyclohexan

und nicht über Gleichung 6. Nichtsdestotrotz kann gezeigt werden, dass sich die Ergebnisse in einem vergleichbaren Größenbereich bewegen.

**Tabelle 14:** Übersicht über sich verändernde Sorptionsrate  $K_n/K_c$  bei steigender wässriger Konzentration

Konzentration Wasser [ $\mu\text{g/l}$ ]	CB $K_n/K_c$	SBR $K_n/K_c$	TCR $K_n/K_c$
$10^{-1}$	27,12	0,07	0,42
$10^0$	17,80	0,09	0,43
$10^1$	11,68	0,12	0,44
$10^2$	7,67	0,15	0,44
$10^3$	5,03	0,20	0,45

## 4. SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSSICHT

### Ergebnisse und Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war eine Untersuchung der Sorptionseigenschaften von TCR und dessen Hauptbestandteile von CB und SBR. Die Hypothese war ein ähnliches Sorptionsverhalten zwischen CB und TCR und dass sich SBR unterschiedlich davon verhält. Es wurde erwartet, dass die Hydrophobizität und Polarität der Substanzen einen großen Einfluss auf das Sorptionsverhalten haben, diese aber noch durch weitere Wechselwirkungen beeinflusst werden (39).

Zu diesem Zweck wurden die Sorbentien CB, SBR und TCR mit Partikelgrößenanalyse, Infrarotspektroskopie, BET, REM und DSC charakterisiert. Es wurde eine Reaktionskinetik erstellt und die Sorptionseigenschaften mittels Freundlich-Modell hergeleitet. Zudem wurden die Sorptionsisothermen gegenüber der Hydrophobizität normalisiert und der dominierende Sorptionsmodus identifiziert.

1. Dabei ergab sich, dass SBR und nicht wie vermutet CB das Sorptionsverhalten von TCR steuert. Was das Sorptionsverhalten betrifft, konnte gezeigt werden, dass die Sorption der unpolaren organischen Moleküle größtenteils aber nicht ausschließlich durch Hydrophobizität gesteuert werden. Als sekundäre Sorptionseigenschaften wurden die Molekülstruktur, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und Aromatizität identifiziert.
2. Es konnte die Annahme bestätigt werden, dass der dominierende Sorptionsmodus von CB Adsorption und bei SBR und TCR Adsorption ist.
3. Was die polaren Substanzen betrifft, so konnte anhand von Di-n-Propylether und 2,6-Dimethyl-2-Heptanol gezeigt werden, dass mehr die Polarität als die Hydrophobizität eine Rolle spielt. Dabei ergab sich eine nichtlineare Sorption die möglicherweise, aber nicht mit absoluter Sicherheit auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Wassermoleküle und den

polaren Sorbaten und dadurch reduzierter Interaktion mit dem Sorbenten zurückzuführen sind.

4. Abschließend kann festgestellt werden, dass die  $K_d$ -Werte von SBR und TCR in der Reihenfolge Alkane > Cycloalkane > Aromaten abnimmt, doch dies gilt, wie anhand von Benzol und Chlorbenzol gezeigt wurde, nicht für die Adsorption von aromatischen Substanzen an CB.

### **Aussicht**

Bei den Partikelgrößenanalysen konnten wegen heterogen gemahlenem Material keine gesicherten Trends in der Partikelgrößenveränderung festgestellt werden. Weitere Versuche sind notwendig um statistische Ungenauigkeiten auszugleichen. Für diese Tätigkeit sollte ein besonderes Augenmerk auf den Mahlvorgang gelegt werden. Danach reicht es lediglich, mehrere Proben mit Sorbent vorzubereiten, welche anschließend nochmals mit denselben Methoden gemessen werden.

Das Sorptionsverhalten von unpolaren Substanzen konnte mit gängigen physiochemischen Eigenschaften der Sorbate und des Sorbenten erklärt werden. Nicht eindeutig geklärt werden konnten hingegen die spezifischen Eigenschaften von polaren Substanzen, die im Fall von Di-n-Propylether eine Sorption begünstigt, aber im Fall von 2,6-Dimethyl-2-Heptanol in einer verringerten Sorption resultiert.

