

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

Methoden zur Dekontamination und zum chemikalienfreien Holzschutz von Kulturgütern mittels Radiowellen am Beispiel der national bedeutsamen Sammlung der Stiftung Schloss Friedenstein (Gotha)

gefördert durch



www.dbu.de

Förderkennzeichen:	32404/01-45
Projektlaufzeit:	01.01.2016 – 31.12.2018
Berichtszeitraum:	01.01.2016 – 31.12.2018
Leipzig, den 31.03.2019	Dr. rer. nat. habil. Ulf Roland - Projektleiter -

Projektpartner

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ

Department für Technische Umweltchemie

Permoserstr. 15, 04318 Leipzig

Dr. habil. Ulf Roland

ulf.roland@ufz.de

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig

Fakultät Bauwesen

Karl-Liebknecht-Str. 132, 04277 Leipzig

Prof. Dr.-Ing. Lutz Nietner

lutz.nietner@htwk-leipzig.de

bhd Bautenschutz und Hygienesdienstleistung GmbH

Scharfenberger Str. 27, 01139 Dresden

Andreas Föckel

info@bhd-dresden.de

AKTIVA Werkstätten im Oberlinhaus

Hermannswerder 5, 14473 Potsdam

Jürgen Friedland

juergen.friedland@oberlinhaus.de

Stiftung Schloss Friedenstein Gotha

Schloss Friedenstein

Schlossplatz 1

99867 Gotha

Prof. Dr. Martin Eberle

eberle@stiftung-friedenstein.de

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	9
2.	Aufgabenstellung des Projektes.....	11
3.	Nomenklatur und verwendete Abkürzungen	17
3.1.	Begriffe zur Radiowellen-Erwärmung	17
3.2.	Nomenklatur im Kontext der chemischen Dekontamination	17
3.3.	Abkürzungen für analytische Verfahren	22
4.	Stand des Wissens.....	23
4.1.	Chemikalienfreier thermischer Holzschutz	23
4.1.1.	Holzschädlinge und Letaltemperaturen.....	23
4.1.2.	Thermische und nicht-thermische Effekte dielektrischer Erwärmungsverfahren	24
4.2.	Dekontamination von biozidbehandelten Kunstobjekten	26
4.2.1.	Motivation.....	26
4.2.2.	Eingesetzte Biozide in Kunstgütern.....	26
4.2.3.	Behandlungsverfahren	28
4.2.4.	Optionen zur Eliminierung chlorhaltiger organischer Biozide	30
4.3.	Einsatz von Plasmaverfahren an Kunstobjekten.....	30
4.3.1.	Grundlagen und Potenzial von nicht-thermischen Plasmen.....	30
4.3.2.	Reinigung von Oberflächen	32
4.3.3.	Reduktive Plasmen zur Dekontamination von Kunstobjekten.....	32
5.	Experimentelle Aufbauten und Verfahren.....	36
5.1.	Anlagen zur Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten.....	36
5.1.1.	Eingesetzte Hochfrequenz-Technik und Aufbau der Radiowellen-Versuchsanlagen ...	36
5.1.2.	Methoden und Geräte zur Temperaturmessung.....	38
5.1.2.1.	Motivation für optische Temperaturmesstechnik	38
5.1.2.2.	Faseroptische Einpunktsensoren (FOS).....	38
5.1.2.3.	Eindimensionale Temperaturmessung entlang einer Faser.....	39
5.1.2.4.	Infrarotkameras.....	40
5.1.3.	Anlagensteuerung und Überwachung des Versuchsablaufes.....	41
5.1.4.	Sicherheitsaspekte	42
5.1.4.1.	Allgemeines	42
5.1.4.2.	Aktuelle Richtlinien für die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV)	42
5.1.4.3.	Modulares Sicherheitskonzept.....	46
5.2.	Modellierung des Energieeintrages unter verschiedenen Randbedingungen.....	47

5.2.1.	Motivation für die Modellierungsarbeiten und verwendete Software	47
5.2.2.	Finite-Elemente-Methode.....	48
5.2.3.	Kopplung von elektromagnetischer und thermischer Modellierung.....	49
5.3.	Aufbauten zur Plasmabehandlung von kontaminierten Proben	49
5.3.1.	Dynamische Messungen in einem Doppelbarrieren-Koaxialreaktor	49
5.3.2.	Stationäre Messungen in einer Anordnung mit planaren Netzelektroden.....	51
5.4.	Untersuchungen zur katalytischen Dekontamination	54
5.4.1.	Eingesetzte Modellsysteme	54
5.4.2.	Präparation der schadstoffhaltigen Modellproben	56
5.4.3.	Wasserstoffbehandlung und Probenahme	56
5.4.3.1.	Allgemeine Versuchsbedingungen	56
5.4.3.2.	Kartuschen-Durchflussreaktor (F1)	57
5.4.3.3.	BELCAT-Durchflussreaktor (F2)	58
5.4.3.4.	Durchflussreaktor für Realproben (F3)	58
5.4.3.5.	Batch-Reaktor für stationäre Versuche (B1)	59
5.4.4.	Extraktion, Einfluss des Lösungsmittels, Sauerstoffeinfluss.....	59
5.5.	Eingesetzte Verfahren zur Probencharakterisierung und zur Schadstoffanalytik	60
5.5.1.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Trägersubstanzen.....	60
5.5.2.	Dispersitätsbestimmung durch CO-Chemisorption	61
5.5.3.	Bestimmung der Probenfeuchte	61
5.5.4.	Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS).....	62
5.5.5.	Ionenchromatographie (IC).....	63
5.5.6.	Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Proben.....	64
5.5.7.	Gasanalytik	64
5.5.8.	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	65
6.	Experimentelle Ergebnisse zur Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten.....	66
6.1.	Grundlagenstudien zur Identifikation thermischer und nicht-thermischer Effekte	66
6.2.	Test der Prototypanlagen für die Radiowellen-Erwärmung	68
6.3.	Identifikation von geeigneten Matrixmaterialien für die Radiowellen-Erwärmung.....	72
6.4.	Einfluss von dünnen Metallbeschichtungen auf die dielektrische Erwärmung	73
6.4.1.	Motivation.....	73
6.4.2.	Modellierung des Einflusses von Metallschichten unterschiedlicher Orientierung	74
6.4.3.	Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Metallschichten.....	77
6.4.4.	Weitere Untersuchungen an dünnen Aluminium-Metallschichten.....	79
6.4.5.	Untersuchungen an neugefertigten Blattgold-Aufbauten	81

6.5.	Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten aus Holz	87
6.5.1.	Historische Geländerstütze	87
6.5.2.	Metallbeschlagenes Orgelement	88
6.5.3.	Vergoldeter Taufengel.....	91
6.5.4.	Historische Deckenverkleidung.....	94
6.5.5.	Erwärmung eines kolumbianischen Holzkästchens mit Goldbeschichtung.....	99
6.5.5.1.	Beschreibung des Modellobjektes	99
6.5.5.2.	Erstellung eines Modells	100
6.5.5.3.	Numerische Simulation der Feldverteilung und des Erwärmungsverhaltens.....	102
6.5.5.4.	Eingesetzte experimentelle Anordnung.....	103
6.5.5.5.	Wesentliche experimentelle Ergebnisse	104
6.5.5.6.	Gesamtbeurteilung des Versuches.....	106
6.5.5.7.	Analyse der Ursachen für eine erhöhte lokale thermische Belastung.....	107
6.5.6.	Erwärmung historischer Möbelstücke der Stiftung Schloss Friedenstein.....	109
6.5.6.1.	Überblick über die Untersuchungen	109
6.5.6.2.	Radiowellen-Erwärmung der Holzbank.....	110
6.5.6.3.	Radiowellen-Erwärmung des Holztisches	112
6.5.6.4.	Praktikabilität der Erwärmung von Möbelstücken mit Radiowellen	115
6.6.	Erwärmung anderer relevanter Materialien neben Holz.....	116
6.6.1.	Motivation und Versuchsdurchführung.....	116
6.6.2.	Radiowellen-Erwärmung von Leder	116
6.6.3.	Radiowellen-Erwärmung von Schafsfell.....	118
6.6.4.	Radiowellen-Erwärmung von Leinenstoff.....	120
6.7.	Erwärmung von Tierpräparaten der Stiftung Schloss Friedenstein	122
6.7.1.	Besonderheiten bei der Erwärmung von Tierpräparaten	122
6.7.2.	Eingesetzter Versuchsaufbau	124
6.7.3.	Erwärmung des Präparats einer Blässralle.....	126
6.7.4.	Erwärmung des Präparats eines Habichts.....	127
6.7.5.	Erwärmung des Präparats eines Iltisses.....	129
6.7.6.	Gesamtbeurteilung der Versuche an den Tierpräparaten	130
6.8.	Anwendung der Radiowellen-Erwärmung zur Dekontamination	131
6.8.1.	Motivation.....	131
6.8.2.	Experimentelles Vorgehen	131
6.9.	Beurteilung von Potenzialen und Grenzen des Radiowellen-Verfahrens.....	139
6.9.1.	Einschätzung des Radiowellen-Verfahrens	139

6.9.2.	Vergleich der dielektrischen Erwärmung mit konventionellen Heizverfahren.....	141
7.	Optionen für die plasmagestützte Dekontamination biozidbehandelter Kunstobjekte.....	149
7.1.	Entwicklung eines Verfahrens zum Nachweis von aktiviertem Wasserstoff	149
7.1.1.	Betrachtungen zur Reaktivität von aktiviertem Wasserstoff H*	149
7.1.2.	Nachweis von aktiviertem Wasserstoff H*	150
7.1.3.	Interpretation der Ergebnisse	152
7.2.	Behandlung biozidhaltiger Schüttungen im Doppelbarrieren-Plasmareaktor.....	153
7.3.	Behandlung von imprägnierten Proben im Netzelektroden-Plasmareaktor	155
7.4.	Potenzial von Plasmaverfahren zur Dekontamination biozidbelasteter Kunstobjekte	161
8.	Entwicklung von neuen Optionen zur katalytischen Dekontamination von Kunstobjekten	163
8.1.	Nachweis der katalytischen Hydrodechlorierung (HDC) und mögliche Mechanismen	163
8.1.1.	Schlüsselexperiment zum Nachweis der Dechlorierung von DDT	163
8.1.2.	Wasserstoff-Spillover mit Migration von aktivierten Wasserstoff-Spezies H*	165
8.1.3.	Diffusion von chlorhaltigen Bioziden zum Katalysator und Reaktion am Metall.....	171
8.2.	DDT als Modellschadstoff für chlorierte organische Holzschutzmittelkomponenten.....	174
8.3.	Spontane Dehydrochlorierung (DHC) an oxidischen Trägermaterialien.....	176
8.3.1.	DHC von DDT zu DDE.....	176
8.3.2.	Untersuchung der DHC während der Probenpräparation	177
8.3.3.	Nachweis der DHC nach Diffusion von DDT auf γ -Al ₂ O ₃	179
8.4.	Untersuchungen an einkomponentigen Modellsystemen.....	179
8.4.1.	Vorbetrachtungen	179
8.4.2.	HDC an DDE auf Pd/ γ -Al ₂ O ₃	182
8.4.3.	HDC an DDE auf Pt/ γ -Al ₂ O ₃	183
8.4.4.	HDC an DDT auf Pd/SiO ₂ und Pt/SiO ₂ (jeweils Silikagel).....	184
8.4.5.	HDC an DDT auf Pd/Aktivkohle	185
8.4.6.	Wesentliche Aussagen der HDC-Untersuchungen an einkomponentigen Proben.....	187
8.5.	Untersuchungen an zweikomponentigen Modellsystemen	188
8.5.1.	Zweikomponentige Systeme mit Pd/ γ -Al ₂ O ₃ als Katalysatorkomponente	188
8.5.1.1.	Reaktion mit DDT auf γ -Al ₂ O ₃	188
8.5.1.2.	Reaktion mit DDT auf Silikagel	189
8.5.1.3.	Reaktion mit DDT auf Aktivkohle	191
8.5.1.4.	Reaktion mit DDT auf Graphit	191
8.5.1.5.	Reaktion mit DDT in kristalliner Form auf α -Al ₂ O ₃	193
8.5.1.6.	Reaktion mit DDT auf weiteren Metalloxiden.....	194
8.5.2.	Zweikomponentige Systeme mit Pt/ γ -Al ₂ O ₃ als Katalysatorkomponente	197

8.5.2.1.	Reaktion mit DDT auf γ -Al ₂ O ₃	197
8.5.2.2.	Einflüsse der Edelmetallbeladung und eines Inertmaterials.....	199
8.5.2.3.	Reaktion mit DDT auf Silikagel (SiO ₂)	201
8.5.2.4.	Reaktion mit DDT auf Titandioxid (TiO ₂)	205
8.5.3.	Zweikomponentige Systeme mit Pd/Silikagel als Katalysatorkomponente.....	207
8.5.3.1.	Reaktion mit DDT auf Silikagel (SiO ₂)	207
8.5.3.2.	Reaktion mit DDT auf Titandioxid (TiO ₂)	208
8.5.3.3.	Reaktion mit DDT auf Magnesiumoxid (MgO)	210
8.5.4.	Zweikomponentiges System mit Pt/Silikagel als Katalysatorkomponente	210
8.5.5.	Zweikomponentiges System mit Mikro-Palladium (μ -Pd) als Katalysator	212
8.6.	Einfluss der Feuchte auf den Abbau von DDT	213
8.6.1.	Relevanz von Wasser für den Gesamtprozess der HDC	213
8.6.2.	Experimenteller Nachweis des Feuchteinflusses	214
8.7.	Untersuchungen an Holz	215
8.7.1.	Vorbetrachtungen	215
8.7.2.	HDC-Experimente an Holzspänen	216
8.8.	Untersuchungen an Textilien, Papier und Leder.....	218
8.8.1.	Relevanz für den Museums- und Sammlungskontext.....	218
8.8.2.	Behandlung von DDT-imprägnierten Textilien.....	219
8.8.3.	Möglicher Austrag von Edukten und Produkten über den Gasstrom	223
8.8.4.	Behandlung von DDT-imprägniertem Papier	224
8.8.5.	Behandlung von DDT-imprägniertem Leder	226
8.9.	Untersuchungen an Keramiken.....	228
8.10.	Nachweis der DDT-Diffusion in porösen Modellsystemen	228
8.10.1.	Grundlagen der Diffusion in porösen Stoffen	228
8.10.1.1.	Transport in porösen Feststoffen.....	228
8.10.1.2.	Normaldiffusion und Fick'sche Gesetze	230
8.10.1.3.	Beschreibung der Diffusion in einem teilweise beladenen Schüttbett.....	231
8.10.2.	Diffusion aus einer kondensierten DDT-Phase in ein poröses Metalloxid.....	232
8.10.3.	Messungen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC)	234
8.10.4.	Diffusionsuntersuchungen innerhalb eines partikulären Schüttbettes	236
8.11.	Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus.....	238
8.11.1.	Separation von kontaminierten Stoffen und Katalysator nach der Reaktion.....	238
8.11.1.1.	Vorgehensweise	238
8.11.1.2.	Reduktive Behandlung von kontaminierter Seide mit separater Extraktion	239

8.11.1.3.	Reduktive Behandlung von kontaminiertem Leinen mit separater Extraktion ..	240
8.11.1.4.	Reduktive Behandlung von kontaminierter Keramik mit separater Extraktion..	242
8.11.1.5.	Zusammenfassende Einschätzung der Resultate mit separater Extraktion.....	245
8.11.2.	Nachweis eines Reaktionsweges über Wasserstoff-Spillover	246
8.11.2.1.	Motivation und Vorgehensweise	246
8.11.2.2.	Nachweis einer Spillover-basierten HDC-Reaktion auf dem Träger	246
8.11.2.3.	Abschätzung des Reservoirs an gebildeten Spillover-Spezies H*	248
8.11.3.	Erste Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie	249
8.12.	Untersuchungen an weiteren Modellschadstoffen	250
8.13.	Zusammenfassende Bewertung der reduktiven katalytischen Dehalogenierung	251
9.	Zusammenfassende Bewertung der Projektergebnisse und weiterer Forschungsbedarf.....	253
10.	Danksagung	257
11.	Literatur.....	258

1. Einleitung

Der Schutz und die Erhaltung des kulturellen Erbes der Menschheit besitzt gerade in unserer Zeit, die von der individuellen und gesellschaftlichen Suche nach identitätsstiftenden und verbindenden Werten geprägt ist, eine herausragende Bedeutung. Im Laufe der Jahrhunderte entwickelte sich ein Bewusstsein für die Relevanz überlieferter Kunstgüter, Museen und Sammlungen entstanden und wurden erweitert und gepflegt. Schien noch vor einigen Jahren der Respekt vor den historischen Wurzeln und den kulturellen Leistungen der Vorgängergenerationen in den meisten Gesellschaften nicht in Frage zu stehen und bezog sich dies ganz selbstverständlich auch auf andere Kulturkreise, so scheint dieser Konsens selbst in demokratischen Gesellschaften heute zu erodieren. Dies mag auch daran liegen, dass die monetäre Bewertung von Kulturschätzen vergleichsweise schwierig ist, obwohl erste Ansätze dazu in der Entwicklung sind. Vor diesem Hintergrund wurde 2018 als Europäisches Jahr des Kulturerbes ausgerufen, um die öffentliche Aufmerksamkeit für das kulturelle Erbe zu schärfen und um Strategien zu entwickeln, es langfristig zu erhalten und den unterschiedlichen Interessenten zugänglich zu machen.

Auch wenn aktuelle Entwicklungen wie beispielsweise im Nahen Osten mit der Zerstörung von Palmyra oder der Plünderung von Museen wesentlich dramatischer sind, erscheint es auch in Deutschland und Europa geboten, Strategien für die Erhaltung von Kulturgut sowohl hinsichtlich ihrer wissenschaftlichen und restauratorischen Instrumente als auch ihrer organisatorischen und finanziellen Ausgestaltung weiter zu entwickeln und umzusetzen. Die Anstrengungen dazu müssen vor allem von größeren Museen und Kunstsammlungen sowie von öffentlichen Institutionen getragen werden, da kleinere museale Einrichtungen in der Regel nicht über die finanziellen und personellen Kapazitäten verfügen, die für die nachhaltige Bewahrung der Kulturgüter und erst recht für die Sanierung von Schäden notwendig sind. Insofern sollte es Anspruch des vorliegenden Projektes sein, Lösungen nicht nur für die direkt beteiligte Stiftung Schloss Friedenstein in Gotha als Referenzinstitution zu liefern, sondern darüber hinaus perspektivisch auch andere Einrichtungen in die Verbreitung und Verwertung der Ergebnisse einzubeziehen.

Ein wesentliches Themengebiet ist in diesem Zusammenhang die Anwendung von oft toxischen Chemikalien in Museen und Sammlungen. An ihm lässt sich die Ambivalenz verdeutlichen, die verantwortungsbewusste Entscheidungen in diesem Bereich oft schwierig macht. Einerseits sicherte der teilweise massive Einsatz von Bioziden in der Vergangenheit die Erhaltung und Überlieferung von Kunstschätzen, die wir heute in den Museen und Kunstsammlungen vorfinden. Andererseits wird aber deren Einsatz heute wesentlich kritischer gesehen und eine Gefährdung von Besuchern und Restauratoren in den Archiven und Museen ist nicht auszuschließen. Teilweise wurden und werden die Kunstobjekte auch durch die Chemikalien geschädigt, die ursprünglich zu ihrem Schutz vor Schädlingsbefall mit besten Absichten eingesetzt worden sind. Die Sensibilität für dieses Thema, insbesondere im Zusammenhang mit Bioziden, die zum Holzschutz eingesetzt wurden, hat in den letzten Jahren deutlich zugenommen. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass aktuelle Forschungsergebnisse die zahlreichen Gesundheitsrisiken sowie toxische und kanzerogene

Wirkungen besonders für die chlorhaltigen organischen Biozide, die im letzten Jahrhundert sehr populär waren und vielfältig eingesetzt wurden, inzwischen klar benannt haben. Andererseits ermöglichten auch erst neuere analytische Methoden den zuverlässigen Nachweis derartiger, oft in niedriger Konzentration vorliegender Substanzen vor dem Hintergrund der entsprechenden Materialverbände.

Das vorliegende Projekt diente dem Ziel, neue Optionen sowohl für die Substitution von kritischen Chemikalien für den Holzschutz als auch für die Dekontamination von mit Bioziden behandelten Kunstobjekten unter Berücksichtigung der damit zusammenhängenden analytischen, toxikologischen und materialwissenschaftlichen Fragestellungen zu entwickeln, zu erproben und darauf basierend das Anwendungspotenzial abzuschätzen. Die Einbindung der Stiftung Schloss Friedenstein in Gotha sowie weiterer Partner sowohl aus Kunstsammlungen als auch aus Unternehmen ermöglichte es, für eine spätere Überführung in die Praxis notwendige Expertisen im kunstwissenschaftlichen und restauratorischen Bereich nutzen zu können.

2. Aufgabenstellung des Projektes

Die ursprüngliche Intention des Projektes war auf die Substitution von kritischen Chemikalien beim Holzschutz und insbesondere von chlorierten organischen Verbindungen als Wirkstoffkomponenten von Holzschutzmitteln durch thermische Methoden gerichtet. Hierbei sollte eine volumenbezogene, stoffstromunabhängige Methode der dielektrischen Erwärmung unter Nutzung von hochfrequenten elektromagnetischen Wellen (Radiowellen) eingesetzt werden. Ähnlich wie bei der Mikrowellen-Erwärmung wird dabei die Energieabsorption von polaren Strukturen im Inneren der Materialien genutzt, um eine kontrollierte Temperaturerhöhung zu erreichen. Die Radiowellen-Erwärmung erlaubt es allerdings, wesentliche homogenere Temperaturprofile zu erreichen. Außerdem ist es mit Frequenzen im MHz-Bereich möglich, auch trockene Materialien wie Mauerwerk zu erwärmen, die weitestgehend mikrowellentransparent sind.

Im Unterschied zu den klassischen thermischen Verfahren wie Heißlufterwärmung, Nutzung von Heizdecken oder Infrarotstrahlern sind die direkten dielektrischen Heizverfahren nicht durch die Wärmeleitung von der Oberfläche her limitiert. Analoges gilt für den Einsatz von Heizstäben, bei denen die Wärmeausbreitung ebenfalls auf Wärmeleitung basiert und die zusätzlich noch zu einem massiven Eingriff in das Objekt führen. Naturgemäß kommt der Vorteil der volumenbezogenen Verfahren umso stärker zum Tragen, desto größer die zu behandelnden Objekte sind. Die relevante Zielgröße für die thermischen Verfahren zum Holzschutz ist die Letaltemperatur für die jeweiligen Schädlinge, die erfahrungsgemäß im Bereich von 55°C bis 60°C liegt. Insofern sollten die neuen Verfahren danach evaluiert werden, wie schnell, zuverlässig, energiesparend und mit welchen Risiken diese Temperaturen in den Kunstobjekten erreicht werden.

Die Frage, inwieweit darüber hinausgehende nicht-thermische Effekte zu einer Abtötung von Holzschädlingen führen können, wurde ebenfalls untersucht, um das in der Literatur teilweise diskutierte Potenzial einer letalen Wirkung allein durch die elektromagnetischen Felder beurteilen zu können. Im Unterschied zu konventionellen Heizverfahren spielen die Materialzusammensetzung und insbesondere das Vorhandensein von metallischen Komponenten für die Radiowellen-Erwärmung eine große Rolle. Dies stellt gerade in Anbetracht der Materialvielfalt bei Kunstobjekten, die metallische Verbindungselemente oder dünne Metallbeschichtungen wie Blattgold aufweisen können, eine Herausforderung dar.

Empfindliche und thermisch unbeständige Komponenten wie Fassungen, Lacke, Klebstoffe oder Intarsieren erfordern eine besondere Sensibilität im Umgang mit Kunstobjekten und eine genaue Kontrolle der Maximaltemperaturen. Die Anforderungen sind damit meist kritischer, als dies bei den bisher umgesetzten Radiowellen-Applikationen im Umweltbereich (Bodensanierung), bei der Gasbehandlung (Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren) oder im Bauwesen (Mauerwerkstrocknung, Dekontamination von Mauerwerk, Asphalterwärmung) der Fall war. Im Einzelnen ergaben sich damit in diesem Teilbereich des Projektes die folgenden Forschungs- und Entwicklungsaspekte:

- Untersuchung der thermischen und nicht-thermischen Einflüsse einer Radiowellen-Behandlung auf die Mortalität,
- Ermittlung und Optimierung der Temperaturprofile bei der Radiowellen-Erwärmung in verschiedenen Objekten,
- Ableitung von Konstruktionsprinzipien für Radiowellen-Behandlungsanlagen aus der numerischen Simulation des elektrischen Feldes und der Wärmeflüsse,
- Test unterschiedlicher Matrixmaterialien für die Einbettung der Kunstobjekte,
- Klärung des Einflusses von gealterten und synthetischen Blattgoldschichten,
- Untersuchung von thermischen Einflüssen auf ausgewählte Materialien zur Identifizierung von Risiken,
- Durchführung und Auswertung von Referenzversuchen an ausgewählten Objekten mit unterschiedlicher Charakteristik,
- Restauratorische Bewertung der Einflüsse einer Radiowellen-Behandlung.

Eine Analyse der aktuellen Situation und auch die wertvollen Hinweise der Gutachter zeigten, dass zusätzlich zu einer Vermeidung kritischer Chemikalien bei zukünftigen Schutzmaßnahmen der Umgang mit bestehenden Kontaminationen im musealen Bereich von hoher Dringlichkeit ist und deshalb im Projekt einen adäquaten Platz finden sollte. Dieser Eindruck wurde während der Projektlaufzeit durch zahlreiche Diskussionen und Initiativen wie z.B. im Rahmen des Forums „Innovative Oberflächentechnik und Kulturgüter“ (Inn-O-Kultur) oder einer gemeinsamen Projektplattform von Fraunhofer-Gesellschaft und Staatlichen Kunstsammlungen Dresden (SKD), die sich ebenfalls der Bewahrung von Kulturgut widmet, bestätigt. Das Aufgabenspektrum reichte dabei von der Erfassung der Schadenssituation mit Analyse der eingesetzten Biozide und anderer kritischer Chemikalien über die Etablierung von entsprechenden Analysenmethoden, eine Bewertung der Toxizität und des Gefährdungspotenzials für Mitarbeiter/innen und Besucher/innen, die Entwicklung von kulturgutkompatiblen Methoden zur Dekontamination bis hin zur Erfolgsanalyse und zur Ableitung von Handlungsoptionen für den Umgang mit Kulturgütern.

Das vorliegende Forschungsprojekt konnte naturgemäß nur ausgewählte Aspekte im Themenfeld adressieren. Im Mittelpunkt der Forschungsarbeiten standen die Entwicklung und Erprobung von neuartigen Verfahren zur Eliminierung von Bioziden und insbesondere chlorhaltigen organischen Holzschutzmittelbestandteilen aus unterschiedlichen Materialien. Ausgehend von Modellproben sollten die Methoden auch an für Kunstgüter relevanten Materialien und schließlich an Realproben getestet werden.

Aufbauend auf vorliegenden Erfahrungen zur Sanierung von mit chlorierten Kohlenwasserstoffen belasteten Grund- und Oberflächenwässern sowie Böden wurde eine reduktive Dechlorierung als Strategie für die Eliminierung der kritischen Verbindungen wie Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) oder Pentachlorphenol (PCP) gewählt. Dabei wird das an unterschiedlichen Strukturen in den Bioziden gebundene Chlor durch Wasserstoff ersetzt, wodurch die Toxizität deutlich verringert wird. Diese Substitution ist unter bestimmten Bedingungen mit einer Hydrierung von aromatischen Strukturen verbunden, was die toxische Wirkung in der Regel weiter reduziert. Die bei der Hydrodechlorierung (HDC) entstehenden Chloridionen werden entweder am Feststoff

gebunden oder als Chlorwasserstoff (HCl), gasförmig in Luft oder dissoziativ gelöst in wässriger Phase, freigesetzt. Dies ist natürlich bei der Evaluierung der Eignung für Kulturgüter und bei der Verfahrensauslegung zu berücksichtigen.

Aus chemischer Sicht wäre auch eine oxidative Eliminierung der chlorierten organischen Verbindungen denkbar. Es könnten Ozon (O₃), Hydroxylradikale oder andere Oxidationsmittel eingesetzt werden. Im Idealfall würden die Endprodukte Wasser, Kohlendioxid und Chlorwasserstoff entstehen, wobei letzteres ebenfalls als Gas oder in dissoziierter Form freigesetzt würde. Ein Problem besteht bei diesen Verfahren darin, dass die Oxidationsmittel in der Regel unselektiv wirken und Oxidationsprozesse in der Matrix nicht auszuschließen sind. Dramatischer ist jedoch noch die Tatsache, dass unter den realistischen Konzentrationsbedingungen eine Totaloxidation der chlorhaltigen Biozide praktisch nicht möglich ist und deshalb teiloxidierte Produkte in größerer Konzentration (bezogen auf die Ausgangsgehalte an Bioziden) auftreten. Derartige partiell oxidierte chlororganische Verbindungen sind in der Regel wesentlich toxischer als die chlorierten Ausgangssubstanzen.

Die Nähe der Grundstruktur von DDT zu der von Dibenzodioxinen mit Sauerstoffbrücken zwischen den beiden aromatischen Ringen unterstreicht nachdrücklich die Problematik, die für nicht vollständig dechlorierte Produkte eminent wird. Ein möglicher Vertreter teiloxidierter chlorierter Zwischenprodukte wäre 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin, das als Seveso-Gift im Zusammenhang mit dem Chemieunfall im Jahr 1976 traurige Berühmtheit erlangte. Ohne die möglichen Reaktionswege im Einzelnen zu analysieren, führten die Risiken im Hinblick auf die Toxizität zu der Entscheidung, für die Eliminierung der Holzschutzmittelkomponenten reduktive Verfahren im Projekt zu entwickeln, bei denen derartige Verbindungen nicht entstehen können.

Unter für die Behandlung von Kunstobjekten realistischen Reaktionsbedingungen wie moderate Temperaturen und möglichst natürliche Luftfeuchten ist die Bereitstellung von reaktivem Wasserstoff erforderlich, um signifikante Umsatzgeschwindigkeiten zu erzielen. Molekularer Wasserstoff selbst (H₂) ist unter den genannten Randbedingungen zu reaktionsträge. Für die Bereitstellung des aktivierten Wasserstoffs (H*) wurden im Rahmen des Projektes zwei Strategien verfolgt.

Eine Option ist die Aktivierung des Wasserstoffs in einem Nichtgleichgewichtsplasma, einem so genannten nicht-thermischen Plasma. Hierbei werden in einem elektrischen Feld Elektronen beschleunigt, die mit Gasmolekülen interagieren und durch die Stoßprozesse reaktive Spezies (Radikale, Ionen, angeregte Spezies) erzeugen. Für wasserstoffhaltige Plasmen entstehen dabei auch H-Atome und atomare H-Ionen (H⁺ bzw. H⁻), die zusätzlich elektronisch angeregt sein können. Diese aktivierten Wasserstoff-Spezies reagieren wesentlich schneller mit den Zielverbindungen als molekularer Wasserstoff.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, aktivierten atomaren Wasserstoff (H*) katalytisch bereitzustellen, wobei Edelmetallkatalysatoren mit Übergangsmetallen wie Pt, Pd, Rh, Ru oder Ni seit langem breite Anwendung in der Katalyse finden. Interessanterweise muss die Reaktion des reaktiven Wasserstoffs H* nicht unbedingt auf der Oberfläche des katalytisch

aktiven Metalls stattfinden, das meist als Cluster mit Durchmessern im Nanometer-Bereich an der Oberfläche von Katalysatorträgern vorliegt. Unter bestimmten Bedingungen ist es möglich, dass H^* auf die Trägeroberfläche diffundiert, ohne seine Aktivität zu verlieren. Dieser in der heterogenen Katalyse bekannte Prozess wird als Spillover bezeichnet. Unter Umständen ist es auch möglich, dass die H^* -Spezies nach der Migration vom Metall auf den Träger (primärer Spillover) Partikelgrenzen überwinden (sekundärer Spillover) und Reaktionen auf den Zielpartikeln stattfinden. Ein solcher Mechanismus würde es prinzipiell erlauben, die Schadstoffe mit Hilfe eines externen Katalysators im Kunstobjekt ohne vorherige Extraktion zu eliminieren. Dies war die Motivation für detaillierte Untersuchungen im Rahmen des Projektes.

Für die Arbeiten zur reduktiven Dechlorierung unter Nutzung von reaktivem Wasserstoff ergaben sich die folgenden zu untersuchenden Teilaspekte:

- Auswahl von Modellsystemen, Präparations- und Analysemethoden für die Untersuchung der katalytischen Hydrodechlorierung (HDC),
- Nachweis reaktiver H^* -Spezies,
- Wirksamkeit einer Plasmabehandlung für die HDC,
- Nachweis der HDC an einkomponentigen Katalysatorsystemen,
- Nachweis der HDC an zweikomponentigen Systemen mit separiertem Katalysator und Schadstoff,
- Einfluss des Wassers auf die HDC,
- Untersuchung der HDC an Materialien aus dem musealen Kontext,
- Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus.

Während bei der thermischen Schädlingsbekämpfung mit der Radiowellen-Erwärmung eine Methode zur Verfügung gestellt wurde, die die Behandlung des gesamten Volumens in gleicher Weise ermöglicht und den Mortalitätseffekt für den gesamten befallenen Bereich sicherstellen kann, ist die Frage des Wirkungsbereiches der Methoden für die Dekontamination von Kunstgütern differenzierter zu betrachten. Es ist trotz der bereits diskutierten kritischen Aspekte zu konstatieren, dass die Behandlung von Kunstobjekten mit Holzschutzmitteln deren Erhaltung teilweise über Jahrzehnte und Jahrhunderte sichergestellt hat. Obwohl verschiedentlich durch den Chemikalieneinsatz auch Schädigungen auftraten, wurde der Einsatz an den präparierten Objekten meist als akzeptabel für die Aufrechterhaltung des künstlerischen und historischen Wertes angesehen. Insofern ist es fraglich, ob eine komplette Dekontamination der Objekte in jedem Fall der anzustrebende Endzustand ist, abgesehen davon, dass dafür notwendige Methoden, die mit den restauratorischen Anforderungen in Übereinklang zu bringen sind, derzeit in den meisten Fällen kaum verfügbar sind.

Die Behandlung der Kunstgüter erfolgte in der Regel durch Aufbringen von der Oberfläche her, in einigen Fällen auch durch Begasung. Im letzteren Fall ist eine Restkontamination nach längerer Zeit eher unkritisch. Anstriche mit Holzschutzmitteln führten zu abnehmenden Konzentrationsprofilen von der behandelten Oberfläche her. Die sukzessive Verdampfung der verwendeten Lösungsmittel resultierte dann nach der Diffusionsphase in einer

vergleichsweise zeitlich stabilen Verteilung der schwerer flüchtigen Wirkstoffe wie DDT oder Lindan. Eine Abreicherung an der Oberfläche oder in der Oberflächenregion führt dann zwar zu einer Rückdiffusion, jedoch setzt sich gleichzeitig der diffusive Transport ins Innere fort, solange in diese Richtung ein Konzentrationsgefälle existiert. In vielen Fällen wird eine signifikante Verringerung der Oberflächenkonzentration bereits zu dem gewünschten oder zumindest einem spürbaren Behandlungserfolg führen, da sowohl die Belastung sich anlagernder Stäube als auch die Raumluftbelastung verringert werden.

Die Temperatur beschleunigt grundsätzlich die Diffusionsprozesse sowohl ins Innere als auch an die Oberfläche, wenn dorthin durch Reinigungsmaßnahmen ein Konzentrationsgradient etabliert wurde und wenn eine bei erhöhter Temperatur beschleunigte Verdampfung von Lösungsmittelresten nicht die Mobilität wieder verringert und damit den thermischen Effekt kompensiert. Insofern bietet sich eine Kombination von Methoden zur Dekontamination der Oberfläche mit einer thermischen Behandlung unter bestimmten Rahmenbedingungen an. Dies wurde am Beispiel des Vakuumwaschverfahrens (VWV) in Kombination mit der Radiowellen-Erwärmung untersucht.

Auch die Materialfeuchte kann einen signifikanten Einfluss auf die Mobilität von Bioziden besonders im Holz besitzen. Dies zeigt sich beispielsweise dadurch, dass kristalline Ausblühungen von Chlororganika an Materialoberflächen beobachtet werden, wenn sich die Umgebungsfeuchte ändert. Offenbar wird unter bestimmten Bedingungen eine Diffusion von Schadstoffen an die Oberfläche initiiert, was naturgemäß zu erhöhten toxikologischen Risiken führt.

Vor diesem Hintergrund ist es auch für die chemischen Methoden notwendig, den Wirkungsbereich für die reduktive HDC zu quantifizieren. Aus mechanistischer Sicht wird dieser sowohl durch die Verfügbarkeit von reaktivem Wasserstoff, der entweder durch ein Plasma oder durch einen katalytischen Primärprozess erzeugt wird, als auch durch die Diffusivität der Schadstoffe im Material bestimmt. Der relative Einfluss beider Größen hängt vom Reaktionsmechanismus (Spillover oder Schadstoffdiffusion) und von der Art der Erzeugung von H^* (nur im Gasraum oder auch im Inneren poröser Festkörper) ab. Insofern waren Untersuchungen hierzu im Projekt nicht nur von wissenschaftlicher Bedeutung, sondern hatten auch Konsequenzen für eventuelle Nutzungsoptionen der entwickelten Verfahren.

Aus diesem Problemfeld ergaben sich die folgenden Fragestellungen, die untersucht wurden:

- Einflusses von Partikelgrößen und Feuchte auf die Umsätze bei reaktiven Verfahren,
- Synergieeffekte von oberflächlicher Abreicherung und thermischer Behandlung am Beispiel von Holzschutzmitteln,
- Charakterisierung des Reaktionsortes der HDC durch Untersuchungen an Modellproben,
- Evaluierung der interpartikulären Diffusion mittels Infrarot-Mikroskopie,
- Langzeitdiffusion von Modellschadstoffen in Partikelschüttungen.

Die zwei wesentlichen Aspekte des Projektes, chemikalienfreier thermischer Holzschutz unter Nutzung der Radiowellen-Technologie und reduktive Dechlorierung mit aktiviertem

Wasserstoff als Option zur Dekontamination, starteten von unterschiedlichen Voraussetzungen und erreichten demzufolge auch einen unterschiedlichen Entwicklungsstand. Während im ersten Fall bereits der Nachweis der Praktikabilität und die Definition möglicher Einsatzbereiche auf Basis einer instrumentellen Umsetzung im Projekt erfolgt sind, ist der Stand bei der reduktiven HDC eher noch dem Grundlagenbereich zuzuordnen. Der Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit unter sehr schonenden Bedingungen bietet jedoch ein großes Potenzial für weitere Forschungsarbeiten hin zur Entwicklung eines praktikablen Verfahrens zur objekt kompatiblen Dekontamination von Kunstgütern.

3. Nomenklatur und verwendete Abkürzungen

3.1. Begriffe zur Radiowellen-Erwärmung

Die dielektrische Erwärmung mit Radiowellen (RW) nutzt hochfrequente elektromagnetische Felder, um über innere Umorientierungsprozesse Materialien zu erwärmen. Bekannt ist die Verwendung von Mikrowellen (MW) zu diesem Zweck. Bei der Haushaltsmikrowelle wird meist eine Frequenz von 2,45 GHz genutzt. Im Fall der RW finden Frequenzen im Kurzwellen-Bereich von einigen MHz Anwendung. Besonders im englischsprachigen Raum ist die Bezeichnung Radiofrequenz (Radio Frequency, RF) dafür üblich. Im vorliegenden Projekt kam eine Frequenz von 13,56 MHz zum Einsatz. Allgemein wird oft von Hochfrequenz(HF)-Anwendungen gesprochen. Für den industriellen, Forschungs- und medizinischen Bereich sind bestimmte Frequenzen freigegeben. Diese werden als ISM-Frequenzen bezeichnet (frequencies for industrial, scientific and medical use). In dieser Arbeit werden die folgenden Abkürzungen verwendet, wobei in Überschriften aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Regel die ausgeschriebenen Bezeichnungen Anwendung finden:

HF	Hochfrequenz
ISM-Frequenz	Frequenz für industrielle, wissenschaftliche und medizinische Anwendungen
HF	Hochfrequenz
MW	Mikrowellen
RF	Radiofrequenz
RW	Radiowellen

3.2. Nomenklatur im Kontext der chemischen Dekontamination

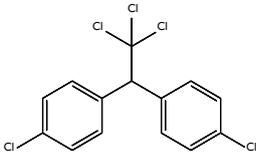
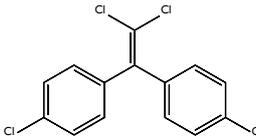
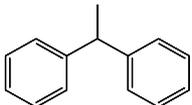
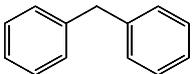
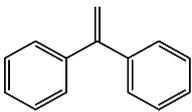
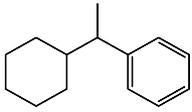
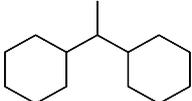
Für die untersuchten organischen Biozide und deren potenzielle Reaktionsprodukte gibt es in vielen Fällen auf Grund ihrer komplexen Struktur mehrere systematische Bezeichnungen und Trivialnamen sowie gebräuchliche Abkürzungen. Eine Übersicht über die Edukte und mögliche Zwischen- und Endprodukte gibt Tab. 1.

Als Modellsubstanz wurde in dieser Arbeit meist Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) eingesetzt (vgl. Abschnitt 8.2.). An manchen Oberflächen trat eine Umwandlung dieser Verbindung in Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) durch die Abspaltung von Chlorwasserstoff auf. Diese Reaktion wird als Dehydrochlorierung (DHC) bezeichnet. Die Substitution des Chlors durch Wasserstoff als gewünschte Reaktion für eine Dekontamination wird hingegen als Hydrodechlorierung (HDC) definiert. Auf Grund der Häufigkeit werden in der Diskussion diese vier Abkürzungen verwendet, wobei in zusammenfassenden Abschnitten für eine bessere Lesbarkeit auch die Begriffe selbst zusätzlich aufgeführt werden.

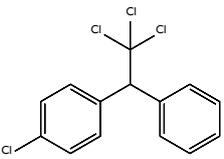
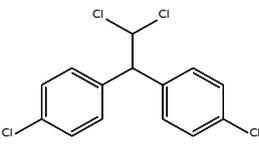
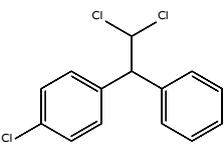
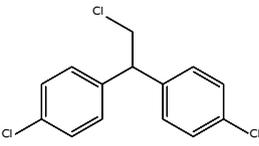
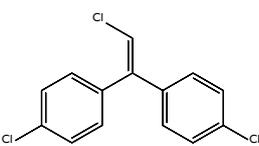
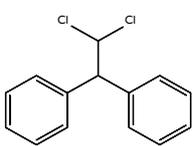
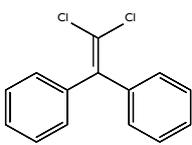
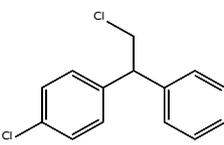
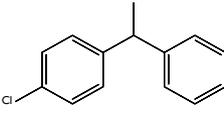
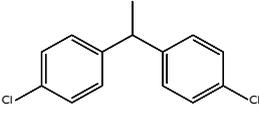
Auf Grund der Vielzahl der Reaktionsprodukte würde eine Nutzung der Trivialnamen oder der Abkürzungen nach Tab. 1 das Verständnis für Nichtexperten sehr erschweren. Deshalb werden im Text Kurzformeln verwendet, die die wesentlichen chemischen Strukturen und Reaktionsprozesse verdeutlichen und somit die Diskussion transparenter machen. In diesen sind die wesentlichen Strukturelemente separat angegeben, wobei aromatische Ringe,

Phenylstrukturen (C₆H₅-), durch Ph und gesättigte zyklische Ringe, Cyclohexylstrukturen (C₆H₁₁-), durch Cy symbolisiert werden. Nach diesem Prinzip ergeben sich beispielsweise die Formeln (Cl-Ph)₂-CH-CCl₃ für DDT und (Cl-Ph)₂-C=CCl₂ für DDE.

Tab. 1 Übersicht über die Bezeichnung und die Struktur der als Biozide untersuchten Modellsubstanzen DDT und DDE sowie chlorfreie, teilchlorierte und teiloxidierte Produkte, die im Rahmen der Arbeit diskutiert werden

Vereinfachter Name	Summenformel	Strukturformel	Abkürzung	Vereinfachte Nomenklatur**
Edukte				
Dichlordiphenyltrichlorethan	C ₁₄ H ₉ Cl ₅		DDT	(Cl-Ph) ₂ -CH-CCl ₃
Dichlordiphenyldichlorethen	C ₁₄ H ₈ Cl ₄		DDE	(Cl-Ph) ₂ -C=CCl ₂
Nachgewiesene chlorfreie Produkte				
Diphenylethan	C ₁₄ H ₁₄			Ph ₂ -CH-CH ₃
Diphenylmethan	C ₁₃ H ₁₂			Ph ₂ -CH ₂
Diphenylethen	C ₁₄ H ₁₂			Ph ₂ -C=CH ₂
Phenylcyclohexylethan	C ₁₄ H ₂₀			(Ph,Cy)-CH-CH ₃
Dicyclohexylethan	C ₁₄ H ₂₆			Cy ₂ -CH-CH ₃

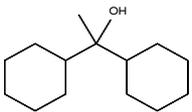
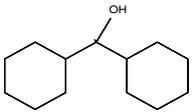
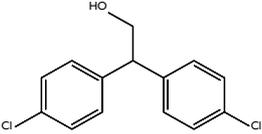
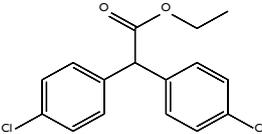
Nachgewiesene partiell dechlorierte Zwischenprodukte

Chlordiphenyl-trichlorethan	$C_{14}H_{10}Cl_4$		$[(Cl-Ph),Ph]-CH-CCl_3$
Dichlordiphenyl-dichlorethan	$C_{14}H_{10}Cl_4$		DDD $(Cl-Ph)_2-CH-CHCl_2$
Chlordiphenyl-dichlorethan	$C_{14}H_{11}Cl_3$		$[(Cl-Ph),Ph]-CH-CHCl_2$
Dichlordiphenyl-monochlorethan	$C_{14}H_{11}Cl_3$		DDMS $(Cl-Ph)_2-CH-CH_2Cl$
Dichlordiphenyl-monochlorethen	$C_{14}H_9Cl_3$		DDMU $(Cl-Ph)_2-C=CHCl$
Diphenyldichlorethan	$C_{14}H_{12}Cl_2$		$Ph_2-CH-CHCl_2$
Diphenyldichlorethen	$C_{14}H_{10}Cl_2$		$Ph_2-CH-CHCl_2$
Chlordiphenyl-monochlorethan	$C_{14}H_{12}Cl_2$		$[(Cl-Ph),Ph]-CH-CH_2Cl$
Chlordiphenylethan	$C_{14}H_{13}Cl$		$[(Cl-Ph),Ph]-CH-CH_3$
Dichlordiphenylethan	$C_{14}H_{12}Cl_2$		DDNS $(Cl-Ph)_2-CH-CH_3$

Dichlordiphenylethen	$C_{14}H_{10}Cl_2$		$(Cl-Ph)_2-C=CH_2$
Dichlordiphenylmethan	$C_{13}H_{10}Cl_2$		DDM $(Cl-Ph)_2-CH_2$
Chlorphenylcyclohexyl-dichlorethan	$C_{14}H_{17}Cl_3$		$[(Cl-Ph), Cy]-CH-CHCl_2$
Phenylcyclohexyl-dichlorethan	$C_{14}H_{18}Cl_2$		$(Ph, Cy)-CH-CHCl_2$
Dicyclohexyldichlorethan	$C_{14}H_{24}Cl_2$		$Cy_2-CH-CHCl_2$
Chlorphenyl-cyclohexylethan	$C_{14}H_{19}Cl$		$[(Cl-Ph), Cy]-CH-CH_3$
Dicyclohexyl-monochlorethan	$C_{14}H_{25}Cl$		$Cy_2-CH-CH_2Cl$

Nachgewiesene partiell oxidierte Nebenprodukte

Benzophenon	$C_{13}H_{10}O$		$Ph_2-C=O$
Diphenylethanol	$C_{14}H_{14}O$		$Ph_2-C(OH)-CH_3$
Dichlordiphenylmethanal	$C_{13}H_8Cl_2O$		$(Cl-Ph)_2-C=O$
Dicyclohexylmethanal	$C_{13}H_{22}O$		$Cy_2-C=O$

Dicyclohexylethanol	$C_{14}H_{26}O$			$Cy_2-C(OH)-CH_3$
Dicyclohexylmethanol	$C_{13}H_{24}O$			Cy_2-CHOH
Dichlordiphenylethanol	$C_{14}H_{12}Cl_2O$		DDOH	$(Cl-Ph)_2-CH-CH_2OH$
Dichlordiphenyllessigsäureethylester	$C_{16}H_{14}Cl_2O_2$		DDOEt	$(Cl-Ph)_2-CH-COOEt$

* Auf die Darstellung einzelner Isomere sowie die exakte Bezeichnung nach IUPAC wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

** Bei der Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse wurde bis auf DDT und DDE die vereinfachte Nomenklatur verwendet. Ph steht für Phenyl-, Cy für Cyclohexyl-, Et für Ethyl-.

In zusammenfassenden Abschnitten werden zusätzlich Kurzbezeichnungen nach Tab. 1 angegeben. Es werden insbesondere folgende Abkürzungen verwendet:

DDD	Dichlordiphenyldichlorethan
DDE	Dichlordiphenyldichlorethen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DHC	Dehydrochlorierung
HDC	Hydrodechlorierung

3.3. Abkürzungen für analytische Verfahren

Für einige analytische Verfahren werden nach der entsprechenden Einführung die üblichen Abkürzungen verwendet, die im Folgenden zusammengefasst werden:

DSC	Differential Scanning Calorimetry (differenzielle Scanning-Kalorimetrie)
GC	Gaschromatographie
IC	Ionenchromatographie
IR	Infrarot
LC	Liquid Chromatography (Flüssigchromatographie)
MS	Massenspektrometrie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
TGA	Thermogravimetrische Analyse

4. Stand des Wissens

4.1. Chemikalienfreier thermischer Holzschutz

4.1.1. Holzschädlinge und Letaltemperaturen

Das Material Holz kann sowohl im unverbauten als auch im verbauten Zustand von einer Vielzahl von Pilzen und Insekten befallen werden. Forstschädlinge sind für Kunstgüter weniger von Bedeutung, hier spielen vor allem holzerstörende Insekten wie der Hausbockkäfer (*Hylotrupes bajulus*), der Gewöhnliche Nagekäfer (*Anobium punctatum*) oder der Braune Splintholzkäfer (*Lyctus brunneus*) eine Rolle. Der Befall von Objekten in Archiven, Ausstellungsräumen und Sammlungen durch deren Larven hängt dabei von einer Vielzahl von Faktoren wie Art des Materials, Exposition gegenüber der Umwelt, allgemeine Lagerbedingungen, Feuchte und Temperatur, jedoch auch von den bisher getroffenen Schutzmaßnahmen wie einer chemischen Behandlung ab.

Besonders chemische Bekämpfungsverfahren in Innenräumen sind zunehmend in die Kritik geraten, da die Wirkstoffe für Menschen toxisch oder kanzerogen wirken können und Langzeitwirkungen auf die Materialien nicht auszuschließen sind. Zur Substitution der Biozide für den Holzschutz haben sich in letzter Zeit neben den biologischen Verfahren (Einsatz von Prädatoren [1, 2]), den Begasungsverfahren mit toxischen Substanzen wie Sulfurylfluorid (SO_2F_2), Phosphorwasserstoff (PH_3) oder Blausäure (HCN) [3] oder inerten Gasen wie Stickstoff oder Argon [4, 5] auch thermische Behandlungsmethoden etabliert, die neben einer akuten letalen Wirkung auf die Schädlinge auch eine Hydrophobierung von Hölzern bewirken, was einem erneuten Befall entgegenwirkt [6]. Im Unterschied zu chemischen Mitteln wie Bioziden ist beim thermischen Holzschutz jedoch eher von einer Kurzzeitwirkung auszugehen, weshalb Maßnahmen zum Schutz vor Wiederbefall, z.B. durch Sicherstellung einer adäquaten Klimatisierung, eine erheblich größere Bedeutung haben. Da dies jedoch heute in Museen, Sammlungen und sakralen Gebäuden auch aus generellen konservatorischen Gründen in der Regel sichergestellt ist, bieten thermische Verfahren durchaus eine praktikable und nachhaltige Alternative zu Bioziden.

Bei einer Temperatur oberhalb von 55°C beginnt die Abtötung von Larven und Eiern, die sich im Holz oder in anderen Materialien befinden. Bei diesen ausreichend hohen Temperaturen ist nach dem Stand des Wissens [7-10] davon auszugehen, dass die Insekten in allen Stadien (Eier, Larven, Puppen, Käfer) durch die Gerinnung der Eiweiße irreversibel geschädigt bzw. abgetötet werden. Zwar gibt es Anzeichen für eine gewisse Differenzierung der Letaltemperaturen in Abhängigkeit von der Art des Schädlings, dem Stadium seiner Entwicklung, der Feuchte und der Umgebung im Allgemeinen, eine detaillierte Diskussion soll jedoch hierzu nicht erfolgen, da das Projekt auf die technische Realisierung der für den spezifischen Fall ermittelten Letaltemperaturen und nicht auf deren Bestimmung gerichtet war. Dies ist insofern keine Einschränkung, als das RW-Verfahren im relevanten Temperaturbereich flexibel einsetzbar ist und keine besonderen Modifikationen oder Prozessvarianten für das entsprechende Temperaturfenster erforderlich sind.

Für zellulosehaltige Stoffe wie Papier und für Textilien wie Leinen und Baumwolle sind wiederum der Gewöhnliche Nagekäfer (*Anobium punctatum*), aber auch der Gescheckte Nagekäfer (*Xestobium rufovillosum*) und die Kleidermotte (*Tineola bisselliella*) als relevante Schädlinge zu nennen [4, 10, 11]. Weiterhin bieten auch proteinhaltige Materialien wie Wolle, Seide, Leder, Haar, Pelz oder Sammlungen von Pflanzen in Herbarien eine attraktive Nahrungsgrundlage für unterschiedliche Schadinsekten [11].

Wie bei Maßnahmen zur Sterilisierung und Entkeimung ist auch bei der Bekämpfung von Schädlingen in unterschiedlichen Stadien die Temperatur der Schlüsselparame-ter, der für eine letale Wirkung der Behandlung verantwortlich ist. Die Wahrscheinlichkeit des Überlebens wird dabei oft mit einer exponentiellen Zeitabhängigkeit analog zu einem radioaktiven Zerfall beschrieben, die das Absterben eines konstanten Anteils für ein bestimmtes Zeitintervall beinhaltet. Dies mag auch mit einer gewissen Varianz der Behandlungsbedingungen für eine individuelle Spezies zusammenhängen. Aus dieser Beschreibungsweise folgt, dass für die Sicherstellung einer zu definierenden Mortalität bei einer konstanten Zieltemperatur eine bestimmte Zeitdauer notwendig ist. Dem scheint die einschlägige Norm für den thermischen Holzschutz, die DIN 68800-4 [12], Rechnung zu tragen, indem für eine Mindesttemperatur von 55°C eine Behandlungsdauer von 1 h festgelegt wird. Es ist allerdings zweifelhaft, ob die Verwendung der Zeitabhängigkeit für eine hohe Anzahl von Mikroorganismen im Fall der Sterilisation, die eine statistische Betrachtung rechtfertigt, für den thermischen Holzschutz (z.B. die Bekämpfung von Schädlingslarven) so gerechtfertigt ist und Ursache für die Festlegung der Mindestbehandlungsdauer war. Eher dürfte die postulierte lange Haltezeit auf die Tatsache zurückzuführen sein, dass bei etablierten thermischen Verfahren wie dem, ggf. feuchteregulierten, Heißluftverfahren [12-17] oder dem Infrarotverfahren [18, 19] die Erwärmung von der Oberfläche her erfolgt und im Inneren ausschließlich auf Wärmeleitung beruht, die bei Holz limitiert ist. Um bei den entstehenden Inhomogenitäten der Temperaturverteilung die letale Wirkung sicherzustellen, wurde für die Grenztemperatur wahrscheinlich ein Sicherheitspuffer für die Haltezeit festgelegt, der für volumenbezogene Erwärmungsverfahren wesentlich weniger relevant ist. Die für dieses Gebiet relevante DIN 68800-4 besitzt zwar keine Gesetzeskraft, die Empfehlungen des Normteils spiegeln jedoch die allgemein anerkannten Kenntnisse und Regeln der Technik wider.

