1 Einleitung

Die drei schweren Unfälle von Seveso, Italien, (Austritt hochgiftigen Dioxins), Bhopal, Indien, (Freisetzung von Methyl-Isocyanat) und Basel, Schweiz, (Brand einer Pestizid und Düngemittel Lagerhalle) haben die Chemie in den letzten 30 Jahren nachhaltig beeinflusst. Industrielle Prozesse wurden unter dem Gesichtspunkt der „Grünen Chemie“ reformiert, um die Risiken für Mensch und Umwelt zu senken. Seit September 1981 müssen im Rahmen der Richtlinie 79/831/EWG neu auf den Markt gebrachte Chemikalien hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Arbeitnehmer, Verbraucher und die Umwelt getestet werden. Stoffe, die vor diesem Datum eingesetzt oder erzeugt wurden, werden als existierende Chemikalien bezeichnet, für die keine derartigen Tests vorgeschrieben sind. Die Konsequenz ist, dass für 21% der in der Europäischen Union produzierten Chemikalien keine toxikologischen Daten vorliegen. Zur Reform des Europäischen Chemikalienrechts hat die EU mit dem Chemikalien-Weißbuch[1] einen Vorschlag zur Registrierung, Bewertung und Zulassung von Chemikalien gemacht – das REACh-System (**R**egistration, **E**valuation and **A**uthorisation of **Ch**emicals – Registrierung, Bewertung und Zulassung chemischer Stoffe). Auch in der Erklärung zur Konferenz für Umwelt und Entwicklung der Vereinten Nationen in Rio de Janeiro 1992[2] und in der Agenda 21[3] stehen Erhaltung und Bewirtschaftung der Ressourcen für eine nachhaltige Entwicklung im Vordergrund.

Einen wesentlichen Beitrag zu dieser Entwicklung liefern die Naturwissenschaften, so auch die vorliegende Arbeit, die sich grundlegend mit der nachhaltigen Solubilisierung natürlicher Fette und Öle, sowie im speziellen mit der Entwicklung eines ökologischen Lederherstellungsprozesses beschäftigt. Die Lederherstellung selbst ist ein uraltes Verfahren und ist quasi mit dem ersten zur Nahrung erlegten Tier entstanden, dessen Haut zu Leder weiterverarbeitet wurde. Ebenso uralt sind die mit der Lederherstellung verbundenen ökologischen Probleme der Geruchs- und Abwasserbelastung[4]. Im Mittelalter und bis weit ins 20. Jahrhundert hinein ließen sich diese Probleme noch durch Verbannung

[1] Kommission der Europäischen Gemeinschaften, *Weissbuch: Strategie für eine zukünftige Chemikalienpolitik*, **2001**.
[2] 1. Grundsatz der Erklärung der Konferenz für Umwelt und Entwicklung der Vereinten Nationen in Rio de Janeiro 1992.
[3] Agenda 21, Kapitel 35.2.
[4] Feikes, L., *Ökologische Probleme der Lederindustrie*, Bibliothek des Leders 8, Ed. H. Hersfeld, Umschau: Frankfurt am Main, **1983**.

der Gerber vor die Stadttore lösen, wo Gerüche nicht störten und Flüsse das nötige Frischwasser lieferten, sowie die Restbrühen einfach abtransportierten. Im Zuge sprunghaft anwachsender Weltbevölkerung und zunehmender Industrialisierung nahm jedoch im Laufe der Jahre die Belastung von Wasser- und Luft Größenordnungen an, die regulatorische Maßnahmen erforderte. Industrie und Wissenschaft arbeiten damals wie heute an geeigneten Lösungen, um die ökologischen Belastungen so gering wie möglich zu halten.

