

Masterarbeit

im Studiengang BioGeowissenschaften

zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science

Vorgelegt am 24.03.2015 von

Marco Madzgalla

Im Wolfsangel 35, 56070 Koblenz

E-Mail: mmadzgalla@uni-koblenz.de

Matrikelnummer: 209211015, 4. Fachsemester

Titel:

*Biofouling oberflächenbehandelter Kunststoffe und
austenitischen Stahls in Wärmeübertragern*



Erstgutachter: Prof. Dr. Werner Manz

Zweitgutachterin: Dr. Jutta Meier

Mündliche Prüferin: Dr.-Ing. Almuth Sax

Universität Koblenz-Landau, Institut für Integrierte Naturwissenschaften, AG Mikrobiologie,
Universitätsstraße 1, 56070 Koblenz

1. <u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	2
2. <u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u>	5
3. <u>FORMELVERZEICHNIS</u>	7
4. <u>TABELLENVERZEICHNIS</u>	8
I. <u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	9
I. <u>ABSTRACT</u>	11
II. <u>EINLEITUNG</u>	13
UNTERSUCHUNGSGEGENSTAND	13
TECHNISCHER TEIL	16
GRUNDSÄTZLICHE VORGÄNGE IN WÄRMEÜBERTRAGERN	16
ANFORDERUNGEN AN DAS EXPERIMENTELLE DESIGN.....	17
MIKROBIOLOGISCHER TEIL	18
BIOFILMBILDUNG	18
BIOFILMBILDUNG BEI <i>ESCHERICHIA COLI</i> K12	19
BIOFOULING ALS INDUSTRIELLE HERAUSFORDERUNG	22
Abhängigkeit von Prozessparametern	25
Kosten durch Biofouling	26
Reinigung von Wärmeübertragern	26
CHEMISCHER TEIL	30
MATERIALIEN IM ÜBERBLICK	30
Kunststoff.....	30
Oberflächenvorbehandlungen von Kunststoffen.....	33
Metall	34
RAMAN-SPEKTROSKOPIE	34
MATERIALWISSENSCHAFTLICHER TEIL	36
OBERFLÄCHENRAUIGKEIT.....	36
OBERFLÄCHENENERGIE	36

III. MATERIAL UND METHODEN..... 37

TECHNISCHER TEIL..... 37
EXPERIMENTELLES DESIGN..... 37
TESTFOLIEN..... 38
BESTIMMUNG MIKROBIOLOGISCHER PARAMETER 39
ZELLZAHL..... 39
BIOMASSE..... 39
RAMAN-SPEKTROSKOPIE 40
BESTIMMUNG MATERIALWISSENSCHAFTLICHER KENNGRÖßEN..... 41
OBERFLÄCHENRAUIGKEIT..... 41
OBERFLÄCHENENERGIE 41

IV. ERGEBNISSE 43

TECHNISCHER TEIL..... 43
REAKTORKONSTRUKTION..... 43
UMSETZUNG DER ANFORDERUNGEN AN DEN REAKTOR..... 48
MIKROBIOLOGISCHE PARAMETER 50
ZELLZAHLBESTIMMUNG 50
E. coli K12 50
Flusswasser..... 51
BIOMASSEBESTIMMUNG 52
Flusswasser..... 52
RAMAN-SPEKTROSKOPIE 53
MATERIALWISSENSCHAFTLICHE KENNGRÖßEN 54
OBERFLÄCHENRAUIGKEIT..... 54
OBERFLÄCHENENERGIE 56

V. DISKUSSION 57

STATUS QUO 57
NÄHERE ERLÄUTERUNG 58

<u>VI. AUSBLICK</u>	63
<u>5. DANKSAGUNG</u>	64
<u>6. LITERATURVERZEICHNIS</u>	65
<u>7. ANHANG</u>	70
NÄHRMEDIUM	70
OBERFLÄCHENSPANNUNG	71
OBERFLÄCHENRAUIGKEIT	78
ROHDATEN ZELLZAHL <i>E. COLI</i> K12	85
ROHDATEN ZELLZAHL FLUSSWASSER	86
ROHDATEN BIOMASSE FLUSSWASSER	87
DATEN-CD	88

2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Fouling auf Glas. AFM Aufnahme, aus Chao et al. 2012	13
Abbildung 2 Wärmeübertrager in schematischer Darstellung.....	16
Abbildung 3 Topographie und Morphologie des Biofilms von <i>E. coli</i> SAR18 Mutanten, aus Reisner et al. 2003.....	21
Abbildung 4 Foulingwiderstand von Calciumsulfat auf Edelstahl, aus Augustin et al. 2006	22
Abbildung 5 Wärmeübergangsminderung in Abhängigkeit der Foulinglayer in der Rohölverarbeitung, nach Ishiyama et al. 2009	23
Abbildung 6 Einzubeziehende Faktoren in der Entwicklung eines Reinigungsverfahrens, aus Wilson 2003.....	26
Abbildung 7 Reinigung eines Wärmeübertragers durch Wachs-Coating, aus Yang et al. 2013.....	29
Abbildung 8 Schubmodulkurven polymerer Werkstoffe, aus Abts 2014	30
Abbildung 9 Monomer von Polyetheretherketon.....	31
Abbildung 10 Monomer von Polysulfon.....	32
Abbildung 11 Monomer von Polypropylen.....	32
Abbildung 12 Monomer von Polyethylenterephthalat	32
Abbildung 13 Raman-Anregung. Stokes und Anti-Stokes Linien: Raman-Streuung. Quelle: wikipedia.de.....	34
Abbildung 14 (a) Frontalansicht des experimentellen Designs. (b) Aufsicht des experimentellen Designs mit Angabe der Fließrichtung des Mediums.	37
Abbildung 15 Kontaktwinkelmessung einer Flüssigkeit, von www.krüss.de.....	41
Abbildung 16 Schematische Übersicht Reaktor, nach Dipl.-Ing S. Pohl (unveröffentlicht)	43
Abbildung 17 Reaktor Grundmodul	44
Abbildung 18 Reaktor Mittelmodul	45
Abbildung 19 Reaktor Deckelmodul mit Wehr	46
Abbildung 20 Reaktor Deckelmodul ohne Wehr.....	47
Abbildung 21 Zellzahl <i>E. coli</i> K12, n: 4.....	50
Abbildung 22 Zellzahl Flusswasser, n: 3	51
Abbildung 23 Biomasse Flusswasser, n: 3, Stahl n:1	52
Abbildung 24 (a) Ramanspektrum Flusswasserbiofilm auf Stahl nach 72 h. (b) Ramanspektrum <i>E. coli</i> K12 Biofilm auf Stahl nach 72 h.....	53
Abbildung 25 Flusswasserbiomasse und mittlere Rauigkeit (Ra)	58
Abbildung 26 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel mit Wasser der Materialien.....	59
Abbildung 27 Vergleich der Oberflächenenergie behandelten und unbehandelten Materials. pt: Plasma, ct: Corona, ep: Elektropoliert, aus Dreiser und Bart 2013.....	60
Abbildung 28 Wärmeübergangsminderung durch CaCO ₃ Kristallisationsfouling, aus Dreiser et al. 2013	60

Abbildung 29 Ramanspektren verschiedener Arten auf Glas, aus Chao et al. 2012.....	62
Abbildung 30 Oberflächenspannung PSU Corona Oberseite	71
Abbildung 31 Oberflächenspannung PSU Corona Unterseite	71
Abbildung 32 Oberflächenspannung PSU Oberseite.....	72
Abbildung 33 Oberflächenspannung PSU Unterseite.....	72
Abbildung 34 Oberflächenspannung PEEK 1000 Oberseite.....	73
Abbildung 35 Oberflächenspannung PEEK 1000 Unterseite.....	73
Abbildung 36 Oberflächenspannung PP Oberseite	74
Abbildung 37 Oberflächenspannung PP Unterseite	74
Abbildung 38 Oberflächenspannung PEEK 1103 Oberseite.....	75
Abbildung 39 Oberflächenspannung PEEK 1103 Unterseite.....	75
Abbildung 40 Oberflächenspannung PET Oberseite	76
Abbildung 41 Oberflächenspannung PET Unterseite	76
Abbildung 42 Oberflächenspannung austenitischer Stahl 1.4301	77
Abbildung 43 Oberflächenrauigkeit PSU Corona	78
Abbildung 44 Oberflächenrauigkeit PSU	79
Abbildung 45 Oberflächenrauigkeit PEEK 1000	80
Abbildung 46 Oberflächenrauigkeit PP	81
Abbildung 47 Oberflächenrauigkeit PEEK 1103	82
Abbildung 48 Oberflächenrauigkeit PET	83
Abbildung 49 Oberflächenrauigkeit austenitischer Stahl 1.4301 längs und quer	84

3. Formelverzeichnis

Formel 1 Mittlere Rauigkeit R_a mit l : Einzelmesslänge, $z(x)$: Ordinate	41
Formel 2 Berechnung des Kontaktwinkels zwischen Oberfläche und Tropfen. γ_{LG} : Oberflächenenergie der Flüssigkeit, γ_{SG} : Oberflächenenergie zwischen Festkörper und Gas	41
Formel 3 Substitution von γ_{LG} in Formel 3	42

4. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Wärmeleitfähigkeit einiger Foulants.....	22
Tabelle 2 Polymere Werkstoffe im Überblick, nach Abts 2014	30
Tabelle 3 Spezifikationen experimentelles Design	38
Tabelle 4 Geräteeinstellung des Raman-Spektrometers	40
Tabelle 5 "Make-or-buy"-Analyse der Reaktoren	48
Tabelle 6 Oberflächenrauigkeit Teil I.....	54
Tabelle 7 Oberflächenrauigkeit Teil II.....	55
Tabelle 8 Übersicht Oberflächenspannung Folien. Rechen- und Messdaten	56
Tabelle 9 Rohdaten Zellzahl <i>E. coli</i> K12.....	85
Tabelle 10 Rohdaten Zellzahl Flusswasser	86
Tabelle 11 Rohdaten Biomasse Flusswasser	87

I. Zusammenfassung

Wärmeübertrager werden zur Aufkonzentrierung verschiedener flüssiger Produkte, zur Entsalzung von Meerwasser, aber auch als Kühlelemente in technischen Anlagen eingesetzt. Dabei kommen die Verdampfelemente nicht nur mit Prozesswasser, sondern, gerade bei der Meerwasserentsalzung, auch mit Mikroorganismen in Kontakt.

Klassische Wärmeübertrager bestehen aus Stahl. Nach einer Betriebszeit von mehr als 2 Jahren ist das Material starkem Biofouling ausgesetzt. Durch die Besiedlung mit Mikroorganismen und die Bildung der gelartigen Biofilmmatrix verlieren Wärmeübertrager ihre Effizienz und erzeugen zusätzliche Kosten. Die Reinigung eines Wärmeübertragers ist üblicherweise aufwendig. Dafür wird der Wärmeübertrager, nach Außerbetriebnahme, komplett demontiert.

Mogha et al. 2014 stellen in ihrer Studie die These auf, dass die Initialbesiedlung von Materialien durch veränderte Oberflächenparameter verlängert wird. Dies verzögert die Entstehung von Biofouling und minimiert den Einsatz von Desinfektionsmitteln und green chemicals stark.

Kunststofffolien als alternativer Werkstoff für den Einsatz im wärmeübertragenden Element haben durch ihre niedrigen Produktionskosten, leichte Verfügbarkeit und höhere Korrosionsbeständigkeit als Stahl das Potential, die Kosten für Stilllegung, Reinigung und Effizienzverlust zu reduzieren. Dabei sollen die dünnen Folien komplett ausgetauscht werden, wenn der Wirkungsgrad abnimmt. Schwankenden Stahlpreisen und langen Stillstandszeiten könnte ausgewichen werden.

Zur zielgerichteten Untersuchung der mikrobiologischen und verfahrenstechnischen Herausforderungen des Projekts besteht eine Kooperation zwischen dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (TU Kaiserslautern) und der AG Mikrobiologie (Universität Koblenz-Landau).

Ziel dieser Arbeit ist die Konstruktion und Herstellung eines Reaktors zur Exposition der Kunststofffolien nach realem Vorbild, die Erstellung eines Untersuchungsdesigns und die experimentelle Untersuchung verschiedener Kunststofffolien auf Biofouling im Vergleich zu austenitischen Stahlfolien.

Die Hauptaufgabe dieser Arbeit war der Entwurf und die Konstruktion eines Reaktors (vgl. Titelbild), dessen Prozessparameter vergleichbar mit realen Wärmeübertragungsanlagen und kostengünstiger als kommerzielle Systeme (~1000\$) sind. Für eine positive Zielerreichung wurden folgende Kriterien umgesetzt: Vergleichbare Prozessparameter zu realen Anlagen bereitstellen, kostengünstige, schnelle Konstruktion und serienreife Produktion ermöglichen, schnelle Online-*in-situ* Mikroskopie sowie Online-3D-Konfokale-Ramanspektroskopie ermöglichen, reproduzierbare Ergebnisse von Zellzahl- und Biomassebestimmung erzeugen und eine möglichst große Anzahl an Untersuchungsparallelen bereitstellen.

Da die Bestimmung von Biomasse und Zellzahl ein Standardwerkzeug zur Bestimmung von Biofouling darstellt, bilden epifluoreszenzmikroskopische und gravimetrische Verfahren die Grundlage dieser Arbeit. Die Unterschiede in Zellzahl und Biomasse zwischen Oberflächenmodifikation und Werkstoff werden quantitativ dargestellt und ausgewertet.

Um die reale biologische Relevanz der Daten herauszustellen, wurde als Modellorganismus das Bakterium *Escherichia coli* K12 sowie als natürliches Inokulum Flusswasser aus dem Rhein untersucht. Die damit erzeugten Daten zum Biofouling durch Umweltmedien unbekannter mikrobieller Zusammensetzung und einem Laboransatz mit definierter biologischer Zusammensetzung sind für die Beschreibung der technischen Relevanz wesentlich.

Die materialwissenschaftlichen Parameter *Oberflächenenergie* (DIN 55660) und *Oberflächenrauigkeit* (DIN EN ISO 4287) sind der erste Kontaktpunkt zwischen Materialoberfläche und Mikroorganismus. Deren Bestimmung und Korrelation mit der Biomasse und der bakteriellen Zellzahl dient als basale Verknüpfung zwischen dem Biofoulingverhalten als biologisch induziertem Prozess und den Materialeigenschaften. Darauf basierend können zukünftig definierte Materialeigenschaften zur Zielerreichung festgelegt werden.

Der in dieser Arbeit exemplarisch gezeigte Einsatz der Raman-Spektroskopie als neuartiger „cutting-edge“ Methode gibt einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungsmöglichkeiten zur routinemäßigen Erfassung des Biofouling-Verhaltens neuer, funktional optimierter Materialien.

I. Abstract

Heat exchangers are used for thickening of various products or desalination of saltwater. Nevertheless, they are used as cooling unit in industries. Thereby, the stainless steel heat transferring elements get in contact with microorganism containing media, such as river water or saltwater, and corrode. After at least two years of utilization the material is covered with bacterial slime called biofilm. This process is called biofouling and causes loss in efficiency and creates huge costs depending on cleaning technique and efficiency. Cleaning a heat exchanger is very expensive and time consuming. It only can be done while the device is out of business.

Changing the surface properties of materials is the best and easiest way to lengthen the initial phase of biofilm formation. This leads to less biofouling (Mogha et al. 2014).

Thin polymer films as novel materials have less costs in production than stainless steel and are easy to handle. Furthermore, they can be functionalized easily and can be bought in different sizes all over the world. Because of this, they can reduce the costs of cleaning techniques and lead to a longer high efficiency state of the heat exchanger. If the efficiency of the heat exchanger decreases, the thin polymer films can be replaced.

For a successful investigation of the microbial and the process engineering challenges a cooperation of Technical University of Kaiserslautern (chair of separation science and technology) and University of Koblenz-Landau (working group microbiology) was established.

The aim of this work was design engineering and production of a reactor for investigation of biofouling taking place on thin polymeric films and stainless steel. Furthermore, an experimental design has to be established. Several requirements have to be applied for these tasks. Therefore, a real heat exchanger is downscaled, so the process parameters are at least comparable. There are many commercial flow cell kits available. Reducing the costs by self-assembling increased the number of samples, so there is a basis for statistic analysis. In addition, fast and minimal invasive online-*in-situ* microscopy and Raman- spectroscopy can be performed. By creating laminary flow and using a weir we implemented homogenous inflow to the reactors. Reproducible data on biomass and cell number were created.

The assessment of biomass and cell number is well established for drinking water analysis. Epifluorescence microscopy and gravimetric determination are the basic techniques for this work, too. Differences in cell number and biomass between surface modifications and materials are quantified and statistically analysed.

The wildtype strain *Escherichia coli* K12 and an inoculum of 500 ml fresh water were used to describe the biofouling of the films. Thereby, we generated data with natural bacterial community in unknown media properties and data with well known media properties, so the technical relevance of the data is given.

Free surface energy and surface roughness are the first attachment hurdles for bacteria. These parameters were measured according to DIN 55660 and DIN EN ISO 4287. The materials science data were correlated with the number of cells and the biomass. This correlation acts as basal link of biofouling as biological induced parameter to the material properties. Material properties for reducing the biofouling can be prospected.

By using Raman-spectroscopy as a cutting edge method future investigations could be shortened. If biomass or cell number can be linked with the spectra, new functional materials can be investigated in a short time.

II. Einleitung

Untersuchungsgegenstand

Das Biofilmwachstum wird in Abhängigkeit des betrachteten Lebensbereichs positiv oder negativ bewertet. Zur Reinigung von Abwasser in Kläranlagen oder zur Herstellung von Käse sind sie prozessbestimmend, in anderen Zweigen der Lebensmittelherstellung oder Technik gelten sie allerdings als gefährlich. Neuere Klärtechniken, wie Membranverfahren, werden durch Biofouling in der Klärfunktion deutlich beeinträchtigt. Die Bedeutung des Biofilms für diesen technischen Prozess wandelt sich: Bakterien in suspendierter, planktischer Form innerhalb von Klärbecken und Biofilme in Tropfkörpern sind gewollt, wohingegen Biofilme auf der Oberfläche von Membranfiltern betriebstechnische Parameter negativ beeinflussen (vgl. Dreszer et al. 2014). Dies verdeutlicht die starke Diskrepanz des Nutzens von Mikroorganismen innerhalb einer verfahrenstechnischen Anlage.

Die Geschwindigkeit und die Morphologie des Foulings sind artspezifisch. Chao et al. 2012 unter-

suchten die Phasen der Biofilmbildung von *Escherichia coli*, *Pseudomonas putida* und *Bacillus subtilis* in LB Medium (vgl. Abbildung 1). Kurz nach Inkubation des Glases hefteten sich bei allen Ansätzen einzelne Zellen an, wobei *B. subtilis* Zellketten bildete. Bereits nach 8 h sind Unterschiede in der Morphologie zu erkennen: *E. coli* bildete klumpige Zellcluster, *P. putida* Zusammenlagerungen einzelner Zellen und *B. subtilis* fädige Strukturen aus. Den klumpigen Habitus von *E. coli* führen die Autoren auf die einsetzende EPS-Produktion zurück. Nach 72 h war die Oberfläche in allen Ansätzen dicht mit einem dreidimensionalen Geflecht bewachsen.

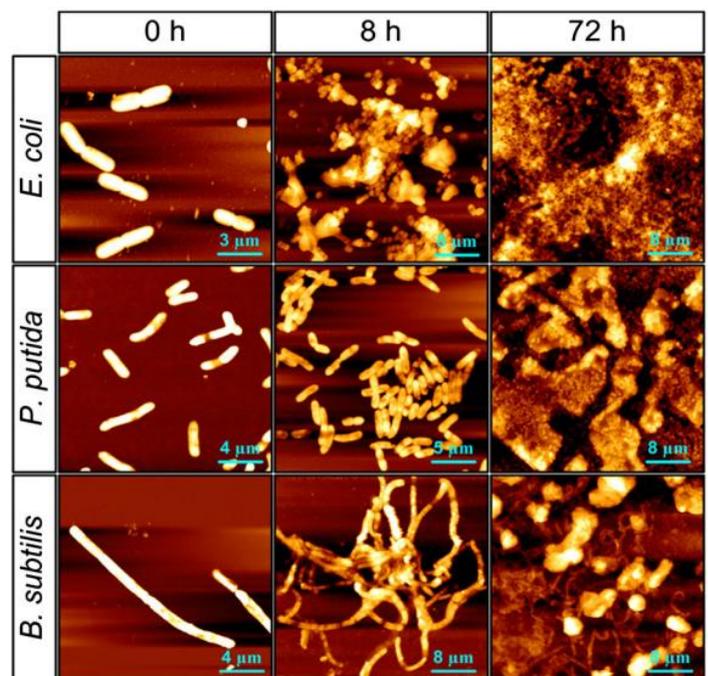


Abbildung 1 Fouling auf Glas. AFM Aufnahme, aus Chao et al. 2012

Wärmeübertrager nutzen als Kühlmedium spezielle Kühlflüssigkeiten oder Flusswasser. Die enthaltenen planktonischen Zellen sorgen für Biofouling. Der geforderte Wärmeübergang wird gemindert, wodurch sich der Anlagenbetrieb verteuert und schließlich gestoppt werden muss. Fouling mindert die Anlagenfunktionalität durch Energieverlust sowie Verringerung des Wärmeübergangs und sorgt allein in den USA für 4 Milliarden \$ Schaden (vgl. Radicone 2013).

Der Autor untersuchte den Nutzen von Desinfektionsverfahren mittels i2 Blaseninfusionsmethode, bei der iodierter Blasen in die Anlagen appliziert werden. Daraus ergeben sich erhebliche Belastungen für die Umwelt, wodurch die Kosten für Anlagenbetreiber nicht gemindert werden können. Auch müssen nach der Commission Regulation EC No. 1048/2005 die Effekte der Reinigungsagenzien auf die Umwelt und den Anwender untersucht und minimiert werden. Daher ist unter heutigen Gesichtspunkten die Nutzung biologisch aktiver Chemikalien in großen Volumina keine zielführende Handlungsoption.

Stark korrosive Medien greifen die Stahlbauteile von Wärmeübertragern prozessbeeinflussend an. In der pharmazeutischen Industrie ist ein Einsatz von Kunststofffolien als wärmeübertragendes Element etabliert, da häufig metallfreie Produktionsumgebungen gefordert werden. Durch weltweit steigende Metallpreise ist der generelle Einsatz funktionaler Polymere als wärmeübertragendes Element eine alternative zur klassischen Bauweise geworden (vgl. Dreiser und Bart 2012).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist deshalb die Untersuchung des Biofoulings von Kunststoffen und austenitischen Stahls zur Anwendung in Wärmeübertragern unter zu realen Anlagen vergleichbaren Bedingungen. Hauptaufgabe war es, Reaktoren zu konstruieren und zu etablieren sowie die Unterschiede des Biofoulings mit materialwissenschaftlichen Parametern zu koppeln, um Oberflächenparameter für neue Kunststoffe vorzuschlagen.

Bisherige Untersuchungen zum Fouling von Wärmeübertragern befassten sich mit dem Einsatz von Antibiotika und der Nutzung chemischer Additive in Kunststoffen (z.B. Nanopartikel). Da die mit Wärmeübertragern gebildeten Produkte aber auch häufig zum direkten Konsum bestimmt sind, ist der Einsatz solcher Zusätze nicht möglich. Andere Untersuchungen zum Fouling beziehen sich auf lebensmittelechte Oberflächen, nutzen als Foulingmodell allerdings Calciumsulfatlösungen (vgl. Augustin et al. 2006) statt bakterieller Medien. Diesen Experimenten zugrunde liegt die Annahme, dass durch Anlagerung einzelner Kristalle an herausstehenden Oberflächenspitzen Kristallisationskeime entstehen, sodass die Oberfläche mit Calciumsulfat überzogen wird. Als Materialien wurden Edelstahl 1.4301 sowie Kupfer und Kunststoffe verschiedener Oberflächenbeschichtungen, wie Diamond Like Carbon (DLC), eingesetzt. Durch DLC Beschichtungen und variable Dotierung mit unterschiedlichen Elementen konnte die Induktionsphase des Foulings um den Faktor 3 verlängert werden. Die Experimente wurden dabei in Batchreaktoren ohne laminare Strömung durchgeführt, sodass die Prozessparameter realer Anlagen nicht eingehalten wurden. Mikroorganismen sind motil und können Oberflächenparameter überwinden (vgl. Castonguay et al. 2005). Die mit Calciumsulfat-Ionen erzeugten Ergebnisse zum Kristallisationsfouling können nicht auf das Biofouling realer Anlagen übertragen werden, da sie durch Nutzung anorganischer Ionen die Motilität der Organismen nicht betrachten, obwohl die Motilität als wichtigster Faktor zur Biofilmbildung angesehen wird. Auch Bohnet 2005 beschreibt in seiner Rückschau auf 25 Jahre Forschung auf diesem Gebiet ausschließlich Experimente mit anorganischen Salzen.

Besonders die lebensmittelverarbeitende Industrie ist von der schnellen Biofilmbildung betroffen. Milch und andere Rohherzeugnisse bieten sehr gute Kulturbedingungen für Mikroorganismen. Untersuchungen zur Sicherheit und Qualität von Milch wurden von Marchand et al. 2012 durchgeführt. Über die Kuhmilch können Pseudomonaden in industrielle Stahltanks eindringen und dort Biofilme bilden. Dies beeinträchtigt die Sicherheit des Produkts erheblich und erzeugt durch Desinfektion und Produktionsstillstand hohe Kosten.

Technischer Teil

Grundsätzliche Vorgänge in Wärmeübertragern

Wärmeübertrager dienen als technisches Wärmeübertragungselement, bei dem Energie in Form von Wärme von einer Flüssigkeit auf eine zweite, räumlich getrennte Flüssigkeit übertragen wird. Dazu leitet man beide Flüssigkeiten durch eine technische Anlage. In dieser Anlage, auch Wärmeübertrager genannt, sind die Flüssigkeiten durch eine Wand voneinander getrennt. Dabei überträgt die Flüssigkeit mit höherer Temperatur ihre Energie auf die Flüssigkeit mit geringerer Temperatur (vgl. Abbildung 2). Es findet ein Energieaustausch statt.

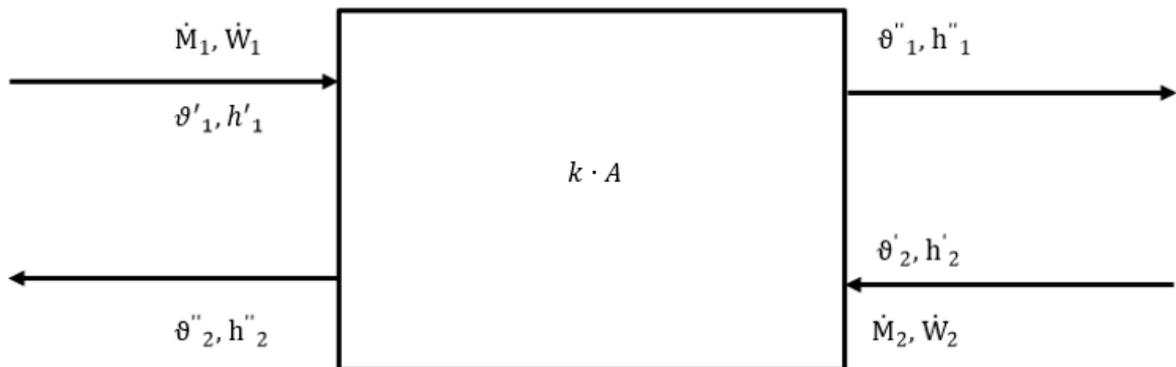


Abbildung 2 Wärmeübertrager in schematischer Darstellung

\dot{M}_x = Massenstrom, \dot{W}_x = Wärmekapazitätsstrom,

h_x = spezifische Enthalpie, ϑ_x = Thermodynamische Temperatur

Generell können Fluidströme in Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom angeordnet werden. Anhand Abbildung 2 werden die Eintrittswerte mit einem Strich und die Ausgangswerte mit zwei Strichen gekennzeichnet. Der Index 1 kennzeichnet das heißere und Index 2 das kältere Fluid. Für die Gleichstromanordnung ist die Temperatur von Fluid 1 immer höher als die von Fluid 2, da beide Fluide im gleichen Querschnitt austreten. Bei einer Gegenstromanordnung treten beide Fluide an unterschiedlicher Stelle aus, wodurch Fluid 1 eine geringere Temperatur als Fluid 2 annimmt, sodass die Wärmeübertragung effizienter stattfindet als bei der Gleichstromanordnung. Welche Stromanordnung eingesetzt werden sollte, hängt von den im praktischen Einsatz zu erreichenden Parametern ab.

Die Gegenstromanordnung ist der Gleichstromanordnung energetisch überlegen, da hohe Wärmemengen auf relativ kleiner Strecke übertragen werden. Eine weitere eingesetzte Strömungsanordnung ist der Kreuzstrom. Er wird in Rohrbündel-Wärmeübertragern durch Schikanen- und Umlenkbleche realisiert. Dadurch strömen beide Fluide kreuzförmig aneinander vorbei, wodurch auf definierter Fläche jedes Teilchen eine eigene Temperaturänderung erfährt. Diese Form der Stromanordnung wird häufig in Plattenwärmeübertragern eingesetzt, für die die sich anschließenden Untersuchungen durchgeführt wurden (vgl. Baehr et al. 2013 und VDI 2013).