4.1.2. Thermische und nicht-thermische Effekte dielektrischer Erwärmungsverfahren

Die Idee, elektromagnetische Wellen für die Bekämpfung von Schädlingen einzusetzen, kam bereits um 1930 auf, als die Entwicklung der Hochfrequenztechnik Fortschritte machte und verstärkt auch MW-Generatoren in verschiedenen Bereichen der Technik zum Einsatz kamen. Grundlage dafür waren Untersuchungen an Insekten mit dem Nachweis einer thermischen Schädigung durch hochfrequente elektromagnetische Felder [20]. In einer ersten zusammenfassenden Studie von Headlee und Burdette [21] wurde bereits die Temperatur als entscheidender Parameter für die Erzielung einer letalen Wirkung

identifiziert. Damit wurde eine Erkenntnis bestätigt, die bereits d'Arsonval einige Jahrzehnte zuvor gewonnen hatte [22]. Seitdem sind zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht worden, die sich mit der Desinfektion eines breiten Spektrums an Materialien befassen, die mit Schädlingen befallen werden können. So wurden die Behandlung von Getreide [23-29], von unterschiedlichen Früchten [30-34], von Textilien [35, 36] oder Holz [37] mit elektromagnetischen Wellen zum Zwecke der Desinfektion beschrieben. Eine detaillierte Übersicht hierzu ist beispielsweise in [38] einschließlich der zugehörigen Supporting Information enthalten.

Trotz des Nachweises einer thermischen Ursache werden bereits in den frühen Publikationen Abweichungen von einem Mechanismus diskutiert, der allein auf der eingestellten Matrixtemperatur basiert. Die Diskussion derartiger Effekte und ihrer möglichen Ursachen dauert bis heute an. Auch in einer eigenen Studie zur Demonstration des Potenzial von RW- und MW-Erwärmung wurde diese Frage betrachtet und es konnte nachgewiesen werden, dass die eingesetzten elektromagnetischen Feldstärken allein nicht ausreichen, um eine letale Wirkung zu erzielen [11, 37].

In der bereits erwähnten Arbeit von Headlee und Burdette [21] wurde eine RF von 12 MHz eingesetzt, um eine Vielzahl von Insekten in unterschiedlichen Feststoffen zu behandeln. Die Letaltemperaturen schwankten dabei im Bereich zwischen 44°C und 52°C. Unter Bezugnahme auf die Abweichungen, die für verschiedene Insekten gefunden wurden, diskutierten die Autoren auch nicht-thermische Effekte auf das Nervensystem als Ursache für das Absterben. Einige Jahre später erschien eine Übersichtsarbeit von Ark und Perry [39], in der sie Befunde zur Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Insekten, Pflanzen und höheren Tieren zusammenfassten und sowohl thermische als auch nicht-thermische Effekte diskutierten. Eine weitere Arbeit von 1995 und die Auswertung der Literatur darin ergaben Hinweise darauf, dass neben den erwarteten thermischen Effekten auch Schädigungen an den Gliedmaßen von Insekten, insbesondere den Beinen, durch RW-Behandlung auftraten [25, 40]. Zusätzlich wurde noch eine anormale Entwicklung von Gliedmaßen nach einer RW-Behandlung beschrieben [41, 42]. Beide Resultate werden interessanterweise von eigenen experimentellen Befunden, die später noch in diesem Bericht dargestellt werden, bestätigt.

Die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften von Insekt und Matrix wurden häufig in Zusammenhang mit Optionen für eine selektive Erwärmung bzw. eine Überhitzung der Schadorganismen in elektromagnetischen Feldern diskutiert. Eine selektive Erwärmung von Schädlingen wurde oft für niedrige Frequenzen (einige MHz) und trockene Matrices beobachtet [43-46]. Trotz der großen Bedeutung zur Abklärung des Potenzials für die Schädlingsbekämpfung finden sich in den entsprechenden Arbeiten jedoch keine Angaben über den tatsächlichen Nachweis von Temperaturunterschieden auf mikroskopischer Skala. Dies betrifft sowohl hochaufgelöste Temperaturmessungen als auch direkten Bestimmungen der Aufheizraten im Insekt, in dessen Umgebung und in der Matrix weit entfernt von den Schädlingen. In [25] wird angemerkt, dass auch im Fall einer selektiven Überhitzung durch die schnellen Wärmeleitungsprozesse im Inneren der Matrix das Erreichen einer

vollständigen Abtötung der Insekten in Zweifel gezogen werden muss. Das entsprechende Potenzial wäre jedoch für RW in jedem Fall größer als für MW.

Die genannten Aspekte wurden in einer eigenen Studie im Rahmen des Projektes näher betrachtet (vgl. Abschnitt 6.1. und [38]), wofür sowohl Experimente als auch Simulationen durchgeführt wurden.

4.2. Dekontamination von biozidbehandelten Kunstobjekten

4.2.1. Motivation

Der Schutz und der Erhalt von kulturhistorischen Objekten und Kunstgütern vor äußeren Einflüssen wie Verwitterung oder Schädlingsbefall nahmen bereits in historischer Zeit eine zentrale Stellung im musealen Bereich ein. Oft wurden dabei auch auf Stoffe zurückgegriffen, die bereits für Alltagsgegenstände eingesetzt wurden. Seit der Antike haben sich durch Forschungen und industrielle Verfahren zur Herstellung von Chemikalien die Stoffe geändert, die dafür Verwendung fanden. Das Problembewusstsein hat sich diesbezüglich aber vor allem in den letzten Jahren entwickelt, was auch mit der besseren Kenntnis zur Wirkung von Bioziden und den Möglichkeiten der Analyse von Schadstoffen zusammenhängt. Da für Nutzer und Anwender sowie für Objekteigner heute hohe Risiken beim Einsatz von Bioziden gesehen werden, soll deren Einsatz weitestgehend vermieden werden. Es bleibt jedoch der Bestand an kontaminierten Kunstgütern mit den potenziellen Risiken sowohl für Mensch und Umwelt als auch in Bezug auf Materialschädigungen an den Objekten selbst [47]. Durch unterschiedliche wissenschaftliche Studien wurde die Relevanz der Probleme gezeigt, da mit unterschiedlichen Bioziden kontaminierte Kunstobjekte in Kultureinrichtungen wie Museen sehr häufig vor allem in textil- und naturhistorischen Bereichen angetroffen werden [48]. Neben dem präventiven Schutz ist es damit notwendig, nicht nur für diese Bestände neue Methoden zur Reduzierung oder Entfernung der toxischen Bestandteile zu entwickeln und zu etablieren.

4.2.2. Eingesetzte Biozide in Kunstgütern

Für die akute und auch zur präventiven Schädlingsbekämpfung wurden im Laufe der Geschichte organische und anorganische Biozide mit unterschiedlichen Wirkstoffen eingesetzt. Die Maßnahmen zum aktiven Holzschutz an Kulturgut aus unterschiedlichen Zeitaltern (beginnend ab dem 6. Jahrhundert, wahrscheinlich auch schon früher) richteten sich nach den damals verfügbaren Mitteln und den betroffenen Materialien [49]. Die dabei genutzten Behandlungsverfahren variierten, je nach Chemikalie, zwischen Begasung, Bestreuen, Bestreichen sowie Tränken bzw. Durchtränken. In Abhängigkeit von dem Behandlungsregime konnte der Grad der Sättigung des Kulturgutes aktiv beeinflusst werden. Friedrich Rathgen veröffentlichte in den Jahren 1898 und 1924 Listen, welche empfohlene Substanzen und Chemikalien für die Schädlingsbekämpfung beinhalteten [50]. Besonders anorganische Biozide wie z.B. Sublimat (Quecksilber(II)-chlorid) und Arsenik (Arsen(III)-oxid)

sind in den Listen enthalten und konnten beispielsweise auch bei Analysen im Grassi Museum Leipzig nachgewiesen worden [50, 51].

Organische Biozide, welche nach heutigem Wissenstand für den Menschen teilweise als akut toxisch eingestuft werden müssen und die im Rahmen der im Projekt entwickelten neuen Dekontaminationskonzepte als Modellsubstanzen genutzt worden sind, fanden für die Behandlung von Kunstobjekten ab dem Ende des 19. Jahrhunderts Anwendung [49, 52]. Seit ca. 1940 war dabei der kanzerogene Wirkstoff DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) bis zum Verbot in den 1970ern das am meisten eingesetzte Mittel gegen Insekten. Weiterhin gehören Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan, seit ca. 1930) und PCP (Pentachlorphenol) zu den bekanntesten Insektiziden.

Ab ca. 1960 wurde ein Wirkstoffgemisch aus Lindan und PCP zum weitverbreitetsten Biozid weltweit, welches besonders in der Holz- und Lederkonservierung eingesetzt wurde [52]. Parallel dazu wurden chlorierte, naphthalinhaltige Schutzmittel eingesetzt, welchen später ebenso Lindan und PCP zugesetzt wurde [52-54]. In Tab.2 und Tab.3 sind die gebräuchlichsten organischen Biozide (Pestizide) als Wirkstoffe sowie eingesetzte biozidhaltige Schutzmittel aufgelistet.

Tab. 2 Gebräuchlichste organische Pestizide und chemische Eigenschaften [55-57]

Trivialname	Formalname	Summenformel	Mol. Masse $g\ mol^{-1}$	Dichte $g\ ml^{-1}$	Siedetemperatur $^{\circ}C$
Naphthalin	Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,17	1,16	218
Lindan	1,2,3,4,5,6-hexachloro- γ -cyclohexan	$C_6H_6Cl_6$	290,83	1,06	223
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis-[4-chlorphenyl]-ethan	$C_{14}H_9Cl_5$	354,49	1,55	-
PCP	Pentachlorphenol	C_6Cl_5OH	266,35	1,98	300

Tab. 3 Häufig genutzte Biozide mit Wirkstoffkombinationen (nach [49, 52, 54, 56-60])

Handelsname	Wirkstoffe
Basilit, Basileum	Salze der Flusssäure wie Zinkfluorid
Wolmanit	Alkalifluoride
Fluralsil	Hexafluorsilikat-Kombinationspräparat
U-Salz (unauslaugbar)	Salze mit Fixiermittel (Dichromate)

Tanalith	Chrom-Kupfer-Arsen-Basis (CKA)
	Chrom-Kupfer-Bor-Basis (CKB)
	Chrom-Kupfer-Fluor-Basis (CKF)
Hydrogenfluoride, Bifluoride	
Anabol	1,4-Dichlorbenzol
Xylamon	ursprünglich nur Chlornaphthaline
Xylamon-Echtbraun	5,4 % PCP / 0,5 % Lindan / 10 % Chlornaphthalin
Xylamon-Braun	5,4 % PCP / 2,0 % Carbamat / 10 % Chlornaphthalin
Xyladecor	5,0 % T-/PCP-Gemisch / 0,55 % Lindan / 0,4 % Dichlorfluorid
Xyladecor 200	1,0 % Fumecylox / 0,4 % Lindan / 0,6 % Dichlorfluorid
Xylamon 200	1,0 % Fumecylox / 0,4 % Lindan / 0,1 % Permethrin
Arbezol Spezial	DDT, Diazinon
Anobitol	Kombinationen aus DDT, Lindan und PCP
Bionobia	Kombinationen aus DDT, Lindan und PCP
Hylotox 59	3,5 % DDT / 0,5 % Lindan
Hylotox IP	3 % DDT / 5% PCP
EULAN	Triphenylmethane, Permethrin, Sulfonamid-Derivate, Diphenyl-Harnstoff-Derivate, Phosphoniumsalze
Dichlorvos	Gruppe der Phosphorsäureester

Die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes konzentrierten sich auf chlorierte organische Holzschutzmittel und vor allem auf DDT. Umfangreiche weitere Informationen zu eingesetzten Bioziden, Behandlungsverfahren, Risiken und Vorkommen in Museen und Sammlungen sind der Literatur zu entnehmen [49, 60-63].

4.2.3. Behandlungsverfahren

In der Praxis werden heute unterschiedliche Methoden und Verfahren genutzt, um kontaminierte Objekte mechanisch, thermisch oder chemisch zu reinigen [64]. Dabei gibt das WTA Merkblatt zur „Dekontamination von mit Holzschutzmittel belastetem Holz – Teil 2: Verfahren zur Abreicherung“ einen Überblick über die empfohlenen und die nach dem Stand der Technik genutzten Behandlungs- bzw. Reinigungsverfahren [65, 66].

Im Kulturgüterschutz beruhen die angewandten Reinigungsmethoden oftmals auf mechanische Reinigungsverfahren. Der Schadstoff liegt häufig angereichert in Stäuben und Verschmutzungen sowie in auskristallisierten Ausblühungen (beispielsweise nach einer Behandlung mit Hylotox59) auf den Objektoberflächen vor.

Er ist somit mit relativ einfachen Methoden wie beispielsweise einer **Trockenreinigung** mit Tüchern, Bürsten oder Pinseln entfernbar [48, 58, 67]. Weitere mechanische

Reinigungsverfahren wie z.B. **Strahlverfahren** oder besonders Verfahren zum Abschleifen der Oberflächen werden aus restauratorischer Sicht eher kritisch gesehen. Der Einsatz von **Trockeneis** (festes CO₂) als Strahlmittel ist bekannt und reduziert die Risiken konventioneller Strahlverfahren mit Festpartikeln. Das Verfahren ist besonders beim Einsatz der Reinigung von Fugen oder Rissen in Holzkonstruktionen geeignet, erfordert jedoch besondere Schutzmaßnahmen für den Anwender [48].

Als weiteres aktives Verfahren zur Reinigung von biozidbelasteten Oberflächen sei an dieser Stelle das **Vakuumwaschverfahren (VWV)** genannt. Dieses Verfahren kann in Verbindung mit einer thermisch unterstützten Mobilisierung der Schadstoffe hin zur Oberfläche einhergehen. Unter der Verwendung von Nasssauggeräten werden dabei besonders Holzoberflächen und größere Holzkonstruktionen häufig unter dem Einsatz von waschaktiven Chemikalien oberflächlich gereinigt [68]. Für kunsthistorische Objekte wie z.B. gefasste Oberflächen ist dieses Verfahren meist nicht geeignet [48].

Eine **Nassreinigung** mit in Lösungsmitteln oder Wasser getränkten Tüchern, Schwämmen und Watte findet durch Abwischen oder Abtupfen statt [62]. Im Gebiet der nassreinigenden Verfahren werden auch **Lösemittelextraktionen** unter der Anwendung von Unter- bzw. Überdruck genutzt. Zum Beispiel konnten mit MTBE (Methyl-tert-butylether) als Extraktionsmittel erste gute Erfolge zur Entfernung an realem Kunstgut von DDT, Lindan und PCP erzielt werden [69]. Aufgrund der Komplexität der Umsetzung, z.B. einer Durchführung in druckfesten Kammern, der Beschränkung der Anwendung auf kleinvolumige Gegenstände sowie der individuellen Prüfung der einzelnen Objektoberflächen zur Eignung des Verfahrens findet diese Art der Reinigung bisher eher selten Anwendung. Für einen breiteren Einsatz sollten in jedem Fall Anlagen mit Lösemittelrückgewinnung eingesetzt werden. Weiterhin konnten Abreicherungen über die Behandlung von Kunstobjekten mit **flüssigen** oder **überkritischen CO₂** als Extraktionsmittel nachgewiesen werden [70-72].

Eine passive Behandlungsmethode ist die **vollständige Umhüllung** der kontaminierten Probekörper mit schadstoffabsorbierenden Vliesen wie z.B. Aktivkohle. Bei dieser Methode muss der möglich auftretende Feuchteverlust des Kunstobjekts ausgeglichen werden [48]. Eine weitere Behandlungsmöglichkeit betrifft nicht die aktive Abreinigung von Schadstoffen auf den Oberflächen, sondern vielmehr eine **Maskierung** der Oberflächen über spezielle Anstriche um die Schadstoffemissionen aus dem Objekt an die Umgebung zu minimieren [48]. Alle hier aufgeführten Verfahren dienen lediglich dazu, die Schadstoffkonzentrationen oberflächennah zu reduzieren. Die im Volumen des Kunstguts verbleibenden Biozide bleiben davon häufig unberührt, sieht man von Extraktionsverfahren an kleinen Gegenständen oder mit langer Behandlungszeit ab.

Die Relevanz der Schadstoffproblematik erfordert zweifelsohne eine Weiterentwicklung von Verfahren und Einsatzanleitungen auch mit völlig neuen Ansätzen. Diese befinden sich derzeit in der Entwicklung und auch die Arbeiten im Projekt zur Dekontamination mit Plasma- und katalytischen Verfahren sind dieser Kategorie zuzurechnen.

4.2.4. Optionen zur Eliminierung chlorhaltiger organischer Biozide

Neben den bisher dargestellten Verfahren nach dem Stand der Technik bzw. den sich in Entwicklung befindlichen Ansätzen sollte ein chemisch orientierter Ansatz verfolgt werden, der eine Umwandlung der Schadstoffe in weniger bzw. nach Möglichkeit nicht toxische Substanzen vorzugsweise direkt im kontaminierten Objekt erlaubt. Hierfür bietet sich die Eliminierung von Chlor durch reaktive Wasserstoff-Spezies an, wofür im Projekt zwei Konzepte erprobt und validiert wurden (Plasma-Verfahren, Kapitel 7., und katalytische Verfahren, Kapitel 8.). In beiden Feldern wurde Neuland beschritten. Im Folgenden sollen einige bekannte Untersuchungen vorgestellt werden, bei denen reaktiver Wasserstoff zur Eliminierung von chlorierten Substanzen auf katalytischem Wege bereits eingesetzt wurde. Eine Zusammenfassung zum Stand des Wissens zu Wasserstoff-Plasmen findet sich in Abschnitt 4.3.

Die heterogen katalysierte Dechlorierung von mono- und polychlorierten organischen Verbindungen aus der Gasphase ist für verschiedene edelmetallhaltige Katalysatoren (z.B. Ni, Pd, Pt) beschrieben [73], wobei Chlor durch Wasserstoff substituiert wird und zusätzlich Hydrierschritte auftreten können. In der Literatur werden unterschiedliche Mechanismen für diese Reaktionen in Abhängigkeit von der aliphatischen bzw. aromatischen Struktur beschrieben [73-76]. So untersuchten Menini et al. die Dechlorierung von Chlorbenzol und Chlorphenol an einem Ni/SiO₂-Katalysator bei 200°C bis 300°C [77]. In dieser Arbeit wird ein elektrophiler Angriff von H* angenommen. Hashimoto et al. [78] postulierten hingegen einen nucleophilen Mechanismus für die Spaltung der C-Cl-Bindung durch ein H⁻-Ion, das durch heterolytische Spaltung eines H₂-Moleküls gebildet wurde. Die Autoren nehmen eine Beteiligung von Oberflächenzentren an der Reaktion von Mono-, Di- und Trichlorbenzol zu Benzol unter Mitwirkung von H⁺-H⁻-Ionenpaaren an, die durch Spillover (vgl. Abschnitt 8.1.2.) auf den Al₂O₃-Träger gelangt sind. Keane interpretierte die von ihm erhaltenen Resultate ebenfalls durch eine Beteiligung von Wasserstoff-Spillover an der Dechlorierung von flüchtigen organischen Verbindungen [79, 80].

Die untersuchten Pd-Katalysatoren zeigten in der Regel eine größere Dechlorierungsaktivität, während die Pt-Katalysatoren eine stärkere Hydrieraktivität aufwiesen [78], was im Rahmen dieses Projektes für die untersuchten Systeme ebenfalls gefunden wurde (Abschnitt 8.5.3.). Diese charakteristischen Reaktionsmuster [81] wurden auch für Dechlorierungsreaktionen in der wässrigen Phase gefunden [82].

4.3. Einsatz von Plasmaverfahren an Kunstobjekten

4.3.1. Grundlagen und Potenzial von nicht-thermischen Plasmen

Plasmen werden zusätzlich zu den klassischen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) oft als ‚vierter‘ Aggregatzustand bezeichnet, da sie sich in ihren Eigenschaften deutlich von denen anderer Aggregatzustände unterscheiden. Grundsätzlich kann zwischen thermischen und nicht-thermischen Plasmen unterschieden werden. Bei thermischen Plasmen befinden sich die Spezies in einem thermodynamischen Gleichgewicht, es kann deshalb eine

einheitliche Temperatur definiert werden. Nicht-thermische Plasmen sind hingegen Nicht-Gleichgewichts-Plasmen. Die einzelnen Spezies weisen darin sehr unterschiedliche Energiezustände auf und die Angabe einer einheitlichen Temperatur im thermodynamischen Sinn ist nicht möglich.

Ein Charakteristikum nicht-thermischer Plasmen (NTP) besteht darin, dass freie Elektronen in einem starken elektrischen bzw. elektromagnetischen Feld durch Stoßionisationsprozesse erzeugt und beschleunigt werden. Durch weitere Stoßprozesse mit Molekülen in der Gasphase sind sie dann in der Lage, reaktive Spezies wie Radikale oder Ionen zu erzeugen, die dann auch gewünschte chemische Reaktionen initiieren können [83]. Dabei liegt die mittlere kinetische Energie der Elektronen, die phänomenologisch auch als Elektronentemperatur definiert wird, um Größenordnungen über der der neutralen Gasmoleküle [84]. Aus diesem Grund werden diese Plasmen auch oft als ‚kalte‘ Plasmen bezeichnet. Die Option der Bildung von reaktiven Spezies bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck sowie die gute Skalierbarkeit und die Variabilität der Plasmaapparaturen hinsichtlich ihrer Geometrie [85, 86] lassen NTP auch prinzipiell als attraktiv für die Dekontamination von biozidbehandelten Kunstobjekten erscheinen. Immerhin wurden mittlerweile ‚kalte‘ Plasmen in klinischen Studien auf ihre Anwendbarkeit für die Wundheilung direkt an der Haut von Menschen getestet [87]. Dies zeigt, dass nicht-thermische Plasmen durchaus zur Behandlung sehr sensibler Materialien auch hinsichtlich sicherheitstechnischer Aspekte (z.B. Risiken verbunden mit Hochspannung) geeignet sind.

Ein wesentlicher Parameter für die Erzeugung der gewünschten reaktiven Plasmaspezies ist neben der elektrischen Feldstärke und dem Gasdruck die Gaszusammensetzung. In der Literatur sind oxidierend wirkende Plasmen (in Luftatmosphäre bzw. mit signifikanten O₂- und H₂O-Anteilen) zum Beispiel zur Oxidation von flüchtigen organischen Verbindungen ausgiebig beschrieben [83-86]. Im Wesentlichen wirken dabei O-Radikale, OH-Radikale und Ozon als reaktive Plasma-Spezies [85, 88, 89]. Auf dem auch für dieses Projekt relevanten Gebiet der Eliminierung von Schadstoffen konzentriert sich die Forschung und Entwicklung derzeit auf die Kombination von Plasmen mit der heterogenen Katalyse, um flüchtige organische Stoffe und Geruchsstoffe effizient und ohne die Bildung von teiloxidierten Produkten zu zerstören [85, 89, 90].

Für Dehalogenierungen, so unter anderem die Umwandlung von chlorierten Holzschutzmittelkomponenten, sind oxidative Plasmen jedoch sehr kritisch zu sehen, da bei unvollständigem Umsatz hochtoxische, chlorierte Verbindungen wie z.B. Phosgen oder chlorierte Dioxine und Furane entstehen können [85, 91]. Darüber hinaus würden die im oxidierend wirkenden Plasma gebildeten kurz- und langlebigen reaktiven Spezies bzw. Plasmanebenprodukte wie Ozon (oder sogar Salpetersäure in Luftatmosphärenplasmen) die Oberfläche der Kunstobjekte häufig negativ beeinträchtigen. Dies wiegt umso schwerer, als für den angestrebten weitgehenden Umsatz hohe Konzentrationen von stark oxidativ wirkenden Spezies zur Verfügung gestellt werden müssten. Im Rahmen der Untersuchungen zur Entwicklung von Optionen für die plasmagestützte Dekontamination biozidbehandelter Kunstobjekte wurde daher der Fokus auf den Test von reduzierend wirkenden Plasmen

gelegt. Das entsprechende Konzept und relevante Ergebnisse aus der Literatur hierzu werden in Abschnitt 4.3.3. erläutert.

4.3.2. Reinigung von Oberflächen

In letzter Zeit wurden zunehmend strahl- und laserbasierte Verfahren zur Reinigung der Oberfläche von Kunstobjekten untersucht [50, 64]. Ein Beispiel dafür ist ein von der DBU gefördertes Projekt zur Reinigung von silberhaltigen, anthropogen geschädigten, historischen Textilien mittels eines wasserstoffhaltigen Atmosphärendruck-Plasmas [92]. Erste Arbeiten mit einer Verwendung von reduzierend wirkenden Plasmen für die Behandlung von Silberobjekten gehen bereits auf die 1970er Jahre zurück [93].

Wird Trockeneis für die Behandlung eingesetzt, so verbleiben wie beim Laserverfahren keine Rückstände auf den Gegenständen zurück. Für die Eliminierung von Bioziden sind solche Verfahren sinnvoll, da diese oft an Stäuben gebunden sind und sie so mit den Staubpartikeln gemeinsam von der Oberfläche entfernt werden können. Ergänzend dazu kamen auch Plasmaverfahren zum Einsatz, wofür entsprechende Oberflächensonden entwickelt wurden [92].

Da es zur Dekontamination in jedem Fall sinnvoll ist, anhaftende schadstoffbelastete Partikel vom Kunstobjekt zu entfernen, sind die entsprechenden Methoden für die Eliminierung auch der in diesem Projekt betrachteten Chemikalien in jedem Fall relevant. Die Untersuchungen im Projekt konzentrierten sich jedoch auf den Forschungsbedarf für die chemisch und thermisch basierte Dekontamination des Objektes selbst.

4.3.3. Reduktive Plasmen zur Dekontamination von Kunstobjekten

Das Konzept für die Dekontamination der Kunstgegenstände beruht hier auf der Bereitstellung von reaktiven reduzierend wirkenden Spezies in einem NTP, so für die Behandlung hohe Temperaturen wie bei thermischen Plasmen vermieden werden müssen. Während bei oxidativen Plasmamethoden eine vollständige Mineralisierung (Totaloxidation) zu gewährleisten wäre, besteht die angestrebte Wirkung der reduzierenden Plasmen in der vollständigen Substitution des Chlors (oder auch anderer Halogene) durch Wasserstoff. Damit ist die gewünschte erhebliche Verringerung der Toxizität verbunden.

Die reduzierende Wirkung dieser NTP wird durch eine Gaszusammensetzung erreicht, in der Wasserstoff vorhanden ist, Sauerstoff jedoch eliminiert wurde, da andernfalls reaktive H-Spezies durch Bildung von Wasser verlorengehen. Durch die Plasma-Primärprozesse der dissoziativen Anregung



und der dissoziativen Elektronenanlagerung



werden in der Entladungszone des Plasmas atomare reaktive Wasserstoffspezies gebildet [92, 94-96], welche, wie in Abb. 1 schematisch dargestellt, als aktivierter Wasserstoff (H^*) aus der Gasphase zum adsorbierten Schadstoff (Biozid) gelangen und diesen dechlorieren sowie gegebenenfalls hydrieren können. Neben H-Atomen (Radikalen) werden dabei in der Gasphase des Plasmas auch andere Wasserstoffspezies wie H^+ - und H^- -Ionen produziert [91, 94]. Die chlorfreien Reaktionsprodukte können entweder auf der Oberfläche verbleiben oder als leichter flüchtige Verbindungen über die Gasphase ausgetragen werden. In der Regel handelt es sich bei den kritischen Holzschutzmittelbestandteilen jedoch um schwerer flüchtige Verbindungen, die auch im dehalogenierten Zustand einen niedrigen Dampfdruck aufweisen und deshalb weitgehend adsorbiert bleiben.

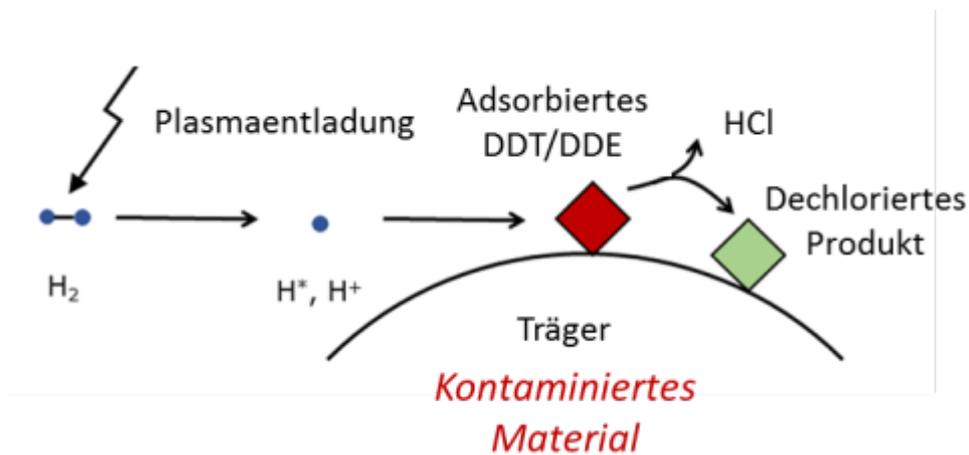


Abb. 1 Wirkprinzip eines reduktiven Plasmas zur Dechlorierung organischer Schadstoffe mit den Teilschritten Bildung von reaktiven H^* -Spezies in der Plasmaentladung, Reaktion mit dem adsorbierten Schadstoff und Migration bzw. Desorption der Reaktionsprodukte

In der Literatur beschriebene Untersuchungen zum Abbau bzw. zur Dechlorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in einem Wasserstoffplasma beschränken sich im Wesentlichen auf Studien mit polychlorierten Biphenylen (PCB), Trichlorethen (TCE, C_2HCl_3), Chloroform ($CHCl_3$) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) als relativ flüchtige Verbindungen [97-101]. In all diesen Studien konnte eine nahezu vollständige Dechlorierung zu HCl nachgewiesen werden. Obwohl die Reaktionen im Wesentlichen in der Gasphase stattfinden, wurden Polymerbeläge an den Wänden der Plasmareaktoren gefunden, welche auf Rekombinationsprozesse von organischen Molekülradikalen hinweisen [97-100].

Eine Erhöhung der Wasserkonzentration im H_2 -Plasma führte zu einer erheblichen Verringerung der Polymerbeläge [97, 98]. Dies korrelierte aber mit einer signifikanten Zunahme der CO-Bildung [98]. Die Verwendung von sauerstoff- und stickstofffreien Atmosphären hatte zur Folge, dass kritische teiloxydierte chlorierte Verbindungen (z.B. Phosgen, Dichloracetylchlorid) bzw. nitririerte chlorierte Verbindungen (ClCN) vermieden werden konnten [100, 101]. In diesen Studien werden als Mechanismen für den primären Schritt der Dechlorierung der Verbindungen die dissoziative Elektronenanlagerung, die dissoziative Anregung durch Elektronen und die Reaktion mit Wasserstoffatomen diskutiert.

In allen Primär- und Sekundärreaktionen wird Chlor vom organischen Molekül entweder als Chlorid, als Chloratom oder in Form von HCl abgespalten. Als zweites Produkt entsteht durch diese Reaktionen das analoge organische Molekülradikal, welches in H₂-haltiger Atmosphäre mit molekularem Wasserstoff weiter dechloriert werden kann, wobei jeweils wieder ein organisches Molekülradikal und HCl gebildet werden. Es können aber auch, in Abhängigkeit von der lokalen Konzentration der chlorierten Verbindungen, Rekombinationsreaktionen von Molekülradikalen stattfinden, welche die beobachteten Polymerbeläge erklären.

Einzelne weitere Publikationen behandeln die Zugabe von geringen Anteilen von H₂ zu einem Ar/N₂-Plasma und vergleichen die Resultate mit Inertgas- oder oxidativen Plasmen [102-105]. Die Studien zum Abbau von CCl₂F₂ (CFC-12) im NTP zeigten, dass ein reines H₂-Plasma sowohl Luft- als auch N₂-Plasmen in Bezug auf die Dechlorierungseffektivität überlegen ist, während niedrige H₂-Konzentrationen (2 Vol.-%) in N₂ keine signifikant positiven Effekte ergaben [104, 105].

Zur plasmaunterstützten Dechlorierung von an porösen Trägersystemen immobilisierten chlorierten Verbindungen konnten keine Studien in der Literatur gefunden werden. Insofern stellt der im Projekt verfolgte Ansatz zur Eliminierung von Holzschutzmittelkomponenten Neuland dar. Auch sind bisher keine Studien zur Eliminierung von chlorierten Verbindungen unter Wirkung von Katalysatoren im nicht-thermischen Plasma in H₂-haltiger Atmosphäre bekannt. Parallelen existieren jedoch zu dem bereits genannten DBU-Projekt zur Reinigung von Silberbestandteilen in Textilien, in dem ein H₂-haltiges Ar-Plasma genutzt wurde. Dabei kamen unterschiedliche Barriere-Reaktoren zum Einsatz. Die Behandlungstemperaturen lagen deutlich unter 100°C, teilweise auch bei Raumtemperatur [92].

Es existiert aber eine Reihe von Untersuchungen zur NTP-Behandlung von Festkörpern, in welchen solche Plasmen mit H₂-haltiger Atmosphäre zur Präparierung von geträgerten Metall- bzw. Edelmetallkatalysatoren verwendet wurden [106-109]. In diesen Studien wird postuliert, dass energiereiche Elektronen bzw. im Plasma produzierte Wasserstoffspezies die Metall- bzw. Edelmetallverbindungen direkt an den porösen Trägern bei Umgebungsbedingungen reduzieren. Diese Untersuchungen sind ein starkes Indiz dafür, dass der Porenraum von Trägersystemen auch für reduzierend wirkende Plasmaspezies (z.B. H-Atome) zugänglich sein muss. Damit sind nicht nur ähnliche Synergieeffekte zwischen nicht-thermischem Plasma und heterogener Katalyse möglich, wie sie schon für O₂-haltige Plasmen beschrieben wurden [89, 90], sondern es scheint auch die Dechlorierung von an porösen Trägersystemen immobilisierten chlorierten Verbindungen (Bioziden) durch ein ‚kaltes‘ H₂-Plasma zumindest denkbar zu sein.

Auf Grund des sehr hohen Bestands an biozidbehandelten Kunstobjekten in deutschen Museen und Sammlungen [48] und der sich daraus ergebenden Notwendigkeit der Entwicklung von Dekontaminationstechniken gibt es bereits erste von der Europäischen Union [110] bzw. der Deutschen Bundesstiftung Umwelt [111] geförderte Projekte, welche das Potenzial nicht-thermischer Plasmen zur Behandlung von biozidhaltigen Kunstgütern betrachtet haben. Im Rahmen der Projekte wurden unter anderem mit DDT-kontaminierte

Holzoberflächen mit N_2 -, H_2/N_2 - und Luftplasmen behandelt, wobei die höchste Abreicherung von bis zu 70 % mit N_2 -Plasmen erreicht wurde [112].

Eine Interpretation und Beurteilung dieser laufenden Studien ist erst auf Basis weiterer Ergebnisse und insbesondere vorliegender Produktspektren und Chlorbilanzen möglich.

5. Experimentelle Aufbauten und Verfahren

5.1. Anlagen zur Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten

5.1.1. Eingesetzte Hochfrequenz-Technik und Aufbau der Radiowellen-Versuchsanlagen

Für die Umsetzung der RW-Behandlung von Kunstgütern oder anderen Objekten aus Holz und weiteren Materialien sollten im Verlaufe des Projektes unterschiedliche Apparatevarianten entwickelt und getestet werden. Es wurden schließlich drei verschiedene RW-Anlagen für die Behandlung von kleinen bis hin zu größeren Kunstobjekten installiert und getestet. Prinzipiell wurden die jeweiligen Anordnungen so gestaltet, dass die teilweise sensiblen Kunstgüter in eine formflexible Matrix eingebettet werden können, die sich zwischen zwei parallelen, ggf. perforierten Plattenelektroden befindet. Somit konnten diese weitgehend homogen mit der RW-Technologie erwärmt werden, was in einer Reihe von Versuchen gezeigt wurde, die später noch dargestellt werden (Kapitel 6). Nachfolgend werden die im Projekt genutzten Anlagen kurz dargestellt und erläutert.

Für die hier dargestellten RW-Erwärmungsversuche wurden wassergekühlte RW-Generatoren mit RF-Leistungen zwischen 1 und 24 kW in Verbindung mit unterschiedlichen spannungsfesten Anpassnetzwerken (Matchboxen, RF-Spannungen bis zu 8 kV, jeweils TRUMPF Hüttinger GmbH + Co.KG, Freiburg, Breisgau) genutzt. Für erste Grundlagenuntersuchung bezüglich der Erwärmbarkeit unterschiedlicher Schüttbettmaterialien wurde eine kleine mobile Anlage (RF-1) entwickelt, welche es erlaubte, relativ geringe Schüttbettvolumina effektiv zu erwärmen. In Abb. 2 sind der realisierte Aufbau der Anlage sowie ein Schema der einzelnen Systemkomponenten dargestellt.

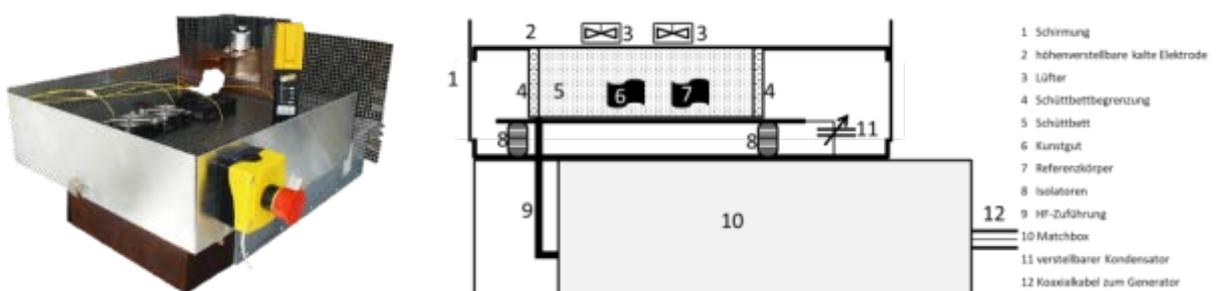


Abb. 2 Mobile Anlage zur RW-Behandlung (RF-1) von kleinen Kunstobjekten und zur Untersuchung unterschiedlicher Schüttbettmaterialien bei der dielektrischen Erwärmung mit RW (UFZ)

Der Reaktor selbst besaß einige Besonderheiten, die im Folgenden kurz dargestellt werden sollen. Der Behandlungsreaktor für die Kunstgüter ist direkt auf dem elektronischen Anpassnetzwerk, der Matchbox, installiert. Damit ist er transportabel und auch ohne weitere Schirmung verwendbar. In Abhängigkeit von der Größe des zu erwärmenden Kulturguts kann

das Schüttbett mit dem Matrixmaterial ebenfalls hinsichtlich seines Volumens variiert werden. Dies geschieht durch ein Stecksystem, welches es erlaubt, sowohl die gewünschte Grundfläche (max. 30 x 30 cm²) als auch die Höhe (in Schritten von 2,5 cm) einzustellen. Schließlich sind zur Kühlung der Kunstgutoberfläche Lüfter auf der perforierten kalten, geerdeten Elektrode installiert, die frei positioniert werden können. Die Anlage wurde mit einem 1 kW-RF-Generator in Verbindung mit einem 2 kV-Anpassnetzwerk betrieben.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen wurde eine zweite Behandlungsanlage aufgebaut, welche es erlaubt, mittelgroße Kunstobjekte wie z.B. Bilderrahmen, Holzkästchen und kleinere Skulpturen mittels RW-Technologie zu erwärmen. Der prinzipielle Aufbau der in Abb. 2 gezeigten mobilen Behandlungsanlage RF-1 wurde für die mittelgroße Anlage (RF-2) übernommen. Der Behandlungsraum, in dem das Objekt selbst sowie das Matrixmaterial eingebracht werden, besitzt eine Grundfläche von 0,56 x 0,56 m² mit einer variablen Schüttbetthöhe zwischen 3 bis 21 cm (Rahmenstecksystem, ähnlich RF-1), so dass eine Variation des erwärmbaren Volumens von ca. 10 bis 65 Liter möglich ist. In Abb. 3 ist der prinzipielle Aufbau der Anlage RF-2 dargestellt. Aufgrund der Vergrößerung des Erwärmungsraumes wurden für diese Anlage ein 3 kW-Generator und eine spannungsfestere 4 kV-Matchbox genutzt.

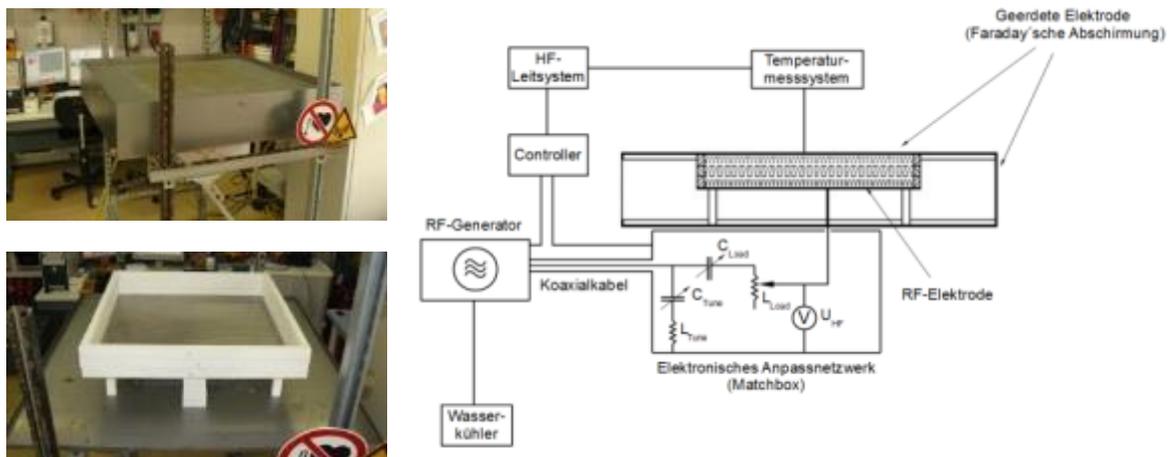


Abb. 3 Weiter entwickelte mobile RW-Behandlungsanlage (RF-2) für Kunstgüter mittlerer Größe und zur Untersuchung unterschiedlicher Matrixmaterialien (UFZ)

Für die RW-Erwärmung von größeren Exponaten wurde an der HTWK Leipzig in eine bereits bestehende Abschirmeinheit ein Versuchsaufbau integriert, welcher es erlaubt, Schüttbettvolumina bis ca. 500 Liter zu erwärmen (Anlage RF-3 in Abb. 4). Durch die Anordnung von zwei gegenüberliegenden parallelen Plattenelektroden, welche in einer Holzbox untergebracht sind, sind die Abstände der Elektroden untereinander sowie die Schüttbetthöhe variabel einstellbar. Für die einzelnen Erwärmungsversuche wurden ein 24 kW-RW-Generator in Verbindung mit einem 8 kV-Anpassnetzwerk eingesetzt.



Abb. 4 Versuchsaufbau zur RW-Erwärmung von großvolumigen Probekörpern im Technikum der Fakultät Bauwesen der HTWK Leipzig (RF-3)

In allen drei Anlagen konnte die Temperatur während der Versuche kontinuierlich überwacht und aufgezeichnet werden. Die Temperaturmessung erfolgte entweder an verschiedenen Stellen im Objekt oder, falls aus restauratorischen Gründen nicht möglich, in einem vergleichbaren Referenzobjekt, das in symmetrischer Position im Bett platziert wird. Zum Vergleich wird die Temperatur in der Matrix gemessen. Hierfür kommen unterschiedliche optische Messverfahren zum Einsatz (halbleiterbasierte faseroptische Sensoren und Rayleigh-Sensoren für die Messung entlang einer verlegten Faser) sowie die Erfassung der Oberflächentemperaturen der Schüttbettmaterialien mit Hilfe einer IR-Kamera. Temperaturmessung und Steuersoftware werden im Folgenden näher beschrieben.

5.1.2. Methoden und Geräte zur Temperaturmessung

5.1.2.1. Motivation für optische Temperaturmesstechnik

Für die Temperaturmessung während der dielektrischen Erwärmung wurden in der Regel optische Messverfahren [113, 114] eingesetzt, da konventionelle Sensoren wie Thermoelemente oder Widerstandsthermometer keine störungsfreie Messung unter dem Einfluss der eingesetzten elektromagnetischen Felder erlauben würden. Dies ist einerseits auf die Einkopplung in die Messgeräte selbst zurückzuführen, andererseits werden durch die metallischen Messinstrumente die Feldverteilungen stark beeinflusst, was zu einer signifikanten Veränderung der Temperaturverteilungen bei der RW-Erwärmung führen würde [115, 116]. Diesbezüglich lagen bereits umfangreiche Erfahrungen aus RW-Anwendungen in der Umwelt- und Energietechnik vor (thermische unterstützte Bodenreinigung, Abluftbehandlung, Erwärmung von Adsorbentien und Katalysatoren, Mauerwerkstrocknung, vgl. [117-123]).

5.1.2.2. Faseroptische Einpunktsensoren (FOS)

Für lokale Temperaturmessungen innerhalb der Holzmatrix bzw. den Kunstobjekten und in dem die Objekte umgebenden Schüttbett wurden faseroptische Einpunktsensoren

eingesetzt, bei denen am Ende einer Glasfaser ein Halbleiterkristall aus Galliumarsenid (GaAs) positioniert war. Der Messeffekt beruht in diesem Fall auf der temperaturabhängigen Änderung der elektronischen Bandlücke des Sensorkristalls, welche durch ein NIR-Gitterspektrometer kontinuierlich ausgewertet wird [113].



Abb. 5 Verwendetes faseroptisches Temperaturmesssystem (*links*) und Detaildarstellung mit an einem Untersuchungsobjekt angebrachten Einpunkttemperatursensoren (*rechts*)

Im Projekt wurden Mehrkanalmesssysteme Omniflex der Fa. Neoptix (Quebec, Kanada) eingesetzt, welche über eine Leitsystem-Software ausgelesen wurden (Abb. 5). Durch die Einbindung der HF-Generatoren in diese Software war eine Realisierung von vorgewählten Temperaturprogrammen möglich [124]. Der erfassbare Temperaturbereich erstreckte sich dabei von -30°C bis ca. 270°C . Die Messgenauigkeit betrug etwa $\pm 0,3\text{ K}$.

Die einzelnen Sensoren wurden entweder an verschiedenen Stellen im Objekt oder, falls eine zerstörungsfreie Erwärmung sensibler Objekte notwendig war, ausschließlich an der Oberfläche des Objekts oder in einem vergleichbaren Referenzobjekt sowie darüber hinaus in der umgebenden Schüttbettmatrix platziert.

5.1.2.3. Eindimensionale Temperaturmessung entlang einer Faser

Als alternatives Messverfahren kam eine Methode der Firma Luna Technologies (Roanoke, USA; vgl. Abb. 6) zu Einsatz, die die Temperaturerfassung entlang von Polyimid- oder Polyethylen-ummantelten Glasfasern erlaubt. Dabei wird die thermisch bedingte Ausdehnung einer optischen Faser ausgewertet, indem mit Hilfe eines durchstimmbaren Lasers deren Rückstreuung (Rayleigh-Streuung) bestimmt wird. Durch eine Fourier-Transformation kann aus dem frequenzabhängigen Streuverhalten die Ausdehnung mit Messabständen von ca. 5 mm bis 10 mm entlang der Faser zugeordnet werden (interferometrisches Prinzip) [125, 126].



Abb. 6 Optisches Temperaturmessgerät ODiSi der Fa. Luna Technologies für eine auf der Rayleigh-Streuung basierenden Temperaturmessung entlang einer optischen Faser

Um den Einfluss mechanischer Dehnungen auf den Messwert auszuschließen, mussten die Messfasern frei von Spannungen in der Probe verlegt werden. Als Auswerteeinheit und Schaltelement wurden die Geräte ODiSI A50 und Fiber Optic Swith (beides von Luna) eingesetzt. Der erfassbare Messbereich der Polyimid-beschichteten Glasfasern betrug -65°C bis 300°C , die Messauflösung ca. $0,1\text{ K}$ [126].

5.1.2.4. Infrarotkameras

Für die Bestimmung der Oberflächentemperatur standen zwei Infrarot(IR)-Thermokameras zur Verfügung (Modelle VarioTherm und ImageIR 8300, Fa. Infratec, Dresden; Abb. 7). Bei der Verwendung von Gitternetzelektroden oder alternativen perforierten Elektrodenmaterialien war es möglich, die Oberflächentemperatur bei Bedarf kontinuierlich während des Prozesses durch die Elektroden hindurch zu messen. Ebenso konnten die Temperaturverteilungen an den Oberflächen der verwendeten Schüttbetten erfasst werden. Zu beachten ist, dass die so gemessenen Oberflächentemperaturen oft etwas niedriger sind als die im Inneren der Materialien, was auf Wärmeverluste in die Umgebung zurückzuführen ist.



Abb. 7 Für die unterschiedlichen Erwärmungsversuche verwendete IR-Thermokameras: System VarioTherm (*links*) und System ImageIR 8300 (*rechts*)

5.1.3. Anlagensteuerung und Überwachung des Versuchsablaufes

Die über einige Jahre kontinuierlich entwickelte Leitsystemsoftware ermöglicht dem Anwender eine computergestützte Steuerung und Überwachung von Erwärmungsprozessen unter Nutzung der RW-Technologie vom Labor- bis in den Feldmaßstab [124, 127-129]. Über die Software werden die vom Anwender vorgegebenen Regelungsparameter wie z.B. die RF-Leistung und die Matchboxparameter (C_{Load} und C_{Tune}) über einen Computer gesteuert und online visualisiert. Dies beinhaltet auch den automatischen Abgleich für die Optimierung des Leistungseintrages in das Medium, d.h. die Vermeidung von rücklaufender Leistung zum Generator. Weiterhin besitzt der Anwender die Möglichkeit, alle prozessspezifischen Daten des Systems als Log-Datei aufzuzeichnen, um für eine spätere Auswertung alle wichtigen gemessenen Daten vorrätig zu haben. Bezogen auf den chemikalienfreien Holzschutz, besonders an sensiblen Strukturen, besteht in der Leitsystemsoftware die Möglichkeit, die messtechnische Peripherie (für Temperatur, Feldstärke u.a.) direkt in die Kontrolle des Erwärmungsprozesses einzubeziehen oder diese Parameter auch als Regelgröße nutzbar zu machen.

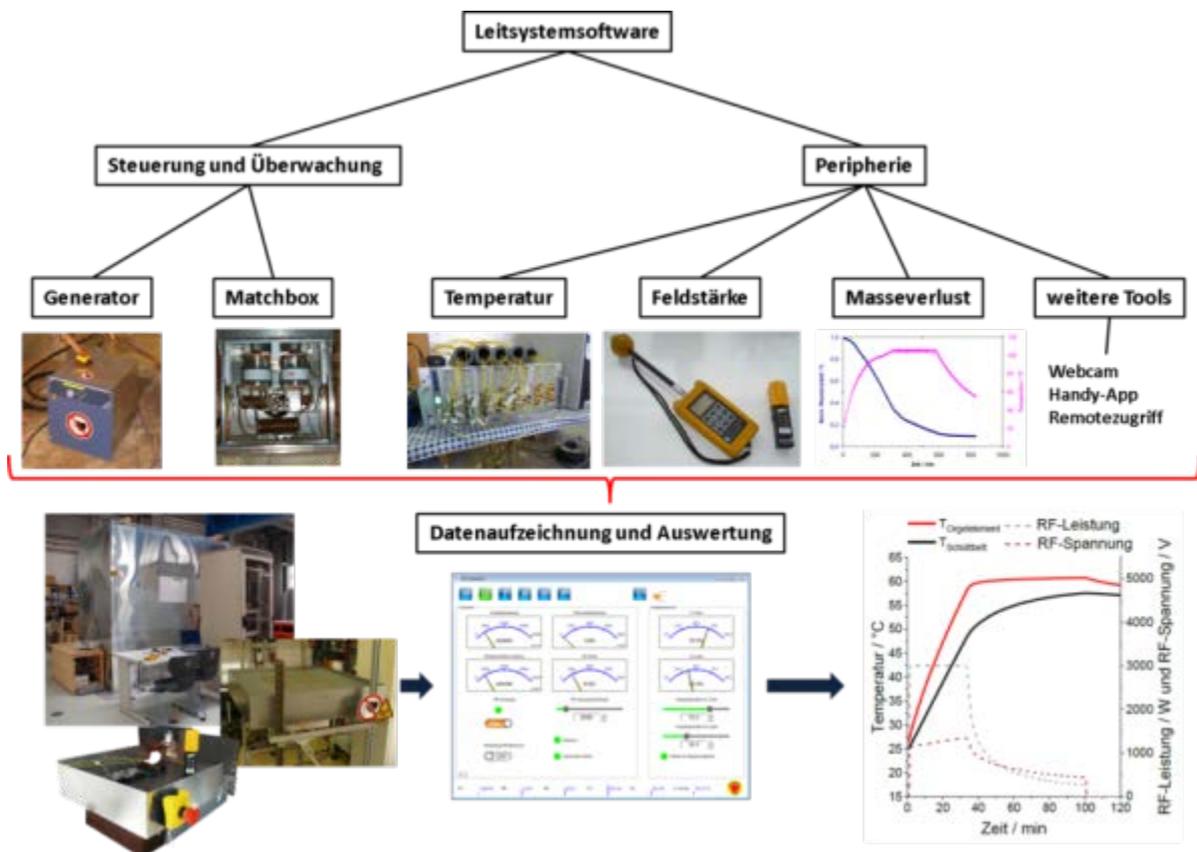


Abb. 8 Schematische Darstellung des Funktionsumfangs der entwickelten Leitsystemsoftware für unterschiedliche Anwendungen der Radiowellen-Technologie

Somit können beispielsweise für sensible Bereiche eines Untersuchungsobjekts spezifische Temperaturgrenzen über die verwendete Messtechnik definiert werden, nach welchen sich dann der RF-Leistungseintrag richtet. Einen Überblick über die Funktionen der Software gibt Abb. 8. Weitere Angaben sind einer Reihe von Publikationen zu entnehmen [118, 124, 127,

129]. Die Leitsystemsoftware hat ein Stadium erreicht, das eine Nutzung von RW-basierten Verfahren in der Praxis in vielen Anwendungsbereichen auch für nicht spezialisierte Nutzer mit großer Betriebs- und Arbeitssicherheit gestattet.