Gemäß dem Stand der Technik werden im Wesentlichen zwei Verfahren zur Entfettung von Tierhäuten angewendet: die Lösemittelentfettung unter der Verwendung von vorwiegend chlorierten Lösungsmitteln und die Emulgatorenentfettung. Aus vorwiegend ökologischen Gründen wird heute größtenteils die Emulgatorenentfettung angewandt, die vollständig auf den Einsatz umweltschädlicher Lösungsmittel verzichtet. Bekannte nichtionische Emulgatoren sind Additionsverbindungen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Alkylphenolen, Fettalkoholen oder Fettsäuren. Die über Jahrzehnte am häufigsten eingesetzten nichtionischen Tenside sind die Alkylphenolethoxylate, wobei das durch den Einsatz von Nonylphenolethoxylat erreichte Entfettungsergebnis von Tierhäuten zufriedenstellend ist.

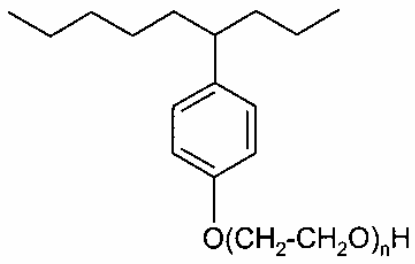

Abb. 1.1: Allgemeine Strukturformel eines Alkylphenolethoxylats.

Bewertet man die Alkylphenolethoxylate jedoch nach dem REACh-System, so ist insbesondere das Zersetzungsprodukt Nonylphenol als toxikologisch bedenklich einzustufen. Eine nachhaltige Reformierung des Lederentfettungsprozesses durch den Einsatz nicht-toxischer und biologisch verträglicher Emulgatoren ist aus diesem Grund notwendig und ein Ziel dieser Arbeit.

1.1 Einführung

Die Beschaffenheit natürlicher Fette und Öle stellt bei ihrer Solubilisierung die wohl größte Herausforderung dar. Natürliche Fette und Öle bestehen aus Triglyceriden unterschiedlichster Zusammensetzung. Triglyceride sind Ester, die als Grundbaustein Glycerin enthalten, dessen freie OH-Gruppen mit Fettsäuren verestert sind. Dabei müssen nicht zwangsläufig alle OH-Gruppen mit der gleichen Fettsäure verestert sein (siehe auch Kap. 2.2). Der Charakter der jeweiligen Fettsäure, d.h. C-Kettenlänge und Sättigungsgrad, bestimmt die Eigenschaften des jeweiligen Triglycerids. Dabei gilt, dass mit steigender C-Kettenlänge im Fettsäureanteil der Schmelzpunkt des Triglycerids steigt. Mit zunehmendem Sättigungsgrad nimmt dieser jedoch wieder ab[1].

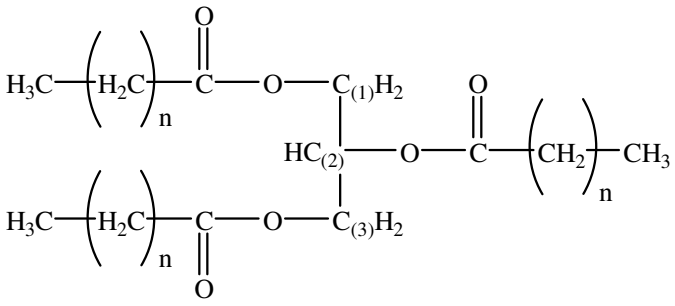

Abb. 1.2: Allgemeine Strukturformel eines Triglycerids.

Um Triglyceride zu solubilisieren bieten sich Makro- und Mikroemulsionen an. Mikroemulsionen sind gegenüber Makroemulsionen thermodynamisch stabil und aufgrund ihrer geringen Strukturgröße optisch isotrop[2]. Als Mikroemulsionen bezeichnet man Mischungen, die aus wenigstens 3 Komponenten, d.h. einer polaren, einer unpolaren und einer amphiphilen Komponente bestehen. Die polare Komponente ist in den meisten Fällen Wasser oder auch eine Salzlösung. Es werden aber auch polare organische Substanzen, wie etwa Polyethylenglykol oder auch Dimethylformamid eingesetzt. Als unpolare Komponente werden häufig Öle, wie Alkane, Ester, Etheröle und auch Triglyceride verwendet. Bei der Wahl der amphiphilen Komponente bietet sich ein breit gefächertes Feld, denn auch Fettsäuren oder bestimmte Proteine besitzen amphiphilen Charakter. In

