

**UMEX GmbH Dresden**

**Hochschule Magdeburg Stendal  
Fachbereich Chemie/Pharmatechnik**

**Photokatalytischer Abbau von Arzneimittelreststoffen in  
Problemabwässern mittels UV-Strahlung und Mineralien**

Abschlussbericht  
21689

Jens Hartmann  
Andreas Meyer

Dresden, 01.09.2006

## Projektkennblatt

## Inhaltsverzeichnis

### **1. Einleitung**

### **2. Ausgangssituation**

### **3. Ergebnisse**

#### **3.1. Aufbau und Testung einer Technikumsanlage zur photokatalytischen Abwasserbehandlung**

3.1.1. Beschreibung der Anlage

3.1.2. Messtechnik und Analytik

3.1.3. Verfahrensbeschreibung

#### **3.2. Katalysatorentwicklung und Optimierung des Verfahrens**

3.2.1. Auswahl von Mineralien

3.2.2. Präparation von Photokatalysatoren auf Trägermaterialien

3.2.3. Adsorptionsversuche

3.2.4. Screening-Ergebnisse

3.2.5. Eigenschaften des nano-Titandioxid-Katalysators

3.2.6. Ergebnisse des Abbaus von Diclofenac in der Anlage

#### **3.3. Untersuchungen praxisnaher Abwässer**

3.3.1. Mischung aus Pharmaka in Wasser

3.3.2. Zytostatikum MTX in Abwasser

3.3.3. Phenazon in Trinkwasser

3.3.4. Solarkatalyse zur Entfärbung eines Farbstoffes in Schwefelsäure

### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

### **Anhang**

## Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

## Verzeichnis von Begriffen und Abkürzungen

## Zusammenfassung

## 1. Einleitung

In Deutschland sind derzeit in der Human- und Veterinärmedizin rund 3000 unterschiedliche Wirkstoffe zugelassen, die in einer weitaus höheren Anzahl von Arzneimitteln verwendet werden dürfen. Über verschiedene Eintragswege gelangen diese Stoffe bzw. deren stabile Metaboliten in die Umwelt.

Das Besondere an diesen biologischen Wirkstoffen sind deren Wechselwirkungen mit Organismen der Umwelt. So führte beispielsweise die Anwesenheit von Hormonsubstanzen, die biologisch nicht abgebaut wurden, zu direkt erkennbaren Wechselwirkungen, die man für eine Feminisierung von männlichen Fischen in den Abläufen von kommunalen Kläranlagen verantwortlich macht. Bei anderen Wirkstoffen (Antibiotika, Lipidsenker, Zytostatika) besteht die Gefahr, dass eine Anreicherung dieser Stoffe im Grundwasser eine Kontamination des Trinkwassers nach sich ziehen kann. Über weitere Wechselwirkungen von pharmazeutisch wirksamen Stoffen und unserer Flora und Fauna wird derzeit intensiv geforscht und diskutiert. Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines Verfahrens zur Beseitigung von emittierten ökologisch bedenklichen Wirkstoffen in Oberflächengewässern aus der Testung, Produktion bzw. Nutzung von Arzneimitteln (Pharmaproduktion, Krankenhausabwässer und Haushalte). Das Vorhaben basiert auf dem photokatalytischen Abbau von Arzneimittelstoffen unter der Wirkung von UV-Licht. Als Katalysatoren sollten natürliche und synthetische Mineralien auf Basis von Titan- und Silizium-Verbindungen eingesetzt werden. Das Projekt, geleitet und koordiniert durch die Fa. UMEX GmbH Dresden, wurde in drei Teilaufgaben gegliedert:

1. Aufbau und Testung einer 10 Liter-Technikumsanlage zur photokatalytischen Nassoxidation von Arzneimitteln und Hilfsstoffen in wässriger Lösung im Kreislauf
2. Optimierung des Verfahrens und der Katalysator- Immobilisierung sowie die analytische Identifizierung der entstehenden Metaboliten
3. Untersuchung praxisnaher Prozessabwässer u.a. aus der Pharmaproduktion

Diese Aufgaben wurden in enger Kooperation mit dem FB Chemie/Pharmatechnik der Hochschule Magdeburg-Stendal (FH) und der Salutas Pharma GmbH Barleben realisiert.

Am Ende des Projektes steht nun ein Verfahrensvorschlag, der es prinzipiell dem Antragsteller UMEX Dresden ermöglicht, das Konzept auf dem Markt zu etablieren. Für eine breitere Anwendung macht sich jedoch eine wesentlich umfassendere Untersuchung und

Optimierung notwendig. Daher wird zeitgleich ein II. Teilvorhaben bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) beantragt.

## 2. Ausgangssituation

Verschiedene Abwasserreinigungsverfahren zur verbesserten Elimination von organischen Reststoffen werden derzeit getestet bzw. sind bereits in praktischer Anwendung vor und nach einer biologischen Reinigungsstufe. Da pharmazeutisch wirksame Stoffe allgemein biologisch schwer abbaubar sind, ergeben sich für die Entfernung solcher Stoffe vor allem aufwändige physikalisch-chemische Trennverfahren (Membrantechniken, Aktivkohlefilter) oder oxidativ chemische Verfahren (Ozon, Photooxidation oder kombinierte Prozesse "Advanced Oxidation Processes" - AOP). Ein entscheidender Nachteil der Membrantechniken ist die Frage nach der Entsorgung der aufkonzentrierten Wirkstoffe. Zudem sind Investitions- und Wartungsaufwand für diese Trenntechnik sehr hoch. Bei den oxidativen Verfahren liegen die Betriebskosten für das Ozonverfahren und für die Photooxidation im Bereich von 0,03 - 0,12 Euro/m<sup>3</sup>. Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft und Technik sind folgende Kriterien für die Wahl zur Photolyse als Abbaumethode von entscheidender Bedeutung:

- Die Grundlagenforschung ist auf dem Gebiet der Photolyse und Photokatalyse sehr weit vorangeschritten, sodass zahlreiche Informationen aus der Literatur auswertbar und verwendbar sind.
- Es erfolgt bei dieser Methode kein zusätzlicher Chemikalieneintrag von Oxidationsmitteln, die anschließend über Fällung (Schlämme) oder Adsorption (Aktivkohle) entsorgt werden müssten.
- Biologisch schwer abbaubare oder nicht abbaubare Stoffe können entweder vollständig zu Kohlendioxid, Wasser, Salzsäure und mineralischen „Salzen“ reagieren oder sie können in biologisch abbaubare Metabolite überführt werden.
- Der Prozess einer Photooxidation erfolgt kontinuierlich, ist wartungsarm und besitzt eine hohe Betriebsstabilität.

Hauptkritikpunkt bei der Anwendung der Photooxidation ist die relativ lange Reaktionszeit, um einen Problemstoff abzubauen bzw. mineralisieren zu können. Folgende Parameter beeinflussen die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens entscheidend:

- (a) Design und Volumen eines Photoreaktors insbesondere die Art und Leistung der Strahler
- (b) Die Konzentration der abzubauenen Stoffe in Wasser

(c) Umgebungsbedingungen (wie z.B. Temperatur) und

(d) Verwendung von Katalysatoren bzw. zusätzlicher Oxidationsmittel

Da die zu erwartenden Konzentrationen der abzubauenen Wirkstoffe in Problemabwässern eher klein (im Bereich von  $\mu\text{g/l}$ ) und die Umgebungsbedingungen für Fließ- und Abwässer relativ ähnlich sind, werden vor allem das Design einer Photolyse-Anlage (a) und die gezielte Anwendung spezieller Katalysatoren (d) wichtige Parameter für einen schnellen Abbau von organischen Wirkstoffen in Wasser sein.

Nach der vorliegenden Literatur ist Titandioxid als Photokatalysator besonders geeignet. Auch andere Halbleiter mit Bandlücken zwischen 2,2 und 3,9 eV wurden bereits umfassend untersucht. Die Halbleiteroberfläche stellt dabei die Adsorptionsplätze für die Substrate zur Verfügung, absorbiert Licht der Energie ihrer Bandlücke, und wandelt es dann in redoxaktive Oberflächenzentren um.

Grundlage der Fotokatalyse bilden fotoelektrochemische Prozesse an Halbleiteroberflächen. Das Prinzip der lichtinduzierten Oxidations- und Reduktionsreaktion an einem belichteten Titandioxidpartikel ist in der Abbildung 2.1 dargestellt.

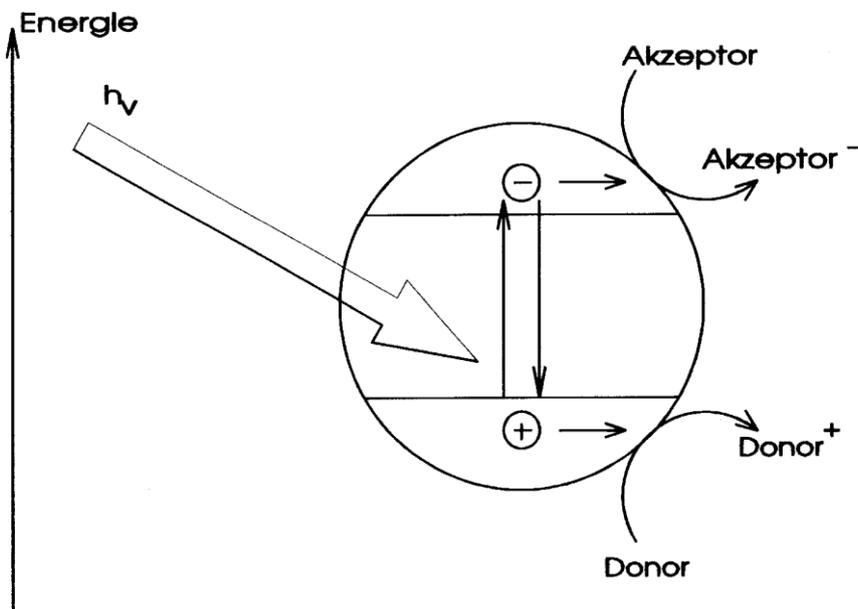


Abb. 2.1: Redoxreaktionen an einem belichteten Titandioxidpartikel

Durch Adsorption von Photonen, deren Energie größer als die Bandlückenenergie  $E_B$  (3,2 eV für Anatas) ist, werden im Halbleiterpartikel Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angeregt (Bildung von Elektron/Loch-Paaren). Ein Teil der Elektron/Loch-Paare geht durch eine Rekombination verloren. Die Elektronen oder Löcher, die ohne zu rekombinieren an die Oberfläche des Halbleiters gelangen, können mit geeigneten Redoxpartnern aus der wässrigen Lösung Reduktions- oder Oxidationsreaktionen auslösen. Der Wirkungsgrad dieser erwünschten Redoxreaktionen an der belichteten Halbleiteroberfläche hängt davon ab, ob und wie effektiv die Rekombination der Ladungsträger verhindert werden kann. Das Ausmaß der Elektron/Loch-Rekombination ist u.a. von der Reinheit des Halbleiterkristalls, vom Dotierungsgehalt, von der Lichtintensität, von der Adsorptionstiefe des einfallenden Lichts und der Diffusionslänge der Ladungsträger im Halbleiter abhängig. Als Rekombinationszentren können Gitterdefekte und/oder Verunreinigungen im Halbleiterinnern und an der Halbleiteroberfläche wirken. Folglich können Elektronen und Löcher auch nach ihrer Diffusion zur Oberfläche rekombinieren, wenn geeignete Rekombinationszentren auf der Oberfläche vorhanden sind. Damit überhaupt Elektronen zwischen dem Halbleiterpartikel und einer geeigneten Redoxspezies in die Lösung übertragen werden können, müssen die Ladungsträger zunächst vom Halbleiterinnern zur Oberfläche diffundieren. Für die Ladungsträger wird der Weg zur Halbleiteroberfläche umso kürzer, je kleiner der Partikelradius ist. Die beiden Teilreaktionen sollen im Idealfall von Anfang an mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen, weil es andernfalls zu einer Aufladung des Halbleiterpartikels kommt, die wiederum die Rekombination der Ladungsträger fördert. Je höher die Geschwindigkeit des Ladungstransfers zu den Redoxspezies in der Lösung ist, desto geringer ist der Rekombinationsanteil. Schließlich sollten die oxidierten und reduzierten Spezies, die durch den Ladungstransfer an der Halbleiteroberfläche gebildet wurden, möglichst schnell von der Halbleiteroberfläche desorbieren oder mit einer anderen Spezies reagieren, bevor der Elektronentransfer zurück in den Halbleiter eintritt. Die Diffusion der Elektronen zur Halbleiteroberfläche und die anschließende Relaxation in Oberflächenzuständen sind sehr schnelle Prozesse, die für Nanometer-Partikel im Pikosekundenbereich ablaufen. Die lichtinduzierten Löcher werden ebenfalls an der Oberfläche abgefangen, allerdings ist die chemische Natur der getrappten Löcher bisher nicht eindeutig geklärt. Nach vorherrschender Ansicht werden die Löcher an der hydratisierten und hydroxylierten Titandioxidoberfläche von basischen Hydroxygruppen unter Bildung von Hydroxylgruppen abgefangen. Das Oberflächenhydroxylradikal ist weniger stark an der