5.1.4. Sicherheitsaspekte

5.1.4.1. Allgemeines

Grundsätzlich handelt es sich bei den eingesetzten Systemen um elektrische Anlagen, bei denen die einschlägigen Sicherheitsbestimmungen zu beachten sind. Dies betrifft zum einen generelle Auflagen wie die Sicherstellung einer gerätetechnischen Erdung für normale Wechselstromanschlüsse, das Verbot des Öffnens der Geräte unter Spannung und das Vorhandensein von Not-Aus-Systemen. Zum anderen ergeben sich jedoch spezielle Anforderungen, die auf der Nutzung von elektromagnetischen Wellen im MHz-Bereich beruhen. Auf diese soll im Folgenden näher eingegangen werden, da sie nicht als Allgemeingut betrachtet werden können. Alle an den Anlagen Beschäftigten sind regelmäßig über die Sicherheitsbestimmungen zu belehren, wie dies im Labor- und Technikumsbetrieb sowie im Routinebetrieb in der Praxis notwendig ist. Grundsätzlich konnten mit den entwickelten Versuchsaufbauten die Sicherheits- und insbesondere die EMV-Anforderungen adäquat berücksichtigt werden, weshalb der Einsatz der Methode in der Praxis gewährleistet ist.

5.1.4.2. Aktuelle Richtlinien für die elektromagnetische Verträglichkeit (EMV)

Bezüglich des Einsatzes von elektromagnetischen Feldern (EMF) gibt es unterschiedliche relevante Verordnungen, bei denen spezifische Festlegungen für verschiedene Frequenzbereiche wie zum Beispiel RW oder MW getroffen werden. Die eingesetzte Frequenz betrug im Projekt bei allen Versuchsanordnungen 13,56 MHz, jedoch werden im Folgenden Aussagen für einen erweiterten Bereich der RW (insbesondere < 10 MHz bis 50 MHz) getroffen, mit dem auch zukünftige Einsatzfälle abgedeckt sein dürften. Sollten zum chemikalienfreien Holzschutz MW (z.B. mit einer Frequenz von 2,45 GHz) eingesetzt werden, sind gesonderte Überlegungen anzustellen.

Zu berücksichtigen ist insbesondere die auf EU-Richtlinien und Empfehlungen der International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection (ICNIRP) basierende „Verordnung zum Schutz der Beschäftigten vor Gefährdungen durch elektromagnetische Felder“ (EMFV), die im November 2016 in Kraft trat. Es gilt jedoch auch weiterhin die UVV DGUV Vorschrift 15 „Elektromagnetische Felder“ (bisher berufsgenossenschaftliche Vorschrift BGV B11). Staatliche Arbeitsschutzregelungen haben allerdings grundsätzlich Vorrang gegenüber berufsgenossenschaftlichen Regelungen, woraus sich die Priorität der EMFV ergibt. Grundsätzlich repräsentieren die Vorschriften eine Kombination von staatlicher und berufsgenossenschaftlicher Fürsorge. Alle im Kontext des Projektes eingesetzten Frequenzen für dielektrische Anwendungen sind im Bereich der nichtionisierenden Strahlung des elektromagnetischen Spektrums angesiedelt, wobei RW im erweiterten Sinne u.a. beim

Rundfunk, der Magnetresonanztomographie, Mobilfunk, WLAN, Bluetooth und Radar eingesetzt werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bestimmte analytische Verfahren im Bauwesen wie Prüfverfahren oder Röntgenfluoreszenzanalyse ionisierende Strahlung verwenden können, welche gesondert betrachtet werden müssen.

Im Kontext des Arbeitsschutzes sind Regelungen zu elektrischen und magnetischen Feldern notwendig, da sowohl direkte als auch indirekte Wirkungen auf den menschlichen Körper bekannt sind. Diese unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Frequenz sehr stark.

Direkte Wirkungen betreffen vor allem die Einkopplung von Körperströmen (insbesondere nieder- und hochfrequente EMF), die bei ausreichender Stromdichte und vor allem bei hochfrequenten EMF zur direkten Erwärmung von Körperpartien oder Implantaten führen können. Für statische Magnetfeldstärken von mehr als 12 T sind physiologische Wirkungen ebenfalls beschrieben, dies ist jedoch im Kontakt der RW-Anwendungen nicht relevant. Statische elektrische Felder werden hingegen eher als unkritisch gesehen.

In gleichem Maße sind beim Arbeitsschutz jedoch auch mögliche indirekte Wirkungen zu beachten. Diese betreffen bei statischen Feldern vor allem eine Polarisierung von Körperpartien bei elektrischen Feldern und beschleunigte metallische Gegenstände bei hohen magnetischen Feldern (Projektilwirkung). Für niederfrequente Felder kann eine Reizwirkung von Nerven- und Muskelzellen auftreten, bei höheren Frequenzen sind Funktionsstörungen bei aktiven Implantaten (z.B. Herzschrittmachern) nicht auszuschließen. Diese Gefahren sind im Kontext der RW-Anwendungen unbedingt zu beachten (z.B. durch Anbringen der typischen Warnschilder und Zutrittsverbote mit entsprechenden Belehrungen).

Wie die Mobilfunkdebatte zeigt, ist es für die Definition von Arbeitsschutz- und technischen Regelungen eine Festlegung von akzeptablen Wirkungsnachweisen notwendig, um zu praktikablen Richtlinien zu kommen. Hier gilt der Grundsatz, dass nur nachgewiesene Wirkungen berücksichtigt werden können. Dies kann naturgemäß nicht gänzlich ausschließen, dass auch von geringeren Feldstärken Beeinflussungen und Gefahren ausgehen. In dem eingesetzten Frequenzbereich der RW (z.B. 13,56 MHz) wurde eine Begrenzung eines Temperaturanstieges im Körper um weniger als 1 K als Kriterium angesetzt, wobei bei der Umsetzung in der Richtlinie zusätzlich sehr konservative Grenzen gezogen wurden, indem ein Sicherheitsfaktor von 10 zum ersten messbaren Temperaturanstieg, der deutlich kleiner als 1 K ist, angesetzt wurde. Versuche ergaben, dass bei einem spezifischen Leistungseintrag von $4 \text{ W kg}_{\text{Körpermasse}}$ für 30 min ein erster messbarer Temperaturanstieg zu verzeichnen war. Mit dem Sicherheitsfaktor von 10 ergibt sich somit ein Grenzwert für den spezifischen Leistungseintrag von $0,4 \text{ W kg}_{\text{Körpermasse}}^{-1}$.

Die EMFV ist in verschiedene Paragraphen unterteilt, die die folgenden Aspekte betreffen: Anwendungsbereich und Begriffsbestimmungen (§§ 1, 2), Gefährdungsbeurteilung, Messung und Bewertung (§§ 3, 4), Expositionsgrenzwerte (EGW) und Auslöseschwellen sowie Maßnahmen (§§ 5, 6), statische Magnetfelder (§ 7-9), nicht-thermische Wirkungen im Frequenzbereich von 0 bis 10 MHz (§§ 10-14), thermische Wirkungen im Frequenzbereich

von 100 kHz bis 300 GHz (§§ 15-17), Magnetresonanzverfahren (§ 18), Unterweisungen (§§ 18, 19), Ausnahmen und Ordnungswidrigkeiten (§§ 20, 21).

Die DBUV Vorschrift 15 (insbesondere § 12) sowie weitere Regelungen heben ausdrücklich den Schutz von besonders schutzbedürftigen Personen mit aktiven und passiven Hilfsmitteln (Implantaten) hervor, die besonders auf mögliche Gefahren hinzuweisen sind. Gleichzeitig haben die entsprechenden Mitarbeiter eine Mitwirkungspflicht in Form einer Anzeigepflicht gegenüber dem Unternehmer, so dass das Unternehmen die notwendigen Maßnahmen ergreifen kann.

Das bisherige Schutzkonzept (vgl. Abb. 9, *links*) mit verschiedenen Expositionsbereichen wird durch die neuen Verordnungen leicht modifiziert, es basiert nunmehr auf Auslöseschwellen und Expositionsgrenzwerten (vgl. Abb. 9, *rechts*), die im Folgenden erläutert werden sollen. Unterhalb von 10 MHz ist zwischen thermischen und nicht-thermischen Wirkungen zu unterscheiden, während oberhalb dieses Wertes, also z.B. auch bei 13,56 MHz, nur die thermischen Wirkungen zu beachten sind. Die folgende Diskussion wird deshalb darauf fokussiert. Es sei jedoch ergänzend darauf hingewiesen, dass bei einem Einsatz niedrigerer Frequenzen (z.B. der ISM-Frequenz von 6,7 MHz) für dielektrische Anwendungen weitere Aspekte zur EMV Berücksichtigung finden müssen.

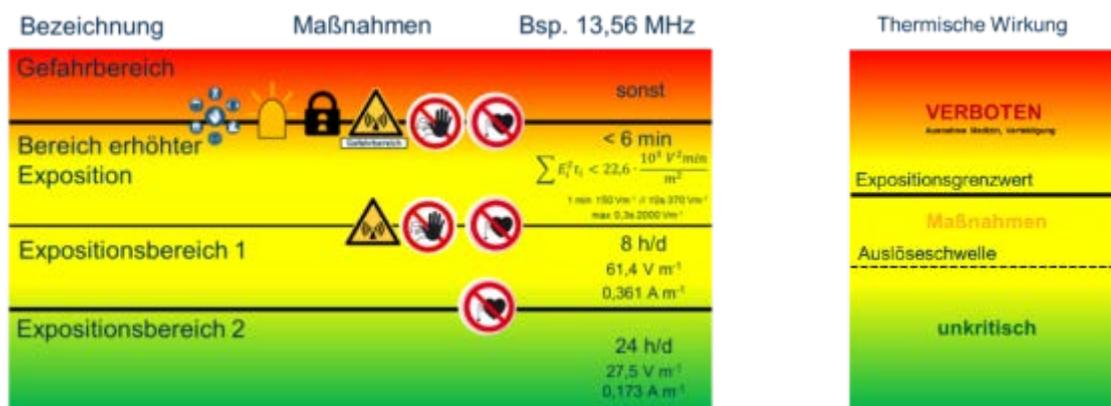


Abb. 9 Bisheriges Schutzkonzept nach DGUV Vorschrift 15 (*links*) und Schutzkonzept nach der EMFV (*rechts*)

Der Expositionsgrenzwert wird als der maximal zulässige Wert festgelegt, der nicht überschritten werden darf. Ausnahmen werden nur bei bestimmten medizinischen und mit der Landesverteidigung im Zusammenhang stehenden Applikationen akzeptiert. Dieser Wert wird durch nachgewiesene Wirkungen auf Grund der vom Körper absorbierten Leistung begründet und ist deshalb nicht direkt durch Messungen am Arbeitsplatz überprüfbar. Der Auslöseschwellwert, der bestimmte Maßnahmen erfordert, ist hingegen durch physikalisch messbare Größen in Form von Feldstärken definiert (Angaben in V m⁻¹ bzw. A m⁻¹). Bei Unterschreiten dieser Auslöseschwellwerte kann der Expositionsgrenzwert grundsätzlich nicht erreicht werden, selbst wenn andere Parameter (Zeit, Gewebeart, Frequenz, Gewicht

u.a.) die ungünstigsten Werte annehmen. Aus diesem Grund wird der Zustand unterhalb dieser Auslöseschwellen als unkritisch eingeschätzt.

Abb. 10 fasst die neuen Regelungen nach EMFV mit den entsprechenden Grenzwerten für die einzelnen Bedingungen schematisch zusammen. Die wirkungsorientierte Bewertung spiegelt sich in der Berechnung einer spezifischen Absorptionsrate für die elektromagnetische Strahlung, bezogen auf den gesamten Körper oder einzelne Partien, wider. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb einer Expositionszeit von 6 min die Energie über den Blutkreislauf im gesamten Körper verteilt, was die Annahme einer mittleren Temperaturerhöhung rechtfertigt. Dieses Vorgehen führt also dazu, dass spezifisch betrachtet werden muss, welche Körperteile welchen Feldstärken für wie lange ausgesetzt werden können. Die roten, gelben und grünen Pfeile vergleichen die sich ergebenden Grenzwerte für die neue Verordnung mit dem bisher gültigen Grenzwert. Durch die veränderte Betrachtungsweise über die Gesamtexposition, die auf Basis der spezifischen Energieabsorption zu berechnen ist, ergeben sich meist höhere Grenzwerte gegenüber den bisherigen Regelungen. Die Symbole veranschaulichen die jeweils zu ergreifenden Maßnahmen und verdeutlichen die besonderen Anforderungen, die hinsichtlich besonders schutzbedürftiger Personen (insbesondere Implantatträgern) gelten.

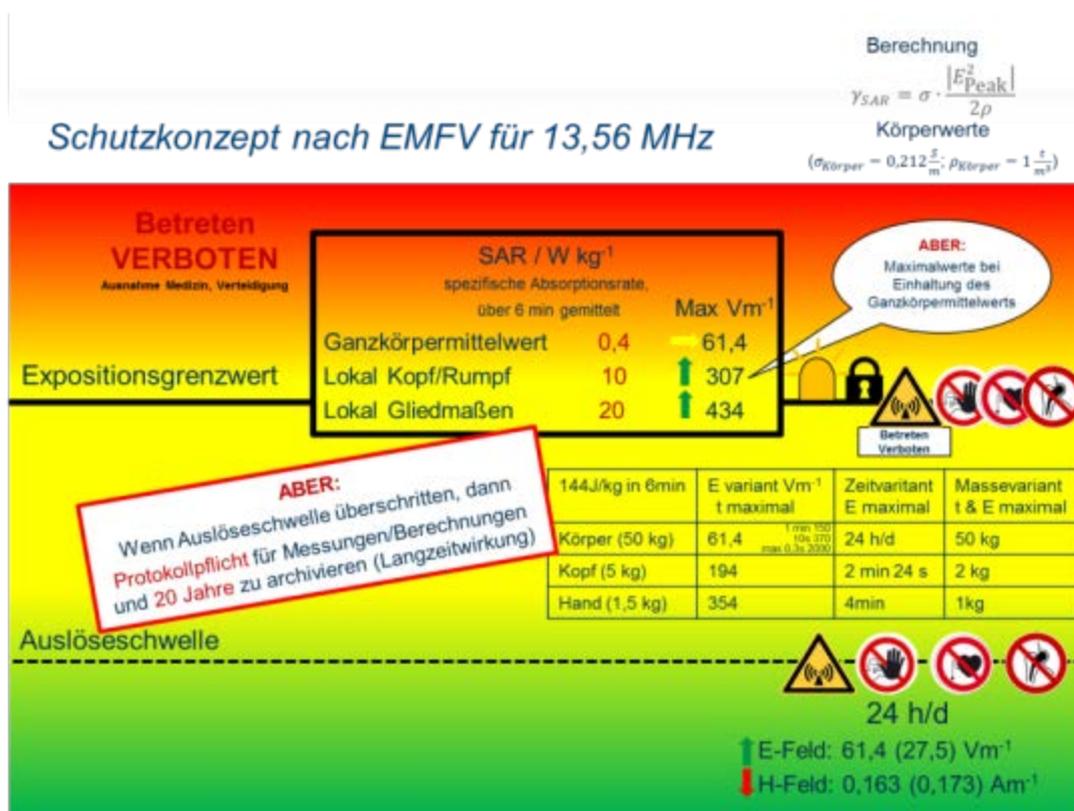


Abb. 10 Zusammenfassung des Schutzkonzeptes nach der EMFV mit den zugehörigen Berechnungsvorschriften, Grenzwerten und Handlungsrichtlinien

Für die Versuchsaufbauten im Kontext des Projektes, die untersucht wurden, lassen sich daraus folgende Handlungsempfehlungen ableiten.

Kann ein Überschreiten der Auslöseschwellen ausgeschlossen werden, so sind keine weiteren Maßnahmen notwendig. Dieser Fakt ist jedoch kontinuierlich zu überprüfen, insbesondere dann, wenn konstruktive Veränderungen vorgenommen wurden oder wenn höhere HF-Spannungen im Zusammenhang mit neuen Materialien eingesetzt werden.

Kann ein Überschreiten der Auslöseschwelle nicht ausgeschlossen werden, so ist der Nachweis des Einhaltens der Expositionsgrenzwerte für den konkreten Einsatzfall notwendig. Ist dies möglich, so sind ebenfalls keine weiteren akuten Maßnahmen notwendig. In diesem Fall ist besonders darauf zu achten, dass der unkritische Zustand regelmäßig und im Zusammenhang mit Umbauten oder Modifikationen validiert wird.

Wenn hingegen der Nachweis, dass die Expositionsgrenzwerte eingehalten werden, nicht erbracht werden kann, so sind geeignete technische, organisatorische und persönliche Maßnahmen zur maximal möglichen Verringerung der Gefährdung notwendig. Technische Maßnahmen können sich beispielsweise auf eine Optimierung des Elektrodendesigns (konstruktive Annäherung an eine komplette Abschirmung, Vermeidung von Ritzen und Löchern in der Abschirmung), eine Verringerung von Kabelverbindungen (Zuleitungen zwischen Generator und Matchbox, Zuleitungen zu den Elektroden) oder Möglichkeiten zur Reduzierung der eingesetzten HF-Spannungen beziehen. Außerdem kann der Versuchsbereich gekennzeichnet werden (Warnhinweise, Schilder, Signale), wobei insbesondere der Bereich, wo die Auslöseschwelle überschritten wird, separat zu markieren ist. Zugangskontrollmaßnahmen können den Aufenthalt in diesen kritischen Bereichen einschränken bzw. verhindern. Zutrittsverbote sind zu definieren, umzusetzen und zu kontrollieren. Diese Maßnahmen tangieren das Sicherheitskonzept mit Notschaltern, Abschaltprozeduren und Signaleinrichtungen, das unter 5.1.4.3. vorgestellt wird, und das geeignete technische Maßnahmen wie hier diskutiert umsetzt. Organisatorische Maßnahmen betreffen z.B. das kontinuierliche Tragen von mobilen Strahlungsmonitoren („RadMan“), das Vier-Augen-Prinzip beim Arbeiten an den Versuchsanlagen, die Anmeldung ungeschulter Personen und regelmäßige Kontrollen des Versuchsfeldes durch das Fachpersonal. Kontinuierliche Schulungen und Belehrungen ergänzen die Maßnahmen.

5.1.4.3. Modulares Sicherheitskonzept

Für die Versuchsanlagen soll ein modulares Sicherheitskonzept umgesetzt werden, das auf Vorgaben der Projektpartner beruht (Abb. 11) und das die einschlägigen Sicherheitsbestimmungen berücksichtigt.

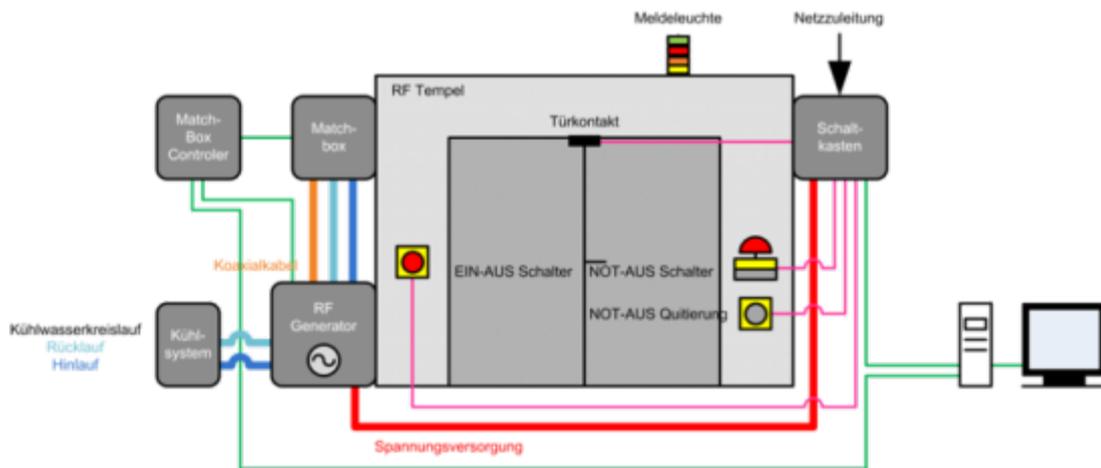


Abb. 11 Modulares Sicherheitskonzept für Versuchsaufbauten zur RW-Technologie

Es verbindet die Hauptkomponenten der RW-Anlagen (Generator, Matchbox, Kühler, Messgeräte) mit der Leitsystem-Software und umfasst auch Schutzeinrichtungen für die Abschirmung und die Zutrittsbegrenzungen zum Elektrodensystem. Außerdem sichern Signaleinrichtungen, dass für Fachpersonal und Fachfremde der Betriebszustand der Anlage sofort erkennbar ist. Durch ein solches Konzept werden einerseits grundsätzliche Arbeitsschutzaspekte (z.B. Not-Aus-Schalter an erreichbaren Positionen, Interlock-Schalter an den Zutritten zum Versuchsaufbau (Abschirmung) und andererseits die Auflagen der EMV und der in 5.1.4.2. thematisierten Bedingungen erfüllt.

5.2. Modellierung des Energieeintrages unter verschiedenen Randbedingungen

5.2.1. Motivation für die Modellierungsarbeiten und verwendete Software

Die computergestützte Simulation besitzt ergänzend zu den experimentellen Arbeiten eine große Bedeutung für die schnelle und unkomplizierte Evaluierung von neuen Konzepten und Umsetzungsideen, für den optimalen Aufbau von experimentellen Anlagen, für die Interpretation von Messergebnissen sowie für die Ableitung von theoretischen Schlussfolgerungen daraus. Oft ist es möglich, eine ganze Reihe von Versuchen, die aus Zeitgründen gar nicht durchführbar wären, durch adäquate Modellierungsarbeiten zu ersetzen. In einem sukzessiven Prozess werden unter Nutzung des konkreten Aufbaus der Anlage zur RW-Erwärmung (HF-Spannungsquelle mit Übergang zu den Elektroden, Geometrie der Elektroden, der Schirmung und des zu erwärmenden Mediums) zuerst die Verteilung der elektromagnetischen Felder und anschließend auf Basis der dielektrischen Materialparameter die Leistungseintragsdichten in räumlicher und zeitlicher Auflösung berechnet. In einem Folgeschritt wird die thermische Modellierung um Wärmetransportprozesse innerhalb des Mediums und in die Umgebung erweitert, um den realen zeitliche und räumlichen Verlauf der Erwärmung widerzuspiegeln.

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde für diese Aufgaben die Software CST des Unternehmens Dassault Systèmes (Frankreich) genutzt, welches als Marktführer auf dem Gebiet der elektromagnetischen Simulation anzusehen ist. Ein großer Vorteil dieses Programmpakets ist unter anderem die Möglichkeit, einen jeweils für das aktuelle Problem optimierten numerischen Löser auszuwählen zu können, der beispielsweise im Zeitbereich bzw. im Frequenzbereich arbeitet.

5.2.2. Finite-Elemente-Methode

Trotz der exakten Beschreibbarkeit der elektromagnetischen Felder mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen sowie der Materialgleichungen können viele reale Probleme auf Grund der komplexen Geometrie bzw. Stoffzusammensetzung nicht explizit analytisch berechnet werden, weswegen praktisch lediglich eine für das Problem jeweils genügend genaue Feldbeschreibung in Verbindung mit einer numerischen Simulation angestrebt werden kann. Das zu diesem Zweck am häufigsten genutzte Prinzip ist das der Finite-Elemente-Methode (FEM), das auf dem numerischen Lösen eines komplexen Systems von Differentialgleichungen für ein definiertes räumliches Gitter beruht, und auf der die verwendete Software CST ebenfalls basiert.

Bei der FEM wird das zu berechnende Modellvolumen in endlich viele kleine Elemente aufgeteilt, deren Eigenschaften hinsichtlich der Feldverteilung aufgrund ihrer einfachen Geometrie mit bekannten Ansatzfunktionen gut berechnet werden können. Prinzipiell ist die Form der Elemente frei wählbar, wobei die einzelnen Flächen zweier benachbarter Volumenelemente immer deckungsgleich sein müssen. In der Praxis haben sich Quader und in jüngerer Zeit Tetraeder als Geometrien der Volumenelemente durchgesetzt. Der Vorteil der Tetraeder, die im aktuellen Projekt bei der CST-Simulation auch genutzt wurden, liegt vor allem in der guten Teilbarkeit kleiner lokaler Strukturen innerhalb des Modells, ohne dabei andere Regionen mit quasiisotropen Eigenschaften zwangsläufig ebenfalls feiner als notwendig auflösen zu müssen. Beispielhaft ist hierfür der Schnitt durch ein mit Nägeln versehenes Holzkästchen in einer Schüttbettmatrix in Abb. 12 dargestellt (vgl. auch Abschnitt 6.5.5.).



Abb. 12 Ausschnitt aus einem Modell, welches für eine FEM-Simulation unter Verwendung vieler, in ihrer Größe jeweils der lokalen Komplexität angepasster Tetraeder erstellt wurde

5.2.3. Kopplung von elektromagnetischer und thermischer Modellierung

Mit Hilfe der FEM-Simulation können sowohl das elektromagnetische Feld als auch, unter Einbeziehung der Materialeigenschaften, die Leistungseintragsdichteverteilung innerhalb des jeweiligen Aufbaus modellhaft abgebildet werden. Letztere ist für die dielektrische Erwärmung von entscheidender Bedeutung, da sie die Quelle des Erwärmungsprozesses darstellt. Sie darf jedoch nicht mit der Erwärmung selbst verwechselt werden. Wärmeleitung innerhalb der einzelnen Stoffe, Wärmeübergänge von Körper zu Körper sowie Wärmeabgabeprozesse an den Oberflächen tragen ebenfalls entscheidend zur Erwärmung und damit zur sich letztlich ausprägenden Temperaturverteilung bei. Hinzu kommt zudem bisweilen eine zeitliche Veränderung des Leistungseintrages, welche etwa durch eine Leistungsregulierung der HF-Spannungsquelle im Rahmen eines vorgegebenen Temperaturregimes oder aber durch eine geometrische Veränderung, etwa das Verschieben von mindestens einer Elektrode, hervorgerufen wird. Äquivalent zur Berechnung der elektromagnetischen Felder werden auch hier für die Prognose der Temperaturverteilung nach einer bestimmten Zeit auf der Finiten-Elemente-Methode beruhende Programme genutzt.

Im Rahmen des Projekts standen zwei Programme für den Zweck einer thermischen Modellierung zur Verfügung. Neben der bereits oben erwähnten Software CST wurde noch ein an der HTWK selbst entwickeltes Programm genutzt. Vorteile dieser Software waren insbesondere die Möglichkeiten, einerseits die verschiedenen wärmeregulierenden Prozesse abbilden zu können und andererseits eine zeitlich variierende Wärmequelle zu nutzen.

5.3. Aufbauten zur Plasmabehandlung von kontaminierten Proben

5.3.1. Dynamische Messungen in einem Doppelbarrieren-Koaxialreaktor

Der für die Messungen im Durchfluss eingesetzte Reaktor für die Untersuchungen mit einem nicht-thermischen Plasma (NTP) bestand aus einem Glasrohr als äußere Barriere (Durchmesser 13 mm, Dicke 1 mm, Länge 255 mm), in dem die Hochspannungselektrode aus Edelstahl (Durchmesser 4,5 mm, Länge 100 mm), umgeben von einem inneren Glasrohr als innere Barriere (Durchmesser 6,5 mm, Dicke 1 mm, Länge 160 mm) zentriert eingebaut war (Abb. 13). Daraus ergab sich ein Entladungsspalt von ca. 2,25 mm. Die Außenelektrode bildete eine auf der Glaswand der äußeren Barriere aufliegende Aluminiumfolie. Die Entladungszone erstreckte sich über ein Volumen von ca. 12 ml.

Die Plasmaquelle COM-UFZ (Firma Anseros) stellte eine variabel einstellbare, gepulste Spannung im Bereich von 6 bis 30 kV mit einer Pulsbreite von ca. 11 μ s zur Verfügung. Die Pulswiederhol frequenzen konnten zwischen 50 und 2000 Hz gewählt werden. Für diese NTP-Untersuchungen im Projekt wurden eine Hochspannung von 30 kV und eine Pulswiederhol frequenz von 600 Hz konstant ausgewählt.

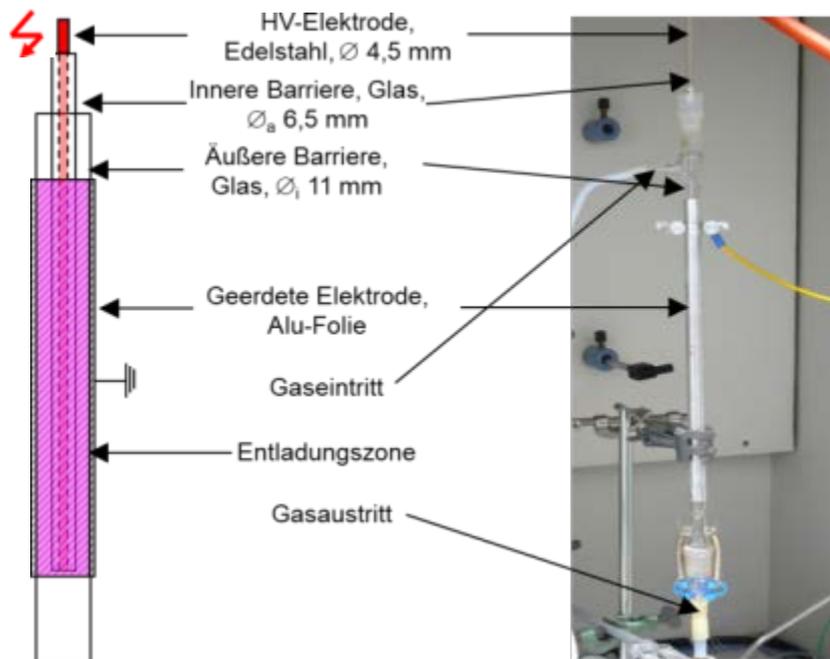


Abb. 13 Schematische (*links*) und bildliche Darstellung (*rechts*) des für die NTP-Untersuchungen verwendeten Doppelbarrieren-Plasmareaktors

Während der Plasmabehandlung wurde ein Volumenstrom des jeweiligen Gases bzw. Gasgemisches (entsprechend Tab. 4) von ca. 100 ml min^{-1} durch die Schüttung im Plasmareaktor geleitet. Ausgangsseitig wurde ein Teilvolumenstrom von etwa 15 ml min^{-1} über eine beheizte Transferleitung abgezweigt und mit Hilfe eines Massenspektrometers (Cirrus 2 der Fa. MKS Spectra Products) in einem Massenzahlenbereich m/z von 10 bis 150 online analysiert. Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 14 dargestellt. Der verbleibende Teilvolumenstrom wurde durch eine Gaswaschflasche mit $1 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung (Volumen 300 ml) geleitet. Der pH-Wert der Gaswaschflasche wurde kontinuierlich gemessen, um die Emission von Chlorwasserstoff (HCl) zu quantifizieren. Es wurden diskontinuierlich Gasproben (Volumen $25 \mu\text{l}$) entnommen und mittels GC-MS (QP2010, Fa. Shimadzu; vgl. Abschnitt 5.5.4.) mit Dickfilmsäule bei 30°C isothermer Säulentemperatur analysiert.

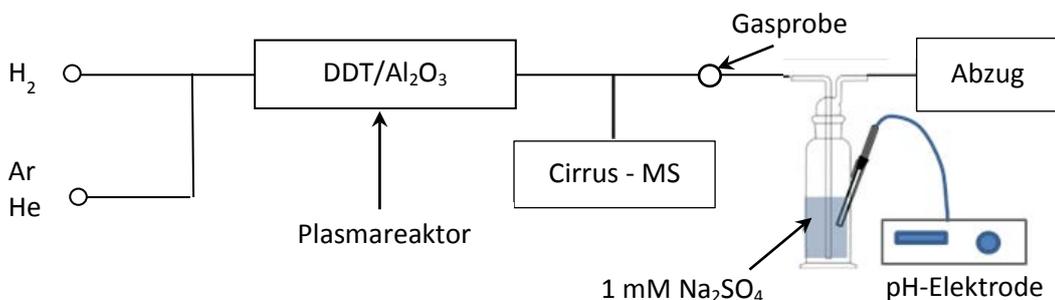


Abb. 14 Experimenteller Aufbau für die Untersuchungen im Doppelbarrieren-Plasmareaktor

Für die NTP-Untersuchungen wurden die in Tab. 4 aufgelisteten mit DDT imprägnierten Al₂O₃-Pulverproben als Schüttungen in den Doppelbarrieren-Plasmareaktor eingefüllt und in verschiedenen Gasatmosphären im NTP behandelt. Vor und nach jeder Plasmabehandlung wurden die untersuchten Schüttungen im Plasmareaktor für jeweils 15 min mit den jeweiligen Edelgasen bzw. mit N₂ (Versuch mit Probe NTP1 in Tab. 4) gespült.

Tab. 4 Übersicht über die durchgeführten Experimente im NTP-Doppelbarrierenreaktor

Probenbezeichnung	Gasatmosphäre	Material	Schüttung <i>g</i>	Hersteller Al ₂ O ₃	Plasmadauer <i>min</i>
NTP 1	H ₂	DDT/γ-Al ₂ O ₃	4,6	ABCR	150
NTP 2	He	DDT/γ-Al ₂ O ₃	7,9	Merck (sauer)	120
NTP 3	H ₂ /He-Gemisch 50 : 50	DDT/γ-Al ₂ O ₃	8,3	Merck (sauer)	120
NTP 4	H ₂ /He-Gemisch 50 : 50	DDT/α-Al ₂ O ₃	15,3	Sigma- Aldrich	120
NTP 5	H ₂ /Ar-Gemisch 50 : 50	DDT/γ-Al ₂ O ₃	7,5	Merck	120

Nach Plasmabehandlung und Spülung mit Inertgas wurden die Al₂O₃-Proben aus dem Plasmareaktor entnommen, geteilt und mit 50 ml Extraktionsmittel bzw. 50 ml Reinstwasser für mindestens 1 h extrahiert und geschüttelt. Für die Versuche mit den Proben NTP1 und NTP2 wurde Methanol als Extraktionsmittel verwendet, welches 200 ppm Phenanthren als internen Standard enthielt. Die plasmabehandelten Schüttungen aus den Versuchen NTP3 bis NTP5 wurden mit einem 1 : 1 Gemisch aus Chloroform und Toluol (Volumenanteile) extrahiert, dem 102 ppm 4,4'-PCB als interne Standardverbindung zugesetzt war. Die organischen Extrakte wurden durch Silikagel filtriert und mit GC-MS analysiert (Dünnschichtsäule, Injektortemperatur 230°C, Injektor: 1 µl, Splitverhältnis 1 : 10, Säule: 50°C (1 min) – 10 K/min – 250°C (3 min), MS-Interfacetemperatur 250°C, MS-IS: 250°C, m/z = 33 ... 500).

5.3.2. Stationäre Messungen in einer Anordnung mit planaren Netzelektroden

Weitere NTP-Experimente wurden in einer weiteren Anordnung mit einem dielektrischen Barriereentladungsreaktor durchgeführt. Der Reaktor bestand aus zwei Gitternetzelektroden (12,5 x 10,5 cm²), die durch ein Dielektrikum voneinander getrennt waren (Abb. 15). Das Plasma wurde hier mit einer Hochspannungsquelle mit einem sinusförmigen Ausgangssignal (Frequenz 50 Hz) erzeugt, wobei jeweils an den beiden Elektroden eine positive bzw. negative Plasmaspannung von 1,5 kV anlag ($U_{\text{eff}} = 2 \times 1,5 \text{ kV} = 3 \text{ kV}$). Die Elektroden waren teilweise mit einem Silikon-Polymer bedeckt, um die Entladungszone zu verkleinern und somit direkte Überschläge zwischen beiden Elektroden beim Betrieb des Plasmareaktors mit Edelgasen zu verhindern. Die sich ergebende Entladungszone betrug ca. 6 x 5 cm². Die

Elektroden befanden sich in einer Box, die mit einem Deckel verschließbar war und über zwei Schläuche mit Gasen durchströmt werden konnte (Abb. 15). Beim Betrieb dieses Oberflächenplasma-Reaktors bildete sich an den Elektroden auf beiden Seiten des Dielektrikums ein NTP aus, welches je nach Gaszusammensetzung mit typischen Leuchterscheinungen verbunden war (Abb. 15). Die eingesetzten Volumenströme betragen zwischen 10 und 120 ml min⁻¹. Auf eine online-Gasanalyse bzw. eine Gasprobenahme wurde hier verzichtet. Im Unterschied zum Doppelbarriere-Reaktor (Abb. 13) bildet sich im Oberflächen-Plasmareaktor nicht über den gesamten durchströmten Querschnitt eine Plasmazone aus, sondern nur an der unmittelbaren Oberfläche der Elektroden, was für die Bewertung der Effizienz der Umwandlungen zu berücksichtigen ist.

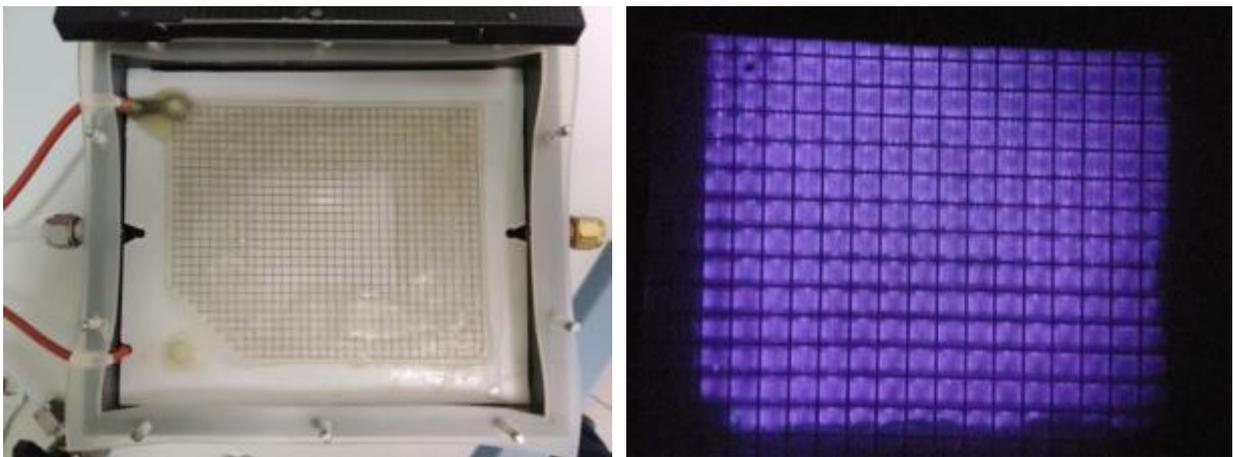


Abb. 15 Geöffneter Oberflächen-Plasmareaktor in der Draufsicht (*links*) und Plasmaentladung in einer N₂-Atmosphäre im Bereich der etwa 6 cm x 5 cm großen Plasmazone (*rechts*)

Durch die starken elektrischen Felder in der Anordnung ist eine Aufladung der Pulverpartikel möglich, was die Fixierung im Reaktor erschwert. Als beste Methode, die mit DDT imprägnierten pulverförmigen Modellproben in dem Oberflächen-Plasmareaktor einer definierten Behandlung im NTP unterziehen zu können, erwies sich die Immobilisierung auf einem Klebestreifen.

Dazu wurden die losen Pulverschüttungen auf einem Klebestreifen fixiert und die entsprechende Seite des Klebebands direkt auf die Elektroden gelegt. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass sich die Pulverpartikel im Entladungsbereich des Plasmas befanden und die Partikel während der Behandlung nicht durch die Plasmaaktivität (Inonenwind, elektrostatische Effekte) fortbewegt wurden. Zudem war das Plasma durch die Klebestreifen hindurch sichtbar, so dass davon ausgegangen werden kann, dass im Gasraum unter den Streifen ein Plasma erzeugt wurde (Abb. 16). Ein Nachteil dieser Methode ist, dass chemische Reaktionen des Klebstoffes im NTP auftreten können, die durch Referenzmessungen identifiziert und bei der Auswertung ggf. berücksichtigt werden müssen.

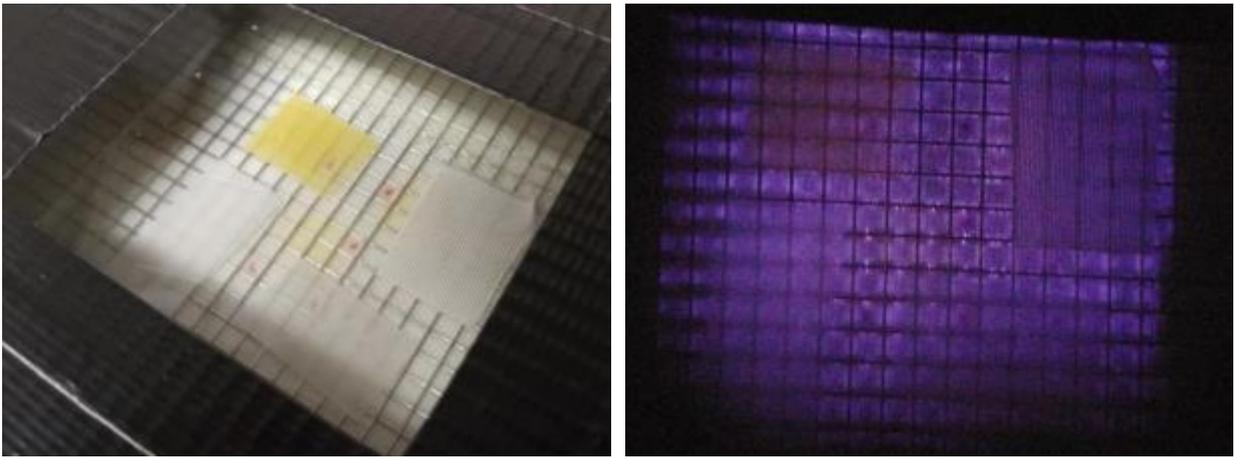


Abb. 16 Klebebandstreifen auf der Netzelektrode im geschlossenen Oberflächen-Plasmareaktor (*links*) und Plasmaentladung mit Klebebandstreifen in der etwa $6 \times 5 \text{ cm}^2$ großen Plasmazone (*rechts*)

Für die Untersuchungen (Zusammenfassung der diskutierten Versuche in Tab. 5) wurden unterschiedliche Proben mit und ohne DDT-Imprägnierung auf verschiedenen Klebestreifen fixiert und in verschiedenen Gasatmosphären im NTP behandelt. Die Gasatmosphären bestanden aus Gasgemischen von H_2 mit He, Ar und N_2 . Die Volumenströme der Inertgase wurden zwischen 10 ml min^{-1} und 100 ml min^{-1} , die des Wasserstoffs zwischen 1 ml min^{-1} und 10 ml min^{-1} variiert. Die NTP-Behandlungszeit der auf Klebeband fixierten Proben betrug 16 h.

Tab. 5 Übersicht über die durchgeführten Experimente im NTP-Oberflächenentladungsreaktor

Probenbezeichnung	Gasatmosphäre	Material	Schüttung <i>g</i>	DDT-Beladung <i>Ma.-%</i>
NTP-KB5	H_2/Ar -Gemisch 1 : 20	DDT/ WO_3	21	0,98
NTP-KB6	H_2/Ar -Gemisch 1 : 20	DDT/Silikagel	15	2,0
NTP-KB7	H_2/Ar -Gemisch 1 : 20	DDT/ TiO_2	3	5,0
NTP-KB8	H_2/Ar -Gemisch 1 : 20	DDT/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52	0,1
NTP-KB9	H_2/N_2 -Gemisch 1 : 100	DDT/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	52	0,1

Vor und nach jeder Plasmabehandlung wurden die Proben für jeweils 15 min mit Ar bzw. N_2 gespült. Die in der Tabelle unter Schüttung aufgeführten Pulvermengen (mit * markiert) stellen durchschnittliche und gerundete Werte dar, da für jedes getestete Material immer mindestens drei imprägnierte Klebebandproben parallel im NTP behandelt wurden. Die auf einem bestimmten Klebeband fixierte Pulvermenge variierte relativ stark. Die Referenzproben (ohne NTP-Behandlung) bzw. die Proben nach der Behandlung im Oberflächen-Plasmareaktor wurden aufgeteilt und inklusive des Klebebands mit dem Toluol-

Chloroform-Gemisch (mit 43 ppm 4,4'-PCB als interner Standardverbindung) bzw. Reinstwasser extrahiert. Das H₂O-Extrakt wurde sequenziell mit einem 0,45 µm-Spritzenfilter aufgereinigt und mittels Ionenchromatographie auf Chlorid-Ionen analysiert. Die organischen Extrakte wurden durch Silikagel filtriert und mittels GC-MS nach dem Standardverfahren analysiert, das im Abschnitt 5.5.4. beschrieben wird. Im Chromatogramm wurden, wie oben bereits diskutiert, wenige Substanzen vom Klebeband gefunden, beispielsweise aromatische Isocyanate, welche die Analyse der Reaktionsprodukte vom DDT im Spektrum aber nicht behinderten.

5.4. Untersuchungen zur katalytischen Dekontamination

5.4.1. Eingesetzte Modellsysteme

Für die Untersuchungen zur reduktiven katalytischen Dechlorierung wurden unterschiedliche edelmetallhaltige und edelmetallfreie Modellsysteme eingesetzt. Diese sind mit Herkunft und wesentlichen Eigenschaften in Tab. 6 zusammengefasst. Zur Unterscheidung der einzelnen Materialien wurden auch Kurzbezeichnungen mit Buchstaben eingeführt, die im Folgenden verwendet werden. Die Porosität, repräsentiert durch die mit der BET-Methode (vgl. Abschnitt 5.5.1.) bestimmte spezifische Oberfläche S_{BET} , unterscheidet sich dabei in einem weiten Bereich. Prinzipiell lassen sich jedoch poröse Systeme wie Silikagel und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und unporöse Systeme wie $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, verschiedene Metalloxide oder auch Mikropalladium unterscheiden. Zusätzlich wurde die Dechlorierung an natürlichen Stoffen wie Holz, Textilien, Keramik oder Leder untersucht. Diese für Kunstgegenstände relevanten Materialien werden im Zusammenhang mit der Diskussion der Versuche jeweils näher vorgestellt.

Tab. 6 Zusammenfassende Aufstellung der verwendeten Katalysatoren und Trägermaterialien mit Hersteller, spezifischer Oberfläche S_{BET} (bestimmt mittels N₂-BET-Methode) und verwendeten Siebfraktionen (n.b. – nicht bestimmt)

Abkürzung	Beschreibung bzw. Herstellerbezeichnung	Hersteller	S_{BET} $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Verwendete Siebfraktion μm	Feuchte Ma.-%
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-A}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (97,7 % Reinheit)	ABCR	185	< 100; 45 - 100	6,1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Granulat, Trockenmittel	Merck	304	45 – 100; 100 - 160; 160 - 250	5,9
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aluminum Oxide fused, 100 + 200 mesh	Aldrich	< 0,3	50 - 74	n.b.
SiO ₂	Silikagel 60	Merck	490	45 - 100	5,1

Pd-C	0,5 Ma.-% Pd/ γ -Al ₂ O ₃ , Eggshell Katalysator (G-133 D), gemahlen	Commercia	137	< 100; 45 - 100	7,4
Pd-D	1 Ma.-% Pd auf γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	196	45 - 100	8,6
Pd-E	5 Ma.-% Pd auf γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	96	45 - 100	3,5
Pt-F	1 Ma.-% Pt auf γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	156	45 - 100	4,4
Pt-G	5 Ma.-% Pt auf γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	95	45 - 100	5,3
Pt-H	5 Ma.-% Pt auf γ -Al ₂ O ₃	Merck	105	45 - 100	1,6
Pd-K	5 Ma.-% Pd auf Silikagel	ABCR	192	45 - 100	5,0
Pt-L	1 Ma.-% Pt auf Silikagel (Pellets gemahlen)	Aldrich	257	45 - 100	3,7
Pt-M	5 Ma.-% Pt auf Silikagel	ABCR	196	45 - 100	3,8
μ -Pd	Pd-Mikropartikel (> 99,9 %)	ChemPur	n.b.	1,2 - 2,5	n.b.
MgO	Puriss, 98 – 100 %	Aldrich	43	45 - 100	2,1
SnO ₂	Emphra	Merck	7	45 - 100	0,2
TiO ₂	Anatas	Aldrich	10	45 - 100	0,5
WO ₃	Puriss, Reinheit 99,9 %	Aldrich	2	45 - 100	0,1
ZnO	> 99,9 % Reinheit	Roth	4	45 - 100	0,2
AK-Sorb	Aktivkohle Sorbonorit B3	Norit	1008	45 - 100	1,1
AK-SAS	Aktivkohle SA Super	Norit	1130	1,6	4,7
Graphit		Merck	10	45 - 100	0,5
Pd-AK	10 Ma.-% Pd auf AK	Merck- Schuchardt	943	45 - 100	7,8
Rh/ γ -Al ₂ O ₃	5 Ma.-% Rh auf γ -Al ₂ O ₃	Aldrich	163	63 - 125	12,4

Für die Katalysatorproben wurde die Dispersität der katalytisch aktiven Metalle mit Hilfe der CO-Chemisorption (vgl. Abschnitt 5.5.2.) bestimmt. Aus den entsprechenden Werten, den Metallgehalten und den spezifischen Oberflächen lassen sich für die einzelnen Materialien auch mittlere Abstände der Metallcluster auf den Trägeroberflächen abschätzen. Die entsprechenden Resultate sind in Abschnitt 8.4.1. dargestellt.

5.4.2. Präparation der schadstoffhaltigen Modellproben

Zur Nassimprägnierung wurde das gesiebte Trägermaterial (γ -Al₂O₃, Silikagel u.a., vgl. Tab. 6) mit einer acetonischen Lösung des Schadstoffes (in der Regel DDT) intensiv vermischt, wobei die bekannte Konzentration des Schadstoffs in Aceton durch eine volumetrische Dosierung die Einstellung von definierten Beladung der Feststoffe erlaubte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer so weit entfernt (Enddruck < 10 hPa), dass kein Acetongeruch mehr wahrnehmbar war.

In der überstehenden Gasphase (ca. 1 bis 5 g Feststoff in einem 50 ml-Kolben bei der Imprägnierung) wurde dann mittels Headspace-GC-MS-Analyse ein Volumenanteil des Lösungsmittels von unter 1 ppmv gemessen. Es wurden theoretische DDT-Beladungen von ca. 0,01 bis 5 Ma.-% angestrebt. Die tatsächliche Beladung wurde dann exemplarisch mittels Kohlenstoff-Analyse sowie mittels Extraktion mit anschließender GC-MS-Analyse (standardmäßig, vgl. Abschnitt 5.5.4.) überprüft. Die so präparierten Proben wurden gelagert und, soweit nicht anders angegeben, mit ihrer natürlichen Ausgleichsfeuchte an Luft für die Umsatzexperimente verwendet.

Wie einige Vergleichsversuche an DDT-beladenen und unbeladenen Proben zeigten, ergab eine Aktivierung im H₂-Strom für 4 h bei 400°C keine Erhöhung der Aktivität. Aus diesem Grund wurde für die meisten Versuche auf eine zusätzliche Aktivierung verzichtet.

5.4.3. Wasserstoffbehandlung und Probenahme

5.4.3.1. Allgemeine Versuchsbedingungen

Für die Wasserstoffbehandlung der Proben wurden Reinstgase (Reinheit mindestens 99,999 Vol.-% für H₂, N₂, Ar, He) verwendet. Es wurden Experimente sowohl im Durchfluss- als auch im stationären Modus (Batch) durchgeführt. In allen Fällen war sichergestellt, dass die zur Verfügung stehende Menge an Wasserstoff für eine vollständige HDC und Hydrierung der Modellsubstanz ausreichte. Vor und nach der Wasserstoffbeladung wurden jeweils Spülungen mit Inertgas (meist N₂) durchgeführt.

Die trockenen Reinstgase wurden zur Untersuchung des Einflusses von Wasser in einigen Experimenten definiert befeuchtet. Hierfür wurden die Gasströme durch temperierte Gaswaschflaschen mit destilliertem Wasser bzw. mit unterschiedlichen gesättigten Salzlösungen geführt. Die sich ergebende Gleichgewichtsfeuchte des Gasstromes ist dabei vom verwendeten Salz abhängig. Einen Überblick über die sich bei 25°C einstellenden relativen Feuchten gibt Tab. 7.

Teilweise wurden auch abstromseitig Gaswaschflaschen installiert, um emittiertes Chlorwasserstoff-Gas über pH-Wert-Änderungen detektieren zu können.

Tab. 7 Wasserlöslichkeiten bei 25°C sowie relative Luftfeuchten rF als Gleichgewichtswerte, die sich bei 25°C über den gesättigten wässrigen Salzlösungen einstellen [130]

Salz	Wasserlöslichkeit $g\ l^{-1}$	Relative Feuchte $\% rF$
LiCl	832	11
CaCl ₂	740	29
MgCl ₂	542	33
Mg(NO ₃) ₂	712	53
NaCl	358	75
KCl	347	84

5.4.3.2. Kartuschen-Durchflussreaktor (F1)

In Abb. 17 ist ein experimenteller Aufbau für die Experimente im Durchflussreaktor gezeigt. Die Schüttung, die den auf einem Feststoff immobilisierten Schadstoff und den Katalysator in mechanischer Mischung enthielt, wurde in eine Kartusche eingebaut, die anschließend beidseitig mit Glaswolle verschlossen wurde. Als Trägergase wurden N₂ und H₂ verwendet, die bei Bedarf wie oben beschrieben über Gaswaschflaschen auf eine definierte relative Feuchte eingestellt werden konnten.

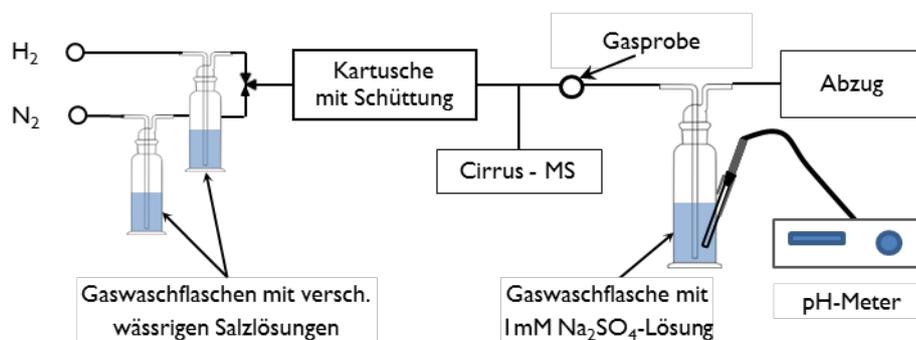


Abb. 17 Experimenteller Aufbau für die Dechlorierungsexperimente im Durchflussreaktor F1 mit Gaszuleitung, Gaswaschflaschen sowie Cirrus-MS zur Gasanalyse

Der Gesamtfluss über das Schüttbett im Reaktor betrug $100\ \text{ml}\ \text{min}^{-1}$. Ein Gasstrom von $15\ \text{ml}\ \text{min}^{-1}$ wurde hinter dem Reaktor zur Analyse mit dem mobilen Massenspektrometer (MMS) abgezweigt. Mit dem MMS wurden die Ionenspuren $m/z\ 10 \dots 150$ kontinuierlich beobachtet. Zusätzlich wurden diskontinuierlich Proben ($25\ \mu\text{l}$) aus dem Gasstrom entnommen und mittels GC-MS mit Dickfilmsäule (30°C , isotherm) analysiert. Der pH-Wert der Gaswaschflasche ($1\ \text{mM}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, $300\ \text{ml}$) wurde kontinuierlich während der Reaktion gemessen, um eine Emission von HCl infolge der HDC nachweisen zu können.

Nähere Informationen zur Analytik finden sich im Abschnitt 5.5. und in Sonderfällen bei der Vorstellung der einzelnen Experimente. Die Reaktionszeit betrug in der Regel 2 bis 7 h und wird im Folgenden als die Zeit definiert, während der die Schüttung mit dem Reaktionsgas H_2 durchströmt wurde.

5.4.3.3. BELCAT-Durchflussreaktor (F2)

Der experimentelle Aufbau entsprach im Wesentlichen dem des Kartuschen-Durchflussreaktors, allerdings wurde für die Gasversorgung und die Regelung der Flüsse ein kommerzielles Gerät zur Katalysatorcharakterisierung (BELCAT-B; vgl. Abschnitt 5.5.2.) verwendet. Der Volumenstrom wurde auf 25 ml min^{-1} eingestellt, um die gleiche Strömungsgeschwindigkeit bei dem geringeren Durchmesser des Reaktors (Proben-U-Rohr) wie bei den Experimenten mit den Kartuschen (Abschnitt 5.4.3.2.) zu erreichen.

