

JUNGE

wissenschaft

JungforscherInnen publizieren
online | *peer reviewed* | original

Verlag:
Physikalisch-
Technische
Bundesanstalt



Chemie

Bioreiniger für Textilabwasser

Synthese von Chitosan aus mariner Biomasse
und seine Anwendung als Adsorbens

Textilabwasser stellen eine Gefahr für die Umwelt dar, da einige Azofarbstoffe zu krebserregenden Substanzen abgebaut werden können. Ein potenzielles Adsorptionsmittel zur Entfernung von Farbstoffen ist das Biopolymer Chitosan. Dies wurde aus mariner Biomasse hergestellt und durch Strukturanalyse charakterisiert. Die Adsorption des Azofarbstoffs Allurarot wurde an mehreren Chitosan-Modifikationen systematisch untersucht. Durch Desorption kann das Chitosan regeneriert werden.

DER JUNGFORSCHER



Fritz Henke (2000)

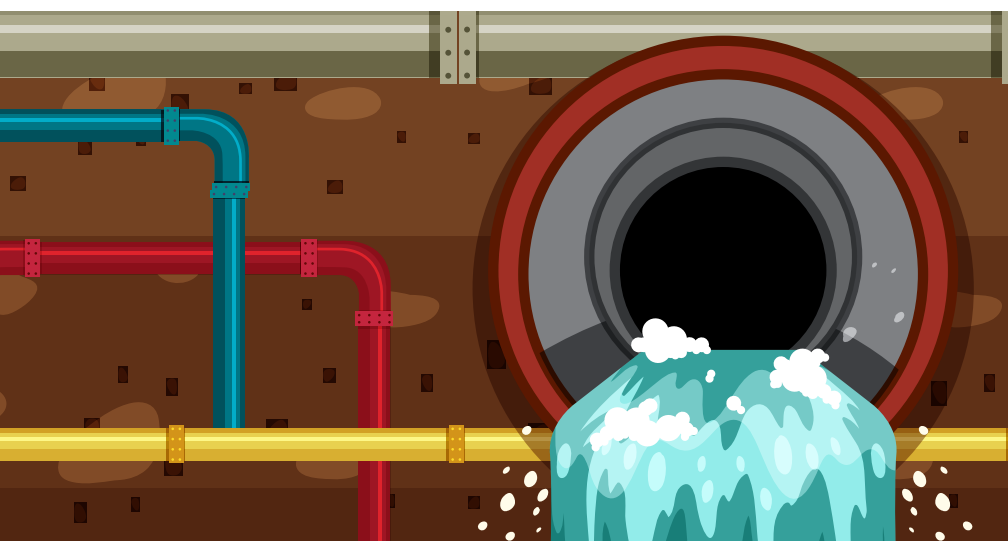
Joliot-Curie-Gymnasium,
Görlitz

Eingang der Arbeit:

27.5.2019

Arbeit angenommen:

9.7.2019



biologisch abbaubar sind, in den kommunalen Kläranlagen nicht entfernt, sondern nur in der Konzentration herabgesetzt werden. Das hat zur Folge, dass bei einem hohen Textilabwasseranteil die organische Belastung des Abflaufs steigt. Refraktäre Verbindungen sind zum Beispiel Farbstoffe. Vor allem in den Entwicklungsländern ist die Aufbereitung von Textilabwässern problematisch, da es keine hohen Umweltauflagen gibt.

In der Textilveredlungsindustrie werden zu ca. 60 % Reaktiv- und Direktfarbstoffe eingesetzt. Teilt man die Farbstoffe nicht nach Färbefahren, sondern nach der chemischen Struktur ein, so gehören die Reaktiv- und Direktfarbstoffe größtenteils zur Klasse der Azofarbstoffe. 1992 wurden weltweit 580.000 t Azofarbstoffe produziert, die somit 60 % des gesamten Farbstoffmarktes ausmachten [6]. Charakteristisch für Azofarbstoffe ist die Azo-Gruppe (RN=NR). Sie können durch Kupplung diazotierter Arylamine dargestellt werden. Umgekehrt können die Azofarbstoffe unter reduktiven Bedingungen in aromatische Amine z.B. im Stoffwechsel oder Flusssediment abgebaut werden. Einige Arylamine sind umweltgefährdend und karzinogen [10, 15],

Bioreiniger für Textilabwasser

Synthese von Chitosan aus mariner Biomasse und seine Anwendung als Adsorbens

1. Einleitung

Schon der Chemiker Max von Pettenkofer erkannte im 19. Jahrhundert, wie wichtig der verantwortungsbewusste Umgang mit der Ressource Wasser ist: „Auf die Verschmutzung des Grundwassers hat die Natur die Todesstrafe gesetzt.“ [11] Heute ist das Thema der Trink- und Abwasseraufbereitung aktueller denn je.

Eine Herausforderung sind die Textilabwässer, die in Deutschland zu etwa 95 % durch indirekte Einleitung und Mitbehandlung in kommunalen Kläranlagen entsorgt werden. Die Abwasservorbehandlung in den Betrieben beschränkt sich auf den Konzentrationsausgleich bzw. die Neutralisation. So können die refraktären Verbindungen, die schlecht

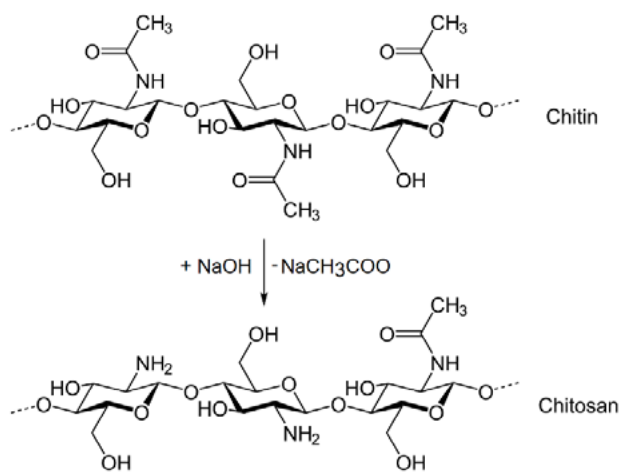


Abb. 1: Deacetylierung – Von Chitin zu Chitosan
(Quelle: URL: https://de.wikipedia.org/wiki/Chitosan#/media/File:Chitosan_Synthes.svg)

weshalb die Farbstoffe aus den Abwässern entfernt werden sollten. Zum Beispiel werden o-Toluidin und o-Anisidin als wahrscheinliche Humankarzinogene angesehen. Diese primären aromatischen Amine werden zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Herbiziden genutzt.

Bei der Textilindustrie gelangen je nach Verfahren und Farbstoff 4 % bis 45 % der genutzten Farbstoffmenge ins Abwasser, da nicht alle auf die Faser ziehen [6]. Um die Umwelt zu schützen, reicht eine Verringerung der Konzentration nicht aus, weshalb effiziente Aufbereitungsverfahren zur Entfernung der Azofarbstoffe benötigt werden. Dabei ist es von Vorteil, wenn auch die Aufbereitungsverfahren umweltfreundlich sind. Zukunftsweisende Materialien sind Biopolymere, die aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen und häufig biologisch abbaubar sind [2]. Das zweithäufigste Biopolymer nach Cellulose ist Chitin, das sich in mariner Biomasse befindet, die jährlich in enormen Mengen als Abfall anfällt. Für technische Zwecke interessanter ist Chitosan, ein Derivat des Chitins. Chitosan besitzt hervorragende Eigenschaften, die sich durch die Biokompatibilität auszeichnen, weshalb es von der Medizin über die Landwirtschaft bis hin zur Wasseraufbereitung vielfältige Anwendung findet. Bei der Wasseraufbereitung kann es zur Entfernung von Farbstoffen, Pestiziden und Schwermetallen genutzt werden [7].

Das Ziel ist es, die Farbstoffadsorption an verschiedenen Chitosan-Modifikationen zu untersuchen. Dabei sollen unterschiedliche Einflüsse auf die Adsorption betrachtet werden und der Prozess mit thermodynamischen und kinetischen Modellen erklärt werden. Ein weiterer interessanter Ansatz, dem nachgegangen werden soll, ist die Desorption des Farbstoffs, um das Adsorptionsmittel mehrmals verwenden zu können. Natürlich soll auch die praktische Relevanz des Verfahrens beurteilt werden.

2. Vorgehensweise, Materialien und Methode

2.1 Synthese

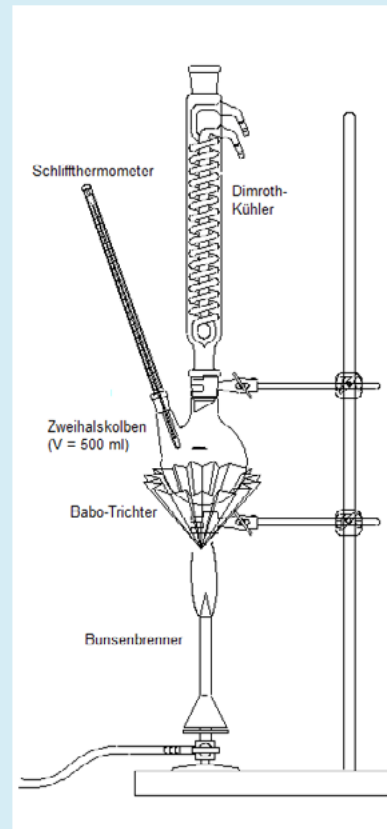
Durch Deacetylierung von Chitin erhält man Chitosan. Chitin ist ein Biopolymer, das vor allem im Exoskelett von wirbellosen Tieren, wie z. B. Insekten und Krebstieren, aber auch in niederen Pilzen und Weichtieren vorkommt. Chitin besteht aus den Monomeren N-Acetylglucosamin (2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucose), die β -1,4-glykosidisch verknüpft sind (vgl. Abb. 1). Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Chitosan wurden die Schalen von *White Tiger Garnelen* (*Litopenaeus vannamei*) genutzt. Neben dem Chitin (20–30 %) sind in den Garnelenschalen auch Minerale (30–50 %), vor allem Calciumcarbonat, Strukturproteine (30–40 %) und der Farbstoff Astaxanthin (<1 %) enthalten.

Aufgrund des geringen Anteils an Astaxanthin ist nur die Entfernung von Proteinen und Mineralien notwendig [1].

Die Darstellung wurde nach der Anleitung von Marks et al. [14] durchgeführt. Ich habe Garnelen in einem Supermarkt gekauft und die Schalen für meine Experimente genutzt. Zur Demineralisierung wurden die getrockneten und zerkleinerten Garnelenschalen in einem Becherglas mit Salzsäure ($\omega = 10$ %) übergossen. Nachdem die Schaumbildung nachgelassen hatte, wurde die Salzsäure dekantiert. Um die Verluste beim Dekantieren zu minimieren, wurde ein Teesieb verwendet, da sich aufgrund der geringen Dichte nicht alle Garnelenschalen am Boden abgesetzt hatten. Anschließend wurden die Garnelenschalen mit destilliertem Wasser gespült und zwei Stunden getrock-



a)



b)

Abb. 2: Versuchsaufbau zur Deproteinierung und Deacetylierung

net. Zum Trocknen wurde ein Backofen verwendet, der auf eine Temperatur von 50 °C und Umluft eingestellt wurde, da kein Trockenschrank in der Schule zur Verfügung stand. Zusätzlich wurde die Backofentür ein paar Zentimeter geöffnet, um einen Gasaustausch mit der Umgebung zu ermöglichen.