Das verwendete Sorbat-Datenset deckt nicht alle Substanzklassen ab. Nicht untersucht wurden monopolare Aromaten wie Nitrobenzol und bipolare Aromaten wie zum Beispiel Phenol und Anilin. Weitere Untersuchungen an diesen Substanzklassen mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden werden deshalb dringend empfohlen.

Die chemischen und strukturellen Eigenschaften des verwendeten TCR waren nicht bekannt. Für detailliertere Aussagen über die Sorptionseigenschaften sind weitere Informationen über

Materialzusammensetzung sowie die Oberflächenladung- und Funktionalisierung erforderlich. Dafür sind weitere Test wie zum Beispiel „Poly-Parameter-Linear Free Energy Relationships“ (ppLFER) nötig. Bei dieser Methode handelt es sich um ein Bestreben, die strukturelle Vielfalt organischer Substanzen und Festphaseneigenschaften die die intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussen, in einer einzigen Gleichung darzustellen (29).

## 5. LITERATUR UND QUELLENVERZEICHNIS

### Literaturverzeichnis

1. **Ebewele, Robert O.** *Polymer Science and Technology*. s.l. : Taylor & Francis , 2000. ISBN: 9780849389399.
2. **Leslie, H. A.** Review of Microplastics in Cosmetics - Scientific background on a potential source of plastic particulate marine litter to support decision-making. *Report R14/29*. 2014, S. 1-33.
3. **BfR.** *Polyethylenhaltige Mikrokunststoffpartikel: Gesundheitsrisiko durch die Verwendung von Hautreinigungs- und Zahnpflegemitteln ist unwahrscheinlich* . s.l. : Bundesinstitut für Risikobewertung, 2014. Stellungnahme Nr. 032/2014 des BfR vom 3. Januar 2014.
4. **Mato, Yukie, Isode, Tomohiko und Takada, Hideshige.** Plastic resin pellets as a transport medium for toxic chemicals in the marine environment. *Environmental Science & Technologies* 35/2. 2001, S. 318-324.
5. **Teuten, Emma L., Saquing, Jovita M. und Takada, Hideshige.** Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 364. 2009, S. 2027–2045.
6. **Sigmund, Gabriel, et al., et al.** Cytotoxicity of Biochar: A Workplace Safety Concern? *Environmental Science & Technologies Letters* 4/9. 2017, S. 362–366.
7. **Liebmann, Bettina.** *Mikroplastik in der Umwelt - Vorkommen, Nachweis und Handlungsbedarf (REP-0550)*. Wien : Umweltbundesamt, 2015.
8. **Thompson, Richard C., et al., et al.** Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society B* 364. 2009, S. 2153-2166.
9. **Law, Kara Lavender, et al., et al.** Plastic Accumulation in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Science* 03 329/5996. 2010, S. pp. 1185-1188.
10. **Verschoor, A. J.** Towards a definition of microplastics : Considerations for the specification of physico-chemical properties. *RIVM Letter-Report* 205-0116. 2015, S. 1-42.
11. **Acampora, Heidi, et al., et al.** Comparing plastic ingestion in juvenile and adult stranded short-tailed shearwaters (*Puffinus tenuirostris*) in eastern Australia. *Marine Pollution Bulletin* 78/1-2. 2014, S. 63-68.
12. **Wright, Stephanie L. und Thompson, Richard C.** The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. *Environmental Pollution* 178. 2013, S. 483–492.
13. UN Environment. *Marine Litter*. [Online] United Nations Environment Program;, 2018. [Zitat vom: 23. 02 2018.] <http://web.unep.org/gpwm/what-we-do/marine-litter>.
14. **Eriksen, Marcus, et al., et al.** Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *Plos one* 9/12. 2014, S. 1-15.