Anforderungen an das experimentelle Design

Die Untersuchung von Biofouling in Wärmeübertragern im Labormaßstab ist an einige wesentliche Voraussetzungen gekoppelt. Vergleichbare Prozessparameter zu realen Anlagen sind die wesentlichste Voraussetzung, damit realitätsnahe Ergebnisse Aussagen zu existierenden Anlagen ermöglichen. Damit konsistente Aussagen über den Unterschied verschiedener Folien getätigt werden können, ist die Erzeugung reproduzierbarer Biofilme von wesentlicher Bedeutung. Weiterhin muss das Produkt die Bestimmung von Biomasse und Zellzahl ermöglichen um das Biofouling der Materialien zielgerichtet zu bewerten. Um ungestörte und schnelle Online-*in-situ* Mikroskopie sowie Online-3D-Konfokale-Ramanspektroskopie zu gewährleisten, muss der Deckel des Reaktors schnell und einfach demontiert werden können. Die Eigenproduktion muss geringere Kosten verursachen als die Beschaffung kommerzieller Systeme, um hohe Versandkosten und Wartezeiten zu vermeiden und eine hohe Anzahl von Untersuchungsparallelen bereitzustellen. Optional soll die Tauglichkeit der Konstruktion für eine serienreife und ortsungebundene Produktion gegeben sein.

Mikrobiologischer Teil

Biofilmbildung

Biofilme sind urtümlich als Schleim auf Steinen und von der Rohrwandung in Abwasserrohren bekannt. Sie bestehen aus einer Ansammlung von nichtplanktonischen Mikroorganismen, deren schleimige Matrix aus Kohlenhydraten und Proteinen besteht. Diese Substanzen werden als extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) bezeichnet. Für die Entstehung ist ein Prozess namens quorum sensing verantwortlich (vgl. Fuchs et al. 2007). Die quorum sensing induzierenden Signale werden von jedem Bakterium ausgeschieden. Ihre Konzentration erhöht sich, je mehr Bakterien anwesend sind. Ab einer gewissen Schwellenkonzentration kommt es zur Zusammenlagerung der Bakterien an der Oberfläche. Damit es dazu kommt, muss die Oberfläche für die Besiedlung vorbereitet werden. Im Zuge des conditioning film werden sogenannte Adhäsine und andere Biopolymere ausgeschieden, die das Anheften der Mikroorganismen erst ermöglichen. Grundvoraussetzungen für diesen Prozess sind ausreichend Nährstoffe und Feuchtigkeit. Einmal etabliert, ist der Biofilm eine hartnäckige Lebensgemeinschaft, die sich vor Trockenheit, Hitze, pH-Schwankungen und Strömungsänderungen schützen kann. Dabei geht man von einer Symbiose der einzelnen Mikroorganismen aus, da innerhalb des Biofilms nahezu alle Lebensräume der ökologischen Nischen vertreten sind. Aerobier und Anaerobier, acidophile und alkaliphile Organismen koexistieren und tauschen untereinander Stoffwechselprodukte aus. Da in Schläuchen, an Wänden oder in Fließgewässern die Umweltbedingungen schwanken, können sich die Biofilmbakterien durch Ausbilden planktonischer Stadien herauslösen und neue, geeignete Lebensräume besiedeln. Dabei lassen sie sich entweder vom umgebenden Medium transportieren, oder schwimmen aus eigener Kraft. Rein physikalisch besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Auflösen und der Neubildung eines Biofilms: Ist eine Grenzdicke erreicht, sind die von der Fließgeschwindigkeit ausgehenden Kräfte höher, als die Kohäsionskräfte in der Schicht, aber geringer als die Adhäsionskräfte zur Wandung. Dies resultiert in einer natürlich abnehmenden Dicke des Biofilms (vgl. Fuchs et al. 2007 und Reineke et al. 2007).

Da Mikroorganismen sehr vielfältig sind, sind Biofilme an nahezu allen Orten der Welt anzutreffen und besitzen damit auch technische Relevanz. In Wärmeübertragern kommt das Medium mit relativ großen Oberflächen warmer Metallrohre in Kontakt, wodurch die Bildung von Biofilm gefördert wird. Bedingt durch die geforderte maximale Wärmestromdichte besitzen gerade die häufig eingesetzten Rohrbündelwärmeübertrager eine hohe spezifische Oberfläche. Dadurch werden sie durch Biofilmbewuchs besonders in ihrer Übertragungsleistung und damit Effizienz, beeinträchtigt.

Biofilmbildung bei *Escherichia coli* K12

Die Bildung von Biofilmen durch *E. coli* K12 verläuft im Wesentlichen identisch zur allgemeinen Darstellung im vorangegangenen Kapitel. Im Folgenden werden spezifische Vorgänge sowie aktuelle Erkenntnisse zu Morphologie, Topologie sowie Biochemie der Biofilmbildung dargestellt.

Pratt et al. 1998 untersuchten die Biofilmbildung von *E. coli* in Abhängigkeit von Flagellen, Beweglichkeit, Chemotaxis und Typ I Pili. Im Zuge ihrer Untersuchung stellten sie die Hypothese auf, dass für die Erstbesiedlung die Motilität der wichtigste Faktor zur Überwindung der Oberflächenkräfte ist. Für die Ausbildung stabiler Biofilme hingegen, seien Typ I Pili verantwortlich. Durch Mutanten, die nicht chemotaktisch aktiv waren und die Biofilme bildeten, konnte festgestellt werden, dass Chemotaxis für die Ausbildung von Biofilmen keine Rolle spielt. Dieses Ergebnis, das die Erstbesiedlung von Substraten durch *E. coli* von filamentösen Strukturen abhängig ist, wurde 2012 von Oh et al. mittels weiterer Geräte im Hinblick auf die mechanische Widerstandsfähigkeit untersucht. Sie stellen in ihrer Untersuchung die Bedeutung von filamentösen Strukturen wie Curli A und Flagellen für die mechanische Widerstandsfähigkeit des Biofilms dar. Dabei bilden Wildtyp sowie CsgA + Mutanten Curli A, wohingegen CsgA - Mutanten Flagellen ausbildeten. CsgA ist der größte Genabschnitt des für Curli A codierenden Gens. Die Bildung von Flagellen und Curli A ist reziprok reguliert. Der Widerstand gegen eine elastische Verformung (Elastizitätsmodul) ist beim Wildtyp mit 274 kPa ungefähr um den Faktor 250 höher als die CsgA - Mutante (1,05 kPa). Das Elastizitätsmodul der CsgA überproduzierenden Mutante lag vor Inkubation mit Isopropyl- β -D-thiogalactopyranosid (IPTG) bei 109 kPa und sank auf 0,22 kPa nach Inkubation mit IPTG. Für die Reduktion der Widerstandsfähigkeit der CsgA - Mutante wurde die Ausbildung von nanokabelartigen Flagellen, die als Polymerbesen wirken, festgestellt. Nach Inkubation der CsgA+ Mutante mit IPTG wurde sehr viel CsgA Protein gebildet, welches vermutlich als „Polymerbesen“ wirkt und so die Widerstandsfähigkeit gegen Verformung, und damit die Stabilität verringert. Die vorangegangenen Elastizitätsmoduln wirken sich auf die Anhaftung der Bakterien an Oberflächen aus. Der Wildtyp bildete mit zunehmender Zeit höhere Zellzahlen und Bakteriencluster mit wenigen flagellenartigen Strukturen aus. Die CsgA - Mutante bildete einen sehr nah am Substrat anliegenden Biofilm mit einer hohen Dichte an Flagellenstrukturen. Bei Versuchsende nach 72 h waren allerdings nur noch sehr wenige Bakterienzellen am Substrat angeheftet. Das bestätigt, dass die Beweglichkeit durch Flagellenausbildung nur die Erstbesiedlung durch die Überwindung der Abstoßungskräfte zwischen Zelle und Oberfläche verstärkt, allerdings nicht wesentlich verantwortlich für die Festigkeit und Stabilität älterer Biofilme ist. Damit ist die flächige Ausbreitung des Biofilms von flagellenbildenden Individuen abhängig, die Bildung mehrerer Schichten jedoch wird durch Flagellen verhindert. Die CsgA+ Mutante vor IPTG-Inkubation allerdings bildete flächige und mehrschichtige Biofilme schneller als der Wildtyp. Nach Inkubation mit IPTG zeigte sich dies noch ausgeprägter. Die Mutante zeigte dann die im Vergleich aller Kulturen die engste Anheftung von Bakterien untereinander, sowie an das Substrat.

Daraus wurde gefolgert, dass Flagellen nicht die unbedingte Voraussetzung für die Erstbesiedlung sind. Dagegen zeigten die Daten, dass die Bildung von Curli A für eine enge Anheftung an das Substrat wesentlich ist. Prigent-Combaret, et al., 2001 fanden heraus, dass Arten, die mehr Curli A produzieren, effizienter in der Biofilmbildung sind. Diese Effizienzsteigerung kommt durch eine Punktmutation im ompR Gen zustande. Dadurch wird Leucin zu Arginin in Position 43 des OmpR Proteins, was zu einer höheren Affinität der RNA Polymerase, und damit erhöhter Curli A Produktion führt.

Danese et al. 2000 untersuchten die Rolle der extrazellulären polymeren Substanzen während der Biofilmbildung. Dabei fanden sie heraus, dass die EPS je nach Bakterienart grundlegend andere Aufgaben besitzt. Bei *E. coli* ist die EPS für die dreidimensionale Struktur verantwortlich, wohingegen Arten von *Staphylococcus* sowie *Vibrio* die EPS zur Anheftung an Substrate benötigen. Danese et al. 2000 zogen außerdem den Schluss, dass die dreidimensionale Biofilmarchitektur nicht nur von Pili, Flagellen oder anderen Zellanhängen abhängen, sondern dass die EPS eine wichtige Funktion übernimmt.

Castonguay et al. 2005 entdeckten, dass unterschiedliche *E. coli* Arten auf Glas Biofilme bilden konnten, andere wiederum nicht. Wurde *Pseudomonas putida* mit nicht biofilmbildenden *E. coli* Zellen gemischt, hat sich die Biofilmzellzahl vervierfacht. Wurden dagegen biofilmbildende *E. coli* Arten mit nicht biofilmbildenden Spezies gleicher Gattung gemischt, stieg die Zellzahl um den Faktor 20 - 300 an.

Reisner et al. 2003 untersuchten die Auswirkungen von Autoinducer 2 auf die Reifung des Biofilms. Bei *Pseudomonas aeruginosa* bewirkt AI2 die Entwicklung dreidimensionaler Strukturen, die von Kanälen durchzogen sind. *Escherichia coli* hingegen bildet ohne diese Art des quorum-sensing die selbe Struktur aus. Außerdem fanden sie heraus, dass Mutanten ohne IncF Plasmid keine dreidimensionalen Strukturen mit Kanälen ausbilden können. Ein weiteres Ergebnis ihrer Arbeit war, dass die F-Plasmid vermittelte Biofilmbildung nicht durch die Abwesenheit von Flagellen, Typ I Pili, Fimbrien oder Curli gehindert wird. Daraus folgerten sie, dass der Motilität keine wachstumslimitierende Funktion zukommt. In ihren Untersuchungen zeigte sich auch, dass Typ I Pili keine Funktion bei der Biofilmbildung von *E. coli* zukommt. Wird allerdings der Aufbau der Pili durch Mutation verändert, so ist eine Anheftung an Oberflächen alleine durch Pili möglich, weshalb die Funktion der Pili zur Anheftung nicht abschließend geklärt wurde. Weiterhin fanden sie heraus, dass durch Einbringen eines F-Pili Plasmids pAR108 in eine CsgA Mangelmutante die Abwesenheit von Curli A durch F-Pili-Ausbildung vollständig kompensieren wurde und damit zur Biofilmbildung führte. Abschließend stellten sie zwei Hypothesen auf, nach denen Biofilm entweder durch effektive Zell-Zell Kontakte oder durch Anheftung auf dem Substrat und daraus resultierende Zell-Zell-Kontakte komplexe Signalkaskaden initiiert werden, die zur Biofilmbildung führen.

Barrios et al. 2006 fanden heraus, dass ein cross-species quorum-sensing Signal „AI2“ (Autoinducer 2) die Bildung von Biofilm in verschiedenen *E. coli* Spezies in verschiedenen Medien und Kultivierungsmethoden stimuliert. Dabei wurde auch herausgefunden, dass Autoinducer 2 die Biofilmbildung über Steigerung der Motilität anregt.

Der Einfluss der F-Pilus Konfiguration auf die Biofilmentwicklung wurde von Reisner et al. 2003 untersucht (vgl. Abbildung 3). Mutanten, die keinen F-Pilus ausbilden konnten, entwickelten sehr dünne und sporadisch auftretende Zellkolonien. F-Pilus bildende Mutanten, denen entweder das Gen zum DNA-Transfer (*traD*), zur Propilin Synthese in der Zellmembran (*traQ*) oder zur Acetylierung des N-terminal gereiften Pilins (*traX*) fehlten, bildeten zwar wesentlich dichteren Biofilm, allerdings war die Struktur sehr verschieden. Mangelmutanten (*traD*) bildeten rasch dichten Rasen und nach 36 h erhabene Strukturen, wohingegen *traQ* Mangelmutanten eher fleckigen, erhabenen Biofilm bildeten. Der Biofilm der *traX* Mangelmutanten wies nach 36 h ungefähr die gleiche Struktur auf, wie Biofilm der *traD* Mutanten nach 11 h.

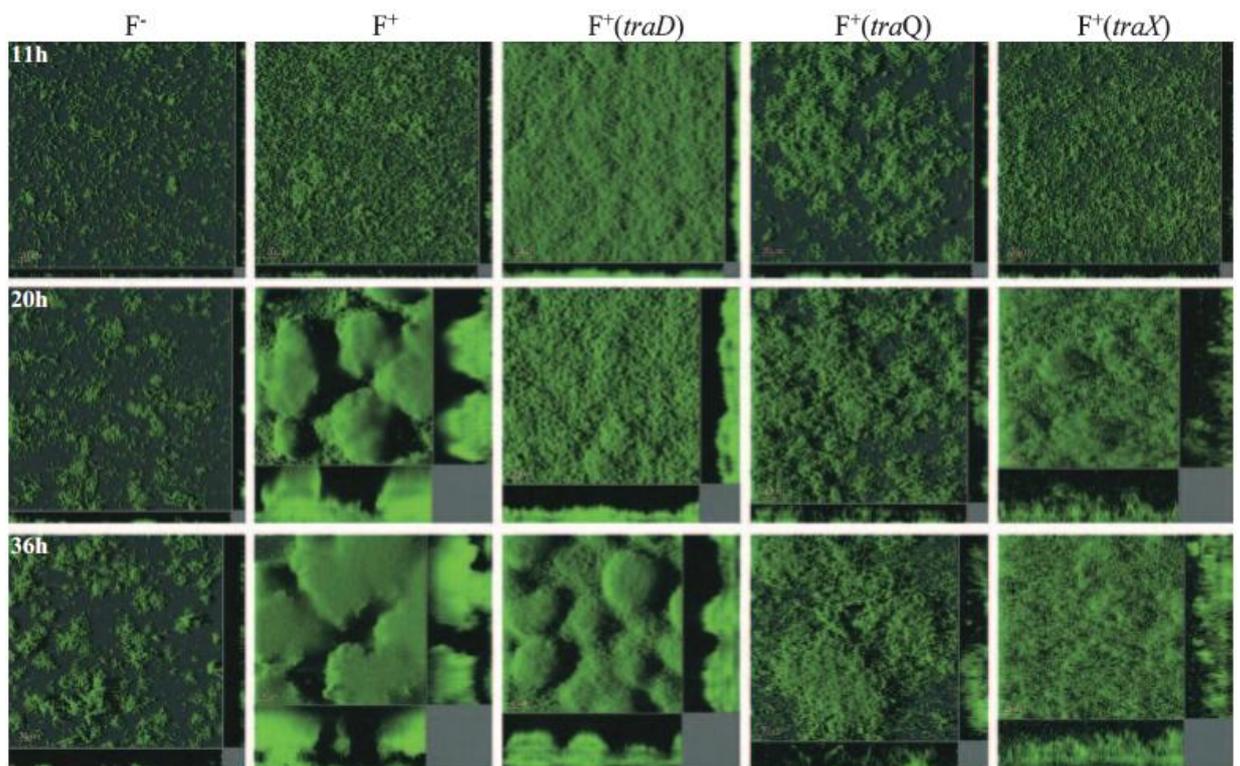


Abbildung 3 Topographie und Morphologie des Biofilms von *E. coli* SAR18 Mutanten, aus Reisner et al. 2003

Biofouling als industrielle Herausforderung

Nach Awad 2011 werden sechs verschiedene Foulingtypen unterschieden: partikuläres Fouling, Kristallisationsfouling, Fouling durch chemische Reaktion, Korrosionsfouling, Biofouling und Frostfouling. Das Partikelfouling ist charakterisiert durch die Sedimentation gelöster Schwebstoffe. Kristallisationsfouling tritt vor allem in gesättigten Salzlösungen auf. Korrosion und Fouling durch chemische Reaktionen sind nur schwer voneinander abzugrenzen, da die zu Grunde liegenden Prozesse nur wenig differieren. Frostfouling tritt bei der Nutzung sehr kühler Medien durch Eisbildung auf.

Unter Biofouling werden alle diejenigen Foulingprozesse zusammengefasst, die von Mikro- und Makroorganismen ausgehen. In realen Systemen bilden meist mehrere der beschriebenen Foulingprozesse synergistische Effekte aus. Daher ist die Untersuchung von Fouling komplex.

Stoffe und ihre als Fouling charakterisierten Ablagerungen werden als Foulant bezeichnet. Awad 2011 hat typische Foulants bezüglich ihrer Wärmeleitfähigkeit untersucht (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1 Wärmeleitfähigkeit einiger Foulants

Foulant	Wärmeleitfähigkeit $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
Aluminiumoxid	0,42
Biofilm	0,6
Kohlenstoff	1,6
Calciumsulfat	0,74
Calciumcarbonat	2,19
Magnesiumcarbonat	0,43
Titandioxid	8,0
Wachs	0,24

Die Wärmeleitfähigkeit von Biofilm ist vergleichbar zu derjenigen von desilliertem Wasser. Wilson et al. 2013 haben in Ihrer Untersuchung die Wärmeleitfähigkeit von Biofilm nach der Hotdisk Methode auf $0,55\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$ bestimmt. Damit ist die Wärmeübergangsminderung in einem Wärmeübertrager durch Biofouling ungefähr vergleichbar mit derjenigen von Calciumsulfat. Nach Augustin et al. 2006 ist das Fouling in zwei Phasen gegliedert (vgl. Abbildung 4). In der Ersten Phase, der Induktionsphase, bilden sich Kristallisationskeime auf der Oberfläche des Edelstahl. Dieser Prozess dauerte ungefähr 80

h. Die sich direkt anschließende Schichtwachstumsphase sorgte dann dafür, dass der Wärmeübergang stark reduziert wurde. Der Foulingwiderstand stieg auf das 2,5 fache an. Einen vergleichbaren Kurvenverlauf stellten Ishiyama et al. 2009 vor.

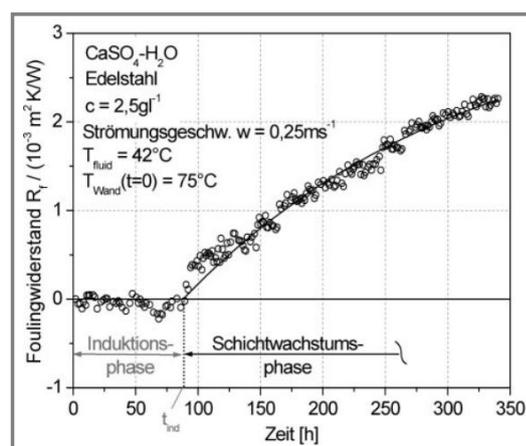


Abbildung 4 Foulingwiderstand von Calciumsulfat auf Edelstahl, aus Augustin et al. 2006

Ab einer gewissen Schichtdicke des Foulinglayers stieg der Widerstand exponentiell, sodass der Wärmeübergang im Foulinglayer stark reduziert wurde (vgl. Abbildung 5).

Cunault et al. 2012 untersuchten die Eigenschaften von Biofilmen in Systemen zur Behandlung landwirtschaftlicher Erzeugnisse. Schweinegülle, sowie Milch, werden thermisch behandelt, um die Keimbelastung zu reduzieren. Sie differenzierten das Fouling in zwei Typen, die aus zwei Schichten bestehen. Der erste Typus tritt in den heißeren Anlagenteilen zwischen 55-88 °C auf. Die erste, mit der Wandung in Kontakt stehende Schicht war relativ dünn, kompakt und gut haftend. Die zweite Schicht lag der ersten auf und haftete in nicht vergleichbarer Weise. Die Textur war porös und voluminöser als die darunter liegende Schicht. Der Mineralienanteil in der oberen Schicht war höher als in der unteren Schicht und betrug 67 - 76 %. Proteine lagen bei 9 - 15 %, Kohlenhydrate bei 8 - 20 % und Fett bei 0 - 5 %. Der zweite Typus trat dagegen in den kühleren Anlagenteilen zwischen 25 - 70 °C auf. Die höchste Foulingaffinität wurde zwischen 35-55 °C dokumentiert.

Die erste Foulingschicht bestand hauptsächlich aus Mineralien wie Calcium- und Magnesiumphosphat und war nur wenige Mikrometer dick. Hier manifestiert sich der von Awad 2011 beschriebene synergistische Effekt durch die Überlagerung von Kristallisations- und Biofouling. Die aufliegende Schicht ist auch hier schlechter haftend und hatte einen sehr geringen Mineralienanteil. In dieser Schicht wurden Partikel von einer Größe bis 1 mm entdeckt. Aufgrund der Foulingeigenschaften stellte der Autor fest, dass das Typ I Fouling wegen des hohen Mineralien- und Proteinanteils pH-Sensitiv ist und daher mit Säure oder Lauge zu behandeln ist. Dieser online Prozess muss jedoch durch periodische offline Reinigung unterstützt werden. Typ II Fouling dagegen kann durch Säurebehandlung online behandelt werden. Zusammenfassend schlagen Cunault et al. 2012 basierend auf den Ergebnissen vor, eine Betriebstemperatur von 70 °C, eine höhere Fließgeschwindigkeit und höheren Druck zu nutzen, um das Fouling zu reduzieren.

Wilson et al. 2013 untersuchten die Dicke der Foulingschicht auf rostfreiem Stahl. Die Dicke variierte zwischen 5 - 120 µm. Andere Studien von Herzberg et al. 2010 dokumentierten eine Foulingdicke bei 25 °C von 80 µm nach 8 Tagen. Dickinson et al. 1996 stellten eine Foulingdicke von *Aeromonas* sp. auf rostfreiem Stahl von 2 - 40 µm nach 35 Tagen unter Umweltbedingungen fest. Alle Studien basierten auf unterschiedlichen Temperaturen, Bakterienstämmen und Nährstoffen, sodass Wilson et al. die Biofilmdicke als nicht vergleichbar einstufen.

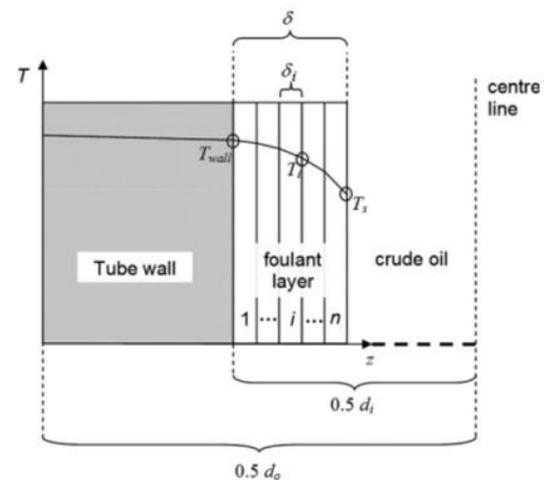


Abbildung 5 Wärmeübergangsminderung in Abhängigkeit der Foulinglayer in der Rohöverarbeitung, nach Ishiyama et al. 2009

Hocevar et al. 2014 untersuchten das Biofouling von rostfreiem Stahl in Abhängigkeit der Oberflächenparameter Rauigkeit, Topographie, Chemie, Oberflächenenergie und Hydrophobizität. Sie kamen zu dem Schluss, dass das Fouling von der Materialoberfläche und der Bakterienoberfläche abhängig ist. Als wichtigste Oberflächenfaktoren stellten sie die Topographie und die Rauigkeit heraus, vor allem wenn deren Größenordnung vergleichbar mit der der Bakterienzelle ist. Der Hydrophobizität wiesen sie ebenfalls große Bedeutung zu, da hydrophile Oberflächen besser benetzbar sind als hydrophobe. Des Weiteren stellten sie fest, dass diese Parameter für alte Biofilme weniger wichtig sind als für die Initialbesiedlung. Im Zuge der Reinigung erfahren die Parameter jedoch wieder einen hohen Stellenwert. Da etablierte Biofilme keinen Bezug zur Oberflächenmodifikation zeigten empfahlen sie die Initialbesiedlung der Oberfläche durch Oberflächenmodifikationen zu verzögern.

Moreira et al. 2014 untersuchten die Abhängigkeit der Zelladhäsion von *Escherichia coli* von den Oberflächenkomponenten Polarität und Abstoßungskraft. Oberflächen, deren Quotient γ_{LW}/γ^- (γ_{LW} : apolare Abstoßungskraft γ^- : Elektronendonorkomponente) am höchsten war, wiesen das höchste Biofouling auf. Die Autoren konnten nicht beweisen, ob dies von einer niedrigeren Elektronendonorkomponente oder einer höheren apolaren Abstoßungskraft ausging. Polymilchsäureoberflächen wiesen das höchste, Glas dagegen das niedrigste Biofouling auf. Die sehr hohen apolaren Abstoßungskräfte von Glas wurden von den Autoren als Erklärung herangezogen. Die Korrelation des Quotienten γ_{LW}/γ^- mit der Bakterienzahl zeigte einen sehr starken Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,9917. Eine Korrelation mit der Proteinmenge zeigte einen ähnlichen Zusammenhang.

Abhängigkeit von Prozessparametern

Nach Awad 2011 beeinflussen fast alle betriebs- und anlagenspezifischen Parameter das Fouling. In Abhängigkeit der anlagenspezifischen Aufgabe stehen die Parameter in einem festgelegten Verhältnis zueinander und können nicht willkürlich zur Foulingreduktion verändert werden.

Die Fließgeschwindigkeit hat große Auswirkungen auf das Fouling. Je höher sie ist, desto geringer ist das Fouling. Durch hohe Fließgeschwindigkeiten werden hohe Scherkräfte auf die Materialoberflächen ausgeübt. Dies sorgt für weniger Fouling und eine erhöhte thermische Leistung. Turbulente Strömungen verursachen Sedimentationseffekte. Durch eine strömungsoptimierte Auslegung der Anlage hinsichtlich laminarer Fließverhältnisse wird die Sedimentation durch turbulente Strömungen minimiert.

Die Temperatur als foulingbeeinflussender Parameter ist direkt abhängig von der Produkthanforderung. Ein Beispiel hierfür ist die Pasteurisierung. Bei der Entkeimung von Milch treten hohe Temperaturen auf. Der dadurch entstehende baking-effect bewirkt eine Ablagerung und Verkrustung thermisch sensibler Milchbestandteile an der Wandung. Daher ist eine regelmäßige „clean in place“ Anlagenreinigung erforderlich. Niedrigere Temperaturen würden den baking-effect verringern, aber auch die potentielle Verunreinigung der Milch mit pathogenen Keimen erhöhen.

Die Auswahl des Materials hat ebenfalls großen Einfluss auf die Foulingrate. Viele foulingresistente Materialien wie Kupfer unterliegen der Regulierung durch Umweltmanagementgesetze. Da auch das Produkt mit dem Material in Wechselwirkung tritt, dürfen die Produkthanforderungen nicht eingeschränkt werden. Materialien mit geringer Foulingneigung, wie Titan, haben zwar keine Auswirkungen auf die aquatische Umwelt, sind aber sehr teuer.

Die Oberflächenrauigkeit beeinflusst das Fouling in verschiedener Weise. Das Rauheitsprofil einer Oberfläche verursacht turbulente Strömungen an der Materialoberfläche. Dies vermindert die Dicke der laminaren Grenzschicht, wodurch der Wärmeübergang erhöht wird. Dadurch können Bereiche mit niedrigen Fließgeschwindigkeiten auftreten, die das Fouling erhöhen. Des Weiteren können sich Partikel im Rauigkeitsprofil verfangen, die ihrerseits als Foulinginitiator wirken. Die Rauigkeit der Oberfläche wird durch das Medium verändert. Da jede Oberfläche freie Oberflächenenergie besitzt, kann die Produktion nahezu vollkommen glatter Oberflächen das Biofouling nicht verhindern.

Die Dichte und die Viskosität einer Flüssigkeit haben ebenfalls einen Einfluss auf das Fouling. Je höher die Viskosität und die Dichte des Mediums, desto höher sind die wirkenden Scherkräfte. Die Ablösung des Foulants ist von der Scherkraft abhängig. Dichte und Viskosität sind durch die anlagen- und betriebstechnischen Parameter wie Druck, Fließgeschwindigkeit oder Energieaufwand allerdings stark eingeschränkt.