Im zweiten Schritt, der Deproteinierung, wurden die demineralisierten Garnelenschalen in einen Zweihalskolben mit einem Volumen von $V = 500$ ml gefüllt. Anschließend wurde 4%-ige Natronlauge hinzugegeben, bis die Schalen vollständig bedeckt waren. Die Apparatur wurde entsprechend Abb. 2 aufgebaut. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 Minuten bei 60 °C bis 70 °C erhitzt. Marks et al. [14] beschreiben die Nutzung eines Heizpilzes zum Erhitzen auf 65 °C. Als Alternative wurde ein Bunsenbrenner benutzt, wobei ein Babo-Trichter für die bessere Verteilung der Wärme am Zweihalskolben sorgte. Durch diese Methode war jedoch keine exakte Temperaturführung möglich. Danach wurde der Vorgang mit neuer Natronlauge wiederholt. Anschließend wurde wieder dekantiert, gespült und getrocknet (vgl. Demineralisierung). Nun lag Chitin vor.

Der letzte Schritt ist die Deacetylierung, bei der die Acetamidogruppen zu Aminogruppen umgewandelt werden (vgl. Abb. 1). Das Hydroxid-Ion greift das Carbonylkohlenstoff-Atom der Acetamidogruppe nucleophil an, das eine positive Partialladung aufweist. Das primär entstehende Additionsprodukt ist jedoch nicht stabil, weshalb sich ein Acetat-Ion abspaltet. Dadurch entsteht aus N-Acetylglucosamin die Wiederholungseinheit Glucosamin (2-Acetamido-2-desoxy- β -D-glucose). Da die Deacetylierung ohne Übergang verläuft, spricht man von Chitosan, wenn der Anteil der Glucosamin-Einheiten überwiegt. Diese Größe zur Abgrenzung der beiden Aminoglucane wird als Deacetylierungsgrad bezeichnet, der im Teilkapitel Charakte-

risierung eine wichtige Rolle spielt. Zur Deacetylierung wurde das Chitin in 50%-iger Natronlauge eine Stunde gekocht. Dabei wurde der Versuchsaufbau von der Deproteinierung übernommen. Der Siedepunkt der Natronlauge lag bei ca. 135 °C. Danach wurde die dekantierte Natronlauge mit Salzsäure neutralisiert. Das Chitosan wurde mit demineralisiertem Wasser gespült bis pH = 7 erreicht wurde. Anschließend wurde es getrocknet und zerkleinert.

Als erstes wurde das Chitosan zu Hydrogelen und Perlen verarbeitet. Für diese Versuche habe ich nicht das synthetisierte Chitosan benutzt, da nur eine geringe Menge davon vorhanden war, sondern das „Chitosan für die Biochemie“ von der Carl Roth GmbH + Co. KG, das mir nach einer freundlichen Anfrage kostenlos zur Verfügung gestellt wurde. Für beide Versuche wurden jeweils 2 g Chitosan in 100 ml 2%-iger (v/v) Essigsäure gelöst. Nach drei Stunden unter konstantem Rühren hatte sich das Chitosan vollständig gelöst. Diese 2%-ige (w/v) Chitosan-Lösung wurde nun als Ausgangspunkt zur weiteren Modifikation genutzt.

Zur Synthese der Hydrogele wurden jeweils 10 ml der Chitosan-Lösung mit 2,5 ml 20%-iger (v/v) Formaldehyd-Lösung versetzt und kurz mit dem Magnetrührer vermischt. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet [17]. Durch das Formaldehyd werden die Polymerketten miteinander vernetzt, wodurch das Chitosan wasserunlöslich wird. Die Hydrogele können in Wasser quellen, ohne den stofflichen Zusammenhalt zu verlieren [3].

Um die Perlen darzustellen, wurde die 2%-ige Chitosan-Lösung mithilfe einer Pipette in 1 M Natronlauge getropft. Damit die Perlen aushärten konnten, verblieben sie über Nacht unter schwachem Rühren in der Natronlauge. Nach 18 Stunden wurde die Natronlauge dekantiert und die Perlen in ein Sieb überführt. Anschließend wurden sie mit de-

ionisiertem Wasser exzessiv gespült bis ein pH = 7 erreicht wurde. Die Perlen wurden in einem mit Wasser gefüllten großen Becherglas gelagert [19].

Für eine Weiterentwicklung der Perlen wurde das Chitosan auf Kieselgel immobilisiert. Dieses amorphe Siliciumdioxid eignet sich sehr gut als Trägermaterial, da es sehr porös ist. Die Chitosan/SiO₂-Kugeln haben eine große innere Oberfläche, wodurch die Adsorption gesteigert wird. Dazu wurden 10 g Kieselgel mit 50 ml 2%-iger (w/v) Chitosan-Lösung in Kontakt gebracht und zwei Stunden gerührt. Danach wurden sie bei 50 °C getrocknet [4]. Es wurde Kieselgel benutzt, das als Trockenmittel im Handel ist, da es leicht zu erwerben war.

2.2 Charakterisierung

2.2.1 FTIR-Spektroskopie

Um den Erfolg der Synthesen zu bestätigen, wurden die verschiedenen Proben mithilfe der Infrarotspektroskopie analysiert. Die spektrometrischen Analysen wurden an der Fakultät für Natur- und Umweltwissenschaften der Hochschule Zittau/Görlitz (HSZG) durchgeführt. Im dortigen Labor steht ein FTIR-Spektrometer von Perkin Elmer zur Verfügung. Das Gerät ist mit einer ATR-Einheit mit einem Diamant/Zinkselenid-Kristall ausgestattet, weshalb eine aufwendige Probenvorbereitung entfiel. Die getrockneten Chitosanflocken, Hydrogele und Perlen wurden gemahlen, um ein feines Pulver zu erhalten. Eine kleine Spatelspitze der Probe wurde auf den Kristall aufgebracht und angepresst. Die IR-Spektren wurden mithilfe verschiedener Tabellen über charakteristische Gruppen und ihre Schwingungen interpretiert. Um ein Bezugsspektrum zu haben, wurde auch das Chitosan der Carl Roth GmbH + Co. KG analysiert.

Des Weiteren wurde mithilfe der Infrarotspektroskopie der Deacetylierungsgrad des synthetisierten Chito-

sans ermittelt. Dazu wurde sich an die von Czechowska-Biskup et al. [5] beschriebene Methode gehalten. Die Berechnungen basieren auf der Absorption charakteristischer Banden. Dazu werden im Spektrum Basislinien eingezeichnet. Die Gleichung (1) hat Czechowska-Biskup et al. [5] anhand ihrer Vergleiche empfohlen.

$$DD = 100 - \frac{A_{1655}}{A_{3450}} \cdot \frac{100}{1,33} \quad (1)$$

Die Banden bei 1655 cm⁻¹ und 3450 cm⁻¹ sind auf charakteristische Molekülschwingungen der Aminoglucane zurückzuführen. Die Bande bei 1655 cm⁻¹ wird durch die C=O-Valenzschwingung im Amid hervorgerufen und die Bande bei 3450 cm⁻¹ durch die NH-Valenzschwingung in Aminen. Umso mehr N-Acetylglucosamin-Reste bei der Deacetylierung in Glucosamin-Reste umgewandelt werden, umso höher ist auch der Deacetylierungsgrad. Als Referenzprobe hat das Chitosan der Carl Roth GmbH + Co. KG gedient, das laut Analysenzertifikat einen Deacetylierungsgrad von 95,5 % besitzt.

Verwendete Formelzeichen in Gleichung 1

<i>DD</i>	Deacetylierungsgrad („degree of deacetylation“)
<i>A</i> ₁₆₅₅	Absorption der Bande bei 1655 cm ⁻¹
<i>A</i> ₃₄₅₀	Absorption der Bande bei 3450 cm ⁻¹

2.2.2 Säure-Base-Titration

Eine andere Möglichkeit den Deacetylierungsgrad von Chitosan zu ermitteln, ist die Säure-Base-Titration [5]. Als erstes wurden 0,125 g Chitosan in 25 ml Salzsäure mit einer Konzentration von *c* = 0,1 mol/l gelöst. Dazu wurde eine halbe Stunde mithilfe eines Magnetrührers bei 250 min⁻¹ gerührt. Zur Titration wurde Natronlauge mit einer Konzentration von *c* = 0,1 mol/l (als Standard-Lösung) verwendet, die mit einer Flaschenaufsatz-Bürette von

VitLab dosiert wurde. Der pH-Wert wurde mit der Glaselektrode SenTix 940, die an ein WTW 3630 IDS angeschlossen wurde, gemessen. Vor der Benutzung wurde sie mit pH-Puffern von 4,2 und 7,0 kalibriert. In bestimmten Intervallen wurde der pH-Wert gemessen und anschließend wurde er gegen das verbrauchte Volumen an Natronlauge in einem Diagramm aufgetragen. Von diesem Graphen wurde die erste Ableitung gebildet, wodurch am Maximum der Ableitung der Äquivalenz-

punkt leicht bestimmt werden konnte. Für das eigene und das gesponserte Chitosan wurde der Versuch jeweils zweimal durchgeführt und der Mittelwert des Volumens der verbrauchten Natronlauge gebildet. Die Gleichungen (2) und (3) wurden zur Ermittlung des Deacetylierungsgrades bei Czechowska-Biskup et al. [5] beschrieben.

$$x(NH_2)_{exp.} = \frac{(c_{HCl} \cdot V_{HCl} - c_{NaOH} \cdot V_{NaOH})}{m_{Chitosan} - m_{H_2O}} \cdot 16 \frac{g}{mol} \quad (2)$$

Verwendete Formelzeichen in Gleichung 3

<i>x(NH₂)_{exp.}</i>	experimentell ermittelter Anteil von NH ₂ im Chitosan
<i>x(NH₂)_{the.}</i>	theoretischer Anteil von NH ₂ (9,94 %) in Glucosamin (DD = 100 %); M _{NH₂} /M _{GlcN} = (16 g/mol)/(161 g/mol)=0,0994
<i>c</i>	Stoffmengenkonzentration in mol/l
<i>V</i>	Volumen in l
<i>m</i>	Masse in g

$$DD = \frac{x(NH_2)_{exp.}}{x(NH_2)_{the.}} \quad (3)$$

2.2.3 BET-Messung

Die spezifische Oberfläche der Hydrogele und der weiterentwickelten Chitosan/SiO₂-Kugeln wurden nach Brunauer, Emmett und Teller bestimmt. Die Proben wurden mittels Entgaser bei 120 °C zwei Tage lang von Gasen und Dämpfen befreit. Für die BET-Messung wurde das automatisierte Gasadsorptionsgerät Autosorb 1 von Quantachrome Instruments genutzt, mit dem bei 77 K die Sorption von Stickstoff an den Chitosan-Modifikationen untersucht wurde. Durch die Auswertung der Isotherme konnte das Volumen *V*_{mono} der Monoschicht des Adsorbats ermittelt werden. Unter Kenntnis des Platzbedarfs *A*_m der Stickstoffmoleküle konnte mit der Gleichung (4) die spezifische Oberfläche des Adsorbens bestimmt werden. Zusätzlich konnte die Porengröße berechnet werden, wodurch eine weitere Charakterisierung möglich ist [20, 21].

$$O = \frac{N_A \cdot A_m \cdot V_{mono}}{m \cdot V_m} \quad (4)$$

[Link zu Tabelle „Verwendete Formelzeichen in Gleichung 4“](#)

2.3 Farbstoffsorption

In den Experimenten wurde der Farbstoff Allurarot AC als Sorbat genutzt. Allurarot AC ist ein roter Azofarbstoff, der diese Klasse in dem Projekt reprä-

Tab. 1: Variation der Versuchsbedingungen für eine optimale Farbstoffsorption

pH-Wert	Kontaktzeit t in min	Ausgangskonzentration c_0 in mg/l	Volumen V in ml	Masse m Adsorbens in g
2, 3, 4, 5, 7, 9	30	50	25	0,2
3	15, 30, 60, 90, 120, 180			
		30	20, 30, 40, 50, 60	

sentieren soll. Zugleich ist er ein Lebensmittel-Farbstoff, der als E129 gekennzeichnet ist. Der Farbstoff wurde ausgewählt, da er leicht zugänglich ist und die Spaltprodukte nicht krebserregend sind. Des Weiteren ist es ein anionischer Farbstoff und somit gut für die Adsorption an Chitosan geeignet.