In das U-Rohr wurden jeweils ca. 500 mg der verschiedenen pulverförmigen Proben eingefüllt. Die N_2 -Spülphasen vor und nach der Wasserstoffbehandlung betrug jeweils 15 min. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu beachten, dass die HDC- und Hydrierreaktionen zwar erst in H_2 -Atmosphäre stattfinden, dass jedoch während der vorgeschalteten Spülung bereits eine Diffusion der Schadstoffe in der Probe erfolgen kann.

5.4.3.4. Durchflussreaktor für Realproben (F3)

Die Untersuchung von Realproben (Holz, Keramik, Textilien, Papier) erforderte eine im Vergleich zur Anordnung für Pulverproben etwas veränderte und hinsichtlich der Probengröße flexiblere Auslegung des Versuchsaufbaus, welcher in Abb. 18 dargestellt ist. Als Probengefäße wurden Glasflaschen eingesetzt, die sich in einem temperierbaren Ölbad befanden. Die Gase (z.B. H_2 und N_2) konnten wie bereits zuvor beschrieben definiert angefeuchtet werden. Die Gasflüsse betragen in der Regel 20 bis 25 ml min^{-1} .

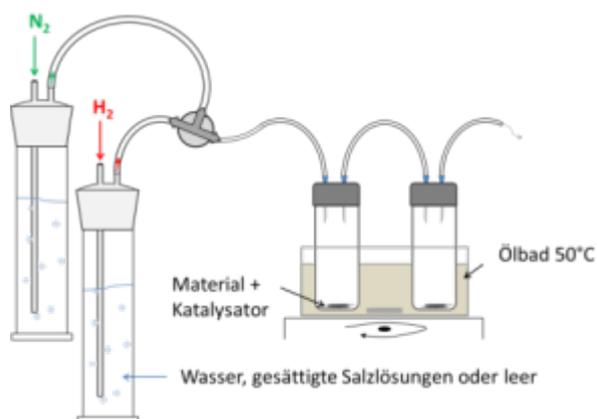


Abb. 18 Experimenteller Aufbau für die Dechlorierungsexperimente mit Realproben im Durchflussreaktor F3 mit Gaszuleitung, Gaswaschflaschen sowie temperierbarem Ölbad

5.4.3.5. Batch-Reaktor für stationäre Versuche (B1)

Für Versuche mit stationärer Beladung wurden die Pulverproben in ein Reaktionsgefäß gefüllt, das anschließend mindestens dreimal evakuiert wurde (Restdruck < 2 Pa), um Reste von Sauerstoff zu entfernen. Zwischenzeitlich erfolgte jeweils eine Beladung mit reinem Stickstoff. Dieses Regime wurde vor allem bei den Untersuchungen mit zweikomponentigen Systemen eingesetzt. In vielen Fällen wurde die Mischung mit Hilfe eines Isopropanolbades auf eine Temperatur von < -88°C temperiert, um eine unerwünschte Desorption von Wasser (zur Aufrechterhaltung einer definierten Probenfeuchte) und von Modellschadstoffen zu vermeiden. Zum Start der Reaktion wurde die Atmosphäre in analoger Weise dreimal gegen H₂ ausgetauscht und anschließend das Kältebad gegen ein Wasserbad gewechselt, welches auf Raumtemperatur temperiert war. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgefäß wieder mit einem Kältebad auf < -88 °C gekühlt und die Atmosphäre wurde wie zuvor gegen N₂ ausgetauscht. Die Reaktionszeit wird wiederum als der Zeitraum definiert, in welchem die Mischung (bei Raumtemperatur) in Kontakt zur H₂-Atmosphäre stand.

5.4.4. Extraktion, Einfluss des Lösungsmittels, Sauerstoffeinfluss

Zur GC-MS-Analyse wurden Extraktionslösungen aus gleichen Volumenanteilen Toluol und Chloroform hergestellt, die als interne Standards 4,4'-Dichlorbiphenyl bzw. Phenanthren-d₁₀ enthielt. Die Konzentration der internen Standards betrug zwischen 10 und 100 µg ml⁻¹. Vergleichsuntersuchungen mit anderen organischen Lösungsmitteln wurden durchgeführt, ergaben jedoch keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Wiederfindungsraten (WFR) und der Produktzusammensetzungen. In der Regel wurden die Extraktionsmittel den Proben direkt nach der Reaktion im Probengefäß zugegeben, um Verluste zu vermeiden. Das in einigen Fällen auftretende Problem von geringen WFR, das im Ergebnisteil noch ausführlich diskutiert wird und vermutlich auf die Bildung höhermolekularer Produkte zurückzuführen ist, konnte durch einen Wechsel des Lösungsmittels nicht ausgeräumt werden.

In einer Reihe von Experimenten wurden partiell oxidierte Produkte wie 1,1-Diphenylethanol Ph₂-C(OH)-CH₃, Benzophenon Ph₂-C=O, 4,4'-Dichlorbenzophenon (Cl-Ph)₂-C=O sowie 1,1-Dicyclohexylethanol Cy₂-C(OH)-CH₃ und Dicyclohexylmethanon Cy₂-C=O als bezüglich der aromatischen Ringe hydrierte Produkte gefunden, die für eine Wasserstoffbehandlung nicht zu erwarten waren. Durch zusätzliche Experimente konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen praktisch ausschließlich bei Anwesenheit von Luftsauerstoff bei der Extraktion auftraten, bei einer Extraktion unter Stickstoffatmosphäre jedoch nicht. Mögliche Reaktionswege zu ihrer Bildung sind entweder eine direkte Reaktion mit Sauerstoff, die durch die Edelmetallkomponente katalysiert wird, oder eine ebenfalls katalytische Bildung von Wasserstoffperoxid (H₂O₂), das dann als Oxidationsmittel zur Verfügung steht.

Eine HDC-Reaktion während der Extraktion wäre theoretisch denkbar, wenn, besonders bei der Verwendung von Pd als metallischer Komponente, noch gespeicherter Wasserstoff im System verfügbar wäre. Ein solcher Weg würde die Interpretation der Experimente beeinflussen bzw. erschweren. Deshalb wurde untersucht, inwieweit chlorierte

Verbindungen, die dem Extraktionsmittel, z.B. als interner Standard, zugesetzt wurden, hydrodechloriert werden. Die Untersuchungen (vor allem auch mit 4,4'-Dichlorbiphenyl) zeigten, dass eine solche Reaktion mit Wasserstoff unter den Reaktionsbedingungen nicht auftrat, d.h. alle HDC- und Hydrierreaktionen während der H₂-Beladung erfolgten, was eine verlässliche Grundlage für die Interpretationen in Kapitel 8 schafft.

5.5. Eingesetzte Verfahren zur Probencharakterisierung und zur Schadstoffanalytik

5.5.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Trägersubstanzen

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung der verwendeten Adsorbentien und Katalysatoren wurde die BET-Analyse unter Nutzung des Adsorptionsmodells von Brunauer, Emmett und Teller [131] verwendet. Die Messungen wurden mit einem Analysator BELsorp Mini II der Firma BEL (Japan) durchgeführt (Abb. 19, *links*).

Bei dieser Methode wird die vorher zur Desorption von adsorbierten Fremdstoffen bei erhöhter Temperatur (meist 300°C) evakuierte Probe (Restdruck < 5 Pa) bei 77 K schrittweise mit Stickstoff beladen. Über den Druck wird jeweils die adsorbierte Menge bei jeder Druckstufe bis hin zum Dampfdruck quantifiziert. Die nach diesem Regime gemessene Adsorptionsisotherme kann dann nach verschiedenen Modellen ausgewertet werden. Am häufigsten eingesetzt wird das BET-Modell, welches eine Mehrschichtadsorption in porösen Materialien beschreibt, eingesetzt. Diese Methode ist besonders für die Bestimmung von Mikroporen geeignet. Für Details zu dieser Standardmethode sei auf die einschlägige Literatur [132] verwiesen.



Abb. 19 BELsorp Mini II zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche poröser Materialien (*links*), Chemisorptionsmessgerät BELCAT-B zur Durchführung von temperaturprogrammierten Messungen und zur Dispersitätsbestimmung (*Mitte*) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie-System GC-MS-System QP 2010 zur stofflichen Analytik (*rechts*)

5.5.2. Dispersitätsbestimmung durch CO-Chemisorption

Der bekannte bzw. mit mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmte Edelmetallgehalt (im Projekt meist Pd und/oder Pt) der eingesetzten Katalysatoren beschreibt den Anteil des jeweiligen Edelmetalls an der Gesamtmasse, gibt jedoch keine Aussage über die Clustergröße sowie über die damit zugängliche katalytisch aktive Oberfläche. Zur Bestimmung der Dispersität der Edelmetalle wurde die Pulssorptionstechnik bei 50°C mit dem Sondenmolekül CO (Gasgemisch 10 Vol.-% CO in He) an einem Chemisorptionsmessgerät BELCAT-B (ebenfalls BEL, Japan) gewählt (Abb. 19, *Mitte*).

Anhand des gemessenen CO-Verbrauchs können bei bekannten Parametern Einwaage, Edelmetallgehalt, Stöchiometriefaktor und geometrischem Modell der Anteil der katalytischen Oberfläche bestimmt sowie die durchschnittliche Clustergröße abgeschätzt werden. Zur Vorbehandlung wurden die Proben in der Regel für 15 min in O₂ oxidiert und anschließend im H₂-Strom bei 200°C für 15 min reduziert. Dieses Verfahren zur Katalysatorcharakterisierung ist seit langem etabliert, da bekannt ist, dass CO bei Umgebungstemperatur stabil und mit bekannter Stöchiometrie auf den Metalloberflächen gebunden wird.

Neben der konventionellen CO-basierten Oberflächenbestimmung stellt das Gerät auch eine Reihe anderer Messtechniken wie temperaturprogrammierte Desorption (TPD), Oxidation (TPO) und Reduktion (TPR) zur Verfügung. Die eingesetzten Messroutinen werden bei der Darstellung der entsprechenden Ergebnisse beschrieben. Das Gerät wurde auch zur gezielten Desaktivierung der Metalle im Rahmen Experimenten zum Nachweis eines Reaktionsweges über Wasserstoff-Spillover eingesetzt (vgl. Abschnitt 8.11.2.).

5.5.3. Bestimmung der Probenfeuchte

Für die Bestimmung der Feuchte von Träger- und Katalysatormaterialien kann als sehr genaue Methode die Gravimetrie herangezogen werden. Dabei werden die Proben der jeweiligen Siebfraktionen bei einer Temperatur von $T = 250^{\circ}\text{C}$ bis zum Erreichen der Massekonstanz bzw. bis zum Erreichen eines Enddruckes von $p < 1 \text{ Pa}$ getrocknet. Die Differenz zwischen Ausgangs- und Endmasse ergibt den Wassergehalt der jeweiligen Probe, wobei die Feuchte auf die Trockenmasse bezogen wird.

Für die Feuchtemessung an wertvollen Kunstobjekten ist von den Standardbedingungen abweichend die Wahl der maximalen Trocknungstemperatur (z.B. 105°C) wichtig. Diese muss für den jeweiligen Probekörper so gewählt werden, dass keine unerwünschten Veränderungen auftreten. Als Beispiele seien hier die Erweichung von Leimen, Grundierungen und Lacken sowie die Bildung von Rissen infolge von thermischer Ausdehnung genannt. Andererseits muss jedoch gesichert sein, dass durch die Behandlung das physisorbierte Wasser komplett entfernt wird, da ansonsten eine zu geringe Feuchte bestimmt würde. In kritischen Fällen können als Alternativen zur thermischen Trocknung die Vakuum- oder Gefriertrocknung eingesetzt werden.

5.5.4. Analyse mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS)

Zum Nachweis von Substanzen im Kontext des Nachweises und des chemischen Abbaus von chlororganischen Holzschutzmitteln wurde ein GC-MS-System QP 2010 (Abb. 19, *rechts*) mit Elektronenstoßionisation der Fa. Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, verwendet. Das Gerät nutzt ein Standardmessverfahren, das auf einer chromatographischen Trennung der Substanzen entlang einer Säule und anschließender Detektion im Massenspektrometer nach Ionisierung und Trennung der Ionen entsprechend des Masse/Ladungs-Verhältnisses beruht. Für die jeweilige Messaufgabe werden das Temperaturregime für den Injektor und die Säule sowie das Säulenmaterial adäquat ausgewählt. Für genauere Angaben zur Methode sei auf die Literatur verwiesen [133].

Mittels GC-MS können sowohl flüssige als auch gasförmige Proben untersucht werden. Es ist möglich, die Verbindungen mit einem Lösungsmittel geeigneter Polarität (z.B. Hexan als unpolares Lösungsmittel, Dichlormethan oder Methanol als polare Lösungsmittel) zu extrahieren und dann als Flüssigprobe in das GC-MS einzuspritzen. Gasproben können direkt injiziert werden.

Für die Standarduntersuchungen wurde eine Dünnsäule HP 5 (Innendurchmesser 0,32 mm, Länge 30 m, Filmdicke 0,25 µm) mit (5 % Phenyl)-Methylpolysiloxan als stationärer Phase verwendet. Die Temperatur des Injektors betrug 230°C, die der Ionenquelle 250°C. Diese Werte ergaben sich nach einer Optimierung im Rahmen von Voruntersuchungen. Das Temperaturprogramm wurde wie folgt definiert: 1 min isotherm bei 50°C, Aufheizung auf 250°C mit 10 K min⁻¹, 3 min isotherm bei 250°C. Bei einem Splitverhältnis von 10 : 1 wurden 0,5 µl Probeextrakt injiziert. Die Daten wurden im Scan-Modus im Massenzahlbereich $m/z = 33 \dots 500$ aufgenommen. Die Quantifizierung erfolgte auf der Basis von durch zusätzliche Kalibrierungsmessungen bestimmten Response-Faktoren unter Nutzung der internen Standards Phenanthren-d₁₀ und 4,4'-Dichlorbiphenyl. Für Produkte, von denen keine Reinsubstanz vorlag, wurden die Responsefaktoren durch Vergleich mit den geeignetsten verfügbaren Referenzstoffen abgeschätzt, wobei der Chloranteil besondere Berücksichtigung fand. Als Wiederfindungsrate (WFR) wurde das Verhältnis von mittels GC-MS-Analyse bestimmter Stoffmenge und theoretisch im System vorhandener Stoffmenge nach der Imprägnierung definiert. Letztere wurde aus der Probenmassen und der Masse an Schadstoff, der bei der Imprägnierung (vgl. Abschnitt 5.4.2.) eingesetzt wurde, berechnet.

Gewisse Unsicherheiten bei der Bestimmung der Responsefaktoren für die einzelnen Verbindungen waren angesichts der Breite des möglichen Produktspektrums nicht zu vermeiden, auch, weil nicht alle potenziellen Substanzen als Referenz zur Verfügung stehen. Diese können jedoch in vielen Fällen nicht die beobachtete Bilanzlücke erklären. Dies weist stark auf die Bildung von mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht nachweisbare Produkte wie di- oder polymerisierte Strukturen hin.

Die beschriebene Standard-GC-MS-Analytik ist begrenzt auf Stoffe, die eine ausreichende Mobilität auf den verwendeten GC-Säulen besitzen. Aus diesem Grund ist der Nachweis höher siedender Verbindungen in konventioneller Weise schwierig. Eine zusätzliche Option stellt hier die in-source-Methode dar, die im Projekt für den Nachweis von potenziell gebildeten Di- und Polymeren aus DDT bzw. DDE oder Zwischenprodukten verwendet

wurde. Das Prinzip besteht darin, dass die Proben direkt in der Ionisierungskammer positioniert und thermisch desorbiert werden. Dies bedeutet, dass die entstehenden Ionen ohne zwischenzeitliche Adsorption direkt zum Detektor gelangen und so analysiert werden können.

5.5.5. Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie erlaubt es, als Standardverfahren die Konzentration verschiedener Kationen bzw. Anionen in Lösungen zu bestimmen [134]. Im Rahmen des Projektes und im Zusammenhang mit der Dechlorierung von Holzschutzmittelkomponenten sollte die Chloridkonzentration in wässrigen Extrakten bestimmt werden, um die Chlor-Bilanz zu schließen und außerdem den Verbleib des Chlorids aufzuklären. Die entsprechenden Ergebnisse konnten dann mit den chemischen Analysen (z.B. mittels GC-MS, vgl. voriger Abschnitt) abgeglichen werden. Ähnlich wie bei der Gaschromatographie werden hier Ionen durch ihre unterschiedliche Migration entlang einer Säule separiert und anschließend detektiert.

Für die Versuche kam ein Ionenchromatographiesystem DX 500, bestehend aus einer Anionenaustauschsäule AS11-HC, einem 4 mm-Suppressor ASRS 300 und einem Leitfähigkeitsdetektor IC-25, der Fa. Dionex GmbH, Idstein, zum Einsatz (Abb. 20, *links*). Die Proben können beispielsweise durch Extraktion mit destilliertem Wasser bereitgestellt werden, was im Rahmen des Projektes so realisiert wurde. Vor der Analyse wurden sie in der Regel gefiltert, um partikuläre Bestandteile zu entfernen. Die Flussrate bei der Analyse betrug 1 ml min^{-1} mit den folgenden KOH-Gradienten: 0 ... 2 min: 7 mM, 2 ... 8 min: 7 ... 8 mM, 10 ... 12 min: 8 ... 45 mM, 12 ... 17 min: 45 mM und 17 ... 19 min: 45 ... 7 mM.



Abb. 20 Ionenchromatographiesystem DX 500 mit Anionenaustauschsäule AS11-HC, 4 mm-Suppressor ASRS 300 und Leitfähigkeitsdetektor IC-25 (*links*) und C-MAT-Kohlenstoffanalysator (*rechts*)

Im Fall basischer Trägermaterialien wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde in Vergleichsexperimenten gefunden, dass eine Extraktion mit destilliertem Wasser bezüglich der Chlorid-Ionen unvollständig blieb. Aus diesem Grund wurde in weiteren Experimenten eine 10 mM NaOH-Lösung zur Extraktion verwendet, was zu guten Wiederfindungsraten bezüglich Cl^- führte.

5.5.6. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Proben

In einigen Fällen wurde der Kohlenstoffgehalt der Proben bestimmt, um Rückschlüsse auf den Verbleib und die Konzentration der Holzschutzmittelkomponenten zu ziehen. Für die Kohlenstoffbestimmung wurden die Proben in Porzellanschiffchen in einem IR-Ofen in einer Sauerstoffatmosphäre auf 900°C mit ca. 200 K min^{-1} aufgeheizt. Dadurch werden alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen freigesetzt, oxidiert und über den Gasstrom in den zweiten Ofen überführt. Dies macht gegebenenfalls Referenzuntersuchungen an Vergleichsproben notwendig, um die Zielsubstanzen von anderen Kohlenstoffquellen zu unterscheiden und dadurch individuell zu bestimmen.

In einem nachgeschalteten Rohrofen werden im Falle einer unvollständigen Oxidation CO und (partiell oxidierte) Kohlenwasserstoffe an einer Kupferoxidschüttung (bei 750°C) vollständig zu CO_2 oxidiert. Das emittierte CO_2 wird mit einem IR-Sensor (DNIR-Messprinzip, Küvettenlänge 100 mm) quantifiziert. Durch die Integration der CO_2 -Konzentration über die Messzeit wird die Gesamtmenge an CO_2 ermittelt.

Aus dem Verhältnis zwischen der Gesamtmenge an CO_2 und der eingewogenen Probenmenge kann der Kohlenstoffgehalt der Proben ermittelt werden. Mit dem eingesetzten System C-MAT (Ströhlein Karst; Abb. 20, *rechts*) wurden jeweils Mehrfachbestimmungen durchgeführt (mindestens 3 Messungen).

Der Messaufbau kann auch genutzt werden, um eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) durchzuführen. Hierzu wird die Aufheizrate gegenüber der Kohlenstoffbestimmung deutlich reduziert (z.B. auf 10 K min^{-1}). Über die zeitaufgelöste Auswertung der CO_2 -Bildung kann dann die Oxidation einem Temperaturbereich eindeutig zugeordnet werden. Diese Methode wurde beispielsweise eingesetzt, um das Verhalten von Holzproben und die sich daraus ergebenden potenziellen Risiken bei einer kontrollierten Aufheizung abzuschätzen.

5.5.7. Gasanalytik

Eine Analyse von Gasströmen war in den seltensten Fällen notwendig, da für die Behandlung Reinstgase, gegebenenfalls in durch Durchflussregler hergestellten Mischungen, verwendet wurden. In einigen Fällen wurde die Emission von Chlorwasserstoff und anderen Reaktionsprodukten untersucht.

Hierfür wurde ein mobiles Massenspektrometer (Cirrus 2 der Fa. MKS Spectra Products) eingesetzt. Eine ausführliche Beschreibung für die Integration im Messsystem erfolgt im Zusammenhang mit den Plasmauntersuchungen im Abschnitt 5.3.

5.5.8. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Prinzipiell ermöglicht die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eine qualitative und quantitative Bestimmung der elementaren Stoffzusammensetzung der untersuchten Proben hinsichtlich bestimmter schwerer Elemente einschließlich Chlor, wobei die Proben durch die Messung nicht zerstört werden. Das Verfahren beruht auf der Auswertung der Emission aus einer Probe nach Anregung durch hochenergetische Röntgenstrahlung [135]. Es ist zu beachten, dass zwar eine elementspezifische Auswertung möglich ist, die chemische Einbindung der Kerne jedoch nicht analysiert werden kann. Dies bedeutet beispielsweise, dass Chlorid-Ionen und in organischen Schadstoffen gebundenes Chlor nicht unterschieden werden können. Dies ist bei der Interpretation der Messergebnisse bzw. für die Planung von Referenzuntersuchungen zu beachten.



Abb. 21 Mobiles Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse Niton XL3t

Auch im restauratorischen Bereich hat die RFA zur Charakterisierung der Schadstoffbelastung zunehmend Anwendung gefunden [51]. Für die Messungen des Chlorgehalts im Rahmen des Projektes wurden auf den verwendeten Probekörpern jeweils drei Messpunkte auf der mit Holzschutzmittel behandelten Probekörperoberfläche (vgl. Abschnitt 6.8.2.) gekennzeichnet. Das Element Chlor dient dabei als Indikator bzw. Hinweis für das Vorhandensein von DDT, PCP und Lindan, wobei nach früheren Studien [136, 137] erhöhte Chlorwerte auf eine Kontamination des Holzes mit Holzschutzmitteln hinweisen. Es erfolgte eine direkte Analyse der Holzschutzmittelkonzentrationen im Ausgangszustand, nach der Abreicherung bzw. Desorption durch eine RW-Erwärmung und nach dem Einsatz des Vakuumwaschverfahrens wurde ein mobiles Röntgenfluoreszenzanalyse-Gerät Niton XL3t der Fa. Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, genutzt (Abb. 21).

6. Experimentelle Ergebnisse zur Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten

6.1. Grundlagenstudien zur Identifikation thermischer und nicht-thermischer Effekte

Gerade für kulturhistorisch wertvolle und ältere Objekte ist es essentiell, bei einer Behandlung Risiken für den Erhalt des Materials und der Struktur als Ganzes auszuschließen bzw. weitestgehend einzugrenzen. Für den thermischen Holzschutz gilt es deshalb, die Behandlungstemperaturen so weit wie möglich zu begrenzen und Überhitzungen zu vermeiden. Eine interessante Option wäre es, wenn es gelänge, die Letaltemperatur für die Schädlinge zu erreichen, ohne dass die umgebende Matrix des Kunstgegenstandes diese Temperatur erreichen muss. In der Literatur gibt es zahlreiche Betrachtungen zu dieser Frage, ohne dass sich daraus ein klares Bild ableiten lässt. Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass geeignete Referenzexperimente hierzu weitestgehend fehlen. Teilweise wird sogar postuliert, dass eine reine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen im MW- oder RW-Bereich ausreichen würde, um eine Abtötung ohne nennenswerte thermische Effekte zu erreichen. Hierfür gibt es jedoch praktisch keine durch Messwerte untersetzte Studien oder Veröffentlichungen. Eine Diskussion dieser Problematik im Zusammenhang mit der dielektrischen Erwärmung zum Holzschutz erfolgte bereits im Abschnitt 4.1.2. Eigene Studien hatten ebenfalls ergeben, dass die reine Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen (z.B. 13,56 MHz) ohne thermische Effekte zu keiner letalen Wirkung auf Schädlingslarven führt [11, 37]. Für eine ausführliche Analyse und Bewertung der Literatur im Kontext der Schädlingsbekämpfung in einem breiten Spektrum an Materialien sei auch auf eine eigene Arbeit [38] einschließlich der zugehörigen „Supporting Information“ verwiesen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden sowohl experimentelle Arbeiten zu möglichen Selektivitätseffekten in Bezug auf Schädlingslarven als auch Modellierungsarbeiten durchgeführt. Diese Untersuchungen bezogen sich auf die Konkurrenz zwischen selektiver Leistungseinkopplung in die Schädlingslarven und thermische Ausgleichsprozesse. Ein letaler Überhitzungseffekt z.B. in Schädlingslarven könnte dann erzielt werden, wenn die volumenbezogene Leistungseinkopplung in die Schadorganismen größer ist als die in die Matrix und wenn der Wärmetransport in die Umgebung, der zum Abbau der Temperaturgradienten führt, hinreichend langsam ist. Eigene Untersuchungen hierzu ergaben, dass für Larven, die sich wie in Abb. 22 dargestellt in einem mittels RW erwärmten Holzblock befanden, Überhitzungseffekte bei einer Orientierung parallel zum elektrischen Feld am Ende des Wurms auftraten (Abb. 23).

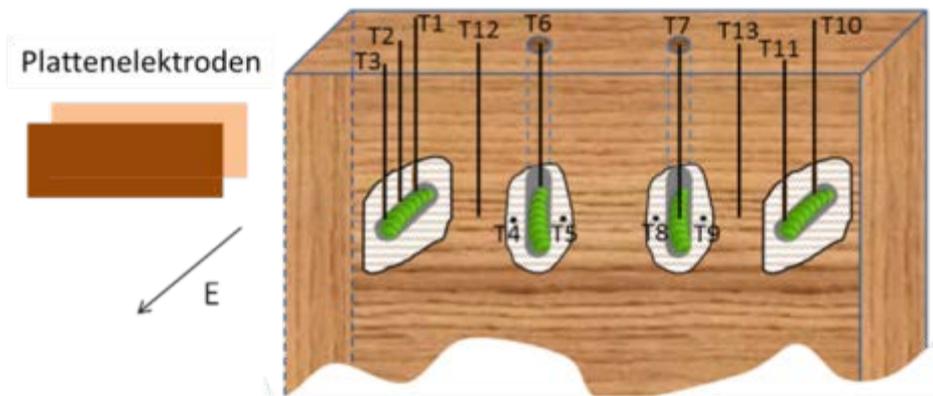


Abb. 22 Experimenteller Aufbau zur Untersuchung einer möglichen selektiven Erwärmung von Schädlinglarven in Bezug auf die umgebende Holzmatrix

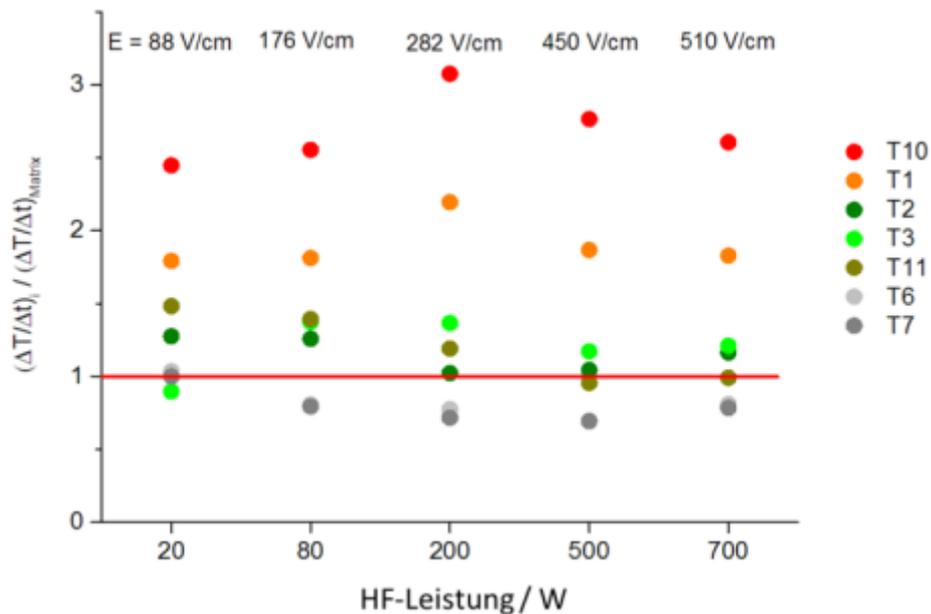


Abb. 23 Selektive Überhitzung an ausgewählten Temperaturmessstellen in der Umgebung der Schädlinglarve (RW-Erwärmung mit 13,56 MHz, elektrische Feldstärke in der Holzmatrix oben angegeben, Anordnung der Temperatursensoren siehe Abb. 22)

Dieses Ergebnis lässt sich prinzipiell durch die Modellrechnungen bestätigen, wobei die für die Simulation notwendigen dielektrischen Parameter der Schädlinglarven aus Literaturdaten [43-46] entnommen wurden. Prinzipiell zeigen sowohl die eigenen Versuche als auch die Modellierungsarbeiten, dass eine selektive Temperaturerhöhung in Bestandteilen der Schadorganismen unter bestimmten Randbedingungen möglich ist.

Allerdings hängen die erreichten Temperaturunterschiede von einer Vielzahl von Faktoren wie Ausrichtung relativ zum Feld, Qualität des Kontakts zwischen Schädling und umgebender Matrix, Wärmeleitungsbarrieren zur Matrix oder Wärmetransport innerhalb der Larve ab. Eine detaillierte Diskussion einer potenziellen Überhitzung unter verschiedenen stofflichen

und geometrischen Randbedingungen ist Gegenstand einer Publikation [38], auf die für Details in diesem Bericht verwiesen werden soll.

Nach den umfangreichen Modellierungsarbeiten muss insgesamt eingeschätzt werden, dass eine starke und sichere selektive Überhitzung der Schädlinge leider nicht als aussichtsreiche Sanierungsoption angesehen werden kann. Eine Erreichung der Letaltemperatur von ca. 55 bis 60°C über das gesamte Kunstobjekt muss also nach wie vor angestrebt werden, um einen sicheren Behandlungserfolg zu gewährleisten. Auf diesen Aspekt konzentriert sich deshalb die Darstellung im Bericht.

6.2. Test der Prototypanlagen für die Radiowellen-Erwärmung

Voraussetzung für die späteren Versuche mit Kunstobjekten waren Experimente zum Nachweis der Funktionsfähigkeit der Anlagen in Verbindung mit der Erreichbarkeit einer homogenen Erwärmung innerhalb des Schüttbettes. Diese Untersuchungen an den Anlagen RF-1, RF-2 und RF-3 wurden teilweise schon in den Zwischenberichten dargestellt und sollen hier angesichts ihrer geringeren Bedeutung als Vorstadium zur Erreichung der Ziele des Projektes auch nur kurz dargestellt werden.

Nachfolgend werden exemplarisch zwei Erwärmungsversuche an unterschiedlichen Anlagen erläutert, die auch den Entwicklungsfortschritt dokumentieren. Generell wurde die Temperatur mittels faseroptischer Einpunktsensoren (vgl. Abschnitt 5.1.2.2.), welche über Teflonschläuche ins Schüttbett eingebracht wurden, erfasst. Ziel der Experimente war das Erreichen einer Temperatur von 60°C, was der angestrebten Letaltemperatur der gängigen Holzschädlinge entspricht.

In Abb. 24 sind die mittleren Temperaturverläufe für ein Schüttbett aus Holzpellets in der Anlage RF-2 dargestellt.

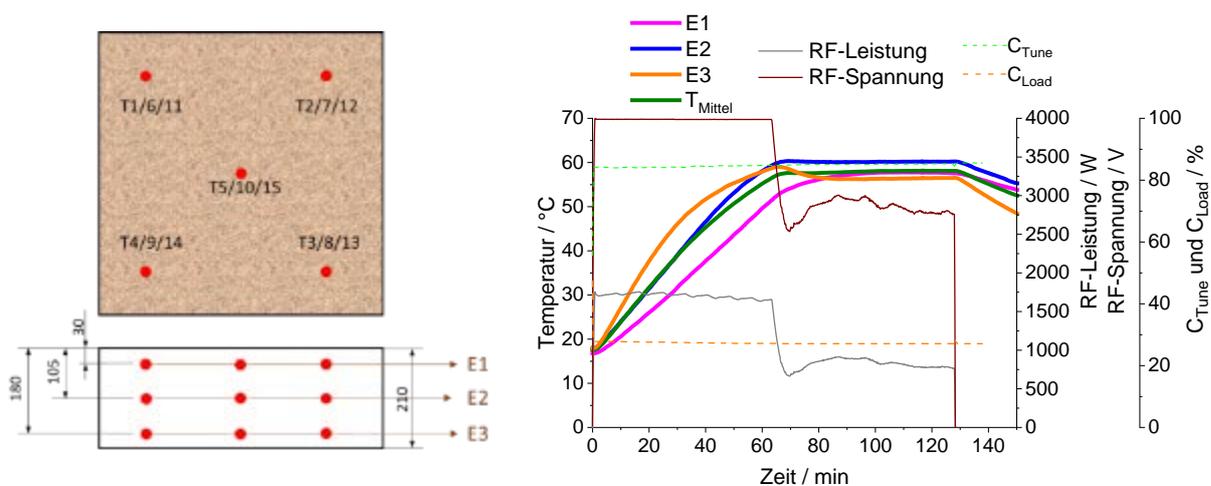


Abb. 24 Platzierung der faseroptischen Sensoren (*links*) und Verlauf der mittleren Temperaturen in den Messebenen E1 bis E3 sowie die gemessenen RF-spezifischen Parameter für eine homogene Erwärmung eine Pelletschüttbetts in der Anlage RF-2 (*rechts*)

Messebenen des Schüttbetts erreicht. Diese konnte im Anschluss mit deutlich verringertem RF-Leistungseintrag (P_{RF} durchschnittlich 50 W) für weitere 60 min gehalten werden. Der maximale Temperaturunterschied ΔT zwischen den einzelnen Sensoren betrug ca. 12 K, was für eine annähernd homogene Erwärmung des betrachteten Schüttbettbereichs spricht. In Abb. 26 ist der Versuchsverlauf für die RW-Erwärmung von Holzpellets in der Anlage RF-3 dargestellt.

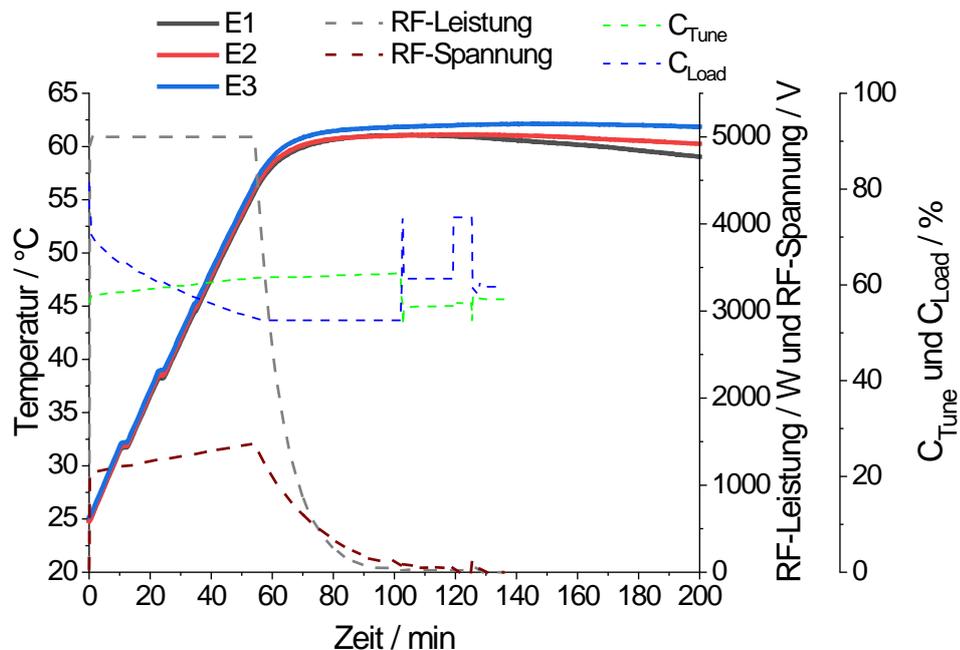


Abb. 26 Zeitliche Verläufe der mittleren Temperatur in den einzelnen Messebenen E1 bis E3 innerhalb des Schüttbetts, der RF-Leistung und der RF-Spannung sowie der Matchboxparameter C_{Tune} und C_{Load}

Die Matchboxparameter C_{Load} und C_{Tune} (Abb. 26) veränderten sich leicht, was einerseits auf den Einfluss der Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften der Schüttung und andererseits auf eine leichte Trocknung der Matrix zurückzuführen ist. Auf der Basis der adiabatischen Temperaturerhöhung (geringe Temperaturdifferenzen zur Umgebung und damit geringe Wärmeverluste) wurde hier ein Gesamtwirkungsgrad von ca. 60 % bestimmt. Die Versuche wurden mit anderen Abmessungen der Matrix und unterschiedlichen Elektrodenabständen wiederholt, wobei übereinstimmend sehr homogene Temperaturprofile festgestellt wurden.

Zur Illustration sei noch ein weiteres Beispiel aufgeführt. In Abb. 27 ist das Aufheizverhalten im Schüttbett wiederum für drei horizontale Ebenen in unterschiedlicher Tiefe dargestellt. Als Zielwert für die mittlere Temperatur $T_{Schüttbett}$ wurde in Übereinstimmung mit den angestrebten Letaltemperaturen erneut 60°C gewählt.

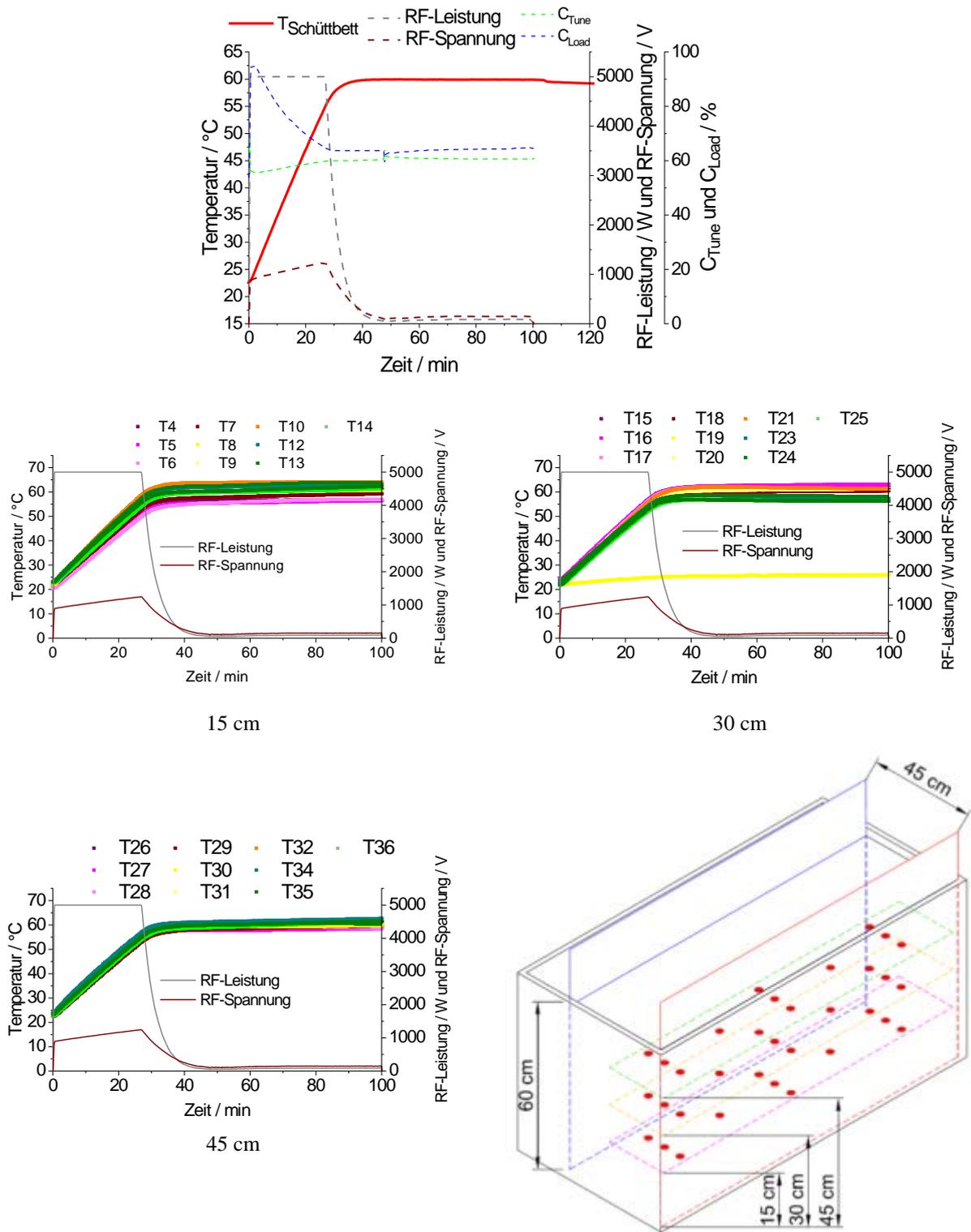


Abb. 27 Zeitliche Verläufe der mittleren Temperatur des Schüttbetts, der RF-Leistung, der RF-Spannung und der Matchboxparameter C_{Tune} und C_{Load} (oben) sowie der zeitlichen Verläufe aller im Schüttbett eingebrachten faseroptischen Sensoren für die Messebenen in 15 cm, 30 cm und 45 cm Tiefe (Mitte, unten links) und deren Anordnung im Schüttbett als schematische Zeichnung (unten rechts)

6.3. Identifikation von geeigneten Matrixmaterialien für die Radiowellen-Erwärmung

Zahlreiche Voruntersuchungen haben gezeigt, dass für eine thermische RW-Behandlung die Einbettung der Kunstobjekte in eine geeignete Matrix sinnvoll ist. Aus verfahrenstechnischer Sicht hat dies den Grund, dass die elektrische Feldstärke, die für die Energieabsorption maßgebend ist, keine Sprünge an Grenzflächen zur Luft aufweist, die auf die unterschiedlichen relativen Dielektrizitätskonstanten dieser Medien zurückzuführen sind. Dadurch wird der Feldverlauf insgesamt homogener und Extrema werden vermieden. Hohe lokale Feldstärken an Spitzen, die in die Luft hineinragen, würden insbesondere das Risiko von Entladungen beim Überschreiten einer Grenzfeldstärke, der so genannten Durchbruchfeldstärke, bedingen. Im homogenen elektrischen Feld liegt diese in sehr reiner Luft unter Standardbedingungen ($T = 20^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) bei ca. 3 kV mm^{-1} [138]. In dem für diese Untersuchungen relevanten Bereich von auftretenden inhomogenen Feldern (z.B. an den Ecken und Kanten der Elektroden) insbesondere im Zusammenhang mit einem starken Verschmutzungsgrad (Verschmutzungsgrad 3: Staub, Partikel und Feuchte) sind entsprechend der DIN EN 60664-1 (VDE 0110-1) allerdings Durchbruchfeldstärken von 1 kV mm^{-1} nicht zu überschreiten.

Bei Plasmabehandlungen werden derartige Entladungen bewusst ausgenutzt (vgl. Kapitel 7), bei einer normalen thermischen Behandlung ergäben sich aber möglicherweise Schädigungen in den Materialien (Verfärbungen, Brandflecken u.ä.). Die geringsten Feldstärkeunterschiede zwischen behandeltem Objekt (z.B. Holzgegenständen) und der Umgebung ergeben sich, wenn die dielektrischen Eigenschaften von Kunstobjekt und umgebender Matrix weitgehend übereinstimmen. Aus diesem Grund wurden besonders holzbasierte Matrixmaterialien untersucht. Aus restauratorischer und stofflicher Sicht bietet die Matrix den Vorteil, dass das Objekt ohne mechanische Spannungen gelagert werden kann, wenn es sich um filigrane Gegenstände handelt. Außerdem bieten die Matrixmaterialien den Vorteil, dass durch eine gezielte Wahl der Materialfeuchte und der Adsorptionseigenschaften gegenüber Wasser die Feuchte während des Aufheizvorgangs gezielt beeinflusst werden kann. Damit ist es möglich, die Austrocknung der behandelten Kunstobjekte einzuschränken oder ganz zu ausschließen, was die Ausbildung von Rissen oder das Abplatzen von Fassungen verhindert. Aus energetischer Sicht stellt die parallele Aufheizung der Matrix zwar einen Verlustfaktor dar, es schränkt aber andererseits den Wärmefluss vom Objekt her ein und vermindert somit deutlich die Temperaturgradienten innerhalb der behandelten Gegenstände. Angesichts der sehr geringen Energiekosten für die Behandlung der Objekte im Vergleich zum Mehrwert fällt der parasitäre Energieverbrauch, anders als beispielsweise bei der thermisch unterstützten Bodenreinigung [118, 127] oder der Mauerwerkstrocknung mittels RW [123, 139] innerhalb der gesamten Prozesskosten nicht ins Gewicht.

Im Rahmen des Projektes wurden unterschiedliche Matrixmaterialien für die Einbettung der Kunstobjekte untersucht, die prinzipiell als Wärme- und Feuchtepuffer geeignet sind. Eine Auswahl der eingesetzten Materialien, Holzpellets, Buchenholzkugeln, Reisspelzen und

Holzwohle, ist in Abb. 28 dargestellt. Da die umhüllenden Materialien so gestaltet sein müssen, dass keine mechanische Schädigung der Oberflächen eintritt, wurden vor allem relativ weiche Stoffe und Verarbeitungsweisen getestet. Auch Zeolithe kommen als Schüttbettmaterialien in Frage, wobei Erfahrungen zu deren RW-Erwärmung aus dem Bereich der Gasaufbereitung und der heterogenen Katalyse genutzt werden können [120, 140]. Diese weisen oft ein großes Sorptionsvermögen für Wasser auf und können somit eingesetzt werden, wenn eine starke Trocknung der erwärmten Objekte zu erwarten bzw. gewünscht ist.



Abb. 28 Als Matrix für die Umhüllung der Kunstobjekte im Reaktor verwendete Materialien: Holzpellets, Buchenholzkugeln, Reisspelzen und Holzwohle (von links nach rechts)

Für die Behandlung von realen Objekten, wie sie in den Abschnitten 6.5., 6.6. und 6.7. beschrieben wird, wurden vor allem Holzpellets eingesetzt, da sie die Anforderungen erfüllten und gleichzeitig preiswert (Kosten ca. $0,20 \text{ € kg}^{-1}$), leicht zu beschaffen und einfach einzufüllen waren. In der Regel wurden sensible Oberflächen durch das Einpacken in ein Material geschützt, das im musealen Bereich häufig eingesetzt wird. Es handelt sich dabei um eine Tyvek®-Folie, ein aus Polyethylen-Fasern gefertigtes Spinnvlies.

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellten Versuche wurden analog für verschiedene Materialien durchgeführt und zeigten insgesamt die Eignung aller Schüttbetten für eine homogene Erwärmung mittels RW-Technologie.

6.4. Einfluss von dünnen Metallbeschichtungen auf die dielektrische Erwärmung

6.4.1. Motivation

Es ist aus zahlreichen Untersuchungen zur dielektrischen Erwärmung sowohl mit MW als auch mit RW wie auch durch theoretische Überlegungen bekannt, dass metallische Einbauten bzw. Komponenten die Temperaturprofile maßgeblich beeinflussen und dass sogar elektrische Entladung durch sie hervorgerufen werden können. Dies hängt damit zusammen, dass die elektrischen Feldverläufe stark verändert werden, wenn die metallischen Strukturen als Äquipotenzialflächen wirken oder zumindest die lokalen Feldstärken in ihrem Inneren herabsetzen. Da solche Strukturen in Kunstobjekten sowohl durch Metallbeschichtungen wie Blattgold als auch durch Bauteile wie Nägel, Verschraubungen oder Klammern häufig vorkommen, wurden die Konsequenzen für die RW-

Erwärmung intensiv sowohl theoretisch durch Modellierungsarbeiten als auch experimentell sowohl an Modellsystemen als auch an realen Objekten untersucht. Im Folgenden werden diese Studien zusammenfassend diskutiert. Für eine detaillierte Darstellung sei ergänzend auf [141] verwiesen.

6.4.2. Modellierung des Einflusses von Metallschichten unterschiedlicher Orientierung

Parallel zu RW-Erwärmungsversuchen an metallbeschichteten Holzprobekörpern in einer Schüttbettmatrix wurde eine computergestützte Feldmodellierung mit Hilfe der Modellierungssoftware CST Studio Suite durchgeführt. Die Software bietet die Möglichkeit, verschiedene geometrische Anordnungen und Einflüsse der Materialparameter zu simulieren. Es lag daher nahe, die komplexe Problematik eines dünnen oberflächlichen Metallfilms mit unterschiedlicher Ausrichtung relativ zum äußeren elektrischen RF-Feld in einer Simulation zu betrachten.

Für eine möglichst detaillierte Berechnung und Darstellung der örtlichen Verläufe der Verlustleistung in der Nähe der Goldschicht wurde diese virtuell in einen zweiten umschließenden Holzkörper mit gleichen dielektrischen Parametern wie die übrige Holzmatrix eingebettet (vgl. Abb. 29). Dort wurde eine für die Finite-Elemente-Modellierung (FEM) im Vergleich zur umliegenden größeren Holzmatrix feinere Maschenweite (mesh size) für die Berechnung der Feldverteilungen gewählt.

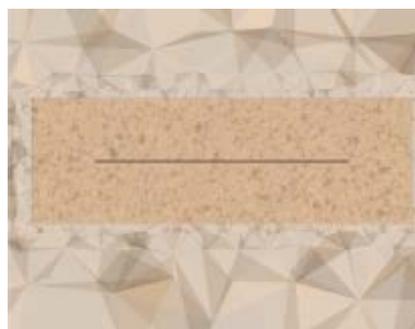
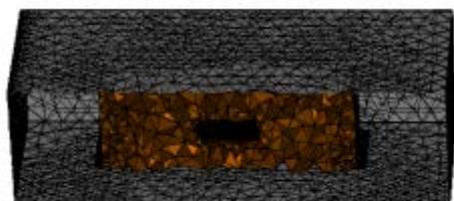


Abb. 29 Schnittdarstellung durch den Modellierungsaufbau, darin platzierte Holzmatrix und Abschirmung (*links*, brauner und dunkelbrauner Bereich) und Detaildarstellung des umschließenden zweiten Holzkörpers mit der eingebrachten Goldschicht (*rechts*) als Mesh-Gitter-Perspektive

Wie bereits angedeutet, lassen sich die Feldstärkeeffekte in der Umgebung dünner Metallschichten bereits durch theoretische Überlegungen qualitativ ableiten. In den Abb. 30 und 31 werden die Einflüsse zusammenfassend dargestellt, die durch elektrische Leiter unterschiedlicher Ausrichtung relativ zum Feldverlauf (FV) hervorgerufen werden.

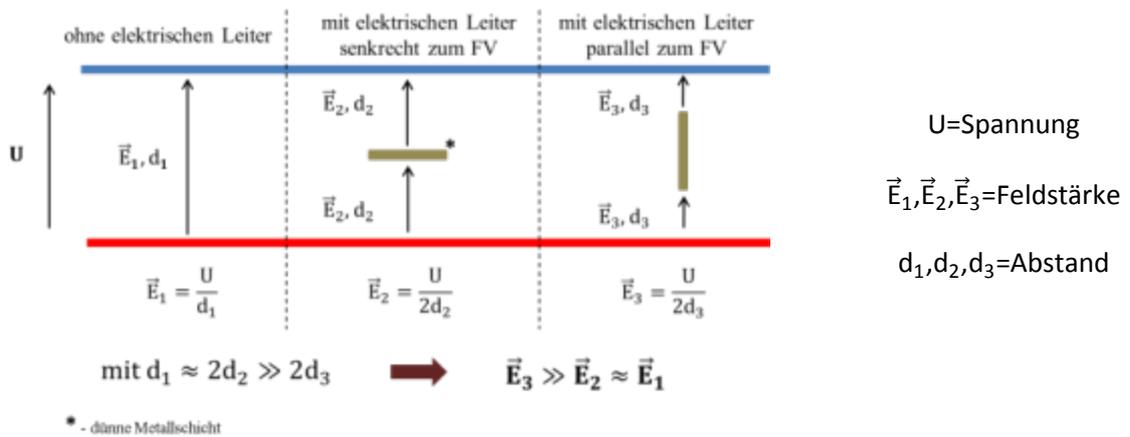


Abb. 30 Schematische Darstellung und Herleitung der Feldverläufe für die unterschiedlichen Ausrichtungen von dünnen Metallschichten relativ zum äußeren elektrischen Feld

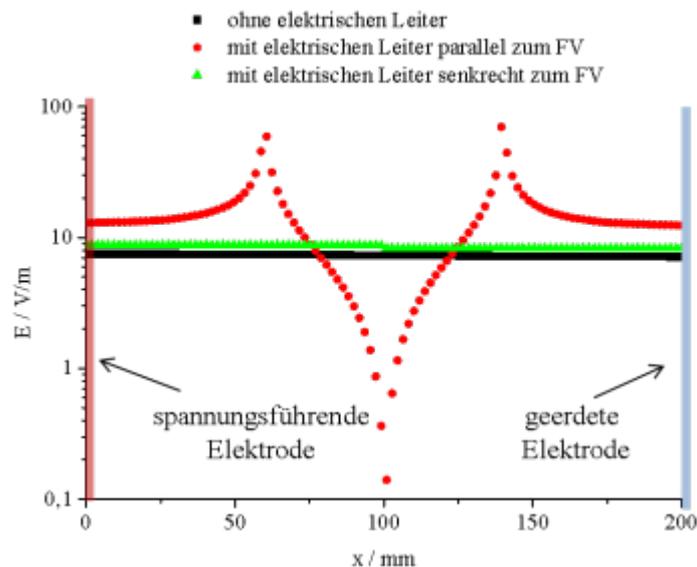


Abb. 31 Verläufe der Feldstärke von der spannungsführenden (Position $x = 0 \text{ mm}$) zur geerdeten Elektrode (Position $x = 200 \text{ mm}$) für einen vertikalen Schnitt mittig durch das Matrixmaterial und den dünnen elektrischen Leiter (reale Anordnung mit Schirmung, welche mit der geerdeten Elektroden verbunden ist, $U_{\text{RF}} = 1,5 \dots 2,8 \text{ V}$, $P_{\text{RF}} = 0,5 \text{ W}$)

Eine senkrechte Ausrichtung des dünnen elektrischen Leiters relativ zum Feldverlauf in einem homogenen Dielektrikum, z.B. einer Schüttung aus Holzpellets, ergibt für die Feldstärke einen nahezu identischen Verlauf wie ohne Vorhandenseins eines solchen elektrischen Leiters. Für die parallele Anordnung der Metallschicht relativ zu den Feldlinien wird der wirksame Elektrodenabstand d bei einer Leiterlänge, die nicht wesentlich kleiner als der Plattenabstand ist, deutlich verkürzt, so dass zwischen den Elektroden und dem Leiter signifikant erhöhte Feldstärken die Folge sind. Da es sich modellmäßig um einen Metallstab

im umgebenden dielektrischen Medium handelt, führt dies nicht nur zu erhöhten Leistungseintragsdichten im Matrixvolumen im Allgemeinen, sondern auch zu lokalen Feldspitzen am Ende des elektrischen Leiters. Es kommt damit zu lokalen Überhitzungen in der Nähe der Metallenden. Veranschaulicht werden diese unterschiedlichen Effekte durch die Darstellung der Feldstärkeverläufe entlang des elektrischen Leiters für die einzelnen Ausrichtungen). Hier wurde für die Berechnung die kommerzielle Modellierungssoftware benutzt.