Kosten durch Biofouling

Kosten durch Fouling entstehenden zum einen während dem Anlagenbetrieb und zum anderen während der technischen Konstruktion. Der Wärmeübertrager muss in der Regel 10 - 50 % größer ausgelegt werden als für die Zielerreichung notwendig ist (vgl. Awad 2011). Dies resultiert in erhöhtem Platzbedarf, höheren Transportkosten und längeren Bauzeiten. Während dem Betrieb der Anlage steigen die Kosten durch Energieverluste aufgrund sinkender Wärmeübergangsleistung und höherem Anlagendruck. Den größten Anteil der Kosten stellen alle Mittel und Verfahren zur Reinigung dar. Die Aufstellung eines Reinigungsplans ist aufwendig und benötigt personelles Know-How. Dazu müssen besondere Geräte und Agenzien bereitgestellt werden. Da die Reinigungsintervalle an die Güte des Produkts gekoppelt sind, müssen sie für jede Anlage neu entwickelt werden. Ein Milchbetrieb unterliegt der Hygienegesetzgebung und ist zu einer täglichen Reinigung verpflichtet. In industriell hoch entwickelten Ländern beläuft sich der durch Biofouling entstehende Schaden jährlich auf 0,25 % des BIP. Bei einem nominalen BIP von 2,8 Billionen € (2013) bedeutet dies einen volkswirtschaftlichen Schaden für die Bundesrepublik Deutschland von ungefähr 7 Milliarden Euro (nach Müller-Steinhagen 2000).

Reinigung von Wärmeübertragern

Die mangelnde mechanische, thermische oder chemische Beständigkeit verschiedener Materialien stellt häufig ein Problem bei der Reinigung von Wärmeübertragern dar (vgl. Augustin et al. 2006). Nach Wilson 2003 wird die Festlegung eines Reinigungsplans für „clean in place“-Verfahren (CIP) für Wärmeübertrager in drei Entwicklungsstufen eingeteilt (vgl. Abbildung 6).

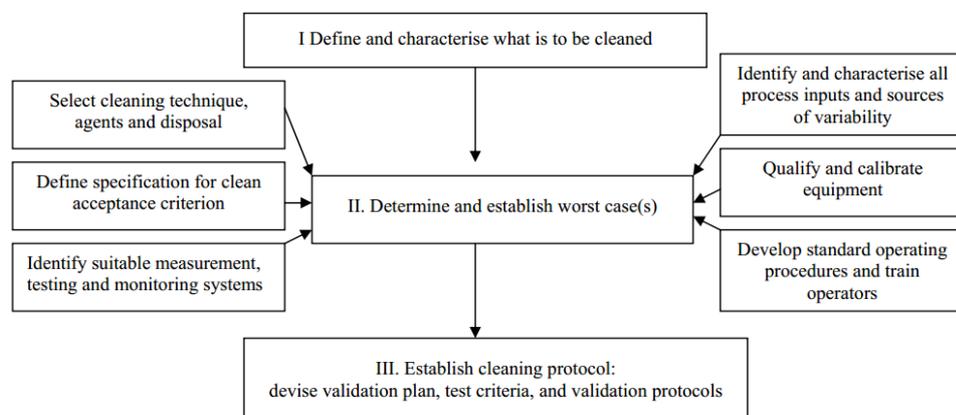


Abbildung 6 Einzubeziehende Faktoren in der Entwicklung eines Reinigungsverfahrens, aus Wilson 2003

Die Festlegung aller zu reinigenden Anlagenteile und eine Charakterisierung der Ablagerungen erfolgt im ersten Schritt. Im zweiten Schritt werden „worst case“-Fouling Szenarien entwickelt. Abgestimmt auf diese Szenarien werden Reinigungstechniken, Reinigungsmittel und Entsorgungsvorschriften ausgewählt. Häufig müssen mehrere Desinfektionsmittel kombiniert werden, um die entsprechende Reinigungsleistung zu erzielen. Viele Oberflächen werden durch diese Desinfektionsmittel angegriffen. Caixeta et al. 2012 testeten verschiedene Agenzien zur Desinfektion von rostfreiem Stahl in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Bakterienart *Pseudomonas aeruginosa* bildete Biofilm ausschließlich bei einer Temperatur von 28 °C. Eine Adhäsion der Bakterienarten *P. aeruginosa* und *P. fluoreszens* fand bei 7 °C statt. Das Desinfektionsmittel Natriumdichloroisocyanurat reduzierte die Adhäsion und Biofilmbildung von *P. aeruginosa* bei 7 °C und 28 °C. Das Wachstum von *P. fluoreszens* konnte am besten durch Wasserstoffperoxid bei 7 °C reduziert werden. Um den vorgegebenen Reinheitsgrad der behandelten Flächen erreichen zu können, sind vorangehende Tests im Zuge der Reinigungsplanung notwendig. Um die Reinigungstechniken optimal einsetzen zu können werden Mess- und Monitoringsysteme zur Ermittlung der Foulingbelastung einer Anlage genutzt. Danach erfolgt die Qualifizierung und Kalibrierung der technischen Hilfsmittel, um optimale Reinigungsergebnisse zu gewährleisten. Daran anschließend werden die Mitarbeiter in der Ausführung der Reinigungstechniken geschult und die Techniken standardisiert. Im Zuge der letzten Stufe wird dann ein Reinigungsprotokoll verfasst. Dazu zählt der Entwurf eines Validierungsplans, Nennung der Testkriterien und ein Validierungsprotokoll.

Die Entwicklung eines Reinigungsverfahrens unter Berücksichtigung der einzubeziehenden Faktoren stellt nach Wilson 2003 hohe Anforderungen an Sensortechnik und Reinigungspersonal. Wegen der Komplexität vieler Sensoren zur Detektion von Biofouling sind diese nicht ohne weiteres in alle Anlagenprozesse integrierbar. Daher müssen neue und zuverlässige Sensoren entwickelt werden. Die anfallenden Daten setzen sich aus Messwerten verschiedener Fachrichtungen zusammen (Chemie, Materialwissenschaften, Verfahrenstechnik, Biologie und Informatik). Zur fachgerechten Analyse müssen die Daten aufbereitet und aufeinander abgestimmt werden, damit der Reinigungsbeauftragte nach fachgerechter Interpretation entsprechende Reinigungsschritte anordnen kann. Die nach heutigem Stand der Technik am besten zur Verfügung stehenden Sensortechniken (BVT) bilden das Fouling in der Regel in Echtzeit ab. Lediglich die Messung der mikrobiologischen Aktivität über ATP/DNA Techniken ist retrospektiv. Da diese Analyten in sehr niedriger Menge gebildet werden, ist eine Aufkonzentrierung zur Messung erforderlich. Dies kostet Zeit und setzt speziell geschultes Personal voraus. Sensoren zur Messung der Wärmestromdichte, dem Wärmeübertrag, der Fließgeschwindigkeit und spektroskopische Methoden dagegen können die Foulantmenge online in Echtzeit bestimmen.

In wässrigem Milieu können Bakterien als sessile oder planktische Zellen vorkommen. Eine hohe Biomasse von Biofilm steht nicht mit der Zellzahl im freien Wasser in Verbindung. Online Messungen von ATP oder die Bestimmung koloniebildender Einheiten des Prozesswassers bieten daher keine verlässliche Angabe zur Biofilmmenge in technischen Systemen. Tanji et al. 2007 entwickelten eine Echtzeitmessmethode zum Monitoring von Biofilmen in technischen Umgebungen. Dazu maßen sie den Umsatz verschiedener biologisch relevanter Stoffe in verschiedenen technischen Systemen. Der Umsatz von Milchsäure konnte mit der Biofilmmenge in Zusammenhang gebracht werden und lag bei $273 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Durch eine Anlagenreinigung mit Wasserstoffperoxid wurde der Milchsäureumsatz von $36,3 \text{ mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze reduziert. Das Nassgewicht des Biofilms auf rostfreiem Stahl wurde mit $0,599 - 0,843 \text{ kg m}^{-2}$ bestimmt. Die durchschnittliche Biofilmdicke wurde auf $0,599 - 0,843 \text{ mm}$ bestimmt. Der Verbrauch von Ammoniumionen und Sulfationen lag weit unterhalb dem Umsatz organischer Verbindungen. Daraus schlossen die Autoren, dass Nitrifikation und Sulfatreduktion im Biofilm kaum stattfinden. Während der Biofilmbildung war der Verbrauch von Milchsäure sehr hoch, nach der Reinigung mit Wasserstoffperoxid kaum messbar. Daraus schlossen Tanji et al. 2007, dass der Milchsäureverbrauch die Bestimmung der biologischen Aktivität von Biofilmen in geeigneter Weise beschreibt. Ein Vergleich mehrerer Versuchsanlagen zeigte, dass saubere Anlagen kaum messbare Milchsäuremengen zeigten, wohingegen „fouled plants“ hohen Milchsäureverbrauch zeigten. Weiterhin konnten sie nachweisen, dass der Verbrauch von Milchsäure im Biofilm viel höher als derjenige des Prozesswassers war. Eine zeitgleiche Messung der ATP Konzentration war nicht mit der Biofilmaktivität vergleichbar.

Zur positiven Zielerreichung muss der Einsatzort der Sensoren innerhalb der Anlage bestimmt werden. Dazu werden die Strömungsverhältnisse innerhalb der Anlage mit einem computational-fluid-dynamic-Programm (CFD) simuliert und diejenigen Anlagenteile mit der größten Foulingneigung bestimmt. Diese Stellen dienen der Sensortechnik als Foulingmarker.

Eine Studie von Pogiatis et al. 2013 hat sich mit der Minimierung von Biofouling durch Reinigung des Prozesswassers befasst. Durch Biofiltration des Prozesswassers konnte die Bakterienzellzahl um das 30 - 40 fache reduziert werden, sodass die Menge und das Intervall einer Chlorzugabe zur Desinfektion minimiert werden konnten. Die Biofiltration benötigt einen zusätzlichen Anlagendruck von $0,3 - 0,4 \text{ bar}$, sodass durch größere Pumpenleistung höhere Energiekosten entstehen. Diese Kosten sind im Verhältnis zu den Kosten einer konservativen Reinigung der Anlagen mit einem Hochdruckwasserstrahl (1000 €), Zusatz von Chemikalien (2500 €) oder einer Desinfektion (3500 €) vernachlässigbar gering. Eine zusätzliche mechanische offline Reinigung ist trotzdem notwendig, weshalb der Einsatz dieser Methode unrentabel ist.

Meesters et al. 2002 untersuchten die Reduzierung des Biofoulings über den Einsatz von Membranfiltern. Auch hier wurde die Zellzahl um das 35 fache reduziert. Das Motiv der Untersuchung bildete neben der Reduktion des Biofoulings auch die Verringerung der Korrosion. Der Einsatz von Hypochlorid zur Desinfektion greift das Material der Anlagenteile an und sorgt für Korrosion. Die Proteinmasse des Wärmeübertragers konnte nach 5 Wochen von $2,5 \text{ g m}^{-2}$ auf 250 mg m^{-2} reduziert werden. Pro Quadratmeter Membranfilter fielen nach 3 Wochen $2,5 \text{ g}$ Biomasse an.

Einen neuen Weg zur Reinigung der Anlagenteile stellten Yang et al. 2013 vor. Dazu wurde die Innenwandung der Anlage mit einem Wachscoating überzogen. Wachs bildet eine hydrophobe Oberfläche (Kontaktwinkel 122°) und weist eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit (160 nm) auf.

Wird eine Grenz foulingmenge des Coatings überschritten, werden die Anlagenteile auf 70 °C erhitzt. Das Wachs schmilzt und löst sich mit dem Biofilm von der Wandung ab (vgl. Abbildung 7). Wachs und Biofilm werden abgeleitet und getrennt. Bis zu 90 % des Wachses konnten wiederverwendet werden. Der Hauptnachteil dieser Methode ist ein steigender Wärmeübergangswiderstand. Die Effizienz des Wärmeübertragers wird negativ beeinträchtigt.

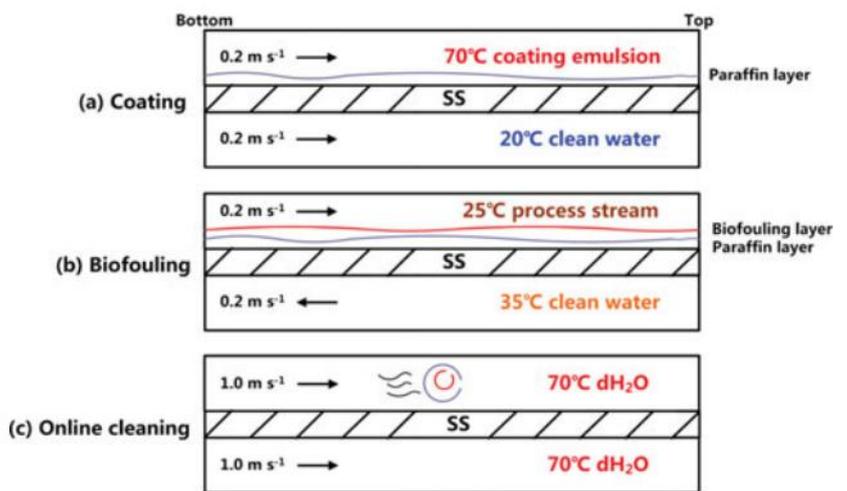


Abbildung 7 Reinigung eines Wärmeübertragers durch Wachs-Coating, aus Yang et al. 2013

Die Reinigung von Wärmeübertragern mittels Projektile untersuchten Jalilrad et al. 2013. Dazu wurden Kugeln als Projektile in das Rohrleitungssystem der Anlage integriert. Flexible Schwammkugeln zeigten eine bessere Reinigungsleistung als harte Gummikugeln. Größere und härtere Schwammkugeln waren dagegen effektiver als kleinere und weichere Schwammkugeln. Harte Gummibälle, die den gleichen Durchmesser wie die Anlagenrohre hatten, erhöhten die Foulingneigung. Die Foulingschicht wurde durch diese Bälle kompakter als unter unbehandelten Bedingungen. Die Autoren führen dieses Phänomen auf reduzierte Scherkräfte zurück.

Gautam et al. 2013 und Mogha et al. 2014 stellen in Ihren Arbeiten mögliche Reinigungsmittel vor. Sie unterscheiden eine physikalisch-chemische und eine biologische Behandlung (green chemicals) der Anlage. Physikalisch-chemisch gereinigt werden kann durch gezielte Hochdruckreinigung mit Durchluft in kurzen Pulsintervallen. Die von der Firma Hammann entwickelte clean in place Comprex® Methode leitet impulsweise gefilterte Luft in Rohrleitungssysteme ein. Das mit 10 - 20 m s⁻¹ strömende Wasser-Luft Gemisch verursacht durch turbulente Strömungen starke Scher- und Schleppkräfte. Dadurch können Ablagerungen abgetragen werden (vgl. Hammann GmbH 2015). Des Weiteren können Oberflächen aus Stahl mit Werkzeugen abgekratzt oder elektrolytisch gereinigt werden. Diese Methode kann die Oberfläche nachhaltig schädigen und dadurch die Foulingneigung in der nächsten Phase begünstigen. Eine weitere Methode ist das Einleiten einer Desinfektionsmittel-Muschelkalkpuder-Suspension. Durch die hohen Reibungskräfte wird das Foulant abgetragen und durch das Desinfektionsmittel entkeimt. Biologische Reinigungsverfahren nutzen gentechnisch veränderte Bacteriophagen, die biofilmbauende Enzyme produzieren. Dadurch konnte Biofouling um 99,9 % reduziert werden. Nach dem gleichen Funktionsprinzip in einer Waschmaschine können Proteasen appliziert werden. Auch die Onlineverabreichung von Antibiotika wie Nisin, Lauricidin, Reuterin oder Pediocin wird häufig praktiziert.

Chemischer Teil

Materialien im Überblick

Die für die Versuche eingesetzten Materialien sind Kunststofffolien von Polyetheretherketon (PEEK), Polysulfon (PSU), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) sowie als metallischer Werkstoff austenitischer Stahl 1.4301. Im Folgenden werden charakteristische Kenngrößen der Werkstoffe beschrieben.

Kunststoff

Polymere Werkstoffe können in die drei Klassen der Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere eingeteilt werden. Tabelle 2 zeigt den prinzipiellen Vergleich dieser Polymeren Werkstoffe. Die untersuchten Folien gehören zur Werkstoffklasse der Thermoplaste.

Tabelle 2 Polymere Werkstoffe im Überblick, nach Abts 2014

Werkstoffklasse	Charakteristik	Raumtemperatur	Erhöhte Temperatur
Thermoplaste	<ul style="list-style-type: none"> • Wärmeformbar • In Lösungsmitteln gering bis stark quellbar oder löslich 	stabil	Labil
Duroplaste	<ul style="list-style-type: none"> • Formgebung vor der Vernetzung • In Lösungsmitteln nicht quellbar oder löslich 	stabil	Stabil
Elastomere	<ul style="list-style-type: none"> • Gummielastizität • Formgebung vor der Vernetzung • In Lösungsmitteln gering bis stark quellbar, aber nicht löslich 	labil	Labil
Thermoplastische Elastomere	<ul style="list-style-type: none"> • Gummielastizität • Wärmeformbar • In Lösungsmitteln gering bis stark quellbar oder löslich 	labil	Extrem labil

Abhängig von Temperatur und aufgewandter Kraft (sog. Elastizitäts- und Schubmodul) können Polymere Werkstoffe nach ihrer Glasübergangstemperatur, Zersetzungstemperatur sowie Schmelzpunkt charakterisiert werden (vgl. Abbildung 8). Ein erster Unterschied zwischen metallischen Werkstoffen und Kunststoffen sind geringere Elastizitätsmoduln und Festigkeiten (mechanische Belastbarkeiten). Kunststoffe bestehen aus Makromolekülen. Im Inneren dieser wirken starke kovalente Bindungen.

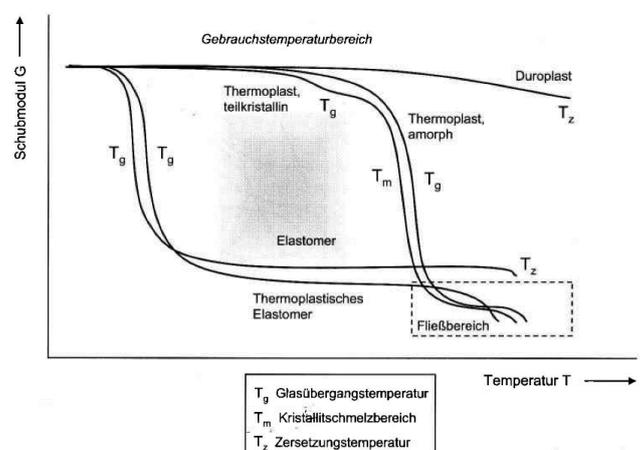


Abbildung 8 Schubmodulkurven polymerer Werkstoffe, aus Abts 2014

Unter den Makromolekülen jedoch wirken schwache Nebenvalenzkräfte. Durch relativ geringe Temperaturerhöhung können die Nebenvalenzkräfte überwunden werden, sodass das Material formbar wird.

In Metallen wirken nur kovalente Bindungen oder Ionenbindungen, die erst bei sehr hohen Temperaturen überwunden werden können. Die Eigenschaft, dass Polymerketten in Kunststoffen verschoben werden können, ist von Aufbau und Molmasse abhängig und lässt sich zur Charakterisierung nutzen. Generell verhalten sich alle Kunststoffe unterhalb ihres Glasübergangspunktes (T_G) hart und spröde, sie befinden sich im energieelastischen Bereich. Erst nach Erhöhung der Temperatur in den entropieelastischen Bereich oberhalb des T_G können Kunststoffe vom hart/spröden in einen weicheren Zustand wechseln. Diese Änderung wird Glasübergangsbereich genannt. Eine Ausnahme davon bilden Duroplaste: es sind stark vernetzte Polymere, die durch geringen Anteil an Nebenvalenzkräften keine Änderung in ihrer Formbarkeit erfahren, jedoch ab einer gewissen Temperatur, der Zersetzungstemperatur, pyrolysieren. Thermoplaste besitzen eine rasche Abnahme ihrer glasartigen Struktur oberhalb ihres Gebrauchstemperaturbereichs, weshalb zur Verformung immer weniger Energie benötigt wird. Im Fließbereich verringert sich mit zunehmender Temperatur die Viskosität. Elastomere ändern ihren Zustand rasch im unteren Gebrauchstemperaturbereich, bleiben dann allerdings über einen weiten Temperaturbereich formbar und elastisch. Sie besitzen wie die Duroplaste keinen Fließbereich, sondern pyrolysieren bei hohen Temperaturen (vgl. Abts 2014).

Polyetheretherketon (PEEK) gehört zu den Hochleistungspolymeren und zeigt thermoplastisches Verhalten. Die Aromaten sind über Ether- (R-O-R) und Keton- (R-(C=O)-R) Bindungen miteinander verbunden (vgl. Abbildung 9). Je nach Hersteller und Anforderung variiert der Gehalt von Ether- und Ketongruppen. Grundsätzlich festzuhalten ist, dass Ethergruppen die molekulare Beweglichkeit

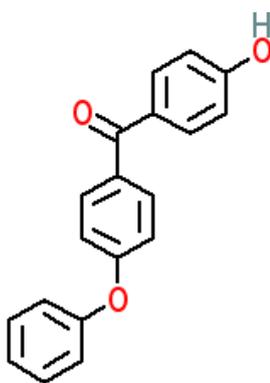


Abbildung 9 Monomer von Polyetheretherketon

und damit das Fließverhalten in der Schmelze verbessern, wodurch das Produkt besser zu verarbeiten ist. Je mehr Carbonylgruppen eingefügt werden, desto höher ist die thermische Beständigkeit. Polyaryletherketone sind polar und von mittlerer Kristallinität. Deren Dauergebrauchstemperatur liegt bei etwa 260 °C und zeichnet sich durch geringe Wasseraufnahme (d.h. Quellbarkeit) aus (vgl. Kaiser 2006). Nach McKeen 2012 ist PEEK bei Temperaturen bis 134 °C mehr als 3000 mal autoklavierbar. Außerdem ist es durch Gammastrahlung (>1000 Mrad - 10000 Mrad) und mit Ethylenoxid sterilisierbar.

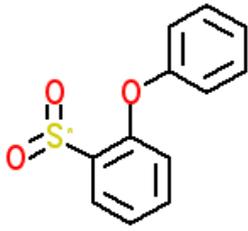


Abbildung 10 Monomer von Polysulfon

Polysulfone (PSU) bestehen aus amorphen, polaren und technischen Thermoplasten. Durch die stark polaren Diphenylsulfongruppen erhalten sie hohe Festigkeit sowie Steifigkeit (vgl. Abbildung 10). Polysulfone sind bis 170 °C Dauertemperaturbeständig und gut elektrisch isolierend. Bei langer Einwirkung von Heißwasser werden sie angegriffen und quellen (vgl. Kaiser, 2006 S. 448). Nach McKeen 2012 kann PSU autoklaviert, oder mit Ethylenoxid sowie durch Gammastrahlung sterilisiert werden.

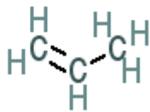


Abbildung 11 Monomer von Polypropylen

Polypropylen (PP) ist ein weitgehend unpolarer Thermoplast (vgl. Abbildung 11). Es ist hart, fest und bis 150 °C einsetzbar. Die thermischen und mechanischen Eigenschaften können durch Recken von Folien sowie Zusatz anderer Werkstoffe verbessert werden. Nach Herstellung schrumpft das Produkt um bis zu 3 %, weshalb massgetreue Spritzgussteile nur schwer gefertigt werden können. Die Folien sind meist durchscheinend bis milchig-trüb. Durch eine labile Stelle (tertiär gebundener Kohlenstoff) ist es oxidations- und UV-empfindlich (vgl. Kaiser 2006). Nach McKeen 2012 ist PP nur durch Autoklavieren zu sterilisieren.

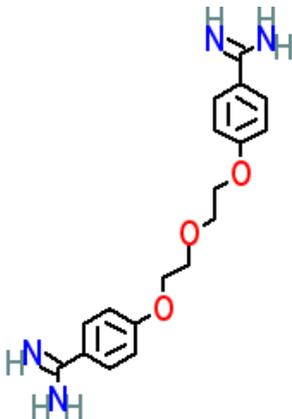


Abbildung 12 Monomer von Polyethylenterephthalat

Polyethylenterephthalat ist ein thermoplastischer Kunststoff. Es ist polar und linear aufgebaut (vgl. Abbildung 12) und erhält dadurch eine hohe Bruchfestigkeit und Formbeständigkeit bis zu einer Temperatur von 80 °C. Der Schmelzpunkt von PET liegt bei ungefähr 250 °C. Es ist unbeständig gegenüber Säuren wie Schwefel-, Salpeter- oder Salzsäure. Häufigster Einsatzzweck ist die Herstellung von Flaschen und Textilien. Da es knitterfrei, witterungsbeständig und reißfest ist, wird es schon seit 1950 in Form dünner Folien produziert und in Kunststoff-Folienkondensatoren eingesetzt.

Oberflächenvorbehandlungen von Kunststoffen

Oberflächenvorbehandlungen dienen der Änderung der Ladung und Polarität einer Oberfläche zur Veränderung der Benetzungseigenschaften. Die häufigsten Behandlungsverfahren sind Niederdruckplasma und Corona-Entladung. Dabei besitzt jedes Verfahren jeweilige Vor- und Nachteile. Die Corona-Vorbehandlung ist, neben ihrer Hauptaufgabe, der Erhöhung der Polarität, beispielsweise geeignet um Bruchstellen und Bohrungen im Werkstück zu modifizieren. Niederdruckplasma-Vorbehandlungen dagegen erreichen nur die ersten 2,5 nm der Werkstückoberfläche.

Niederdruckplasma

Die Niederdruckplasma-Vorbehandlung geschieht durch Behandlung der Werkstoffoberfläche mit Plasma. Nach Habenicht 1997 und Pocius 2002 wird als Plasma ein teilweise oder ganz ionisiertes Gas bezeichnet. Durch Einwirkung elektrischer Felder wird ein Gas so elektrisiert, dass neutrale Gasatome im Zuge der Energieanregung in freie Elektronen und positiv geladene Ionen aufgespalten werden. Auch Radikale werden gebildet. Nach Außen hin ist das Gas neutral geladen. In den Grundzustand zurückkehrende Teilchen emittieren Strahlung. Ein Aufprall von Plasmateilchen, sowie das Auftreffen der Strahlung auf die Werkstoffoberfläche, aktiviert diese Oberfläche, sodass ihre Reaktivität zunimmt. Je nach Prozessgas wird die Oberfläche nun verändert. Technisch realisiert wird diese Behandlung durch Einleiten von Prozessgasen in Quarzglasbehälter. Dort wird mittels zweier Elektroden das Prozessgas gezündet, wodurch es zur Oberflächenmodifikation kommt. Zur Polarisierung von Kunststoffen wird als Prozessgas Sauerstoffatmosphäre eingesetzt. Dadurch entstehen Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxy- und Peroxidgruppen. Durch den Einbau dieser Gruppen erhält die Werkstoffoberfläche polare Eigenschaften, wodurch eine bessere Benetzung mit polaren Lösungsmitteln (z.B. Wasser) erreicht werden kann. Dieser Parameter kann über die Bestimmung der Oberflächenspannung verschiedener Lösungsmittel ermittelt werden.

Corona-Entladung

Die Corona-Entladung geschieht nach Habenicht 1997 und Pocius 2002 unter Luftatmosphäre. Dabei wird über eine Elektrode eine leuchtende Hochspannungsentladung durchgeführt. Mit bis zu 20 kV wird Energie auf die Oberfläche entladen. Die fliegenden Elektronen spalten die Bestandteile der Luft auf. Dabei verlieren sie Energie. Die Restenergie der Elektronen liegt allerdings noch über der von C-C (3,8 eV) sowie H-C (4,5 eV) Bindungen, weshalb diese gespalten werden und Molekülsplattungen der Werkstoffoberfläche auftreten. An die jetzt frei werdenden Elektronen können die aufgespaltenen Luftbestandteile binden. Vorallem Oxidationen treten auf, Dipole in der Materialoberfläche werden induziert. Dadurch wird die Oberfläche polarer und kann besser durch polare Lösungsmittel benetzt werden.

Metall

Der für die Untersuchungen eingesetzte metallische Werkstoff ist ein austenitischer Stahl (1.4301) mit einem Anteil von 18 % Chrom und 10 % Nickel. Dieser X5CrNi18-10 Stahl ist weich, nicht magnetisch und nicht rostend. Er kann sehr hohen Temperaturen bis 700 °C ausgesetzt werden, ist aber nicht besonders resistent gegenüber Meersalzwasser und anderen chlorhaltigen Verbindungen. Er besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (DEW et al. 2008). Austenitische Stähle besitzen ein kubisch-flächenzentriertes Austenitgitter und entstehen zwischen 1392 °C und 911 °C. Eisen ist ein Enantiotrop und kann durch Erhitzung in die kubisch-raumzentrierte Form ($>1392 \text{ °C}$ bzw. $<911 \text{ °C}$) überführt werden. Die Schmelze tritt bei Temperaturen oberhalb 1536 °C ein (vgl. Bargel et al. 2012).