15. **Wagner, Martin, Scherer, Christian und Reifferscheid, Georg.** Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe* 26/12. 2014, S. 1-9.
16. **Wik, Anna und Göran, Dave.** Occurrence and effects of tire wear particles in the environment - a critical review and an initial risk assessment. *Environmental Pollution* 157/1. 2008, S. 1-11.
17. **Andrady, Anthony L.** Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 62/8. 2011, S. 1596-1605.
18. **Kole, P. J., et al., et al.** Wear and Tear of Tyres: A Stealthy Source of Microplastics in the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14/10. 2017, S. 1-31.
19. Online Browsing Platform (OBP). *ISO 472:2013(en)*. [Online] 2013. [Zitat vom: 22. 03 2018.] <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:472:ed-4:v1:en>.
20. **Bocca, B., Forte, G., Petrucci, F. und Costantini, S., Izzo, P.** Metals contained and leached from rubber granulates used in synthetic turf areas. [Hrsg.] Elsevier. *Science of the Total Environment* 407/7. 15. März 2009, S. 2183-2190.
21. **Lassen, Carsten, et al., et al.** Microplastics - Occurrence, effects and sources of releases to the environment in Denmark. *Environmental project No. 1793*. 2015. ISBN: 978-87-93352-80-3.
22. **Issa, Camille A. und Salem, George.** Utilization of recycled crumb rubber as fine aggregates in concrete mix design. *Construction and Building Materials* 42. 2013, S. 48-52.
23. **Hennebert, P., et al., et al.** Assessing the environmental impact of shredded tires as embankment fill material. *Canadian Geotechnical Journal* 51/5. 2014, S. 469-478.
24. **Collins, K. J., et al., et al.** Environmental impact assessment of a scrap tyre artificial reef. *ICES Journal of Marine Science* 59. 2002, S. 243-249.
25. **Alamo-Nole, Luis, Peralzes-Perez, Oscar und R. Roman, Felix.** Use of recycled tire crumb rubber to remove organic contaminants from aqueous and gaseous phases. *Desalination and Water Treatment* 49/1-3. 2012.
26. **Gupta, Vinod Kumar., Jain, Rajeev und Varshney, Shaily.** Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. *Journal of Colloid and Interface Science* 312/2. 2007, S. 292-296.
27. **Gupta, Vinod Kumar., et al., et al.** Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub>-catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science* 309/2. 2007, S. 464-469.
28. **López-Morales, J., Perales-Pérez, O. und Román-Velázquez, F.** Sorption of Triclosan onto Tyre Crumb Rubber. *Adsorption Science & Technology* 30/10. 2012, S. 831-845.
29. **Schwarzenbach, René P., Gschwend, Philip M. und Imboden, Dieter M.** *Environmental Organic Chemistry*. s.l. : Wiley Verlag, 2017.

30. **Thompson, A. und Goyne, K. W.** Nature Education Knowledge. *Introduction to the Sorption of Chemical Constituents in Soils*. [Online] 2012. [Zitat vom: 22. 02 2018.]  
<https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/introduction-to-the-sorption-of-chemical-constituents-59738640>.
31. **Blume, H.-P., et al., et al.** *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch der Bodenkunde*. s.l. : Springer Verlag, 2010. ISBN: 978-3-8274-1444-1.
32. **Bruice, Paula Y.** *Organische Chemie*. s.l. : Pearson Verlag, 2007. ISBN: 978-3-8273-7190-4.
33. **Hüffer, Thorsten und Hofmann, Thilo.** Sorption of non-polar organic compounds by micro-sized plastic particles in aqueous solution. *Environmental Pollution* 214. 2016, S. 194-201.
34. **Lapra, A., Custodero, E. und Simon, N.** Characterization of Surface Organisation of Carbon Blacks by Nitrogen Adsorption. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* 57. 2004, S. 52-54.
35. **Xing, Baoshan und Pignatello, Joseph J.** Sorption - Organic Chemicals. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 2005, S. 537-548.
36. **Weber Jr., Walter J., McGinley, Paul M. und Katz, Lynn E.** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science & Technology* 26/10. 1992, S. 1955–1962.
37. **Xia, Guoshou und Ball, William P.** Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent. *Environmental Science & Technology* 33/2. 1999, S. 262–269.
38. **Xing, Baoshan und Pignatello, Joseph J.** Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 31/3. 1997, S. 792–799.
39. **Hüffer, Thorsten, et al., et al.** Prediction of sorption of aromatic and aliphatic organic compounds by carbon nanotubes using poly-parameter linear free-energy relationships. *Water Research* 59. 2014, S. 295-303.
40. **Endo, Satoshi, et al., et al.** Compound-Specific Factors Influencing Sorption Nonlinearity in Natural Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 42/16. 2008.
41. NIST Chemical Webbook. [Online] National Institute of Standards and Technology.  
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
42. **Abraham, M.H., Chadha, H.S., Whiting, G.S. und Mitchell, R.C.** An Analysis of Water-Octanol and Water-Alkane Partitioning and the  $\Delta \log P$  Parameter of Seiler. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 83/8. 1994, S. 1085-1100.
43. **Thornton, Steven F. und Oswald, Sascha E.** Laboratory Testing of the Flux Meter. *Groundwater Quality: Natural and Enhanced Restoration of Groundwater Pollution*. 2002, S. 18-31.
44. **Rahiman, K. Habeeb und Unnikrishnan, G.** The Behaviour of Styrene Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends in the Presence of Chlorinated Hydrocarbons. *Journal of Polymer Research* 13/4. 2006, S. 297-314.