Titandioxidoberfläche adsorbiert als die Hydroxygruppe, aus der das Hydroxylradikal entstanden ist.

Die in Form von radikalischen Sauerstoffspezies an der Titandioxidoberfläche getrappten Löcher können weitere Reaktionen eingehen:

- die Reaktion mit einem Elektron, die einer Rekombination entspricht,
- die Reaktion zu stabilen Titan-Peroxokomplexen,
- die Reaktion mit einem weiteren Hydroxylradikal zu Wasserstoffperoxid, das seinerseits weitere Reaktionen eingeht.,
- die Reaktion mit physisorbiertem Wasser, d.h. das Hydroxylradikal diffundiert von der Halbleiteroberfläche in die wässrige Lösung,
- die Reaktion mit einer adsorbierten Spezies aus der Lösung, z.B. einer organischen Verbindung.

Inwieweit die genannten Reaktionsmöglichkeiten jeweils am gesamten Reaktionsgeschehen beteiligt sind, hängt von vielen Faktoren, wie der Natur des Katalysators, der Lichtintensität bei der entsprechend aktiven Wellenlänge, der Sauerstoffkonzentration, der Konzentration an geeigneten Reaktionspartnern u.a. ab.

Erste Arbeiten über den UV-Abbau organischer Stoffe mit synthetischen Mineralien, atmosphärischen Aerosolen und Partikeln liegen bereits vor. So wurde der Abbau des Insektizids Atrazin mit dem Mineral Tausonit ( $\text{SrTiO}_3$ ) untersucht und mit Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) verglichen. Beiträge über Katalysatoren zu Photoabbaureaktionen im sichtbaren Licht als natürliche Lichtquelle, z.B. kohlenstoffhaltiges Titandioxid, gewinnen zunehmend an Bedeutung und zeigen zukünftige Perspektiven auf. Neuste Arbeiten aus Japan zur photokatalytischen Zersetzung des endokrin wirksamen 17- $\beta$ -Estradiols in  $\text{TiO}_2$ -Suspension dokumentieren das aktuelle Interesse am Abbau von Wirkstoffen in Abwässern und Oberflächengewässern.

Durch Dotierungen des Titandioxids mit anderen Elementen kann man die Aktivität und das Einsatzgebiet dieser Photokatalysatoren weiter erhöhen bzw. verbreitern. Ein hohes Entwicklungspotential der heterogenen Photokatalyse liegt in der optimalen Immobilisierung des Katalysators innerhalb einer Photooxidations-Anlage, ohne das dabei weitere Betriebskosten das Verfahren belasten.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Aufbau und Testung einer Technikums- Anlage zur photokatalytischen

##### Abwasserbehandlung

##### 3.1.1. Beschreibung der Anlage

Die konzipierte und realisierte Technikums-Anlage besteht aus einem Festbett-Reaktor mit darüber befindlichen UV-Strahlern sowie einem 10 Liter Vorratsbehälter, einer Pumpe und verschiedenen Ventilen und Hähnen zur Regulierung des Durchflusses und der Entnahme von Proben.

Abb.3.1 zeigt das prinzipielle Schema der realisierten Anlage zur photokatalytischen Behandlung von Schadstoffen in Wasser.

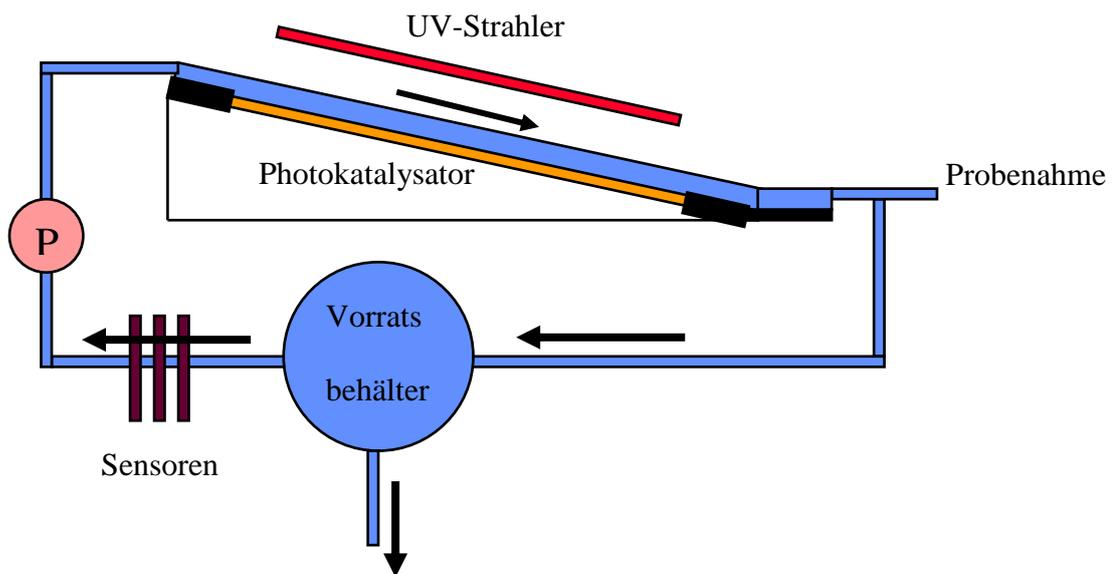
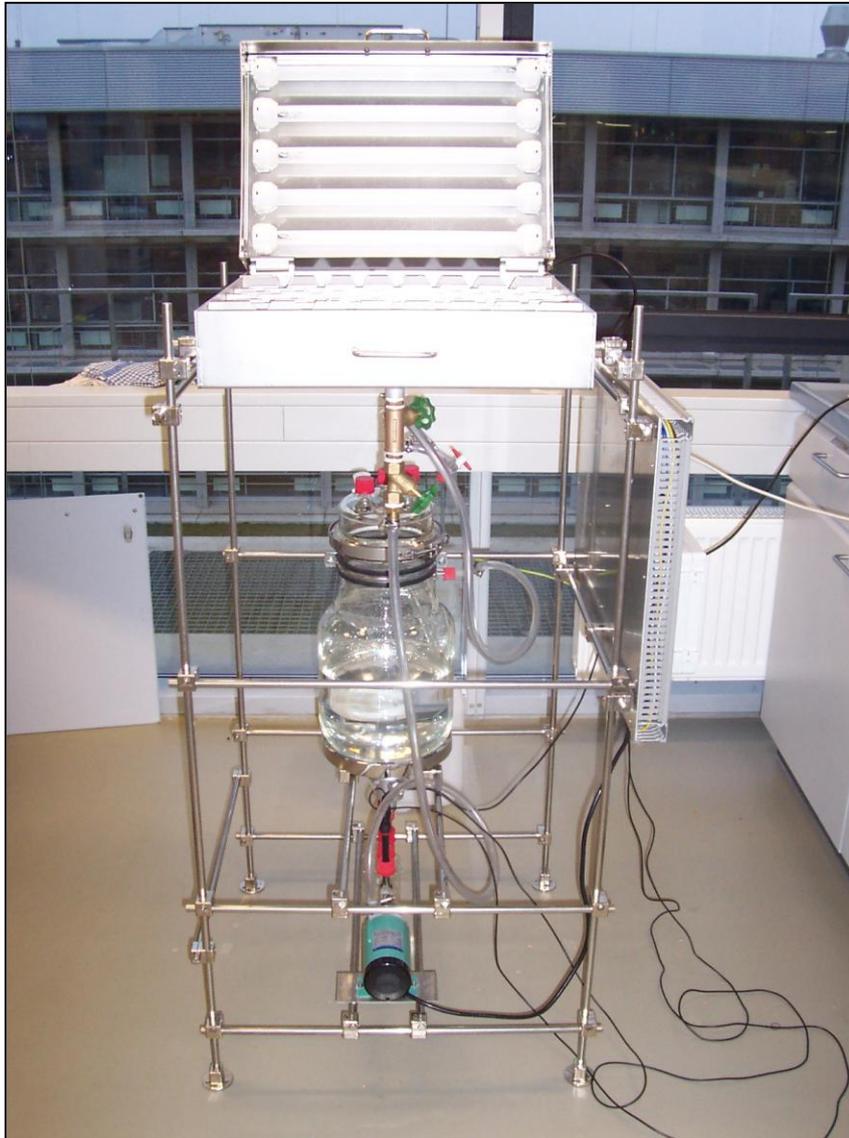


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der erstellten Technikumsanlage

In der Abb. 3.2 ist die realisierte Technikums-Anlage, derzeit an der Hochschule Magdeburg-Stendal (FH) aufgebaut, dargestellt. Die Strahler sind an einem klappbaren Deckel über dem Festbett installiert und können wahlweise als UV-A oder UV-C Strahler installiert werden. Das Festbett hat eine Fläche von  $0,25 \text{ m}^2$ , auf der sich die beschichteten Trägermaterialien oder Mineralien als Schüttung platzieren lassen. Barrieren führen zu einer Fixierung der Katalysatoren und erhöhen gleichzeitig die Turbulenz der Strömung, so dass eine optimale

Quervermischung und ein guter Sauerstoff-Eintrag gegeben sind. In Tab. 3.1 sind die wichtigsten Kenngrößen der Anlage zusammengefasst.



*Abb. 3. 1a: Gesamtansicht der realisierten Versuchsanlage zur Untersuchung der heterogen katalysierten Photooxidation im Festbett*



*Abb. 3.2b: Festbett mit UV-Strahlern (Anlage geöffnet)*

*Tab. 3. 1: Kenngrößen der Versuchsanlage*

Festbett-Fläche	0,25 m <sup>2</sup>
Katalysator incl. Träger	500 g
Volumen Wasser	10 Liter
Strömung	0,7 L/min (Kreislauf)
Strahler	5 x 20 W Strahler (UV-A; UV-C)
Behandlungszeit	ca. 30 min – max. 120 min

### **3.1.2. Messtechnik und Analytik**

Die Anlage wurde mit insgesamt 3 Sensoren versehen, die online Messergebnisse über das behandelte Wasser liefern können. Diese betreffen:

- die Temperatur
- den pH-Wert und
- das Redoxpotential

Zudem können durch ein Ventil während des Versuches Proben für die offline-Analytik entnommen werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen folgende analytische Methoden:

- HPLC- Chromatographie (HP 1050, Pumpe HP1100)
- UV-Spektroskopie (Specord 210 der Fa. Jenanalytik)
- TOC- Bestimmung (DIMATOC 2000 der Fa. Dimatec Analystechnik)

Für die zu untersuchenden Wirkstoffe wurden spezielle HPLC-Verfahren entwickelt (siehe Kap. 3.2.7).