Raman-Spektroskopie

Ein Ramanspektroskop besteht aus zwei Grundeinheiten: Einem optischen, meist konfokalen Mikroskop und einem Ramanspektrometer. Die Laserquelle des Spektrometers wird durch den Mikroskoptubus auf die Probe gelenkt. Die Probe liegt auf einem Objektisch und wird über spezielle Objektive mit Laser bestrahlt. Die von der Probe ausgehende Strahlung wird dann zunächst gefiltert, auf einen Photodetektor geleitet und computerunterstützt als Spektrum visualisiert. Da die Methode starke Laser voraussetzt und die Signale vor der Detektion verstärkt werden, besitzt die Raman-Spektroskopie eine hohe Empfindlichkeit. Dadurch können dünne, wässrige biologische Proben online analysiert werden. Anwendung findet die Methode durch den schonenden Umgang mit der Probe auch zur Analyse von Kunstgegenständen und anderen Gegenständen von hohem Wert. Durch eine Reduktion der Laserleistung wird die Gefahr einer Schädigung der Probe verringert (vgl. Lambert et al. 2012).

Die Moleküle der Probe werden indirekt mit Licht über die Elektronenhülle angeregt, was zu einer kurzzeitigen Polarisation der Moleküle führt. Die für die Raman-Spektroskopie wichtigen Strahlungen sind Stokes- und Anti-Stokes Streuung (vgl. Abbildung 13).

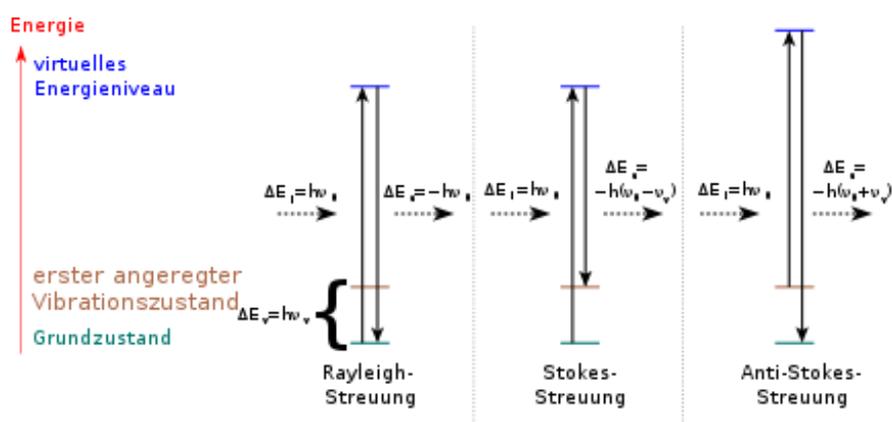


Abbildung 13 Raman-Anregung. Stokes und Anti-Stokes Linien: Raman-Streuung. Quelle: wikipedia.de

Diese Linien treten mit der geringen statistischen Häufigkeit von 10^{-8} auf und sind damit schwach (vgl. Chao et al. 2012). Rayleigh-Streuung und reflektierte Laserstrahlung müssen vor dem Detektor gefiltert werden, um diese Strahlung nicht zu überlagern. Die emittierten Strahlungstypen stehen in einem definierten statistischen Verhältnis zueinander. Die Valenzelektronen der Probe werden durch die Laserstrahlung in einen sogenannten virtuellen Schwingungszustand gehoben. Dieser Zustand liegt zwischen Grund- und elektronisch angeregtem Zustand. Die Reflektion eines Lichtteilchens mit gleicher Frequenz wie der Laser ist am wahrscheinlichsten (elastischer Stoß, Rayleigh-Streuung). Das Molekül bleibt im Grundzustand. Bei gleicher Konstellation kann aber auch ein Photon mit niedrigerer Frequenz ausgesendet werden, was einen unelastischen Stoß und verbleibende Energie im Molekül zur Folge hat. Diese Energie veranlasst die Schwingung des Moleküls und verursacht die Stokes-Streuung. Die Moleküle der Probe, die sich schon im angeregten Grundzustand befinden, können durch den Laser auch in einen virtuellen Schwingungszustand versetzt werden. Das dadurch entstehende Lichtteilchen hat dann die Frequenz von Erreger- und Molekülschwingungsfrequenz in Summe. Dieser Streuungsteil wird Anti-Stokes-Streuung genannt (vgl. Lin-Vien et al. 1991 und Hesse et al. 2012).

Ramanspektroskope können Spektren verschiedener Punkte einer Probe automatisch messen. Dazu werden im Programm Rasterzellen über die Probe gelegt und die gewünschten Messstellen bestimmt. Je mehr Rasterzellen ausgewählt werden, desto länger dauert die Messung. Während dieser Zeit kann sich der Anwender vom Gerät entfernen. Daran anschließend können diverse Spektrenanalysen der einzelnen Messpunkte untereinander durchgeführt werden.

Das Auflösungsvermögen eines Ramanspektrometers liegt bei $0,5 - 1 \mu\text{m}$ (vgl. Horiba Ltd. 2015, www.horiba.com). Die Auflösung eines Ramanspektrums ist abhängig von verschiedenen Geräteeinstellungen. Eine Brennweite (focal length) von 20 cm erzeugt schwache bis mittlere Auflösungen. Geräte mit einer Brennweite von 80 cm erzeugen sehr hochaufgelöste Spektren, sind aber sehr teuer. Das Beugungsgitter (diffraction grating) beeinflusst ebenfalls die Auflösung des Ramanspektrometers. Je enger das Rasternetz gewählt wird (Raster pro Millimeter), desto höher ist die Auflösung und desto länger dauert die Aufnahme des Spektrums.

Materialwissenschaftlicher Teil

Als Oberfläche wird im allgemeinen Sprachgebrauch eine dünne äußere Randschicht bezeichnet, die Farbe, Glanz, Rauheit und Energie eines Werkstücks bestimmt. Werden technische Oberflächen betrachtet, so zeigen diese Welligkeiten und Rauheiten oder sind mit Verarbeitungshilfsmitteln belegt (vgl. Lake 2009).

Oberflächenrauigkeit

Gemessen werden kann die Oberflächenrauigkeit nach dem Prinzip des Tastschnittverfahrens. Dabei wird die Oberfläche des Werkstücks mit einer Diamantspitze unter konstanter Geschwindigkeit abgetastet. Die Oberflächenstrukturen werden als mechanische Auslenkung in digitale 2D Profilschnitte umgewandelt (vgl. Meinke 2013). Eine Oberfläche ist charakterisiert durch Gestaltsabweichungen von 6 Ordnungen: Formabweichung (1. Ordnung), Welligkeit (2. Ordnung), Rauheit (3. und 4. Ordnung), Gefügestruktur (5. Ordnung) und Gitteraufbau (6. Ordnung). Eine Oberfläche ohne Gestaltsabweichungen (völlig glatt) ist nicht herstellbar. Um die Gestaltsabweichungen getrennt voneinander charakterisieren zu können, werden zweidimensionale Profilschnitte der Oberflächen aufgenommen. Dazu werden alle Ordnungen, die die Messungen der jeweils höheren Ordnung überlagern würden, herausgefiltert. Für die vorliegende Untersuchung sollen Rauigkeiten untersucht werden, sodass die Formabweichung (1. Ordnung) und die Welligkeit (2. Ordnung) gefiltert werden müssen. Damit Kennwerte kalkuliert werden können, muss eine Bezugslinie festgelegt werden. Sie ist definiert als diejenige Linie, die die Flächeninhalte der werkstoffgefüllten Profilerhebungen und der werkstofffreien Profiltäler in gleich große Teile teilt. Der Mittenrauwert (mittlere Rauigkeit) R_a ist der arithmetische Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Bezugslinie.

Oberflächenenergie

Materialoberflächen können von Flüssigkeiten dann gut benutzt werden, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner oder gleich der Oberflächenenergie des Festkörpers ist (vgl. Zisman 1963). Die Oberflächenenergie besteht aus einem polaren und einem dispersen Anteil. Der polare Anteil ergibt sich durch unterschiedliche Elektronegativitäten der Atome eines Moleküls. Der disperse Anteil ist bedingt durch zeitweilig unsymmetrische Ladungsverteilungen. Die Oberflächenenergie wird aus der Summe des dispersen und polaren Anteils gebildet. Die Haftung in klebetechnischen Anwendungen ist am höchsten, wenn der polare Anteil der Oberflächenenergie und des Beschichtungsmediums gleich groß sind (vgl. Lake 2009). Zur Ermittlung der Oberflächenenergie werden Randwinkelmessgeräte eingesetzt. Dazu werden meistens Wasser als polare Substanz und Diiodmethan als apolare Substanz auf die Testoberfläche getropft und die Randwinkel an der Tropfengrenze zwischen Oberfläche und Flüssigkeit gemessen. Die fehlende Größe der Grenzflächenspannung und Oberflächenenergie können über verschiedene Modelle (vgl. Owens und Wendt 1969, Kaelble 1970, Rabel 1971 und Wu 1971) bestimmt werden.

III. Material und Methoden

Technischer Teil

Experimentelles Design

Der entwickelte Laboraufbau ist in den Abbildungen 14a (Frontalansicht) und 14b (Aufsicht) dargestellt. Die Bakteriensuspension aus dem Vorlagebehälter wird von der Peristaltikpumpe durch Gewindeflaschen mit einem Volumen von 25ml (Windkessel) in die Reaktoren gepumpt (Abbildung 8: von links nach rechts). Durch die Pumpe wird das Medium mit einem Volumenstrom von 100 ml min^{-1} im Kreislauf gepumpt. Die durch die Peristaltikpumpe erzeugten Fluidstromstöße werden durch die Windkessel, die als Druckausgleichsbehälter fungieren, in laminare Fluidströme umgewandelt. Die Testfolien werden in die Reaktoren eingespannt und mit Nährmedium überströmt. Von den Reaktoren

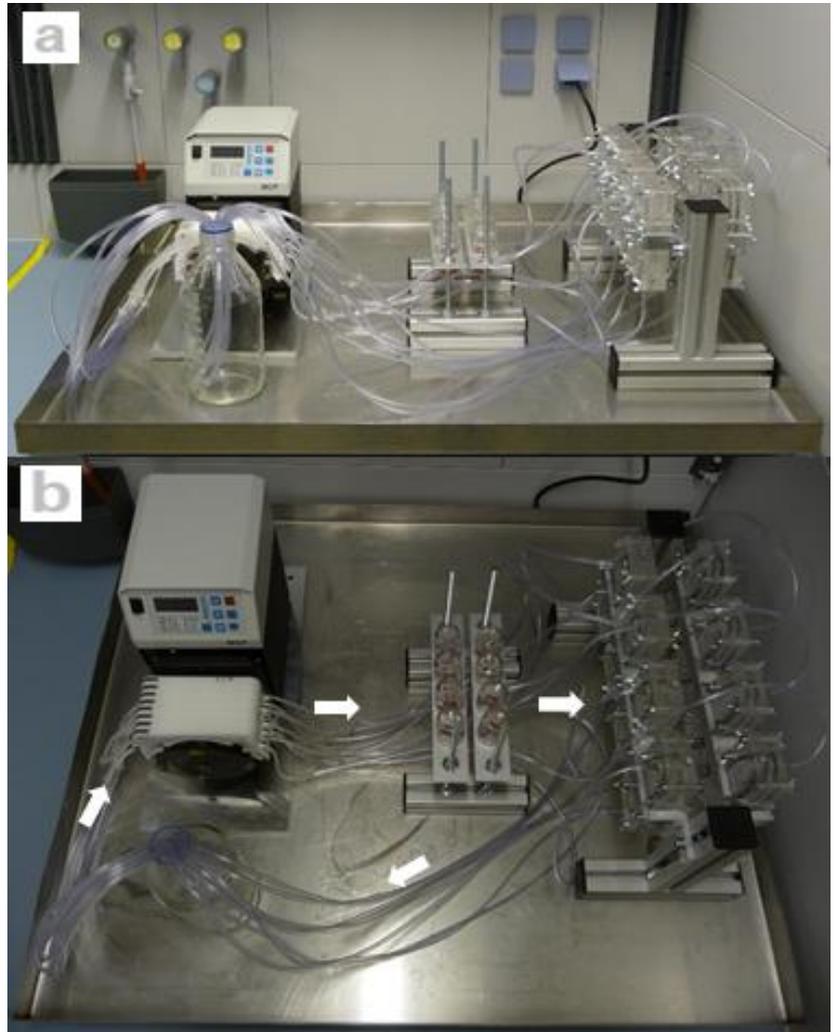


Abbildung 14 (a) Frontalansicht des experimentellen Designs. (b) Aufsicht des experimentellen Designs mit Angabe der Fließrichtung des Mediums.

fließt das Medium in den Vorlagebehälter zurück. Als Verbindungen zwischen den Komponenten dienen handelsübliche PVC-Schläuche. Der schematische Aufbau eines Reaktors ist auf Seite 43 dargestellt.

Die Versuche mit Flusswasser wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Dazu wurde das Flusswasser nach der Probennahme im Rhein zunächst auf Raumtemperatur temperiert. Um Algenwachstum durch Lichteinfluss zu unterdrücken, wurden alle Bauteile mit Alufolie abgedunkelt.

Der Versuch mit dem Modellorganismus *Escherichia coli* K12 (DSM 498) wurde bei 37 °C durchgeführt. Das Nährmedium (LB Medium 1:10 verdünnt, vgl. Anhang S.70), sowie die Erlenmeyerkolben mit dem Testorganismus (optische Dichte 0,6, $\lambda = 600$ nm), wurden vor Versuchsstart zunächst eine Stunde auf 37 °C temperiert. Die Temperatur des Nährmediums während des Prozesses wurde durch ein digitales Thermometer überwacht und durch die angeschlossene Heizplatte mit Rührer automatisch auf 37 °C gehalten. Um den Medienbehälter und die Reaktoren thermisch zu isolieren wurden diese mit Luftpolsterfolie ummantelt.

Tabelle 3 zeigt die genauen Spezifikationen des in den Abbildungen 14a und 14b gezeigten experimentellen Aufbaus.

Tabelle 3 Spezifikationen experimentelles Design

<u>Bezeichnung</u>	<u>Spezifikation</u>
Peristaltikpumpe Ismatec MCP	Bis 230 ml min ⁻¹
Pumpenkopf CA4 für MCP	Für 8 Schläuche
Tygon® Peristaltikschlauch	Mit Two-Way Stopper 3 mm und 2,8 mm
PVC Aquarienschlauch	Innendurchmesser 3 mm, Petzetakis GmbH
Schlauchverbinder	T- sowie I-Stücke
Septum Windkessel	(PTFE) Telfon®/Silikon
Schott Duran Flasche 50 ml	
GL 25 Deckel mit Loch (rot)	
Dichtungsschnur	Polytetrafluoethylen (PTFE)
Reaktoren	Polymethylmethacrylat (PMMA)
Schlauchtüllen	PP, bis 5 mm Innendurchmesser
Mikroskop	Carl Zeiss Axio Imager.M2 Mikroskop mit Objektiv EC Plan-Neofluar 100 x/1.30 Oil Ph 3 M27
SybrGreen I	Endkonzentration 1000 x
Nährmedium LB	s. Anhang S.70
70 % Ethanol	Reinigung der Schläuche/Reaktoren

Testfolien

Die Testmaterialien bestanden aus Folien der folgenden Kunststoffe/Metalle:

- Polyetheretherketon 1000 (unverstärkte, teilkristalline Folie) in 50 µm Dicke
- Polyetheretherketon 1103 (mineralienverstärkte, teilkristalline Folie) in 25 µm Dicke
- Polysulfon in 25 µm Dicke
- Polysulfon Corona in 25 µm Dicke
- Polypropylen in 25 µm Dicke
- Polyethylenterephthalat in 75 µm Dicke
- Austenitischer Stahl 1.4301 in 100 µm Dicke

„Polysulfon Corona“ wurde Corona vorbehandelt, alle anderen Materialien waren unbehandelt.

Bestimmung mikrobiologischer Parameter

Die Parameter Biomasse und Zellzahl ermöglichen als gebräuchliche biologische Kennzahlen (z. B. in der Trinkwasserverordnung) eine quantitative Erfassung von Biofilmen.

Zellzahl

Für die Bestimmung der Zellzahl wurde eine neue, kostengünstige halbautomatische Schnittstelle zwischen zwei kommerziellen Softwaresystemen etabliert. Das Potential von Adobe Photoshop CS6 zur Zellzahlberechnung wurde mit der proprietären Software des Mikroskops (Carl Zeiss AxioVision 4.8.2) kombiniert. Daraus konnte ein Einsparpotential gegenüber dem kommerziell erhältlichen Carl Zeiss Erweiterungsmodul von über 1000€ erzielt werden.

Die Zellzahlbestimmung nach Inokulation mit *E. coli* K12 wurde nach 24 h (37 °C), nach Inokulation mit Flusswasser nach 3 Tagen Versuchszeit (jeweils bei Raumtemperatur) durchgeführt. Dazu wurden die bewachsenen Folien auf Objektträgergröße zugeschnitten, so dass Sedimentationseffekte des Mediums nicht in die Untersuchung einfließen. Die Proben wurden mit 8 µl 1000fach aufkonzentriertem DNA-Farbstoff (SybrGreen I) 30 Minuten inkubiert und anschließend epifluoreszenzmikroskopisch analysiert. Die mikroskopischen Aufnahmen wurden aus der Carl Zeiss Suite ‚AxioVision 4.8.2‘ im .jpg Format exportiert. Danach wurde die Zellzahl jeder Aufnahme digital halbautomatisch bestimmt (Adobe Photoshop CS 6 (64Bit)). Aufgrund der spezifischen Reaktorauslegung konnte eine homogene Besiedlung der Folien erzielt werden. Daher wurde aus jeweils fünf Aufnahmen pro Testmaterial und Versuchslauf ein Mittelwert gebildet, der als repräsentativer Wert für die Probe angenommen werden konnte.

Biomasse

Die untersuchten Folien wurden vor Versuchsansatz in Bechergläsern für 2 h bei 50 °C getrocknet, anschließend im Exsikkator für 1 h abgekühlt und gewogen. Nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen wurden die Proben in den gleichen Bechergläsern bei 50 °C getrocknet, eine Stunde im Exsikkator abgekühlt und nochmals gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen wurde als Biomasse definiert. Der Einfluss von demineralisiertem Wasser auf die Folien wurde untersucht. Die Folien nahmen kein, die Wägung beeinflussendes, Wasser auf.

Um den Zusammenhang zwischen mikrobiologischen und materialwissenschaftlichen Größen wissenschaftlich fundiert zu analysieren wurden Korrelationen nach Köhler, Schachtel, & Voleske 2007 durchgeführt.

Raman-Spektroskopie

Zur Analyse der Grenzschicht von Biofilm und Material wurde mit einem Horbia LabRAM HR800 Spektroskop gearbeitet. Der Deckel mit Wehr wurde dazu vorsichtig ohne Beeinflussung des Biofilms vom Reaktor entfernt. Die Aufnahmen der Ramanspektren von Flusswasser und *Escherichia coli* K12 auf Stahl wurden mit 100x vergrößerndem Objektiv erzeugt. Die Rohdaten wurden als Textdatei exportiert und über Datenmigration in Microsoft Excel graphisch dargestellt. Die Spektren wurden mit nach den in Tabelle 4 dargestellten Geräteeinstellungen aufgenommen.

Tabelle 4 Geräteeinstellung des Raman-Spektrometers

<u>Geräteeinstellung</u>	<u>Wert</u>
Laser	632, 81 nm
Diffraction Grating	600
Filter	100 % Leistung auf Objekt
Range	100 - 3400 cm^{-1}
Acquisition Time	1 s

Die Festlegung der Messrange auf 100 - 3400 cm^{-1} reduziert das aufkommende Datenvolumen erheblich. Ein Beugungsgitter (diffraction grating) von 600 Raster pro Millimeter sowie der Infrarotlaser erzeugen eine gute Auflösung. Die Nutzung niedrigerer Wellenlängen um 500 nm (grüner Spektralbereich) benötigt dafür eine doppelt bis dreifach höhere Anzahl an gratings pro Millimeter und ist technisch kaum umsetzbar.

Bestimmung materialwissenschaftlicher Kenngrößen

Oberflächenenergie und Oberflächenrauigkeit stellen für die Besiedlung einer Oberfläche mit Mikroorganismen initiale Kenngrößen dar, entsprechend ist deren Messung zur Interpretation des materialspezifischen Biofoulings bedeutsam.

Oberflächenrauigkeit

Für die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde das Perthometer M2 mit Vorschubgerät PFM genutzt. Die Oberflächenprofile und deren Rauigkeitsparameter wurden nach DIN EN ISO 4287 bestimmt. Von allen Parametern wurde die mittlere Rauigkeit Ra zur Datenanalyse ausgewählt, da sie statistisch am wenigsten durch Extreme des Oberflächenprofils beeinflusst wird (vgl. Formel 1).

Formel 1 Mittlere Rauigkeit Ra mit l : Einzelmesslänge, $z(x)$: Ordinate

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

Oberflächenenergie

Die Bestimmung der Oberflächenenergie der Materialien wurde nach DIN 55660 mit einem Krüss FM4000 Gerät durchgeführt. Dazu wird aus dem Kontaktwinkel zwischen Material und einer polaren und einer apolaren Flüssigkeit der polare und disperse Anteil der Oberflächenenergie berechnet. Der mit der "pendant drop" Methode bestimmte statische Kontaktwinkel θ zwischen der Oberfläche des Materials und dem Tropfen resultiert aus dem thermodynamischen Gleichgewicht der Fest-, Flüssig- und Gasphase (vgl. Formel 2 und Abbildung 15).

Formel 2 Berechnung des Kontaktwinkels zwischen Oberfläche und Tropfen. γ_{LG} : Oberflächenenergie der Flüssigkeit, γ_{SG} : Oberflächenenergie zwischen Festkörper und Gas

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

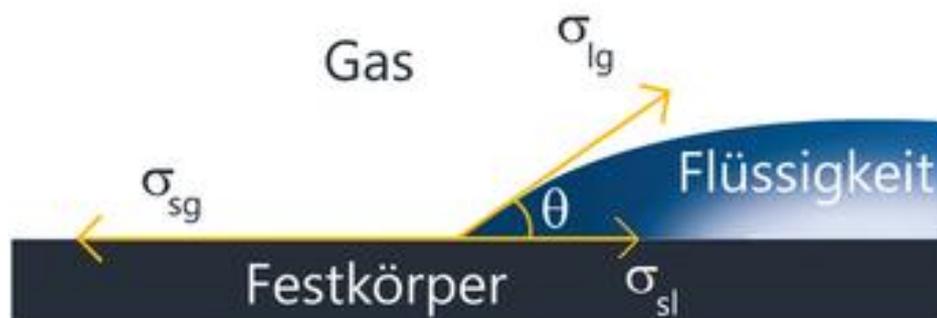


Abbildung 15 Kontaktwinkelmessung einer Flüssigkeit, von www.krüss.de

Nach dem Modell von Owens und Wendt 1969, Rabel 1971 und Kaelble 1970 wird die Oberflächenenergie zwischen Festkörper und Gas durch Substitution der Grenzflächenenergie zwischen Festkörper und Flüssigkeit bestimmt (vgl. Formel 3).

Formel 3 Substitution von γ_{LG} in Formel 2

$$(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_{LG} = 2 \cdot (\sqrt{\gamma_{SG}^p \cdot \gamma_{LG}^p} + \sqrt{\gamma_{SG}^d \cdot \gamma_{LG}^d})$$

Zur Lösung dieser Geradengleichung wird der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf dem Festkörper bestimmt.

IV. Ergebnisse

Technischer Teil

Reaktorkonstruktion

Der eingesetzte Reaktor besteht aus drei Einzelmodulen, die aus PMMA Platten durch CNC-Fräsung gefertigt wurden (s. Abbildung 17 bis Abbildung 20). Die Gesamtgröße eines Reaktors beträgt 140 mm Länge, 65 mm Breite und 32 mm Dicke. In Grund- und Mittelmodul wurde jeweils eine Nut gefräst und durch eine PTFE- Schnurdichtung abgedichtet. In die Bohrungen des Mittelmoduls wurden Stahlgewindeeinsätze eingeschraubt, Flügelmuttern pressen Deckel, Mittelmodul und Grundmodul über die Gewindeeinsätze wasserdicht zusammen. Daraus ergibt sich ein Strömungskanal von 30 mm breite und 10 mm Höhe, der zur Strömungsoptimierung konisch flankiert wird. Die Schlauchtüllen wurden mit Teflonband zur Abdichtung in Deckel und Mittelmodul eingeschraubt. In die beiden Anschlussstellen des Grundteils wurden Schrauben mit Gummidichtung eingedreht. Das Testmaterial kann passig zwischen Grund- und Mittelmodul fixiert werden. Das im Deckel eingearbeitete Wehr sorgt für die gleichmäßige Anströmung und Flüssigkeitsverteilung der Folien mit Medium. Das Medium wird über den Schlauchanschluss im Deckel in den Reaktor gepumpt und über den Schlauchanschluss des Mittelmoduls ausgeleitet (vgl. Abbildung 16). Ein Wärmemedium wurde nicht eingesetzt. Um die Pumpenzahl zu verringern, wurde das Medium im Vorlagebehälter automatisch temperiert.