45. **Harrick, N. J.** Surface Chemistry from spectral analysis of totally internally reflected radiation. [Hrsg.] American Chemical Society. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960, S. 1110–1114.
46. **Fahrenfort, J.** Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta* 17/7. 1961, S. 698-709.
47. **Connelly, Andy.** Andy Connelly. *BET surface area*. [Online] 13. 03 2017. [Zitat vom: 24. 03 2018.] <https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>.
48. **Sigmund, Gabriel, Hüffer, Thorsten und Kah, Melanie.** Biochar total surface area and total pore volume determined by N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> physisorption are strongly influenced by degassing temperature. *Science of Total Environment* 580. 2017, S. 770-775.
49. **Codon, James B.** Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. *Measurements and Theory*. 2006, S. 56-61.
50. LoT Quantum Design. *Sputter Coater & Kohlebeschichter*. [Online] [Zitat vom: 04. 04 2018.] <https://lot-qd.at/de/produkte/elektronenmikroskopie/sputter-coater-kohlebeschichter/>.
51. **Endo, Satoshi, Grathwohl, P. und Schmidt, TC.** Absorption or adsorption? Insights from molecular probes n-alkanes and cycloalkanes into modes of sorption by environmental solid matrices. *Environmental Science & Technology* 42/11. 2008, S. 3989–3995.
52. **Roth, C. M., Goss, K. U. und Schwarzenbach, R. P.** Sorption of a Diverse Set of Organic Vapors To Urban Aerosols. *Environmental Science & Technology* 39/17. 2005, S. 6638–6643.
53. **Goss, K.U. und Bronner, G.** What is so special about the sorption behavior of highly fluorinated compounds? *The Journal of Physical Chemistry A* 110/30. 2006, S. 9518–9522.
54. **Endo, Satoshi, et al., et al.** Characterization of Sorbent Properties of Soil Organic Matter and Carbonaceous Geosorbents Using n-Alkanes and Cycloalkanes as Molecular Probes. *Environmental Science & Technologies* 43/2. 2009, S. 393-400.
55. **Onjia, A. E., Milonjic, S. K. und Rajakovic, L. V.** Inverse gas chromatography of chromia Part I. Zero surface coverage. *Journal of the Serbian Chemical Society* 66/4. 2001, S. 259–271.
56. **Smičiklas, I. D., Milonjić, S. K. und Zec, S.** An inverse gas chromatographic study of the adsorption of alkanes on hydroxyapatite. *Journal of Materials Science* 35/11. 2001, S. 2825–2828.
57. **Goss, K.-U.** The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34/4. 2004, S. 339–389.
58. **Orlov, A. S., et al., et al.** Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy* 80/1. 2013, S. 47–53.
59. **Lobo, Hubert und Bonilla, Jose V.** 4.5.1 Styrene-Butadiene Copolymers (SBR). *Analysis, Handbook of Plastics*. s.l. : Taylor & Francis, 2003, S. 251-252. ISBN: 9780824707088.
60. **Parker, Walter H. Waddell and James R.** Direct Characterization of Tire Materials by Photoacoustical Infrared and Proton Induced X-Ray Emission Spectroscopy. *Rubber Chemistry & Technology* 65/4. 1992, S. 836-850.