Bei wiederholten Testmessungen mit Diclofenac als Wirkstoff unter gleichen Verfahrensbedingungen konnte eine Korrelation zwischen den HPLC-Werten und den Absorptions-Werten aus der UV-Spektroskopie festgestellt werden. Hier war es möglich, eine Eliminierung von Diclofenac nur anhand der UV-Absorptionen zu detektieren (siehe Anhang).

Zudem wurden ausgewählte Proben auf ihre Toxizität untersucht mit folgenden Verfahren:

- Leuchtbakterien-Test (BioFix Lumi-10 der Fa. Macherey-Nagel)
- Algen-Wachstum (Auftrag an UFZ Leipzig- Halle)

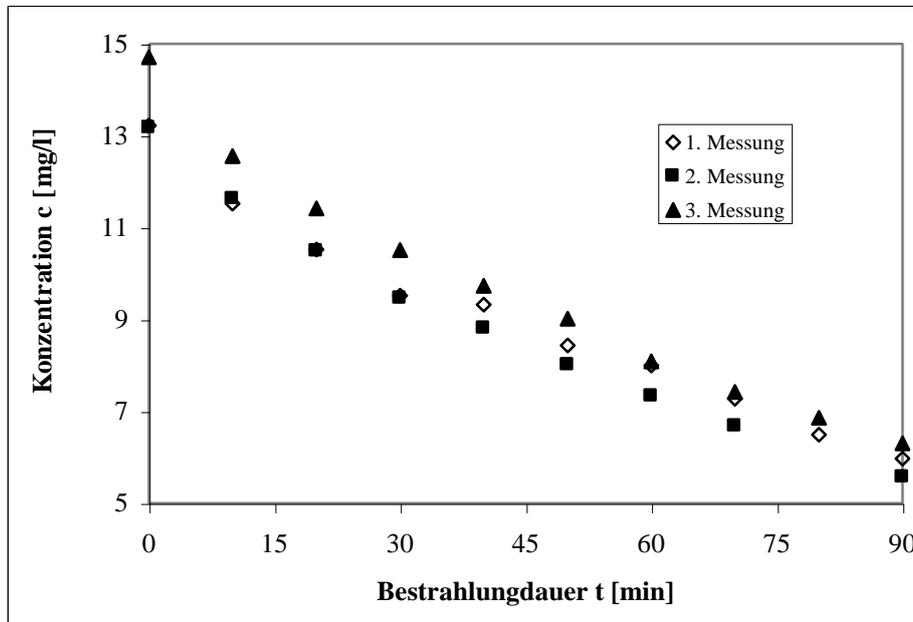
### ***3.1.3. Verfahrensbeschreibung***

Die Untersuchungen zum Abbau von Wirkstoffen wurden nach folgender Verfahrensbeschreibung durchgeführt:

- a.) Flächendeckende Befüllung (Schüttung) des Festbetts mit Katalysator in geringer Schütthöhe (ca. 1-2 cm)
- b.) Einfüllen der zu behandelten partikelfreien Lösung mit einem Wirkstoffgehalt von < 25 ppm in Wasser (Nullprobe nehmen)
- c.) Lösung 30 min im Kreislauf durch den Reaktor pumpen (Probe nehmen zur Bestimmung des Adsorptionswertes)
- d.) Strahler anschalten und zu definierten Zeiten (alle 5 min) Proben nehmen
- e.) Versuch nach 60, 90 bzw. 120 min abbrechen (Strahler ausschalten)
- f.) Säubern der Anlage mit Wasser (Probe nehmen zur Überprüfung des Spülwassers)

Danach konnte eine erneute Versuchslösung in den Vorratsbehälter eingefüllt werden.

Für die Messungen zur Testung der Langzeitaktivität (Standzeit) des Katalysators wurden die Messungen jeweils über 360 min durchgeführt. Am Beispiel einer Diclofenac-Lösung wurden Versuchswiederholungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse durchgeführt.



*Abb.3.2: Konzentrationsverlauf von Diclofenac während der Bestrahlung einer Lösung mit UV-A-Strahlung und Kontakt mit dem Titandioxid-nano-Katalysator im Festbett*

Die Messungen wurden jeweils mit einer neu hergestellten wässrigen Diclofenac-Lösung gleicher Konzentration wiederholt. Aus Abb. 3.3 wird die Reproduzierbarkeit der Abnahme von Diclofenac mittels des photokatalytischen Verfahrens deutlich. Die Konzentrationen wurden durch HPLC-Analysen ermittelt. Nach 90 Minuten Bestrahlungsdauer konnten ca. 40 % des Wirkstoffes aus der Lösung eliminiert werden. Die Abbaureaktion folgt einer Reaktionskinetik 1. Ordnung (siehe Anhang).

## 3.2. Katalysatorentwicklung und Optimierung des Verfahrens

### 3.2.1. Auswahl der Mineralien

Die photokatalytische Aktivität (Geophotokatalyse) von Mineralien ist ein ökologisch und ökonomisch interessanter Ansatz, insbesondere bei der Spaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff. Allerdings ist die Chance, dass natürliche Mineralien einen photokatalytischen Effekt erzielen, eher gering. Die bei der Photokatalyse ablaufenden Teilprozesse wie Absorption von Licht, Adsorptionsverhalten der Wirkstoffe, Ladungsdiffusion an die Katalysator-Oberflächen sowie das Redoxverhalten aktiver Zentren müssen bei einem Photokatalysator optimal zueinander „passen“. Ist nur ein Teilprozess nicht realisierbar, ist das Material nur wenig bzw. nicht photokatalytisch aktiv. Die Auswahl der Materialien wird auch durch ihre Beschaffbarkeit und deren Kosten bestimmt. Besonders lukrativ wären mineralische Materialien, die regional vorliegen oder als Restprodukte der Bauindustrie preiswert anfallen. Aus einer großen Auswahl von Materialien wurden für die Untersuchungen die in Tab. 3.2 aufgeführten Materialien mit Korngrößen > 0,5 mm ausgewählt.

Tab. 3. 2: Auswahl von Stoffen zur Untersuchung der photokatalytischen Aktivität

Mineralien bzw. Baustoff	Teilchengröße	Chemische Eingruppierung
Porphyr	2-6 mm	Eisenhaltiges Quarzgestein, Abbauort: Rothenburg (D, SA)
Ytong	1- 4,5 mm	Calziumsilikat,
Ton (SERAMIS) gebrannt	2 - 4 mm	Montmorillinit (Alumosilikat)
Perlithe	0,5 –10 mm	Silikat
Glimmer	2-6 mm	Schichtsilikate Abbauort: Kaprun (Österreich)
Ilmenit	a.) Pulver (beschichtet auf Tonträger) b.) Gestein (zerkleinert 0,5-20 mm)	Eisentitanat $\text{FeTiO}_3$

Ilmenit und Porphyr wurden favorisiert in der halbtechnischen Anlage eingesetzt (siehe Kapitel 3.2.6.).

### 3.2.2. *Präparation von TiO<sub>2</sub>-Photokatalysatoren auf Trägermaterialien*

Das Ziel der Katalysatorpräparation bestand darin, TiO<sub>2</sub>-Schichten auf geeignete Trägermaterialien zu bringen, die photokatalytisch aktiv sind und auf dem Träger stabil haften. Das Beschichtungsverfahren sollte sich außerdem durch einen geringen Arbeits- und Materialaufwand auszeichnen. Bei der Präparation wurden die in Tab. 3 beschriebenen Fällungs- bzw. Tränk- oder Imprägniermethoden angewendet.

Tab. 3. 3: *Präparationsmethoden*

<b>Fällungsmethoden</b>	<b>Tränk- oder Imprägniermethoden</b>
Sol-Gel-Verfahren mit Tetra-isopropylorthotitanat als Startverbindung <sup>[1]</sup>	Dip-Coating <sup>[2]</sup>
Reversed-Mizell-Methode <sup>[3]</sup>	Imprägnierung mit einer TiO <sub>2</sub> -haltigen Cyclohexanlösung <sup>[4]</sup>
Trägerimprägnierung mit Tetraisopropyl-orthotitanat und Hydrolyse in Wasser <sup>[5]</sup>	

Fällungskatalysatoren wurden als Niederschläge oder Gele auf den Trägern ausgefällt und durch Hydrolyse und Trocknung in den fertigen Katalysator überführt. Bei der Tränkmethode wurde das Trägermaterial in eine Suspension der Aktivkomponente eingetaucht und die überschüssige Menge abdekantiert. Nach jedem Verfahren wurden die beschichteten Träger getrocknet und eine Stunde bei 250°C calciniert.

Durch Variation des Trägermaterials, der Vorbehandlung, des Lösungsmittels und dem Einsatz von Haftvermittlern wurden die Verfahren verbessert. Als Trägermaterialien dienten hauptsächlich handelsübliche Tongranulate (2 – 4 mm) der Marke Seramis von Masterfoods GmbH. Zusätzlich wurden auch alternative Träger wie Glasperlen, der Baustoff Ytong, Kaolin-Kugeln, Siliziumdioxidperlen und Aluminiumoxid-Perlen eingesetzt.

Die erhaltenen Katalysatoren wurden in einem breit angelegten Screening-Verfahren mit einander verglichen (siehe Kap. 3.2.4). Die Katalysatoren, die nach der Reversed-Mizell-Methode hergestellt wurden, zeichneten sich durch eine sehr dünne und mikroporöse Schicht

aus. Der Abrieb war im Vergleich zu den nach anderen Methoden aufgetragenen Schichten zwar gering, aber die Herstellung ist aufwendig und die Abbaugeschwindigkeit der organischen Stoffe in Wasser durch diesen Katalysator war langsam.

Die Katalysatoren nach dem Sol-Gel-Verfahren zeigten eine geringe Haftfestigkeit, was führte zu trüben Lösungen und damit deutlich verminderter photokatalytischer Aktivität. Die Haftfestigkeit lässt sich zwar durch eine höhere Calciniertemperatur steigern, allerdings auf Kosten einer Senkung der Photoaktivität, infolge der Phasenumwandlung des Titandioxids bei diesen Temperaturen. Die Herstellung der Katalysatoren war außerdem aufwendig und die Rückgewinnung der Ausgangsstoffe gestaltete sich als schwierig.

Die besten Ergebnisse wurden mit dem Katalysator erzielt, der durch Tauchen von Tonträgern in eine wässrige Suspension bzw. Dispersion von Titandioxid-Partikeln hergestellt wurde (Dip-Coating-Methode). Dieser Katalysator erzielte im Vergleich die höchste photokatalytische Aktivität und war auch in großen Mengen einfach herzustellen. Zudem konnte die Suspension mehrfach verwendet werden, was den Materialeinsatz ebenfalls erheblich reduziert.