[1] Stryer, L., *Biochemie*, 2. Aufl., Spektrum:Oxford, **1994**.
[2] Prince, L.M., *Microemulsions: Theory and Practice*, Academic: New York, **1977**.
Microemulsions, ed. Robb, I.D., Plenum: New York, **1982**.

dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich nicht-ionische Tenside eingesetzt, die aufgrund ihrer Umweltverträglichkeit und ihrer biologischen Abbaubarkeit im Anwendungsbereich entscheidende Vorteile bieten. Die bekanntesten und gebräuchlichsten nicht-ionischen Tenside sind sogenannte *n*-Alkylpolyethylenglykolether, die im allgemeinen mit C_iE_j abgekürzt werden. Der Index *i* bezieht sich dabei auf die Anzahl an Kohlenstoffatomen im hydrophoben Teil (Tensidschwanz), der Index *j* auf die Anzahl an Ethylenglykoleinheiten im hydrophilen Teil (Tensidkopf).

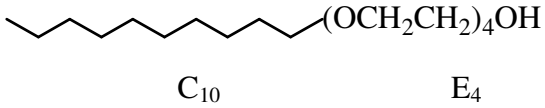

Abb. 1.3: Struktur des nicht-ionischen Tensids $C_{10}E_4$.

Aufgrund ihres amphiphilen Charakters sind Tenside in der Lage an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl zu adsorbieren, wodurch die makroskopische Grenzflächenspannung zwischen polarer und unpolarer Komponente stark herabgesetzt wird[1]. Durch die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle entstehen auf diese Weise strukturierte Flüssigkeiten, die man auch als komplexe Fluide bezeichnet. Art und Größe der Struktur wird durch Faktoren wie Temperatur, Druck, Anzahl und Art der Komponenten bestimmt. Dabei liegen die Strukturgrößen typischerweise im Nanometerbereich[2]. Beeindruckend ist die Vielfalt an Mikrostrukturen die von leeren oder geschwollenen, normalen und inversen Mizellen über zylindrische bis zu bikontinuierlichen Strukturen reicht (siehe Abb. 1.4). Daneben treten häufig auch flüssigkristalline Phasen auf, die lamellar, kubisch oder hexagonal strukturiert sein können.

Abb. 1.4: Strukturen komplexer Fluide.

[1] Prince, L.M., *Microemulsions,* S.3.
Microemulsions, ed. Robb, I.D., S.3.
Schulman, J.H., Stoeckenius, W., Prince, L.M., *J. Chem. Phys.*, **1959**, *63*, 1677.
[2] Strey, R., *Colloid Polymer. Sci.*, **1994**, *272*, 1005.

Die Eigenschaften von Mikroemulsionen sind in den letzten 20 Jahren eingehend untersucht und diskutiert worden. Im Mittelpunkt standen dabei die Eigenschaften des amphiphilen Films selbst[1], der Einfluss amphiphiler Komponenten auf die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl[2] und das Phasenverhalten[3]. Auch der Frage, wie Triglyceride effizient mikroemulgiert werden können, wurde schon in früheren Arbeiten nachgegangen[4]. Das Fazit dieser Arbeiten lautet, dass Triglyceride nur bei hohen Temperaturen und hohen Tensidkonzentrationen zu mikroemulgieren sind. Dies hat mehr als einen entscheidenden Nachteil. Von der Grundlagenforschung aus betrachtet, zeigt sich das Problem, dass Triglyceride bei hohen Temperaturen instabil sind, wodurch eine Untersuchung dieser Systeme stark erschwert wird. Von der Anwendungsseite aus betrachtet, ist die Mikroemulgierung von Triglyceriden aufgrund des enormen Kostenaufwandes keine Lösung.