Für die parallele Ausrichtung des Leiters relativ zum Feldverlauf (FV) zeigen sich zwei Feldstärkemaxima jeweils an den Enden und ein Minimum in der geometrischen Mitte der Metallschicht. Die Ausprägung des Feldstärkeverlaufs in der Nähe des Minimums resultiert aus der für das Modell angenommenen infinitesimal kleinen Schichtdicke der Metallschicht, was für den relevanten Dickenbereich (100 ...300 nm) von realen Blattgoldschichten eine gute Näherung darstellt. Die Feldstärke stellt aus numerischen Gründen nicht den Schnitt durch die Mittelebene des elektrischen Leiters dar, sondern einen Schnitt in unmittelbarer Nähe der leitenden Schicht.

Prinzipiell verdeutlichen die hier zusammenfassend dargestellten Feldstärkeverläufe den Einfluss von Metallschichten mit unterschiedlicher Positionierung auf die dielektrische Erwärmung von metallisch gefassten Holzprobekörpern. Für die Ausprägung des Temperaturprofils ist dann der Wärmeabtransport von den bevorzugt erwärmten Stellen relevant. Bei einer kontrollierten Erwärmung von kunsthistorischen Objekten (wie hier zum Beispiel des kolumbianischen Holzkästchens, vgl. Abschnitt 6.5.5.) mit der RW-Technologie müssen die „problematischen Positionen“, welche parallel zum Feldverlauf ausgerichtet sind, besonders detailliert betrachtet werden.

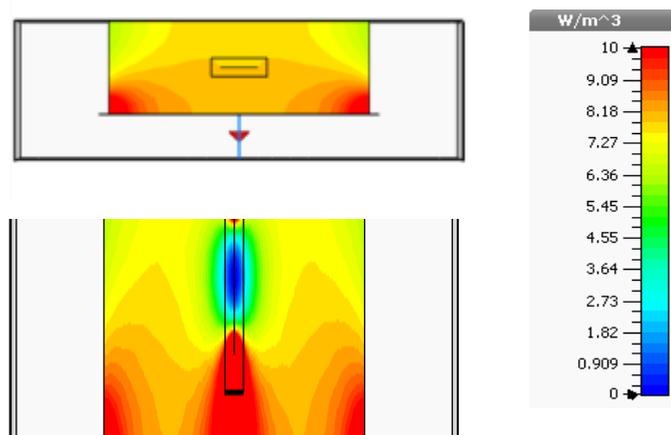


Abb. 32 Graphische Darstellung der Verlustleistungsdichte in der x-y-Schnittebene für eine senkrechte Orientierung der Goldschicht (dünner Leiter) relativ zum hochfrequenten Wechselfeld

Das Ergebnis einer weiteren Simulation wird in Abb. 32 veranschaulicht. Um den Einfluss der Positionierung der Metall- bzw. Goldschicht auf die Feldverläufe in der Nähe des

eingebetteten Kunstobjektes zu untersuchen, wurde die Schicht wiederum jeweils senkrecht und parallel zum Verlauf der Feldlinien platziert. In Abb. 32 sind die Verlustleistungsdichten zwischen spannungsführender und geerdeter Elektrode mittig durch die Holzmatrix für die beiden Anordnungen der Goldschicht dargestellt (die in den Versuchsaufbau eingebrachte Gesamtleistung bei einer Frequenz von 13,56 MHz wurde für beide Versuche auf ca. 0,5 W normiert).

Unabhängig von der Ausrichtung der Goldschicht weisen in beiden Fällen die Randbereiche der Holzmatrix eine im Durchschnitt höhere Verlustleistungsdichte im Vergleich zu den Bereichen mittig im Matrixmaterial auf. Als Gründe für den inhomogenen Verlauf werden hier Randeffekte der RF-Elektrode sowie der Einfluss der hier nicht sichtbaren, aber im Modell einbezogenen elektromagnetischen Abschirmung (vgl. Abschnitt 5.2.) angenommen. Während bei einer senkrechten Orientierung der Goldschicht zum Feldverlauf nur ein geringer Einfluss auf den Leistungseintrag im umliegenden Schüttbett auftritt, werden bei der parallelen Ausrichtung zum Feldverlauf wie erwartet erhöhte Verlustleistungsdichten in der Holzmatrix über und unter der Goldschicht erkennbar. In der Mitte der Goldschicht sind dann deutlich verminderte Leistungseintragsdichten zu sehen.

6.4.3. Experimentelle Untersuchung des Einflusses von Metallschichten

Die hier dargestellten Ergebnisse der Simulationsrechnungen korrelieren gut mit den messtechnisch erzielten Versuchsergebnissen. Der Einfluss der Orientierung der Goldschicht in der verwendeten mobilen RW-Erwärmungseinheit (RF-2) kann anhand von zwei Erwärmungsversuchen dargestellt werden. Als Probekörper wurde eine 500 mm lange und profilierte Fichtenholzleiste in ein Schüttbett aus Nadelholzpellets eingebettet und unterschiedlich zum Feldverlauf ausgerichtet. Um den Einfluss der aufgetragenen Metalloberfläche messtechnisch erfassen zu können, wurde jeweils an exponierten Stellen der Probekörperprofilierung eine durchgängige optische 1-D-Temperaturmessfaser in 0,3 mm tiefe Nuten eingelegt. Zusätzlich wurden weitere faseroptische Einpunktsensoren gleichverteilt im Probekörper selbst sowie in der Schüttbettmatrix in der Nähe des Probekörpers platziert. Der Probekörper wurde jeweils in einem Abstand von ca. 20 mm zur spannungsführenden Elektrode positioniert, da die Modellierungsergebnisse einen Anstieg der Leistungseintragsdichte hin zur spannungsführenden Elektrode lieferten. Somit wurden die einzelnen Versuche unter den ungünstigsten anzunehmenden Platzierungen durchgeführt.

In Abb. 33 ist die Positionierung der Nadelholzprofilleiste für die beiden betrachteten Ausrichtungen, senkrecht und parallel zum Feldverlauf, dargestellt.

Für die hier dargestellte Auswertung wird der Verlauf der Temperatur entlang der im Probekörper verlegten 1-D-Temperaturmessfaser herangezogen. In Abb. 34 sind die Temperaturen der Messfaser entlang exponierter Stellen auf dem Holzprobekörper für die beiden Ausrichtungen zum Feldverlauf anhand eines Flächenplots dargestellt, wobei die Fasern jeweils Oberflächentemperaturen repräsentieren.



Abb. 33 Unterschiedliche Anordnungen von Probekörpern mit einer dünnen Metallschicht im Schüttbettreaktor für oben und unten platzierte Elektroden

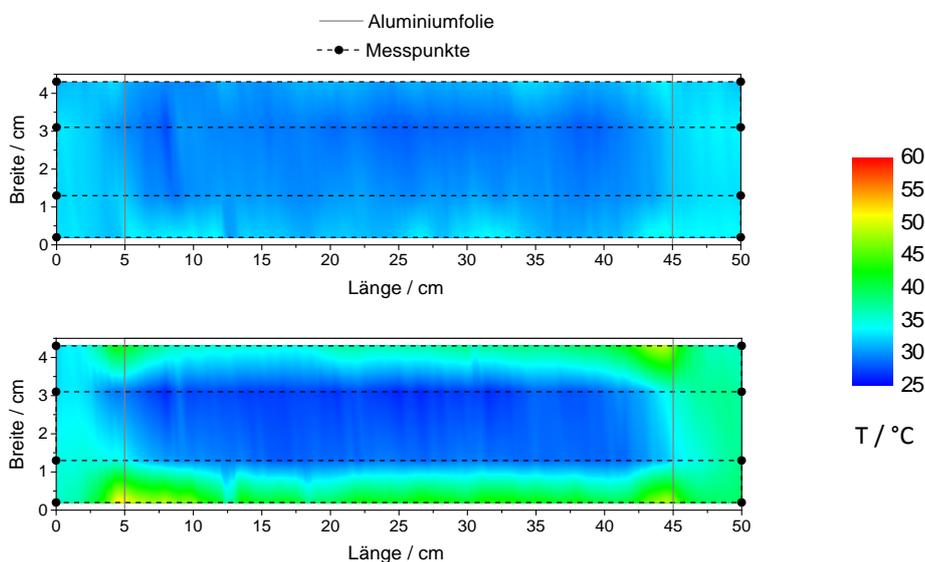


Abb. 34 Zweidimensionaler Temperaturplot der 1-D-Temperaturmessfaser für eine senkrechte (*oben*) und parallele Orientierung der Metalloberfläche relativ zum hochfrequenten Wechselfeld (*unten*) zum Zeitpunkt $t = 10$ min (Energieeintrag jeweils 0,167 kWh)

Für beide Versuche wurde ein konstanter Leistungseintrag von $P_{RF} = 1$ kW gewählt. Die erzielten Ergebnisse zeigen bei der parallelen Ausrichtung des Probekörpers eine signifikante Erhöhung der Temperatur an den Außenrändern des Probekörpers. Für die senkrechte Ausrichtung zeigt sich eine nahezu homogene Temperaturverteilung über die gesamte Probekörperoberfläche. Die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen die aus den Modellierungen erhaltenen Aussagen über die erhöhte Verlustleistungsdichte bei der parallelen Ausrichtung der Metallschicht zum Feldverlauf an der Ober- und Unterkante des Probekörpers.

Für eine spätere Anwendung empfiehlt sich eine senkrechte Orientierung der Metallüberzüge zum Feldverlauf, so dass partielle Überhitzungen, welche schädigend für die

verwendeten Materialien sein können, ausgeschlossen werden. Weiterhin würde eine Vergrößerung der Schüttbetthöhe einer inhomogenen Erwärmung entgegenwirken. Diese ist aufgrund des modularen Rahmenstecksystems an der mobilen RF-Anlage leicht realisierbar. Eine Modifikation der Abschirmung kann ebenfalls zu einer Reduzierung der Feldinhomogenitäten führen. Entsprechende Untersuchungen werden im Folgenden dargestellt.

6.4.4. Weitere Untersuchungen an dünnen Aluminium-Metallschichten

Nachdem der Mortalitätseffekt auf Schadorganismen und die Homogenität der Matrixerwärmung durch entsprechende Versuche [11] validiert worden waren, konzentrierten sich weitere Untersuchungen auf komplizierte Randbedingungen für eine thermische Behandlung und dabei insbesondere auf metallische Oberflächenbeschichtungen (als Modell für bei Kunstobjekten häufig eingesetzte Blattgoldverzierungen). Exemplarisch sollen zuerst zwei Versuche vorgestellt werden, die mit einem teilweise mit Aluminiumfolie beschichteten Holzprobekörper durchgeführt wurden (vgl. Abb. 33).

Die beiden Versuche wurden temperaturgesteuert durchgeführt, wobei der Mittelwert aus allen im Probekörper eingebrachten faseroptischen Temperatursensoren für die Steuerung verwendet wurde. Als maximale RF-Leistung wurde 1 kW festgelegt. Nach dem Erreichen einer gemittelten Probekörpertemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ wurde diese Temperatur über eine automatische Verringerung der RF-Leistung konstant über einen Zeitraum von ca. 1 h gehalten.

In Abb. 35 sind die beiden durchgeführten Versuche (V 1 und V 2) anhand der über den gesamten Erwärmungszeitraum gemessenen Temperaturen im Probekörper selbst (T 1, T 4 bis T 6, wobei für V 2 die Sensoren T 4 bis T 6 unter der Aluminiumfolie angeordnet waren), dem Mittelwert aller im Probekörper eingebrachten Temperatursensoren (T_{Holz}), der Matrixtemperatur des Schüttbetts (T_{Matrix} , in einer Schüttbetthöhe von 4,5 cm), der eingebrachten RF-Leistung sowie die spezifischen Anpassparameter C_{Tune} , C_{Load} der Matchbox und der RF-Spannung graphisch dargestellt.

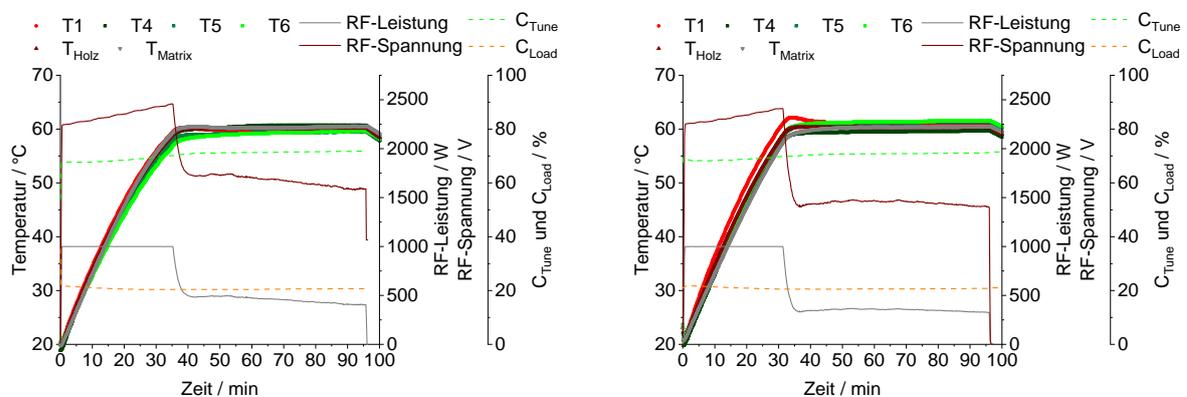


Abb. 35 Zeitlicher Verlauf der Temperaturen im Holz und in der Matrix während der Versuche V 1 (links) und V 2 (rechts) sowie Verläufe der RF-Parameter C_{Tune} , C_{Load} und RF-Spannung sowie der eingebrachten RF-Leistung

Als gemeinsames Ergebnis lässt sich übereinstimmend für beide Versuche eine sehr gute Temperaturhomogenität zwischen dem Probekörper und dem verwendeten Schüttbett sowie innerhalb des Probekörpers ableiten. Beim Erreichen der Regeltemperatur treten dabei maximale Temperaturunterschiede von ca. 5 K für den Versuch V 1 und ca. 4 K für den Versuch V 2 auf. Während der isothermen Phase bleiben die Temperaturunterschiede nahezu konstant oder verringern sich sogar noch (für Versuch V 2 auf ca. 2,5 K). Für die praktische Anwendung zum chemikalienfreien Holzschutz ist die gute Homogenität innerhalb des Holz-Probekörpers wichtig und positiv zu bewerten. Um den Einfluss der als Modellbeschichtung aufgetragenen Aluminiumfolie während der RF-Erwärmung messtechnisch erfassen zu können, wurde zur Auswertung der in die Nuten eingebrachten 1D-Temperaturmessfaser (Faserwege L1 bis L5, wobei L2 die Unterseite repräsentiert) ein zweidimensionaler Temperaturplot erstellt, welcher einen guten Überblick über die gesamte profilierte Oberseite des Holzprobekörpers gibt. In Abb. 36 sind die Temperaturverteilungen der beiden Erwärmungsversuche für den Zeitpunkt des Erreichens der Regeltemperatur und nach einer Haltezeit der Temperatur von ca. 1 h graphisch gegenübergestellt.

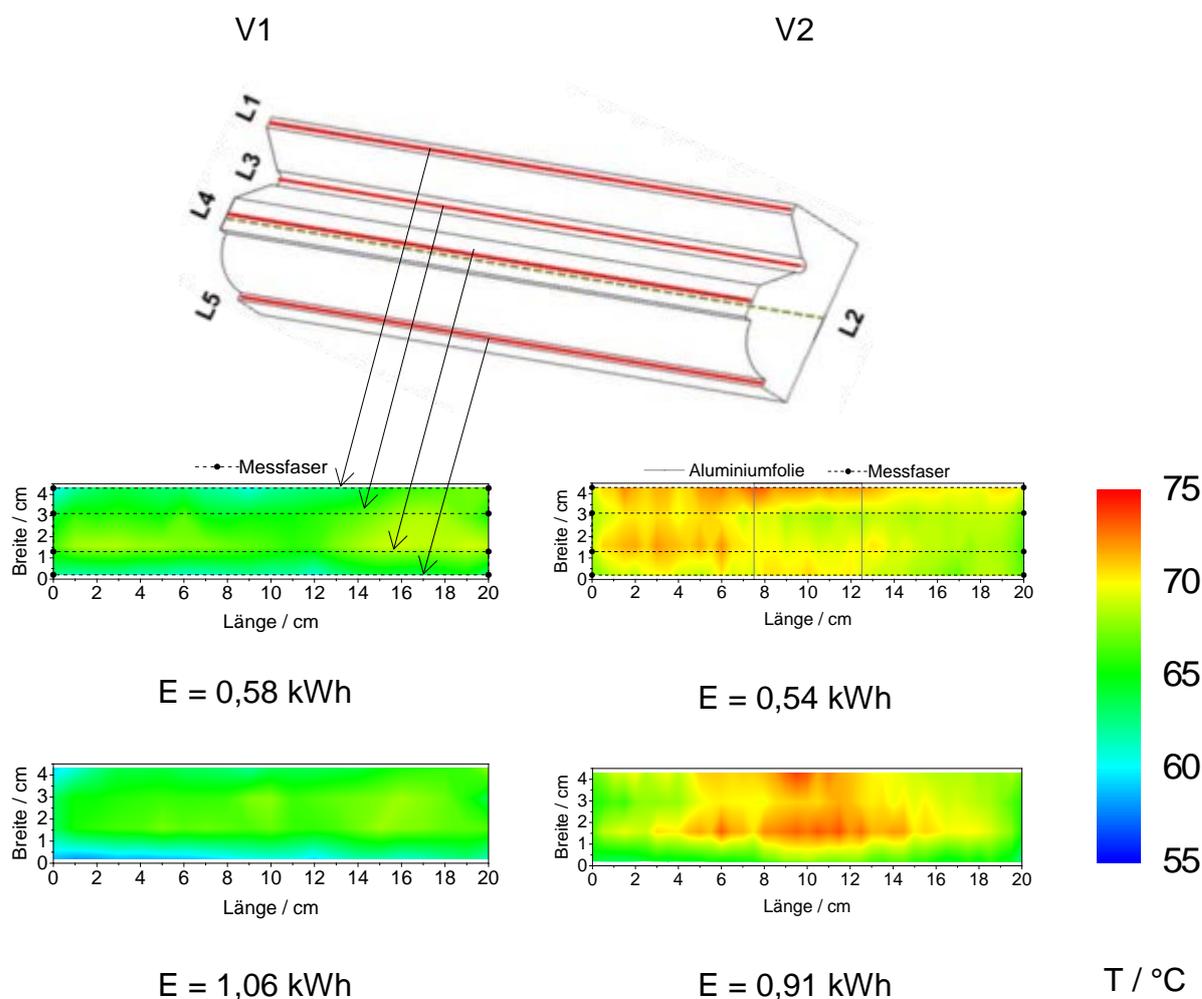


Abb. 36 Graphische Darstellung der Temperaturprofile, die anhand der 1D-Temperaturmessfaser ermittelt wurden, als zweidimensionaler Temperaturplot für die Versuche V 1 und V 2 nach Erreichen der Zieltemperatur und während der stationären Phase der Versuche mit Angabe der jeweiligen integralen Energieeinträge

Es ergibt sich ein etwas unterschiedliches Erwärmungsbild der Probekörperoberfläche für V 1 bzw. V 2, was neben dem Einfluss der metallischen Beschichtung auch durch eine gewisse Austrocknung im Laufe des ersten Versuches erklärt werden könnte. Für den Versuch V 1 wird ein über die gesamte Holzoberfläche gleichmäßiges Temperaturprofil ersichtlich, welches Temperaturen von ca. 65 ... 70°C aufweist. Während des Versuches V 2 mit Aluminiumbeschichtung ist dieses Temperaturprofil etwas inhomogener ausgeprägt. Zudem verändert sich diese Inhomogenität bei gleichem mittleren Temperaturniveau (isotherme Phase $T = 60^{\circ}\text{C}$) mit zunehmender Versuchsdauer.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass unterhalb der Aluminiumfolie keine stark von der übrigen Holzmatrix und den anderen Bereichen des Probekörpers abweichenden Temperaturen detektiert wurden. In den Übergangsbereichen zwischen beschichteten und unbeschichteten Teilen sind keine Temperatursprünge aufgetreten. Dies rechtfertigt die Hoffnung, dass auch bei Gegenständen mit realen Blattgoldbeschichtungen eine thermische RW-Behandlung ohne Überhitzungen möglich ist.

Zusammenfassend werden die Ergebnisse aufgrund der sehr geringen Temperaturunterschiede als positiv bewertet. Weiterhin konnten keine optisch sichtbaren Schädigungen sowohl unter der Aluminiumfolie als auch in den Übergangsbereichen zwischen der Folie und der Probekörpermatrix beobachtet werden, so dass das entwickelte Versuchsregime im vorhandenen Aufbau für eine RW-Erwärmung solcher Strukturen gut geeignet ist.

Im weiteren Projektverlauf wurden die erzielten Ergebnisse mit einer computergestützten Modellierung der elektromagnetischen Feldstärke und der damit verbundenen Leistungseintragsdichte abgeglichen. Weiterhin wurden analoge RW-Erwärmungsversuche mit realen Goldschichten in Dickenbereichen von ca. 100 ... 300 nm durchgeführt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

6.4.5. Untersuchungen an neugefertigten Blattgold-Aufbauten

Nachdem die Praktikabilität der Erwärmbarkeit von kleineren Kunstobjekten mit dünnen Aluminiumfolien mittels RW nachgewiesen werden konnte, konzentrierten sich die Arbeiten auf Experimente mit für Kunstobjekte typischen Materialien. Dies betrifft einerseits die dünnen Metallschichten wie Blattgold und andererseits an Kunstgütern verwendete Haftvermittler bzw. Beschichtungen (reale Fassungs-aufbauten). Die entsprechenden Untersuchungen sollen im Folgenden zusammengefasst dargestellt werden.

Aufbauend auf den bereits dargestellten Erwärmungsversuchen an metallbeschichteten Holzprobekörpern wurden nunmehr in der mobilen Versuchsanlage RF-2 an real gefassten Holzprofileisten (Material Fichte, Maße: $500 \times 20 \times 42 \text{ mm}^3$) thermische Behandlungen durchgeführt. Die Holzprofile wurden im Rahmen eines Unterauftrages (Frau Katrin Kieweg, Restauratorin, Großaitingen) fachgerecht gefertigt. Im Folgenden wird der Aufbau der gefassten Holzprofileisten kurz dargestellt. Die einzelnen Materialschichten wurden so aufgetragen, dass jede einzelne Schicht nach der Herstellung teilweise frei zugänglich war

und somit für die Beurteilung nach dem jeweiligen thermischen Behandlungsregime herangezogen werden konnte. Die Breite der jeweils aufgearbeiteten Schichten betrug ca. 80 mm.



Abb. 37 Profilholzleisten mit stufenweise sichtbarem Fassungs Aufbau (*links*) sowie rotes Poliment und Blattglanzvergoldung mit unterschiedlichen Überzügen (*rechts*)

Wie in Abb. 37 dargestellt, wurden angrenzend an einen Abschnitt mit unbehandeltem Holz stufenweise sichtbar von links nach rechts verschiedene Lagen folgender Materialien bei den entsprechenden Verarbeitungstemperaturen aufgetragen:

1. *Leimtränke (8 % Hautleim in Wasser mit $T = 45^{\circ}\text{C}$ gelöst)*
2. *Mehrschichtige geschliffene Kreidegrundierung aus:*
 - *Steingrund (Steinkreide; 7 % Hautleim in Wasser mit $T = 45^{\circ}\text{C}$ gelöst)*
 - *Leim-Kreidegrund (1 Teil Bologneser Kreide; 1 Teil Champagnerkreide; 7 % Hautleim in Wasser mit $T = 45^{\circ}\text{C}$ gelöst)*
3. *Gelbes Poliment (Gelber Bolus; 2 % technische Gelatine in Leimwasser mit $T = 45^{\circ}\text{C}$ gelöst)*
4. *Rotes Poliment (Roter Bolus; 2 % technische Gelatine in Leimwasser mit $T = 45^{\circ}\text{C}$ gelöst)*
5. *Blattglanzvergoldung (Netze: 1 Teil Spiritus mit 3 Teilen Wasser; Dukaten Doppelgold: 23 Karat, $80 \times 80 \text{ mm}^2$, Dicke: $0,125 \mu\text{m}$)*
6. *Vergoldung mit Schellacküberzug (Schellack aus Naturharz tierischen Ursprungs entfärbt und entwachst in Ethanol)*
7. *Vergoldung mit Leimüberzug (Leimlösung: 1 Teil Hausenblase in 3 Teilen Wasser gelöst).*

Mit den bereitgestellten Probekörpern wurden unterschiedliche Erwärmungsversuche durchgeführt. Zwei Probekörper wurden dielektrisch mit RW auf mittlere Temperaturen von $T = 60^{\circ}\text{C}$ (V 1) und $T = 80^{\circ}\text{C}$ (V 2) erwärmt. Diese Temperaturen wurden über verschiedene Zeiten konstant gehalten (V1 ca. 60 min, V2 ca. 10 min). Die beiden Probekörper wurden jeweils in eine Schüttbettmatrix (Höhe 9 cm, Nadelholzpellets) eingebettet. Parallel zu den RW-Versuchen wurde ein Probekörper über eine konduktive Erwärmung (V 3) in einem

Trockenschrank mit Luftumwälzung behandelt ($T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 1\text{ h}$). In Abb. 38 sind die Versuchsaufbauten für die RW-Versuche und für den Trockenschrankversuch dargestellt. Die Temperaturmessung wurde für beide Erwärmungsarten mittels faseroptischer Temperatursensoren an unterschiedlichen Positionen in der Holzmatrix des Probekörpers durchgeführt. Ein vierter Probekörper wurde als Nullprobe angefertigt, um nach den Erwärmungsversuchen einen adäquaten Vergleichsprobekörper für das restauratorische Gutachten bezüglich möglich auftretender Schädigungen vorrätig zu haben.



Abb. 38 RW-Erwärmung des Probekörpers 1 in der mobilen Versuchsanlage RF-2 mit Orientierung der Goldschicht senkrecht zum Feldverlauf in Ausrichtung zur „heißen“ Elektrode (*links*) sowie Versuchsaufbau für die konventionelle Erwärmung über Wärmeleitung einer gefassten Holzprofileiste im Trockenschrank (*rechts*)

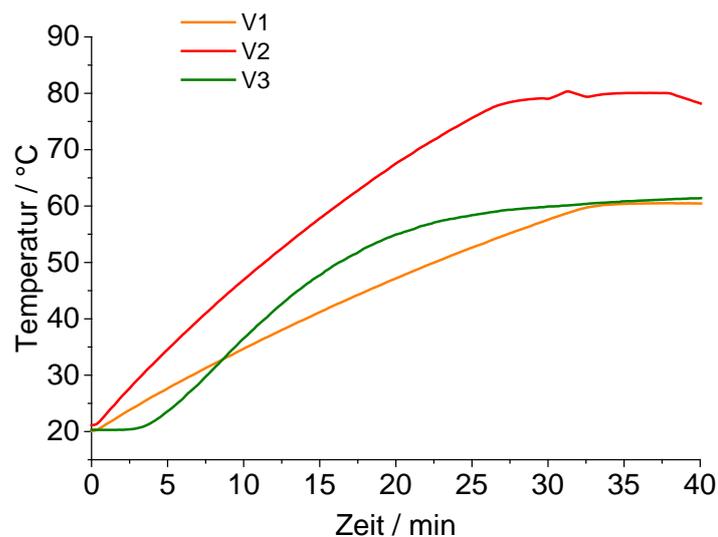


Abb. 39 Zeitlicher Verlauf der mittleren Holztemperaturen für die Aufheizphasen auf die jeweiligen Solltemperaturen für die Versuche V 1 bis V 3 (für die Beurteilung der Homogenität der Erwärmung wurde ein Vielzahl von im Objekt angeordneten Sensoren ausgewertet)

In Abb. 39 sind die Verläufe der mittleren Holztemperaturen zusammenfassend dargestellt. Die eingebrachte RF-Leistung für die beiden RW-Versuche lag bis zum Erreichen der Regeltemperaturen bei 1000 W für V 1 und 2000 W für V 2. Beim Erreichen der Zieltemperatur wurde der RF-Leistungseintrag über die bereitgestellte Leitsystemsoftware automatisch heruntergeregelt, so dass die Zieltemperatur für die vorgegebene Haltezeit konstant gehalten werden konnte. Im Fall der konduktiven Erwärmung mit einer Zieltemperatur von 65°C wurde eine kurzzeitige Überschreitung der Temperatur verzeichnet, die für optimierte Öfen mit besserer Steuerung sicherlich vermieden werden kann.

Anschließend an die einzelnen Erwärmungsversuche wurde ein restauratorisches Gutachten an den gefassten Holzprofileisten durchgeführt. Es erfolgte eine optische Untersuchung der Schichtübergänge bei 50- und 200-facher Vergrößerung unter Zuhilfenahme eines bildgebenden Mikroskops (DigiMicro 2.0 Scale, 2 Mega-Pixel Bildsensor, Firma dnt GmbH, Dietzenbach) sowie eine Prüfung der Abriebfestigkeit (mit Finger, Baumwolltuch und Achatpolierer) durch leichte Abwischbewegungen und Druck auf die einzelnen aufgetragenen Komponenten.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die einzelnen Materialschichten in der Versuchsreihe bis zu einer Erwärmung von $T = 60^\circ\text{C}$ optisch und in Bezug auf die Oberflächenfestigkeit vollständig stabil blieben (V 1, vgl. Abb. 40, *links*). Dies entspricht nach der Fachliteratur auch der thermischen Stabilität der hier verwendeten Materialien Leim und Schellack, die ab Temperaturen von 60°C beginnen zu erweichen [15, 142]. Unter dem Mikroskop wies der Schellacküberzug auf der Goldschicht bei 200-facher Vergrößerung (vgl. Abb. 40, *Mitte* und *rechts*) nach der thermischen Behandlung sowohl bei $T = 80^\circ\text{C}$ (V 2) als auch für die konventionelle Erwärmung $T = 65^\circ\text{C}$ (V 3) kleine Risse auf, die bei der unbehandelten Referenzprobe und beim Probekörper aus dem Versuch V 1 mit einer geschlossenen Schellackoberfläche nicht vorlagen (vgl. Abb. 40).



Abb. 40 Optische Begutachtung der Blattgoldoberfläche nach Durchführung der Versuche V 1 bis V 3 (von *links* nach *rechts*)

Bei der RW-Erwärmung im Versuch V 2 diffundierte Harz aus dem Holzträger durch die Kreidegrundierung (vgl. Abb. 41). Die Harzaustritte, die partiell einzelne Schichten der Grundierung und die in Faserrichtung freiliegende Holzoberfläche durchtränkten, konnten bereits optisch und ohne Mikroskop festgestellt werden. Dies verdeutlicht, dass eine

Temperatur von $T = 80^{\circ}\text{C}$ (erzielbar sowohl mittels konventioneller als auch mit RW-Erwärmung) für viele typische Materialien im Kunstbereich als kritisch anzusehen ist. Dies wurde bei einer mechanischen Beanspruchung bestätigt.



Abb. 41 Harzaustritte auf dem Kreidegrund (*links*) und Harzaustritte auf der leimbehandelten Holzoberfläche (*rechts*) nach einer thermischen Behandlung bei $T = 80^{\circ}\text{C}$ (im vorliegenden Fall mittels RW)



Abb. 42 Beschädigte Goldauflage nach einer thermischen Behandlung bei einer Temperatur von ca. 81°C und nach erfolgtem Abriebtest

Die Blattganzvergoldung ohne Schutzüberzug verlor nach der Erwärmung im Versuch V 2 (Zieltemperatur 80°C) während des Abriebtests stellenweise an Haftung und legte den darunterliegenden roten Bolus teilweise frei (vgl. Abb. 42).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass blattvergoldete Holzobjekte mit Schellacküberzügen nur einer thermischen Behandlung bis zu Temperaturen von maximal $T = 60^{\circ}\text{C}$ unterzogen werden sollten. Bei einer Erwärmung im Trockenschrank unter den gewählten Versuchsbedingungen ($T = 65^{\circ}\text{C}$) wird die zeitliche Effektivität der dielektrischen Erwärmung mit RW zwar erreicht, dabei war die Fassung während der Aufheizphase im Trockenschrank jedoch kritischen Temperaturen bis zu $T = 70^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt, die sich letztlich destruktiv auf die Oberfläche auswirken können. Über eine genauere Temperatursteuerung lassen sich bei der konventionellen Erwärmung natürlich die Überhitzungseffekte reduzieren, allerdings sind dann längere Behandlungszeiten erforderlich. Das ist besonders bei größeren Objekten relevant, wie sie im Folgenden noch diskutiert werden.

Da Holzträger naturbedingt und je nach Holzart Schwankungen in der Struktur und der Beschaffenheit unterliegen, ist das Vorhandensein von Harzgallen nicht auszuschließen (bei Nadelholz) und stellt im Zuge einer thermischen Behandlung ein grundlegendes Risiko für die oberflächlich aufgetragenen Materialien dar. Die verarbeiteten Materialien auf den genutzten Probekörpern können, neben einem hier nicht berücksichtigten großen Spektrum an möglichen Überzügen auf Goldoberflächen, nur exemplarisch für die Erwärmung von sensiblen, mit Metall beschichteten Kunstgegenständen stehen. Vor einer thermischen Behandlung ist zu berücksichtigen, dass im Laufe der Jahre ein vielfältiger Materialeintrag durch diverse Restaurierungsmaßnahmen an den zu behandelnden Objekten stattgefunden haben könnte. Unter anderem aus diesen Gründen ist eine eingehende Untersuchung und Identifizierung der tatsächlich vorliegenden Materialien vor einer thermischen Behandlung für den Anwendungsfall individuell vorzunehmen und in die Entscheidung für eine Verfahrensoption zur Bekämpfung von Holzschädlingen mit einzubeziehen.

6.5. Radiowellen-Erwärmung von Kunstobjekten aus Holz

6.5.1. Historische Geländerstütze

Für erste Erwärmungsversuche wurde eine historische Geländerstütze in ein Schüttbett aus Nadelholzpellets eingebettet (Maße: ca. 1 m x 0,12 m x 0,12 m, Länge x Breite x Höhe; Abstand der Elektroden 25 cm) und mittels RW auf eine mittlere Zieltemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Für die Überwachung der Temperaturentwicklung wurden über den gesamten Probekörperquerschnitt sowie im Schüttbett verteilt insgesamt 42 faseroptische Einpunktsensoren positioniert. Aufgrund der großen Anzahl der eingebrachten Temperatursensoren werden hier bei der Auswertung jeweils die mittleren Temperaturen des Probekörpers und der Schüttbettmatrix dargestellt, die detaillierte Auswertung erfolgte für alle Sensoren. Der gesamte Versuch wurde temperaturgesteuert unter Nutzung der Leitsystemsoftware durchgeführt.

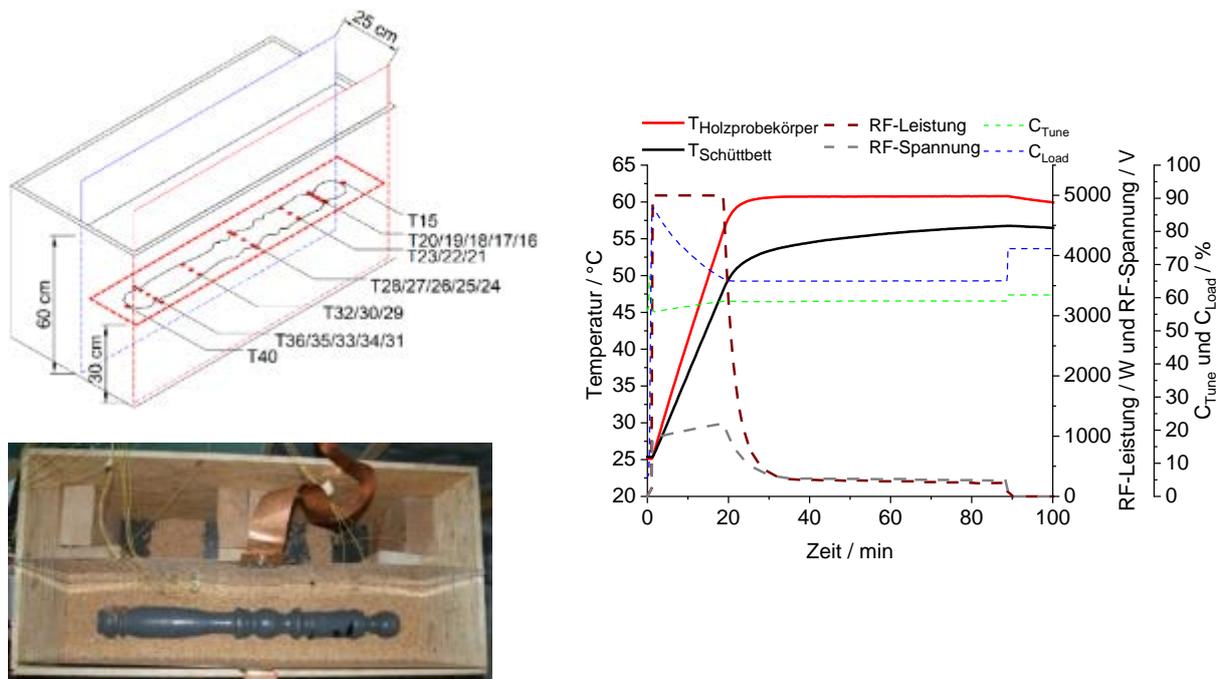


Abb. 43 Eingesetzter Probekörper mit Einbettung in das Schüttbett (*links*) und zeitliche Verläufe der mittleren Temperaturen von Probekörper und Schüttbett, der RF-Leistung, der RF-Spannung sowie der Matchboxparameter C_{Load} und C_{Tune} während der RW-Erwärmung (*rechts*)

Die eingebrachte RF-Leistung betrug zu Beginn 5 kW und wurde beim Erreichen der Solltemperatur (Mittelwert der Sensoren im Probekörper) automatisch durch die bereitgestellte Leitsystemsoftware heruntergeregelt. In Anlehnung an die DIN 68800/Teil 4 [12] wurde diese Temperatur für 1 h gehalten. Im Anschluss daran konnte der Probekörper frei abkühlen. In Abb. 43 sind der verwendete Holzprobekörper sowie der zeitliche Verlauf der mittleren Temperaturen des Holzprobekörpers und der Schüttbettmatrix, die RF-

Leistung und RF-Spannung sowie die Matchboxparameter C_{Tune} und C_{Load} (Parameter der Bauelemente des elektronischen Anpassnetzwerkes) dargestellt. Die Solltemperatur wurde nach ca. 25 min erreicht. Die mittlere Schüttbetttemperatur betrug zu diesem Zeitpunkt ca. 52°C und ist im Vergleich zur mittleren Holztemperatur des Probekörpers (60°C wie vorgewählt) etwas geringer. Diese kann im Anschluss ohne weiteren merklichen Energieeintrag für 60 min gehalten werden. Zusammenfassend betrachtet konnte in einem ersten RW-Erwärmungsversuch nachgewiesen werden, dass größere Holzgegenstände ohne technische Probleme und mit einer sehr guten Temperaturhomogenität ($\Delta T < 15$ K) erwärmt werden können.

6.5.2. Metallbeschlagenes Orgelelement

Als weitere Exponate wurden zwei nahezu identische Holzbauteile einer historischen Orgel (Abb. 44) ausgewählt und im bestehenden Versuchsaufbau mit der RW-Technologie erwärmt. Für die einzelnen Erwärmungsversuche wird jeweils ein Orgelelement in das bestehende Schüttbett aus Holzpellets eingesetzt. Nachfolgend sind die beiden vorliegenden Probekörper übersichtsmäßig und detailliert (verzierter Metallbeschlag) dargestellt. Die Elemente haben Abmessungen von ca. 85 cm x 10 cm x 7 cm (Länge x Breite x Höhe). Die Profilierung beider Probekörper ist identisch und besteht in der Mitte aus drei Rillen, auf der einen Seite aus einer Verdickung und am anderen Ende aus einer mittels Nägeln aufgetragenen Metallschicht.



Abb. 44 Bei der RW-Erwärmung eingesetzte Orgelelemente in der Gesamtansicht (*oben*) sowie Detaildarstellungen des verzierten Metallbeschlages und der angebrachten Holzbauteile (*unten*)

Beide Orgelbauteile sind unterschiedlich farblich bemalt. Teilweise waren bereits Lackbeschädigungen an den Holzoberflächen sowie Abplatzungen an der Metallschicht sichtbar, die sich durch die Behandlung nicht veränderten. Auf den Unterseiten beider Bauteile war ein Halter aus Holz (nicht lackiert) angeschraubt.

Prinzipiell sollen durch die nachfolgenden Versuche Erkenntnisse zur dielektrischen Erwärmbarkeit der Orgelbauteile mit RW gewonnen werden. Dies betraf auch restauratorische Aspekte wie das Verhalten der Lackierung bzw. des Farbanstrichs, den Einfluss des Schüttbetts auf mögliche Veränderungen der Probekörperoberfläche durch den Einbau und die Erwärmung, den Einfluss von Holzfeuchte und Probekörperdimensionen sowie den Einfluss der Metallobjekte (Schrauben, Nägel, Beschläge) auf die Erwärmung der Holzsegmente in der Nähe und direkt unter den Metallkomponenten.

Beide Orgelelemente wurden jeweils auf die geforderte Zieltemperatur erwärmt. Diese wurde dann für 1 h gehalten. Exemplarisch wird nachfolgend einer der Erwärmungsversuche dargestellt.

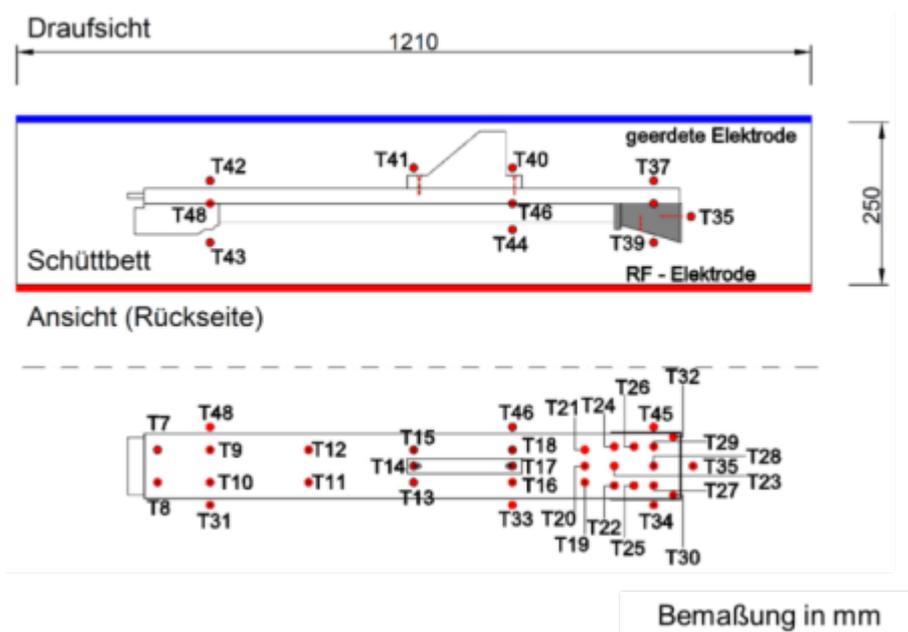


Abb. 45 Ausrichtung und Positionierung des Probekörpers im Schüttbett aus Holzpellets (*oben*) und Anordnung der faseroptischen Temperatursensoren im Objekt und in der Matrix (*oben und unten*)

Der Probekörper wird wie in Abb. 45 dargestellt im Schüttbett mittig zwischen den beiden Elektroden in einer Höhe von ca. 30 cm positioniert. Zur Überwachung und Regelung der Temperatur während der Erwärmung werden im Probekörper insgesamt 25 und im Holzpelletschüttbett 14 faseroptische Sensoren positioniert. Die FOS im Probekörper werden über Bohrungen eingebracht. Besonders im Bereich des Metallbeschlages wird die

Sensordichte erhöht, so dass hier eine genauere Auflösung des Temperaturverlaufs während der Behandlung realisiert werden kann.

Der Versuch wurde mit einer anfänglichen RF-Leistung von 3 kW durchgeführt. Über die automatische Temperaturregelung wird die Leistung des RF-Generators kurz vor Erreichen der Zieltemperatur heruntergeregelt. In Abb. 46 ist der Versuchsverlauf graphisch dargestellt.

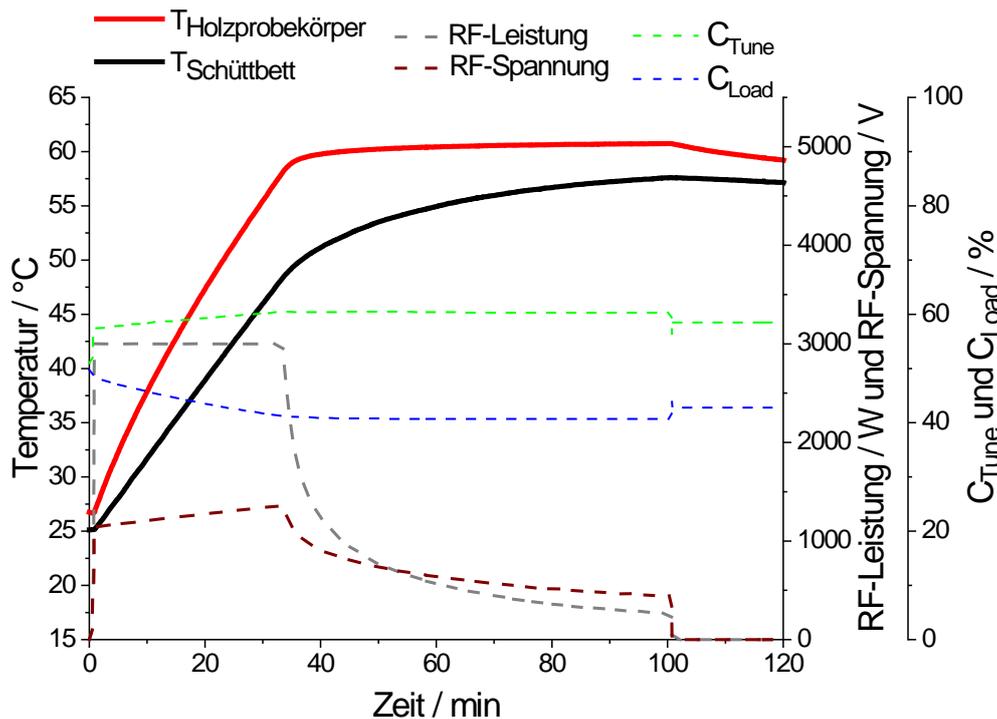


Abb. 46 Zeitliche Verläufe der mittleren Temperaturen im Schüttbett und im Probekörper, der RF-Leistung, der RF-Spannung und der Matchboxparameter C_{Load} und C_{Tune}

Nach ca. 43 min ist die Zieltemperatur von 60°C im Holzprobekörper erreicht. Dieses Temperaturniveau wird für 60 min gehalten. Der maximale Temperaturunterschied ΔT am Ende der Erwärmungsphase im Holzprobekörper betrug ca. 11 K und verringerte sich während der Plateauphase auf etwa 7 K. Die Temperatursensoren in der Nähe und unter der Metallschicht zeigten keine auffälligen Verläufe und verhielten sich wie Sensoren ohne Metallschicht, so dass hier auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird. Zusammenfassend kann von einer homogenen Erwärmung ohne lokale Überhitzung ausgegangen werden. Bei einer detaillierten Begutachtung des Probekörpers im ausgebauten Zustand nach dem Versuch wurde keine Schädigung der Lackschicht durch thermische Überhitzungen oder durch das mechanische Einwirken der verwendeten Nadelholzpellets festgestellt. Auch andere Beeinträchtigungen traten nicht auf.

6.5.3. Vergoldeter Taufengel

Als weiterer Probekörper wird eine mehrteilige Engelsfigur (Material: Holz, teilweise Blattgold) im beschriebenen Versuchsaufbau dielektrisch mittels RW erwärmt. In Abb. 47 ist die Engelsfigur von unterschiedlichen Ansichten dargestellt.



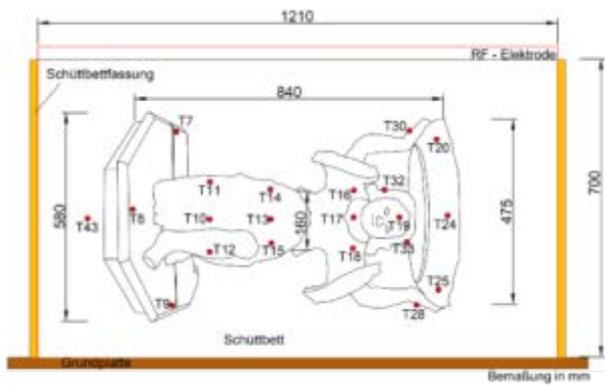
Abb. 47 Darstellungen der mittels RW erwärmten Engelsfigur: gesamter Taufengel in Vorderansicht (*links*) und Rückansicht (*Mitte oben*), Detaildarstellung des Übergangs vom mit Blattgold belegten Kopfbereich zum Taufbecken (*Mitte unten*), separat abnehmbarer Holzring des Taufbeckens (*rechts oben*) und angenagelte Hand an der Aufnahme des Taufbeckens (*rechts unten*)

Die Engelsfigur besteht aus einem Taufbecken, welches auf dem Kopf der Figur aufsitzt. Gehalten wird das Taufbecken über die beiden Arme der Figur, welche am Taufbecken durch Nägel befestigt sind. Der Deckel sowie der obere runde Holzring sind abnehmbar. Die gesamte Figur ist auf einen Holzsockel fest über eine Nagelverbindung aufgebracht. Dieser Sockel war beim Erhalt vor allen im hinteren Bereich stark durch Holzschädlinge, wahrscheinlich inaktiven Anobienbefall, geschädigt und sehr brüchig. Der Befall durch Holzschädlinge ist über den gesamten Probekörper verbreitet und wird durch Abb. 48 verdeutlicht.

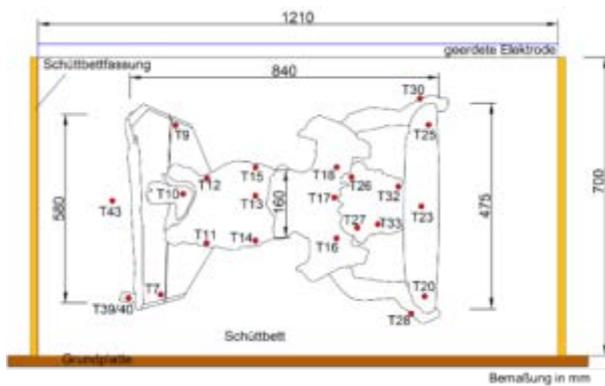


Abb. 48 Detaildarstellung des Schädlingsbefalls am Taufengel: Bohrlöcher im Bereich des Sockels (*links und Mitte*) sowie im Bereich des Oberkörpers (*rechts*)

Da der Probekörper aus mehreren Einzelteilen besteht und die Dimension des gesamten Probekörpers insgesamt zu groß für die bestehende Erwärmungsanordnung war, wurden das abnehmbare Taufbecken sowie der Unterbau der Engelsfigur separat erwärmt. Nachfolgend werden die Verteilung der FOS sowie der Einbauzustand des Unterbaus der Engelsfigur näher dargestellt.

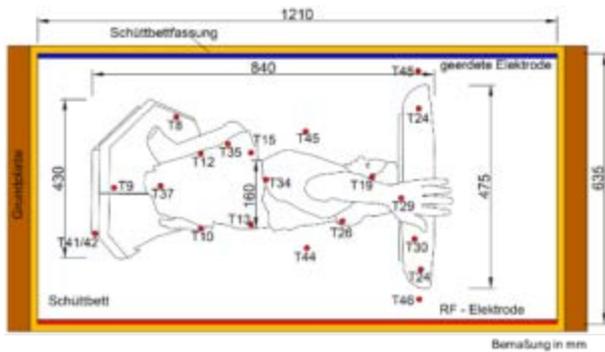


(a)



(b)





(c)

Abb. 49 Darstellung der Verteilung der faseroptischen Temperatursensoren anhand von verschiedenen Ansichten des Unterbaus der Engelsfigur: Hinteransicht (a), Vorderansicht (b), Seitenansicht (c) sowie Impressionen bei der praktischen Umsetzung des Erwärmungsversuchs

Der Elektrodenabstand wurde für diesen Versuch auf 63 cm eingestellt und die Schüttbetthöhe betrug 70 cm, so dass ein Volumen von rund $0,53 \text{ m}^3$ (mit ca. 300 kg Holzpellets und dem Probekörper mit einer Masse von ca. 20 kg) erwärmt wurde. Zur Kontrolle der Temperatur werden im Holz des Probekörpers 21, auf der Oberfläche (Goldbemalung, Nagelköpfe) 12 und im Schüttbett 5 faseroptische Einpunktsensoren positioniert (siehe Abb. 49). Der Probekörper war mittig zwischen den beiden Elektroden platziert. Die Mittelachse der Holzfigur lag etwa auf halber Schüttbetthöhe ($h = 35 \text{ cm}$) und die Rückseite der Figur zeigte zur spannungsführenden Elektrode.

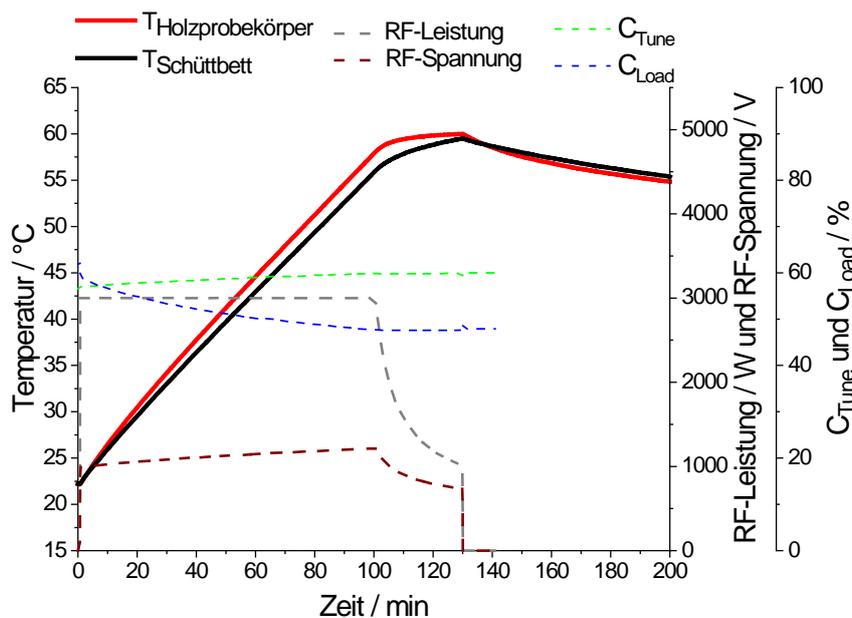


Abb. 50 Zeitliche Verläufe der mittleren Temperaturen im Schüttbett und im Probekörper, der RF-Leistung, der RF-Spannung und der Matchboxparameter C_{Load} und C_{Tune}

Der Versuch wurde mit einer anfänglichen RF-Leistung von 3 kW durchgeführt. Der Leistungseintrag erfolgte über die bereitgestellte Leitsystemsoftware und als Regelparameter wurde die mittlere Temperatur der im Probekörper eingebrachten Temperatursensoren genutzt. Die Zieltemperatur von $T = 60^{\circ}\text{C}$ wurde nach ca. 129 min im Probekörper erreicht. Danach wurde die RF-Leistung abgeschaltet und das System konnte frei abkühlen. Zum Abschaltzeitpunkt des Generators lag die maximale Temperaturdifferenz innerhalb des Probekörpers bei ca. 35 K (Abb. 50). Dies verdeutlicht eine relativ inhomogene Erwärmung in der nichtstationären Phase. Es kam besonders an den Sensoren, welche in der Nähe der eingebrachten Nägel positioniert waren, zu höheren Aufheizraten. Auch die Lage in der Nähe der spannungsführenden Elektrode spielte dabei eine Rolle. Nach einer Abkühlphase von ca. 1 h (bei $t = 200$ min) erreichte die mittlere Holztemperatur ca. 55°C . Der dabei auftretende Temperaturgradient innerhalb des Probekörpers war deutlich geringer und betrug noch ca. 20 K. Für zukünftige Experimente sollte ein noch etwas geringere Aufheizrate bzw. RF-Leistung gewählt werden, um die Temperaturgradienten im Objekt weiter zu verringern.