Die gezielte Optimierung weiterer Parameter wie die Tauchzeit, die Konzentration der Suspension, die Partikelgröße des  $\text{TiO}_2$ , der Metalloxidzusatz, die Calciniertemperatur und die Zyklenanzahl führten zu einer weiteren Verbesserung der Katalysatoren. Die Ergebnisse sind im Kapitel 2.2.4 ausführlich beschrieben. Tab. 3.4 fasst die Parameter des aktivsten Katalysators ( $\text{TiO}_2$ -nano) zusammen.

Tab. 3 4: Methodenbeschreibung zur Herstellung von TiO<sub>2</sub>-nano

Methodenparameter	Ausführung
Träger	Tongranulate (2-4 mm) der Marke Seramis der Masterfoods GmbH.
Vorbehandlung der Träger	Calcinierung bei 900°C für eine Stunde
Beschichtungsmethode	Dip-Coating
- Konzentration der Suspension	100 g/l
- Lösungsmittel	Wasser
- Titandioxid	TiO <sub>2</sub> -nano der Firma Degussa (10 nm)
- Tauchzeit	30 min
- Zyklen	6
Nachbehandlung	Calcinierung bei 250 °C für eine Stunde

### 3.2.3. Adsorptionsversuche

Um eine Eliminierung der Wirkstoffe ausschließlich durch Adsorptionseffekte an der Katalysatoroberfläche auszuschließen, wurden ausgewählte Katalysatoren hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens untersucht. Dazu wurden 50 ml einer Modelllösung mit bekannter Konzentration an Wirkstoff zu 6 g des Katalysators gegeben und im Dunkeln geschüttelt. Zu festgelegten Zeiten wurde die Konzentration des Wirkstoffes in der Lösung mittels HPLC-Analyse gemessen. Als Referenzsubstanzen diente Aktivkohle, immobilisiert auf Tonträger, und Aktivkohlegranulat. Als Wirkstoffe kamen Diclofenac, Metoprolol und Methylenblau in einer Konzentration von 10 – 20 mg/l zum Einsatz.

Als Beispiel sind in Abb.3. 4 die Adsorptionseffekte von Diclofenac an

- unbeschichteten Tonträgern,
- mit TiO<sub>2</sub>-nano einfach beschichteten Tonträgern,
- mit Titanosilikaten beschichteten Tonträgern,
- mit TiO<sub>2</sub>-nano beschichteten Aluminiumoxidperlen,

verglichen mit immobilisierter Aktivkohle, dargestellt.

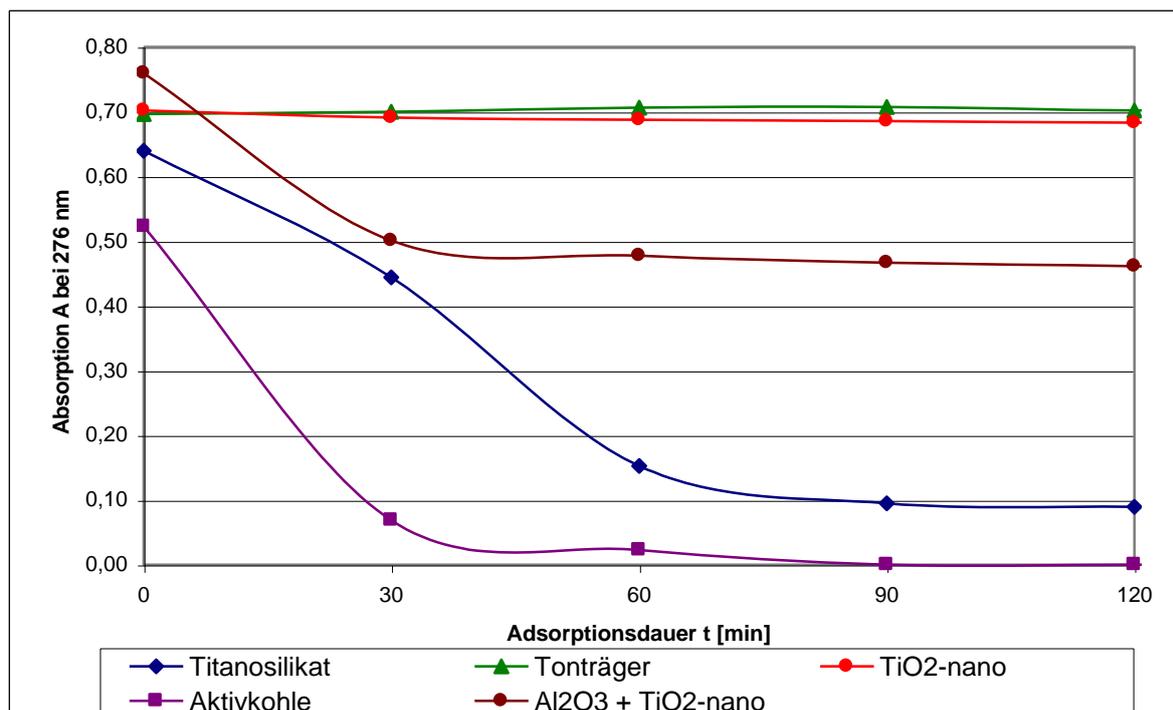


Abb. 3.4: Adsorption von Diclofenac an verschiedenen Oberflächen

Die mit TiO<sub>2</sub>-nano beschichteten sowie die unbeschichteten Tonträger zeigten nahezu kein Adsorptionsverhalten. Die Konzentration von Diclofenac in der Lösung nahm dagegen bei dem Katalysator mit der Titanosilikat-Schicht und bei dem Aluminiumträger ab. Als klassisches Adsorbiermaterial zeigte die Aktivkohle erwartungsgemäß das höchste Adsorptionsvermögen. Bei hoher Adsorption des Stoffes ist eine Aussage über eine Eliminierung durch den rein photokatalytischen Abbau nur schwer möglich.

Die Adsorption der Wirkstoffe an reinen Tonträgern und TiO<sub>2</sub>-nano beschichteten Trägern ist aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit gering. Somit ist eine Eliminierung dieser Wirkstoffe aufgrund reiner Adsorptionsprozesse an diesen Materialien als nur gering einzuschätzen. Eine Ausnahme bilden hier Farbstoffe wie Methylenblau.

### 3.2.4. Screening-Ergebnisse

Mit einem Screening-System konnten schnell und einfach die Photoaktivität eines Katalysators ermittelt und Abhängigkeiten von bestimmten Parametern untersucht werden.

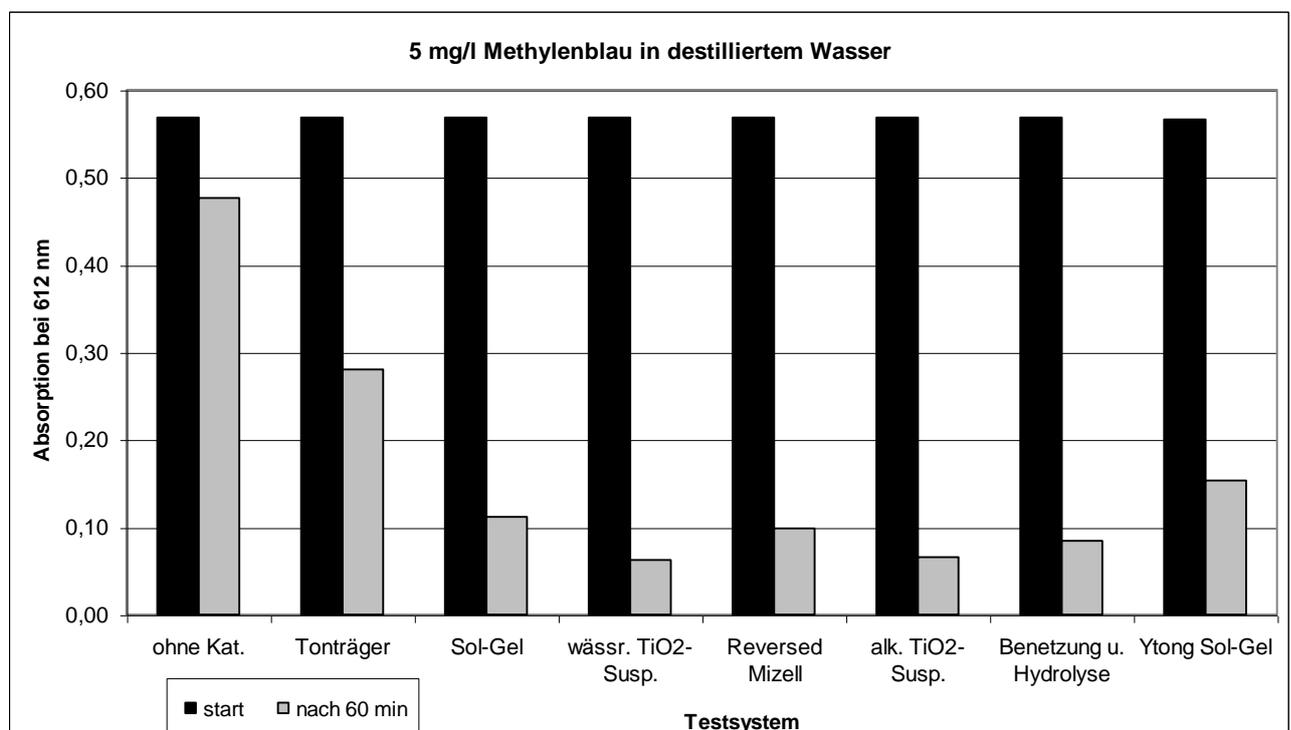
Dazu wurden Modelllösungen von Wirkstoffen mit den Katalysatoren versetzt und unter Schütteln mit natürlichem Sonnenlicht bzw. mit einer UV-A-Lampe (20 Watt) bestrahlt. Als Referenz wurden Lösungen ohne Katalysator und mit unbeschichteten Tonträgern verwendet.

Nach jeweils 30 min wurde die Konzentration der Stoffe mittels UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

Um rein adsorptive Prozesse an der Oberfläche der Katalysatoren auszuschließen, wurden die Untersuchungen stets auch im Dunkeln durchgeführt. Die Analyse der wichtigsten Abbauprodukte erfolgte durch eine im Rahmen des Projektes entwickelte chromatographische Methode (siehe Kap. 2.2.7).

Als Modellsubstanzen wurden ein Farbstoff und drei häufig auftretende pharmazeutische Wirkstoffe verwendet. Der Farbstoff Metylenblau diente als einfacher Hinweis für die Photoaktivität eines Katalysators. Die Wirkstoffe Salicylsäure (Schmerz- und Rheumamittel), Diclofenac (Schmerz- und Rheumamittel) und Metoprolol (Herzmittel) repräsentierten bestimmte Substanzklassen, wie beispielsweise Alkohole, Carbonsäuren und Chlor-Aromaten. Gelingt hier ein photokatalytischer Abbau, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch andere Vertreter dieser Substanzklassen photokatalytisch abbauen und so aus dem Abwasser eliminieren lassen.

Die beispielhafte Abb. 5 zeigt die Abnahme der Licht-Absorption einer Metylenblaulösung durch Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht.



**Abbildung 5: Bestrahlung von Metylenblau mit natürlichem Sonnenlicht**

Bei der 60- minütigen Behandlung des Farbstoffes Metylenblau mit Sonnenlicht und TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren nahm die Absorption der Lösungen bei 612 nm deutlich ab, es traten jeweils Entfärbungen der zuvor blauen Lösungen ein. Allerdings konnte eine sehr starke

Adsorptionsfähigkeit des Farbstoffes an fast allen untersuchten Oberflächen beobachtet werden. Dies zeigten entsprechende Versuche im Dunkeln. Zudem ist eine Entfärbung der Lösung nicht mit einem vollständigen Abbau des Farbstoffes gleichzusetzen. Mit dem Farbstoff Methyleneblau waren somit keine gesicherten quantitativen Aussagen möglich.