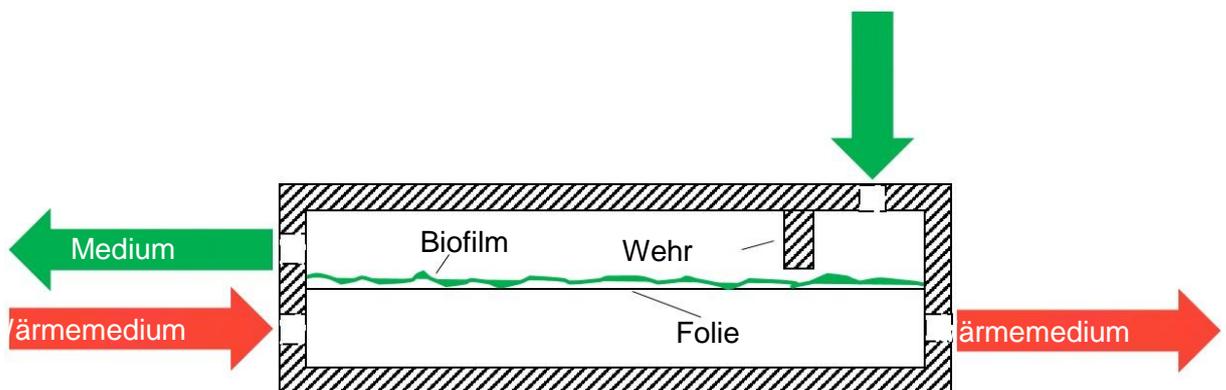


Abbildung 16 Schematische Übersicht Reaktor, nach Dipl.-Ing S. Pohl (unveröffentlicht)

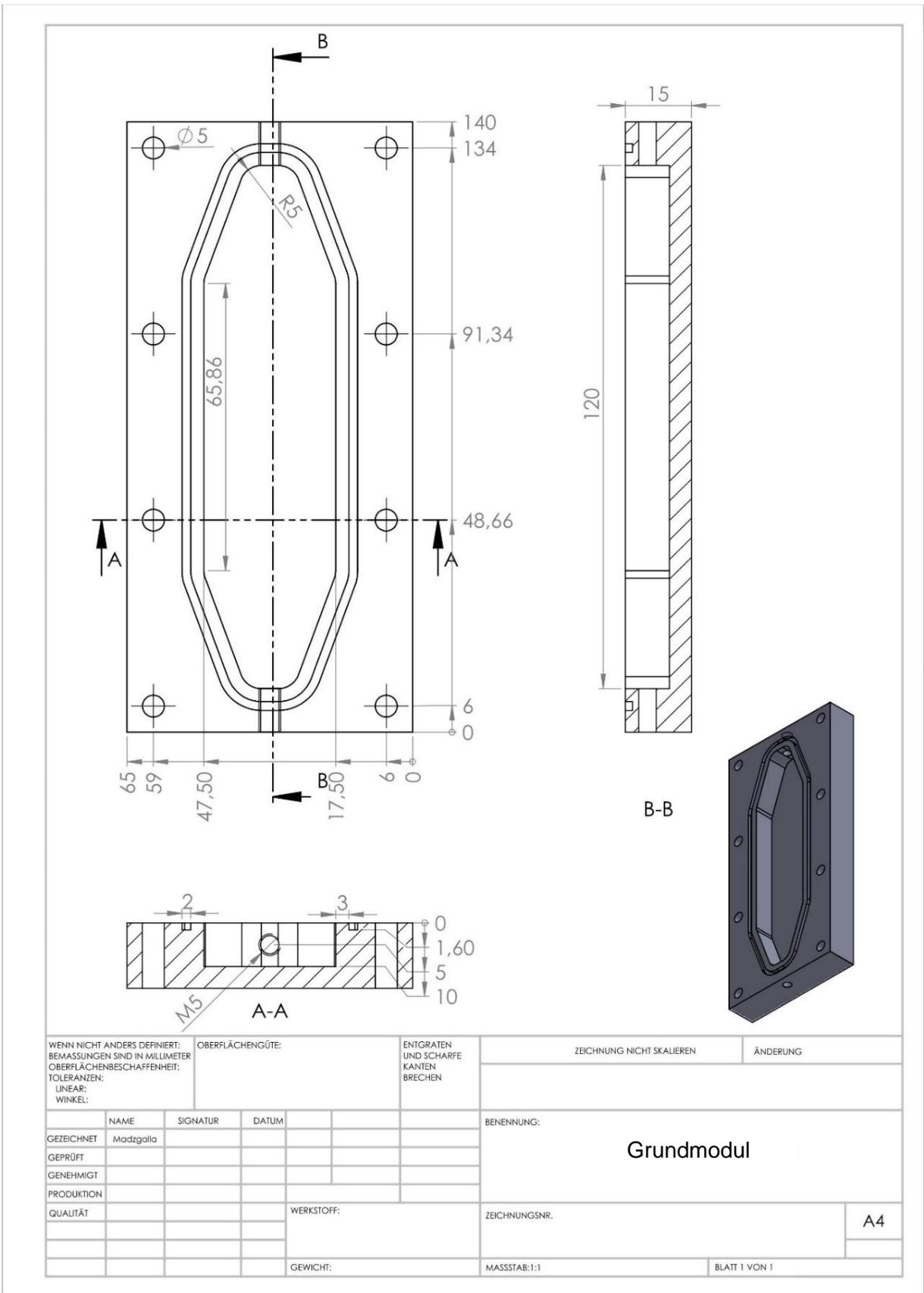


Abbildung 17 Reaktor Grundmodul

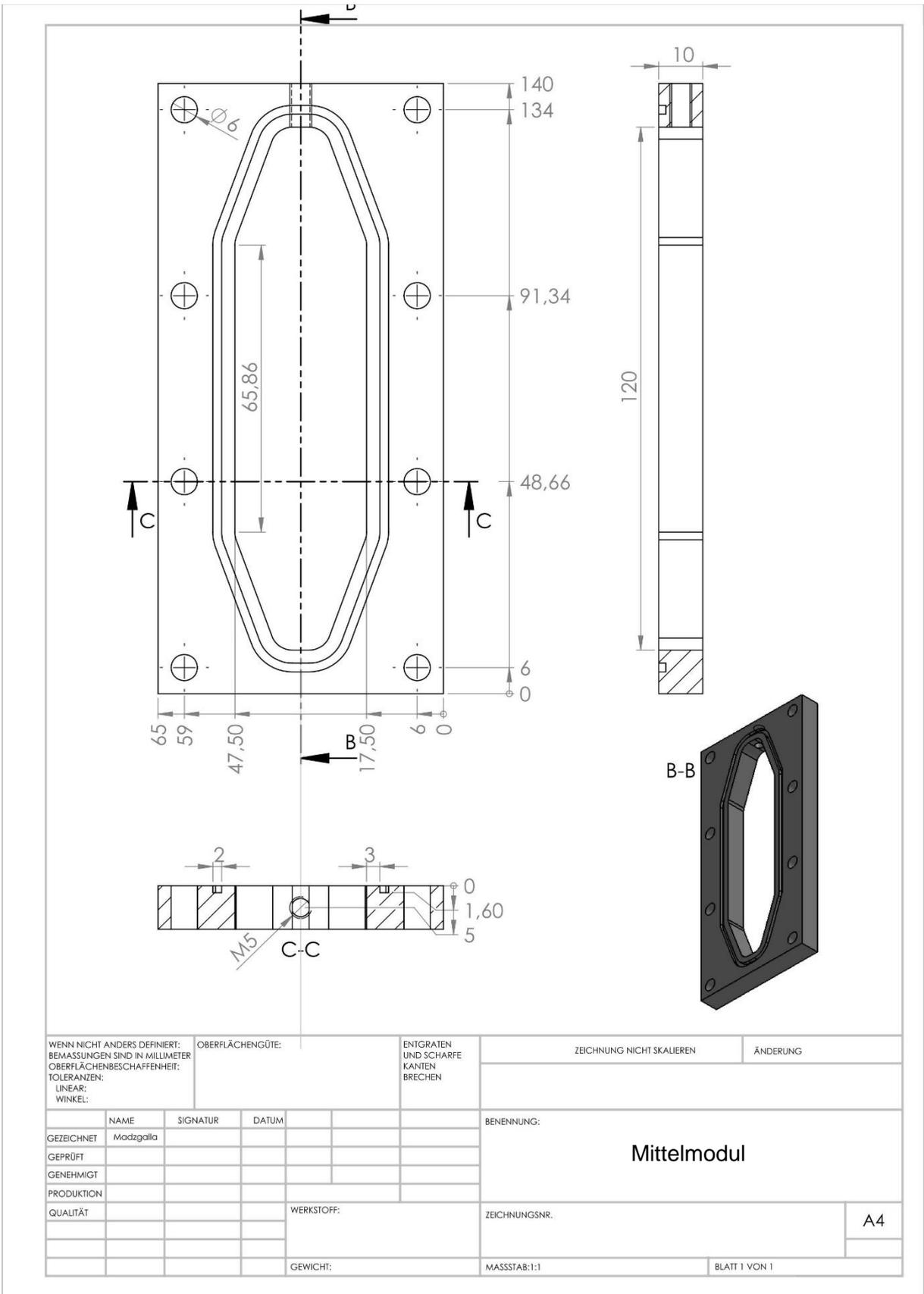


Abbildung 18 Reaktor Mittelmodul

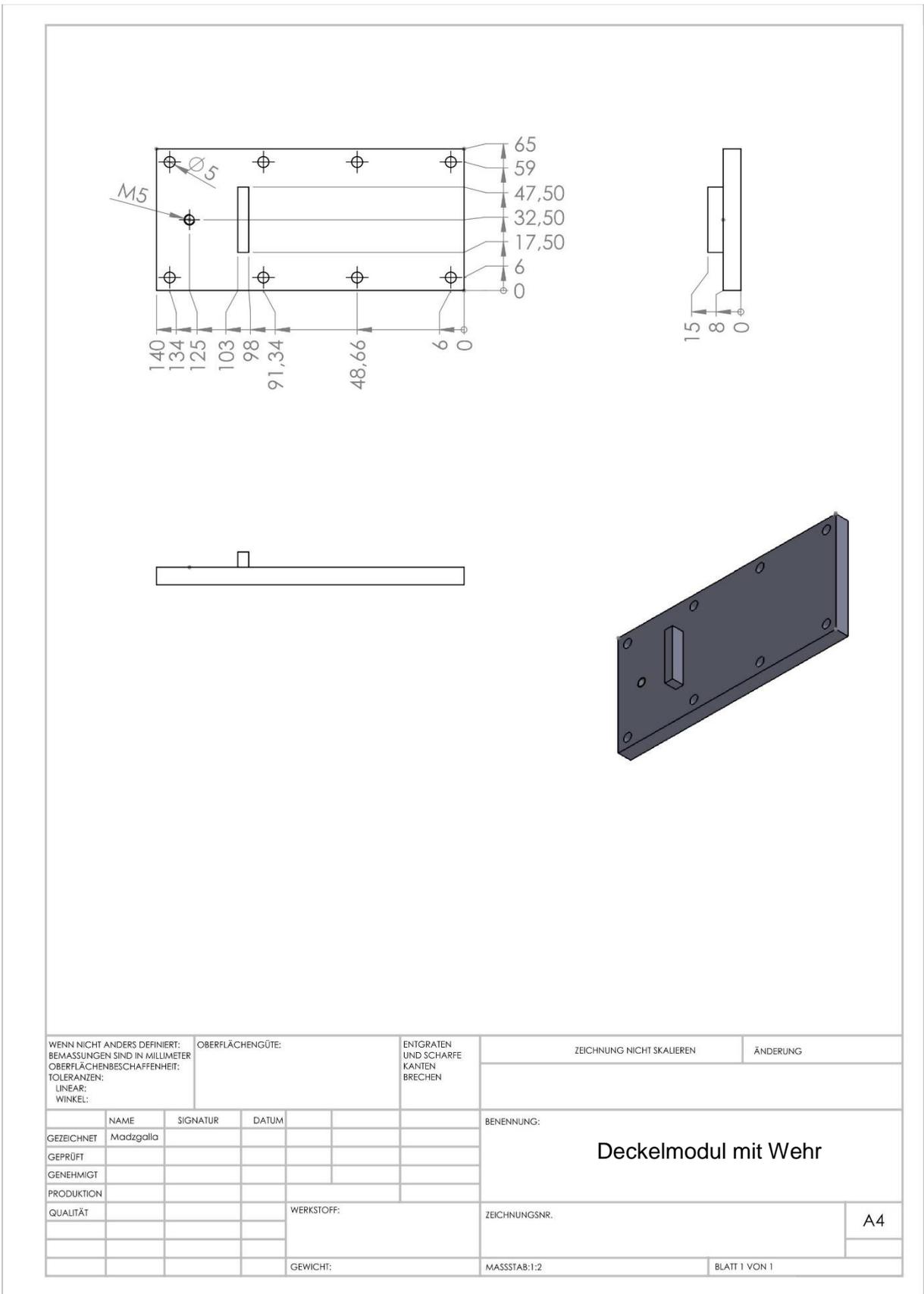


Abbildung 19 Reaktor Deckelmodul mit Wehr

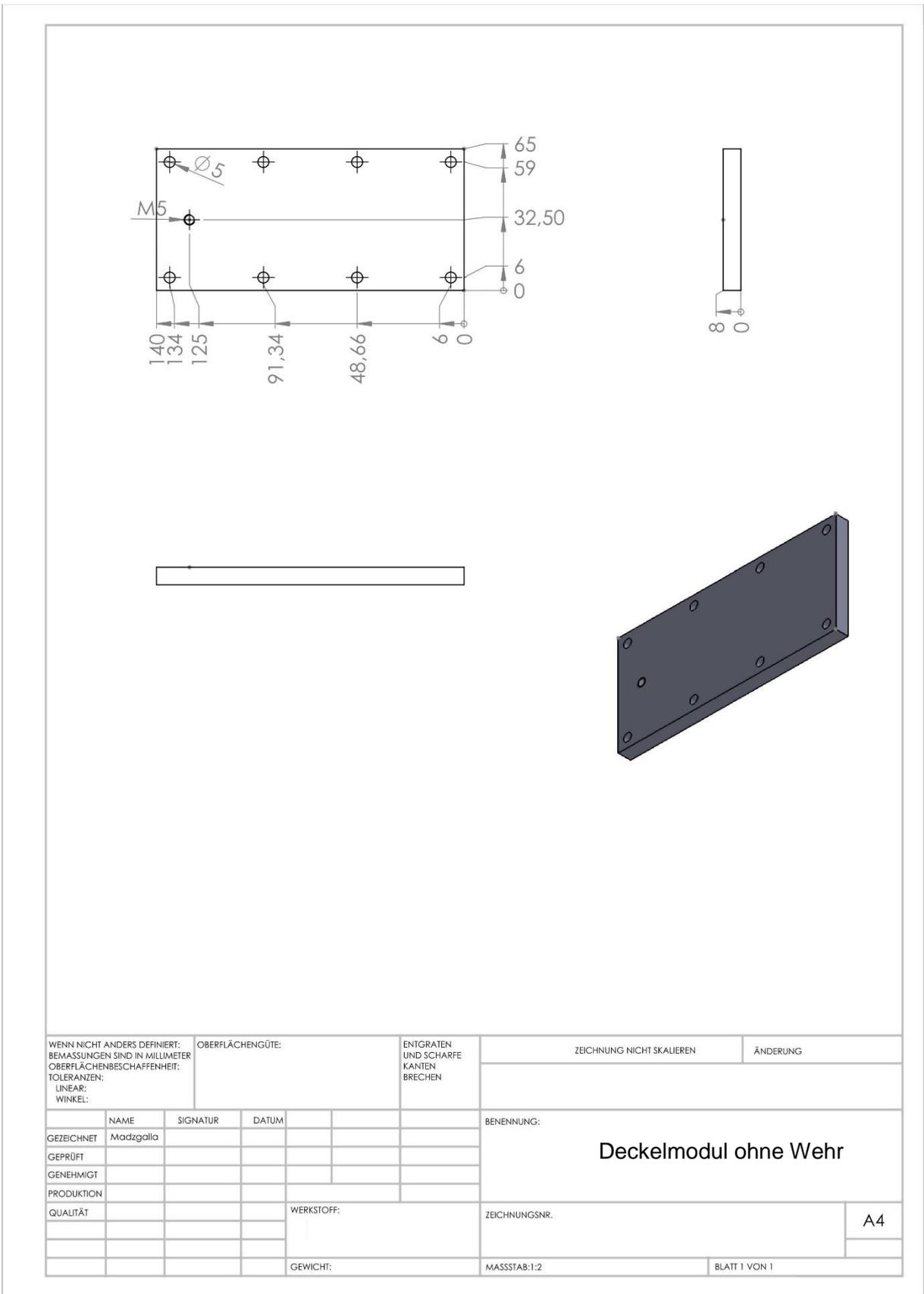


Abbildung 20 Reaktor Deckelmodul ohne Wehr

Umsetzung der Anforderungen an den Reaktor

Die Reaktoren sind aufgrund reproduzierbarer Ergebnisse, kostengünstiger Produktion, guten Handlings und der realitätsnähe der Konstruktion serienreif. Die Produktion eines Reaktors erfordert keinen Klebstoff. Daher gehen keine bakteriziden Auswirkungen von den Bauteilen aus.

Die „Make-or-Buy“-Analyse der Reaktoren zeigt ein Einsparpotential der Eigenentwicklung gegenüber kommerzieller Systeme von rund 1450 € (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5 "Make-or-buy"-Analyse der Reaktoren

Produkt	Eigenentwicklung	Drip-Flow Reactor BioSurface Technologies Corp. USA
Kosten	Material	4,60 €
	CNC Fräsen 30 Minuten	35 €
	Kleinteile	10 €
	Je Reaktor:	<u>49,60 €</u>
8 Samples	<u>396.80 €</u>	4 Kanal <u>920 €</u> ohne Zoll/Versand
<u>Einsparpotential: 1443,20 €</u>		

Die geforderte Probenmenge kann mit diesem Reaktor aufgrund seiner Kosteneffizienz weiter erhöht werden. Für den Preis acht kommerzieller Reaktoren können 36 eigene Reaktoren aus PMMA hergestellt werden. Bei gleichem Budget wird die Probenmenge mehr als vervierfacht. Weiterhin sind die Reaktoren durch Fixierung der Bauteile mit Flügelmuttern einfach zu handhaben. Stahlgewindeeinsätze und Inox Flügelmuttern zur Fixierung der Bauteile verlängern im Gegensatz zur kommerziellen Variante die Langlebigkeit der Reaktoren deutlich, da Materialermüdung und Lochfraß verhindert werden.

Die Prozessparameter realer Wärmeübertrager sind durch maßstabsgerechtes Downscaling auf Laborreaktoren übertragen worden. Die Strömungskammer des Reaktors besitzt mit einer Höhe von einem Zentimeter eine für Wärmeübertrager typische Höhe. Zusätzlich sorgt ein Wehr im Deckel des Reaktors für eine gleichmäßige Anströmung der Folienoberfläche, wie es in realen Anlagen ebenfalls der Fall ist. Durch die Fertigung des Deckelmoduls mit Wehr aus einer PMMA-Platte wird die Produktlebensdauer erhöht.

PMMA ist lebensmittelecht. Die Produktion der Reaktormodule erfordert keine zusätzlichen Klebmittel. Ein Einfluss der Reaktoren auf biologische Parameter ist nicht zu erwarten. Die Pumpstöße der Peristaltikpumpe werden in Windkesseln in laminare Strömungen umgewandelt. Dadurch sorgt die gleichmäßige Anströmung der Folien für eine homogene Biofilmbildung. Reproduzierbare Daten hinsichtlich Biomasse und Zellzahl werden erzeugt.

Die störungsfreie *in-situ* Analyse des Biofilms ist durch variable Deckelwahl und deren schneller Demontage gewährleistet. Die Kammerbreite ist mit 30 mm breit genug um online-Messungen der Oberfläche mit den meisten Objektiven zu ermöglichen. Der Biofilm ist ohne Beeinträchtigung und Störung quantitativ und qualitativ erfassbar.

Die zur Produktion erforderlichen Gegenstände und Materialien entsprechen dem heutigen Stand der Technik und sind weltweit ohne Einschränkung verfügbar. Die Bestellung und der Versand des kommerziellen Systems betragen 3 - 6 Wochen, wohingegen die Eigenproduktion nach 3 Wochen abgeschlossen ist. Der serienreife Reaktor gewährleistet eine schnellere und effizientere Untersuchung.

Mikrobiologische Parameter

Zellzahlbestimmung

E. coli K12

Abbildung 21 zeigt die Besiedlungsdichte der mit *E. coli* K12 inkubierten Folien. Polysulfon lag mit einer mittleren Zellzahl von 3267 Zellen über der mit Corona vorbehandelten Folie mit 1714 Zellen. Die Folie Polyetheretherketon 1000 lag mit rund 800 Zellen unter Polyetheretherketon 1103 mit 1966 Zellen. Polypropylen wies mit 3278 Zellen eine gleiche Besiedlungsdichte wie Polysulfon auf. Polyethylenterephthalat wies mit rund 700 Zellen die geringste Besiedlungsdichte auf. PEEK 1000 und PET haben signifikant geringere Zellzahlen als die restlichen Kunststoffe.

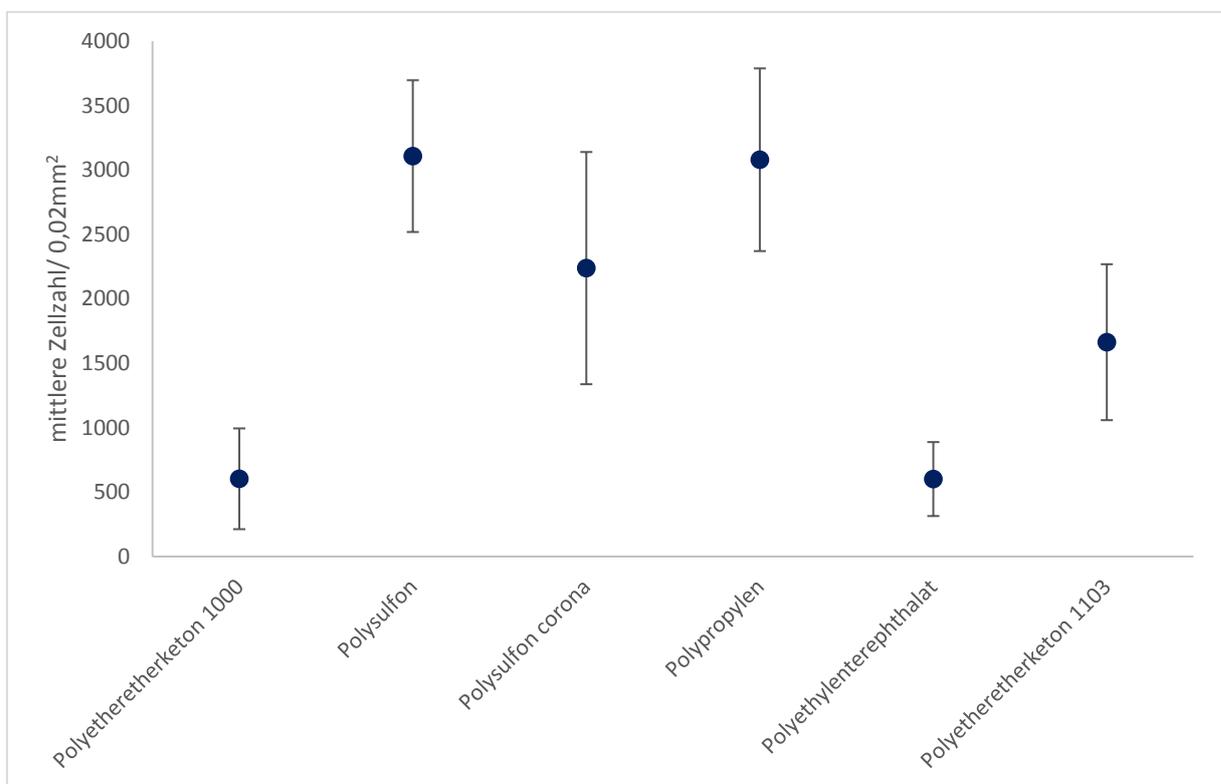


Abbildung 21 Zellzahl *E. coli* K12, n: 4

Flusswasser

Abbildung 22 zeigt die Besiedlungsdichte der Folien nach Inkubation mit Flusswasser. Polysulfon (1940) und Polypropylen (1772) wiesen die höchsten Zellzahlen auf. Polysulfon Corona (1111) und Polyetheretherketon 1000 (1173) lagen auf gleichem Niveau. Polyetheretherketon 1103 (1580) und Polyethylenterephthalat (1409) lagen zwischen den anderen Folien. Die Zellzahl von Stahl 1.4301 lag bei 1044 Zellen.

Die im Versuch mit Flußwasser als Inokulum bestimmten Zellzahlen sind mit denen von *E. coli* K12 als Inokulum vergleichbar.

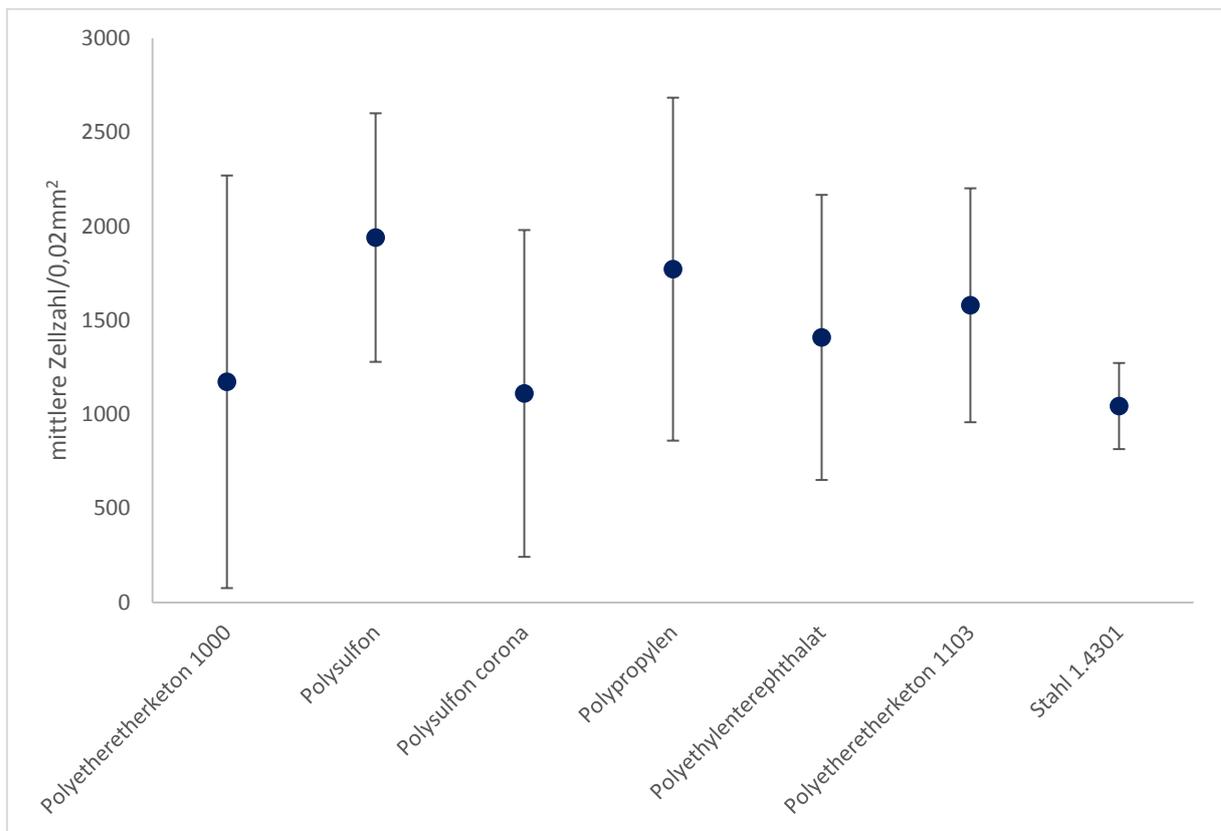


Abbildung 22 Zellzahl Flusswasser, n: 3

Biomassebestimmung

Flusswasser

Abbildung 23 zeigt die Biomasse der mit Flusswasser inkubierten Folien. Polyethylenterephthalat lag mit einer mittleren Biomasse von 1,6 mg am höchsten. Darunter lagen Polyetheretherketon 1103 mit 1,47 mg und Polypropylen mit 1,4 mg. Polysulfon und Polysulfon Corona lagen mit 1,3 mg über der Biomasse von Polyetheretherketon 1000 mit 1 mg.

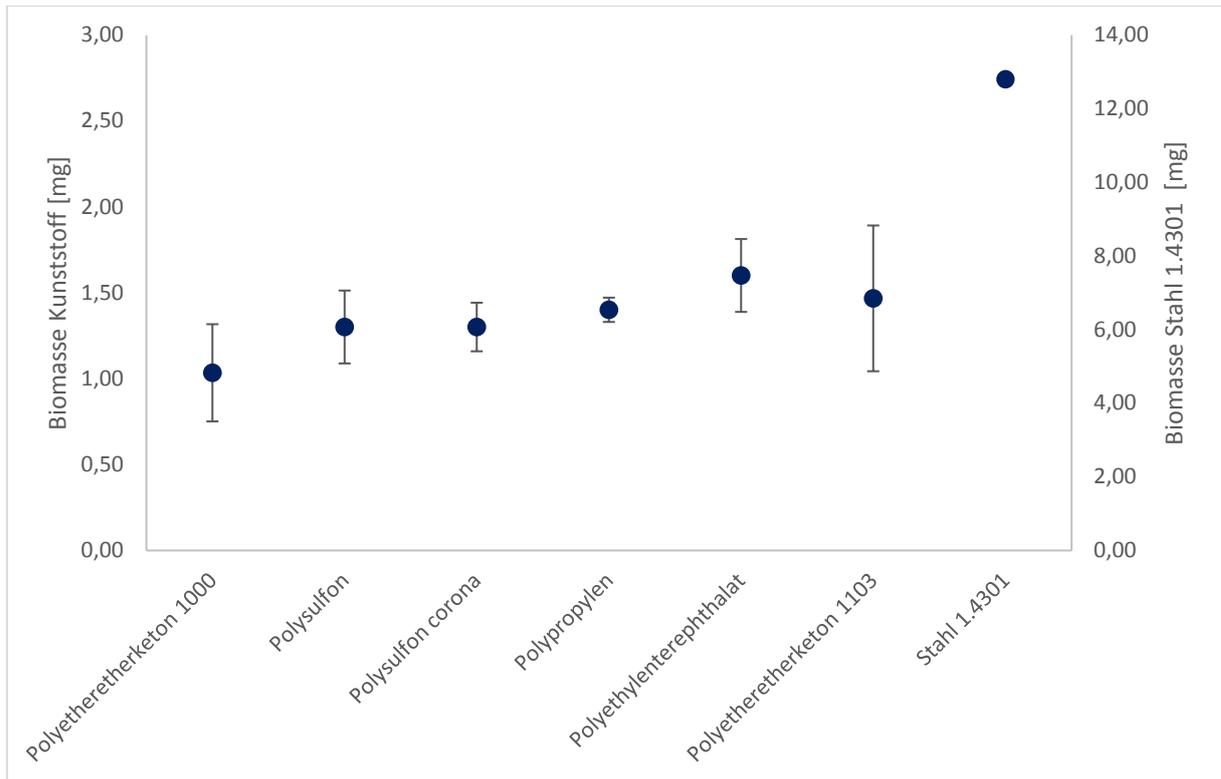


Abbildung 23 Biomasse Flusswasser, n: 3, Stahl n:1

Raman-Spektroskopie

Abbildung 24 (a) zeigt das Ramanspektrum von Stahl und Flusswasserbiofilm nach einer Versuchsdauer von 72 h, Abbildung 24 (b) dasjenige von *E. coli* K12 Biofilm und Stahl.