Durch die thermische Behandlung können keine äußerlichen Beschädigungen an den Farb- bzw. Goldbmalungen oder dem Holz selber festgestellt werden. Auch in den Bereichen mit höherer Temperatureinwirkung wurden keine Verbrennungen, Verfärbungen oder sonstige Schädigungen beobachtet.

6.5.4. Historische Deckenverkleidung

Initiiert durch einen Praxispartner im Projekt, BHD, wurde ein Probekörper aus einer aus Holz bestehenden Deckenverkleidung (Holzbohle, Maße: $93 \times 22 \dots 28 \times 3 \text{ cm}^3$, Länge x Breite x Höhe; Abb. 51) kontrolliert mittels RW erwärmt. Der Probekörper wurde, wahrscheinlich durch einen Befall mit Hausschwamm, stark geschädigt. Dies zeigte sich besonders durch den charakteristischen Würfelbruch, der bei Pilzbefall der Holzmatrix auftritt.

Auf der Vorderseite der Holzbohle, welche im eingebauten Zustand die Sichtseite der Decke repräsentierte, befand sich eine farbige Malerei, welche durch starke Farbabplatzungen gekennzeichnet war. Für die Versuchsdurchführung wurde die RW-Anlage der HTWK Leipzig (RF-3) genutzt. Nach Rücksprache mit dem Praxispartner BHD konnten für die Temperaturmessung Bohrlöcher in die Holzbohle eingebracht werden. Parallel dazu wurde während der RW-Erwärmung die Oberflächentemperatur über eine IR-Kamera aufgezeichnet. Der Versuchsaufbau wird nachfolgend detailliert erläutert. In Abb. 52 ist der realisierte Versuchsaufbau dargestellt.



Abb. 51 Verschiedene Ansichten der behandelten Deckenbohle mit von Echtem Hausschwamm geschädigten Bereichen



Abb. 52 Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus für die RW-Erwärmung der Holzbohle: Seiten der spannungsführenden Elektrode (*links*) und der geerdeten Elektrode (*rechts*)

Als Elektrodenmaterial wurde auf Grund der Unebenheit und des leicht gekrümmten Bohlenquerschnitts jeweils für die spannungsführende und für die geerdete Elektrode Edelstahlgaze (Maschenweite ca. 8 mm) genutzt. Diese wurde über Spanngurte möglichst an der Bohle anliegend fixiert. Über den gesamten Probekörperquerschnitt (Tiefe) wurden drei Temperaturmessebenen mit insgesamt 35 faseroptischen Sensoren nahezu gleichmäßig verteilt. Die Aufnahme der Oberflächentemperatur wurde über die Ansichtsseite der spannungsführenden Elektrode durchgeführt.

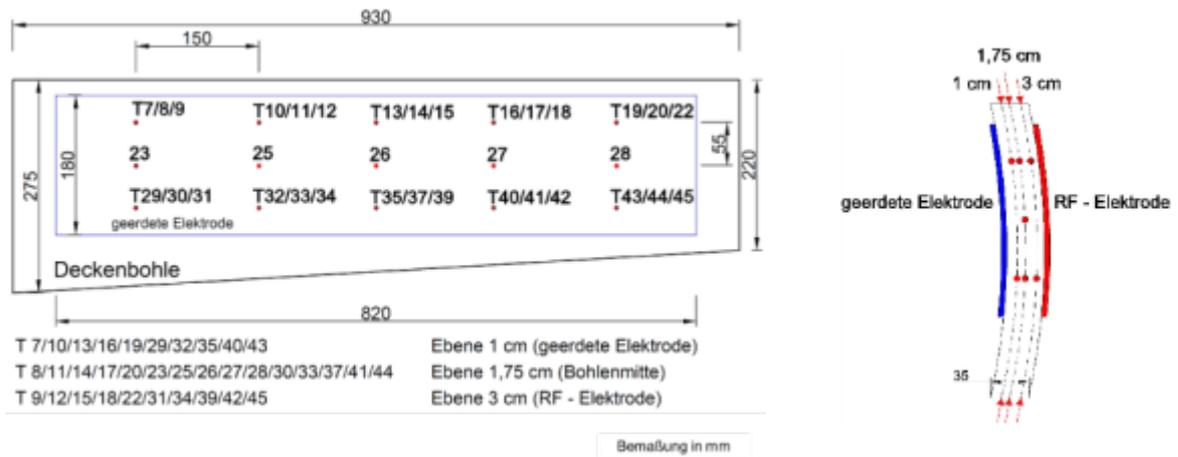


Abb. 53 Verteilung der faseroptischen Temperatursensoren über den Querschnitt des Probekörpers (*links*, Ansicht geerdete Elektrode) und Darstellung der Messebenen innerhalb der Bohle mit Messtiefen (*rechts*)

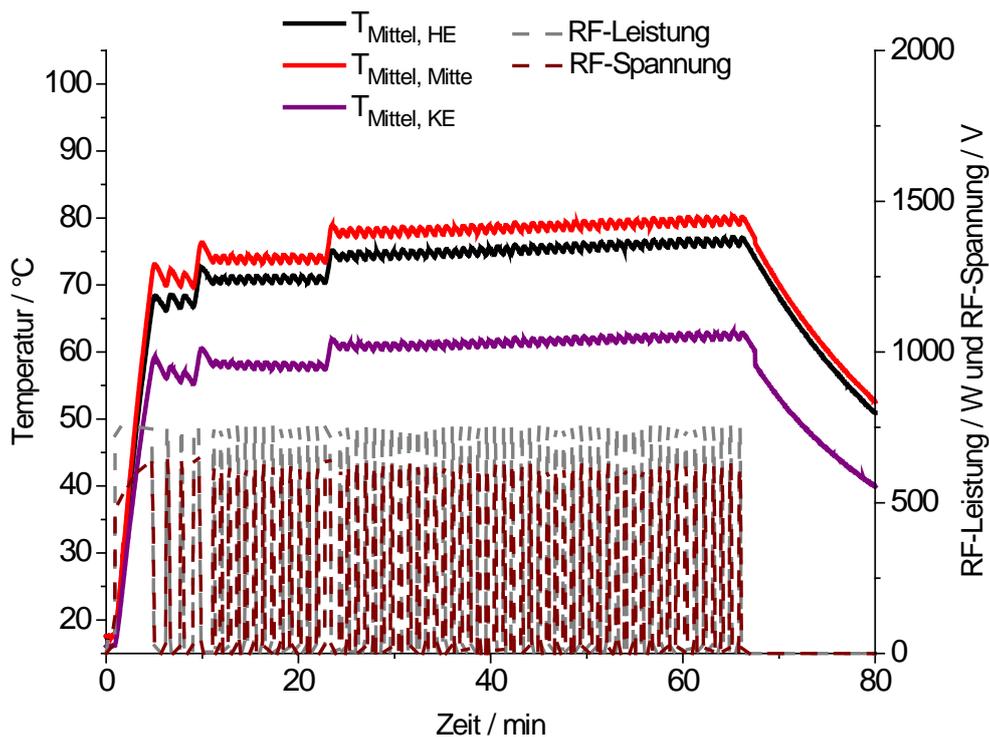


Abb. 54 Verläufe der mittleren Temperaturen für die Seiten der spannungsführenden (HE), der geerdeten Elektrode (KE) und in der mittleren Messebene des Probekörpers sowie der RF-Leistung und der RF-Spannung

Als Zielparameter wurde eine Mindesttemperatur an der Oberfläche von $T = 60^{\circ}\text{C}$ definiert. Dieser Wert resultiert aus der praktischen Erfahrung zur Bekämpfung des Echten Hausschwamms mit thermischen Sanierungsmethoden. Die Leistungsregelung erfolgte über

eine stufenförmige Temperaturbegrenzung mit maximalen Temperaturen von 90°C, 95°C und 100°C. In Abb. 54 ist der gesamte Verlauf für die RW-Erwärmung der Holzbohle am Beispiel der Durchschnittstemperaturen in der Mitte der Bohle sowie an den Seiten der beiden Elektroden dargestellt. Die maximal eingesetzte RF-Leistung betrug beim Versuch 750 W.

Zu Beginn des Versuchs wurde die Erwärmung mit einer konstanten RF-Leistung von 750 W durchgeführt. Nach ca. $t = 5$ min wurde die vorgegebene Maximaltemperatur von $T = 90^\circ\text{C}$ am Sensor T26 (Probekörpermitte) erreicht. Dieses Temperaturniveau wurde für ca. 5 min gehalten. Danach wurde die Begrenzung der Maximaltemperatur auf $T = 95^\circ\text{C}$ erhöht. Bis zum Zeitpunkt $t = 22$ min wurde dieses Temperaturniveau gehalten. Ausgehend von den in diesem zeitlichen Bereich auftretenden Minimaltemperaturen von ca. 48°C wurde ab diesem Zeitpunkt die Maximaltemperatur auf 100°C erhöht und für einen Zeitraum von ca. 45 min konstant gehalten. Dabei konnte kein signifikanter Temperatenausgleich zwischen den unterschiedlichen Temperaturniveaus erzielt werden. Die während dieser Phase minimal auftretenden Temperaturen betragen 50°C und liegen somit immer noch ca. 10 K unter der geforderten Solltemperatur von $T = 60^\circ\text{C}$. Eine naheliegende Ursache hierfür sind die starken Wärmeverluste aus der nicht isolierten Probe in die Umgebung.

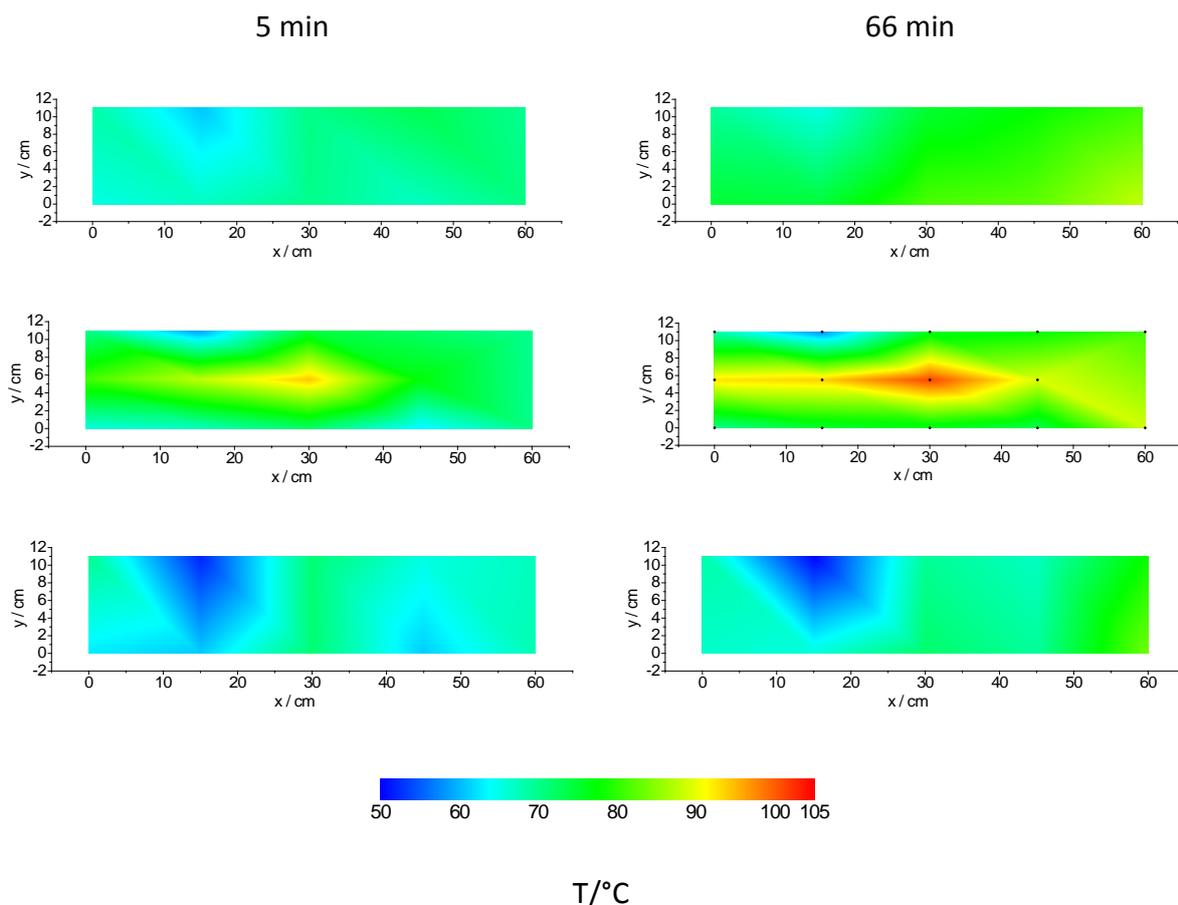


Abb. 55 Darstellung der Temperaturprofile für die einzelnen Messebenen: für die Seite der spannungsführenden Elektrode (*oben*), in der Mitte des Probekörpers (*Mitte*) und für die Seite der geerdeten Elektrode (*unten*) für zwei verschiedene Versuchszeitpunkte (5 min beim Erreichen der Zieltemperatur und nach 66 min nach dem Abschalten der RF-Leistung)

Die in Abb. 55 veranschaulichten Temperaturinhomogenitäten resultierten jedoch vor allem aus dem unsymmetrischen Querschnitt sowie der unebenen Oberfläche der Holzbohle. Dadurch war es nur bedingt möglich, die beiden Elektroden planar anliegend am Probekörper zu installieren, so dass Luftspalte zwischen dem Probekörper und den Elektroden entstanden. Diese beeinflussen den Feldverlauf stark, so dass die Bereiche unter den Luftspalten einer geringeren Erwärmung unterlagen. Diese Interpretation wird auch durch entsprechende Modellierungsarbeiten (elektrisches Feld und daraus resultierender Energieeintrag) gestützt, die hier nicht im Detail dargestellt werden sollen.

Verdeutlicht wird dieses Messergebnis bei der Betrachtung der Aufnahmen der IR-Kamera. In Abb. 56 sind zwei Aufnahmen der IR-Kamera für unterschiedliche Versuchsdauern gegenübergestellt.

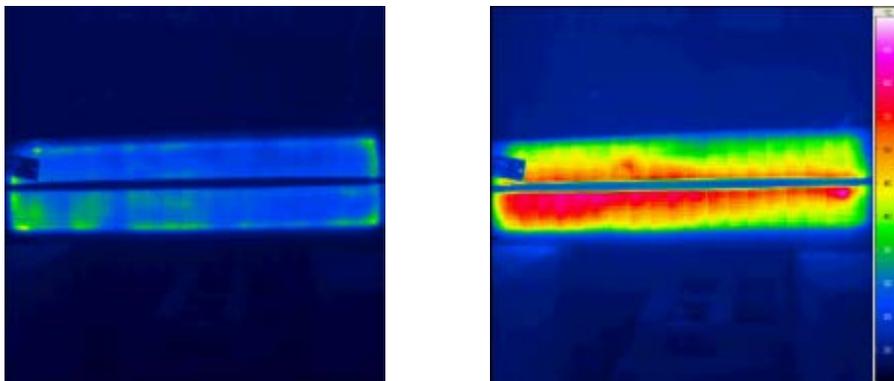


Abb. 56 Darstellung zweier IR-Aufnahmen zu unterschiedlichen Versuchszeitpunkten: zu Beginn des RF-Leistungseintrages (*links*) und zum Abschaltzeitpunkt (*rechts*)

Zu Beginn des Erwärmungsversuchs wurden die Randbereiche unter der spannungsführenden Elektrode, besonders die Bereiche an den Ecken der Elektrode, bevorzugt erwärmt. Dies resultiert aus der Geometrie der Elektrode (Elektrodenkante) und den dort auftretenden Randeffekten des elektromagnetischen Feldes. In diesen Bereichen wurde somit bevorzugt RF-Leistung eingekoppelt. Zum Abschaltzeitpunkt der RF-Leistung wurden die höchsten Oberflächentemperaturen in der Mitte des Probekörpers, direkt unter dem angebrachten Spanngurt, welcher zur Fixierung der Elektroden diente, gemessen. Die Randbereiche der Holzbohle wurden deutlich geringer erwärmt, was, wie bereits erwähnt, mit Wärmeverlusten an die Umgebung und einem geringeren Anpressdruck, der zu Luftspalten führt, erklärt werden kann.

In der dargestellten Untersuchung konnte die RW-Erwärmung an einer geschädigten Holzbohle aus einem bauhistorischen Kontext erfolgreich nachgewiesen werden. Aufgrund der durch Hauschwammbefall vorliegenden Schädigungen der Holzmatrix sowie des unsymmetrischen Bohlenprofils ergaben sich für die Umsetzung des Erwärmungsversuchs einige Fragstellungen, die für die weitere Bearbeitung beantwortet werden müssen, wenn die Homogenität der Erwärmung weiter verbessert werden soll. Die zentrale Aufgabe bei der

technischen Umsetzung ist die exakte Fixierung der beiden Elektroden. Aufgrund der Unebenheiten der Holzbohle wurde deshalb Edelstahlgaze als Elektrodenmaterial genutzt. Diese ist flexibel und ermöglicht somit prinzipiell ein großflächiges, planares Anlegen auf die Holzoberfläche. Unterstützt durch Spanngurte konnte dies relativ gut umgesetzt werden, muss aber noch optimiert werden. Die aufgrund des Hausschwammbefalls auftretenden Holzausbrüche (durch Würfelbruch durch Holzersetzung) wurden dadurch naturgemäß jedoch nicht behoben, so dass Luftspalte zwischen den Elektroden und der Holzbohle nicht verhindert werden konnten. Resultierend aus diesen Materialinhomogenitäten konnte keine homogene Erwärmung über den gesamten Probekörperquerschnitt erreicht werden, wie sie sonst für die RW-Anwendungen typisch ist. Es traten während der Erwärmung maximale Temperaturdifferenzen von 50 K auf. Der Großteil der Sensoren wies dabei eine Abweichung von ca. ± 13 K auf. Die geforderte Solltemperatur von 60°C an der Oberfläche des Probekörpers konnte nicht in allen Bereichen nachgewiesen werden.

6.5.5. Erwärmung eines kolumbianischen Holzkästchens mit Goldbeschichtung

6.5.5.1. Beschreibung des Modellobjektes

Nach Abschluss des Nachweises zur Erwärmbarkeit von kleineren, mit Metallfolien beschichteten Holzprofileisten (vgl. Abschnitt 6.4.) wurde die RW-Erwärmung an einem realen Kunstobjekt, das ebenfalls derartige Strukturen aufwies, getestet. Es handelte sich um ein kolumbianisches Holzkästchen aus dem Jahr 1885 als Leihgabe des Grassi Museums für Völkerkunde zu Leipzig. Das ausgewählte Objekt bestand aus einem rechteckigen verzierten Korpus und einem passenden Holzdeckel (Abb. 57).



Abb. 57 Darstellung der Draufsicht (*links*), der Innenansicht (*Mitte*) und der Seitenansicht (*rechts*) sowie die Abmessungen des vom Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig bereitgestellten Holzkästchens (Angaben in mm)

Beide Teile des Kästchens waren aus vier einzelnen Holzbrettern mit einer an den Seitenflächen offenen Schwalbenschwanzverbindung hergestellt. Der Boden des Kästchens war durch zwölf Nägel fest mit dem Korpus verbunden (Abb. 58).

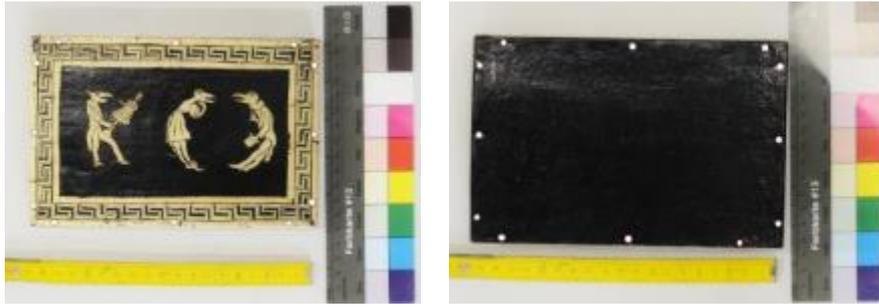


Abb. 58 Nagelpositionen (weiße Kreise) auf der Oberseite des Deckels (*links*) sowie an der Unterseite des Korpus (*rechts*)

Für die Passfähigkeit des Deckels war die Oberkante des Korpus mit einem 4 mm breiten Überstand versehen, über welchen der Deckel auf den Korpus aufgesetzt und arretiert werden konnte. Im Deckel selbst befanden sich ebenfalls zwölf Nägel, welche die einzelnen verwendeten Holzteile miteinander verbanden (vgl. Abb. 58). Auf der Oberfläche des Kästchens war allseitig eine Lackgrundierung in Verbindung mit metallischen Verzierungen aufgebracht. Es wurden zwei verschiedene farbige Grundierungen verwendet. Auf den Innenseiten befand sich eine rotbraune Grundierung, während die Außenseiten und die Unterseite mit einer schwarzen Lackgrundierung behandelt worden waren. Über der Grundierung waren unterschiedliche Dekore (Theaterszenen, Mäanderbänder, Bandmotive und Blütenmotive) aus Blattgold oder Metallpapier auf allen Flächen des Kästchens aufgebracht. Die abschließende Schicht bildete ein Barniz-Überzug.

Zur Ermittlung und Absicherung des während der RW-Erwärmung einzustellenden Temperaturniveaus wurde über einen vorher durchgeführten thermischen Test, der durch Mitarbeiter der Grassi Museums für Völkerkunde zu Leipzig realisiert wurde, der Nachweis der Temperaturstabilität des Holzkästchens bis $T = 60^{\circ}\text{C}$ erbracht. Während dieses Tests konnten keine temperaturbedingten Veränderungen an den einzelnen aufgetragenen Schichten festgestellt werden, so dass diese Zieltemperatur für die RW-Tests als unkritisch angesehen werden konnte.

6.5.5.2. Erstellung eines Modells

Um eine Schädigung des Kunstobjektes zu vermeiden, wurden zahlreiche Vorversuche konzipiert und durchgeführt, um den lokalen Erwärmungsverlauf zu ermitteln. Für die dielektrische Erwärmung mittels RW waren insbesondere die metallischen Komponenten des Objektes (Nägel, Beschichtungen) als Risikofaktoren einzustufen. Aus diesem Grund wurde zuerst ein Nachbau des originalen Kästchens angefertigt, das ebenfalls diese typischen kritischen Merkmale aufwies.

Weiterhin wurde anhand von 3D-Modellen des Nachbaus bzw. des Holzkästchens eine computergestützte Modellierung der elektromagnetischen Felder und der sich daraus ergebenden örtlichen Aufheizraten durchgeführt.

Durch diese Kombination von Untersuchungen sollten bereits vorab potenziell auftretende kritische Erwärmungsbereiche während der RW-Erwärmung identifiziert und sichtbar gemacht werden. Zur Vermeidung von Schädigungen wurden insbesondere lokale Überhitzungen an den Oberflächen oder in der Nähe der eingebrachten Metallnägel betrachtet. In Abb.59 sind der umgesetzte Nachbau des Holzkästchens sowie das verwendete Computermodell für die Feldsimulationen dargestellt.

Der Nachbau wurde naturgemäß nicht als ideale Kopie, sondern mit konstruktiven Unterschieden zum originalen Kästchen angefertigt. So wurde der Überstand (vgl. roter Rahmen in Abb.57) nicht realisiert und auf den Deckel wurde ebenso verzichtet. Die komplexen und filigranen Goldverzierungen des originalen Kästchens wurden mit Hilfe einer selbstklebenden Aluminiumfolie ($d_{\text{gesamt}} = 70 \mu\text{m}$, $d_{\text{Alu}} = 30 \mu\text{m}$) geometrisch vereinfacht nachempfunden, so dass die einzelnen Verzierungselemente elektrisch leitend miteinander verbunden waren. Diese Tatsache wurde durch eine einfache elektrische Widerstandsmessung überprüft.

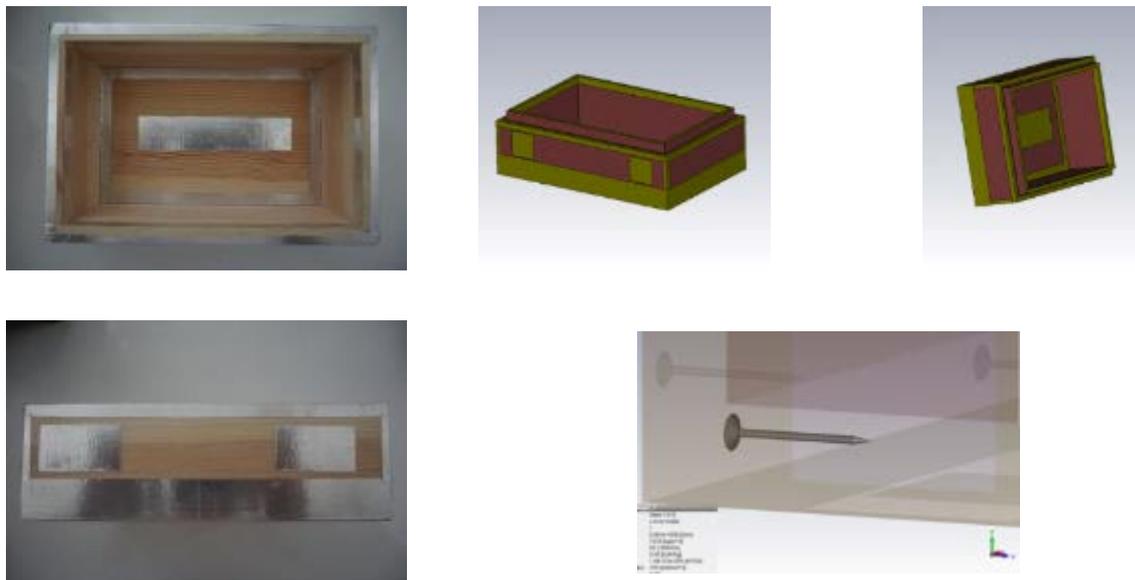


Abb. 59 Nachbau des kolumbianischen Holzkästchens mit aufgeklebter Aluminiumfolie als Analogon zur Goldbeschichtung in der Draufsicht (*oben links*), der Seitenansicht (*unten links*) sowie das verwendete Modell für die CST-Modellierung (*oben Mitte* und *oben rechts*) mit der Detaildarstellung eines in der Holzmatrix positionierten Metallnagels (*unten rechts*)

6.5.5.3. Numerische Simulation der Feldverteilung und des Erwärmungsverhaltens

Für die im Rahmen dieses Berichts dargestellten Modellierungen der Feldverläufe wurde eine 3D-Zeichnung des Nachbau-Kästchens mit den entsprechenden Maßen verwendet. Die metallischen Verzierungen wurden in der CST-Simulation geometrisch vereinfacht als 100 nm dünne Schicht aus Gold wiedergegeben. Für die Modellierung wurde das Modellkästchen in zwei unterschiedlichen Positionen relativ zum äußeren Feld zwischen den Plattenelektroden angeordnet. Dadurch ergab sich eine unterschiedliche Orientierung der Nägel relativ zum Feldverlauf. Zum einen wurde der Aufbau so gewählt, dass das Kästchen hochkant und somit die im Boden eingebrachten Nägel senkrecht zum elektromagnetischen Feld ausgerichtet waren. Zu anderen wurde das Kästchen um 90° gedreht, so dass die Nägel parallel zum Feldverlauf angeordnet waren. Das Kästchen war in einer Holzpelltetschüttung positioniert, die den Raum zwischen den Elektroden ausfüllte und andere dielektrische Eigenschaften als das Holz des Kästchens aufwies. Die unterschiedlichen Werte der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r bei der verwendeten Frequenz von 13,56 MHz (Effektivwerte für die Schüttung: Realteil $\epsilon_r' = 2,57$ und Imaginärteil $\epsilon_r'' = 0,205$; für massives Holz $\epsilon_r' = 4,4$ und $\epsilon_r'' = 0,35$) beruhen auf Literaturangaben.

In der folgenden Diskussion wird ausschließlich der Versuchsaufbau mit parallel zu den Feldlinien ausgerichteten Nägeln betrachtet, welcher den realen Anwendungsfall widerspiegelt. In Abb. 60 sind die Ergebnisse der resultierenden Verlustleistungsdichte (Leistungseintragsdichte, power loss density [PLD], in W/m^3) für unterschiedliche Ansichten in Bezug auf das Modell dargestellt. Für die Simulation wurde eine abgegebene Gesamtleistung von 1000 W angenommen. Der Plattenabstand betrug 210 mm und die Spannung zwischen den Elektroden ergab sich zu 2860 V. Innerhalb eines Materials ist die PLD der adiabatischen Aufheizrate, also der Erwärmung pro Zeit ohne Berücksichtigung von Wärmeflüssen in die Umgebung, proportional.

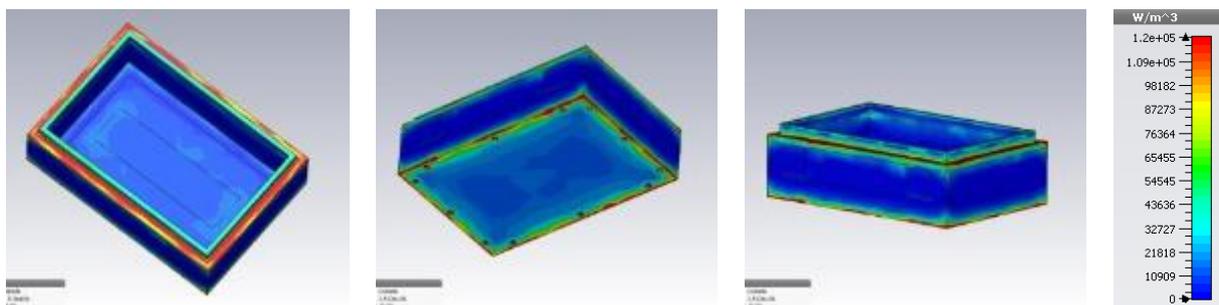


Abb. 60 3D-Ansicht des Kästchens mit dargestellter PLD im Holzvolumen des Kästchens bei paralleler Orientierung der Nägel zum Feldverlauf

Die Seitenflächen sowie der Boden auf der Innen- und Außenseite sind durch einen nahezu homogenen Leistungseintrag („blaue“ Bereiche) gekennzeichnet, so dass die dort aufgetragenen Goldschichten keine signifikanten Inhomogenitäten im Temperaturprofil

bedingen. Der Überstand an der Oberseite sowie Eckbereiche (Boden und Übergang zum Überstand) zeigen hingegen deutlich erhöhte Leistungseintragsdichten, so dass in diesen Bereichen erhöhte Temperaturen im realen Versuch auftreten können.

Um die spezifischen Leistungseinträge im Zusammenhang mit den Metallschichten besser auswerten zu können, wurden in der Darstellung in Abb. 61 für die gleichen Modellierungsbedingungen der Holzkörper ausgeblendet und die flächenbezogene Verlustleistungsdichte (SPLD [surface power loss density], W/m^2) näher betrachtet.

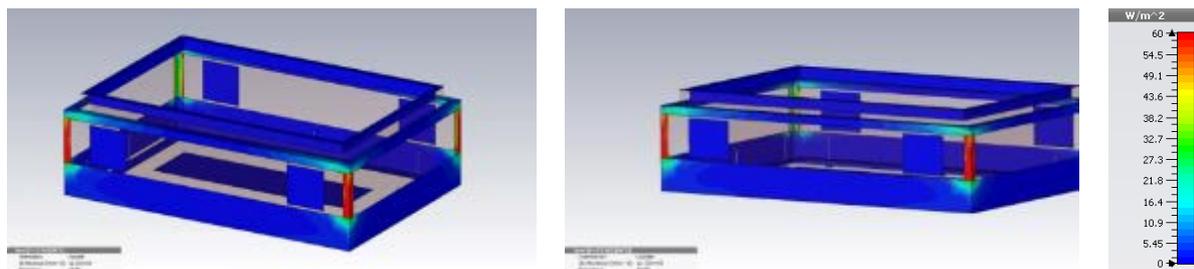


Abb. 61 3D-Darstellungen der SPLD auf der Oberfläche der aufgetragenen Metallschicht bei paralleler Orientierung der Metallnägeln zum äußeren Feldverlauf

Die Zahlenwerte lassen sich nicht direkt mit der PLD (in W/m^3) vergleichen, da es sich bei der SPLD um eine flächenbezogene Größe handelt (in W/m^2). Die Simulationsrechnungen zeigen jedoch, dass bei einem Vergleich der SPLD untereinander auffallend erhöhte Leistungseintragsdichten besonders für die parallel zu den Feldlinien ausgerichteten Metallflächen an den einzelnen Ecken des Modellkästchens zu beobachten sind.

6.5.5.4. Eingesetzte experimentelle Anordnung

In Experimenten zur RW-Erwärmung wurde das vom Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig bereitgestellte Holzkästchen in eine Schüttbettmatrix eingebracht (Material Nadelholzpellets) und in der installierten Technikumsanlage RF-2 (vgl. Abschnitt 5.1.1.) thermisch behandelt. Die Erwärmung sollte in diesem Fall komplett zerstörungsfrei, d.h. ohne das Einbringen von faseroptischen Temperatursensoren (FOS) in das originale Kästchen, durchgeführt werden. Deshalb wurde für die Überwachung der Temperaturen der bereits beschriebene Kästchennachbau genutzt, in welchen dann an unterschiedlichen Positionen faseroptische Sensoren eingebracht wurden. Für die Überwachung der Temperaturen am originalen Kästchen wurden Sensoren genutzt, die in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche positioniert wurden.

Der eingesetzte Versuchsaufbau zur RW-Erwärmung des kunsthistorischen Holzkästchens ist in Abb. 62 dargestellt. Das Versuchsobjekt wurde in einen speziellen Vliesstoff (Material Polyethylen, im Museumsbereich vielfach eingesetzt) eingeschlagen, so dass Beschädigungen durch die Handhabung und durch Abrieb an den Holzpellets ausgeschlossen

werden konnten. Auf die Oberfläche des Kästchens wurden die verwendeten FOS mit Hilfe eines gegenüber Hochfrequenz transparenten Klebandes (Material PTFE) aufgebracht. Besonders an den vier Eckbereichen, welche in der gewählten Versuchsanordnung parallel zu den Feldlinien ausgerichtet sind, wurde eine detaillierte Temperaturmessung realisiert (vgl. Ergebnisse und Diskussion der Simulationsrechnungen).



- Verteilung von 22 FOS im Holzvolumen des Nachbaukästchens
- Verteilung von 22 FOS auf der Oberfläche des originalen Holzkästchens

Abb. 62 Platzierung der beiden Holzkästchen in der Schüttbettmatrix (*links*), mit Nadelholzpellets gefüllte Probeobjekte (*oben rechts*) sowie eine Detaildarstellung der Verteilung der FOS an den Eckbereichen (parallele Ausrichtung der aufgetragenen Metallschichten zum Feldverlauf) des originalen Holzkästchens und des Nachbaus (*unten rechts*)

6.5.5.5. Wesentliche experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen des Erwärmungsversuches wurde der Leistungseintrag manuell gesteuert, um Überhitzungen zu vermeiden. In Abb. 63 sind das Erwärmungsverhalten sowohl für das Original- als auch für das Nachbaukästchen anhand der Temperaturdifferenzen und die zeitliche Entwicklung der RW-spezifischen Parameter (RF-Leistung und RF-Spannung) dargestellt. Auf eine detaillierte Darstellung der Verläufe der einzelnen FOS für beide Probekörper wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit an dieser Stelle verzichtet. Die RF-spezifischen Parameter wurden in Abb. 63 im rechten Diagramm dargestellt und sind auf Grund der parallelen RW-Behandlung für beide Kästchen identisch.

Die Sensoren $T_1 - T_4$ repräsentieren die vier Eckbereiche des originalen Holzkästchens (T_5 und T_6 sind zusätzlich am Eckbereich von T_4 angebracht [vgl. Abb. 62]). Des Weiteren werden in beiden Diagrammen die Mittelwerte der Oberflächentemperaturen an der Oberseite ($T_{m,Goldrand\ oben}$), an der Unterseite ($T_{m,Goldrand\ unten}$), auf den vier seitlichen Verzierungen

($T_{m,Verzierung}$) für das originale Kästchen sowie die mittlere Matrixtemperatur an den vier Nägeln ($T_{m,Nägel}$) und dem oberen Bereich des Randes ($T_{m,Alurand\ oben}$) des nachgebauten Holzkästchens dargestellt.

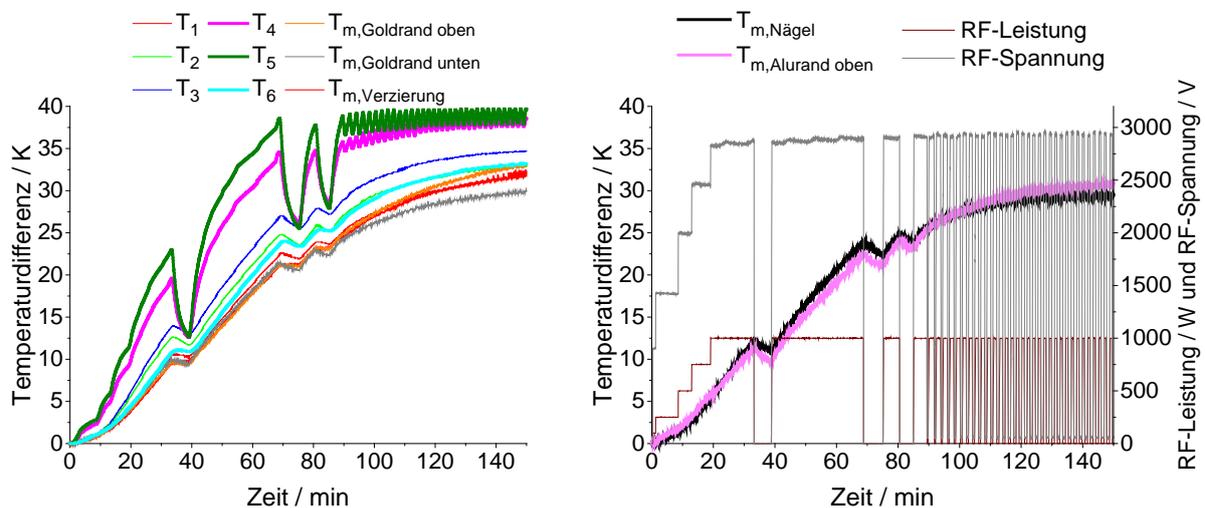


Abb. 63 Zeitliche Verläufe der Temperaturdifferenzen ausgewählter faseroptischer Temperatursensoren am Originalkästchen (*links*) und dem nachgebauten Kästchen sowie der RF-Leistung und RF-Spannung (*rechts*)

Der RF-Leistungseintrag wurde bis zum Zeitpunkt $t = 33$ min manuell gesteuert und dabei stufenweise erhöht (100 W, 250 W, 500 W, 750 W und 1000 W), um schnell auf eine unerwünschte Überhitzung reagieren zu können. Die Temperaturverläufe für die einzelnen am originalen Kästchen angeordneten Sensoren zeigen einen differenzierten Verlauf. Besonders der Bereich um die Sensoren T_4 und T_5 weist eine erhöhte Energieeinkopplung auf, die sich in einer deutlich schnelleren Erwärmung widerspiegelt. Die anfänglichen Verläufe sind durch eine deutlich höhere Aufheizrate gekennzeichnet. Später gleichen sich die Aufheizraten, vermutlich bedingt durch den Wärmetransport in die unmittelbare Umgebung, mit denen der anderen Sensoren an, was zu einer annähernd konstanten Temperaturdifferenz führt (z.B. zwischen T_5 und T_3). Bemerkenswert ist, dass ein solches Verhalten für die übrigen an den Ecken angeordneten Sensoren (einschließlich T_6) sowie das als Referenz verwendete Nachbaukästchen nicht beobachtet wurde. Dies deutet auf sehr spezifische Verhältnisse hin, die zu einer so ausgeprägten Überhitzung führen. Dieser Aspekt wird später noch diskutiert.

Um die Risiken für das Originalobjekt zu minimieren und die Inhomogenität bei der Erwärmung zu analysieren, wurde der Versuch nach ca. 33 min unterbrochen. Die in Abb. 62 (*rechts unten*) dargestellte Probekörperecke wurde anschließend freigelegt und einer optischen Kontrolle unterzogen. Es konnte keine Veränderung, z.B. durch lokale Überhitzungen („Brandstellen“), festgestellt werden, so dass der Versuch ab $t = 39$ min unter

Verwendung der softwarebasierten automatischen Leistungsregelung (Maximalleistung $P = 1000 \text{ W}$, definierte Maximaltemperatur 61°C) weitergeführt wurde. Nach dem Erreichen der Maximaltemperatur wurde die Leistung jeweils komplett abgeschaltet. Nachdem die Maximaltemperatur wieder deutlich unterschritten wurde (Temperaturdifferenz in der Regel 2 K), erfolgte ein erneutes automatisches Anschalten der RF-Leistung, so dass sich ein charakteristischer zackenförmiger Verlauf der Temperaturdifferenzen ergibt (vgl. Abb. 63, links). Während die Temperatur im Bereich der kritischen Sensoren (T_4 und T_5) nach dem Abschalten der RF-Leistung kontinuierlich fiel, zeigten die meisten anderen Sensoren einen stetigen weiteren Temperaturanstieg, so dass sich die zum Zeitpunkt $t = 70 \text{ min}$ vorliegende Temperaturdifferenz zwischen maximaler und minimaler Temperatur von anfänglich ca. 16 K bis zum Abschalten der RF-Leistung nach $t = 150 \text{ min}$ auf etwa 9 K reduzierte. Abgesehen von der lokalen Überhitzung wiesen die anderen Sensoren an der Oberseite der Oberkante und an der Unterkante (jeweils Darstellung der Mittelwerte) untereinander eine relativ geringe Temperaturdifferenz auf ($\Delta T = 5 \text{ K}$), was für eine insgesamt homogene Erwärmung abseits der Hot-Spots spricht. Für die Temperaturverläufe im Nachbaukästchen wurden jeweils die Mittelwerte der Sensoren in der Holzmatrix in der Nähe der eingebrachten Nägel sowie der Holzmatrix am oberen Rand zusammenfassend dargestellt. Die Temperaturen zeigen einen annähernd identischen Verlauf mit deutlich geringerer Streuung im Vergleich zu den Sensoren am originalen Holzkästchen, wobei das Temperaturniveau gut übereinstimmte. Bezogen auf eine praktische Umsetzung bietet der Einsatz von Nachbauten somit die Möglichkeit, Temperaturen von originalen Objekten indirekt zu bestimmen, ohne dass eine direkte Temperaturmessung installiert sein muss. Auf dieser Basis kann so das Erreichen der notwendigen Letaltemperatur für Holzschädlinge [12] ($T = 55^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$) im Volumen des originalen Exponats ohne eine invasive Temperaturmessung abgeschätzt werden [12]. Nach Erreichen der Letaltemperatur (in den Abbildungen sind Temperaturdifferenzen zum Versuchsbeginn, d.h. Raumtemperatur mit etwa 22°C , dargestellt) wurde der Versuch beendet.

6.5.5.6. Gesamtbeurteilung des Versuches

Nach Abschluss des Versuches wurde das mit RW thermisch behandelte originale Holzkästchen einer optischen Bewertung unterzogen. Eine analoge Zustandsbeurteilung war bereits vor Versuchsbeginn durchgeführt worden. Obwohl die Behandlung grundsätzlich als erfolgreich anzusehen ist, zeigte eine genauere Analyse kritische Aspekte in Bezug auf eine Überhitzung im Risikobereich der Sensoren T_4 und T_5 . Exemplarisch dafür sind in Abb. 64 zwei ausgewählte Eckbereiche dargestellt. Im Vergleich der Zustände des originalen Holzkästchens vor und nach der RW-Erwärmung lassen sich optische Veränderungen besonders an oberen Eckbereichen feststellen. In diesen Bereichen scheint die aufgebrachte Blattgoldschicht teilweise unterbrochen zu sein. Die entsprechenden Bereiche sind in Abb. 64 farblich gekennzeichnet. Auffällig ist die leichte bräunliche Verfärbung des Eckbereiches T_3 . Diese ist optisch klar erkennbar (rot markiert). Über den in der Nähe positionierten Temperatursensor (T_3) war es nicht möglich gewesen, diese kritische

Überhitzung anhand des Temperaturverlaufs adäquat sichtbar zu machen. Am Eckbereich T_4 ließen sich, obwohl zwei Sensoren (T_4 und T_5) in der Nähe dieses Bereiches deutlich erhöhte Temperaturverläufe zeigten, hingegen keine optischen Veränderungen (Überhitzungen) feststellen (grün markiert).



Abb. 64 Optische Gegenüberstellung von ausgewählten Eckbereichen um die Sensoren T_3 (*links und rechts oben*) und T_4 (*links und rechts unten*) vor und nach der RW-Erwärmung

Ein Vergleich der für die Leistungssteuerung verwendeten faseroptischen Temperaturmessung und der optischen Beurteilung nach dem Versuch verdeutlicht, dass oberflächennahe Einpunkttemperatursensoren in Einzelfällen nur unbefriedigende Ergebnisse bezüglich des realen Temperaturprofils in den Eckbereichen von mit Metall beschichteten Holzprobekörpern liefern können. Hinzu kommt, dass durch die begrenzte Anzahl von Messpunkten bzw. Sensoren keine lückenlose Überwachung der Oberflächentemperaturen möglich ist. Für eine Klärung des Einsatzpotenzials der RW-Methode ist eine detaillierte Analyse der Ursachen für die Überhitzung, die zu Farbveränderungen führte, notwendig.

6.5.5.7. Analyse der Ursachen für eine erhöhte lokale thermische Belastung

Eine kontrollierte Erwärmung des Holzobjektes mit zahlreichen Verzierungen und Nägeln war prinzipiell möglich und die Temperaturdifferenzen waren im vertretbaren Rahmen, um ohne Schädigung des Kunstgutes eine chemikalienfreie thermische Bekämpfung von

Holzschädlingen zu erreichen. Allerdings wurde punktuell eine nicht direkt mit den Temperatursensoren erfasste Überhitzung in Form einer unerwünschten Materialveränderung (Braunfärbung) nachgewiesen, die aus restauratorischer Sicht nicht vertretbar sein dürfte. Für wertvolle Kunstgüter stellt dieser Befund ein erhebliches Risiko dar. Dieser negative Effekt, der offensichtlich mit der Goldbeschichtung im Zusammenhang steht, widerspricht Experimenten, die mit idealen, ungestörten Blattgoldbeschichtungen und anderen Metallschichten durchgeführt wurden. Auch die bisher vorgestellten Modellierungsarbeiten ließen keine so starke Überhitzung erwarten.

Basierend auf den experimentellen Befunden mit dem kolumbianischen Holzkästchen wurde das Objekt noch einmal einer genaueren Betrachtung unterzogen. Es wurde festgestellt, dass an der kritischen Stelle die Verbindung der Metallschichten durch einen Haarriss von einigen Mikrometern Breite unterbrochen war. Dies hatte offenbar zu der unkontrollierten Erwärmung in diesem Bereich geführt. Ungestörte Schichten wiesen diesen Effekt nicht auf. Diese These wurde mit Hilfe von Simulationsrechnungen überprüft, die schließlich bestätigten, dass bei einer Unterbrechung der Metallbeschichtung besonders in Richtung des äußeren elektrischen Feldes ein verstärkter Energieeintrag in den Rissbereich erfolgt. Wenn man die in den Abb. 30 bis 32 veranschaulichten Aussagen auf den Grenzfall einer schmalen Unterbrechung der Verbindung zwischen Elektrodenplatten überträgt, so erscheint dieses Verhalten plausibel. Eine entsprechende Modellierung, bei der die Bedingungen äquivalent zu denen in Abb. 60 bzw. 61 gewählt wurden, ist in Abb. 65 veranschaulicht.

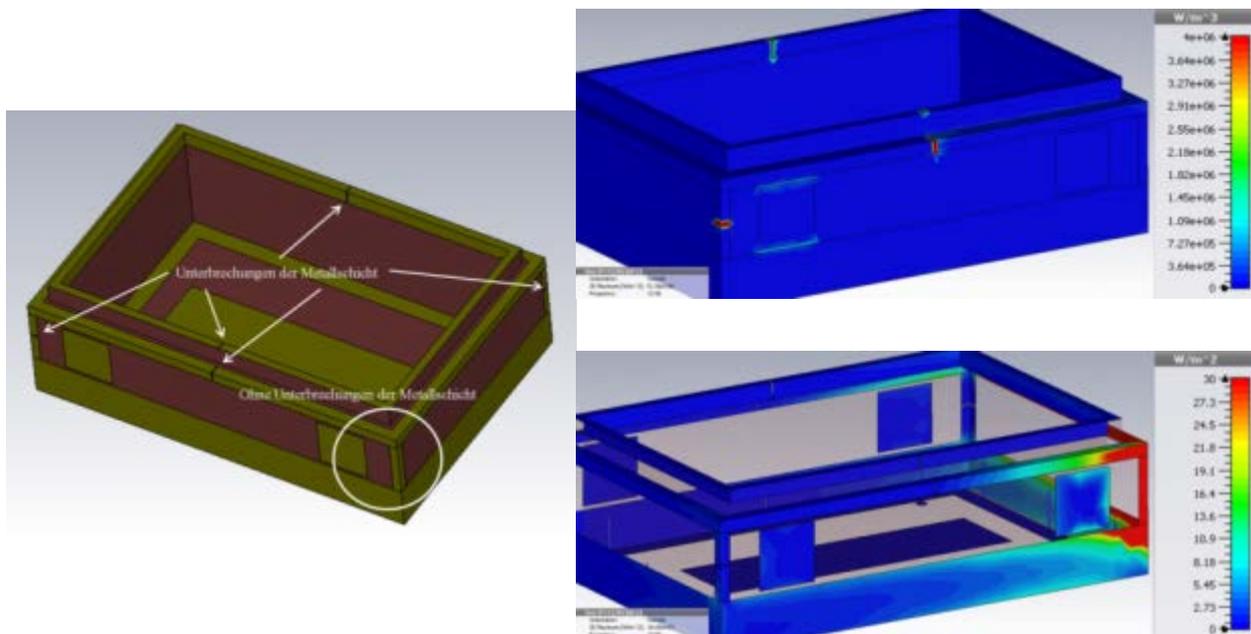


Abb. 65 Verwendetes Modell für die CST-Modellierung (*links*) mit der Kennzeichnung der Unterbrechungen der Metallschicht und der nicht unterbrochenen Bereiche sowie die 3D-Ansicht des Kästchens mit dargestellter PLD im Holzvolumen (*oben rechts*) und der SPL (*unten rechts*)

Dieser experimentelle Befund und auch die entsprechende Modellierung sind für die Implementierung der RW-Technologie zur thermischen Bekämpfung von Holzschädlingen an sensiblen, mit Metall beschichteten Holzobjekten als kritisch anzusehen, so dass zum derzeitigen Projektzeitpunkt weitere Lösungsansätze geprüft werden müssen, um diese Einschränkung zu überwinden bzw. klar abzugrenzen, wann die Risiken für eine RW-basierte Behandlung zu hoch sind. Es wird gegenwärtig davon ausgegangen, dass bei historischen Objekten eine Rissbildung in einer metallischen Beschichtung nie ausgeschlossen werden kann, so dass in diesen Fällen auf alternative Behandlungsverfahren ausgewichen werden sollte.

6.5.6. Erwärmung historischer Möbelstücke der Stiftung Schloss Friedenstein

6.5.6.1. Überblick über die Untersuchungen

In diesem Abschnitt soll exemplarisch die RW-Erwärmung zweier historischer Möbelstücke aus dem Inventar der Stiftung Schloss Friedenstein in Gotha dargestellt werden, wobei eine Schädlingsbekämpfung simuliert wurde. Dabei handelte es sich um eine Fußbank aus der Mitte des 19. Jahrhunderts und einen Tisch aus der Zeit Anfang des 20. Jahrhunderts (Abb. 66).



Abb. 66 Mittels RW kontrolliert erwärmte Möbelstücke aus dem Bestand der Stiftung Schloss Friedenstein Gotha: Tisch (*links*) und Fußbank (*rechts*)

Beide Möbelstücke besitzen einen lackierten Korpus aus Weichholz (alle Angaben entsprechend der übermittelten Unterlagen), an denen kleine Ausflughöcher von Anobien zu sehen sind. Die Verbindungen der Holzeinzelteile sind überwiegend als Verleimung ausgeführt. An einigen Stellen findet man kleine Nägel im Holz. Der Fußhocker weist zusätzlich ein Furnier aus Nussbaum auf und ist mit einem Stoffbezug bespannt. Die Tischplatte ist mit einem Messingblech überzogen, welches am Rand mithilfe eines Messing-Rings und Ziernägeln befestigt ist. Der Tisch besitzt eine Höhe von ca. 65 cm, einen Durchmesser von ca. 50,5 cm und eine Masse von 6,55 kg. Der Fußhocker hat die Maße von

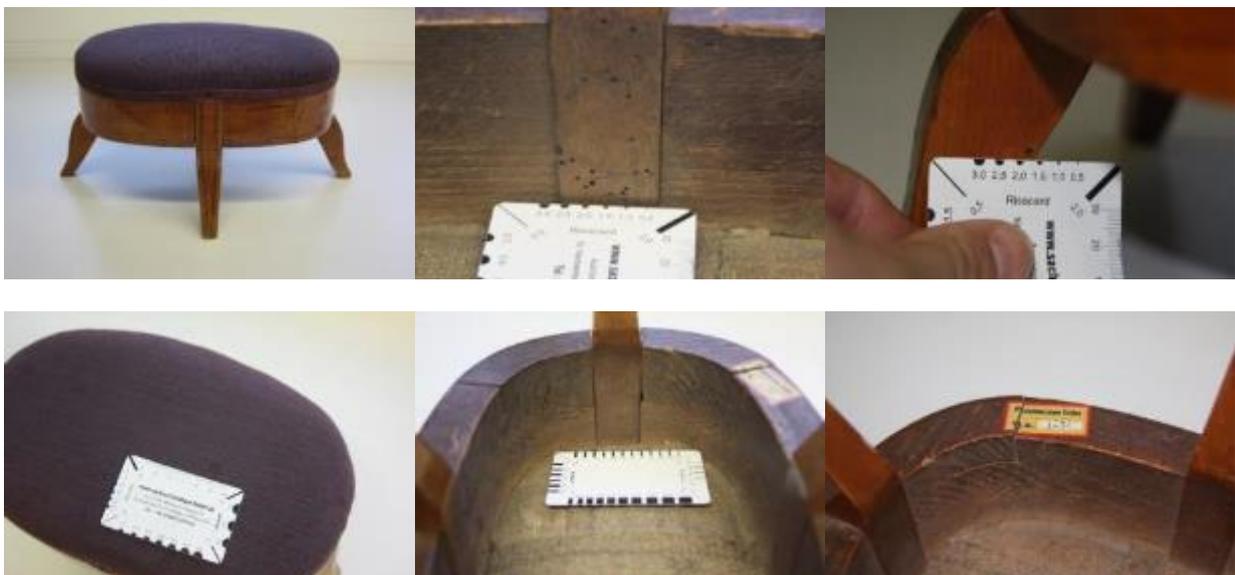
ca. 38 cm x 27 cm x 19 cm (Länge x Breite x Höhe) und eine Masse von 1,22 kg. Beide Objekte zeigen Gebrauchs- und Alterungsspuren, kleine Kratzer und Risse sowie den schon erwähnten Larvenfraß. Besonderheiten für die Behandlung in der RW-Anlage stellen bei diesen beiden Objekten zum einen die Messingplatte des Tisches dar und zum anderen der Schellack des Fußhockers, welcher bei Temperaturen oberhalb von ca. 65°C aufweichen kann. Beide Möbelstücke besitzen nur wenige metallische Verbindungsmittel, welche bei günstiger Ausrichtung im RW-Feld keinen negativen Einfluss auf den Erwärmungsprozess bzw. auf das Material haben sollten.