Bei der Untersuchung der Salicylsäure mit den Katalysatoren kam es im Dunkeln zu keiner Veränderung der Konzentration. Wurde jedoch eine Lösung mit einer UV-A-Lampe bestrahlt, so trat eine Abnahme der Absorption auf. Die nicht vollständige Reduzierung der Salicylsäure-Konzentration ist vor allem auf die zu hohe Startkonzentration zurückzuführen. Außerdem zeichnet sich die Salicylsäure durch eine relative hohe Oxidationsstabilität aus.

Bessere Ergebnisse wurden mit dem persistenten Wirkstoff Diclofenac erzielt. Es konnte ein eindeutiger photokatalytischer Effekt beobachtet werden, wenn auch die notwendige Bestrahlungsdauer für eine sinnvolle Abnahme der Konzentration weiter zu hoch war. Abb. 6 beschreibt den zeitlichen Verlauf von Diclofenac während der Bestrahlung an verschiedenen Katalysatoren.

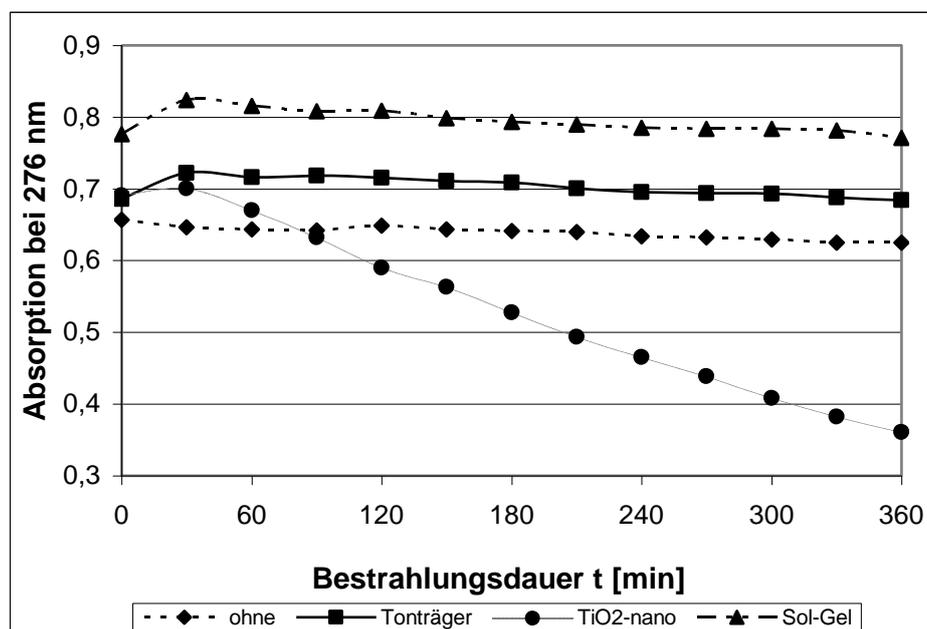


Abbildung 6: UV-A-Bestrahlung von Diclofenac an verschiedenen Katalysatoren

Aus Abb. 6 geht hervor, dass nur in Verbindung mit dem TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysator eine deutliche Abnahme der Absorption und damit verbunden eine Abnahme der Diclofenac-Konzentration auftrat. Doch auch ohne Katalysator und nur mit reinen Tonträgern wurde eine geringfügige Abnahme beobachtet. Verantwortlich dafür sind photolytische Prozesse, deren Reaktionsgeschwindigkeit jedoch relativ gering ist. Der Sol-Gel-Katalysator zeichnete sich

ebenfalls durch eine zu geringe Abbaugeschwindigkeit aus. Ursache hierfür sind die besonders dünnen und instabilen Schichten auf den Trägern. Selbst Optimierungen bei der Präparation konnte die Schichtstabilität nicht steigern, so dass der Katalysator nicht weiter betrachtet wurde.

Durch gezielte Veränderungen der Parameter  $\text{TiO}_2$ -Konzentration, Beschichtungszyklen, Calciniertemperatur und Metalloxidzusätze konnten Verbesserungen bei der Dip-Coating- Methode erzielt werden. Die Abb. 7 - 10 zeigen den Einfluss dieser Parameter auf die photokatalytische Aktivität. Als Kriterium der photokatalytischen Aktivität wurde die relative Konzentration (Verhältnis zw. Konzentration zur Zeit  $t$  und Startkonzentration  $c_t/c_0$ ) des Diclofenac- Abbaus nach der Zeit  $t$  (hier:  $t = 360$  min) herangezogen.

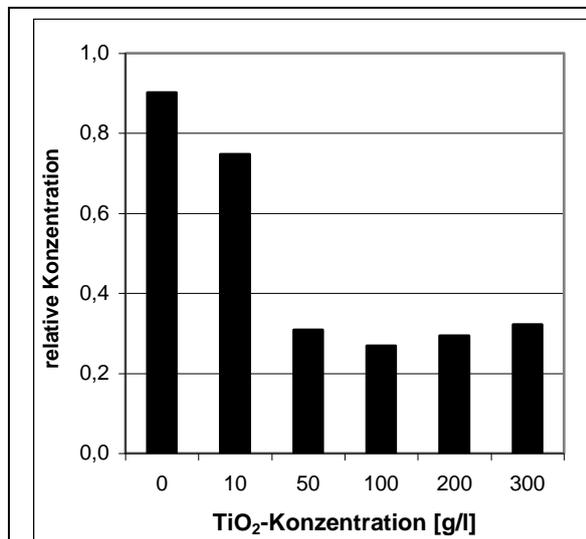
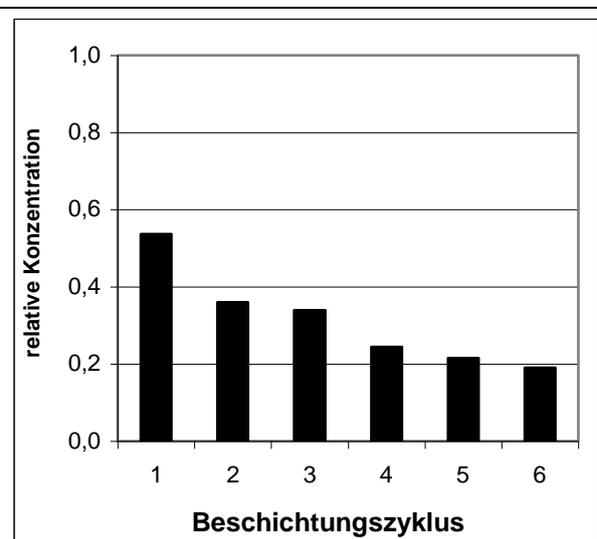
Abbildung 7: Konzentration der TiO<sub>2</sub>-Suspension

Abbildung 8: Beschichtungsanzahl

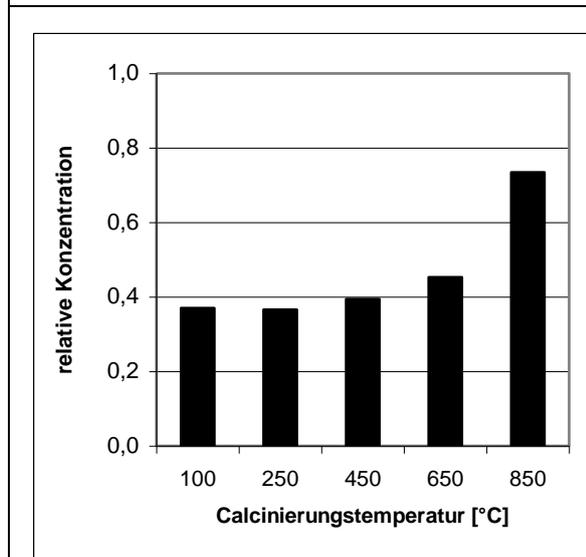


Abbildung 9: Calciniertemperatur

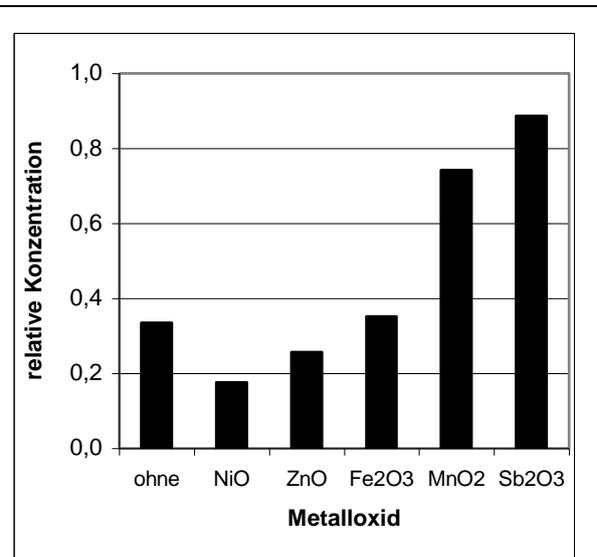


Abbildung 10: Zusatz von Metalloxiden

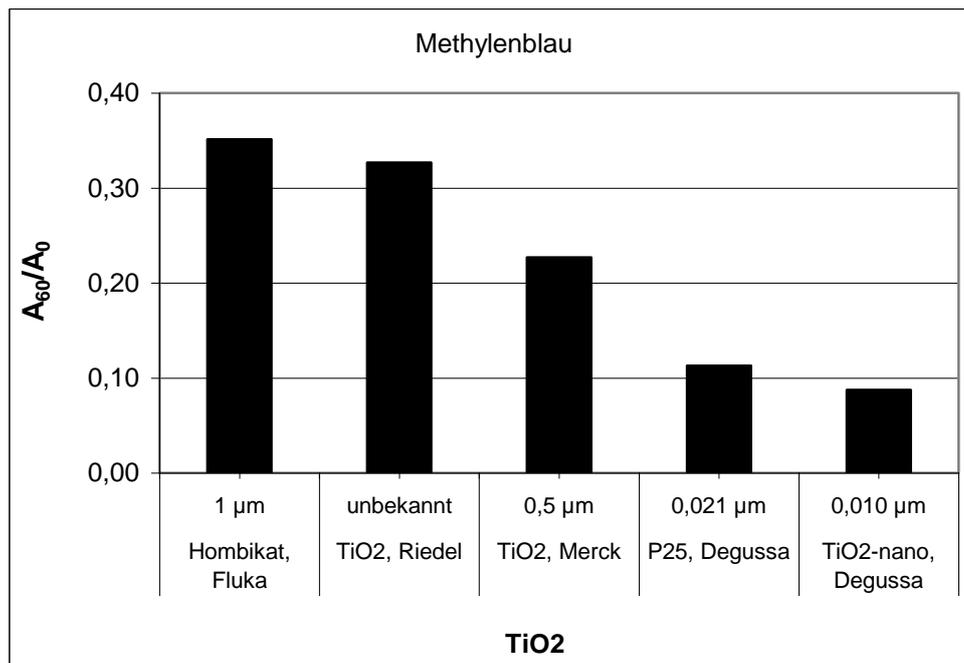
In Abb. 7 ist der Einfluss der  $\text{TiO}_2$ -Konzentration der Beschichtungs-Suspension auf den photokatalytischen Abbau dargestellt. Zunächst stieg mit zunehmender Konzentration auch die Photoaktivität, da mehr von der aktiven Komponente auf dem Träger haften blieb. Eine zu hohe Konzentration ist jedoch mit einem erhöhten Abrieb verbunden, was zu einer Trübung der Lösung und damit einer Reduzierung der Photoaktivität führte. Als Optimum wurde daher eine Suspensionskonzentration von 100 g/l gewählt.