---

[1] Helfrich, W.Z., *Naturforsch.*, **1973**, *28c*, 693.
Safran, S.A., Roux, D., Cates, M.E., Andelman, D., *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *57*, 491.
Morse, D.C., *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **1997**, *2*, 365.

[2] Sottmann, T., Strey, R., *J. Phys.: Condens. Matter*, **1996**, *8*, A39.
Sottmann, T., Strey, R., Chen, S.H., *J. Chem. Phys.*, **199**7, *106*, 6483.
Lang, J.C., Widom, B., *Physica A*, **1975**, *81*, 190.
Schechter, R.S., Wade, W.H., Weerasooriya, U., Weerasooriya, V., Yiv, S., *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1985**, *6*, 223.

[3] Kilpatrick, P.K., Scriven, L.E., Davis, H.T., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1985**, *25*, 330.
Kilpatrick, P.K., Gorman, C.A., Davis, H.T., Scriven, L.E., Miller, W.G., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 5292.
Kahlweit, M., Lessner, E., Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 5032.
Kahlweit, M., Lessner, E., Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 1937.
Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D., *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 163.
Kahlweit, M., Strey, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1985**, *24*, 645.
Kahlweit, M., Strey, R., Firman, P., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 671.
Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D. Kunieda, H., Schmeling, T., Faulhaber, B., Borkovec, M., Eicke, H.-F., Busse, G., Eggers, F., Funck, T., Richmann, H., Magid, L., Söderman, O., Stilbs, P., Winkler, J., Dittrich, A., Jahn, W., J. *Colloid Interface Sci.*, **1987**, *118*, 436.
Kahlweit, M., Strey, R., Firman, P. Haase, D., Jen, J., Schomäcker, R., *Langmuir*, **1988**, *4*, 499.
Kahlweit, M., Strey, R., Busse, G., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 3881.
Kahlweit, M., Strey, R., Busse, G., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 5344.
Kahlweit, M., Strey, R., Busse, G., *Phys. Rev. E*, **1993**, *47*, 4197.

[4] Kunieda, H., Asaoka, H., Shinoda, K., *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 185.
Kunieda, H., J. *Colloid Interface Sci.*, **1989**, *133*, 237.
Parris, N., Joubran, R.F., Lu, D.P., *J. Agric. Food Chem.*, **1994**, *42*, 1295.
Von Corswant, C., Engström, S., Söderman, O., *Langmuir*, **1997**, *13*, 5061.
Miňana-Pérez, M., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J.-L., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **1995**, *98*, 177.
Huang, L., Lips, A., Co, C.C., *Langmuir*, **2004**, *20*, 3559.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die nachhaltige und effiziente Solubilisierung von Triglyceriden in Mikroemulsionen und deren Anwendung in der Lederentfettung. Inhaltlich gliedert sich diese Arbeit daher in einen grundlegenden Teil, der thematisch an die Diplomarbeit anschließt und einen anwendungsbezogenen Teil.

Grundvoraussetzung für die Anwendung von Triglycerid-Mikroemulsionen in der Lederentfettung ist die Kenntnis der physikalisch-chemischen Grundlagen. Dazu sollte zunächst das Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H_2O/NaCl – Triglycerid – nicht-ionisches Tensid charakterisiert werden. Daran anschließende Untersuchungen der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl sollten erste Rückschlüsse auf die Waschleistung eines Triglycerid-Systems zulassen. Ebenfalls von Interesse war die Größe und Form der Mikrostruktur der Triglycerid-Mikroemulsion, die mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) aufgeklärt werden sollte.

Da Triglyceride nur bei hohen Temperaturen und Tensidkonzentrationen zu solubilisieren sind[1], sollte in dieser Arbeit ein biochemischer Ansatz ausgenutzt werden um die Effizienz der Systeme zu verbessern. Die Idee war, Fette durch den Einsatz von Lipasen in Mikroemulsionen zu hydrolysieren, wodurch Fettsäuren, Mono- und Diglyceride entstehen. Inwieweit diese zumindest leicht amphiphilen Hydrolyseprodukte als Cotenside wirken und damit die Solubilisierung des Restfettes unterstützen, sollte durch die Entwicklung des Phasenverhaltens während der Hydrolyse untersucht werden. Wird das Triglycerid vollständig hydrolysiert, so ist das Entstehen von pseudobinären Systemen des Typs H_2O/NaCl/Glycerin – nicht-ionisches Tensid/Cotenside zu erwarten. Die Charakterisierung des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur dieser Systeme war eine weitere zentrale Aufgabe dieser Arbeit.