Für die Versuchsdurchführung wurde die RW-Anlage der HTWK Leipzig (RF-3) genutzt. Nach Rücksprache mit der Stiftung Schloss Friedenstein in Gotha konnten für die Temperaturmessung Bohrlöcher in die Objekte eingebracht werden. Der Versuchsaufbau wird nachfolgend detailliert erläutert.

6.5.6.2. Radiowellen-Erwärmung der Holzbank

Die Holzbank ist in Abb. 67 nochmals in verschiedenen Detailansichten dargestellt. Außerdem ist das Dokumentationsblatt aufgeführt.

Der Elektrodenabstand betrug für diesen Versuch 30 cm und die Schüttbetthöhe 65 cm, so dass ein Volumen von rund 0,22 m³ (entspricht ca. 144 kg Holzpellets mit 1,2 kg Probekörper) erwärmt wurden. Zur Überwachung der Temperatur werden im Holzkörper der Fußbank 13, im Polster 5, auf der Oberfläche 7 und im Schüttbett 5 faseroptische Einpunktsensoren positioniert (Abb. 68). Der Probekörper wurde mit seinem Zentrum mittig zwischen den Elektroden auf halber Schüttbetthöhe (h = 32 cm) platziert, so dass er mit der stoffbezogenen Fläche parallel zur spannungsführenden Elektrode ausgerichtet war. Zum Schutz des Stoffbezugs und des Schellacks wurde das Möbelstück mit einem PE-Vlies (Tyvek PE Soft) umwickelt.



Zustand			
<input checked="" type="checkbox"/> 1-Alterungsspuren	<input type="checkbox"/> 11-Farbmittelverwischung	<input type="checkbox"/> 31-Fehlstelle	<input type="checkbox"/> 41-Montierung
<input checked="" type="checkbox"/> 2-Gebrauchsspuren	<input type="checkbox"/> 12-Farbmittelverlust	<input type="checkbox"/> 32-fehlende Teile	<input type="checkbox"/> 42-Ergänzung
<input type="checkbox"/> 3-Griffspuren	<input checked="" type="checkbox"/> 13-Fleck	<input checked="" type="checkbox"/> 33-Riss	<input type="checkbox"/> 43-Altrestaurierung
<input type="checkbox"/> 4-Wellen	<input type="checkbox"/> 14-Schimmel	<input type="checkbox"/> 34-Einstich	<input type="checkbox"/> 44-restauriert
<input type="checkbox"/> 5-Falten	<input type="checkbox"/> 15-Verfärbung	<input type="checkbox"/> 35-Kratzer	<input type="checkbox"/> 45-Rahmen
<input type="checkbox"/> 6-Staub	<input type="checkbox"/> 16-Vergilbung	<input type="checkbox"/> 36-Bruch/Sprung	<input type="checkbox"/> 46-Verglasung
<input type="checkbox"/> 7-	<input type="checkbox"/> 17-Verbräunung	<input type="checkbox"/> 37-Korrosion	<input type="checkbox"/> 47-Podest/Socket
<input type="checkbox"/> 8-	<input checked="" type="checkbox"/> 18- Entfärbung/Ausbleichung	<input checked="" type="checkbox"/> 38-Tierfraß	<input type="checkbox"/> 48-Retusche
<input type="checkbox"/> 9-	<input type="checkbox"/> 19-	<input type="checkbox"/> 39-Abspliß	<input type="checkbox"/> 49-restaurierter Sprung
<input type="checkbox"/> 10-	<input type="checkbox"/> 20-	<input type="checkbox"/> 40-Glasurabschüfung	<input type="checkbox"/> 50-

weitere Angaben / nähere Beschreibung des Zustands

Korpus Weichholz, verleimt, Furnier Nussbaum mit dunkel eingelegten Streifen an den Beinen;
Schellack;
Polsterung, Bezug blassila Stoffbezug;

diverse Ausfluglöcher von Anobien (38)
Bestoßungen an den Kanten, Schwundrisse bei den Verklebungen im Korpus, an zwei Stellen Risse im
Furnier (33)
Stoffbezug ausgebleicht (18), fleckig (13)

Abb. 67 Fußbank mit unterschiedlichen Ansichten und Darstellung von Schadstellen durch Anobienbefall an der Innenseite des Holzkörpers (*oben Mitte*) sowie die von der Stiftung Schloss Friedenstein übermittelten Dokumentationsunterlagen

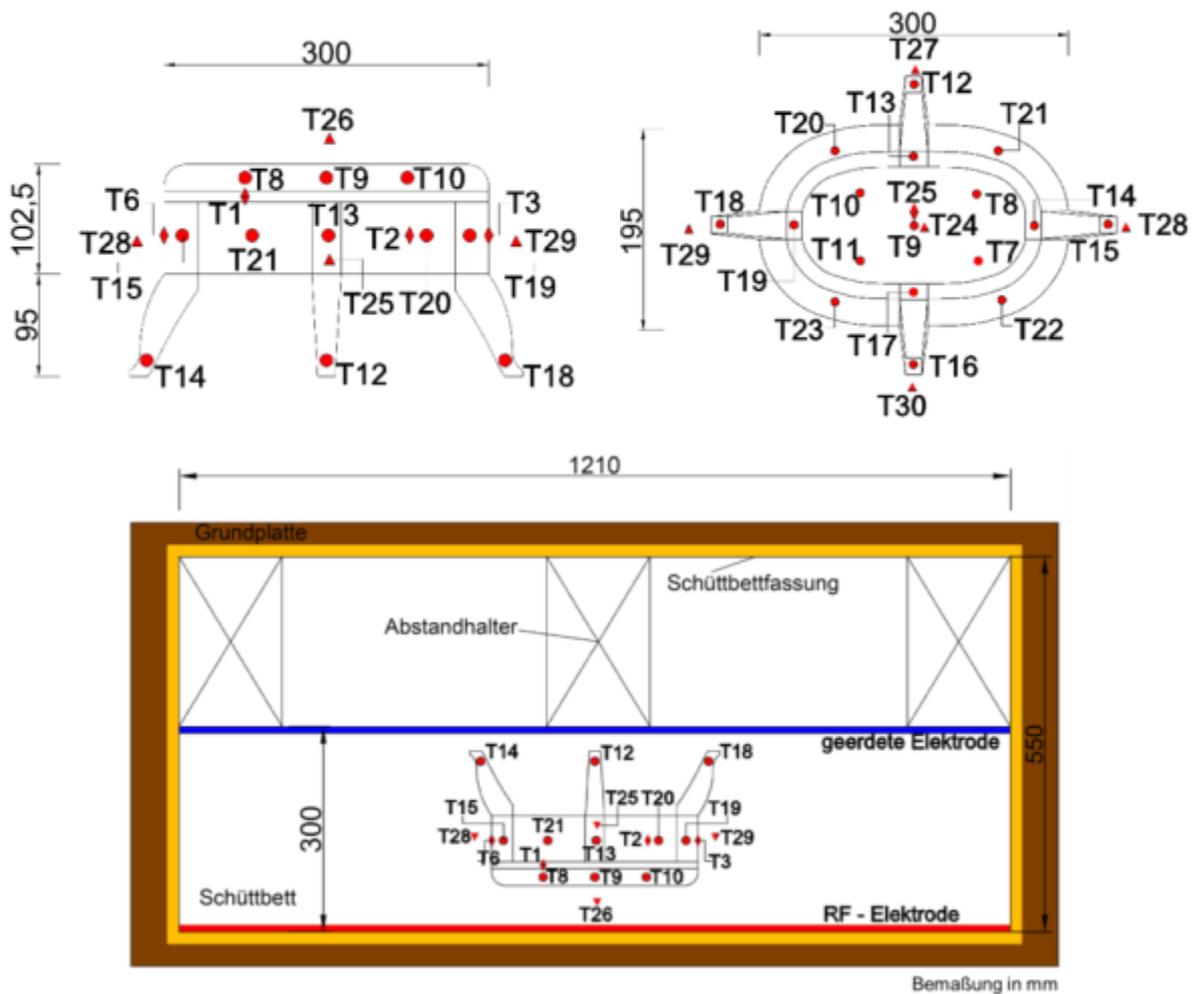


Abb. 68 Übersicht über die Verteilung der im Probekörper und im Schüttbett eingebrachten faseroptischen Temperatursensoren für die RW-Erwärmungsversuche an der Holzbank sowie deren Lage im Schüttbett

Der Versuch wurde zu Beginn mit einer konstanten RF-Leistung von 4 kW durchgeführt. Zur Vermeidung von Temperaturen oberhalb von 70°C wurde eine softwarebasierte Temperaturbegrenzung für den Leistungseintrag genutzt. Nach ca. 40 min war die Zieltemperatur von 60°C in der Holzmatrix erreicht. Diese konnte im Anschluss mit geringem Energieeintrag für 60 min aufrechterhalten werden. Der maximale Temperaturunterschied ΔT im Holzkörper am Ende der Anfangsphase betrug ca. 10 K, was für eine relativ homogene Erwärmung spricht.

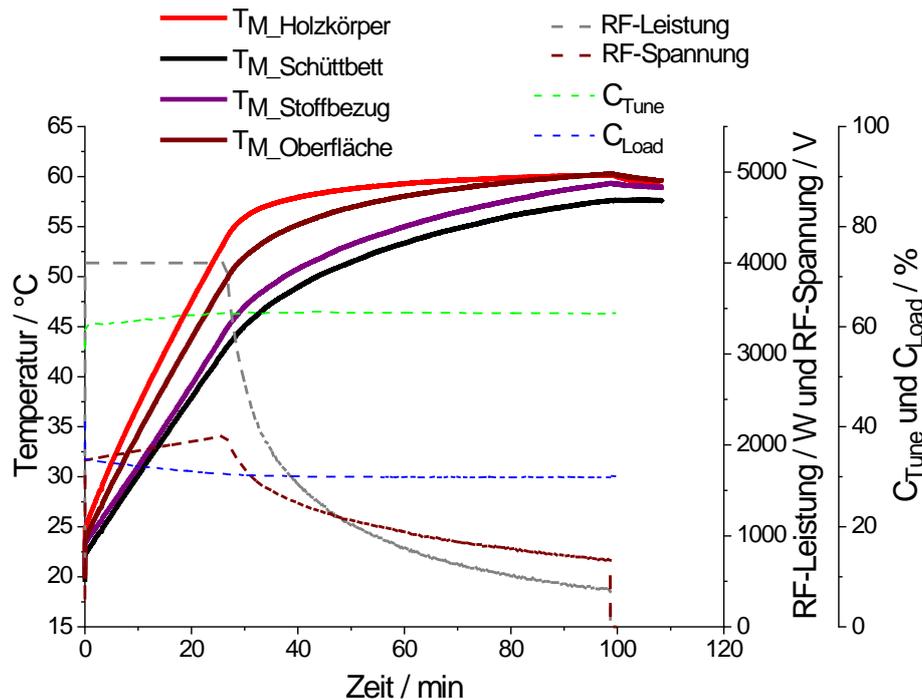


Abb. 69 Zeitliche Verläufe der mittleren Temperatur im Schüttbett, von Temperatursensoren auf der Holzoberfläche, im Polster und im Holz des Probekörpers, der RF-Leistung und der RF-Spannung während der RW-Erwärmung der Fußbank

6.5.6.3. Radiowellen-Erwärmung des Holztischs

In einem weiteren Versuch zum thermischen Holzschutz wurde der Holztisch (Detailansichten in Abb. 70) kontrolliert mit RW erwärmt. Der Elektrodenabstand und die Schüttbetthöhe betragen bei diesen Versuch 70 cm bzw. 60 cm (Gesamtvolumen rund 0,4 m³, ca. 254 kg Holzpellets und 6,5 kg Probekörper). Im Holzkörper des Tisches wurden 17, auf der Oberfläche von Holz und Messingplatte 9 und im Schüttbett 4 faseroptische Einpunktsensoren eingesetzt (Abb. 71).



Zustand

<input checked="" type="checkbox"/> 1-Alterungsspuren	<input type="checkbox"/> 11-Farbmittelverwischung	<input type="checkbox"/> 31-Fehlstelle	<input type="checkbox"/> 41-Montierung
<input checked="" type="checkbox"/> 2-Gebrauchsspuren	<input type="checkbox"/> 12-Farbmittelverlust	<input type="checkbox"/> 32-fehlende Teile	<input type="checkbox"/> 42-Ergänzung
<input type="checkbox"/> 3-Griffspuren	<input checked="" type="checkbox"/> 13-Fleck	<input type="checkbox"/> 33-Riss	<input type="checkbox"/> 43-Altrestaurierung
<input type="checkbox"/> 4-Wellen	<input type="checkbox"/> 14-Schimmel	<input type="checkbox"/> 34-Einstich	<input type="checkbox"/> 44-restauriert
<input type="checkbox"/> 5-Falten	<input type="checkbox"/> 15-Verfärbung	<input checked="" type="checkbox"/> 35-Kratzer	<input type="checkbox"/> 45-Rahmen
<input type="checkbox"/> 6-Staub	<input type="checkbox"/> 16-Vergilbung	<input type="checkbox"/> 36-Bruch/Sprung	<input type="checkbox"/> 46-Verglasung
<input checked="" type="checkbox"/> 7-Dellen	<input type="checkbox"/> 17-Verbräunung	<input type="checkbox"/> 37-Korrosion	<input type="checkbox"/> 47-Podest/Sockel
<input type="checkbox"/> 8-	<input type="checkbox"/> 18- Entfärbung/Ausbleichung	<input checked="" type="checkbox"/> 38-Tierfraß	<input type="checkbox"/> 48-Retusche
<input type="checkbox"/> 9-	<input type="checkbox"/> 19-	<input type="checkbox"/> 39-Abspliß	<input type="checkbox"/> 49-restaurierter Sprung
<input type="checkbox"/> 10-	<input type="checkbox"/> 20-	<input type="checkbox"/> 40-Glasurabschüfung	<input type="checkbox"/> 50-

weitere Angaben / nähere Beschreibung des Zustands

Korpus Weichholz, verleimt;
 dunkler Lack;
 Tischplatte mit Messingblech überzogen, mit Ziernägeln befestigt;
 diverse Ausfluglöcher von Anobien (38)
 Bestoßungen an den Kanten, Schwundrisse bei den Verklebungen im Korpus, Stoffbezug ausgebleichen
 Messingplatte verschmutzt, mit Oxidationsspuren, Dellen und Kratzer in der Oberfläche

Abb. 70 Tisch mit unterschiedlichen Ansichten und Darstellung von Schadstellen durch im Messingblech (*Mitte*) sowie die von der Stiftung Schloss Friedenstern übermittelten Dokumentationsunterlagen

Der Tisch wurde mit seiner Mittelachse ($h = 30 \text{ cm}$) zentral so zwischen den Elektroden platziert, dass die Tischplatte mit dem Messingblech parallel zur geerdeten Elektrode ausgerichtet war.

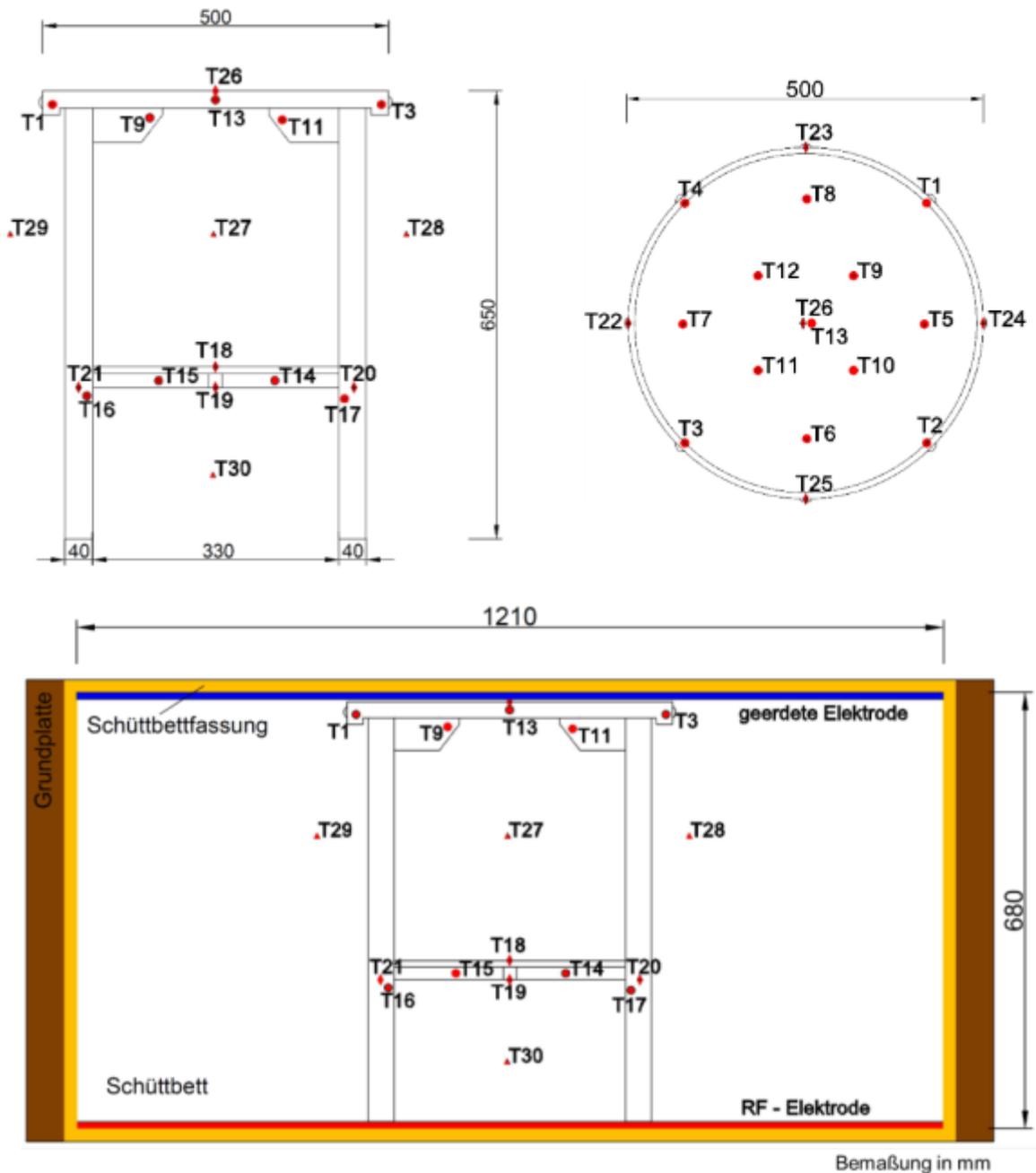


Abb. 71 Übersicht über die Verteilung der im Probekörper und im Schüttbett eingebrachten faseroptischen Temperatursensoren für die RW-Erwärmungsversuche am Holztisch sowie dessen Lage im Schüttbett

Der Versuch wurde mit einer konstanten RF-Leistung von 4 kW gestartet. Nach kurzer Zeit wurde die Leistung auf 5 kW erhöht. Die Temperaturregelung und Vermeidung von Überhitzung wurden wie bereits mehrfach beschrieben durch die Leitsystemsoftware umgesetzt. Nach ca. 90 min war die Zieltemperatur von ca. 60°C im Holzkörper erreicht. Diese wurde dann für 60 min gehalten. Durch die feldabschirmende Wirkung der metallischen Tischplatte war die dielektrische Erwärmung des Holzes im Bereich direkt unter der Platte etwas geringer (Abb. 72).

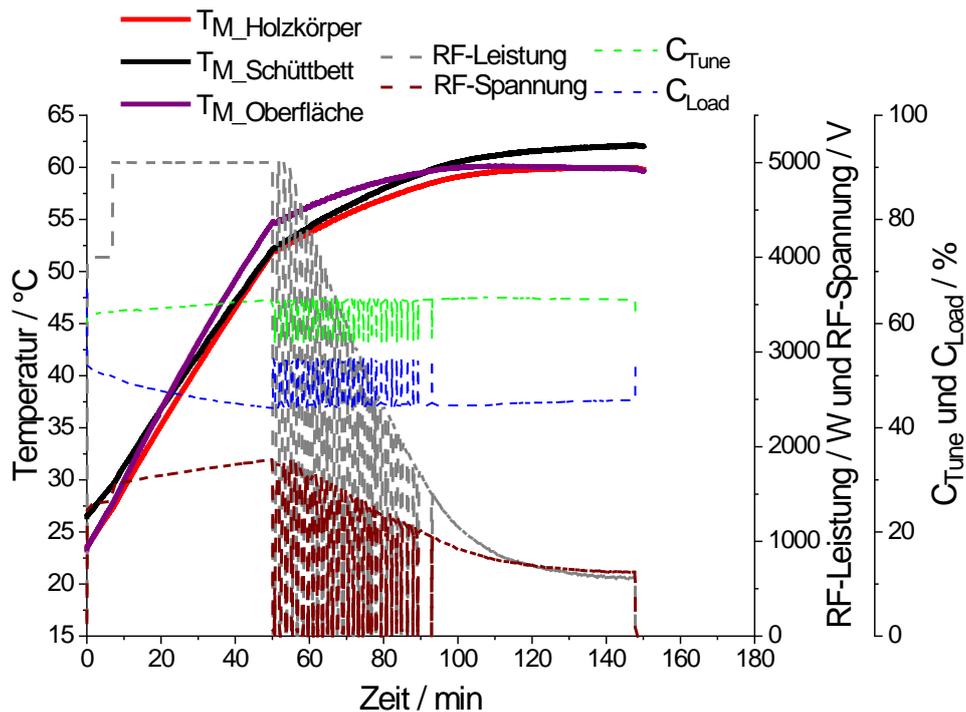


Abb. 72 Zeitliche Verläufe der Temperatur für die Sensoren im Schüttbett (Mittelwert), unter der metallischen Tischplatte und im Probekörper, der RF-Leistung und der RF-Spannung

6.5.6.4. Praktikabilität der Erwärmung von Möbelstücken mit Radiowellen

Durch die beiden exemplarisch dargestellten Erwärmungsversuche konnte demonstriert werden, dass die RW-Technologie für mehrkomponentige historische Möbelstücke aus Holz und andere Materialien anwendbar ist. Beide Objekte wiesen vor den Versuchen bereits Gebrauchsspuren, Risse und Ausflüglöcher von Anobien auf.

Durch den temperaturempfindlichen Schellack der Fußbank, den verwendeten Leim (Glutin- oder Kaseinleim) und die große mit Messing beschlagene Platte des Tisches ergaben sich für die Versuche unterschiedliche Herausforderungen. Zum einen musste die Temperatur für den Schellack und den Leim auf Temperaturen von maximal 65°C begrenzt werden. Zum anderen wurde die Messingplatte des Tisches so ausgerichtet, dass diese auf das elektromagnetische Feld keinen negativen Einfluss hinsichtlich einer möglichen Überhitzung nahm.

Beiden Anforderungen konnte nachgekommen werden. Die gemessenen Temperaturen im Erwärmungsversuch der Fußbank haben die Anforderungen an eine effektive Schädlingsbekämpfung erfüllt und gleichzeitig keine Schäden am historischen Lack oder den Verleimungen hervorgerufen. Auch am Stoffbezug oder dem Holzkörper selbst konnten keine negativen Auswirkungen der RW-Behandlung beobachtet werden. Am Holztisch zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier fiel jedoch auf, dass einige Temperatursensoren auf Werte von über 70°C während des Versuchs anstiegen, wenn die Letaltemperatur überall erreicht werden sollte. Durch den kurzen Abstand der Tischbeine zu den Elektroden kam es innerhalb

dieser zu einer stärkeren Erwärmung als zum Beispiel in der Nähe der Mittelplatte des Tisches. Durch die Temperaturerfassung und die automatische Leistungssteuerung konnten diesem Umstand aber durch ein Begrenzen der Leistung entgegengewirkt und ein Überhitzen der Bereiche vermieden werden. Mit Hilfe einer größeren Schüttbetteinheit für die Erwärmung sollte sich dieser Effekt minimieren lassen. Der Messingbeschlag der Tischplatte hatte durch die senkrechte Ausrichtung zum elektromagnetischen Feld bzw. zur parallelen Anordnung in Bezug auf die Elektroden keinen negativen Einfluss auf die Erwärmung. Auch kleinere Metallobjekte im Holz zeigten keine Überhitzungserscheinungen. Die Erwärmungsversuche können damit insgesamt als positiv und gelungen eingestuft werden.

6.6. Erwärmung anderer relevanter Materialien neben Holz

6.6.1. Motivation und Versuchsdurchführung

Neben Holz können auch weitere organische Materialien Nahrungsgrundlage für verschiedene Schädlingsarten bieten. Nachfolgend werden unterschiedliche Materialien wie beispielsweise Leder, Schafsfell und Leinenstoff auf ihre dielektrische Erwärmbarkeit mittels RW-Technologie im verwendeten Anlagenaufbau (RF-2) untersucht.

Die Anordnung der Temperaturmesstechnik wurde für alle Versuche in der bisher genutzten Schüttbettmatrix von Nadelholzpellets (Schütthöhe 90 mm) mit der Temperaturregelung analog zu den Vorversuchen übernommen. Die Regelung der Zieltemperatur von ca. $T = 60^{\circ}\text{C}$ erfolgte anhand zweier Sensoren, welche jeweils in der Nähe auf der Unter- und Oberseite des zu erwärmenden Materials angebracht waren. Für die Untersuchungen wurden quadratische Probekörper (Abmessungen: $150 \times 150 \text{ mm}^2$) des jeweiligen Stoffs in der Schüttbettmitte ($h = 45 \text{ mm}$) positioniert. In die Schüttbettmatrix über und unter dem Material wurden jeweils fünf faseroptische Einpunktsensoren eingebracht. Weiterhin wurden vier optische Sensoren neben den Probekörpern in eine Schüttbetttiefe von etwa 45 mm eingesetzt. Die Temperaturen der Materialien konnten direkt im Schafsfell und zwischen zwei Schichten des Leders und des Leinenstoffs mit der 1D-Temperaturmessfaser in Messabständen von 5 mm ermittelt werden. Für die Versuche zur Erwärmung von Leinen und Leder wurden jeweils zwei gleichgroße Probestücke übereinander gelegt, so dass die 1D-Temperaturmessfaser zwischen beiden Schichten angeordnet werden konnte. Für den RW-Erwärmungsversuch des Schafsfells wurde die Temperaturmessfaser zwischen die einzelnen Fellfasern, direkt auf der Oberfläche des Fells, positioniert.

6.6.2. Radiowellen-Erwärmung von Leder

Für die Untersuchung des Leders wurden, wie in Abb. 73 gezeigt, zwei quadratischen Stücke übereinander gelegt und mit einer 1D-Temperaturmessfaser mit jeweils vier Faserlängen (L_1 bis L_4) gleichverteilt versehen. Nach der Einbringung der Messfaser wurde das zweite

Gegenstück an den Rändern mit dem unteren Abschnitt mit Hilfe von HF-transparentem Klebeband fixiert.



Abb. 73 Positionierung der vier Messabschnitte der Messfaser für die 1D-Temperaturmessungen zwischen zwei übereinander liegenden Lederstücken

In Abb. 74 sind die Temperaturverläufe der faseroptischen Einpunktsensoren auf der Ober- und Unterseite des Materials ($T_{\text{Leder-OF,unten}}$; $T_{\text{Leder-OF,oben}}$), deren Mittelwerte ($T_{\text{mLeder-OF}}$) sowie die mittlere Temperatur des Schüttbetts über dem Material in einer Tiefe von 30 mm ($T_{\text{mMatrix,oben}}$), unter dem Material in einer Tiefe von 60 mm ($T_{\text{mMatrix,unten}}$) und neben dem Leder in 45 mm Tiefe ($T_{\text{mMatrix,neben}}$) graphisch über die Versuchszeit dargestellt.

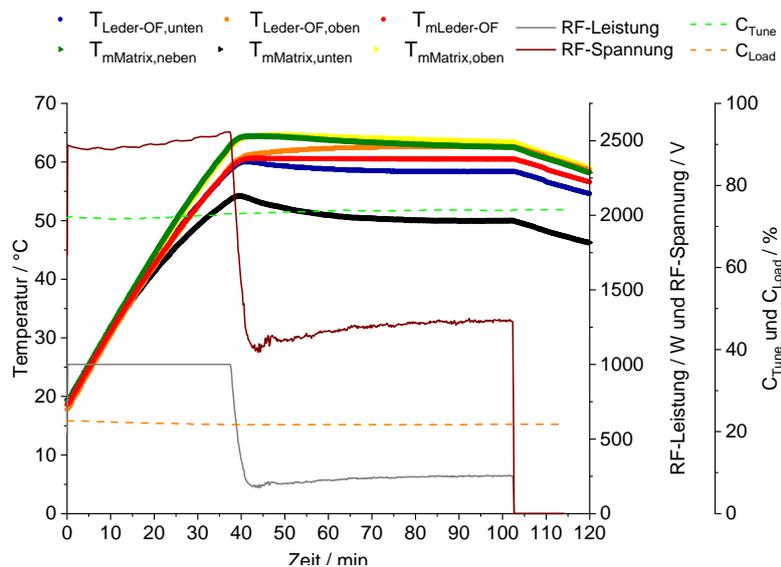


Abb. 74 Verläufe der Temperaturen in der Nähe des Leders und in der Schüttbettmatrix, der eingebrachten RF-Leistung und RF-Spannung sowie die Verläufe der Anpassparameter C_{Tune} und C_{Load} über den gesamten Erwärmungszeitraum

Die Temperaturverläufe zeigen, dass beidseitig eine gleichmäßige Erwärmung der Lederoberfläche ($T_{\text{Leder-OF,unten}} \approx T_{\text{Leder-OF,oben}}$) mit einem maximalen Temperaturunterschied im gesamten Versuchsverlauf von ca. 4 K stattfindet. Die Temperaturen der Schüttbettmatrix über und neben dem Leder ($T_{\text{Matrix,oben}}, T_{\text{Matrix,neben}}$) verlaufen ohne große Abweichungen zueinander und liegen am Ende der Haltezeit nahezu auf einem gleichen Niveau wie die obere Lederoberfläche ($T = 62^\circ\text{C}$). Der Verlauf der Temperatur der Schüttmatrix unter dem Leder ($T_{\text{Matrix,unten}}$) zeigt über die gesamte Haltezeit eine deutliche Abweichung zu den restlichen Sensoren. Wie auch in den vorangegangenen Versuchen liegt ein erheblicher Temperaturunterschied (von bis zu 13 K) innerhalb des Schüttbetts vor (Vergleich zwischen $T_{\text{Matrix,oben}}$ und $T_{\text{Matrix,unten}}$), was wahrscheinlich auf Wärmeverluste nach außen zurückzuführen ist. Die Temperaturen im Material können mit zweidimensionalen Temperaturdarstellungen zum Beginn und Ende der isothermen Phase visualisiert werden (Abb. 75). Die Längen L_1 bis L_4 sind als Aufsicht dargestellt und ermöglichen eine Darstellung der Temperaturverteilung über die Fläche des Materials.

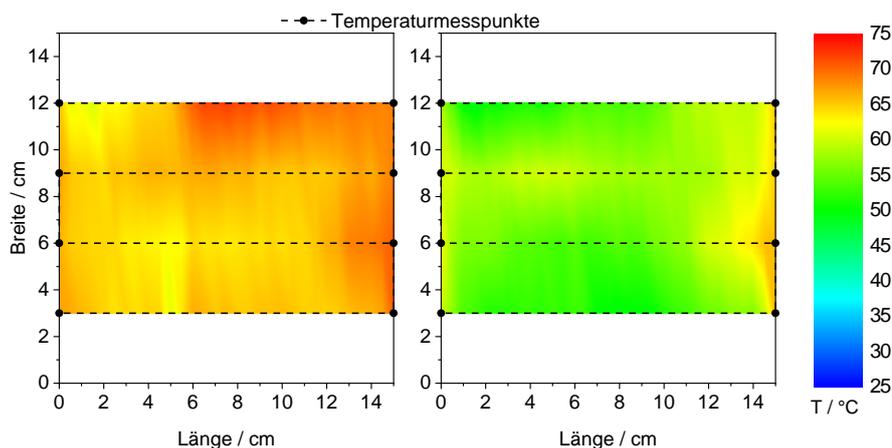


Abb. 75 Darstellung der gemessenen Temperaturen zwischen zwei Lederschichten durch die 1D-Temperaturmessfasern als zweidimensionaler Temperaturplot in der Draufsicht: zu Beginn der isothermen Phase bei $t = 39$ min, $E = 0,65$ kWh mit einem leichten Überschwingen der Temperatur (*links*) und nach einer Haltezeit der Zieltemperatur ($T = 61^\circ\text{C}$) von 1 h bei $t = 105$ min, $E = 0,9$ kWh (*rechts*)

Grundsätzlich konnte die dielektrische Erwärmbarkeit des Leders mit RW nachgewiesen werden, wobei geometrische und prozesstechnische Anpassungen noch eine Erhöhung der Homogenität der Erwärmung ermöglichen.

6.6.3. Radiowellen-Erwärmung von Schafsfell

Die 1D-Temperaturmessfaser wurde bei diesem Versuch über vier Faserdurchgänge in das Schafsfell in die Nähe der felleigenen Lederdeckschicht eingelegt (siehe Abb. 76).



Abb. 76 Schafsfell mit der Anordnung der 1D-Temperaturmessfaser (*links*) sowie Platzierung des Probekörpers in der Mitte der Schüttbettmatrix (*rechts*)

Die Temperaturverläufe der faseroptischen Einpunktsensoren auf der Ober- und Unterseite des Materials ($T_{\text{Fell-OF,unten}}$ und $T_{\text{Fell-OF,oben}}$), die Mitteltemperatur ($T_{\text{mFell-OF}}$) sowie die mittleren Temperaturen des Schüttbetts über ($T_{\text{mMatrix,oben}}$), unter ($T_{\text{mMatrix,unten}}$) und neben dem Schafsfell ($T_{\text{mMatrix,neben}}$) sind für gesamte Versuchszeit in Abb. 77 zusammengefasst.

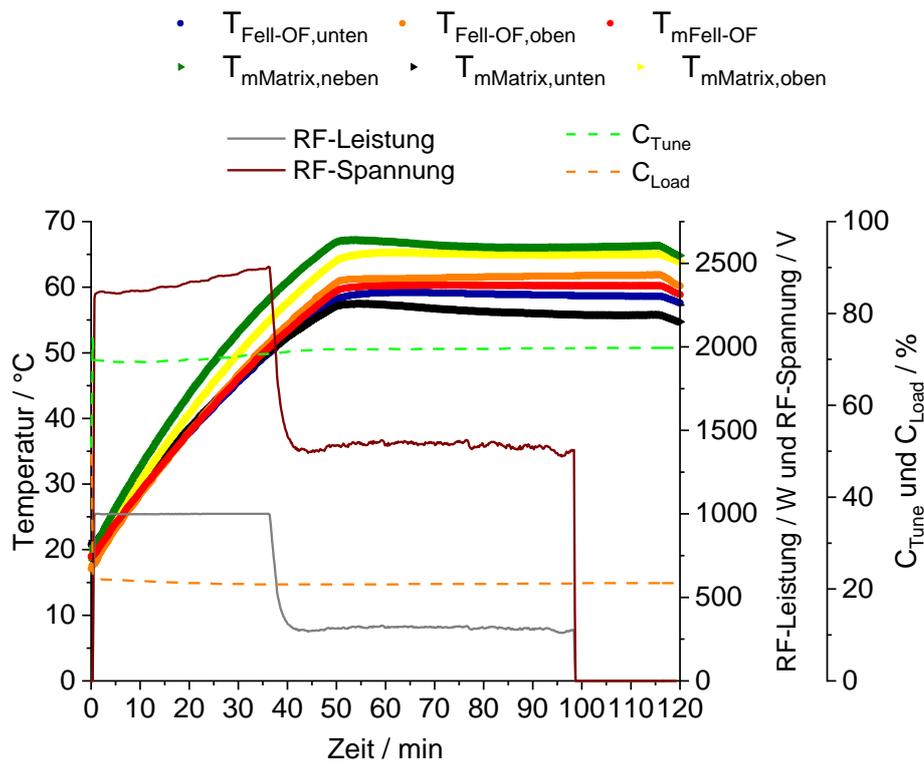


Abb. 77 Verläufe der Temperaturen auf der Oberfläche des Schafsfells und in der Schüttbettmatrix, der eingebrachten RF-Leistung und RF-Spannung sowie die Verläufe der Anpassparameter C_{Tune} und C_{Load} über den gesamten Erwärmungszeitraum

Zu Beginn der Haltezeit bei Erreichen der Zieltemperatur waren nur geringe Abweichungen zwischen den Temperaturen auf den Oberflächen des Probekörpers ($T_{\text{Fell-OF,unten}}$ und $T_{\text{Fell-OF,oben}}$)

$t_{F,oben}$) und der darunterliegenden Schüttbettmatrix ($T_{m_{Matrix,unten}}$) zu konstatieren. Die Homogenität der Erwärmung des Schüttbettes war ebenfalls gut.

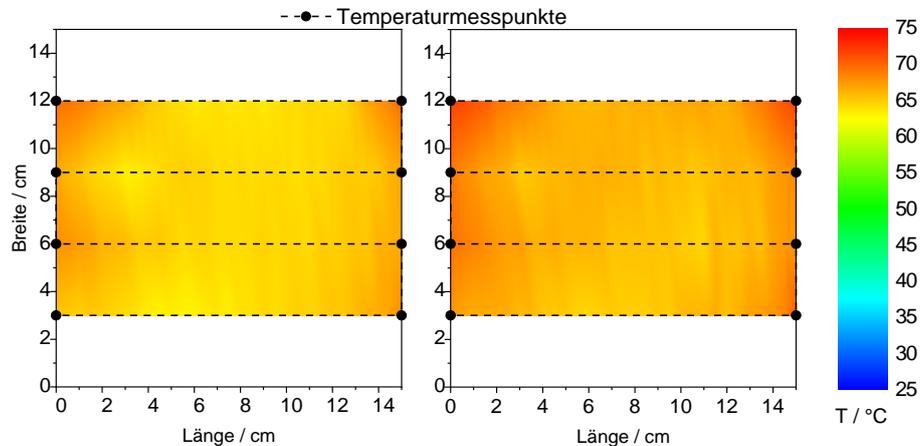


Abb. 78 Darstellung der gemessenen Temperaturen zwischen im Schafsfell durch die 1D-Temperaturmessfasern als zweidimensionaler Temperaturplot in der Draufsicht: zu Beginn der isothermen Phase bei $t = 53,5$ min, $E = 0,86$ kWh (*links*) und nach einer Haltezeit der Zieltemperatur ($T = 61^\circ\text{C}$) von 1 h bei $t = 117$ min, $E = 1,25$ kWh (*rechts*)

Die einzelnen Temperaturverläufe im Fell weisen zu den beiden betrachteten Zeitpunkten $t = 53,5$ min ($T = 61^\circ\text{C} \dots 74^\circ\text{C}$) und $t = 117$ min ($T = 63^\circ\text{C} \dots 69^\circ\text{C}$) im Vergleich untereinander kaum bzw. sehr geringe Unterschiede auf, so dass von einer gleichmäßigen Erwärmung des gesamten Schafsfells ausgegangen werden kann (Abb. 78). Die erforderliche Letaltemperatur (in diesem Fall auf $T = 55^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von $t = 1$ h festgelegt) wurde für den gesamten Versuchszeitraum nachgewiesen, was die gute Erwärmbarkeit der Fellprobe mit RW unterstreicht.

6.6.4. Radiowellen-Erwärmung von Leinenstoff

Der Versuch zur RW-Erwärmung von Leinenstoff wurde analog zu den beiden vorangegangenen Versuchen durchgeführt. Die Darstellungen in Abb. 79 und 80 repräsentieren wiederum die Anordnung der Temperatursensoren und die Lage der Probe im Schüttbett sowie die Temperaturverläufe an verschiedenen Positionen und die Entwicklung der RF-Parameter.



Abb. 79 Thermisch behandelter Leinenstoff mit der Positionierung der 1D-Temperaturmessfaser in vier Faserabschnitten (*links*) sowie Platzierung des Probekörpers in der Mitte der Schüttbettmatrix (*rechts*)

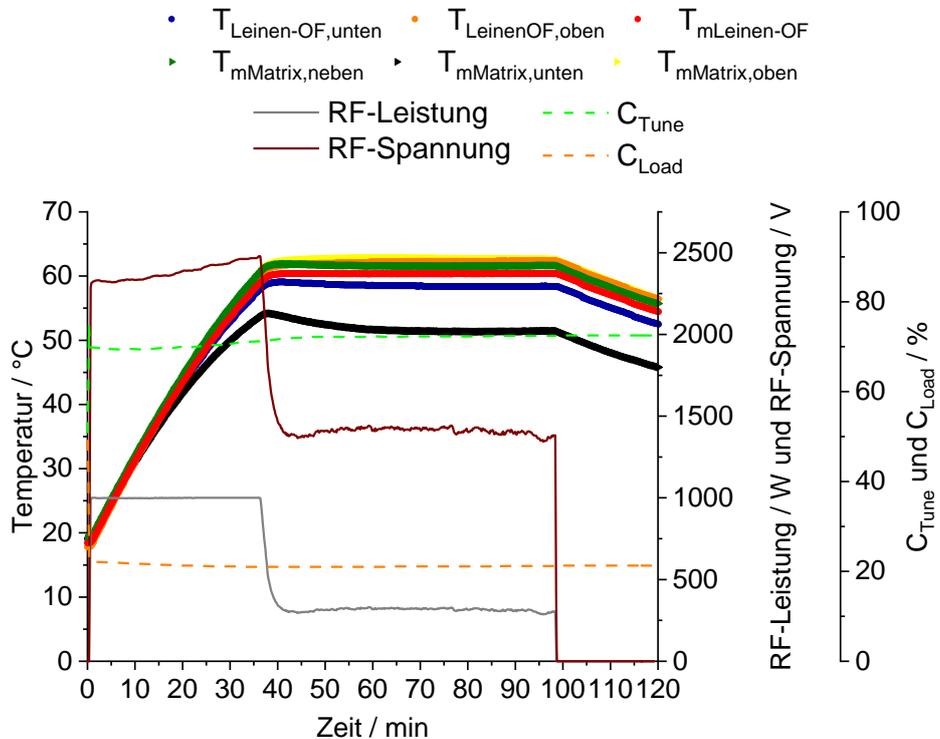


Abb. 80 Verläufe der Temperaturen auf der Oberfläche des Leinenstoffs und in der Schüttbettmatrix, der eingebrachten RF-Leistung und RF-Spannung sowie die Verläufe der Anpassparameter C_{Tune} und C_{Load} über den gesamten Erwärmungszeitraum

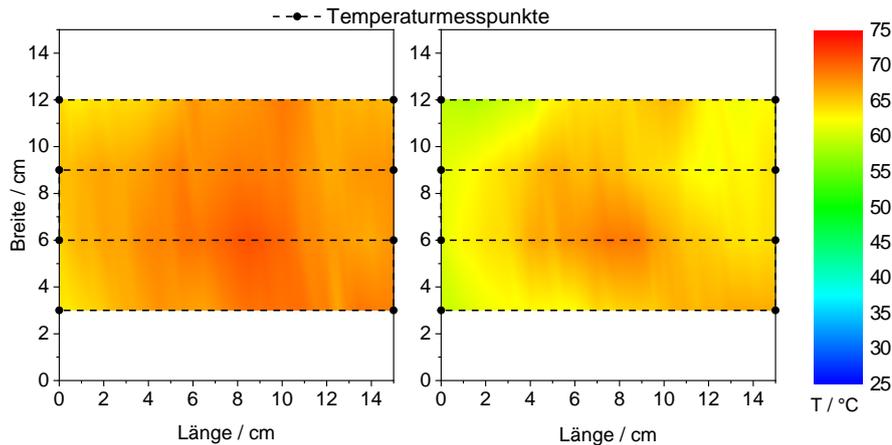


Abb. 81 Darstellung der gemessenen Temperaturen zwischen beiden Leinenschichten durch die 1D-Temperaturmessfasern als zweidimensionaler Temperaturplot in der Draufsicht: zu Beginn der isothermen Phase bei $t = 38$ min, $E = 0,62$ kWh (*links*) und nach einer Haltezeit der Zieltemperatur ($T = 61^\circ\text{C}$) von 1 h bei $t = 100$ min, $E = 0,94$ kWh (*rechts*)

Die Homogenität der Erwärmung wird auch durch die zweidimensionalen Temperaturverteilungen zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten in Abb. 81 demonstriert. Mittels RW-Erwärmung kann die vorgegebene Letaltemperatur in der gesamten Probe ohne nennenswerte Überhitzung erreicht werden.

Die untersuchten Materialien Leder, Schafsfell und Leinen können problemlos mit dieser Methode der direkten volumenbezogenen Erwärmung behandelt werden, was eine thermische Behandlung von Schädlingen gestattet. Die Versuchsbedingungen und die Prozessführung müssen für die jeweilige Anwendung (Materialien, Schädlinge, Zieltemperaturen) angepasst werden, was mit Hilfe der entwickelten Software problemlos möglich ist.

6.7. Erwärmung von Tierpräparaten der Stiftung Schloss Friedenstein

6.7.1. Besonderheiten bei der Erwärmung von Tierpräparaten

Schädlingsbefall ist auch bei Tierpräparaten in Museen und Sammlungen, aber auch im Privatbesitz, weit verbreitet. Dies hängt auch mit der Vielzahl von organischen Materialien zusammen, die in derartigen Ausstellungsobjekten sowohl durch das Tier selbst als auch durch Füll- und Stabilisierungstoffe, die bei der Präparation eingesetzt werden, vorkommen. Typische Schädlinge sind dabei Kleider- und Pelzmotten (*Tineola bisselliella* bzw. *Tinea pellionella*), Speckkäfer (*Dermestidae*) im Allgemeinen, Pelzkäfer (*Attagenus pello*), Teppichkäfer (*Anthrenus scrophulariae*) oder speziell der Kabinettkäfer (*Anthrenus museorum*).

Für die thermische Behandlung mittels RW ergeben sich Herausforderungen dadurch, dass die im Präparat vorhandenen Materialien teilweise nicht sichtbar und oft unbekannt sind.

Dies ist vor allem für die Füllmaterialien der Fall, die teilweise noch durch Drahtgestelle gestützt werden. Der Einsatz von metallischen Komponenten wie Nägeln, Klammern, Schrauben oder Platten ist überhaupt in diesem Bereich weit verbreitet (Abb. 82).



Abb. 82 Metallische Komponenten in unterschiedlichen Bereichen der Tierpräparate

Viele Teile der Tierpräparate (Säugetiere und Vögel) wie Federn, Felle oder Tierhäute sind druckempfindlich und müssen dementsprechend gehandhabt werden. Dem wurde durch eine schonende Einbettung in eine Matrix aus Holzpellets nach Umhüllung mit einem Tyvek®-Vlies entsprochen. Die dünnen faseroptischen Temperatursensoren wurden nach Absprache mit den Präparatoren äußerlich und innerlich an repräsentativen Stellen positioniert, ohne die Objekte signifikant zu schädigen. Die Aufheizraten wurden so gering gewählt, dass über die Leitsystem-Software jederzeit ein Abbruch der Experimente möglich war, wenn eine Gefahr für das Objekt aufgetreten wäre.

Die Zieltemperaturen der RW-Behandlung orientieren sich einerseits an der Letaltemperatur im Bereich von 55°C bis 60°C, müssen andererseits aber die Temperaturbeständigkeit der unterschiedlichen eingesetzten Materialien in Betracht ziehen. Am kritischsten ist dabei interessanterweise ein anorganisches Material, Gips, mit einer Grenztemperatur von etwa 40°C zu sehen, welches teilweise bei der Präparation eingesetzt wird. Oberhalb dieser Temperatur kann eine (noch nicht sichtbare) strukturelle Schädigung eintreten, die allerdings teilweise tolerierbar ist, wenn die Gipskomponenten keine stabilisierende Funktion erfüllen. Die thermische Toleranz von Haut bzw. Leder hängt sehr stark von der Verarbeitung und vom Alter ab. Während chromgegerbtes Leder, das seit ca. 1930 hergestellt wurde, Temperaturen bis zu 100°C schadlos übersteht, stellt der Zielbereich von 55 bis 60°C bereits eine Grenze für ungegerbte Haut dar. Auch Federn tolerieren eine Temperaturbehandlung von 60°C. Wolle ist in der Regel bis über 100°C stabil, eine Versprödung wird erst bei höheren Temperaturen beschrieben. Allerdings sind all diese Angaben Richtwerte, die speziellen Randbedingungen sollten stets in Absprache mit Sachverständigen und Restauratoren definiert werden.



Abb. 83 Thermisch mittels RW behandelte Tierpräparate aus der Sammlung der Stiftung Schloss Friedenstein Gotha: Blässralle, Habicht und Iltis (von *links* nach *rechts*)

Für die Untersuchungen standen Tierpräparate einer Blässralle, eines Habichts und eines Iltisses zur Verfügung (Abb. 83). Die Exponate wurden vor und nach der RW-Behandlung in Bezug auf ihren Erhaltungszustand von den Experten der Stiftung Schloss Friedenstein Gotha beurteilt.

6.7.2. Eingesetzter Versuchsaufbau

Für die Versuche wurde ein Schüttbettreaktor mit parallelen Plattenelektroden eingesetzt, die über Kupferbändern mit der Matchbox verbunden war (Abb. 84).



Abb. 84 Anordnung zur RW-Erwärmung der Tierpräparate in einer Schüttbettmatrix der Anlage RF-3 mit Schüttbettreaktor, Zuleitungen zur Kontaktierung der Elektroden, Abschirmgehäuse und faseroptischen Temperatursensoren

Das System entspricht weitestgehend dem, das als Anlage RF-3 in Abschnitt 5.1.1. beschrieben wurde. Als Schüttungsmaterial wurden Holzpellets im Reaktor mit einer Länge von 121 cm und einem Elektrodenabstand von 35 cm sowie einer Schüttbetthöhe von 70 cm eingesetzt (ca. 180 kg). Die Ausrichtung der Präparate im Schüttbett erfolgte so, dass möglichst eine parallele Anordnung des Drahtgestells zu den Elektroden gewährleistet war. Der Reaktor war in einer Abschirmeinheit nahezu mittig angeordnet, so dass der Abstand zu den Seitenwänden ca. 60 bis 70 cm betrug. Der Behälter war auf Porenbetonsteinen mit einer Gesamthöhe von ca. 90 cm installiert.

Exemplarisch ist in Abb. 85 die Anordnung der Blässralle im Schüttbett mit Angabe der Position der Temperatursensoren dargestellt.

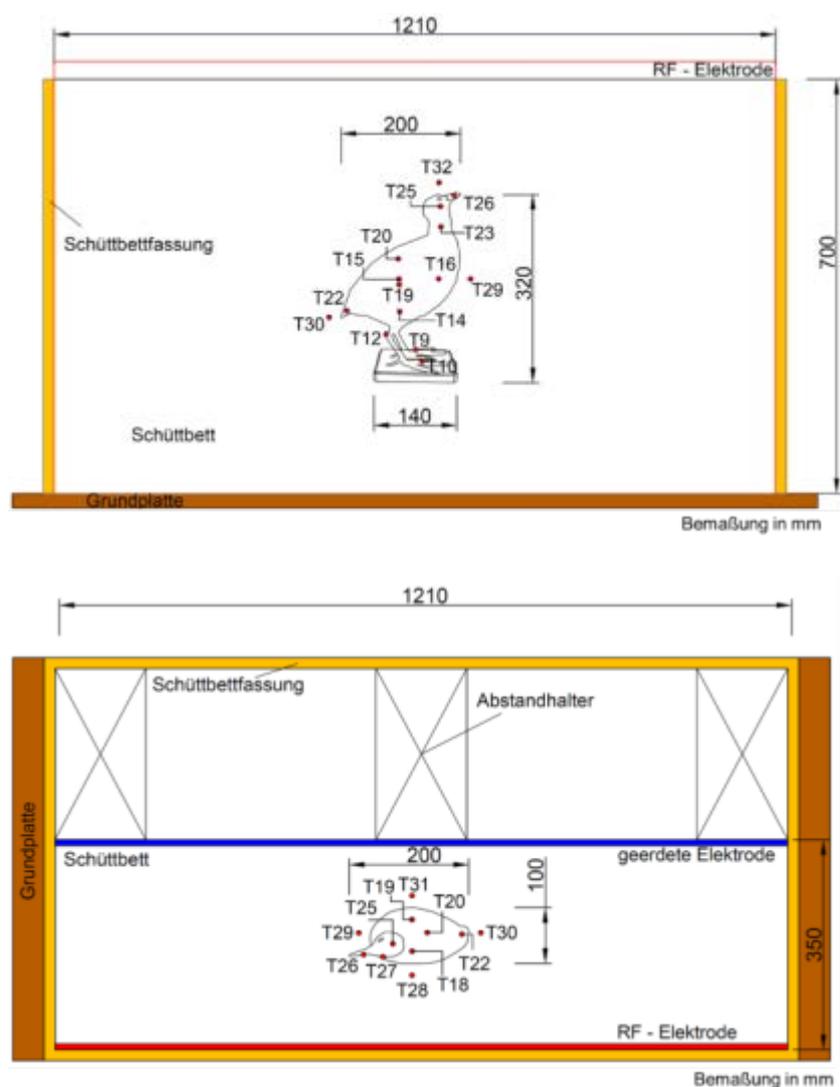


Abb. 85 Positionierung der Blässralle im Reaktor mit Angaben zur Verteilung der Temperatursensoren: Seitenansicht (*oben*) und Draufsicht (*unten*)

6.7.3. Erwärmung des Präparats einer Blässralle

Das Tierpräparat der Blässralle (äußere Maße 31 x 10 x 20 cm³, Gesamtmasse ca. 300 g) befand sich auf einem grünen Holzsockel (12,5 x 14 x 2 cm³). Es wies schwarz-graue Federn, einen gelben Schnabel, braune Haut und Glasaugen auf. An mehreren Stellen waren Rückstände oder Teile von Insekten festzustellen, was auf einen zurückliegenden Befall schließen lässt. Im Inneren befand sich ein Drahtgestell. Das Füllmaterial bestand aus Holzwolle, es wurde durch Garn um das Drahtgestell in Form gehalten. Am Hals der Blässralle war zusätzlich eine Schadstelle festzustellen, welche auf eine unsachgemäße Handhabung oder Lagerung vor der Bereitstellung durch die Stiftung zurückzuführen ist.

Für die Versuche wurden insgesamt etwa 30 faseroptische Temperatursensoren an unterschiedlichen Stellen (im Füllmaterial, außen am Präparat, am Holzsockel) eingesetzt. Die Maße des Schüttbettes betragen 121 x 70 x 35 cm³, wobei der Abstand der Plattenelektroden 35 cm war. Abb. 86 zeigt unterschiedliche Stadien des Einbaues der Blässralle mit einer Vlies-Umhüllung in die Schüttbettmatrix, die Temperatursensoren sind als gelbe Fasern sichtbar.