Um die Bedingungen herausfinden, bei denen am meisten Farbstoff aus der Lösung entfernt wird, wurden die Parameter pH-Wert, Kontaktzeit und Konzentration des Farbstoffs in Betracht gezogen. Während eine Einflussgröße variiert wurde, wurden alle anderen Parameter konstant gehalten (vgl. Tab. 1). Diese Untersuchungen wurden sowohl für die Hydrogele als auch für die Perlen durchgeführt, um diese beiden Chitosan-Modifikationen miteinander vergleichen zu können. Zusätzlich wurde für die Hydrogele der Einfluss des Vo-

Verwendete Formelzeichen in Gleichung 4

O	spezifische Oberfläche in m^2/g
N_A	Avogadro-Konstante
A_m	Platzbedarf eines Adsorbat-Moleküls, $A_m = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$ für N_2
V_{mono}	Volumen der Monoschicht zwischen $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,15$ in l
V_m	molares Volumen (STP)
m	Masse des Probenmaterials in g, $m = 0,136 \text{ g}$

lumenanteils des Formaldehyds untersucht. Für das weiterentwickelte Chitosan-Kieselgel wurde nur der pH-Wert Einfluss untersucht.

Die Farbstoff-Lösungen wurden aus einer Stammlösung ($c = 500 \text{ mg/l}$) hergestellt. Der pH-Wert wurde mit 0,1 M Salzsäure und mit 0,1 M Natronlauge eingestellt und mit einem pH-Meter überprüft. Das abgewogene Adsorbens wurde in Erlenmeyerkolben ($V = 50 \text{ ml}$) gegeben und die Farbstoff-Lösung dazu pipettiert. Während der Kontaktzeit wurden die Erlenmeyerkolben mit den Lösungen auf einer Schüttelmaschine bei 150 min^{-1} in Bewegung gesetzt. Nach der Kontaktzeit wurde die Farbstoff-Lösung mit einem Filterpapier (Partikelretention: 8-12 μm) filtriert, um die Adsorption zu beenden. Die Konzentrationen nach der Adsorption wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer SPECORD 50 PLUS von Analytik

Jena und dem Programm ASpect UV ermittelt. Vor den eigentlichen Messungen musste es kalibriert werden. Für Allurarot AC wurde das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ ermittelt. Es wurde eine Verdünnungsreihe erstellt und bei dieser Wellenlänge die Extinktionen der Lösungen gemessen. Anschließend wurden die Extinktionen gegen die Konzentration aufgetragen, wodurch sich eine Kalibrierungsgerade mit der Gleichung $\text{Abs} = 0,0437 \cdot c$ ergeben hatte. Neben den eigentlichen Proben wurden pro Messreihe auch immer eine Kontrolle mit bekannter Konzentration ($c = 50 \text{ mg/l}$) und deionisiertes Wasser als Blindwert ($c = 0 \text{ mg/l}$) gemessen, um sich über die Genauigkeit der Messung zu vergewissern. Die Adsorption wurde nach der Gleichung (5) berechnet und abhängig vom jeweiligen Parameter in einem Diagramm dargestellt. Für weiterführende Berechnungen wurde auch die Beladung des Ad-

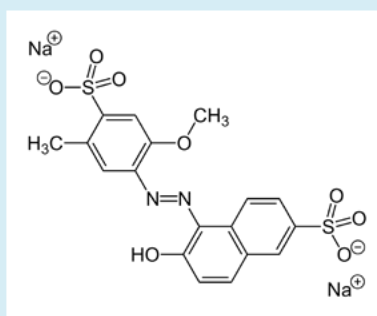


Abb. 3: Strukturformel von Allurarot AC (Quelle https://de.wikipedia.org/wiki/Allurarot_AC#/media/File:Allura_Red_AC_Structural_Formula_V1.svg)



Tab. 2: Übersicht zu den verwendeten Sorptionsisothermen (q Beladung des Adsorbens in mg/g; c_e Konzentration des Adsorbats in mg/l; K_H Henry Koeffizient, K_F Freundlich Koeffizient K_L Langmuir; n Freundlich-Exponent)

Linear	Freundlich	Langmuir
$q = K_H \cdot c_e$ (8)	$q = K_F \cdot c_e^{\frac{1}{n}}$ (9)	$q = \frac{K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e}$ (10)
stark vereinfacht häufig nur für geringere Konzentrationen anwendbar	mit stärkerer Beladung der Oberfläche wird weniger sorbiert maximale Beladung nicht möglich	monomolekulare Adsorption gleichwertige Sorptionsplätze keine Wechselwirkungen den adsorbierten Teilchen maximale Beladung möglich
Keine Linearisierung erforderlich	Linearisierung durch doppelt-logarithmische Darstellung	Linearisierung durch doppelt-reziproke Darstellung

sorbens nach Gleichung (6) bestimmt [8, 19].

$$A\% = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100 \quad (5)$$

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m} \quad (6)$$

Die Desorption wurde aufgrund der schlechteren Adsorption an den Perlen nur an den Hydrogelen untersucht. Für die Desorption sollte als erstes ein geeignetes Desorptionsmittel gefunden werden. Dazu wurden als Vertreter ei-

ner Säure Salzsäure ($c = 0,1$ M), als Base Natronlauge ($c = 0,1$ M) und als organisches Lösungsmittel Ethanol (absolut) verwendet. Das Reagenz, bei dem die Desorption am größten war, wurde für weitere Untersuchungen genutzt. Anschließend wurden die Parameter Kontaktzeit und Konzentration des Desorptionsmittels variiert, während die anderen Einflussgrößen ($c = 0,1$ mol/l, $V = 25$ ml, $t = 15$ min) konstant waren [18]. Für die Perlen und Kieselgele wurde eine Desorption bei „Standardbedingungen“ durchgeführt, um die drei Mo-

difikationen miteinander vergleichen zu können.

$$D\% = \frac{c_{ed}}{c_0 - c_e} \cdot 100 \quad (7)$$

Abschließend wurden jeweils drei Zyklen an Ad- und Desorption für die Hydrogele durchgeführt. Dabei wurden die Erkenntnisse der bereits absolvierten Versuche berücksichtigt, weshalb folgende Bedingungen gewählt wurden:

Adsorption:

pH = 3; $t = 30$ min; $c_0 = 50$ mg/l;
 $V = 25$ ml; $m = 0,2$ g

Desorption:

NaOH als Desorptionsmittel; pH = 12;
 $c_{NaOH} = 0,01$ mol/l; $V_{NaOH} = 25$ ml; $t = 5$ min

Um den Adsorptionsprozess an Chitosan zu charakterisieren, wurden in der Auswertung die Sorptionsisotherme sowie kinetische Modelle angewendet. Die Sorptionsisotherme beschreiben die Beziehung zwischen der adsorbierten Menge (Beladung) und der Konzentration. Dabei gibt es eine Vielzahl an Isothermen, weshalb in dieser Arbeit nur eine Auswahl der Bekanntesten betrachtet wurden. Durch Linearisierung der Isothermen (vgl. Tab. 2) wurden die experimentellen Daten in einem

Formelzeichen für die Gleichungen 5 bis 7

A%	Adsorption
c_0	Ausgangskonzentration des Farbstoffs in mg/l
c_e	Farbstoffkonzentration nach der Adsorption in mg/l
q	Beladung des Adsorbens in mg/g
V	Volumen der Farbstoff-Lösung in l
m	Masse des Probenmaterials in g
D%	Desorption
c_{ed}	Farbstoffkonzentration nach der Desorption in mg/l



Abb. 4: Chitosan-Hydrogel (links), -Kieselgel (mitte) und -Perlen (rechts)



Diagramm dargestellt. Die Diagramme wurden mit Excel erstellt. So konnten die Daten einfach berechnet und eingetragen werden. Durch eine lineare Regressionsanalyse wurde das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt.

Um die Adsorptionskinetik zu untersuchen, wurden die Modelle der pseudo-ersten und der pseudo-zweiten Ordnung angewendet. Dazu wurde, wie bei den Sorptionsisothermen, eine Regressionsanalyse durchgeführt und die Modelle anhand des Bestimmtheitsmaßes R^2 verglichen. Eine Reaktion pseudo-erster Ordnung (Glg. 11) beschreibt die Beziehung zwischen besetzten und unbesetzten Sorptionsplätzen als direkt proportional. Eine Reaktion pseudo-zweiter Ordnung (Glg. 12) betrachtet die Anzahl der freien Sorptionsplätzen, die der Adsorption zu Grunde liegen. Die Gleichungen (11) und (12) sind bereits die linearisierten Formen der beiden kinetischen Modelle [19].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e - K \cdot t) \quad (11)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K \cdot q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (12)$$

3. Ergebnisse

3.1 Synthese

Nach der Deacetylierung waren etwa 4,9 g getrocknetes Chitosan in Form von Flocken vorhanden, die aus 24,2 g getrockneten Garnelenschalen gewonnen worden waren. Die Probe löste sich

in Essigsäure. Sie verfärbte sich schwarz mit einem violetten Schimmer nach Zugabe von Iod-Kaliumiodid-Lösung und verdünnter Schwefelsäure. Es ist Chitosan entstanden, da der qualitative Nachweis positiv war. Dagegen ist Chitin unlöslich in Säuren und die Einlagerung der Polyiodid-Ionen wird durch die Acetamidogruppen sterisch verhindert.

Die entstandenen Hydrogele waren farblos und von fester, gelartiger Konsistenz (vgl. Abb. 4). Nach 240 Minuten in einem mit Wasser gefüllten Becherglas hat sich die Masse vom Chitosan-Hydrogel um etwa das 2,5-fache erhöht. Die weißen Perlen hatten einen Durchmesser von etwa 3 mm bis 4 mm. Das Kieselgel war kleiner und farblos.