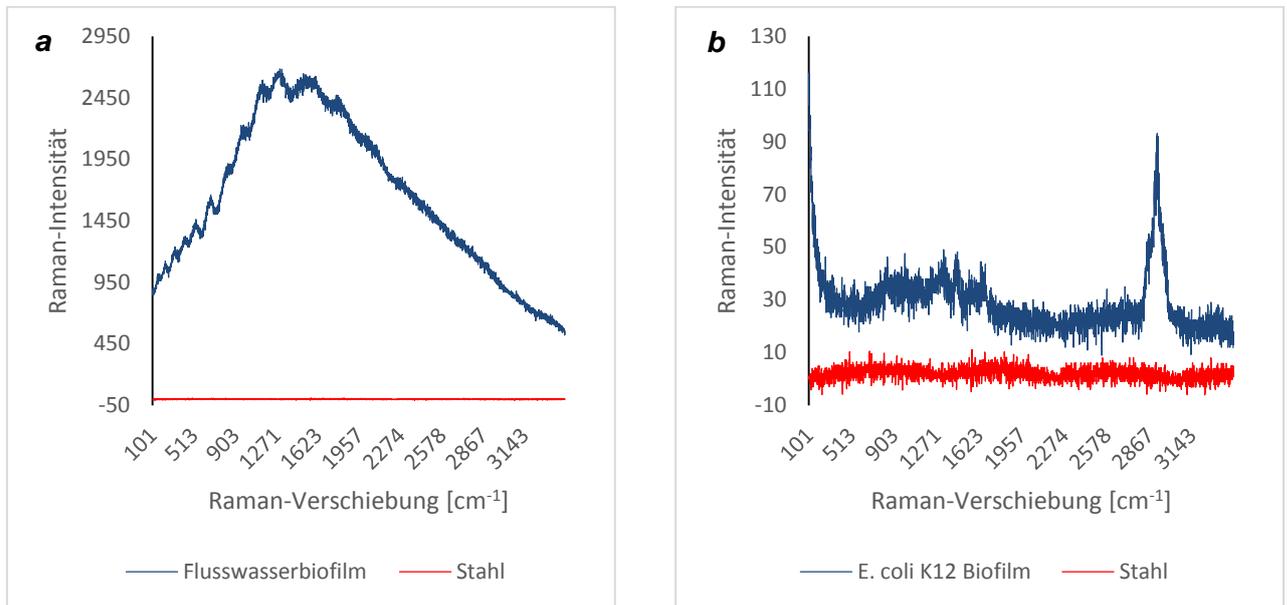


Abbildung 24 (a) Ramanspektrum Flusswasserbiofilm auf Stahl nach 72 h. (b) Ramanspektrum *E. coli* K12 Biofilm auf Stahl nach 72 h.

Charakteristisch für den Flusswasserbiofilm ist ein breites Signal von 1000 cm⁻¹ bis 2100 cm⁻¹. Der Biofilm von *E. coli* K12 zeigt einen sich sehr stark absetzenden Peak bei 2900 cm⁻¹. Im Bereich der höchsten Intensitäten des Flusswasserbiofilms zwischen 1165 - 1781 cm⁻¹ liegen vor allem Methyl- und Ethylgruppen sowie C=C Bindungen und Alkane. Aber auch Benzole, Aromaten und Heteroaromaten liegen in diesem Bereich genauso wie Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren. Organische Nitrate und Nitrite sowie Ether liegen auch in diesem Bereich genau wie Phosphor und Schwefelverbindungen. Alkohole dagegen liegen eher im Bereich 800 - 1200 cm⁻¹. Cyanide, Nitrile und Thiocyanate haben ihre Banden im Bereich von 1800 - 2200 cm⁻¹ auf. Der bei *E. coli* K12 sichtbare Peak um 2900 cm⁻¹ ist charakteristisch für n-Alkane, Carboxylgruppen, Lactame und Amine. Stahl dagegen liefert keine Ramanverschiebung und ist damit im Spektrum als Rauschen um -10 cm⁻¹ zu erkennen. Damit lässt sich der natürliche Biofilm von *E. coli* K12 Biofilm deutlich abgrenzen und die Grenzschicht von Stahlsubstrat und Biofilm unterscheiden.

Materialwissenschaftliche Kenngrößen

Oberflächenrauigkeit

Die Oberflächenrauigkeiten der Testfolien ist in Tabelle 6 und Tabelle 7 dargestellt. Polyetheretherketon 1103 wies mit 0,852 µm die höchste mittlere Rauigkeit (Ra) auf. Stahl 1.4301 folgte mit 0,157 µm. Polypropylen, Polysulfon Corona-vorbehandelt und Polysulfon unbehandelt sowie Polyetheretherketon 1000 folgten mit abnehmender mittlerer Rauigkeit von 0,05 µm bis 0,016 µm.

Tabelle 6 Oberflächenrauigkeit Teil I

Substrat	Lt (AUTO) [mm]	Ls Norm GS [µm]	Lc [mm]	Ra [µm]	Rq [µm]	Rz [µm]	RzJ [µm]	Rmax [µm]	Rp [µm]	Rpm [µm]	Rpk [µm]	Rpkk [µm]	Rk [µm]	Rvk [µm]	Rvkk [µm]	R Profil		
																Lc [mm]	VER [µm]	
PSU Corona oben	1,75	2,5	0,25	0,031	0,039	0,13	-	0,2	0,07	0,07	-	-	-	-	-	-	0,25	10
PSU Corona unten	1,75	2,5	0,25	0,017	0,038	0,25	-	0,85	0,09	0,09	-	-	-	-	-	-	0,25	10
PSU oben	1,75	2,5	0,25	0,027	0,043	0,24	-	0,7	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	0,25	10
PSU unten	1,75	2,5	0,25	0,022	0,027	0,12	-	0,16	0,07	0,07	-	-	-	-	-	-	0,25	10
PEEK 1000 quer oben	17,5	8	2,5	0,203	0,338	1,43	0,73	3,56	0,86	0,86	-	-	-	-	-	-	2,5	10
PEEK 1000 oben	1,75	2,5	0,25	0,016	0,021	0,1	-	0,12	0,05	0,05	-	-	-	-	-	-	0,25	10
PEEK 1000 unten	1,75	2,5	0,25	0,019	0,024	0,12	-	0,16	0,07	0,07	-	-	-	-	-	-	0,25	10

Tabelle 7 Oberflächenrauigkeit Teil II

Substrat	Lt (AUTO) [mm]	Ls Norm GS [μm]	Lc [mm]	Ra [μm]	Rq [μm]	Rz [μm]	RzJ [μm]	Rmax [μm]	Rp [μm]	Rpm [μm]	Rpk [μm]	Rpkkx [μm]	Rk [μm]	Rvk [μm]	Rvkx [μm]	R Profil	
																Lc [mm]	VER [μm]
PP oben	1,75	2,5	0,25	0,04	0,05	0,2	-	0,26	0,11	0,11	-	-	-	-	-	0,25	10
PP unten	1,75	2,5	0,25	0,047	0,058	0,31	-	0,5	0,15	0,15	-	-	-	-	-	0,25	10
PEEK 1103 oben	5,6	2,5	0,8	0,852	1,073	5,7	2,97	6,67	3,19	3,19	1,26	2,89	2,65	0,8	1,53	0,8	10
PEEK 1103 unten	5,6	2,5	0,8	0,914	1,141	5,81	3,32	6,32	3,02	3,02	1,16	2,18	2,9	1,02	1,59	0,8	10
PET oben	5,6	2,5	0,8	0,147	0,236	1,7	0,77	3,31	1,37	1,37	0,46	2,59	0,45	0,17	0,26	0,8	10
PET unten	5,6	2,5	0,8	0,134	0,18	1,12	0,6	1,87	0,79	0,79	0,26	1,4	0,37	0,13	0,22	0,8	10
Edelstahl oben quer	5,6	2,5	0,8	0,196	0,248	1,32	0,72	1,54	0,76	0,76	0,32	0,57	0,63	0,2	0,4	0,8	10
Edelstahl oben längs	5,6	2,5	0,8	0,157	0,2	1,16	0,65	1,63	0,48	0,48	0,2	0,42	0,57	0,19	1,05	0,8	10
Edelstahl unten quer	5,6	2,5	0,8	0,229	0,284	1,42	0,79	1,61	0,81	0,81	0,32	0,57	0,73	0,18	0,33	0,8	10
Edelstahl unten längs	5,6	2,5	0,8	0,125	0,157	0,89	-	1,04	0,37	0,37	0,14	0,25	0,4	0,23	0,46	0,8	10

Oberflächenenergie

Die Oberflächenspannung der Folien wurde auf der Oberseite (Testseite für die Versuche) und der Unterseite ermittelt. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Messungen und die Kalkulationswerte.

Tabelle 8 Übersicht Oberflächenspannung Folien. Rechen- und Messdaten

Substrat	Rechendaten Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)			Messdaten				
	Total IFT IFT(s)	DispersePt IFT(s,d)	PolarPt IFT(s,p)	Flüssigkeit	CA [deg.]	IFT(l) [mN m ⁻¹]	IFT(d) [mN m ⁻¹]	IFT(p) [mN m ⁻¹]
PSU Corona Oberseite	44,4 ± 0,16	32,4 ± 0,11	12 ± 0,05	Wasser	66,5	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	37,7	50	47,4	2,6
PSU Corona Unterseite	45,5 ± 0,05	30,6 ± 0,03	14,8 ± 0,02	Wasser	62,8	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	39,4	50	47,4	2,6
PSU Corona manuell	60,8 ± 0,02	27,2 ± 0,01	33,3 ± 0,01	Wasser	36,3	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	35,2	50	47,4	2,6
PSU Oberseite	45,3 ± 0,1	33,9 ± 0,07	11,4 ± 0,03	Wasser	66,6	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	34,8	50	47,4	2,6
PSU Unterseite	44,6 ± 0,05	35,1 ± 0,03	9,5 ± 0,02	Wasser	69,4	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	33,9	50	47,4	2,6
PEEK 1000 Oberseite	45,1 ± 0,02	43,4 ± 0,02	1,7 ± 0,01	Wasser	85,8	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	26,2	50	47,4	2,6
PEEK 1000 Unterseite	46,1 ± 0,03	44,3 ± 0,03	1,8 ± 0,1	Wasser	84,6	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	23	50	47,4	2,6
PP Oberseite	28,4	28,3	0,1	Wasser	107	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	61,2	50	47,4	2,6
PP Unterseite	26,2	26	0,2	Wasser	106,3	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	64,3	50	47,4	2,6
PEEK 1103 Oberseite	38,5	27,4	11,2	Wasser	71,5	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	49	50	47,4	2,6
PEEK 1103 Unterseite	46,5 ± 0,02	45,6 ± 0,02	0,8 ± 0	Wasser	88,9	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	23,2	50	47,4	2,6
PET Oberseite	45,4 ± 0,05	39,2 ± 0,03	6,2 ± 0,02	Wasser	74,2	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	27,8	50	47,4	2,6
PET Unterseite	46,1 ± 0,04	39,5 ± 0,02	6,6 ± 0,03	Wasser	72,9	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	26,3	50	47,4	2,6
Stahl 1.4301 oben	33 ± 0,15	29,9 ± 0,06	3,1 ± 0,08	Wasser	88,4	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	51,8	50	47,4	2,6
Stahl 1.4301 unten	32,5 ± 0,12	29,2 ± 0,1	3,3 ± 0,02	Wasser	88,1	72,1	19,9	52,2
				Diiodmethan	52,7	50	47,4	2,6

Die Gesamtoberflächenenergien der Ober- und Unterseiten der Polymerfolien lagen in vergleichbarer Höhe. Die Corona-Vorbehandlung der PSU-Folie spiegelte sich nicht in den Messungen wieder, da die Werte der behandelten und unbehandelten Folie nahezu identisch waren. Die PEEK Folie 1103 unbehandelt (ut) wies eine Abweichung von 12 mN m⁻¹ von der Ober- zur Unterseite auf. Die Gesamtoberflächenenergie von Stahl war auf Ober- und Unterseite mit rund 33 mN m⁻¹ gleich.

V. Diskussion

Status Quo

Die untersuchten Folien zeigen signifikante Unterschiede in Biomasse und Zellzahl. Zellzahl und Biomasse stehen in keinem offensichtlichen Verhältnis zueinander. Im Vergleich zu Stahl 1.4301 ist die Biomasse der Polymerfolien deutlich geringer. Die Ergebnisse zur Initialbesiedlung zeigen damit, dass der Einsatz von Polymerfolien das Biofouling und die damit verbundenen Kosten reduziert. Wegen der geringsten Biomasseentwicklung ist die Folie PEEK 1000 zum Einsatz in Wärmeübertragern am besten geeignet. Die standardisierte materialwissenschaftliche Kenngröße Oberflächenrauigkeit kann für die Entwicklung von neuen Materialoberflächen für Wärmeübertrager eingesetzt werden. Die im Zuge dieser Untersuchung eingeführte Methode zur Erzeugung von Biofilm und Auswertung der Zellzahl über die neue Softwareschnittstelle kann aufgrund signifikanter Unterschiede zwischen den Folien und geringer Abweichung in der Reinkultur als Standard etabliert werden. Die Reaktoren sind aufgrund reproduzierbarer Ergebnisse, kostengünstiger Produktion, guten Handlings und der realitätsnähe ihrer Konstruktion serienreif.

Nähere Erläuterung

Die Flusswasserbiomasse von Stahl 1.4301 lag mit 12,8 mg um einen Faktor von 8 über dem Mittel von PET (1,6 mg). Beim Projektpartner war nach einer Versuchsdauer von 3 Tagen die auf Stahl gebildete Biomasse von *E. coli* K12 (LB Medium 1:5 verdünnt) um den Faktor 11 höher als die auf PET gebildete Biomasse (unveröffentlicht, Dipl. Ing. S. Pohl). Das Biofouling wird durch den Einsatz von Kunststoffen stark minimiert.

Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Rauigkeit und der Flusswasserbiomasse: Je rauer die Oberfläche, desto mehr Biomasse wird gebildet (vgl. Abbildung 25).

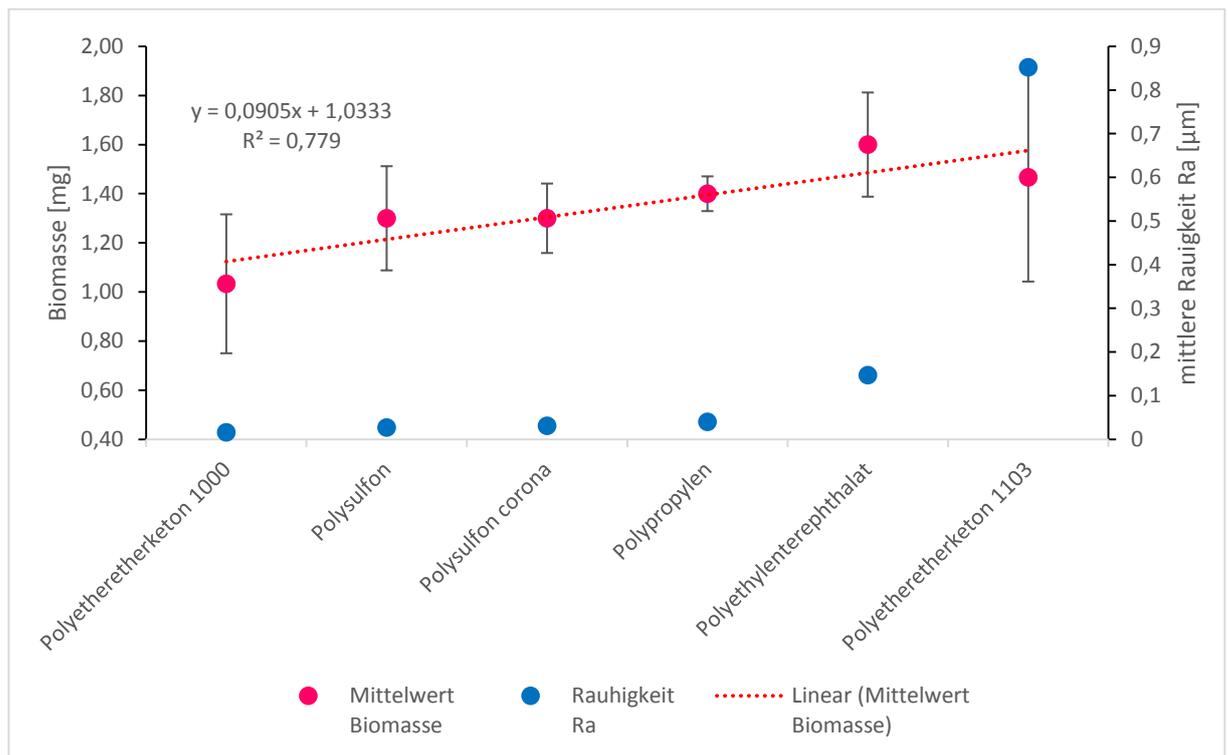


Abbildung 25 Flusswasserbiomasse und mittlere Rauigkeit (Ra)

Die Korrelation des Mittelwerts der Flusswasserbiomasse mit der Oberflächenrauigkeit ergab einen Korrelationskoeffizienten von 0,42 und damit eine mittelstarke Korrelation. Die Annahme, dass Oberflächenparameter wegen des ersten Kontaktpunktes zwischen Material und Biofilm eine Hürde zur Besiedlung darstellen, ist bestätigt. Venault et al. 2013 und Chen et al. 2013 zeigten den gleichen Zusammenhang zwischen der Biofoulingneigung eines Materials und der Rauigkeit auf. Ionescu et al. 2015 untersuchten den Einfluss der Matrix und der Füllfraktion von Dentalprothesen auf die Biofilmbildung von *Streptococcus mutans*. Sie charakterisierten ebenfalls die Oberflächenrauigkeit und die Oberflächenenergie. Sie stellten einen schwachen Zusammenhang zwischen den Oberflächenparametern und der Biofilmbildung fest. Als bedeutenderen Faktor stellten sie den Kohlenstoffgehalt in der Substratoberfläche heraus. Die Bedeutung dieses Faktors konnten sie nicht abschließend klären.

Um eine positive Zielerreichung zu gewährleisten, ist die Messung der Oberflächenenergie zur Deutung von Biomasse oder Zellzahl keine geeignete Messmethode. Die Korrelation von Biomasse (0,23) und Zellzahl (0,19) mit dem polaren Anteil der Oberflächenenergie war sehr schwach. Die Korrelation der gemessenen Kontaktwinkel zeigte konträre Verläufe. Einen mittelstarken bis starken Zusammenhang (0,65) zeigte die Korrelation des Kontaktwinkels von Diiodmethan und der Zellzahl von *E. coli* K12. Die selbe Operation mit dem Kontaktwinkel von Wasser zeigte einen sehr schwachen Zusammenhang (0,14). Die Korrelation des Quotienten aus Kontaktwinkel von Wasser und Kontaktwinkel von Diiodmethan war mit -0,74 stark negativ. Eine hohe Zellzahl ist dann mit einem niedrigen Quotienten, also einer eher ausgeglichenen Benetzung polarer und apolarer Flüssigkeiten, korreliert.

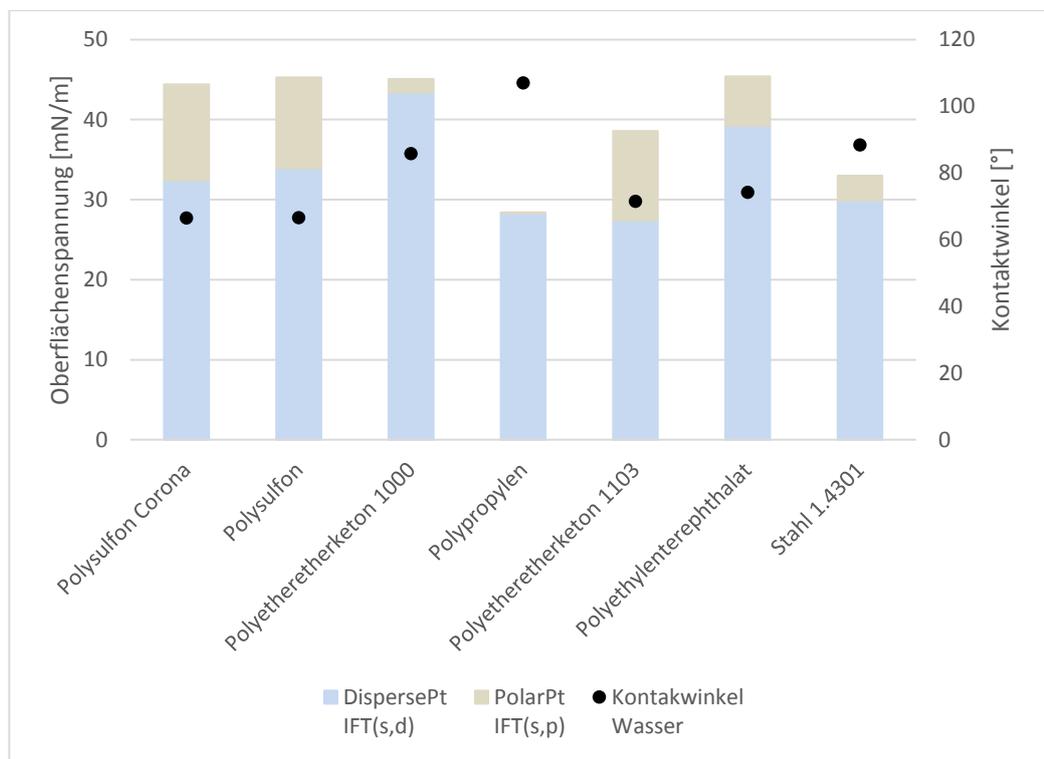


Abbildung 26 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel mit Wasser der Materialien

Ein hoher Kontaktwinkel über 90° zwischen Oberfläche und Flüssigkeit steht für eine schlechte Benetzung der Oberfläche (vgl. www.kruss.de und Lake 2009). Polypropylen wies mit 107° eine schlechte Benetzung mit Wasser auf (vgl. Abbildung 26). Gleichzeitig zeigten die Biofoulingversuche von Polypropylen die höchsten Zellzahlen, wohingegen Polyetheretherketon 1000, mit intermediärem Kontaktwinkel von 86°, die niedrigsten Zellzahlen aufwies. Daraus resultiert, dass das Biofouling unabhängig von der Benetzbarkeit des Materials ist. Die mittlere Zellzahl von *E. coli* K12 und Flusswasserbiofilm auf Polysulfon lag oberhalb der mit Corona-vorbehandelten Polysulfonfolie. Die Zellzahlen der Folien Polysulfon und Polyetheretherketon 1103 lagen um 1500 Zellen auseinander, obwohl der polare Anteil der Oberflächenenergie gleich war. Auch die von Kaiser 2006 als unpolar bezeichnete Folie des Typs Polypropylen war mit rund 3300 Zellen im *E.*

coli K12 Versuch und im Flusswasserversuch mit 2600 Zellen dominierend, obwohl unpolare Oberflächen von Wasser viel schlechter benetzt werden können. Damit schließe ich mich, ausgehend von dieser Untersuchung, der Hypothese von Pratt et al. 1998 an, dass bakterielle Mikroorganismen in der Lage sind, die Oberflächenenergie eines Substrates zu überwinden. Der Initiale Kontakt der Bakterien ist nicht an den Grad der Benetzbarkeit der Oberfläche gekoppelt.

Dreiser und Bart 2013 untersuchten die Leistung von Polymerfilmwärmeübertragern in Abhängigkeit der Oberflächenenergie. Durch die Vorbehandlung der Folien nach dem Corona- oder Plasmaverfahren, konnte die Benetzbarkeit um bis zu 30 % gesteigert werden (vgl. Abbildung 27). Die Veränderung der Benetzbarkeit und damit des polaren Anteils der Oberflächen hat, ausgehend von den vorher beschriebenen Zusammenhängen, keinen Einfluss auf das Biofouling. Die Optimierung der thermischen Effizienz eines Polymerfilmwärmeübertragers durch Oberflächenbehandlungen verändert nicht die Biofoulingneigung des Materials. Dreiser et al. 2013 konnten in ihrer Untersuchung Unterschiede in der Kristallisationsfoulingneigung von Polysulfon, PEEK 1000 und rostfreiem Stahl feststellen (vgl. Abbildung 28). Der relative Wärmeübergangskoeffizient nahm mit der Zeit bei Stahl am meisten ab, wohingegen PEEK 1000 eine deutlich geringere Abnahme zeigte. Polysulfon zeigte ebenfalls eine wesentlich geringere Abnahme als Stahl, lag aber oberhalb der von PEEK 1000. Die Autoren konnten diese Abnahme auf die Kristallisationsfoulingmenge von CaCO_3 auf der Oberfläche zurückführen. Die gleiche Tendenz tritt durch das in dieser Arbeit untersuchte Biofouling auf. Die Zellzahlen von Flusswasser und *E. coli* K12 sowie die gebildete Biomasse auf rostfreiem Stahl lagen wesentlich höher als die der Polymerfolien Polysulfon und PEEK 1000. Ebenfalls lagen die gemessenen mikrobiologischen Parameter von PEEK unterhalb derer von Polysulfon. Der Trend von Biofouling und Kristallisationsfouling scheint an die gleichen Oberflächenparameter und damit vergleichbare Foulingmechanismen gekoppelt zu sein.

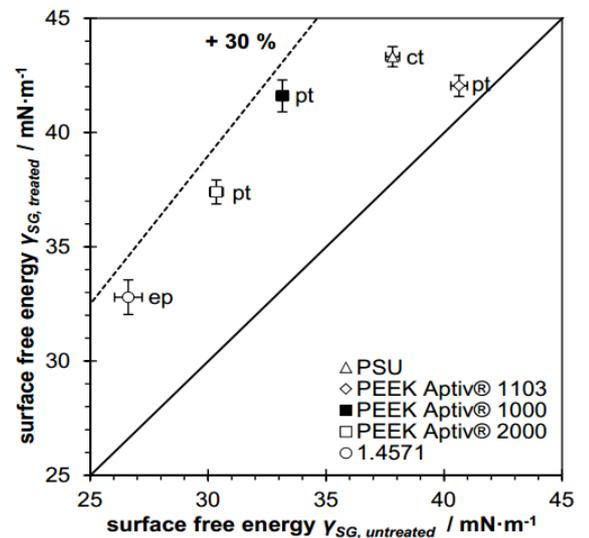


Abbildung 27 Vergleich der Oberflächenenergie behandelten und unbehandelten Materials. pt: Plasma, ct: Corona, ep: Elektropoliert, aus Dreiser und Bart 2013

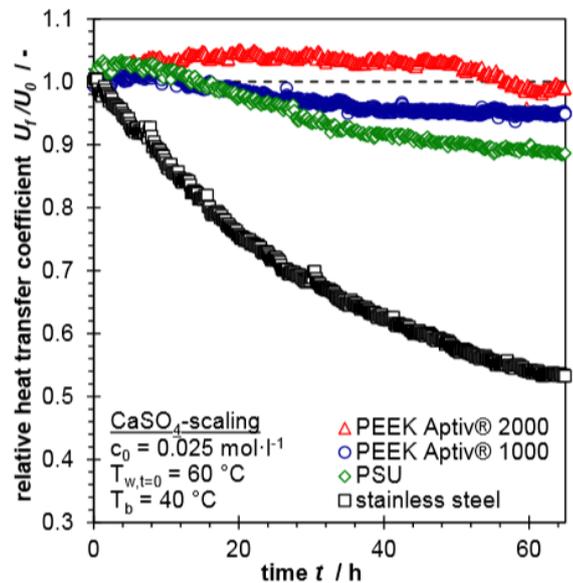


Abbildung 28 Wärmeübergangsminderung durch CaCO_3 Kristallisationsfouling, aus Dreiser et al. 2013

Für eine positive Zielerreichung sind die von Moreira et al. 2014 untersuchten thermodynamischen Eigenschaften der Oberfläche und ihrer Neigung zum Fouling besser geeignet. Bisherige Studien, ausgehend von der Oberflächenenergie, haben keinen Zusammenhang zwischen Fouling und Oberflächenparameter herstellen können. Sie stellten allerdings einen Zusammenhang zwischen dem Quotienten aus γ_{LW}/γ^- (γ_{LW} : Apolare Abstoßungskraft γ^- : Elektronendonorkomponente) her. Je höher der Quotient war, desto mehr Biofouling trat auf. Welche der beiden Komponenten dafür verantwortlich war, konnten sie nicht herausarbeiten. Augustin et al. 2006 untersuchten die Induktionszeit des Foulings von Calciumsulfat auf verschiedenen Oberflächen in Abhängigkeit von Rauheit und Oberflächenenergie. Die Induktionszeit war nicht eindeutig an die Oberflächenenergie und die Rauheit gekoppelt. Gleichzeitig gelang es ihnen jedoch, die Induktionszeit durch DLC-Beschichtungen um das 3 fache zu verlängern. Dieses Phänomen verdeutlicht die unklare Bedeutung der Oberflächenparameter für das Biofouling und konnte von den Autoren nicht erklärt werden.

Da die Biofilmmatrix in der Literatur als schleimige, klebrige Masse bezeichnet wird, können die Bestimmung der Kohäsionskraft nach DIN EN 1943: 2003 und die der Adhäsionskraft über die Schälkraft nach DIN EN 1939: 2003 als Methoden zur positiven Zielerreichung dienen. Um die Kohäsionskraft zu bestimmen, wird die Scherkraft eines Klebefilms zwischen zwei Trägern mit genormten Gewichten bestimmt. Die Bestimmung der Schälkraft erfolgt durch das Abziehen des Klebers mit einem Winkel von 180° zum Träger (vgl. IFAM 2015). Alternativ kann die Adhäsionskraft über die von Gerbersdorf et al. 2012 vorgestellte Methode der magnetischen Partikelinduktion MagPI erfolgen. Dazu werden Eisenpartikel in den Biofilm inkubiert und mit definierter Kraft mit einem Magneten senkrecht zur Oberfläche bis zur Bewegung angezogen.

Für eine positive Zielerreichung ist die Übertragung materialwissenschaftlicher Kenngrößen von Kunststoff auf Stahl und analog dazu von Stahl auf Kunststoff nicht ohne Einschränkung möglich. Es besteht eine materialabhängige Anlagerung des Biofilms auf Stahl und Kunststoff. Die Biomasse des Stahls im Flusswasserversuch liegt um den Faktor 8 - 11 über dem der Polymerfolien, obwohl die Rauigkeit und Oberflächenenergie des Materials dies nicht unterstützen.