61. **Mohsenian, Sina, et al., et al.** Physical characteristics of twin DC thermal plasma torch applied to polymer waste treatment. *Journal of Electrostatics* 76. 2015, S. 231-237.
62. **Zalesskiy, Sergey S., et al., et al.** Efficient General Procedure To Access a Diversity of Gold(0) Particles and Gold(I) Phosphine Complexes. *Journal of the American Chemical Society* 135/9. 2013, S. 3550 - 3559.
63. **Hoyer, Stefan.** Neuartige Warmmahltechnologie zum Recycling von Elastomeren und Analyse prozessbedingter Eigenschaften. *Dissertation Technische Universität Chemnitz*. 2014.
64. **Sircar, A. K., et al., et al.** Glass Transition of Elastomers Using Thermal Analysis Techniques. *Rubber Chemistry and Technology* 72/3. 1999, S. 513-552.
65. **Alam, J. B., Dikshit, A. K. und Bandyopadhyay, M.** Kinetic Study of Sorption of 2,4-D and Atrazine on Rubber Granules. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28. 2007, S. 511–517.
66. **Alamo-Nole, Luis A., Perales-Pereza, Oscar und Roman-Velazquez, Felix R.** Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires. *Journal of Hazardous Materials* 185/1. 2011, S. 107-111.
67. **Yang, Kun, Zhu, Lizhong und Xing, and Baoshan.** Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Technology* 40/6. 2006, S. 1855–1861.
68. **Kah, Melanie, et al., et al.** Measuring and Modeling Adsorption of PAHs to Carbon Nanotubes Over a Six Order of Magnitude Wide Concentration Range. *Environmental Science & Technology* 45/14. 2011, S. 6011–6017.
69. **Lijing Liu, Remco Fokkink und Koelmans, Albert A.** Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to polystyrene nanoplastic. *Environmental Toxicology and Chemistry* 35/7. 2016, S. 1650–1655.
70. **Jonker, Michiel T. O. und Koelmans, and Albert A.** Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls to Soot and Soot-like Materials in the Aqueous Environment: Mechanistic Considerations. *Environmental Science & Technology* 36/17. 2002, S. 3725–3734.
71. **Bold, Steffen, et al., et al.** Sorption/desorption kinetics of contaminants on mobile particles: Modeling and experimental evidence. *Water Resources Research* 39/12. 2003.
72. **Accardi-Dey, AmyMarie und Gschwend, Philip M.** Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments. *Environmental Science & Technology* 36/1. 2002, S. 21-29.
73. **Akpa, Jackson und Nmegbu, Godwin Chukwuma Jacob.** Adsorption of Benzene on activated carbon from Agricultural waste materials. *Research Journal of of Chemical Sciences* 4/9. 2014, S. 34-40.
74. **Asnin, L. D., Davankov, V. A. und Pastukhov, A. V.** The adsorption of chlorobenzene on a carbon adsorbent obtained by the pyrolysis of hypercrosslinked polystyrene. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry* 82/13. 2008, S. 2313–2317.

75. **Wjihi, Sarra, et al., et al.** Investigation of adsorption process of benzene and toluene on activated carbon by means of grand canonical ensemble. *Journal of Molecular Liquids* 238. 2017, S. 402-410.
76. **Asnin, L. D., Fedorov, A. A. und Chekryshkin, Yu. S.** Adsorption of chlorobenzene and benzene on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Russian Chemical Bulletin* 50/1. 2001, S. 68–72.
77. **Puri, Balwant Rai, et al., et al.** Studies in surface chemistry of carbon blacks-vi. adsorption isotherms of benzene on carbons associated with different surface oxygen complexes. *Carbon* 11/4. 1973, S. 329-336.
78. **Firment, L. E. und Somorjai, G. A.** Surface structures of normal paraffins and cyclohexane monolayers and thin crystals grown on the (111) crystal face of platinum. A low-energy electron diffraction study. *The Journal of Chemical Physics* 66/7. 1977, S. 2901-2913.
79. **Hermann, Alexandra, et al., et al.** Poly(N-isopropylacrylamide)-Modified Styrene-Butadiene Rubber as Thermoresponsive Material. *Makromolekular Chemistry and Physics* 215/1. 2014, S. 32-43.
80. **Kuss, E.** Kritische Anmerkungen zur Auswertung von Rezeptoranalysen. *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry* 20. 1982, S. 227-234.