Eine weitere Steigerung der Photoaktivität erzielt man durch mehrere hintereinander durchgeführte Beschichtungszyklen, wie aus Abb. 8 hervorgeht. Dazu wurden die Träger mit der ersten Schicht getrocknet und dann erneut beschichtet. So konnten dickere und haftere Schichten, als durch einmaliges Tauchen in einer hoch konzentrierten Suspension, erhalten werden.

Haftfestigkeitsuntersuchungen zeigten, dass mit steigender Calciniertemperatur auch die Haftfestigkeit zunimmt. Die Ursache liegt im Sintern der Partikel in der Schicht bei erhöhter Temperatur. Allerdings führte dies, wie bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert, zur Senkung der Photoaktivität. Während bei einer geringen Calciniertemperatur überwiegend die photokatalytisch aktivere Phase Anatas vorlag, wurde mit steigender Temperatur bevorzugt die Rutilphase gebildet. Abb. 9 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

Durch Zusatz von Metalloxiden wurde teilweise eine weitere Erhöhung der photokatalytischen Aktivität erzielt. Dazu wurden 0,5 g Metalloxid zu 5 g  $\text{TiO}_2$ -nano in 50 ml Wasser gegeben. Die Metalloxide liegen auch auf dem Träger als Gemisch vor. Ein Einbau der Metalloxide in das  $\text{TiO}_2$ -Gitter gelang bei Temperaturen um  $250^\circ\text{C}$  nicht. Wie in Abb. 10 dargestellt, konnte nur mit dem Zusatz von Nickeloxid, eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität erzielt werden. Da Nickeloxid jedoch toxische und umweltgefährdende Eigenschaften besitzt, wurde eine Umsetzung in die Praxis nicht weiter verfolgt. Eisen- und Zinkoxid hatten nahezu keinen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität, während Mangan- und Antimonoxid diese eher verringerten.

Abb. 11 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Partikelgröße verschiedener  $\text{TiO}_2$  und ihrer photokatalytischen Aktivität bezüglich der Behandlung von Methyleneblau-Lösungen. Es wurden Katalysatoren nach der Dip-Coating-Methode (Tab. 4) mit Titandioxiden verschiedener Hersteller und Partikelgrößen hergestellt und verglichen.



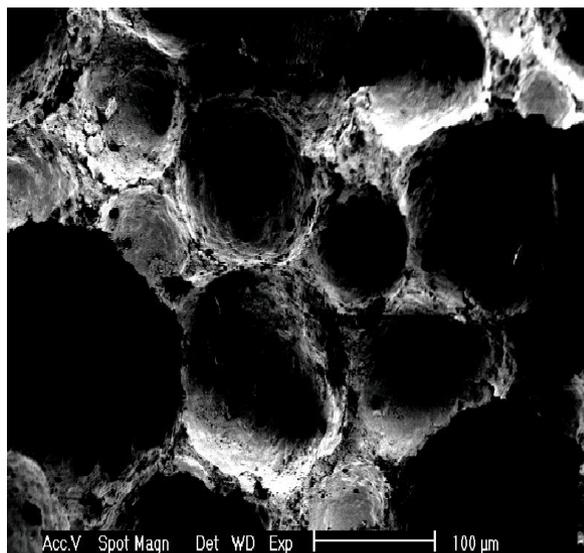
**Abbildung 11: Relative Absorption von Methylenblau nach 60 min UV-A Strahlung mit Titandioxid-beschichteten Trägern verschiedener Hersteller**

Wie in Abb. 11 gezeigt, ist die Photoaktivität umso besser, je kleiner die TiO<sub>2</sub>-Partikel sind, die anschließend auf die Tonträger beschichtet werden. Mit den nano- Partikeln der Firma Degussa erhält man die besten Abbau- Ergebnisse, hier gezeigt am Beispiel des Farbstoffes Methylenblau.

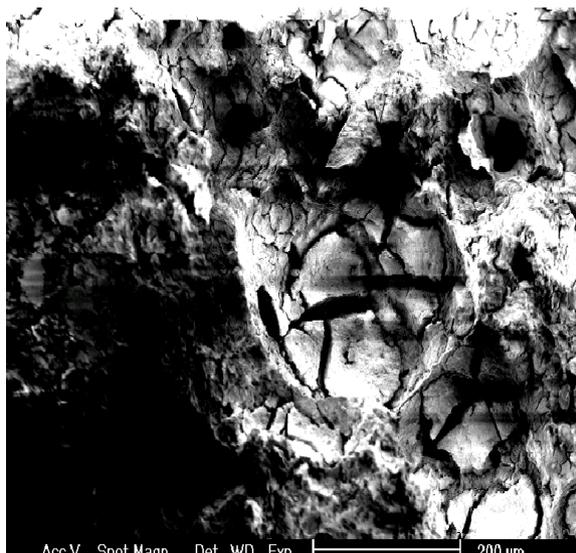
### 3.2.5. Eigenschaften des nano-Titandioxid-Katalysators

Die Abb. 12 und 13 zeigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von unbeschichtetem Tongranulat bzw. mit TiO<sub>2</sub>-nano beschichtetem Tongranulat.

Tab. 5 gibt die wichtigsten Eigenschaften des Trägermaterials und des Katalysators im Vergleich zu Aktivkohle wieder.



**Abbildung 12: Reim-Aufnahme von unbeschichtetem Tongranulat**



**Abbildung 13: REM-Aufnahme von TiO<sub>2</sub>-einfach-beschichtetem Tongranulat**

**Tabelle 5: physikalische Eigenschaften des Trägermaterials und des Katalysators im Vergleich zu Aktivkohle**

	Tongranulat	TiO <sub>2</sub> -nano-Kat.	Aktivkohle
Partikelgröße [mm]	2 - 4	2 - 4	2 - 4
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	9,5	12,9	900 - 1200
Durchschnittlicher Porenradius [µm]	14,3	13,2	0,0008 – 0,05
Porosität [%]	76,4	75,9	60 - 70

Wie aus Abb. 12 und Tab. 5 ersichtlich, zeichnet sich das mineralische Trägermaterial durch eine sehr hohe Porosität aus. Sie ist vergleichbar mit der Porosität von Aktivkohle. Aufgrund dieser Porenstruktur haftet das TiO<sub>2</sub>-nano besser an dem Trägermaterial als beispielsweise auf Glas. Die Beschichtung mit TiO<sub>2</sub>-nano hat dennoch nahezu keinen Einfluss auf die Porosität. Die spezifische Oberfläche nimmt durch die Beschichtung um 36 % zu, liegt aber noch weit unter der von Aktivkohle.

Die Abriebfestigkeit ist eine wichtige Eigenschaft eines beschichteten Materials. Ein starker Abrieb verringert die photokatalytische Aktivität des Katalysators durch Schichtverlust (also Materialverlust) und verringert gleichzeitig die Lebensdauer des Katalysators. Um die Abriebfestigkeit zu untersuchen, wurden die Katalysatoren eine Stunde kräftig in Wasser geschüttelt und die Masse vor dem Schütteln und danach ermittelt. Die Abb. 14 zeigt die Abnahme der Masse bezogen auf die Ausgangsmasse von Katalysatoren (siehe Tab. 6) auf

der Basis von Tongranulat. Die Bestimmung der Abriebfestigkeit ist jedoch eine relative Größe. Sie kann nur im Vergleich mit ähnlichen Materialien herangezogen werden.

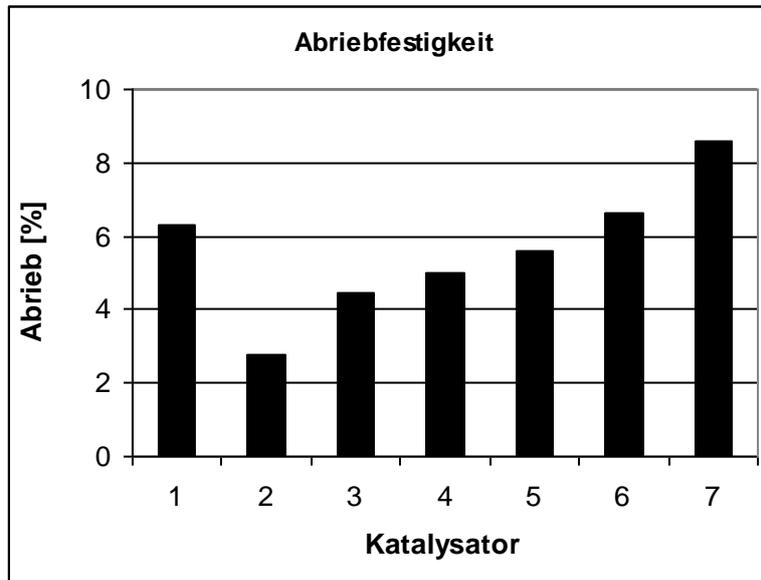


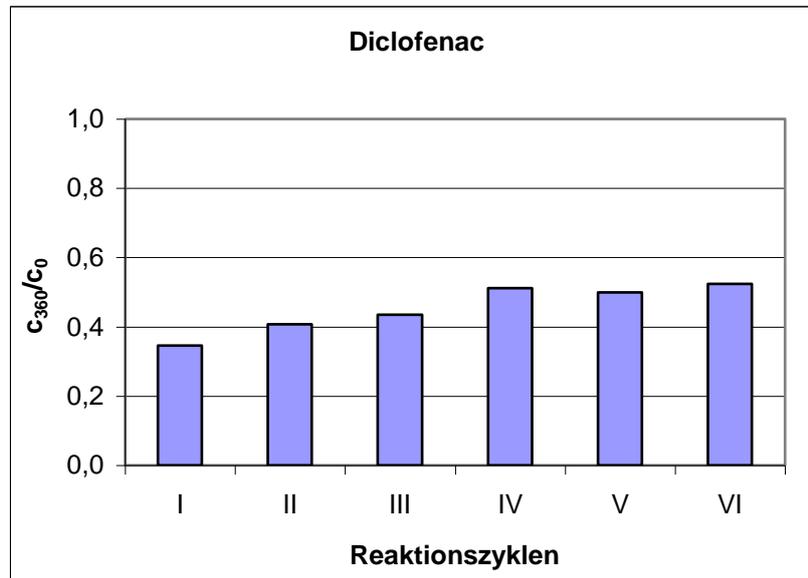
Abbildung 14: Abrieb ausgewählter Katalysatoren

Tabelle 6: Getestete Katalysatoren (zu Abb. 14)

Kat.	Bezeichnung
1	Mineralisches Tongranulat
2	Dip-Coating nach Tab. 4
3	Dip-Coating nach Tab. 4, ohne Vorbehandlung
4	Sol-Gel-Prozess mit HCl-Vorbehandlung
5	Dip-Coating nach Tab. 4, ohne Vor- und Nachbehandlung
6	Imprägnierung mit TiO <sub>2</sub> -haltiger Cyclohexanlösung nach Lit. 5
7	Sol-Gel-Prozess nach Lit. 1

Im Vergleich wird deutlich, dass nach dem Dip-Coating-Verfahren haftere Schichten als nach der Imprägniermethode oder dem Sol-Gel-Verfahren erzeugt werden können. Der hohe Abrieb war auch die Ursache für die schlechten Screening-Ergebnisse des Sol-Gel-Katalysators. Vergleicht man die Katalysatoren 2, 3 und 5 miteinander so wird der Einfluss der Calciniertemperatur auf die Abriebfestigkeit deutlich. Je höher die Temperatur ist, desto fester haftet die Schicht auf dem Trägermaterial. Das gilt sowohl für die Calciniertemperatur als Vorbehandlung der Träger, als auch für die Calciniertemperatur als Nachbehandlung des Katalysators.