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist die Grenzfläche von Biofilm und Folie unterscheidbar und der natürliche Biofilm von *E. coli* K12 Biofilm abgrenzbar. Die Grenzfläche bei den Versuchen auf Stahl ist besonders schnell bestimmbar, da Stahl keinen Raman-Effekt verursacht und damit kein Signal erzeugt. Dadurch kann der reine Biofilm spektroskopiert werden. Abbildung 29 zeigt Ramanspektren von Chao et al. 2012 von *E. coli*, *P. putida* und *B. subtilis* auf Glas. Die Peaks zwischen 600 - 1600 cm^{-1} sind andeutungsweise im eigenen Spektrum (Abbildung 24b) zu erkennen. Der im eigenen Spektrum charakteristische Peak um 2900 cm^{-1} wird von den Autoren nicht aufgeführt. Chao et al. 2012 untersuchten die Veränderung von Biofilmen in Abhängigkeit der Zeit. Möglicherweise wurde den für diese Peaks charakteristischen Stoffen keine Bedeutung zur Biofilmentwicklung zugesprochen. Die Arten *E. coli* und *B. subtilis* sind klar voneinander abzugrenzen. Die Peaks von *B. subtilis* sind in der Basis viel breiter und von der Anzahl geringer. Die Kultivierung dieser beiden Arten in einem Versuchsansatz würde eine Identifizierung stark erschweren. Die Peaks überlagern sich und wären nicht zweifelsfrei zuzuordnen. Das Ramanspektrum des Flusswasserbiofilms auf Stahl zeigt dies in geeigneter Weise. Die Auflösung des Spektrums ist sehr gering, weshalb eine stoffliche Zuordnung nicht möglich ist. Der Einsatz der Raman-Spektroskopie gibt einen Ausblick auf die zukünftige Untersuchung zur Neigung zum Biofouling neuer Materialien. Wenn die spektroskopische Analyse des Biofilms einen Rückschluss auf dessen Zellzahl und Biomasse ermöglicht, kann die Neigung zum Biofouling neuer Materialien über dieses indirekte Verfahren bestimmt werden. Dies ist besonders hilfreich für Skalierungsversuche und eine schnelle Bestimmung anlagenspezifischer Parameter wie bspw. die Wärmeübergangminderung durch Biofilmdicke oder die Festsetzung der Reinigungsintervalle. Durch die Nutzung foulingoptimierter Folien kann das von Wilson 2003 dargestellte Reinigungsverfahren stark vereinfacht werden. Sinkt der Wärmeübergang, werden die Folien ausgetauscht. Personal und Ressourcen zur Erstellung und Durchführung der Reinigungspläne können eingespart und der Einsatz von Antifoulingmitteln stark reduziert werden.

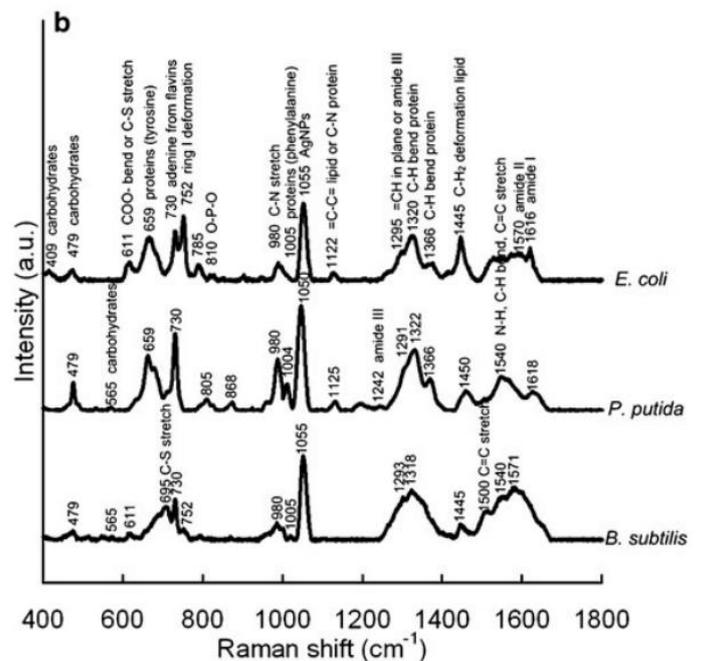


Abbildung 29 Ramanspektren verschiedener Arten auf Glas, aus Chao et al. 2012

VI. Ausblick

Die Biomasse auf Stahl ist vielfach höher als die Biomasse der am besten besiedelten Polymerfolie (PET). Die Nutzung von kostengünstigen Kunststoffen ist damit eine kostenminimierende und technische Alternative zum Einsatz von Stahl als wärmeübertragendes Element.

Untersuchungen zur Materialabhängigkeit der Besiedlung von Stahl und Kunststoff sind für die Untersuchung materialunabhängiger materialwissenschaftlicher Parameter essentiell. Durch einen materialunabhängigen Parameter wird das Biofouling von Metallen und Kunststoffen vergleichbar.

Um die in der Diskussion dargestellte Hypothese, dass Bakterien die Oberflächenenergie eines Substrates überwinden können, zu untersuchen, sollte die Auswirkung von Corona- und Plasma-Vorbehandlung tiefgreifender untersucht werden. Zusätzlich zur Oberflächenrauigkeit sollten weitere Verfahren zur Beschreibung des Biofoulings von Oberflächen untersucht werden, die mit der Zellzahl in Zusammenhang gebracht werden können. Da die EPS von Biofilm als klebrige Substanz charakterisiert wird, sollte zur positiven Zielerreichung die von der Oberflächenenergie abhängige Kohäsions- und Adhäsionskraft des Biofilms untersucht werden. Dazu können die in der Klebstoffindustrie etablierten Verfahren nach DIN EN 1943: 2003 und DIN EN 1939: 2003 auf biologische Systeme übertragen werden.

Um die Aspekte von Castonguay et al. 2005 aufzugreifen sollten Standardtests mit Reinkulturen von *E. coli* K12 etabliert werden, da Flusswasserproben einer natürlichen Umweltschwankung unterliegen. Durch die Daten einer Reinkultur können anlagentechnische Parameter jahreszeitenunabhängig bestimmt und miteinander verglichen werden. Des Weiteren sind die Bedingungen durch die Standardisierung vergleichbar zur technischen Realität, wodurch künftige Untersuchungen relevanter als bisherige Untersuchungen von anorganischen Salzlösungen als Modelmedium für das Fouling in Wärmeübertragern werden.

Die starke Korrelation der Zellzahl von *E. coli* K12 und Flusswasser verdeutlicht die gleiche Tendenz der Folienbesiedlung. Um diese Tendenz in der Biomasse zu untersuchen, sollten Daten zur Biomasse von *E. coli* K12 generiert werden.

Um eine positive Zielerreichung auch außerhalb der Initialbesiedlung zu gewährleisten, sollten Langzeitexperimente durchgeführt werden, bei denen die Veränderung der Biofilmdicke über die Zeit aufgenommen wird. Diese Arbeit zeigt, dass der Einsatz von Raman-Spektroskopie zielführend ist, da mit ihrer Hilfe eine klare Unterscheidung von Oberfläche und Biofilm erfolgt. Die Biofilmdicke ist ein wesentlicher, den Betrieb von Wärmeübertragern, beeinflussender Parameter. Je dicker der Biofilm wird, desto geringer wird der Wärmeübergang und desto höher die Kosten. Wenn von der Zellzahl und der Biomasse auf die chemische Biofilmzusammensetzung geschlossen werden kann, wird die Analyse weiterer Oberflächenparameter durch Raman-Spektroskopie noch schneller und effizienter.

5. Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. W. Manz für die Bereitstellung des Themas und die Betreuung bedanken.

Dr. J. Meier und Dr.-Ing A. Sax danke ich für die Übernahme des Amts der Zweit- und Drittprüferinnen und dem damit entgegengebrachten Interesse an meiner Masterarbeit.

Prof. Dr. H.-J. Bart und Dipl.-Ing. Sebastian Pohl danke ich für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Bei Daniel Heinitz möchte ich mich für die allgemeine Unterstützung bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Verwandten, die mich auf meinem Weg immer unterstützt haben.

Vielen Dank!

6. Literaturverzeichnis

- Abts, Georg. *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*. München: Carl Hanser Verlag, 2014.
- Akesso, Laurent, et al. „The potential of nano-structured silicon oxide type coatings deposited by PACVD for control of aquatic biofouling.“ *Biofouling*, 2008.
- Augustin, Wolfgang, Jiajie Thang, Ingmar Bialuch, Timo Geddert, und Stephan Scholl. „Modifizierte Oberflächenbeschichtungen zur Foulingminderung auf wärmeübertragenden Flächen.“ *Chemie Ingenieur Technik*, 2006.
- Augustin, Wolfgang, Jiajie Zhang, Ingmar Bialuch, Timo Geddert, und Stephan Scholl. „Modifizierte Oberflächenbeschichtungen zur Foulingminderung auf wärmeübertragenden Flächen.“ *Chemie Ingenieur Technik*, 2006.
- Awad, Mostafa M. *Fouling of Heat Transfer Surfaces*. Kroatien: Intech Europe, Heat Transfer-Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems.
- Baehr, Hans Dieter, und Karl Stephan. *Wärme- und Stoffübertragung*. Bochum/Stuttgart: Springer Vieweg, 2013.
- Bargel, Hans-Jürgen, und Günter Schulze. *Werkstoffkunde*. Bd. 11. Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 2012.
- Barrios, Gonzalez, Andres F., Ringjun Zuo, Yoshifumi Hashimoto, Li, Bentley, William E. Yang, und Thomas K. Wood. „Autoinducer 2 Controls Biofilm Formation in Escherichia Coli through a Novel Motility Quorum-Sensing Regulator.“ *Journal of Bacteriology*, 2006.
- BioSurfaceTechnologiesCorporation. „BioSurface Technologies Corporation.“ BioSurface Technologies Corporation. 2010. <http://www.biofilms.biz/wp-content/uploads/2014/07/DFR-Web-Pricing-14.pdf> (Zugriff am 26. 02 2015).
- Bohnet, M.W. „Crystallization fouling on heat transfer surfaces - 25 years research in Braunschweig.“ *Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities*, 2005.
- Brzozowska, Agata M., et al. „Biomimicking Micropatterned Surfaces and Their Effect on Marine Biofouling.“ *Langmuir*, 2014.
- Caixeta, Danila Soaris, et al. „Chemical sanitizers to control biofilms formed by two Pseudomonas species on stainless steel surface.“ *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 2010.
- Castonguay, Marie-Helene, et al. „Biofilm formation by Escherichia coli is stimulated by synergistic interactions and co-adhesion mechanisms with adherence-proficient bacteria.“ *Research in Microbiology*, 2005.
- Chao, Yuanqing, und Tong Zhang. „Surface-enhanced Raman scattering (SERS) revealing chemical variation during biofilm formation: from initial attachment to mature biofilm.“ *Anal Bioanal Chem*, 2012.
- Chen, Yaïie, Rebecca Howdyshell, Stanford Howdyshell, und Lu-Kwang Ju. „Characterizing pitting corrosion caused by a long-term starving sulfate-reducing bacterium surviving on carbon steel and effects of surface roughness.“ *Corrosion Science*, 2014.

- Cunault, C., C.H. Burton, und A.M. Pourcher. „The impact of fouling on the process performance of the thermal treatment of pig slurry using tubular heat exchangers.“ *Journal of Environmental Management*, 2013.
- Cunault, C., Y. Coquinot, C.H. Burton, S. Picard, und A.M. Pourcher. „Characteristics and composition of fouling caused by pig slurry in a tubular heat exchanger - Recommended cleaning systems.“ *Journal of Environmental Management*, 2013.
- Danese, Paul N., Leslie A. Pratt, und Roberto Kolter. „Exopolysaccharide Productin Is Required for Development of Escherichia coli K-12 Biofilm Architecture.“ *Journal of Bacteriology*, 2000.
- DEW, und Deutsche Edelstahlwerke. „Deutsche Edelstahlwerke.“ Deutsche Edelstahlwerke. 01. 03 2008. http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4301_de.pdf (Zugriff am 13. 02 2015).
- Dreiser, C., L.J. Krätz, und H.-J. Bart. „Polymer film heat exchanger for seawater desalination: prevention and cleaning of fouling deposits.“ *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2013: 296-301.
- Dreiser, Christian, und H.-J. Bart. „Challenges in design of polymer falling film heat exchangers.“ *Chemical engineering transactions*, 2012: 1351-1356.
- Dreiser, Christian, und Hans-Jörg Bart. „Solvent Interactions with Polymeric Heat Transfer Surfaces.“ *Journal of Materials Science and Engineering*, 2013: 591-600.
- Dreszer, C., H.-C. Flemming, A. Zwijnenburg, und J.C., Vrouwenvelder, J.S. Kruithof. „Impact of biofilm accumulation on transmembrane and feed channel pressure drop: Effects of crossflow velocity, feed spacer and biodegradable nutrient.“ *Water Research, ScienceDirect*, 2014.
- Fuchs, Georg, und Hans G. Schlegel. *Allgemeine Mikrobiologie*. 8. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 2007.
- Garrett, Trevor Roger, Manmohan Bhakoo, und Zhibing Zhang. „Bacterial adhesion and biofilms on surfaces.“ *Progress in Natural Science*, 2008.
- Gautam, Chandan Kumar, Amit Kumar Srivastav, Shivendra, Madhav, Mukund Bind, und Shanthi V. „An insight into biofilm ecology and its applied aspects.“ *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2013.
- Habenicht, Gerd. *Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Bd. 3. Auflage. München: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1997.
- Hammann, GmbH. *COMPRESX®: Impulse für saubere Rohrleitungen*. Hammann GmbH. kein Datum. <http://compresx.de/compresx/> (Zugriff am 19. 03 2015).
- Hesse, Manfred, Herbert Meier, und Bernd Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2012.
- Hocevar, Matej, Monika Jenko, Matjaz Godec, und Damjana Drobne. „An overview of the influence of stainless-steel surface properties on bacterial adhesion.“ *Materials in technology*, 2014.

- Horiba, Ltd. *What is confocal Raman microscopy?* kein Datum.
<http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-academy/raman-faqs/what-is-confocal-raman-microscopy/> (Zugriff am 19. 03 2015).
- IFAM, Fraunhofer- Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung.
Normenlexikon. Sammlung der klebtechnisch relevanten Normen und Richtlinien. Bremen: Fraunhofer IFAM, 2015.
- Ionescu, Andrei, et al. „Influence of matrix and filler fraction in biofilm formation on the surface of experimental resin-based composites.“ *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2015.
- Ishiyama, Edward. M., Francesco Coletti, Sandro Macchietto, W.R. Paterson, und D.I. Wilson.
 „Impact of Deposit Ageing on Thermal Fouling: Lumped Parameter Model.“ *Environmental and energy engineering*, 2010.
- Jalalirad, M.R., M.R. Malayeri, und R. Preimesser. „Online cleaning of tubular heat exchangers in water service systems using projectiles.“ *Desalination and Water Treatment*, 2012.
- Kaelble, D.H. „Dispersion-polar surface tension properties of organic solids.“ *Journal of Adhesion*, 1970.
- Kaiser, Wolfgang. *Kunststoffchemie für Ingenieure.* München, Wien: Carl Hanser Verlag, 2006.
- Krüss, GmbH. *Kontaktwinkel.* Krüss GmbH. kein Datum. <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/kontaktwinkel/> (Zugriff am 19. 03 2015).
- Lake, Markus. *Oberflächentechnik in der Kunststoffverarbeitung. Vorbehandeln, Beschichten, Funktionalisieren und Kennzeichnen von Kunststoffoberflächen.* München: Hanser-Verlag, 2009.
- Lambert, Joseph B., Scott Gronert, Shurvellm Herbert F., und David A. Lightner. *Spektroskopie. Sturkturaufklärung in der Organischen Chemie.* München: Pearson Deutschland GmbH, 2012.
- Lin-Vien, Daimay, Norman B. Colthup, William G. Fateley, und Jeanette G. Grasselli. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules.* San Diego: Academic Press Inc, 1991.
- Lorenzetti, Martina, et al. „The influence of surface modification on bacterial adhesion to titanium-based substrates.“ *Applied Materials & Interfaces*, 2015.
- Marchand, Sophie, Jan De Block, Valerie De Jonghe, An Coorevits, Marc Heyndrickx, und Lieve Herman. „Biofilm formation in milk production and processing environments; influence on milk quality and safety.“ *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2012.
- McKeen, Laurence. *The Effects Of Sterilization On Plastics And Elastomers.* Waltham: Elsevier, 2012.
- Meesters, K.P.H., J.W. Van Groenestijn, und J. Gerritse. „Biofouling reduction in recirculating cooling systems through biofiltration of process water.“ *Water Research*, 2002.

- Meinke, Dipl.-Ing. (FH). *Oberflächenmesstechnik*. PDF. Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin. Labor Messtechnik FB 2. Berlin, 2013.
- Mogha, K.V., N.P. Shah, J.B. Prajapato, und A.R. Chaudhari. „Biofilm-A theat to dairy industry.“ *Indian Journal Dairy Science*, 2014.
- Moreira, J.M.R., J.S. Teodósio, M. Simóes, L.F. Melo, und F.J. Mergulhão. „Biofilm formation under trubulent conditions: external mass transfer versus shear stress.“ *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2013, Online Ausg.
- Moreira, Joana M.R., et al. „The effect of glucose concentration and shaking conditions on Escherichia coli biofilm formation in microtiter plates.“ *Chemical Engineering Science*, 2013.
- Moreira, Joana M.R., Manuel Simóes, Luís F. Melo, und Filipe J. Mergulhão. „Escherichia coli adhesion to surfces-a thermodynamic assessment.“ *Colloid Polymer Science*, 2014.
- Müller-Steinhagen, Hans. *Heat exchanger fouling. Mitigating and cleaning technologies*. London: Inst of Chemical Engineers UK, 2000.
- Oh, Yoo Jin, Yidan Cui, Hyunseok Kim, Yinhua Li, Peter Hinterdorfer, und Sungsu Park. „Characterization of Curli A Production on Living Bacterial Surfaces by Scanning Probe Microscopy.“ *Biophysical Journal*, 2012.
- Owens, D.K., und R.C. Wendt. „Estimation of surface free energy of polymers.“ *Journal of Applied Polymer Science*, 1969.
- Pocius, Alphonsus V. *Adhesion and Adhesives Technology. An Introduction*. Bd. 2. Auflage. Maplewood: Carl Hanser Verlag, 2002.
- Pogiatzis, T.A., V.S. Vassiliadis, F.J. Mergulhão, und D.I. Wilson. „Choosing when to clean and how to clean biofilms in heat exchangers.“ *Heat Transfer Engineering*, 2015.
- . „When to clean, how to clean: Biofilms.“ *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2013, Online Ausg.
- Pratt, Leslie, und Roberto Kolter. „Genetic analysis of Escherichia coli biofilm formation: roles of flagella, motility, chemotyxis and type I pili.“ *Molecular Microbiology*, 1998.
- Prigent-Combaret, Claire, Eva: Vidal, Olivier Brombacher, Arnaud Ambert, Philippe Lejeune, Paolo Landini, und Corinne Dorel. „Complex Regulatory Network COntrols Initial Adhesion and Biofilm Formation in Escherichia coli via Regulation of the csgD Gene.“ *Journal of Bacteriology*, 2001.
- Rabel, W. „Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren.“ *Farbe und Lack*, 1971.
- Radicone, M. „Control of bio-fouling in ground and salt water plate heat exchangers using iodinated bubble infusion. Two case studies.“ *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2013.
- Reineke, Walter, und Michael Schlömann. *Umweltmikrobiologie*. 1. Auflage. München: Spektrum Akademischer Verlag, 2007.

- Reisner, Andreas, Janus A.J. Haagensen, Mark A. Schembri, Ellen L. Zechner, und Soren Molin. „Development and maturation of Escherichia coli K-12 biofilms.“ *Molecular Microbiology*, 2003.
- Simões, Manuel, Lúcia C. Simões, und Maria J. Vieira. „A review of current and emergent biofilm control strategies.“ *LWT - Food Science and Technology*, 2010.
- Tanji, Yasunori, Takaaki Nishihara, und Kazuhiko Miyanaga. „Monitoring of biofilm in cooling water system by measuring lactic acid consumption rate.“ *Biochemical Engineering Journal*, 2007.
- Teodósio, J.S., M. Simões, M.A. Alves, L.F. Melo, und F.J.M. Mergulhão. „Setup and validation of flow cell systems for biofouling simulation in industrial settings.“ *Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2011.
- Thom, Moritz, Holger Schmidt, Silke Wieprecht, und Sabine U. Gerbersdorf. „Physikalische Modellversuche zur Untersuchung des Einflusses von Biofilm auf die Sohlenstabilität.“ *WasserWirtschaft*, 2012.
- VDI- Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, x. *VDI- Wärmeatlas*. Darmstadt: Springer Vieweg, 2013.
- Wilson, D.I. „Challenges in cleaning: Recent developments and Future Prospects.“ Refereed Proceedings. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning: Fundamentals and Applications*. 2003. <http://dc.engconfintl.org/heatexchanger/21> (Zugriff am 20. 02 2015).
- Wu, S. „Calculation of interfacial tension in polymer systems.“ *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1971.
- Yang, Q., D.I. Wilson, S. Chang, und L. Shi. „A new approach for mitigating biofouling by promoting online cleaning using a sacrificial paraffin coating.“ *Proceedings of the International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2013, Online Ausg.
- Yang, Qianpeng, D. Ian Wilson, Siyuang Chang, und Lin Shi. „A new approach for mitigating biofouling by promoting online cleaning using a sacrificial paraffin coating.“ *Heat Transfer Engineering*, 2014.
- Yang, Qianpeng, D. Ian Wilson, Xiaodong Chen, und Lin Shi. „Experimental investigation of interactions between the temperature field and biofouling in a synthetic treated sewage stream.“ *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 2013.
- Zhao, Q., C. Liu, Y. Liu, und S. Wang. „Bacterial and protein adhesion on ni-p-ptfe coated surfaces.“ *Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, 2007.
- Zisman, W.A. „Influence of constitution on adhesion.“ *Industrial and Engineering Chemistry*, 1963.

7. Anhang

Nährmedium

Microorganisms



381. LB (Luria-Bertani) MEDIUM

Tryptone	10.0	g
Yeast extract	5.0	g
NaCl	10.0	g
Distilled water	1000.0	ml

Adjust pH to 7.0.

Oberflächenspannung

Polysulfon Corona

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

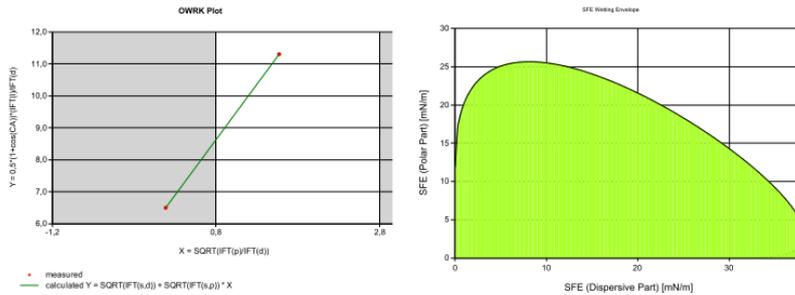
Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 44,4 ± 0,16

DispersePt(IFT(s,d)) : 32,4 ± 0,11

PolarPt(IFT(s,p)) : 12 ± 0,05

(this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	66,5	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	37,7	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 30 Oberflächenspannung PSU Corona Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

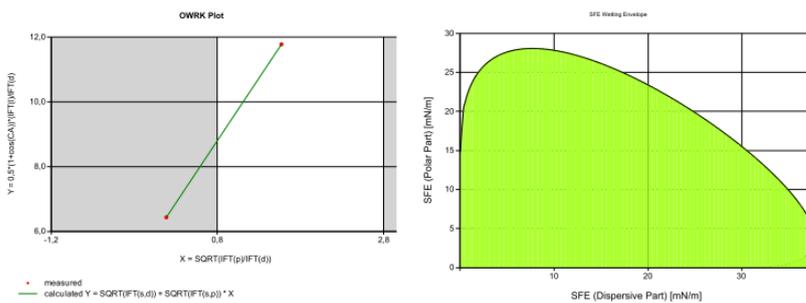
Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 45,5 ± 0,05

DispersePt(IFT(s,d)) : 30,6 ± 0,03

PolarPt(IFT(s,p)) : 14,8 ± 0,02

(this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	39,4	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	62,8	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 31 Oberflächenspannung PSU Corona Unterseite

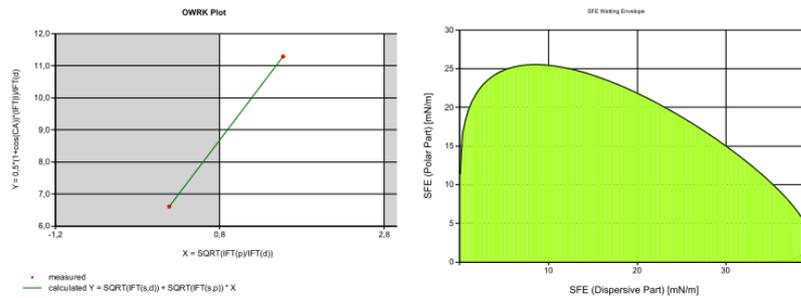
Polysulfon

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : $45,3 \pm 0,1$
 DispersePt(IFT(s,d)) : $33,9 \pm 0,07$
 PolarPt(IFT(s,p)) : $11,4 \pm 0,03$
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	66,6	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	34,8	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

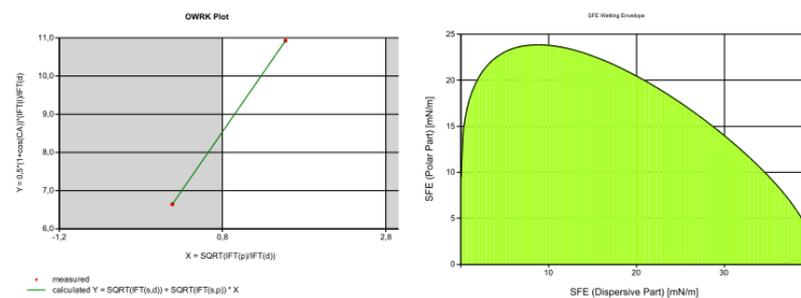
Abbildung 32 Oberflächenspannung PSU Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : $44,6 \pm 0,05$
 DispersePt(IFT(s,d)) : $35,1 \pm 0,03$
 PolarPt(IFT(s,p)) : $9,5 \pm 0,02$
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	33,9	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	69,4	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 33 Oberflächenspannung PSU Unterseite

Polyetheretherketon 1000

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

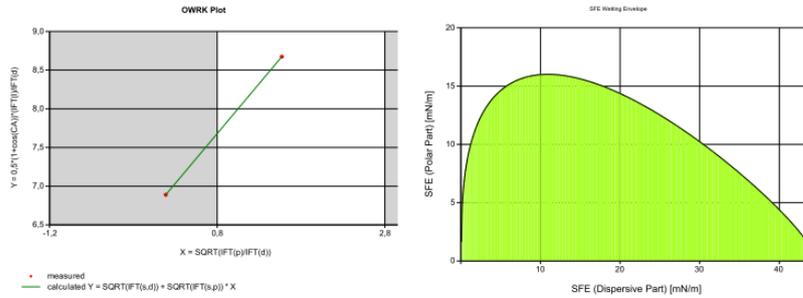
Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 45,1 ± 0,02

DispersePt(IFT(s,d)) : 43,4 ± 0,02

PolarPt(IFT(s,p)) : 1,7 ± 0,01

(this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	85,8	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	26,2	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 34 Oberflächenspannung PEEK 1000 Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

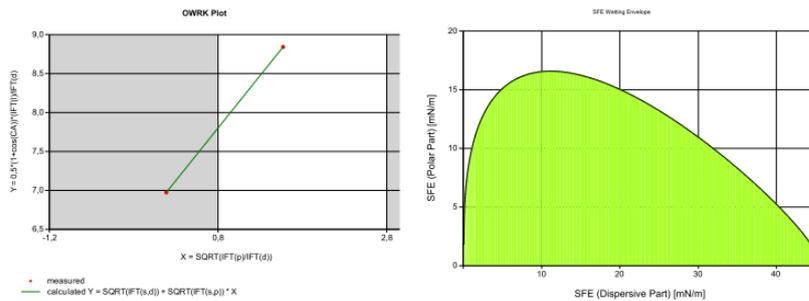
Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 46,1 ± 0,03

DispersePt(IFT(s,d)) : 44,3 ± 0,03

PolarPt(IFT(s,p)) : 1,8 ± 0,01

(this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	23,0	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	84,6	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 35 Oberflächenspannung PEEK 1000 Unterseite

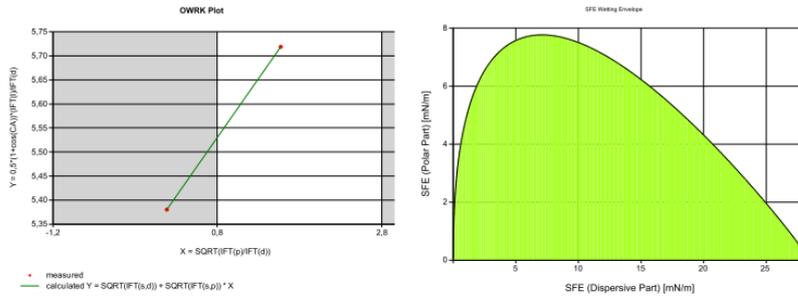
Polypropylen

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 28,4
 DispersePt(IFT(s,d)) : 28,3
 PolarPt(IFT(s,p)) : 0,1
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	107,0	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	61,2	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