3.2 Charakterisierung

3.2.1 FTIR-Spektroskopie

Die beiden IR-Spektren (vgl. Abb. 5) vom gesponserten (Standard) und synthetisierten, „eigenen“ Chitosan weisen viele Gemeinsamkeiten auf, weshalb davon

ausgegangen werden kann, dass bei der Darstellung aus Garnelenschalen Chitosan entstanden ist. Die meisten charakteristischen Banden befinden sich bei der gleichen Wellenzahl ($\pm 3 \text{ cm}^{-1}$). Bei 3352 cm^{-1} bzw. 3355 cm^{-1} ist die OH-Valenzschwingung für die sehr breite Bande verantwortlich. Dies weist auch auf die assoziierten Hydroxygruppen des Chitosans hin, es liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die zwei kleineren Banden in der breiten Bande sind auf die NH-Valenzschwingung eines primären Amins zurückzuführen, da sich am zweiten Kohlenstoffatom von Glucosamin eine Aminogruppe befindet. Die nächste wichtige Bande befindet sich bei 2870 cm^{-1} bzw. 2871 cm^{-1} , welche durch eine CH-Valenzschwingung zu Stande kommt. Die Banden zwischen 2000 cm^{-1} und 2350 cm^{-1} sind auf die Eigenabsorption des ATR-Kristalls zurückzuführen. Die nächste charakteristische Bande bei 1655 cm^{-1} wird auch als Amid I bezeichnet und steht für die Carbonylgruppe von der Acetamidogruppe in N-Acetylglucosamin. Die Amid II Bande befindet sich bei 1590 cm^{-1} bzw. 1591 cm^{-1} und steht für

Formelzeichen für Gleichungen 11 und 12

q_e	Beladung des Adsorbens nach der Adsorption in mg/g
q_t	Beladung des Adsorbens zum Zeitpunkt t in mg/g
t	Kontaktzeit in min
K	Konstante in min^{-1}

Deformationsschwingungen von NH-Bindungen in der Acetamidogruppe. Dabei handelt es sich speziell um ein sekundäres Amid, da die Bande nicht zwischen 1500 cm^{-1} und 1560 cm^{-1} , sondern zwischen 1590 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} liegt. Die Bande mit der stärksten Absorption befindet sich bei 1024 cm^{-1} bzw. 1027 cm^{-1} , was auf Valenzschwingungen der Sauerstoffbrücke (C-O-C) im Pyranosering zurückzuführen ist.

Die Deformationsschwingungen $\delta(-\text{NH})$ bei 1655 cm^{-1} , $\delta(-\text{CH})$ bei 1423 cm^{-1} , $\delta(-\text{CH}_3)$ bei 1376 cm^{-1} und $\delta(-\text{C-N})$ bei 1318 cm^{-1} sind beim eigenen Chitosan stärker ausgeprägt bzw. absorbieren stärker, weshalb ein geringerer Deacetylierungsgrad als beim Standard zu erwarten ist. Beim Standard sind diese Banden schwächer ausgeprägt, der Anteil der N-Acetylglucosamin-Einheiten im Polymer ist geringer.

Zur Berechnung des Deacetylierungsgrades (DD) wurden Grundlinien in die IR-Spektren des Chitosans eingezeichnet. Für das Standard-Chitosan wurde mittels der Gleichung (1) ein DD von 93,4 %

ermittelt. Dieser Wert weicht somit nur 2,1 % vom gegebenen Wert im Analysenzertifikat ab. Für das eigene Chitosan wurde ein DD von 86,7 % berechnet, das heißt, dass im Molekül Glucosamin-Einheiten mit einer Aminogruppe am zweiten Kohlenstoffatom des Pyranoserings mit einem Anteil von 86,7 % überwiegen, wodurch das Chitosan eindeutig vom Chitin abgegrenzt werden konnte.

Vergleicht man die IR-Spektren von den Hydrogelen mit dem Standard-Chitosan, aus dem sie modifiziert wurden, stellt man einige Unterschiede fest. Die OH-Bande ist von 3352 auf 3367 cm^{-1} und die CH-Bande von 2870 auf 2899 cm^{-1}

leicht verschoben. Des Weiteren gibt es nicht mehr zwei kleine Banden in der breiten OH-Bande, was für ein sekundäres Amin spricht, da einige Aminogruppen mit dem Formaldehyd reagiert haben. Durch diese Reaktion sind Imine bzw. Schiffsche Basen entstanden, die anschließend mit einer Aminogruppe einer anderen Glucosamin-Einheit reagiert haben (vgl. Abb. 6). Dadurch wurden zwei Polymerketten über ihre Stickstoffatome vernetzt. Man spricht von Quervernetzung (engl. „Crosslinking“) [17]. Die Amid I und II Banden sind leicht verschoben, was auch auf die Reaktionen am Stickstoffatom zurückzuführen ist.

Bei 1708 cm^{-1} befindet sich nun eine neue Bande, die auf Ketone oder Aldehyde zurückzuführen ist. Zwar wurde Formaldehyd zur Darstellung des Hydrogels zugeführt, aber durch die Reaktion dürfte keine Keto- bzw. Aldehydgruppe vorhanden sein. Möglicherweise wurde das Formaldehyd nicht zu 100 % umgesetzt, was diese Bande erklären würde.

Bei den Perlen ergibt sich ein sehr ähnliches IR-Spektrum wie beim Standard mit einigen verschobenen Banden (vgl. Abb. 5), da zur Herstellung der Perlen die saure Chitosan-Lösung lediglich in Natronlauge neutralisiert wurde. Die molekulare Struktur von Chitosan blieb erhalten.

3.2.2 Säure-Base-Titration

Bei einer Titration von Salzsäure ($c = 0,1\text{ mol/l}$), einer sehr starken Säure, mit Natronlauge ($c = 0,1\text{ mol/l}$),

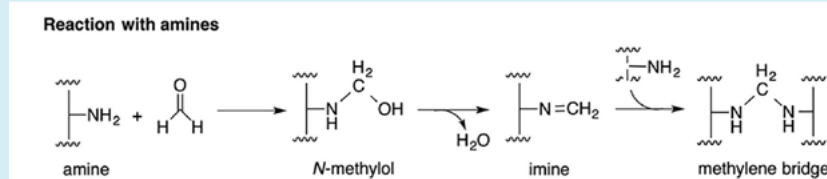


Abb. 6: Quervernetzung von Chitosan mit Formaldehyd (Quelle: https://www.researchgate.net/figure/Mechanisms-of-formaldehyde-toxicity-A-The-reaction-of-formaldehyde-with-amines-forms_fig5_297591203)

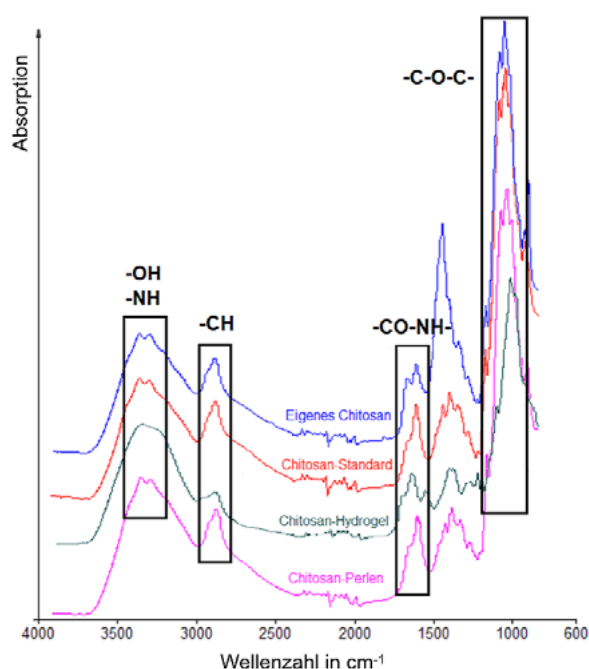


Abb. 5: IR-Spektren der untersuchten Proben

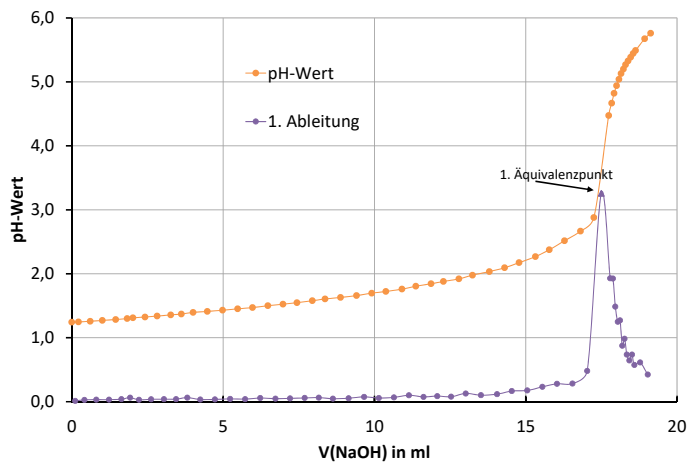
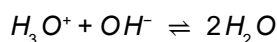


Abb. 7: Titrationskurve für die Titration der Chitosan-Lösung mit Natronlauge

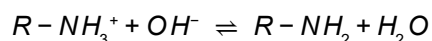


einer sehr starken Base, wäre ein Äquivalenzpunkt bei pH = 7,0 zu erwarten gewesen. Da das Chitosan in Salzsäure gelöst wurde, liegen die Aminogruppen protoniert vor. Es gibt bei der Titration zwei Äquivalenzpunkte. Als erstes reagieren die Hydroxid-Ionen der Natronlauge mit den Hydronium-Ionen der Salzsäure, da die Hydronium-Ionen eine stärkere Säure als die protonierten Aminogruppen sind. Beim zweiten Äquivalenzpunkt werden die protonierten Aminogruppen neutralisiert.

1. Äquivalenzpunkt:



2. Äquivalenzpunkt:



Für die Berechnungen ist nur der erste Äquivalenzpunkt von Bedeutung, weshalb danach die Titration beendet wurde (vgl. Abb. 7). Für das eigene Chitosan wurden durchschnittlich 18,225 ml Natronlauge und für das gesponserte Chitosan 17,650 ml verbraucht. Mithilfe der Gleichungen (2) und (3) ergibt sich ein Deacetylierungsgrad von rund 87,2 % für das eigene und rund 94,6 % für das gesponserte Chitosan. Der Wassergehalt wurde vernachlässigt, da das Chitosan sorgfältig getrocknet wurde.

3.2.3 BET-Messung

Abb. 8 zeigt die Ergebnisse der BET-Messung. Die Isotherme entspricht nach IUPAC der Typ I-Isotherme bzw. der Langmuir-Isotherme. Sie ist spezifisch für mikroporöse Substanzen. Bei steigendem Druck haben sich die Mikroporen gefüllt, aber es bildet sich selbst bei Sättigungsdampfdruck maximal eine Monolage auf der äußeren Oberfläche aus. Zwischen einem relativen Druck von rund 0,4 bis 0,6 zeigt die Isotherme einen Hysteresebereich, es gibt Unterschiede zwischen der Adsorpti-

on und der Desorption. Dieser Verlauf wird durch die Typ IV-Isotherme charakterisiert, die auch typisch für Kieselgel ist. Die Hysterese wird durch Kapillarkondensation in den Mesoporen des Adsorbens erzeugt. Das Kieselgel verfügt sowohl über Mikro- (0,12 nm) als auch über Mesoporen (250 nm). Die kleinste Pore hatte einen Durchmesser von $d_p = 0,9$ nm und die größte von $d_p = 2,8$ nm. Das Gesamtporenvolumen beträgt $V_p = 0,499$ cm³/g. Dabei machen die 0,9 nm großen Poren den größten Anteil am Gesamtporenvolumen aus, weshalb es im Großen und Ganzen ein mikroporöses Material ist. Das Volumen V_{mono} der Monoschicht beträgt 189,8 cm³/g, woraus sich eine spezifische Oberfläche von $O = 815$ m²/g ergibt [21].