Des Weiteren wurde die Standzeit des Katalysators untersucht. Abb. 15 verdeutlicht, dass der Katalysator auch nach wiederholter Nutzung funktionsfähig ist. Dazu wurden 50 ml der Modelllösung Diclofenac zu 6 g TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysator gegeben, 360 min bestrahlt und die relative Konzentration des Diclofenaces bestimmt. Dieser Prozess wurde an demselben Katalysator fünfmal mit frisch zubereiteten Diclofenac-Lösungen wiederholt.



**Abbildung 15: Kapazität des Katalysators**

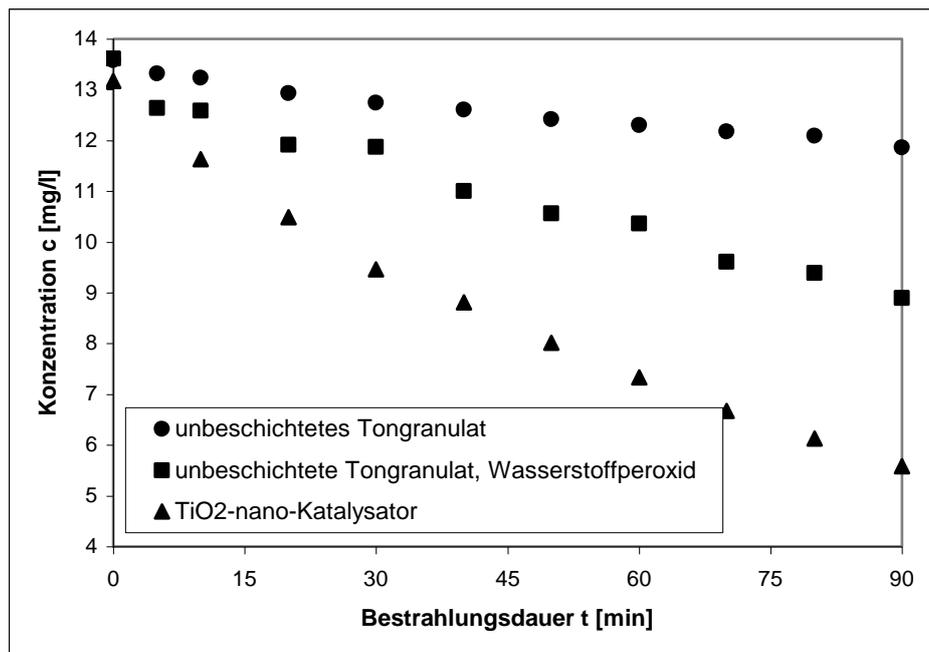
Aus der Abbildung geht hervor, dass auch nach dem sechsten Reaktionszyklus die Photoaktivität noch hoch ist. Die geringe Abnahme der Photoaktivität beruht größtenteils auf dem Ablösen von Nanopartikeln vom Träger (Schichtverlust).

### 3.2.6. Ergebnisse des Abbaus von Diclofenac in der Anlage

In den ersten Versuchen an der Technikums-Anlage (siehe Kap. 2.1), wurden 10 L einer Diclofenac-Lösung (15 mg/l) mit fünf UV-A-Strahlern bestrahlt. Es wurden die Verfahren

- Photolyse (unbeschichtetes Tongranulat / UV-A),
- Photolyse mit Oxidationsmittel (unbeschichtetes Tongranulat / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV-A),
- Photokatalyse (TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysatoren / UV-A)

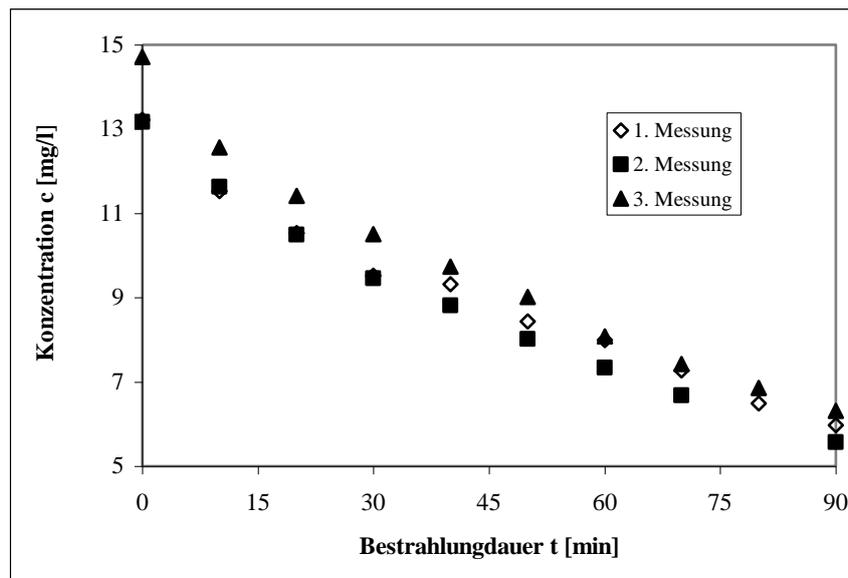
eingesetzt. Vor jedem Verfahren wurde die Anlage mit der Lösung 30 Minuten gespült, um das Adsorptionsgleichgewicht des Wirkstoffes einzustellen. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde eine Probe  $c_0$  entnommen und die Strahler eingeschaltet. Zu festgelegten Zeiten wurden Proben entnommen und analysiert ( $c_t$ ). Abb. 16 zeigt die Konzentrationsabnahme von Diclofenac bei diesen unterschiedlichen Verfahren während 90 minütiger UV-A-Bestrahlung.



**Abbildung 16: Abnahme der Diclofenac-Konzentration bei unterschiedlichen Verfahren während der Bestrahlung**

Mit unbeschichtetem Tongranulat kam es nur zu einer geringfügigen Abnahme der Diclofenac-Konzentration. Nach der 90-minütigen Bestrahlung konnten aufgrund einer einfachen photolytischen Spaltung des Wirkstoffes noch 87 % der Startkonzentration  $c_0$  nachgewiesen werden. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bewirkte eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit. Nach 90 Minuten lagen jedoch noch 65 % des Diclofenaces vor. Als erfolgreichstes Verfahren zeichnete sich die Photokatalyse aus. Am Ende der 90-minütigen Bestrahlung waren nur noch 42 % des Wirkstoffes vorhanden. Ein vollständiger Abbau von Diclofenac gelang nicht, zudem wurden organische Zwischenprodukte (Transformationsprodukte) gebildet.

Diese Ergebnisse wurden durch mehrfache Wiederholung abgesichert. In Abb. 17 ist die Reproduzierbarkeit der Photokatalyse an der Anlage dargestellt.



**Abbildung 17: Konzentration von Diclofenac während der Bestrahlung (ident. mit Abb.3)**

Der Konzentrations-Zeit-Verlauf war bei allen drei Messungen nahezu identisch. Kleinere Unterschiede sind auf die Abweichungen der Startkonzentration und der Fehlerbreite des Analyse- Verfahrens zurückzuführen.

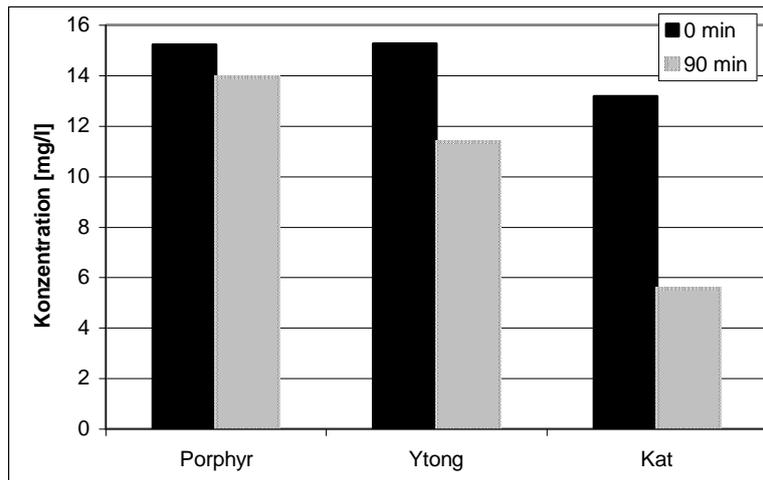
Das Chromatogramm 1 (siehe Anhang) zeigt Diclofenac vor und nach 90 minütiger UV-A-Bestrahlung. Diclofenac besitzt nach dieser HPLC-Methode eine Retentionszeit von 17,2 Minuten.

Der Diclofenac- Peak hat während der Bestrahlungszeit deutlich abgenommen. Nach 90 Minuten Bestrahlung konnten fünf Transformationsprodukte detektiert werden. Sie traten nach folgenden Retentionszeiten auf:

- Transformationsprodukt 1: 6,1 min
- Transformationsprodukt 2: 8,2 min
- Transformationsprodukt 3: 8,85 min
- Transformationsprodukt 4: 9,3 min
- Transformationsprodukt 5: 12,5 min

Bei den Transformationsprodukten handelt es sich um Chlorphenole und Chloraniline. Das Transformationsprodukt Nr. 5 konnte bei nahezu allen Messungen beobachtet werden. Bei längerer Bestrahlungsdauer wurde es ebenfalls eliminiert.

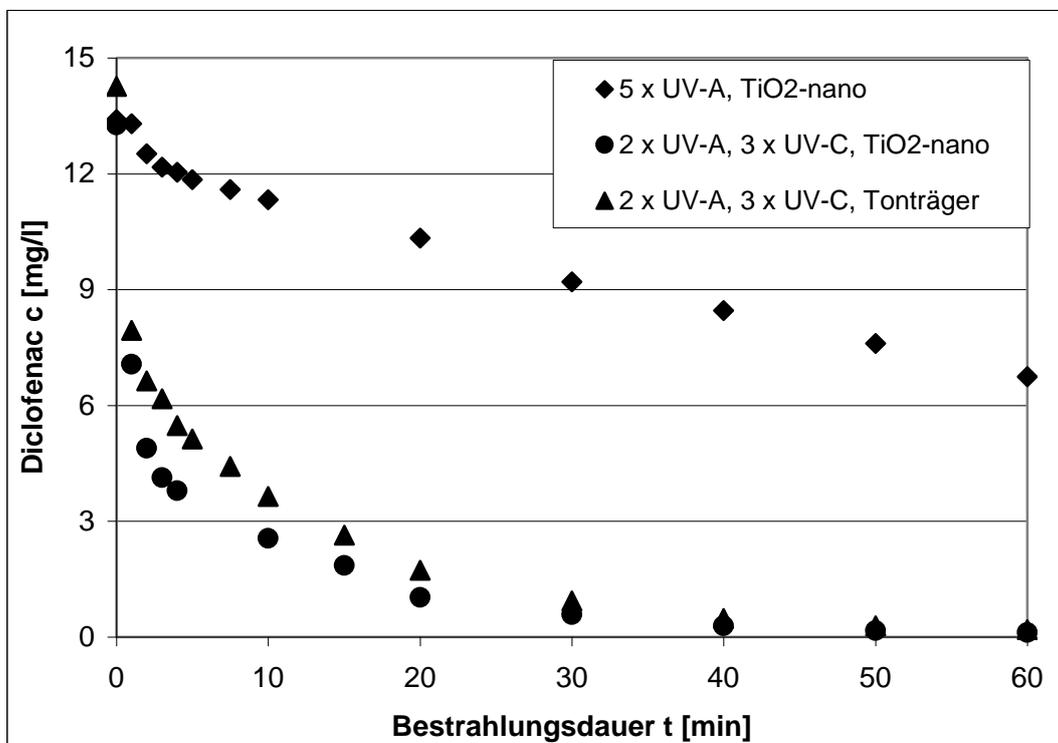
Mineralische Materialien (siehe Kap. 2.2.1.) wurden ebenfalls an der Anlage untersucht. Abb. 18 zeigt die Konzentration von Diclofenac vor und nach 90 Minuten UV-A-Bestrahlung über einer Schüttung von Porphyr und Ytong im Vergleich zu dem TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysator.