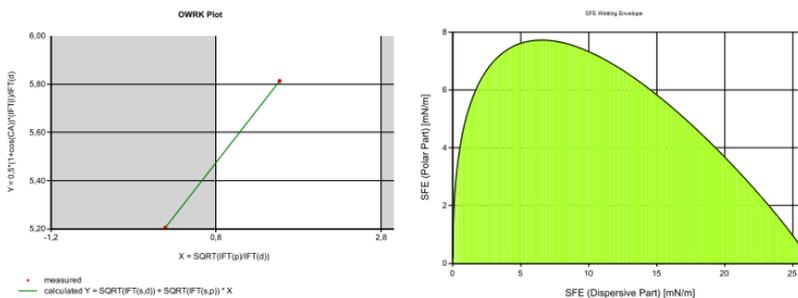
Abbildung 36 Oberflächenspannung PP Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 26,2
 DispersePt(IFT(s,d)) : 26
 PolarPt(IFT(s,p)) : 0,2
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	64,3	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	106,3	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 37 Oberflächenspannung PP Unterseite

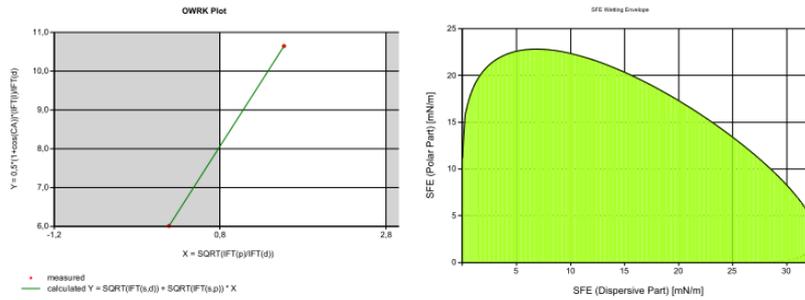
Polyetheretherketon 1103

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 38,5
 DispersePt(IFT(s,d)) : 27,4
 PolarPt(IFT(s,p)) : 11,2
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	71,5	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	49,0	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

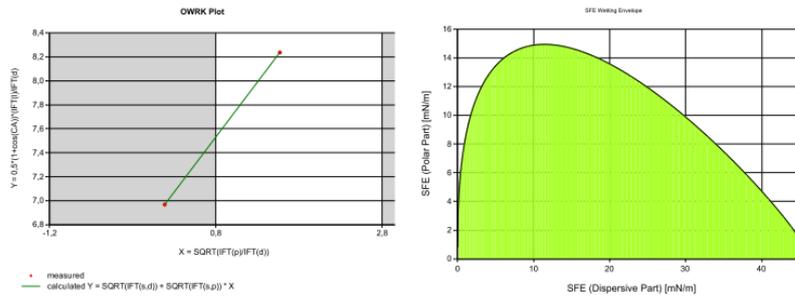
Abbildung 38 Oberflächenspannung PEEK 1103 Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : 46,5 ± 0,02
 DispersePt(IFT(s,d)) : 45,6 ± 0,02
 PolarPt(IFT(s,p)) : 0,8 ± 0
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	23,2	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	88,9	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 39 Oberflächenspannung PEEK 1103 Unterseite

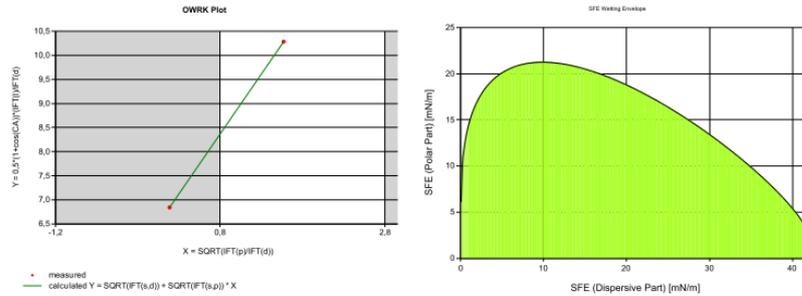
Polyethylenterephthalat

Oberseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : $45,4 \pm 0,05$
 DispersePt(IFT(s,d)) : $39,2 \pm 0,03$
 PolarPt(IFT(s,p)) : $6,2 \pm 0,02$
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	water	74,2	72,10	19,90	52,20
2	Single SDM	diiodo-methane	27,8	50,00	47,40	2,60

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

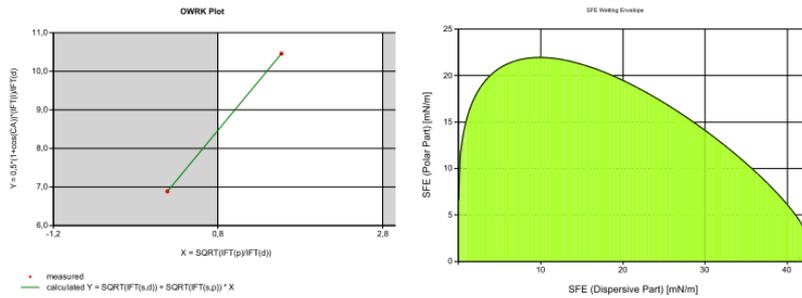
Abbildung 40 Oberflächenspannung PET Oberseite

Unterseite

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : $46,1 \pm 0,04$
 DispersePt(IFT(s,d)) : $39,5 \pm 0,02$
 PolarPt(IFT(s,p)) : $6,6 \pm 0,03$
 (this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	26,3	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	72,9	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 41 Oberflächenspannung PET Unterseite

Austenitischer Stahl 1.4301

Calculation Method : Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

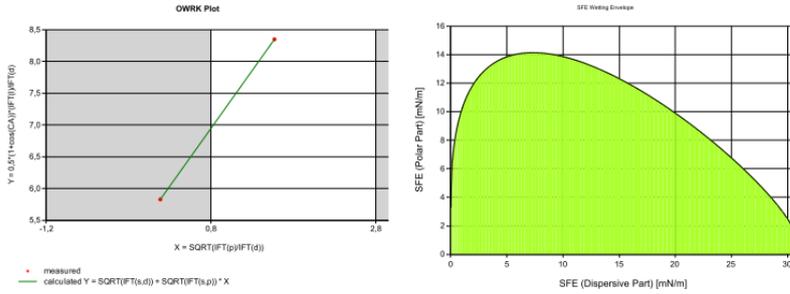
Calculated Values [mN/m]:

Total IFT(IFT(s)) : $32,5 \pm 0,12$

DispersePt(IFT(s,d)) : $29,2 \pm 0,1$

PolarPt(IFT(s,p)) : $3,3 \pm 0,02$

(this result is calculated with mean contact angle of substance)



Measuring Data

N	Measurement Name	Liquid Name	CA [deg.]	IFT(l) [mN/m]	IFT(d) [mN/m]	IFT(p) [mN/m]
1	Single SDM	diiodo-methane	52,7	50,00	47,40	2,60
2	Single SDM	water	88,1	72,10	19,90	52,20

N - Run Number; CA - Contact Angle; IFT(l) - Liquid Surface Tension; IFT(d) - Disperse Part; IFT(p) - Polar Part.

Abbildung 42 Oberflächenspannung austenitischer Stahl 1.4301

Oberflächenrauigkeit

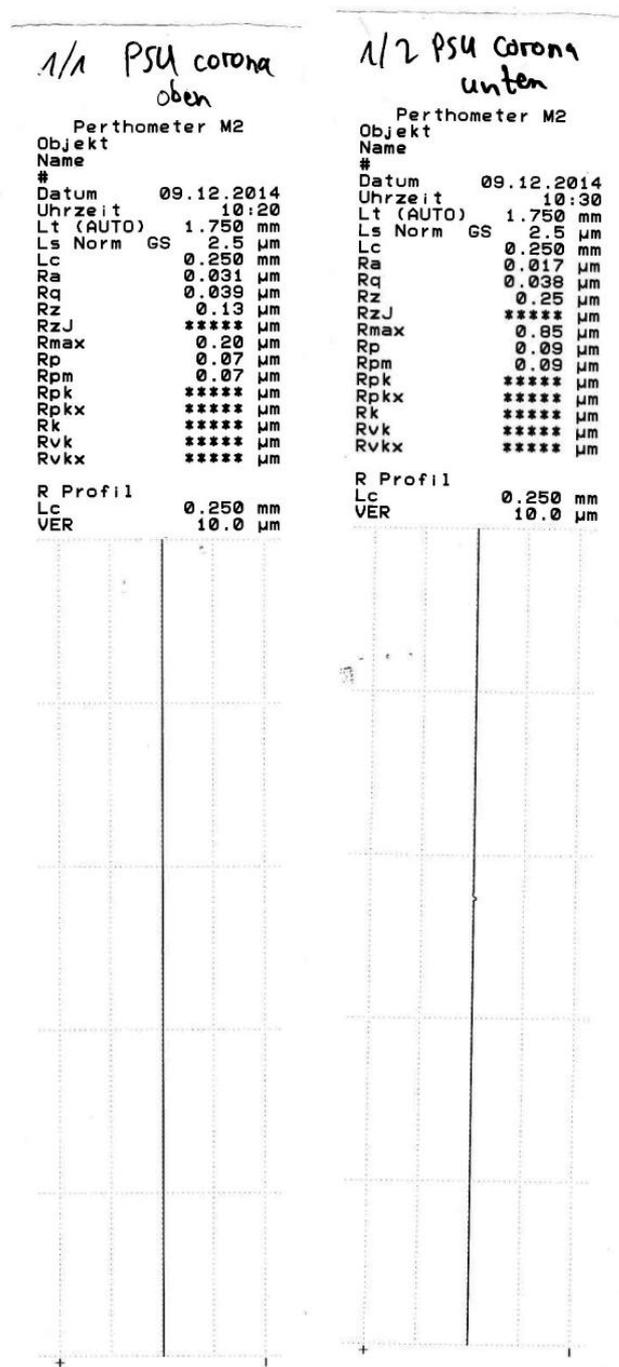


Abbildung 43 Oberflächenrauigkeit PSU Corona

2/1 PSU ut
oben

Perthometer M2
Objekt
Name

Datum 09.12.2014
Uhrzeit 10:18
Lt (AUTO) 1.750 mm
Ls Norm GS 2.5 µm
Lc 0.250 mm
Ra 0.027 µm
Rq 0.043 µm
Rz 0.24 µm
RzJ ***** µm
Rmax 0.70 µm
Rp 0.13 µm
Rpm 0.13 µm
Rpk ***** µm
Rk ***** µm
Rvk ***** µm
Rvkx ***** µm

R Profil
Lc 0.250 mm
VER 10.0 µm



2/2 PSU ut
unten

Perthometer M2
Objekt
Name

Datum 09.12.2014
Uhrzeit 10:18
Lt (AUTO) 1.750 mm
Ls Norm GS 2.5 µm
Lc 0.250 mm
Ra 0.022 µm
Rq 0.027 µm
Rz 0.12 µm
RzJ ***** µm
Rmax 0.16 µm
Rp 0.07 µm
Rpm 0.07 µm
Rpk ***** µm
Rk ***** µm
Rvk ***** µm
Rvkx ***** µm

R Profil
Lc 0.250 mm
VER 10.0 µm

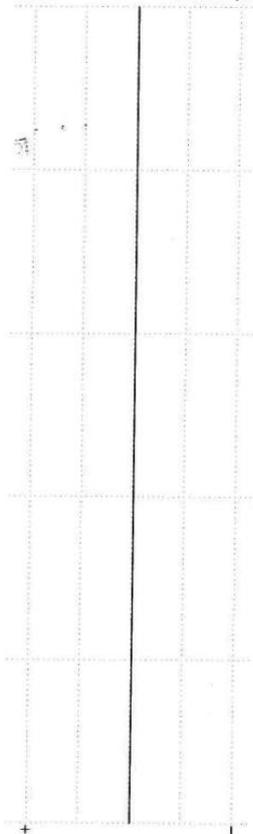


Abbildung 44 Oberflächenrauigkeit PSU

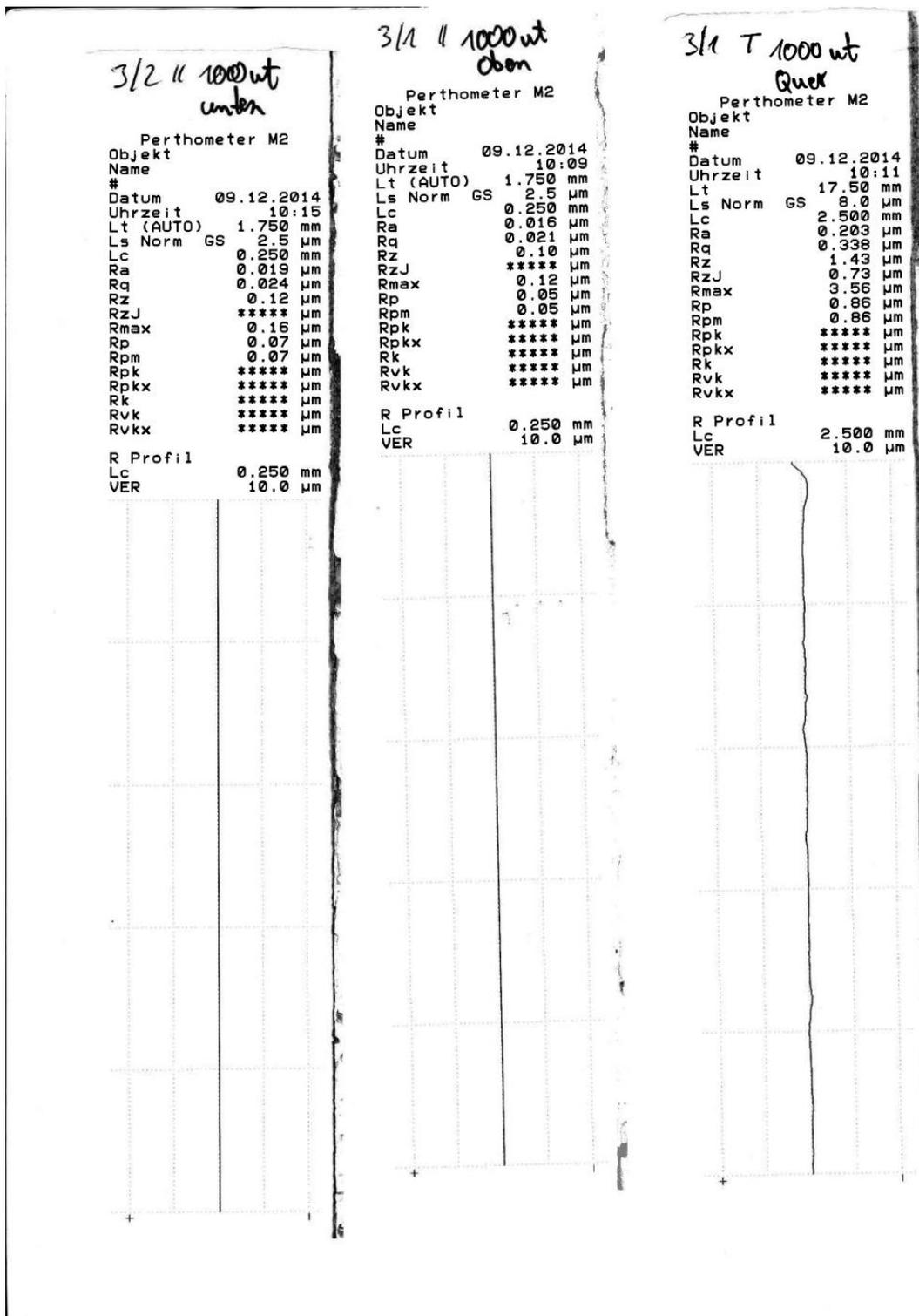


Abbildung 45 Oberflächenrauigkeit PEEK 1000

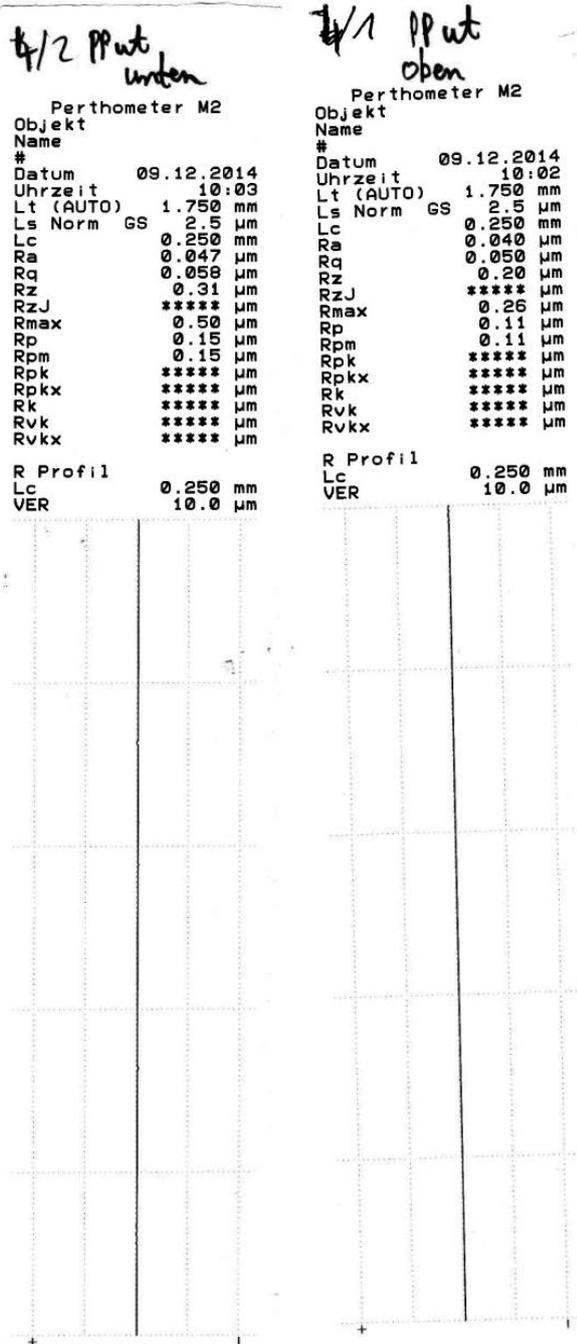


Abbildung 46 Oberflächenrauigkeit PP

S/2 1103 wt
unten

S/1 1103 wt
oben

Perthometer M2
Objekt Name

Datum 09.12.2014
Uhrzeit 10:05
Lt (AUTO) 5.600 mm
Ls Norm GS 2.5 μ m
Lc 0.800 mm
Ra 0.914 μ m
Rq 1.141 μ m
Rz 5.81 μ m
RzJ 3.32 μ m
Rmax 6.32 μ m
Rp 3.02 μ m
Rpm 3.02 μ m
Rpk 1.16 μ m
Rpkx 2.18 μ m
Rk 2.90 μ m
Rvk 1.02 μ m
Rvkx 1.59 μ m
R Profil
Lc 0.800 mm
VER 10.0 μ m

Perthometer M2
Objekt Name

Datum 09.12.2014
Uhrzeit 10:04
Lt (AUTO) 5.600 mm
Ls Norm GS 2.5 μ m
Lc 0.800 mm
Ra 0.852 μ m
Rq 1.073 μ m
Rz 5.70 μ m
RzJ 2.97 μ m
Rmax 6.67 μ m
Rp 3.19 μ m
Rpm 3.19 μ m
Rpk 1.26 μ m
Rpkx 2.89 μ m
Rk 2.65 μ m
Rvk 0.80 μ m
Rvkx 1.53 μ m
R Profil
Lc 0.800 mm
VER 10.0 μ m

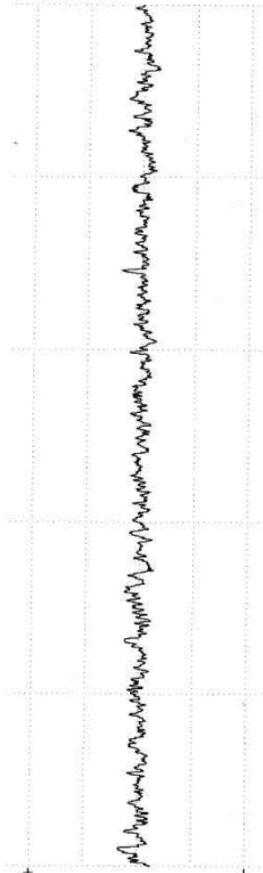
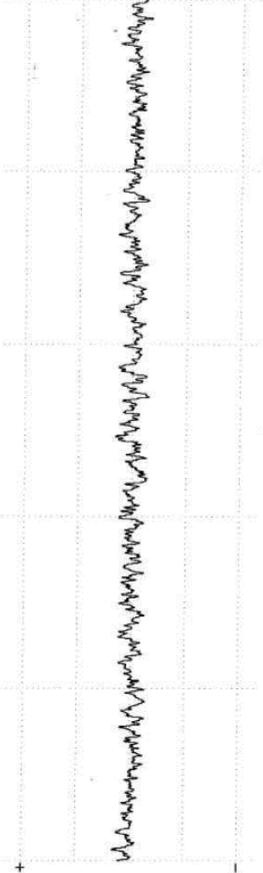


Abbildung 47 Oberflächenrauigkeit PEEK 1103

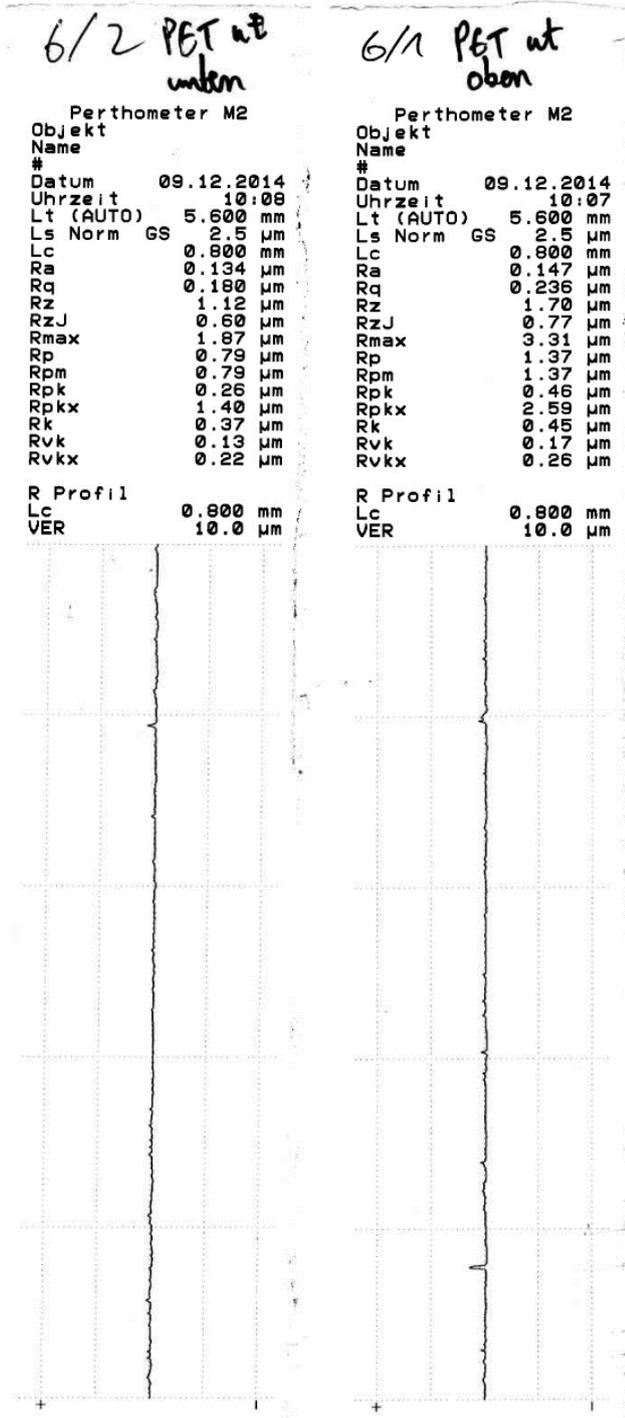


Abbildung 48 Oberflächenrauigkeit PET

Rohdaten Zellzahl *E. coli* K12

Tabelle 9 Rohdaten Zellzahl *E. coli* K12

Datum	Bild	PSU Corona	PP	PEEK 1000	PP	PEEK 1103	PET
04.11.2014	1	635	2185	909	3243	2068	768
04.11.2014	2	490	3416	959	3766	2835	1230
04.11.2014	3	2186	3500	558	3137	1974	1250
04.11.2014	4	3735	2548	759	4300	1706	742
04.11.2014	5	2198	3094	728	2960	1853	873
06.11.2014	1	2296	4081	307	3852	2058	478
06.11.2014	2	2325	2824	359	3358	1841	460
06.11.2014	3	1603	3583	309	3714	2108	497
06.11.2014	4	1199	3378	1482	3640	1538	347
06.11.2014	5	1147	4064	1503	1828	2283	324
18.11.2014	1	2108	3352	793	2923	866	595
18.11.2014	2	3855	3820	895	2964	1115	401
18.11.2014	3	2800	3390	415	3804	933	480
18.11.2014	4	3020	3302	395	2574	978	680
18.11.2014	5	3200	3197	360	2183	809	681
25.11.2014	1	2649	2615	371	3031	-	380
25.11.2014	2	2017	2265	249	2366	-	278
25.11.2014	3	2287	2891	208	3774	-	378
25.11.2014	4	2607	2257	222	1950	-	-
25.11.2014	5	2417	2393	305	2240	-	-

Rohdaten Zellzahl Flusswasser

Tabelle 10 Rohdaten Zellzahl Flusswasser

Datum	Bild	PSU Corona	PSU	PEEK 1000	PP	PEEK 1103	PET	Stahl 1.4301	Stahl 1.4301	Stahl 1.4301
28.11.2014	1	903	2664	3114	2862	1410	1572	-	-	-
28.11.2014	2	763	2647	2711	3081	2253	2143	-	-	-
28.11.2014	3	1130	2789	2100	2534	2103	1949	-	-	-
28.11.2014	4	830	2476	2266	1813	2369	2709	-	-	-
28.11.2014	5	666	2474	2578	2614	2712	2559	-	-	-
04.12.2014	1	1680	3195	785	-	1086	1214	-	-	-
04.12.2014	2	2385	2528	433	-	1805	1104	-	-	-
04.12.2014	3	2407	-	231	-	1872	718	-	-	-
04.12.2014	4	1874	-	-	-	1862	2156	-	-	-
04.12.2014	5	1147	1589	358	-	1664	-	-	-	-
20.02.2015	1	-	-	-	-	-	-	1185	896	1200
20.02.2015	2	-	-	-	-	-	-	1889	1223	942
20.02.2015	3	-	-	-	-	-	-	1065	900	978
20.02.2015	4	-	-	-	-	-	-	966	1113	1058
20.02.2015	5	-	-	-	-	-	-	1008	955	1013
23.02.2015	1	530	998	410	1027	735	620	981	-	-
23.02.2015	2	500	972	366	1038	1034	558	999	-	-
23.02.2015	3	705	949	435	889	877	788	868	-	-
23.02.2015	4	589	920	380	894	932	775	802	-	-
23.02.2015	5	551	1020	258	970	981	859	846	-	-

Rohdaten Biomasse Flusswasser

Tabelle 11 Rohdaten Biomasse Flusswasser

12.12.2014	Polysulfon corona	17,8241	17,8253	0,0012	1,20
12.12.2014	Polysulfon	18,2053	18,2064	0,0011	1,10
12.12.2014	Polyetheretherketon 1000	16,2565	16,2575	0,001	1,00
12.12.2014	Polypropylen	17,5203	17,5215	0,0012	1,20
12.12.2014	Polyetheretherketon 1103	17,6847	17,6864	0,0017	1,70
12.12.2014	Polyethylenterephthalat	16,7101	16,7115	0,0014	1,40
19.12.2014	Polysulfon corona	16,5157	16,5167	0,001	1,00
19.12.2014	Polysulfon	17,8556	17,8564	0,0008	0,80
19.12.2014	Polyetheretherketon 1000	17,9641	17,9647	0,0006	0,60
19.12.2014	Polypropylen	46,2433	46,2446	0,0013	1,30
19.12.2014	Polyetheretherketon 1103	47,8718	47,8729	0,0011	1,10
19.12.2014	Polyethylenterephthalat	48,8904	48,8915	0,0011	1,10
26.01.2015	Polysulfon corona	16,0088	16,0105	0,0017	1,70
26.01.2015	Polysulfon	17,6361	17,6381	0,002	2,00
26.01.2015	Polyetheretherketon 1000	16,6494	16,6509	0,0015	1,50
26.01.2015	Polypropylen	16,4651	16,4668	0,0017	1,70
26.01.2015	Polyetheretherketon 1103	17,6647	17,6663	0,0016	1,60
26.01.2015	Polyethylenterephthalat	18,0573	18,0596	0,0023	2,30
29.01.2015	Stahl	96,6767	96,6895	0,0128	12,80

Daten-CD

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Marco Madzgalla, geb. 12.03.1989, an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ort, Datum

Unterschrift