3.3 Farbstoffsorption

3.3.1 Adsorption

Die Adsorption beruht auf elektrostatischen Anziehungskräften und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Chitosan und dem Farbstoff Allurarot AC. Allurarot AC ist ein anionischer Farbstoff und liegt in wässriger Lösung negativ geladen vor. Je nach pH-Wert der Lösung protonieren die Aminogruppen

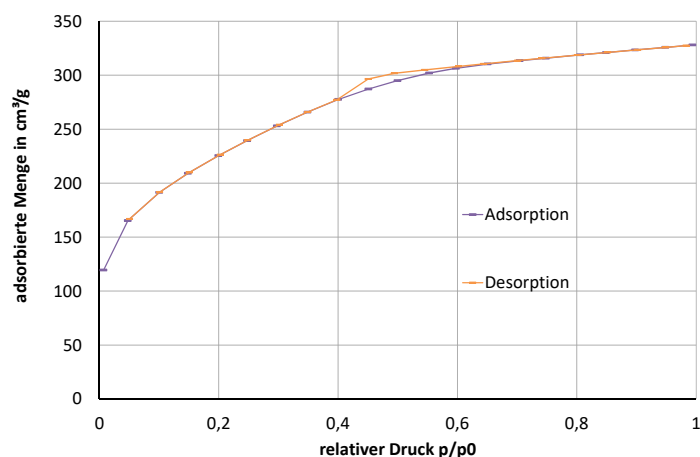


Abb. 8: BET-Messung zur Porositätsanalytik für die Chitosan/SiO₂-Kugeln



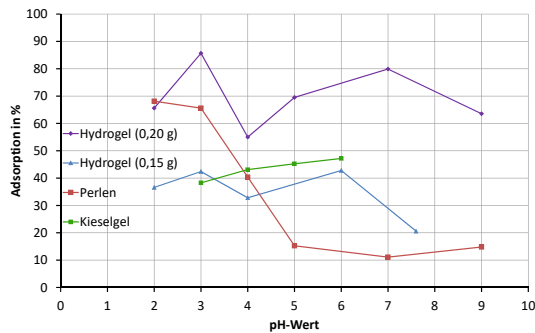


Abb. 9: Adsorption von Allurarot AC in Abhängigkeit des pH-Werts

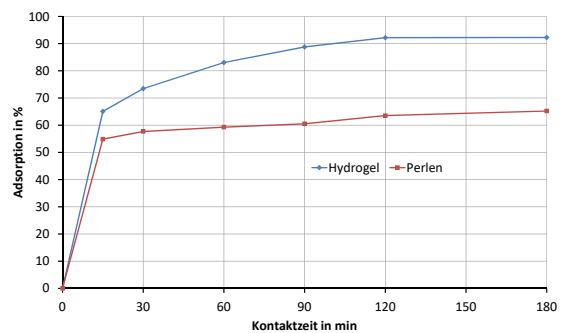
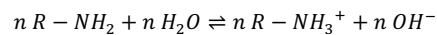
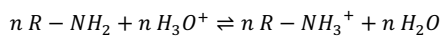


Abb. 10: Adsorption von Allurarot AC in Abhängigkeit der Kontaktzeit

des Chitosans. Es entsteht ein Polykation. Durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den unterschiedlich geladenen Teilchen kommt es zur Adsorption. Umso größer die elektrostatischen Anziehungskräfte sind, desto größer ist die Adsorption an Chitosan [7, 8, 12].



Die Wasserstoffbrückenbindungen basieren auf der Anziehung zwischen Wasserstoff-Atomen, wie zum Beispiel der Hydroxy- oder Aminogruppe, und freien Elektronenpaaren von stark elektronegativen Atomen, wie beispielsweise dem Sauerstoffatom der Sulfonsäuregruppe. Während der Adsorption nahmen die Chitosan-Modifikationen eine rote Farbe an, da die

molekulare Struktur von Allurarot AC und somit auch das delokalisierte π -Elektronensystem erhalten blieben.

Zuerst wurde der Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption bei den Hydrogelen ($m = 0,15 \text{ g}$) getestet. Es gab zwei Maxima bei $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 6$, bei $\text{pH} = 4$ war ein Minimum und im basischen Milieu nahm die Adsorption ab (vgl. Abb. 9). Die Adsorption an den Perlen war sehr gering, stieg aber bei $\text{pH} < 5$ stark an. Bei dem mit dem Chitosan immobilisierten Kieselgel konnte eine höhere Adsorption erreicht werden, die jedoch den Werten der Hydrogele immer noch nachstand. Es zeigte sich ein Anstieg der Adsorption mit zunehmenden pH-Wert.

Mit zunehmender Kontaktzeit der Adsorptionsmittel mit den Farbstoff-Lösungen nahm die Adsorption zu. In den

ersten 15 Minuten wurde am meisten Allurarot AC adsorbiert. Danach nahm die Adsorptionsrate ab. Nach 120 Minuten war die maximale Beladung der Hydrogele und Perlen nahezu erreicht (vgl. Abb. 10). Umso höher die Farbstoffkonzentration der Lösung war, desto niedriger war die Adsorption, da bei der Adsorption der adsorbierte Farbstoff ins Verhältnis mit der Ausgangskonzentration gesetzt wird (Glg. 5). Dagegen nahm die Beladung des Adsorbens mit steigender Farbstoffkonzentration zu, da trotzdem mehr Allurarot AC adsorbiert wurde (Abb. 11).

Beim Hydrogel spielte auch der Volumenanteil des Formaldehyds eine Rolle für die Adsorption (vgl. Abb. 12). Bei nur geringen Unterschieden war keine merkliche Beeinflussung der Adsorption feststellbar. Ab einem Volumenanteil größer als rund 30 % nahm die Adsorp-

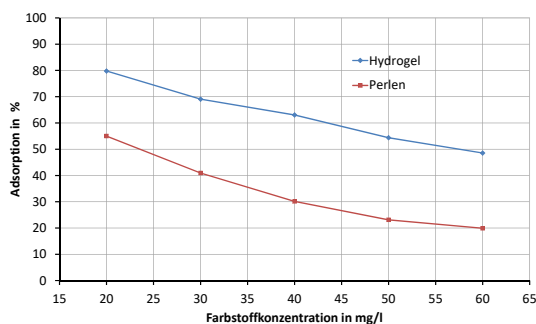


Abb. 11: Adsorption von Allurarot AC in Abhängigkeit der Farbstoffkonzentration

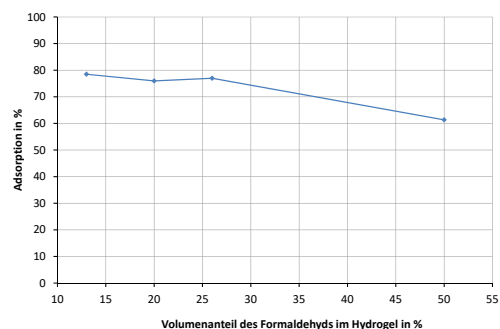


Abb. 12: Adsorption von Allurarot AC an den Hydrogelen in Abhängigkeit des Formaldehyd-Volumenanteils

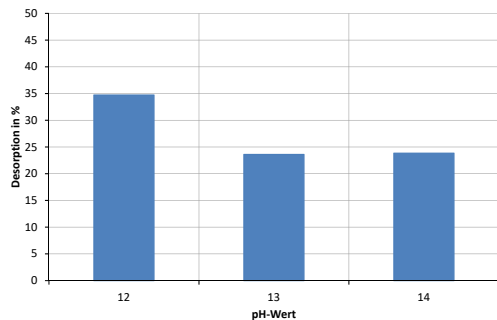


Abb. 13: Desorption von Allurarot AC an den Hydrogelen in Abhängigkeit des pH-Wertes

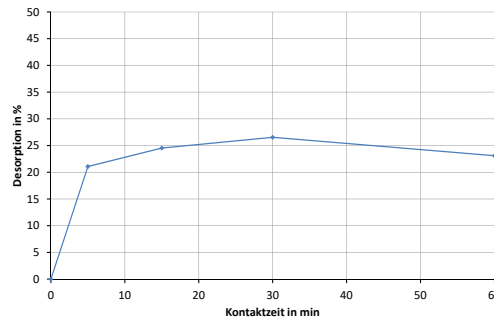


Abb. 14: Desorption von Allurarot AC an den Hydrogelen in Abhängigkeit der Kontaktzeit

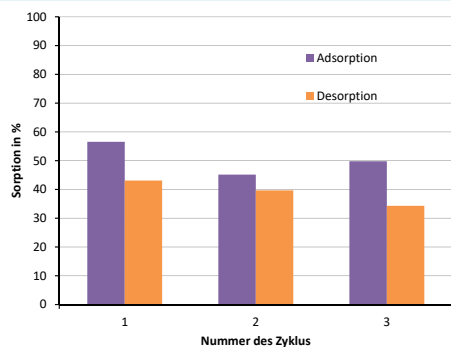


Abb. 15: Adsorption-Desorption-Zyklen der Hydrogele

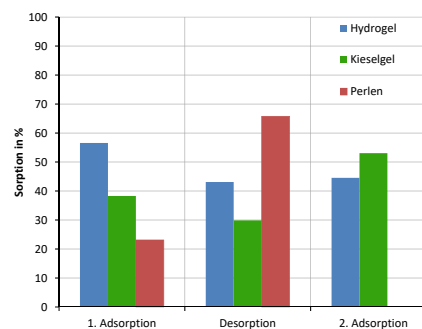


Abb. 16: Adsorption und Desorption verschiedener der Chitosan-Modifikationen

tion ab, da das Formaldehyd mit vielen Aminogruppen reagierte. Es konnten nur noch die wenigen vorhandenen, freien Aminogruppen protonieren, wodurch die elektrostatischen Anziehungskräfte zum Allurarot AC geringer waren. Für die Praxis spielt ein großer Volumenanteil des Formaldehyds keine Rolle, da bereits bei einem Volumenanteil von 20 % ein stabiles Hydrogel entstand und deshalb kein größerer Volumenanteil nötig ist.

3.3.2 Desorption

Die Einflüsse auf die Desorption wurden nur für die Hydrogele untersucht, da bei allen Adsorptionsexperimenten an ihnen mehr Farbstoff adsorbiert wurde. Es wurde vermutet, dass die Natronlauge ein geeignetes Desorptionsmittel darstellt, da bei den Versuchen zum pH-Wert-Einfluss das Adsorptionsverhalten im basischen Milieu am

schlechtesten war. Diese Vermutung konnte bestätigt werden, denn es wurden mit der Natronlauge ($c = 0,1 \text{ M}$) bei $\text{pH} = 13$ nach 15 Minuten 20,7 % des Farbstoffs desorbiert. Durch das Ethanol wurde gar kein Allurarot AC desorbiert und durch die Salzsäure lediglich 0,3 %. Am meisten Farbstoff konnte mit einer $0,01 \text{ M}$ Natronlauge ($\text{pH} = 12$) desorbiert werden (vgl. Abb. 13). In den ersten fünf Minuten war die Desorptionsrate am höchsten. Danach wurde kaum noch Farbstoff desorbiert (vgl. Abb. 14). Fazit: Die Adsorption der Farbstoff-Moleküle an Chitosan ist teilweise reversibel.

Ein Wechsel von Adsorption und Desorption zeigt, dass nach der Regenerierung des Adsorbens wieder Farbstoff adsorbiert werden kann. Mit zunehmendem Zyklus nahm die Adsorption ab (vgl. Abb. 15). Generell wurde immer weniger desorbiert als adsorbiert wurde, sodass die Hydrogele nicht vollstän-

dig „recycelt“ werden konnten. Jedoch ist eine mehrmalige Verwendung möglich, wodurch Ressourcen gespart werden können.

Wenn man die drei Chitosan-Modifikationen miteinander vergleicht (vgl. Abb. 16), stellt man fest, dass die Adsorption an den Hydrogelen am besten verläuft. Bei den Perlen ist die kleinste Adsorptionsrate ermittelt worden. Die geringere Adsorption ist auf die kleinere Oberfläche der Perlen zurückzuführen. Durch die Vernetzung wurde die Oberfläche der Hydrogele erhöht und zudem quellen sie in wässriger Lösung. Das mit Kieselgel immobilisierte Chitosan zeigte als Weiterentwicklung der Perlen auch eine höhere Adsorption, aber immer noch kleiner als die der Hydrogele. Dafür zeigte sich bei den Perlen die höchste Desorption. Nach der Desorption kann auch an dem Kieselgel wieder adsorbiert werden. Dies wurde für die Perlen nicht untersucht,

Tab. 3: Bestimmtheitsmaße für die Sorptionsisotherme

Isotherme	Linear	Freundlich	Langmuir
Hydrogele	0,901	0,985	0,998
Perlen	0,258	0,138	0,886

aber es ist auch eine erneute Adsorption zu erwarten.