**Abbildung 18: Konzentration von Diclofenac vor und nach Bestrahlung über verschiedene Minerale**

Das natürliche Mineral Porphyr und der mineralische Baustoff Ytong zeigten nur geringfügige photokatalytische Effekte. Nach 90 Minuten Bestrahlung waren beim Porphyr noch 92 % und beim Ytong noch 75 % der Startkonzentration des Diclofenaces vorhanden.

Neben den verschiedenen Katalysatoren wurden auch verschiedene UV-Strahler eingesetzt. Abb. 19 zeigt den Konzentrations-Zeit-Verlauf von Diclofenac mit einer Kombination von UV-C- und UV-A-Lampen. Tab. 7 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen.



**Abbildung 19: Abbau von Diclofenac in der Anlage mit einer Kombination von UV-Strahlern und Katalysatoren**

**Tabelle 7: Parameter des Abbaus von Diclofenac in der Anlage mit unterschiedlichen Lampen nach 60 min**

<b>Strahler</b>		<b>5 x UV-A</b>	<b>2 x UV-A, 3 x UV-C</b>	<b>2 x UV-A, 3 x UV-C</b>
<b>Katalysator</b>		<b>TiO<sub>2</sub>-nano</b>	<b>TiO<sub>2</sub>-nano</b>	<b>Tonträger</b>
<b>Zeit</b>	0 min	60 min	60 min	60 min
<b>C<sub>60</sub>/C<sub>0</sub></b>	-	0,50	0,009	0,013
<b>k [s<sup>-1</sup>]</b>	-	0,011	0,069	0,064
<b>TOC [mg/l]</b>	8,2	5,56	4,84	7,34
<b>Toxizität (Hemmung) [%]</b>	21	11	3	7

Der Einfluss der UV-Strahler hat offensichtlich eine entscheidende Bedeutung. Bereits der Austausch von drei UV-A-Strahlern durch drei UV-C-Strahler bewirkte eine mehr als 6-fach höhere Abbaugeschwindigkeit. Wurden beim Einsatz von fünf UV-A-Strahlern innerhalb von 60 Minuten 50 % des eingesetzten Diclofenaces umgesetzt, so sind es beim Einsatz von drei UV-C-Strahlern fast 100 %. Ein Einfluss der unterschiedlichen Katalysatoren auf den Diclofenac-Gehalt war bei Verwendung der UV-A/UV-C-Strahler nur in den ersten 20 Minuten erkennbar. Mit Katalysator wurde ein schnellerer Abbau erzielt.

Die relative Konzentration des Diclofenaces zeigt, in welchem Maße das Diclofenac umgesetzt wurde, gibt aber keine Auskunft über den Mineralisierungsgrad. Deshalb wurde der Gesamte Organische Kohlenstoff-Wert (TOC) bestimmt. Die Probe, die mit unbeschichteten Tonträgern bestrahlt wurde, zeigte dabei den höchsten TOC-Wert. Es sind stabile, organische Transformationsprodukte entstanden, die photolytisch schwer zu eliminieren sind. Die Proben, die mit Katalysator bestrahlt wurden, besaßen deutlich niedrigere TOC-Werte. Bei dem Einsatz von drei UV-C-Strahlern und Katalysator konnte ca. 41 % der eingesetzten organischen Substanz mineralisiert werden. Bei Verwendung von fünf UV-A-Strahlern und Katalysator war die relative Diclofenac-Konzentration zwar wesentlich höher als mit UV-A/UV-C ohne Katalysator, der TOC-Wert jedoch geringer. Daraus geht hervor, dass unabhängig von der Art der Strahler nur Verfahren mit Katalysatoren die entstandenen Transformationsprodukte weiter umsetzen und eine vollständige Mineralisierung ermöglichen können.

Bei einem photochemischen Abbau ist stets auch mit der Entstehung von toxischen Transformationsprodukten zu rechnen (z.B.: 2,6-Dichloranilin beim Diclofenac-Abbau). Um diese auszuschließen, wurden Toxizitätstests nach DIN EN ISO 11348-3 mit gefriergetrockneten Leuchtbakterien durchgeführt. Messgröße ist dabei die natürliche Leuchtleistung (Lumineszenz) des Mikroorganismus *Vibrio fischeri* NRRL B-11177. Ermittelt wird die Hemmung der Leuchtintensität durch die Probe im Vergleich zu einem ungehemmten Kontrollansatz. Die Höhe der Hemmung der Leuchtintensität in der Probe ist ein Maß für deren Toxizität. Es wurde das Ausgangsleuchten der Bakterien vor Zugabe der Probe und das Endleuchten nach Ablauf der Inkubationszeit gemessen.

Bei einer unbehandelten Diclofenac-Lösung (15 mg/l) betrug die Hemmung ca. 21 %. Nach Bestrahlung mit UV-A bzw. einer Kombination aus UV-A und UV-C nahm die Hemmung deutlich ab. Die genauen Werte sind Tab. 7 zu entnehmen. Die Entstehung toxischer Produkte kann nach diesen Toxizitätstests zunächst ausgeschlossen werden, muss aber durch andere Toxizitätstests (z.B. Algenwachstum) bestätigt werden. Die geringste Hemmung der Leuchtintensität wurde durch den Einsatz des TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysators erreicht.

Der Einsatz von fünf UV-C-Lampen (d.h. reinem UV-C-Licht) brachte keine signifikanten Verbesserungen.

Auf den Zusatz von Chemikalien, wie z.B. Wasserstoffperoxid, wurde gezielt verzichtet.

Das Chromatogramm 2 im Anhang zeigt Diclofenac (15 mg/l) nach 5 minütiger Bestrahlung mit UV-A-Strahlern und einer Kombination aus zwei UV-A-Strahlern und drei UV-C-Strahlern. Als Katalysator wurde das TiO<sub>2</sub>-nano auf Tonträgern nach Tabelle 4 eingesetzt.

Bei der Kombination von UV-A- und UV-C-Strahlung konnte bereits nach fünf Minuten ein wesentlich kleinerer Diclofenac-Peak beobachtet werden, als beim Einsatz von reiner UV-A-Strahlung. Auch das Auftreten von sechs Transformationsprodukten erfolgte bereits innerhalb der ersten fünf Minuten. Das Transformationsprodukt, welches nach einer Retentionszeit von 12,5 min erscheint, wurde ebenfalls detektiert. Vergleicht man mit Chromatogramm 1, so wird deutlich, dass nach 5 min UV-C-Strahlung wesentlich mehr von diesem Transformationsprodukt gebildet wurde. Bei reiner UV-A-Strahlung konnten dagegen nach fünf Minuten Bestrahlung noch keine Transformationsprodukte detektiert werden.

Das Chromatogramm 3 (Anhang) zeigt den Diclofenac-Peak nach 60 minütiger Bestrahlung ebenfalls mit UV-A-Strahlern und einer Kombination aus zwei UV-A-Strahlern und drei UV-C-Strahlern. Das Diclofenac und das Transformationsprodukt mit der Retentionszeit 12,5 min

wurden mit der Strahler-Kombination fast komplett eliminiert. Bei der reinen UV-A-Bestrahlung wurde dagegen das Transformationsprodukt detektiert.

Um eine vollständige Mineralisierung zu erreichen wurde die Dauer der Bestrahlung mit zwei UV-A und drei UV-C-Lampen einmalig auf 300 Minuten erhöht. Als Katalysator wurde das TiO<sub>2</sub>-nano auf Tonträgern und die Minerale Porphyr und Ilmenit verwendet. Die wichtigsten Abbaukriterien sind in Tab. 8 dargestellt.

**Tabelle 8: Parameter des Diclofenac-Abbaus nach 300 min Bestrahlung**

<b>Bestrahlung</b>		<b>2 x UV-A, 3 x UV-C</b>	<b>2 x UV-A, 3 x UV-C</b>	<b>2 x UV-A, 3 x UV-C</b>
<b>Katalysator</b>		<b>TiO<sub>2</sub>-nano</b>	<b>Porphyr</b>	<b>Ilmenit</b>
<b>Zeit</b>	<b>0 min</b>	<b>300 min</b>	<b>300 min</b>	<b>300 min</b>
<b>C<sub>300</sub>/C<sub>0</sub></b>	-	0,00	0,00	0,00
<b>TOC [mg/l]</b>	8,2	1,27	7,82	6,88
<b>Toxizität (Hemmung) [%]</b>	21	1	32	21

Eine vollständige Mineralisierung mit TiO<sub>2</sub>-nano konnte auch nach 300 min nicht erreicht werden (Mineralisierungsgrad: 84,5 %), dies ist aber auch nicht unbedingt erforderlich. Die Überführung des persistenten Diclofenaces in biologisch abbaubare und nicht toxische Substanzen ist ein Ergebnis, welches die Effizienz der Methode eindeutig belegt. Chromatogramm 4 (Anhang) zeigt Diclofenac nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten mit einer Kombination aus UV-A und UV-C-Strahlern und TiO<sub>2</sub>-nano-Katalysator. Deutlich erkennbar ist neben der Abnahme des Diclofenaces auch die Abnahme des Transformationsproduktes bei 12,5 min. Nach 300 min UV-A- und UV-C-Bestrahlung konnten kaum noch Transformationsprodukte nachgewiesen werden.

Mit den natürlichen Gesteinen Porphyr und Ilmenit wurde zwar eine vollständige Eliminierung des Wirkstoffes erzielt, es entstanden jedoch durch reine Photolyse eine Vielzahl von Transformationsprodukten, die relativ stabil sind und nicht weiter abgebaut werden konnten. Die Toxizität der behandelten Lösungen war dabei gleich oder größer als die der Startlösung. Es sind also u.a. auch toxische Abbauprodukte entstanden, die an den natürlichen Gesteinen nicht weiter umgesetzt wurden.

### 3.2.7. Entwicklung einer HPLC-Methode

Die Bestimmung der Konzentration der Wirkstoffe mittels Flüssig-Chromatographie (HPLC) lieferte genaue analytische Ergebnisse, da bei diesem Verfahren jede Substanz einzeln detektiert werden konnte.

Es wurde eine Methode entwickelt, mit der es möglich war, die Wirkstoffe Salicylsäure, Bezafibrat, Metoprolol und Diclofenac zu trennen und deren Konzentration quantitativ zu bestimmen. Die Methodenparameter sind in Tab. 9 aufgelistet.

**Tabelle 9: HPLC-Methode zur analytischen Bestimmung der Wirkstoffe**

Trennsäule:	Nucleosil, 100-5, C <sub>18</sub> , endcapped, 250/4 mm
Säulentemperatur:	30 °C
Fließgeschwindigkeit:	0,65 ml/min
Fließmittelzusammensetzung:	50 % NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Puffer, 10 mM, pH = 4
	50 % Acetonitril
Injiziertes Probevolumen:	10 µl
Analysendauer:	25 min
Messwellenlänge:	200 nm

Chromatogramm 5 (Anhang) zeigt als Ergebnis der Methode die Trennung dieser vier Wirkstoffe.