Die im ersten Teil erarbeiteten physikalisch-chemischen Grundlagen von Triglycerid-Mikroemulsionen sollten nun zur ökologischen Optimierung des Lederentfettungsprozesses eingesetzt werden. Die Entfettung von Tierhäuten stellt einen

[1] Parris, N., Joubran, R.F., Lu, D.P., *J. Agric. Food Chem.*, S.5.
Von Corswant, C., Engström, S., Söderman, O., *Langmuir*, S.5.
Miňana-Pérez, M., Graciaa, A., Lachaise, J., Salager, J.-L., *Progr. Colloid Polym. Sci.*,S.5.
Huang, L., Lips, A., Co, C.C., *Langmuir*, **2004**, *20*, 3559, S.5.

wichtigen Prozessschritt bei der Lederherstellung dar. Um eine hohe Lederqualität zu erreichen, muss das native Fett der Haut möglichst vollständig aus dem Kollagennetzwerk entfernt werden. Stand der Technik ist die Emulgatorenentfettung mittels Tensiden, hauptsächlich Alkylphenolethoxylaten wie Lutensol® AP9, die sich zwar durch einen besonders hohen Entfettungsgrad auszeichnen, aber auch ökologisch bedenklich sind. Ziel war es, eine Alternative zu den Alkylphenolethoxylaten zu finden. Im Rahmen einer Forschungskooperation zwischen der Universität Köln und der BASF-AG sollte dies durch vergleichende Untersuchungen des Phasenverhaltens und der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl, sowie Entfettungsversuche mit verschiedenen nicht-ionischen Emulgatoren erreicht werden. Im Hinblick auf zukünftige Optimierungen des Lederherstellungsprozesses war die Aufklärung des bislang noch unverstandenen Entfettungsmechanismus ein weiteres Ziel dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich im weiteren Verlauf wie folgt. In Kapitel 2 werden die zum Verständnis dieser Arbeit benötigten Grundlagen zu Komplexen Fluiden, natürlichen Fetten und Lipasen zusammengefasst. Der daran anschließende Ergebnisteil gliedert sich inhaltlich in einen Grundlagenforschungs- und einen Anwendungs-Teil, deren Zielsetzungen oben beschrieben sind. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.

2 Grundlagen

2.1 Komplexe Fluide

Komplexe Fluide entstehen durch die Selbstorganisation amphiphiler Moleküle. Der Begriff „amphiphil“ stammt ursprünglich aus dem Griechischen und bedeutet sinngemäß „beides liebend“. Ein Amphiphil besitzt sowohl einen hydrophoben, als auch einen hydrophilen Teil und wirkt so als Lösungsvermittler zwischen polaren und unpolaren Komponenten, wie z.B. Wasser und Öl. Durch die Adsorption des Amphiphils an die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl entstehen vielfältige Strukturen, deren Größen im mesoskopischen Bereich von 10 bis 1000 Å liegen. Parameter wie Druck, Temperatur, Art und Anzahl der Komponenten bestimmen dabei das Erscheinungsbild und die Größe der Struktur. Wie eingangs bereits erwähnt, zählen neben mizellaren und vesikulären Lösungen auch Mikroemulsionen zu den komplexen Fluiden.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Mikroemulsionen mit natürlichen Fetten und Ölen als hydrophober Komponente. Im Vordergrund steht dabei vor allem die effiziente Solubilisierung dieser Ölklasse, die u.a. durch den Einsatz von Lipasen erreicht werden soll. Die Kenntnis des Phasenverhaltens ternärer und im Fall der Lipasen auch pseudobinärer Systeme ist dabei das Handwerkszeug des Mikroemulsions-Forschers, das in den folgenden Teilkapiteln vorgestellt wird. Dazu gehört auch der Einfluss von Additiven, wie Salz und Alkohol, auf das Phasenverhalten, die in dieser Arbeit eine wichtige Rolle spielen. Weitere interessante Eigenschaften von komplexen Fluiden, die im Folgenden eingeführt werden, sind die vielfältigen Mikrostrukturen, die durch den amphiphilen Film erzeugt werden, und die ultraniedrige Grenzflächenspannung. Am Ende dieses Kapitels werden ebenfalls die Eigenschaften von Triglyceriden und ihren Zersetzungsprodukten, sowie von Lipasen vorgestellt.