3.3.3 Sorptionsisotherme und Kinetik

Die Adsorption an den Hydrogelen passt sehr gut mit den drei Sorptionsisothermen zusammen, wobei das höchste Bestimmtheitsmaß mit $R^2 = 0,998$ für das Isothermenmodell nach Langmuir erreicht wurde (vgl. Tab. 3). Auch die Adsorption an den Perlen verläuft nach Langmuir, wogegen die lineare und Freundlich-Isotherme nur sehr geringe Bestimmtheitsmaße aufweisen (vgl. Tab. 3). Das Isothermenmodell nach Langmuir beschreibt eine Adsorption, die monomolekular abläuft und bei der eine maximale Beladung erreicht wird.

Das Bestimmtheitsmaß für die kinetischen Modelle (vgl. Tab. 4) beträgt $R^2 = 0,998$ für das Modell pseudo-zweiter Ordnung für beide Modifikationen. Die experimentellen Daten passen schlecht mit dem kinetischen Modell pseudo-erster Ordnung zusammen. Die Adsorption von Allurarot AC an den Hydrogelen und Perlen folgt dem Modell pseudo-zweiter Ordnung, das heißt, dass die Adsorption von der Anzahl der noch unbesetzten Sorptionsplätze abhängt.

4. Diskussion

4.1 Synthese

Bei der Synthese der Perlen war deren Form vom Abstand der Pipettenspitze zur Oberfläche der Natronlauge abhängig. Je größer dieser Abstand war, des-

to unförmiger wurden die Perlen. Aufgrund des längeren Weges hatte die Chitosan-Lösung mehr Zeit, um sich zu einem Tropfen zu formen. Sobald der Tropfen mit der Natronlauge in Kontakt kam, bildete sich je nach Abstand eine unförmige Perle aus, weshalb die Pipette möglichst tief über die Natronlauge gehalten werden musste.

Bei der Immobilisierung von Chitosan auf das Kieselgel konnte ich den Erfolg noch nicht analytisch bestätigen. Die einfachste Methode zum Nachweis des Chitosans auf dem Kieselgel wäre eine Differenzwägung gewesen. Davor wird das Kieselgel mit dem Chitosan so stark erhitzt, sodass das Chitosan verbrennt. Die verbrannte Masse lässt Rückschlüsse über die Immobilisierung zu.

4.2 Charakterisierung

Ein Problem bei der Berechnung des Deacetylierungsgrades (DD) mithilfe der ATR-FT-IR-Spektroskopie ist, dass man die Intensitätsverhältnisse im Spektrum nicht mit herkömmlichen FT-IR-Spektren vergleichen kann. Zwar ist die Lage der Absorptionsbanden identisch, aber für die Berechnungen spielt die Bandenintensität eine wichtige Rolle. Da aber die Gleichungen, die bei Cze-

chowska-Biskup et al. [5] beschrieben werden, für FT-IR-Spektren, die ohne der ATR-Technik aufgenommen wurden, ausgelegt sind, könnte es zu fehlerhaften Ergebnissen gekommen sein. Die Bandenintensitäten bei der ATR-Technik sind von der Eindringtiefe der Oberflächenwellen abhängig, weshalb auch der Anpressdruck eine Rolle spielt. So ist beim IR-Spektrum vom Chitosan-Hydrogel die Absorption deutlich stärker als bei den anderen Spektren. Dieser Unterschied könnte auf einen größeren Anpressdruck bei der Aufnahme des IR-Spektrums für das Hydrogel zurückzuführen sein. Nichtsdestotrotz stimmt der experimentell ermittelte DD für das Chitosan Standard mit dem DD aus dem Analysenzertifikat auf eine Differenz von 2,1 % überein. Dies zeugt von einer relativ hohen Genauigkeit, da beim Einzeichnen der Grundlinien oder dem Ermitteln der Absorptionsintensität ein systematischer Fehler besteht. Zudem gibt es in den hier gemessenen IR-Spektren bei 3450 cm^{-1} keine Bande der OH-Valenzschwingung, die die wichtige NH-Valenzschwingung überdeckt, weshalb die Bande bei 3352 cm^{-1} bzw. 3355 cm^{-1} verwendet wurde. Diese besonders breite Bande beeinträchtigt zudem die quantitative Analyse, da das Einzeichnen der Grundlinien erschwert wird.

Auch bei der Titration hätte die Anzahl der Durchführungen erhöht werden können, wobei mindestens drei Durchführungen je Probe angemessen erscheinen. Czechowska-Biskup et al. [5] hat fünf Messungen durchgeführt. Die Säure-Base-Titration ist im Vergleich zur Infrarotspektroskopie sehr einfach

Tab. 4: Bestimmtheitsmaße für die kinetischen Modelle

Modell	Pseudo 1. Ordnung	Pseudo 2. Ordnung
Hydrogele	0,831	0,998
Perlen	0,499	0,998

umsetzbar. Diese Methode wurde auch bei der Bestimmung des Deacetylierungsgrades bei der Carl Roth GmbH + Co. KG durchgeführt, wie mir die technische Beratung auf Nachfrage mitteilte. Mein ermittelter DD vom Standard wich vom Wert aus dem Analysenzertifikat auch nur um 0,9 % ab. Die Säure-Base-Titration ist also genauer als die Infrarot-Spektroskopie. Jedoch ist die genaueste Methode zur Bestimmung des Deacetylierungsgrades die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, wie sich bei Czechowska-Biskup et al. [5] zeigt. Je nach Möglichkeit sollte diese Methode auch genutzt werden.

Die ermittelten DD für das eigene Chitosan weichen um nur 0,5 % voneinander ab. Mit der IR-Spektroskopie wurden 86,7 % und mit der Säure-Base-Titration wurden 87,2 % ermittelt. Anhand der Fehlerbetrachtung ist der mit der Säure-Base-Titration ermittelte DD als genauer zu betrachten, da dort auch der DD vom Chitosan Standard noch besser mit der Vorgabe aus dem Analysenzertifikat übereinstimmt. Mit einem DD von rund 87 % für das eigene Chitosan konnte ich einen sehr hohen Anteil an Glucosamin-Einheiten erreichen, der der Qualität von vielen Chitosanprodukten im Chemikalienhandel entspricht. Denn Chitosan wird bereits ab einem DD von 75 % verkauft. Aber es gibt auch Chitosan mit einem DD von 99 %, das aber nicht aus mariner Biomasse gewonnen wird.

Für die Hydrogele konnte mit der BET-Methode keine Oberflächengröße bestimmt werden, da alle Poren während der Entgasung kollabiert sind. Sie sind im getrockneten Zustand nicht mehr porös. Dies ist bei einem geringen Vernetzungsgrad begünstigt. Die Oberflächengröße wäre auch nicht wirklich aussagekräftig gewesen, weil für die Sorptionsexperimente die Hydrogele im gequollenen Zustand verwendet wurden. Für die Porositätsanalytik im gequollenen Zustand hätte man eine NMR-Kryoporometrie durchführen müssen. Dabei wird das Hydrogel

abgekühlt bis die Flüssigkeit gefroren ist. Anschließend wird erwärmt und die geschmolzene Flüssigkeitsmenge durch NMR gemessen. Bei diesem Verfahren macht man sich den Gibbs-Thomson-Effekt zu Nutze, der aussagt, dass die Flüssigkeit in den Poren bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt als der Rest der Flüssigkeit. Diese Schmelzpunktniedrigung ist umgekehrt proportional zur Porengröße [22].

4.3 Farbstoffsorption

Das Einstellen von basischen pH-Werten bei den Farbstoff-Lösungen erwies sich als schwieriger als gedacht. Da unter dem ständigen Rühren sich mehr Kohlenstoffdioxid lösen konnte, ging der pH-Wert nach einem Anstieg durch Zugabe der Natronlauge wieder langsam zurück, da das Kohlenstoffdioxid aus der Luft mit der Lösung zu Kohlensäure reagierte. Deshalb wurde auf den Magnetrührer zum Einstellen des pH-Wertes weitgehend verzichtet. Besser wäre es hier gewesen, Pufferlösungen einzusetzen.

Bei der Kalibration des UV/Vis-Spektrometers wurde durch lineare Regression mit dem Programm ASpect UV eine Gerade mit der Gleichung $\text{Abs} = 0,0356 \cdot c$ bestimmt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 betrug 0,9568, wodurch der Sollwert von 0,9950 unterschritten wurde. Die Extinktion von der Lösung mit einer Konzentration $c = 100 \text{ mg/l}$ wich von der Gerade am stärksten ab, weshalb dieser Messwert im Programm deaktiviert wurde. Aus den restlichen vier Messwerten wurde eine Gerade mit der Gleichung $\text{Abs} = 0,0437 \cdot c$ berechnet. Das Bestimmtheitsmaß R^2 betrug nun 0,9993, wodurch eine ausreichende Genauigkeit erreicht wurde. Die Ausgleichsgerade der Kalibration verlief nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems. Dies liegt an Verunreinigungen der Lösungen und an nicht ganz sauberen Apparaturen. Dieser Messfehler konnte vernachlässigt werden, weil er in allen Lösungen auftritt. So findet sich der Fehler auch im Blindwert

und den Kontrollen wieder, die durchschnittlich 1 % unter dem zu erwartenden Wert liegen. Dass die Extinktion der Lösung mit $c = 100 \text{ mg/l}$ nicht auf der Ausgleichsgerade lag, kann mit dem LAMBERT-BEERSchen-Gesetz begründet werden. Dieses Gesetz gilt beispielsweise nicht bei zu hohen Konzentrationen der zu messenden Substanz. Um die Gültigkeit des Gesetzes zu überprüfen, wird kalibriert, da das Gesetz nur für lineare Zusammenhänge gilt. Dadurch konnte der Messwert mit der zu hohen Konzentration ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse bei der Untersuchung zum pH-Wert-Einfluss auf die Adsorption widersprachen teilweise der gesichteten Literatur. Die Adsorption im sauren Milieu müsste am größten sein und mit steigendem pH-Wert proportional zum Anteil der protonierten Aminogruppen abnehmen. Aufgrund der Unstimmigkeiten zwischen der Literatur und den hier erhaltenen Ergebnissen wurde der Versuch für die Hydrogele wiederholt ($m = 0,20 \text{ g}$), wobei alle Lösungen neu angesetzt sowie der gewünschte pH-Wert einzeln eingestellt wurden. Nach dem zweiten Versuch ergaben sich Resultate (vgl. Abb. 9), die sich mit den vorhergehenden Ergebnissen weitgehend deckten. Möglicherweise kam es bei $\text{pH} = 4$ zu einer strukturellen Veränderung in den Hydrogelen, was die Adsorption derart beeinflusst haben könnte. Durch die höhere Masse an Adsorbens war die Adsorption größer. Daran erkennt man auch den Einfluss der Masse des eingesetzten Adsorbens. Bei den Perlen war zu beobachten, dass sie sich im sauren Milieu langsam aufgelöst haben. Nach der Adsorption waren neben den Perlen viele kleine rote Partikel in der Lösung. Diese haben sich von den Perlen abgelöst und den roten Farbstoff adsorbiert. Durch die Partikel wurde die Oberfläche stark vergrößert, weshalb bei niedrigeren pH-Werten eine deutlich erhöhte Farbstoffadsorption festgestellt wurde. Um die mechanische Stabilität und die Adsorption an den Perlen zu erhöhen, wurde das Chitosan auf Kieselgel immobilisiert.

Die anderen Ergebnisse der Sorptionsexperimente stimmen mit dem bisherigen Forschungsstand überein. Die Forschung zur Anwendung von Chitosan als Adsorbens konnte bekräftigt werden. Neu ist der direkte Vergleich von Chitosan-Hydrogelen und -Perlen für die Adsorption eines Azofarbstoffes. Dadurch konnten die Modifikationen bei gleichen Bedingungen getestet und verglichen werden.

Die Sorptionsisothermen und kinetische Modelle können nur vereinfachte Aussagen über die Adsorptionsprozesse machen und sind oft nur theoretischer Natur. Unter Umständen können sie zwar auch Zustandsgrößen liefern, aber die empirischen Modelle sind häufig die Summe mehrerer, mathematisch nicht separierbarer Effekte. Zum Beispiel wurde die Langmuir-Isotherme als am genauesten ermittelt, aber in Realität wird die Adsorption sicherlich nicht nur monomolekular verlaufen, da einige Farbstoff-Moleküle auch über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden.

4.4 Ausblick

In Zukunft könnte man die Hydrogele weiterentwickeln. Statt Formaldehyd sollte ein anderes Vernetzungsmittel untersucht werden. Problematisch ist, dass das Formaldehyd toxisch und als wahrscheinlich krebserregend beim Menschen eingestuft ist, im Tierversuch war es nachweislich karzinogen. Deshalb müsste sichergestellt werden, dass kein Formaldehyd bei der Behandlung der Abwässer mit den Hydrogelen in das Wasser gelangt. Die Hydrogele wären auch als Sondermüll zu entsorgen. Viele andere übliche synthetische Crosslinker, wie Glutaraldehyd oder Isocyanate, sind stark giftig. Theoretisch könnte eine Vernetzung mit Aceton untersucht werden. Aceton besitzt statt den Wasserstoff-Atomen am Carbonylkohlenstoff-Atom, wie bei Formaldehyd, zwei Methylgruppen. Anstelle von Wasser würde nun Methanol bei der Polykondensation entstehen. Problematisch könnte die geringere Reaktivität bei der

Vernetzung sein. Eine mögliche, umweltfreundlichere Alternative könnte Genipin sein, das aus dem Iridoidglycosid Geniposid aus dem Fruchtextrakt der Gardenien gewonnen werden kann. Vom Vorteil ist die sehr geringe Toxizität (LD_{50} i.v. 382 mg/kg bei Mäusen). Die Vernetzung der Polymerketten würde auch über die Aminogruppen erfolgen [3, 13]. Dann wäre das Hydrogel vollständig biokompatibel. Wenn der Farbstoff zu 100 % desorbiert werden könnte, könnte man auch die Bioabbaubarkeit untersuchen.

Der pH-Wert-Einfluss auf die Adsorption an den Hydrogelen müsste genauer untersucht werden, um eine logische Erklärung zu finden oder die Ergebnisse zu widerlegen. Da diese „Anomalie“ nicht bei den Perlen zu beobachten war, kann davon ausgegangen werden, dass es nichts mit dem Farbstoff Allurarot AC zu tun haben kann. Mögliche Strukturänderungen könnten mit der NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Da die Messung zweimal durchgeführt wurde, sind Fehler in der Versuchsdurchführung eher unwahrscheinlich, aber trotzdem nicht komplett auszuschließen.

Für die Anwendung im Großmaßstab wären die Kieselgele besser geeignet, da man die stabilen Kugeln in Röhren bzw. Türmen lagern könnte, wo die Textilabwässer durchfließen könnten. Man könnte auch Hybridpolymere durch einen Sol-Gel-Prozess herstellen. Dabei wird das organische Polymer Chitosan mit dem anorganischen Material Siliciumdioxid verbunden. Durch Hydrolyse und Kondensation könnte aus dem Präkursor Tetraethylorthosilicat (TEOS) Siliciumdioxid dargestellt werden [4].

Nichtsdestotrotz ist es schwierig, die Versuche aus dem Labor auf die Wirklichkeit zu übertragen, da die Abwässer sehr komplex sind. Jedes Abwasser hat eine andere Zusammensetzung, vor allem in der Textilindustrie, da die Beschaffenheit stark vom Einsatz der jeweiligen Produktions-

verfahren abhängt [6]. Salze, Tenside oder andere Textilhilfsstoffe könnten den Adsorptionsprozess negativ beeinflussen. Schließlich müssen potenzielle Aufbereitungsverfahren auch noch in den großtechnischen Maßstab übertragen werden, bei dem die optimalen Bedingungen für eine möglichst große Adsorptionsrate nicht realisierbar sind, sowie Fragen bezüglich Produktion und Entsorgung der Adsorptionsmittel geklärt werden. So müsste auch sichergestellt werden, dass kein Chitosan in die Kläranlagen gerät. Denn die antibakterielle Wirkung des Chitosans könnte die biologische Aufbereitung mithilfe von Bakterien stören.

Trotzdem stellt die Adsorption an Chitosan-Modifikationen eine Möglichkeit der umweltschonenden Aufbereitung von Abwässern aus der Textilindustrie dar, die unter den strenger werdenden Umweltauflagen an Bedeutung gewinnen wird. Vom Vorteil ist, dass Chitosan aus nachwachsenden, als Abfall anfallenden Rohstoffen gewonnen werden kann, und für die Adsorption mehrmals verwendet werden kann. Ein besonderes Interesse könnten Entwicklungsländer an solchen Verfahren haben, da dort noch große Lücken in der Abwasseraufbereitung herrschen. Die Adsorption könnte auch noch auf weitere Substanzen erweitert werden, die eine Gefahr für die Umwelt darstellen. Zum Beispiel ist bereits die Adsorption von Pestiziden [16] sowie die Komplexierung von Schwermetall-Ionen [19] in wässriger Lösung bekannt. Allgemein gesagt können die meisten anionisch geladenen Teilchen adsorbiert werden [7], weshalb das Potenzial von Chitosan-Modifikationen in der Wasseraufbereitung sehr groß ist.

5. Zusammenfassung

Chitosan konnte erfolgreich aus Garnelenschalen hergestellt werden, was durch die Strukturanalyse mit Infrarot-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Dabei konnte ein Deacetylierungsgrad von rund 87 % erreicht werden. Die Untersuchung der Kieselgele mit der BET-Methode zeigte, dass es sich um mikroporöses Material mit einer großen spezifischen Oberfläche handelt. Die Chitosan-Modifikationen Hydrogel, Perle und Kieselgel adsorbieren den Azofarbstoff Allurarot AC. Die Hydrogele wiesen stets eine höhere Adsorption als die Perlen und das Kieselgel auf. Mit sinkendem pH-Wert, steigender Kontaktzeit und abnehmender Farbstoffkonzentration wurde in der Regel mehr Farbstoff adsorbiert. Des Weiteren konnten die Modifikationen durch die Desorption mit Natronlauge regeneriert werden. Die Farbstoffsorption ist reversibel. Die experimentellen Daten der Adsorption passen am besten zur Langmuir-Isotherme und dem Modell der Reaktion pseudo-zweiter Ordnung. Dadurch kann über den Adsorptionsprozess gesagt werden, dass die Sorptionsplätze monomolekular besetzt werden und eine maximale Beladung erreicht wird. Die Farbstoffadsorption an den Chitosan-Modifikationen wird bisherige Aufbereitungsverfahren nicht ersetzen können, aber in Zukunft als Ressourcen schonender Prozess die Aufbereitung von Textilabwässern gut ergänzen können. Denn der steigenden Abwasserproblematik kann man nur durch ein ganzheitliches Abwassermanagement begegnen, bei dem verschiedene Aufbereitungsverfahren kombiniert und sowohl ökologische als auch ökonomische Aspekte beachtet werden.

Danksagung

Mein herzlicher Dank geht an erster Stelle an Frank Buchelt, meinen Chemielehrer, für die Betreuung meines Jugend Forscht Projektes und für die Unterstützung bei der Herstellung des Chitosans aus den Garnelenschalen.

Außerdem bedanke ich mich bei Heike Schmidt, der Laborleiterin des Umweltlabors der Stadtwerke Görlitz AG, die meine Experimente überhaupt erst möglich gemacht hat. Vielen Dank für Ihre Aufgeschlossenheit gegenüber meinen Plänen und den Gesprächen über die Messdaten. Mein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern Heike Kramosch und Rainer Herbst, die im Labor immer ein Auge auf mich geworfen haben.

Auch Prof. Dr. Dieter Greif von der Hochschule Zittau/Görlitz danke ich für seine Zeit und Unterstützung bei der IR-Spektroskopie sowie seinen Tipps für die Interpretation. Mein Dank geht ebenfalls an Prof. Dr. Jens Weber für die kurzfristige Durchführung der BET-Messung.