2.1.1 Binäre Systeme

Um das komplexe Phasenverhalten von Mikroemulsionen des Typs H_2O (A) – Öl (B) – Tensid (C) verstehen zu können, ist es sinnvoll, das Phasenverhalten der binären Randsysteme zu untersuchen. Verwendet man aufgrund ihrer Umweltverträglichkeit und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber leichten Veränderungen der Elektrolytkonzentration nicht-ionische *n*-Alkylpolyethylenglykolether (C_iE_j) als Tenside, so ergibt sich folgendes Phasenverhalten.

Die binären Systeme Wasser (A) – Öl (B) und Öl (B) – Tensid (C)

Wasser und Öl sind zwei nicht miteinander mischbare Komponenten. Das binäre System bestehend aus Wasser und Öl zeigt deshalb auch im Messfenster von 0-100°C und nahezu über den gesamten Zusammensetzungsbereich eine Mischungslücke.

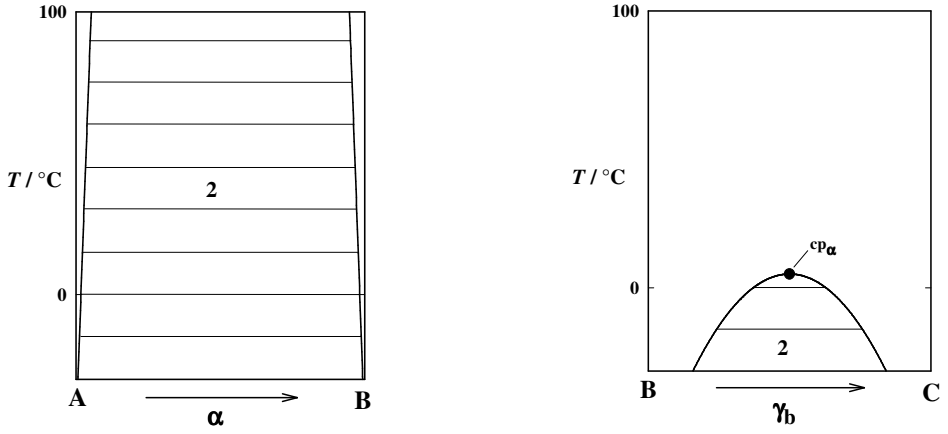

Abb. 2.1: Schematische Darstellung des temperaturabhängigen Phasenverhaltens der binären Systeme H_2O (A) – Öl (B) (links) und Öl (B) – Tensid (C) (rechts). α bezeichnet dabei den Öl zu Wasser plus Öl Massenbruch (Gl.2.3) und γ_b den Tensid zu Öl plus Tensid Massenbruch[1].

Das binäre System Öl – Tensid besitzt eine untere Mischungslücke, deren oberer kritischer Punkt bei der Temperatur T_α mit cp_α bezeichnet wird. Mit steigender Temperatur nimmt also die Löslichkeit des Tensids im Öl zu. Die Mischungslücke liegt für *n*-Alkane und C_iE_j Tenside knapp unter 0°C.

[1] *Microemulsion,* Sottmann, T. and Strey, R., in: *Fundamentals of Interface and Colloid Science 5*, ed. Lyklema, J., Academic Press, **2005**.