Literaturverzeichnis

- [1] Behr, A./ Seidensticker, T.: Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe. Vorkommen, Konversion, Verwendung; Springer Verlag, 2017, S. 178 ff.
- [2] Beucker, S./ Marscheider-Weidemann, F./ Carus, M.: Zukunftsmarkt Biokunststoffe; Karlsruhe 2007, Umweltbundesamt. ISSN: 1865–0538
- [3] Bhattarai, N./ Gunn, J./ Zhang, M.: Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2010, 62 (1): 83–99. doi: [10.1016/j.addr.2009.07.019](https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.07.019)
- [4] Budnyak, T./ Tertykh, V./ Yanovska, E.: Chitosan Immobilized on Silica Surface for Wastewater Treatment. *Materials Science* 2014, 20: 177–182. doi: [10.5755/j01.ms.20.2.4975](https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.2.4975)
- [5] Czechowska-Biskup, R./ Jarosińska, D./ Rokita, B./ Piotr Ulański, P./ Rosiak, J. M.: Determination of degree of deacetylation of chitosan. Comparison of methods. Conference: New Aspects of the Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives (Warsaw 2012).
- [6] Döpkens, E.: Abwasserbehandlung und Prozesswasserrecycling in der Textilveredlungsindustrie. Paderborn 2004. FIT-Verlag für Innovation und Technologietransfer.
- [7] Dutta, P. K./ Dutta, J./ Tripathi, V. S.: Chitin und chitosan. Chemistry, properties and applications. *Journal of Science and Industrial Research* 2004, 63: 20–31.
- [8] Fahanwi, A. N.: Synthesis and Characterization of Superabsorbent Chitosan-Starch Hydrogel and its Application for Removal of Direct Red 80 Dye. *Famagusta* 2014. Semantic Scholar.
- [9] Finger, H.: Chitin und Chitosan. Ausarbeitung zu den Versuchen im Experimentalvortrag für L3-Studierende. Marburg 1999/2000. URL: <https://www.chids.de/dachs/expvortr/646.pdf>
- [10] Hassaan, M. A./ Nembr, E.: Health and Environmental Impacts of Dyes. Mini Review. *American Journal of Environmental Science and Engineering* 2017, 1 (3): 64–67.
- [11] Lehmkühl, J.: Ha-Zwei-O und seine phantastische Reise mit Dichtern und Denker in die Welt der Chemie; Königshausen & Neumann Verlag, Würzburg 2006, S. 49.
- [12] Li, N./ Bai, R.: Novel modification of chitosan hydrogel beads for improved properties as an adsorbent; Singapur 2004. Semantic Scholar.
- [13] Liu, L./ Gao, Q./ Lu, X./ Zhou, H.: In situ forming hydrogels based on chitosan for drug delivery and tissue regeneration. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* 2016, 11 (6): 673–683. doi: [10.1016/j.ajps.2016.07.001](https://doi.org/10.1016/j.ajps.2016.07.001)
- [14] Marks, R./ Thielmann, G./ Bastisch, E./ Bornkamp, I./ Siol, A./ Soevjarto-Wigbers, D./ Eilks, I (2010): Chitin und Chitosan – Fachliche Grundlagen, Experimente und die Kooperation mit außerschulischen Partnern und Lernorten (Teil 1). *Der Mathematische und Naturwissenschaftliche Unterricht. MNU* 2010, 63 (6): 359–366. ISSN: 0025–5866.
- [15] Platzek, T./ Lang, C.: Freisetzung aromatischer Amine aus Azofarbstoffen in Textilien durch Hautbakterien. Berlin o. J., Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV). URL: https://mobil.bfr.bund.de/cm/343/forschung_azo.pdf
- [16] Rissouli, L./ Benicha, M./ Chaïk, T./ Chabbi, M.: Decontamination of water polluted with pesticide using biopolymers. Adsorption of glyphosate by chitin and chitosan. *Journal of Materials and Environmental Science* 2017, 8 (12): 4544–4549. doi: [10.26872/jmes.2017.8.12.479](https://doi.org/10.26872/jmes.2017.8.12.479)
- [17] Singh, A./ Narvi, S. S./ Dutta, P. K./ Pandey, N. D.: External stimuli response on a novel chitosan hydrogel crosslinked with formaldehyde. *Bulletin of Materials Science* 2006, 29 (3): 233–238. doi: [10.1007/BF02706490](https://doi.org/10.1007/BF02706490)
- [18] Szygula, A./ Ruiz, M./ Guibal, E./ Sastre, A. M.: Removal of an Anionic Reactive Dye by Chitosan and its Regeneration. 2nd International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate (Corfu 2008).
- [19] Thilagan, J./ Gopalakrishnan, S./ Kannadasan, T.: A study on Adsorption of Copper (II) Ions in Aqueous Solution by Chitosan - Cellulose Beads Cross Linked by Formaldehyde. *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences* 2013, 2 (2): 1043–1054. ISSN: 2277–5005.
- [20] Thommes, M./ Kaneko, K./ Neimark, A./ Olivier, J./ Rodriguez-Reinoso, F./ Jean Rouquerol, J./ Sing, K.: Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 2015, 87(9). doi: [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117)
- [21] Universität Bayreuth: Adsorption – Oberflächenbestimmung nach der BET Methode. Praktikumsskript Physikalische Chemie Modul IV. Bayreuth 2008. URL: http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mcii/de/lehre/23489/iv_bet.pdf
- [22] Weber, J./ Bergström, L.: Mesoporous Hydrogels: Revealing Reversible Porosity by Cryoporometry, X-ray Scattering, and Gas Adsorption. *Langmuir* 2010, 26 (12): 10158–10164. doi: [10.1021/la100290j](https://doi.org/10.1021/la100290j)

Publiziere auch Du hier!

Forschungsarbeiten von
Schüler/Inne/n und Student/Inn/en

In der Jungen Wissenschaft werden Forschungsarbeiten von SchülerInnen, die selbstständig, z. B. in einer Schule oder einem Schülerforschungszentrum, durchgeführt wurden, veröffentlicht. Die Arbeiten können auf Deutsch oder Englisch geschrieben sein.

Wer kann einreichen?

SchülerInnen, AbiturientInnen und Studierende ohne Abschluss, die nicht älter als 23 Jahre sind.

Was musst Du beim Einreichen beachten?

Lies die [Richtlinien für Beiträge](#). Sie enthalten Hinweise, wie Deine Arbeit aufgebaut sein soll, wie lang sie sein darf, wie die Bilder einzureichen sind und welche weiteren Informationen wir benötigen. Solltest Du Fragen haben, dann wende Dich gern schon vor dem Einreichen an die Chefredakteurin Sabine Walter.

Lade die [Erstveröffentlichungserklärung](#) herunter, drucke und fülle sie aus und unterschreibe sie.

Dann sende Deine Arbeit und die Erstveröffentlichungserklärung per Post an:

Chefredaktion Junge Wissenschaft

Dr.-Ing. Sabine Walter
Paul-Ducros-Straße 7
30952 Ronnenberg
Tel: 05109 / 561508
Mail: sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de

Wie geht es nach dem Einreichen weiter?

Die Chefredakteurin sucht einen geeigneten Fachgutachter, der die inhaltliche Richtigkeit der eingereichten Arbeit überprüft und eine Empfehlung ausspricht, ob sie veröffentlicht werden kann (Peer-Review-Verfahren). Das Gutachten wird den Euch, den AutorInnen zugeschickt und Du erhältst gegebenenfalls die Möglichkeit, Hinweise des Fachgutachters einzuarbeiten.

Die Erfahrung zeigt, dass Arbeiten, die z. B. im Rahmen eines Wettbewerbs wie **Jugend forscht** die Endrunde erreicht haben, die besten Chancen haben, dieses Peer-Review-Verfahren zu bestehen.

Schließlich kommt die Arbeit in die Redaktion, wird für das Layout vorbereitet und als Open-Access-Beitrag veröffentlicht.

Was ist Dein Benefit?

Deine Forschungsarbeit ist nun in einer Gutachterzeitschrift (Peer-Review-Journal) veröffentlicht worden, d. h. Du kannst die Veröffentlichung in Deine wissenschaftliche Literaturliste aufnehmen. Deine Arbeit erhält als Open-Access-Veröffentlichung einen DOI (Data Object Identifier) und kann von entsprechenden Suchmaschinen (z. B. BASE) gefunden werden.

Die Junge Wissenschaft wird zusätzlich in wissenschaftlichen Datenbanken gelistet, d. h. Deine Arbeit kann von Experten gefunden und sogar zitiert werden. Die Junge Wissenschaft wird Dich durch den Gesamtprozess des Erstellens einer wissenschaftlichen Arbeit begleiten – als gute Vorbereitung auf das, was Du im Studium benötigst.



Richtlinien für Beiträge

Für die meisten Autor/Inn/en ist dies die erste wissenschaftliche Veröffentlichung. Die Einhaltung der folgenden Richtlinien hilft allen – den Autor/innen/en und dem Redaktionsteam

Die Junge Wissenschaft veröffentlicht Originalbeiträge junger AutorInnen bis zum Alter von 23 Jahren.

- Die Beiträge können auf Deutsch oder Englisch verfasst sein und sollten nicht länger als 15 Seiten mit je 35 Zeilen sein. Hierbei sind Bilder, Grafiken und Tabellen mitgezählt. Anhänge werden nicht veröffentlicht. Deckblatt und Inhaltsverzeichnis zählen nicht mit.
- Formulieren Sie eine eingängige Überschrift, um bei der Leserschaft Interesse für Ihre Arbeit zu wecken, sowie eine wissenschaftliche Überschrift.
- Formulieren Sie eine kurze, leicht verständliche Zusammenfassung (maximal 400 Zeichen).
- Die Beiträge sollen in der üblichen Form gegliedert sein, d. h. Einleitung, Erläuterungen zur Durchführung der Arbeit sowie evtl. Überwindung von Schwierigkeiten, Ergebnisse, Schlussfolgerungen, Diskussion, Liste der zitierten Literatur. In der Einleitung sollte die Idee zu der Arbeit beschrieben und die Aufgabenstellung definiert werden. Außerdem sollte sie eine kurze Darstellung schon bekannter, ähnlicher Lösungsversuche enthalten (Stand der Literatur). Am Schluss des Beitrages kann ein Dank an Förderer der Arbeit, z. B. Lehrer und Sponsoren, mit vollständigem Namen angefügt werden. Für die Leser kann ein Glossar mit den wichtigsten Fachausdrücken hilfreich sein.
- Bitte reichen Sie alle Bilder, Grafiken und Tabellen nummeriert und zusätzlich als eigene Dateien ein. Bitte geben Sie bei nicht selbst erstellten Bildern, Tabellen, Zeichnungen, Grafiken etc. die genauen und korrekten Quellenangaben an (siehe auch [Erstveröffentlichungserklärung](#)). Senden Sie Ihre Bilder als Originaldateien oder mit einer Auflösung von mindestens 300 dpi bei einer Größe von 10 · 15 cm! Bei Grafiken, die mit Excel erstellt wurden, reichen Sie bitte ebenfalls die Originaldatei mit ein.
- Vermeiden Sie aufwendige und lange Zahlentabellen.
- Formelzeichen nach DIN, ggf. IUPAC oder IUPAP verwenden. Gleichungen sind stets als Größengleichungen zu schreiben.
- Die Literaturliste steht am Ende der Arbeit. Alle Stellen erhalten eine Nummer und werden in eckigen Klammern zitiert (Beispiel: Wie in [12] dargestellt ...). Fußnoten sieht das Layout nicht vor.
- Reichen Sie Ihren Beitrag sowohl in ausgedruckter Form als auch als PDF

ein. Für die weitere Bearbeitung und die Umsetzung in das Layout der Jungen Wissenschaft ist ein Word-Dokument mit möglichst wenig Formatierung erforderlich. (Sollte dies Schwierigkeiten bereiten, setzen Sie sich bitte mit uns in Verbindung, damit wir gemeinsam eine Lösung finden können.)

- Senden Sie mit dem Beitrag die [Erstveröffentlichungserklärung](#) ein. Diese beinhaltet im Wesentlichen, dass der Beitrag von dem/der angegebenen AutorIn stammt, keine Rechte Dritter verletzt werden und noch nicht an anderer Stelle veröffentlicht wurde (außer im Zusammenhang mit **Jugend forscht** oder einem vergleichbaren Wettbewerb). Ebenfalls ist zu versichern, dass alle von Ihnen verwendeten Bilder, Tabellen, Zeichnungen, Grafiken etc. von Ihnen veröffentlicht werden dürfen, also keine Rechte Dritter durch die Verwendung und Veröffentlichung verletzt werden. Entsprechendes [Formular](#) ist von der Homepage www.junge-wissenschaft.ptb.de herunterzuladen, auszudrucken, auszufüllen und dem gedruckten Beitrag unterschrieben beizulegen.
- Schließlich sind die genauen Anschriften der AutorInnen mit Telefonnummer und E-Mail-Adresse sowie Geburtsdaten und Fotografien (Auflösung 300 dpi bei einer Bildgröße von mindestens 10 · 15 cm) erforderlich.
- Neulingen im Publizieren werden als Vorbilder andere Publikationen, z. B. hier in der Jungen Wissenschaft, empfohlen.

Impressum

[JUNGE]
wissenschaft



Junge Wissenschaft

c/o Physikalisch-Technische
Bundesanstalt (PTB)
www.junge-wissenschaft.ptb.de

Redaktion

Dr. Sabine Walter, Chefredaktion
Junge Wissenschaft
Paul-Ducros-Str. 7
30952 Ronnenberg
E-Mail: sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de
Tel.: 05109 / 561 508

Verlag

Dr. Dr. Jens Simon,
Pressesprecher der PTB
Bundesallee 100
38116 Braunschweig
E-Mail: jens.simon@ptb.de
Tel.: 0531 / 592 3006
(Sekretariat der PTB-Pressestelle)

Design & Satz

Sabine Siems
Agentur „provieler werbung“
E-Mail: info@provieler-werbung.de
Tel.: 05307 / 939 3350