Abb. 86 Unterschiedliche Stadien des Einbaus des Tierpräparats Blässralle in das Schüttbett aus Holzpellets mit Vlies zur Umhüllung und faseroptischen Temperatursensoren (gelb)

Abb. 87 zeigt die Temperaturverläufe während der RW-Erwärmung mit einer Zieltemperatur von 60°C als Mittelwert ausgewählter Sensoren im Bereich des Fußes (*oben*) und im Korpus des Präparats (*unten*). Die Regelung der Temperatur anhand von Messwerten vorher ausgewählter Sensoren beruht auf einer Drosselung bzw. Abschaltung der HF-Leistung mit Hilfe der Leitsystem-Software. Wie die Ergebnisse zeigen, konnte die Zieltemperatur im Bereich der Letaltemperatur im gesamten Präparat gut eingestellt werden, wofür eine HF-Leistung von maximal 2,5 kW eingesetzt wurde. Signifikante Überhitzungen, etwa in Bereichen metallischer Bestandteile, wurden nicht festgestellt, was die Aufnahmen mit einer IR-Kamera bestätigten. Bei einer Beurteilung des Exponats nach der thermischen Behandlung wurden keine Schäden durch die RW-Erwärmung festgestellt. Dies wurde auch anhand von Fotos dokumentiert, die hier jedoch auf Grund der Identität der Bilder vor und nach dem Versuch nicht gezeigt werden sollen.

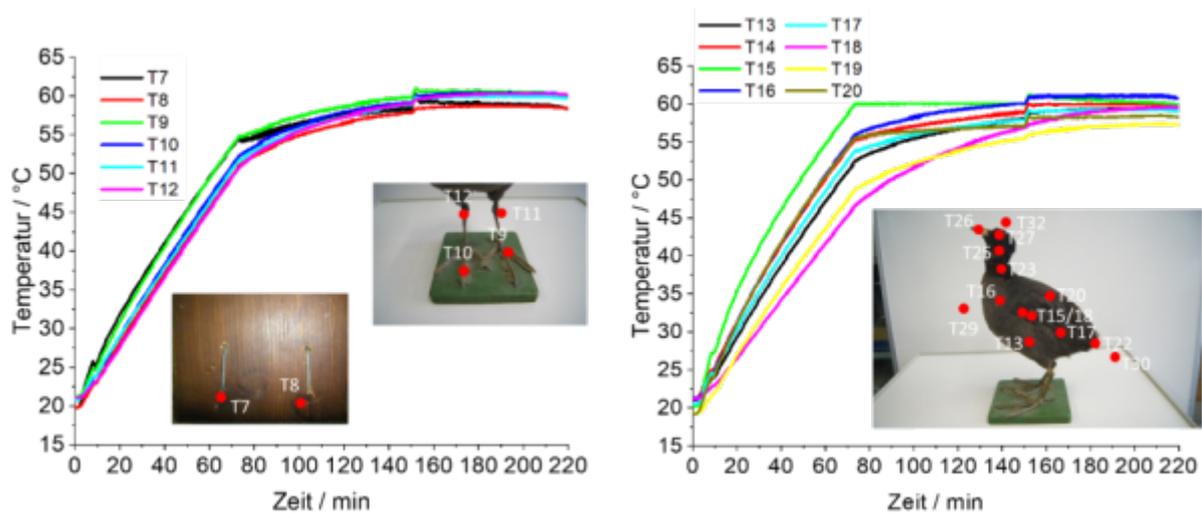


Abb. 87 Temperaturverläufe an unterschiedlichen Positionen des Tierpräparats Blässralle (siehe Abb. 85) während der RW-Erwärmung im Schüttbett

6.7.4. Erwärmung des Präparats eines Habichts

Der präparierte Habicht ($51 \times 15 \times 20 \text{ cm}^3$) mit grau-braunen und weißen Federn, braunem Schnabel und grün-brauner Haut sowie Glasaugen befand sich auf einem Holzstück (Astgabel mit äußeren Maßen von $21 \times 12 \times 16 \text{ cm}^3$) mit angenagelter Rinde (Gesamtmasse ca. 1200 g). Der Korpus war mit Holzwolle und Naturgarn zur Befestigung gefüllt und wies ebenfalls ein Drahtgestell im Inneren auf. Das Füllmaterial des Kopfes ist unbekannt. Am Habichtpräparat waren ebenfalls Reste von Insektenlarven erkennbar.

Abb. 88 gibt einen Überblick über das Experiment zur Erwärmung des Präparats mit einer RW-Leistung von bis zu ca. 3,5 kW. Für die verschiedenen Teile des Exponats sowie das Schüttbett sind die Temperaturverläufe an unterschiedlichen Messstellen angegeben. Die Temperaturunterschiede sind hier zwar höher als beim Vorversuch mit dem kleineren Präparat der Blässralle, die Letaltemperatur ist aber ebenfalls erreichbar, ohne dass erwärmungsbedingte Schädigungen des Objektes feststellbar waren.

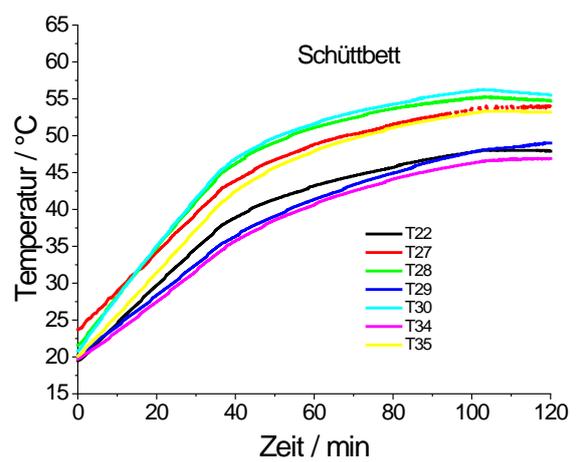
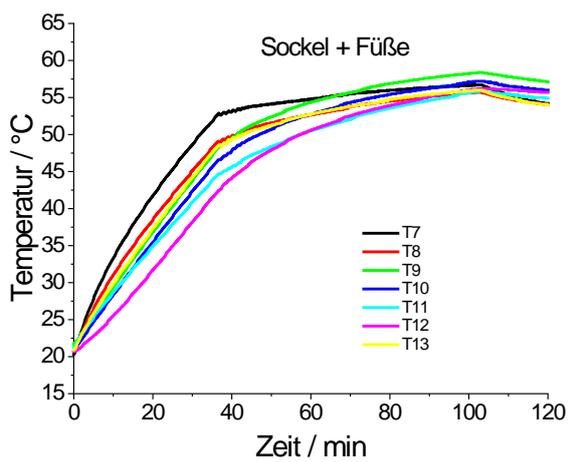
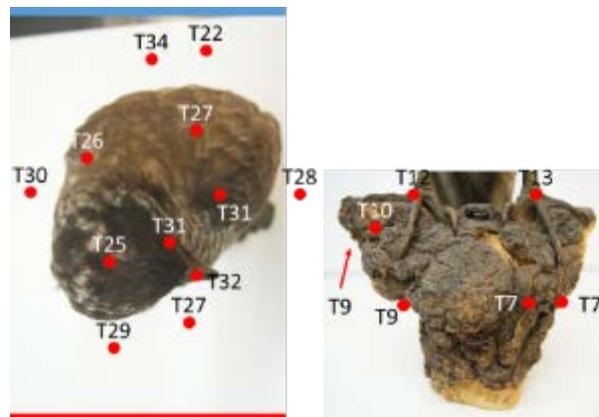
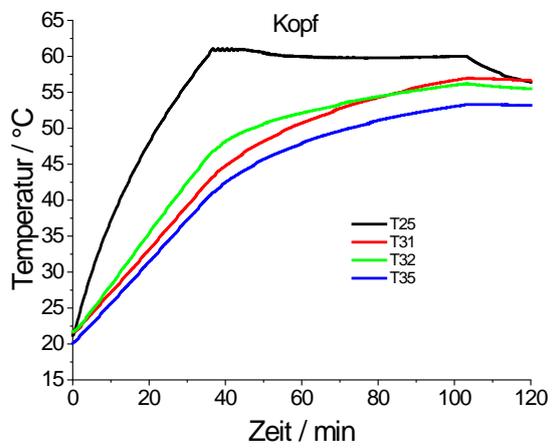
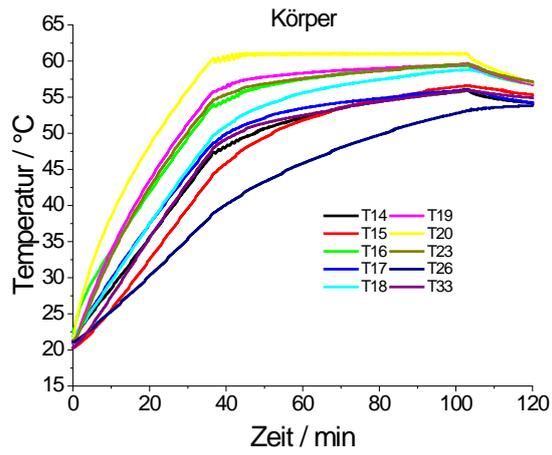
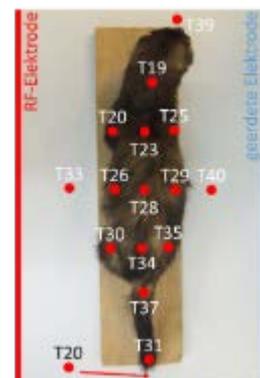
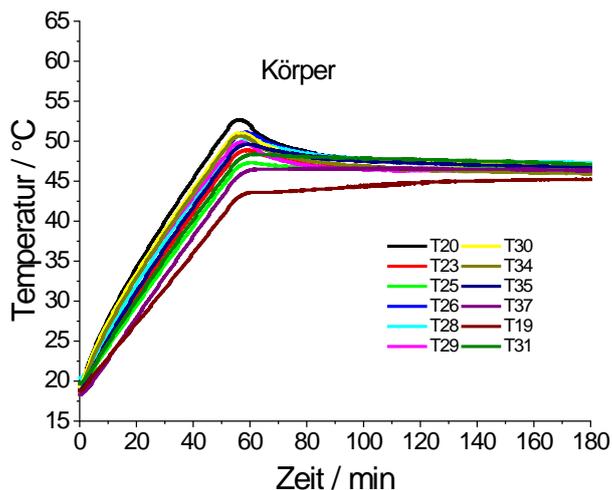


Abb. 88 Temperaturverläufe an unterschiedlichen Positionen des Tierpräparats Habicht während der RW-Erwärmung im Schüttbett

6.7.5. Erwärmung des Präparats eines Iltisses

In einem weiteren Versuch sollte getestet werden, welche Konsequenzen eine Begrenzung der Temperatur auf ca. 45°C auf Grund der Gipskomponenten im Kopf des Präparats auf die Temperaturentwicklung hat. Das Iltispräparat mit schwarz-braunem Fell und grau-gelber Haut hatte eine Gesamtgröße von 48 x 8 x 16 cm³. Es befand sich, befestigt mit Metallklammern, auf einem Holzsockel (50 x 10,5 x 1,5 cm³). Die Gesamtmasse betrug etwa 815 g. Das Füllmaterial war wiederum Holzwolle, die Augen waren als Hohlglasaugen ausgelegt. Ein Drahtgestell im Inneren lieferte die Stabilität. Es wurden zahlreiche faseroptische Temperatursensoren eingesetzt und an verschiedenen Stellen des Präparats und des Schüttbettes um das Objekt herum positioniert. Zum Schutz des Exponats wurde wieder Tyvek®-Vlies eingesetzt. Der Plattenabstand des 121 cm langen und bis 70 cm gefüllten Schüttbettreaktors wurde auf 35 cm erhöht.

Wie eine Zusammenfassung der Temperaturverläufe in Abb. 89 zeigt, traten bei der niedrigeren Zieltemperatur von 45°C stärkere Temperaturunterschiede auf. Eine Überhitzung war aber vor allem an den Pfoten, sehr wahrscheinlich durch die Metallverbindungen verursacht, zu konstatieren. Wenn die Letaltemperaturen an diesem Objekt sicher erreicht werden sollen, muss eine stärkere Erwärmung des Gipskopfes in Kauf genommen werden. Hier ist dann zu klären, ob dies zum Erreichen der Abtötung von Schädlingen akzeptabel ist, da die Gipspartie keine tragenden Funktionen im Exponat zu erfüllen hat. Die Durchführbarkeit des Verfahrens konnte auch an diesem Objekt nachgewiesen werden, ohne das im Nachhinein eine Schädigung festzustellen war (wiederum Erstellung einer Fotodokumentation ohne erkennbare Unterschiede vorher/nachher).



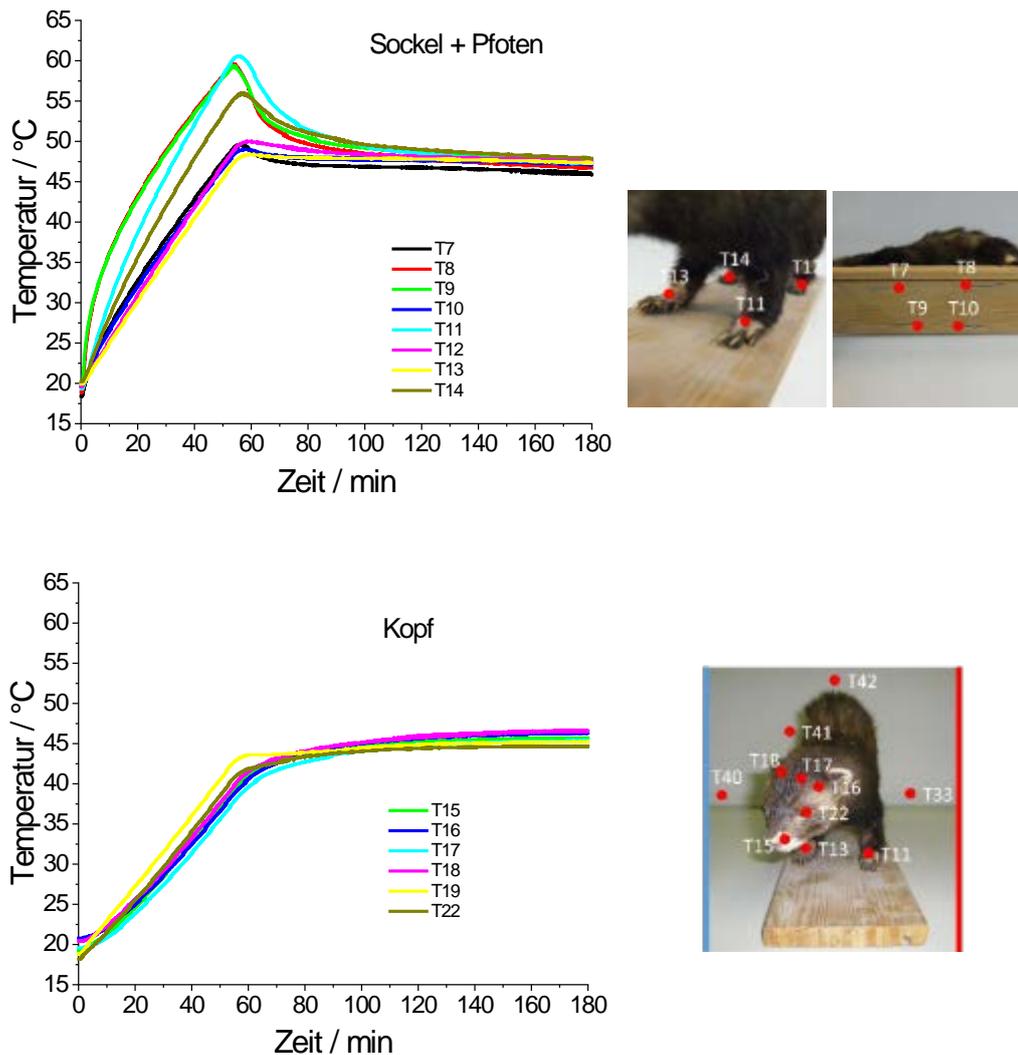


Abb. 89 Temperaturverläufe an unterschiedlichen Positionen des Tierpräparats Iltis während der RW-Erwärmung im Schüttbett mit Angabe der Positionen der Temperatursensoren

6.7.6. Gesamtbeurteilung der Versuche an den Tierpräparaten

Die Versuche der RW-Erwärmung an Tierpräparaten zeigten, dass eine kontrollierte Erwärmung unter Nutzung der auf einer in-situ-Temperaturmessung beruhenden Leistungssteuerung mit Hilfe der Leitsystem-Software möglich ist. Das breite Spektrum an natürlichen Materialien und Hilfsstoffen einschließlich metallischer Komponenten führt dabei nicht zu inakzeptablen Überhitzungen, allerdings beeinflussen letztere die Temperaturverteilungen. Die Temperaturunterschiede betragen in der stationären Phase 3 K, 18 K und 8 K für Blässralle, Iltis und Habicht, wobei beim Iltis die Ursache der erhöhten Inhomogenität bereits diskutiert wurde. Durch die Wahl der Aufheizrate kann der relative Einfluss von Wärmeausgleichsprozessen zur Verringerung der Abweichungen vom Zielwert variiert werden. Auch unter Berücksichtigung der Inhomogenitäten ist es prinzipiell möglich, die Letaltemperaturen für die Schädlingsbekämpfung zu erreichen, solange keine thermisch

sensiblen Materialien dies nicht erlauben (z.B. Gips wie im Fall des Iltis-Präparats). Eine mechanische Schädigung der Exponate konnte durch eine Umwicklung mit einem Vlies sowie die Lagerung in einer Matrix aus Holzpellets verhindert werden. Dies war selbst bei empfindlichen Strukturen wie Federn uneingeschränkt möglich, wie eine nachfolgende Analyse zeigte. Die Massenveränderungen waren in allen Fällen deutlich unter 1 %, so dass eine signifikante Austrocknung der Präparate ausgeschlossen werden kann. Für die Erwärmung wurde eine konventionelle Reaktorgeometrie mit parallelen Plattenelektroden an den Seiten der Füllung eingesetzt. Damit stellt die RW-Erwärmung eine gute Alternative für die chemikalienfreie Bekämpfung von Schädlingen dar.

6.8. Anwendung der Radiowellen-Erwärmung zur Dekontamination

6.8.1. Motivation

Die bisher dargestellten Arbeiten widmeten sich der kontrollierten dielektrischen Erwärmung unter Benutzung von RW mit dem Ziel einer thermischen Eliminierung von Holzschädlingen durch Erreichen der Letaltemperatur. Prinzipiell ist aber eine Temperaturerhöhung auch sinnvoll, wenn gebundene Schadstoffe aus Kunstobjekten und anderen Gegenständen freigesetzt werden sollen, um diese zu dekontaminieren. Das prinzipielle Vorgehen entspricht somit dem, das auch bei der thermisch unterstützten Bodenreinigung angewandt wird, wobei dort RW bereits erfolgreich zum Einsatz kamen [118, 127].

Für die Freisetzung von typischen Wirkstoffen aus Holzschutzmitteln wie DDT (vgl. Abschnitt 4.2.2.) wären allerdings für diese Verfahren derartig hohe Temperaturen vonnöten, dass die meisten verwendeten Materialien zerstört würden. Aus diesem Grund ist die RW-induzierte thermische Desorption allein keine Option zur Entfernung von hochsiedenden chlorierten Schadstoffen. Es sind aber gerade diese Chemikalien, die Jahrzehnte nach der Behandlung noch im Objekt vorhanden sind, nachdem leichtflüchtigere Verbindungen bereits verdampft sind.

Ein Ansatz vor diesem Hintergrund ist es jedoch, das RW-Verfahren zur Temperaturerhöhung mit anderen Methoden zur Dekontamination zu kombinieren, um diese gegebenenfalls effektiver zu gestalten. Diesem Ziel dienten auch die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen im Rahmen des Projektes. Im Mittelpunkt stand dabei das Vakuum-Waschverfahren (VWV) der Fa. BHD Dresden, einem Partner in diesem Projekt.

6.8.2. Experimentelles Vorgehen

Im Rahmen des Projektes wurden deshalb gemeinsam mit dem Projektpartner BHD RW-Erwärmungsversuche von mit Holzschutzmitteln behandelten Probekörpern im Technikum des UFZ (Anlage RF-2) durchgeführt. Die Holzprobekörper wurden von der Fa. BHD bereitgestellt und vorab jeweils mit den Holzschutzmitteln Hylotox 59 bzw. Hylotox IP braun

behandelt. Ziel der hier dargestellten Versuche war der Nachweis einer möglichen Abreicherung nach einer erfolgten RW-Erwärmung in Verbindung mit dem VVW. Als Analysenmethode wurde eine Röntgenfluoreszenzmethode (RFA, Abschnitt 5.5.8.) zur Bestimmung des Chlorgehaltes (Auswertung der Chlorzählrate) eingesetzt. Nachfolgend werden einige Impressionen von den durchgeführten Versuchen dargestellt (Abb. 90).



Abb. 90 Impressionen der thermisch mittels RW unterstützten Reinigung von mit Holzschutzmitteln imprägnierten Probekörpern: Mobiles RFA-Gerät zur Messung der Schadstoffbelastung (*oben links*), Anwendung des VVW (*oben Mitte* und *oben rechts*), verwendeter Holzprobekörper (*unten links*) und Positionierung der faseroptischen Temperatursensoren im Probekörper (*unten rechts*)

Die für die Untersuchungen zur kombinierten Reinigung verwendeten Probekörper hatten die Abmessungen 450 x 120 x 60 mm³ (Länge x Breite x Höhe). Zwei Holzbohlen wurden vor den Versuchen jeweils einzeln mit den Holzschutzmitteln Hylotox IP braun (Probekörper 1) bzw. Hylotox 59 (Probekörper 2) auf einer Probekörperoberfläche durch Einstreichen behandelt. Hylotox 59 war ein häufig in der ehemaligen DDR verwendetes Holzschutzmittel, welches als Insektizide ca. 0,5 Ma.-% Lindan (γ -Hexachlorcyclohexan) und 3,5 Ma.-% DDT enthält. Hylotox IP braun enthält als Wirkstoff ca. 5,0 Ma.-% PCP (Pentachlorphenol) sowie 3,0 Ma.-% DDT und wurde wie auch Hylotox 59 ebenfalls als Holzschutzmittel, jedoch vorzugsweise für Außenanwendungen, genutzt [48, 62, 143].

Durch die Fa. BHD erfolgte ca. 7 d vor den hier beschriebenen RW-Erwärmungsversuchen eine regelkonforme Holzschutzmittelbehandlung der beiden Holzprobekörper gemäß den ursprünglichen Vorschriften. Insgesamt wurden die beiden Holzoberflächen ($A = 540 \text{ cm}^2$)

über eine Anstrichtränkung mit jeweils ca. 20 ml Holzschutzmittel imprägniert. In Abb. 91 sind die beiden behandelten Holzprobekörper dargestellt.



Abb. 91 Ansichten der beiden mit Hylotox 59 (*links*) und Hylotox IP braun (*rechts*) behandelten Holzprobekörper

Für die Messungen wurden auf beiden Probekörpern jeweils drei Messpunkte auf der behandelten Probekörperoberfläche gekennzeichnet. Das Element Chlor dient dabei als Indikator bzw. Hinweis für PCP, Lindan und DDT, wobei nach früheren Studien [48] erhöhte Chlorwerte auf eine Kontamination des Holzes mit Holzschutzmitteln hinweisen. Die maximale Messtiefe beträgt, auch nach Aussage der Fa. BHD, bei wenigen Mikrometern. Für die RW-Erwärmung wurde ein temperaturgesteuerter RF-Leistungseintrag mit $P_{RF} = 1000 \text{ W}$ gewählt. Beim Erreichen der Zieltemperatur wurde die RF-Leistung automatisch über die bereitgestellte Steuerungssoftware heruntergeregelt. So konnte das versuchsspezifische Temperaturniveau gehalten werden. Für die Überwachung der Holztemperatur wurden in die Probekörper über Bohrungen jeweils 6 faseroptische Temperatursensoren in eine Tiefe von 6 cm eingebracht. Dabei waren 3 Messsensoren in einem Abstand von 1 cm von der behandelten Holzoberfläche und 3 Messsensoren in der Probekörpermitte positioniert (Abb. 92).

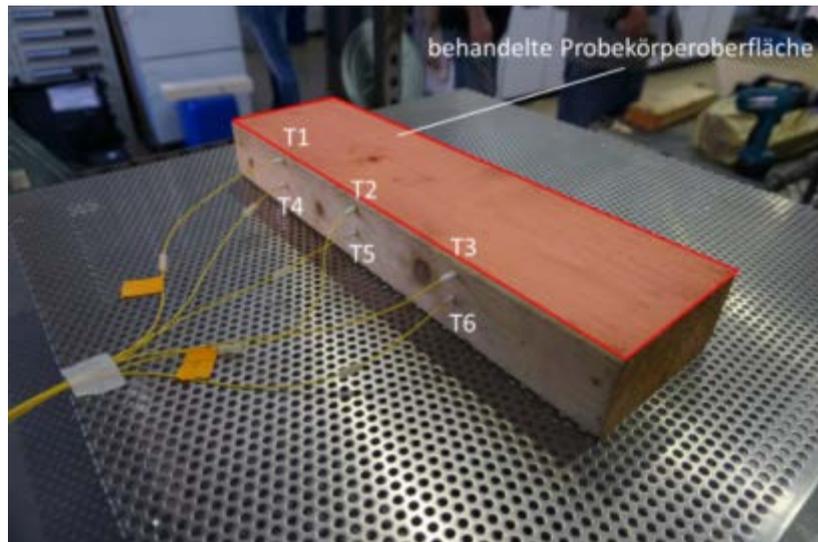


Abb. 92 Verteilung der faseroptischen Temperatursensoren im Probekörper

In Tab. 8 sind die durchgeführten Arbeits- und Analysenschritte für die Untersuchungen zur kombinierten Dekontamination an den beiden Holzprobekörpern aufgelistet.

Tab. 8 Übersicht über die durchgeführten Arbeits- und Analysenschritte für die beiden mit Holzschutzmitteln behandelten Probekörper

Schritt	Probekörper Hylotox IP braun <i>Probekörper 1</i>	Probekörper Hylotox 59 <i>Probekörper 2</i>
1	RFA	RFA
2	$T_{\text{Mittel}} = 45^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ min Haltezeit	$T_{\text{Mittel}} = 44^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ min Haltezeit
3	RFA	RFA
4	VWV mit Wasser	VWV mit Wasser
5	$T_{\text{Mittel}} = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 31$ min Haltezeit	RFA
6	RFA	Aufbringen von Terpen auf die Holzoberfläche (Einwirkzeit $t = 20$ min), danach VWV
7	VWV mit Wasser	RFA
8	RFA	$T_{\text{Mittel}} = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ min Haltezeit
9		RFA
10		VWV mit Wasser
11		RFA

Vor den eigentlichen Erwärmungsversuchen wurden ein Referenzversuch zur RW-Erwärmung sowie eine RFA-Messung mit einem in seinen Abmessungen im Vergleich zu den

belasteten Probekörpern nahezu identischen, jedoch unbelasteten Holzprobekörper durchgeführt. Auf eine Darstellung der Temperaturverläufe sei hier verzichtet, da die homogene Erwärmung der von vielen Vorversuchen entsprach.

Eine Vergleichsmessung an einem nicht behandelten Kiefernholzbalken mit dem RFA-Handmessgerät ergab eine Chlorzählrate von ca. 200, welche die Referenzkonzentration (Basiswert zur Korrektur der späteren Messungen, Hintergrundsignal für Cl) für einen unbehandelten Holzprobekörper darstellt. Um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu überprüfen und eine repräsentative Aussage zu erhalten, wurden nach allen durchgeführten RF-Erwärmungsversuchen und den Reinigungsschritten mit dem VWV zehn RFA-Messungen gleichverteilt in einem Abstand der Messpunkte von ca. 3 bis 4 cm über die behandelte Holzoberfläche hinweg durchgeführt. Die entsprechenden RFA-Messungen sind in Abb. 93 für den Probekörper 1 zusammengefasst. Das Diagramm zeigt insofern die typische Streuung der Messwerte an einer behandelten Probe.

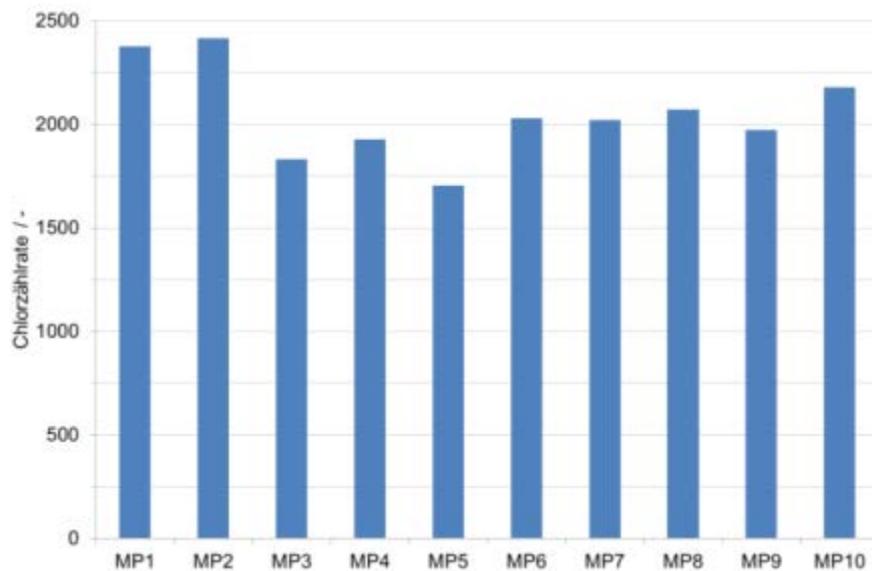


Abb. 93 RFA-Messungen an den zehn Messpunkten MP1 bis MP10 auf der behandelten Holzoberfläche des Probekörpers 1

Auf die Darstellung der Temperaturverläufe für die Einzelexperimente wird aus Übersichtlichkeitsgründen an dieser Stelle verzichtet.

Der mit dem Holzschutzmittel Hylotox IP braun behandelte Probekörper 1 wurde nach dem in Tab. 8 zusammengefasste Regime untersucht. In Tab. 9 sind die mittels RFA gemessenen Chlorzählraten für die einzelnen Versuchsschritte aufgelistet. Eine graphische Aufbereitung der Messwerte findet sich in Abb. 94.

Tab. 9 Übersicht über die RFA-Messwerte nach den einzelnen Versuchsschritten für den mit Hylotox IP braun behandelten Probekörper 1

Versuchsschritte	Links	Mitte	Rechts
Referenzwert vor der Erwärmung	3884	2411	3521
1. RF-Erwärmung ($T_{\text{mittel}} = 45^{\circ}\text{C}$, $t = 7 \text{ min}$)	4062	2659	4034
1. VWV mit Wasser	2543	2029	3316
2. RF-Erwärmung ($T_{\text{mittel}} = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$)	4186	2574	5413
2. VWV mit Wasser	3572	1955	4159

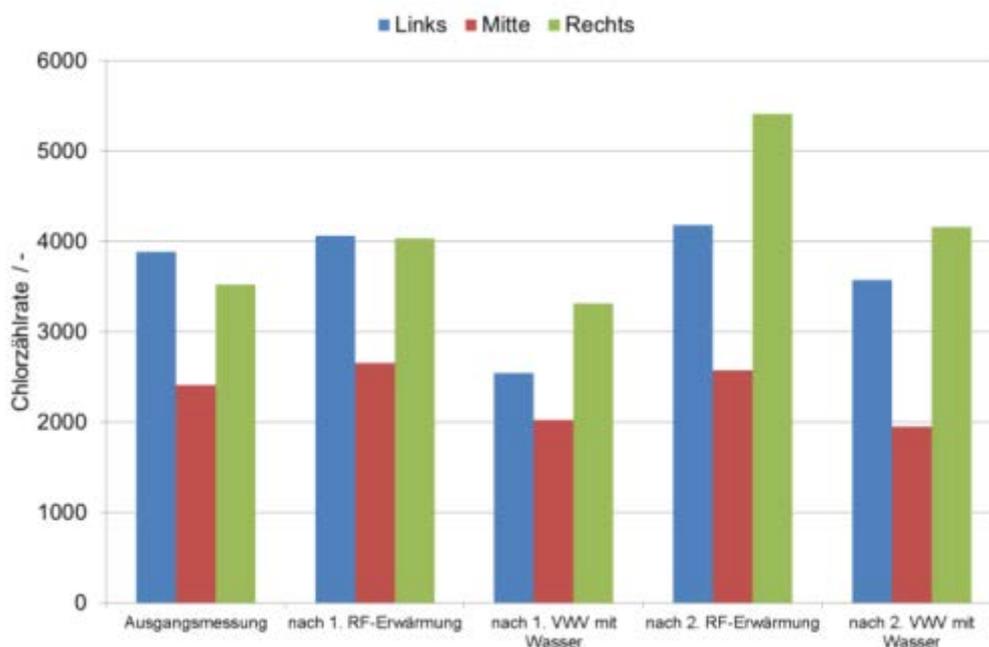


Abb. 94 Graphische Darstellung der RFA-Messwerte als Indikator für den Gehalt an chlorhaltigen Bioziden im Probekörper 1 nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten

Durch die RFA-Messungen werden die Chlor- und damit die Schadstoffkonzentrationen im Oberflächenbereich wiedergegeben. Eine Korrelation der gemessenen Werte mit den Gesamtkonzentrationen der vorliegenden Holzschutzmittel ist auf Grund der geringen Eindringtiefe von wenigen μm schwierig. Zusätzlich unterscheiden sich die Zählraten für die einzelnen Messpunkte nach jedem Behandlungsschritt auf Grund der Inhomogenität der Probenoberfläche. Trotzdem lassen sich einige grundsätzliche Aussagen bezüglich der einzelnen Versuchsschritte und Behandlungsmethoden ableiten. Betrachtet man den Unterschied zwischen der RFA-Ausgangsmessung und der Messung nach der ersten, moderaten RF-Erwärmung ($T_{\text{Mittel}} = 45^{\circ}\text{C}$), so fällt auf, dass es trotz der niedrigen Behandlungstemperatur eine gewisse Mobilisierung des Schadstoffs hin zur Holzoberfläche gibt, die durch eine leicht erhöhte Oberflächenkonzentration nach dem Aufheizen

repräsentiert wird. Noch stärker ausgeprägt ist dieses Verhalten bei der zweiten RW-Erwärmung ($T_{\text{Mittel}} = 80^{\circ}\text{C}$). Das Verhalten kann durch ein Schadstoffreservoir im Inneren der Holzmatrix erklärt werden. Eine thermische Behandlung führt zu einer Erhöhung der Diffusion der Schadstoffe, die dann allerdings sowohl nach innen (messtechnisch nicht erfassbar) als auch nach außen erfolgt. Die RFA an der Oberfläche zeigt die Erhöhung der Konzentration, die durch eine Mobilisierung aus einem Bereich größerer Konzentration unterhalb der Oberfläche entsteht. Eine solche Interpretation setzt voraus, dass das anfängliche stetig von der Oberfläche abfallende Konzentrationsprofil nach der Imprägnierung durch spätere Behandlungen bereits so modifiziert wurde, dass sich die höchsten Konzentrationen nunmehr im Inneren unterhalb der Oberfläche befinden. Die oberflächengebundenen Abreicherungsraten nach den jeweiligen VWV-Anwendungen sind, wie die entsprechenden Messungen zeigen, deutlich ausgeprägt, was diese Interpretation hinsichtlich der Schadstoffmobilisierung stützt.

Der zweite Holzprobekörper wurde mit dem Holzschutzmittel Hylotox 59 behandelt und wie auch der erste Probekörper vor der RW-Erwärmung an den festgelegten Messpunkten mit Hilfe der RFA vermessen. Analog zum ersten Probekörper wurden auf der behandelten Oberfläche drei Messpunkte (links, Mitte, rechts) definiert. In Tab. Z sind die mittels RFA gemessenen Chlorzählraten für die einzelnen Versuchsschritte für den zweiten Holzprobekörper aufgelistet.

Tab. 10 Übersicht über die RFA-Messwerte nach den einzelnen Versuchsschritten für den mit Hylotox 59 behandelten Probekörper 2

Versuchsschritte	Links	Mitte	Rechts
Referenzwert vor der Erwärmung	1310	1337	1479
1. RF-Erwärmung ($T_{\text{mittel}} = 44^{\circ}\text{C}$, $t = 7$ min)	1305	1496	1660
1. VWV mit Wasser	824	920	794
Terpen-Behandlung (Einwirkzeit 20 min)	158	243	348
2. RF-Erwärmung ($T_{\text{mittel}} = 80^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ min)	492	709	1082
2. VWV mit Wasser	125	285	734

Die in Tab. 10 aufgelisteten Messwerte der RFA-Messungen am Holzprobekörper 2 sind zur besseren Übersicht in Abb. 95 graphisch dargestellt. Analog zu den oben gezeigten Ergebnissen für den Holzprobekörper 1 ergibt sich für den mit Hylotox 59 behandelten Holzprobekörper 2 eine adäquate Auswertung. Die moderate erste RW-Erwärmung bringt eine sehr geringe Schadstoffmobilisierung. Die zweite RW-Erwärmung zeigt aufgrund der höheren Temperaturen das Potenzial für eine deutlich stärkere Mobilisierung und somit eine größere Effektivität für die thermische Abreicherung der hier genutzten Holzschutzmittel.

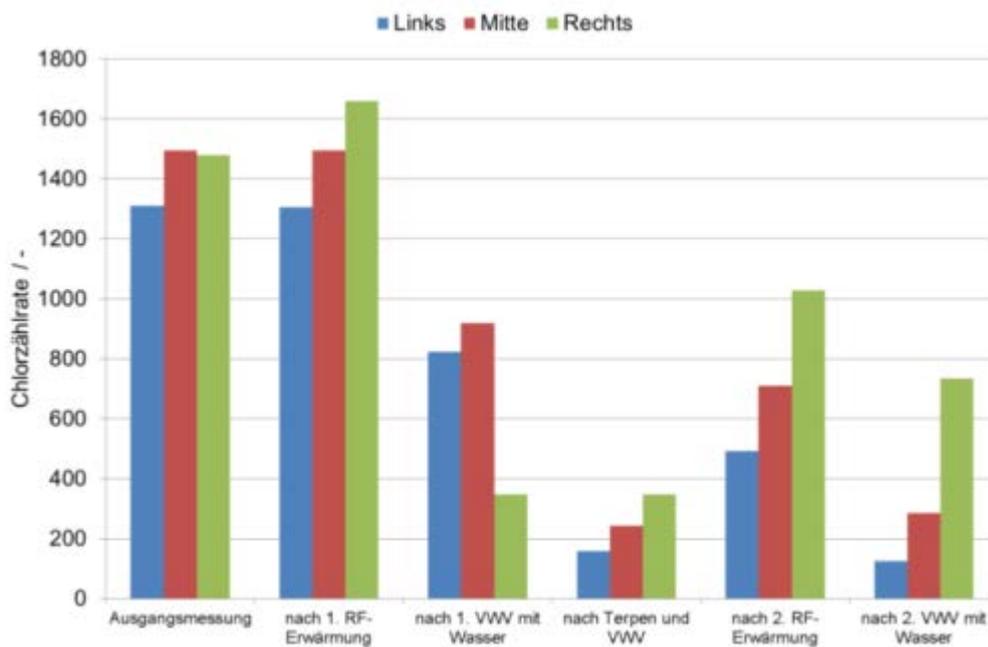


Abb. 95 Graphische Darstellung der RFA-Messwerte als Indikator für den Gehalt an chlorhaltigen Bioziden im Probekörper 2 nach den unterschiedlichen Behandlungsschritten

Die VWV-Anwendung wurde hier nach der ersten RW-Erwärmung zweistufig durchgeführt. Als erstes wurde, wie in den bisher dargestellten Versuchen auch, eine Reinigung mit destilliertem Wasser durchgeführt. Danach wurde die Probekörperoberfläche direkt mit einem Entgiftungsmittel (auf der Basis eines Terpens) behandelt (Einwirkzeit ca. 20 min). Im Anschluss daran wurde die Probekörperoberfläche wiederum mit Wasser behandelt, wodurch sich eine Emulsion aus Entgiftungsmittel und Wasser bildete. Diese Emulsion wurde über das Vakuumverfahren so lange abgesaugt, bis die Probekörperoberfläche nahezu trocken war. Die Betrachtung der RFA-Ergebnisse ergibt dabei eine sehr deutliche Abreicherung der Schadstoffe nach den genannten Behandlungsstufen.

Eine zweite thermische Behandlung führt wieder zu einer Mobilisierung der Schadstoffe, wovon auch die Oberfläche betroffen ist, an der eine Zunahme der Chlorzählrate gefunden wird. Grundsätzlich kann somit die RW-Erwärmung wesentlich zur Effizienzverbesserung etablierter oberflächenbezogener Reinigungsverfahren in Bezug auf das Gesamtsystem beitragen, da Kontaminanten im Inneren einer Eliminierung zugänglich gemacht werden. Allerdings sind unter Umständen vielfache Behandlungen notwendig, um eine (nahezu) komplette Abreinigung zu erzielen. Kurzfristig kann die thermische Behandlung auch zu einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration führen.

Neben der genaueren Validierung der Waschverfahren ist es deshalb auch sinnvoll, Strategien zur kombinierten Behandlung zu entwickeln, bei denen eine verbleibende Schadstoffkonzentration im Inneren akzeptiert und eine verbleibende Schutzfunktion genutzt wird, andererseits aber die Oberflächenkonzentration signifikant abgesenkt und die Raumluftkonzentrationen entsprechend verringert werden.

6.9. Beurteilung von Potenzialen und Grenzen des Radiowellen-Verfahrens

6.9.1. Einschätzung des Radiowellen-Verfahrens

Es wurde im Rahmen des Projektes demonstriert, dass die RW-Erwärmung mit Verwendung einer Frequenz von 13,56 MHz eingesetzt werden kann, um durch Erreichen der Letaltemperatur unterschiedliche Holzschädlinge in verschiedenen Entwicklungsstadien abzutöten. Durch zahlreiche Messungen mit faseroptischen Temperatursensoren konnte eine gute Homogenität der Temperaturprofile im Inneren der Objekte nachgewiesen werden, wobei die RW-Technologie deutliche Vorteile sowohl im Vergleich zur ebenfalls dielektrischen MW-Erwärmung als auch zu konventionellen Verfahren wie Wärmendecken, Heißluftbehandlung oder IR-Bestrahlung besitzt. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt noch näher ausgeführt. Einen Überblick über das Spektrum der in diesem Projekt behandelten Kunstgüter unterschiedlicher Größe und Form wird noch einmal Abb. 96 gegeben.



Abb. 96 Im Rahmen des Projektes mittels RW erwärmte Kunstgüter aus unterschiedlichen Materialien und unterschiedlicher Größe und Form

Die Erwärmung lässt sich sehr gut steuern, wenn auf der Basis kontinuierlich messender faseroptischer Temperatursensoren die RF-Leistung mittels einer zur Verfügung stehenden

Leitsystemsoftware geregelt wird. So können vorgewählte Temperaturprogramme realisiert werden, Überhitzung vermieden und Zieltemperaturen über vorgewählte Zeiträume gehalten werden. Die Prozessparameter müssen in Abstimmung mit Sachverständigen bzw. Restauratoren in Abhängigkeit von den thermischen Verträglichkeiten der konkreten Materialien gewählt werden.

Im gewählten Frequenzbereich der RW können praktisch alle Materialien dielektrisch erwärmt werden, wobei die natürliche, mit der Umgebung im Gleichgewicht stehende, oder eine aus konservatorischen Gründen eingestellte Feuchte den dielektrischen Leistungseintrag und damit die Erwärmung ermöglichen. Die Abhängigkeit vom Wassergehalt ist somit deutlich geringer als bei MW, was eine höhere Flexibilität hinsichtlich der Materialien für RW mit sich bringt. Im Projekt wurden beispielsweise Holz, verschiedene Textilien, Leder, Felle und Teile von Tierpräparaten sowie Keramiken erwärmt.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, die Objekte bei der Erwärmung in eine Matrix, die parallel erwärmt wird, einzubetten und dafür einen Reaktor mit paralleler Plattengeometrie zu nutzen, da dort das elektrische Feld am homogensten ausgebildet ist. Das Matrixmaterial sollte ähnliche dielektrische Eigenschaften wie das Objekt selbst besitzen. Holzpellets haben sich in den Versuchen als gute Variante hierfür herausgestellt. Sensible Oberflächen können durch entsprechende Folien bzw. Tücher geschützt werden (z.B. Tyvek®-Vlies). Bei wertvollen Objekten ist es möglich, den Aufheizvorgang durch an der Oberfläche der Kunstgüter platzierte Temperatursensoren oder über eine Temperaturmessung in einem analogen Referenzobjekt zu steuern. Die vorsichtige Einbettung in eine Matrix schützt auch sensible filigrane Objekte vor mechanischer Beschädigung. Bei einer Vor-Ort-Behandlung z.B. von Skulpturen oder Kirchenbänken kann auch um das Objekt herum ein mobiler Reaktor konstruiert werden, der das Matrixmaterial enthält. Für bestimmte Geometrien (z.B. behandelte Deckenschalung mit Schwammbefall) ist es aber auch günstiger, auf eine Matrix zu verzichten und die Platten- bzw. Netzelektroden direkt am Objekt zu installieren.

Besondere Herausforderungen für die dielektrische Erwärmung bringt das Vorhandensein von metallischen Komponenten oder dünnen Metallbeschichtungen wie Blattgold mit sich. Hierzu wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen sowie Modellierungsarbeiten durchgeführt. Es zeigte sich, dass metallische Komponenten wie Nägel, Klammern oder Schrauben meist zu keiner kritischen Überhitzung bei der dielektrischen Erwärmung mittels RW führen. Die Umgebung dieser Bauteile ist jedoch stets besonders zu überwachen und es sollte darauf geachtet werden, dass diese, wenn möglich, parallel zu den Plattenelektroden orientiert sind. Auch die Erwärmung dünner Metallfilme ist bei Einhaltung dieser Kriterien möglich, was für synthetische Blattgoldbeschichtungen auch nachgewiesen wurde.

Kritisch zu sehen ist allerdings die Erwärmung von historischen Blattgoldbeschichtungen oder anderen metallischen Schichten. Hier besteht die Wahrscheinlichkeit, dass Risse in der Schicht vorhanden sind, die zu einer erheblichen lokalen Feldverstärkung und erhöhten Energieeinkopplung führen. Dies wiederum resultiert in einer Überhitzung, die bis zur Zerstörung des Objektes führen könnte. Da für historische Objekte selbst bei genauer Analyse das Vorhandensein von Mikrorissen mit Breiten von wenigen Mikrometern nicht

ausgeschlossen werden kann, sollte für derartige Kunstobjekte auf alternative bzw. konventionelle Verfahren zurückgegriffen werden. Hier sind auch die Grenzen der dielektrischen Erwärmungsverfahren (MW und RW) insgesamt zu sehen.

Zwar ist auch die energetische Effizienz des Verfahrens (erzeugte Wärme im Verhältnis zur eingesetzten elektrischen Energie) verhältnismäßig gut (sekundärseitiger Wirkungsgrad Wärme/HF-Energie oft über 90 %, primärseitiger Wirkungsgrad HF-Energie/Netzenergie über 80 % für moderne RW-Generatoren), der Energieeinsatz insgesamt ist jedoch bei dieser Methode zum thermischen Holzschutz nicht der dominierende Kostenfaktor (energetische Behandlungskosten für die genannten Objekte wenige Euro und teilweise unter einem Euro). Vorteilhaft ist das Verfahren insbesondere dann, wenn die Behandlung in relativ kurzer Zeit erfolgen soll. Dann kommt besonders für mittlere und größere Objekte der Vorteil des direkten Energieeintrages gegenüber einer Erwärmung von außen zum Tragen. Dieser Aspekt wird detailliert im folgenden Abschnitt betrachtet. Der Zeitfaktor kann beispielsweise bei der Verlegung von Archiven oder bei einer notwendigen sukzessiven Behandlung von vielen Objekten eine Rolle spielen. Ein weiterer unikaler Vorteil der RW-Methode ist auch die Möglichkeit, die Oberfläche sensibler Objekte zu kühlen und trotzdem das Erreichen der Letaltemperatur im Inneren garantieren zu können. Dies kann beispielsweise beim chemikalienfreien Holzschutz bei Parkett oder für Wandtäfelungen eine Rolle spielen.

Zusammenfassend kann eingeschätzt werden, dass die RW-Erwärmung für eine Vielzahl von Kunstgütern mit einem breiten Spektrum an Eigenschaften als praktikables Verfahren für den chemikalienfreien Holzschutz demonstriert werden konnte. Es wurden apparative Anordnungen entwickelt und getestet, die eine adäquate Behandlung unterschiedlich großer Kunstgüter gestatten. Die elektromagnetische Modellierung ist ein gutes Hilfsmittel, um die Methode und die Aufbauten einschließlich der Elektrodengestaltung für den konkreten Einsatz zu optimieren. Eine restauratorische Begutachtung zeigte, dass die Methode keine Schäden an den Objekten hervorruft, wobei historische Metallbeschichtungen wie Blattgold, in denen Mikrorisse auftreten, eine Ausnahme bilden.

Angesichts des erhöhten Investitionsaufwandes gegenüber alternativen, auf Wärmeleitung beruhenden Verfahren sollte jedoch immer geprüft werden, inwieweit die RW-Methode Vorteile gegenüber konventionellen Techniken bietet. Dies wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

6.9.2. Vergleich der dielektrischen Erwärmung mit konventionellen Heizverfahren

Als Alternativen zur dielektrischen Erwärmung stehen für den thermischen Holzschutz, wie schon eingangs erwähnt, verschiedene konventionelle Heizverfahren zur Verfügung. Zu nennen sind dabei insbesondere das Heißluftverfahren, die Erwärmung mit Heizplatten oder -matten und die Infraroterwärmung [10, 12, 14, 15, 66]. Ihnen gemeinsam ist die Aufheizung des Volumens von der Oberfläche her, die naturgemäß durch die Wärmeleitfähigkeit des Materials limitiert ist. Dieser Nachteil ist insbesondere für größere Objekte oder die Überführung von größeren Beständen in neue Archive relevant, wenn vergleichsweise lange

Behandlungszeiten nicht akzeptabel sind und eine Dekontamination erforderlich ist. Für die konventionellen Verfahren sprechen hingegen die bessere Zugänglichkeit insbesondere beim Heißluftverfahren, der einfachere Aufbau und die oft geringeren Investitionskosten. Neben Zeit- und Kostenüberlegungen spielen jedoch auch die Materialien für die Wahl des thermischen Verfahrens eine wichtige Rolle, da die konventionellen Verfahren praktisch immer eine Überhitzung der Oberfläche erfordern, während bei der RW-Methode die Oberfläche sogar gekühlt werden kann, ohne den Behandlungserfolg zu gefährden. Liegen sensible Objekte z.B. mit Lack- oder Farbbeschichtungen vor, so sind derartige Aspekte durchaus relevant.

Um einen solchen Vergleich der neuen RW-Technologie mit konventionellen Erwärmungsverfahren mit nachvollziehbaren Daten zu untersetzen, wurden im Rahmen des Projektes Modellrechnungen durchgeführt, die im Folgenden zusammenfassend dargestellt werden sollen. Dabei sollte die Letaltemperatur von ca. 60°C (vgl. Abschnitt 4.1.1.) jeweils im gesamten zu behandelnden Volumen erreicht werden, wobei als Ausgangstemperatur Umgebungstemperatur (z.B. 20°C) angenommen wurde. Die Berechnungen wurden für einen quaderförmigen Modellkörper (Holzbalken) durchgeführt, wobei entweder beidseitig Elektroden für eine dielektrische RW-Erwärmung angeordnet wurden oder von beiden Seiten die externe Heizung erfolgte.

Die mathematische Beschreibung der Wärmeleitung kann damit als eindimensionales Problem behandelt werden, wobei aus Symmetriegründen die niedrigste Temperatur bei der konventionellen Erwärmung in der Mitte des Balkens anzutreffen ist. Für die Wärmeleitung gelten die beiden Fick'schen Gesetze [144], die schließlich zur Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (3)$$

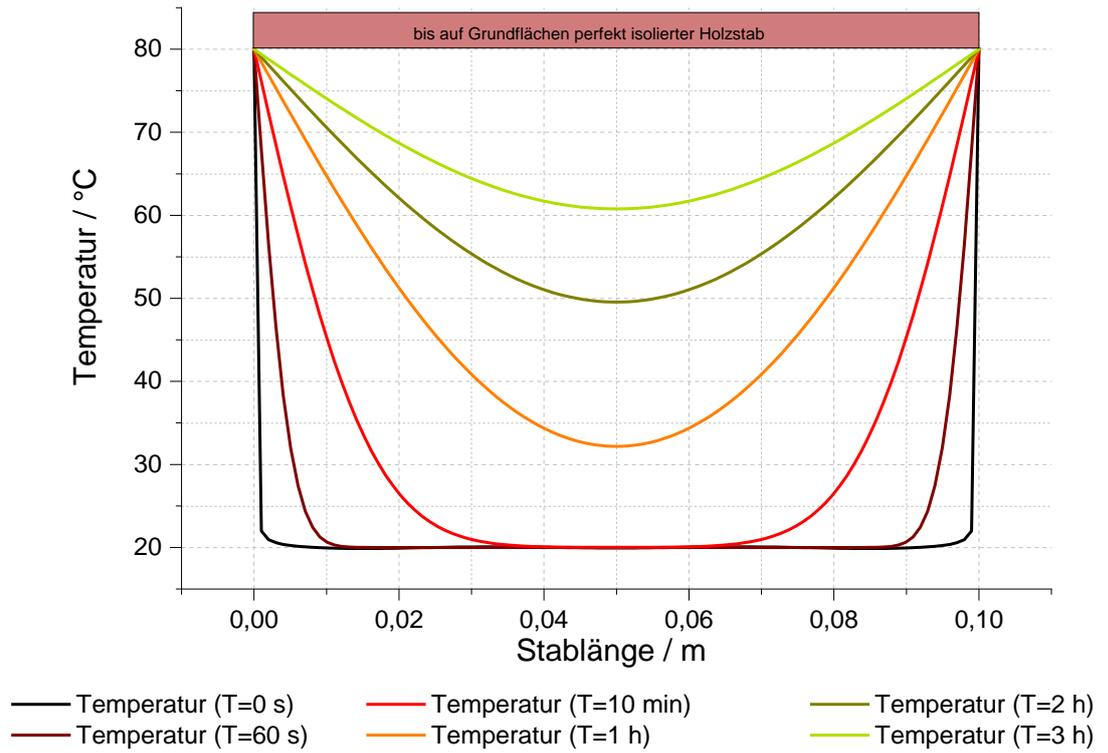
mit der vom Ort und von der Zeit abhängigen Temperatur $T(x,t)$, der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p führen. Die Lösung ist abhängig von den Randbedingungen (z.B. konstante Temperatur an den Oberflächen) sowie von den Anfangsbedingungen (z.B. Oberflächentemperatur T_{OF} und Temperatur im Balken $T_0 = 20^\circ\text{C}$). Im konkreten Fall eines beidseitig beheizten Balkens kann das Problem auf einen zweiseitig begrenzten Stab zurückgeführt werden, für den analytische Lösungen existieren, die hier nicht ausführlich dargestellt werden sollen. Die relevante Lösung für das dargestellte Problem kann numerisch durch eine Fourierreihe angenähert werden [144], welche auch für die nachfolgend diskutierten Simulationsarbeiten unter Verwendung einer kommerziellen Software (Origin), in die ein Kernel der Software Wolfram Mathematika eingebettet war, genutzt wurde. Eine Übersicht über die verwendeten Material- und experimentellen Parameter gibt Tab. 11.

Tab. 11 Übersicht über die genutzten Stoffparameter sowie über den gewählten Bereich der experimentell einzustellenden Konstanten für eine thermische Modellierung der Wärmeleitung

Zeichen	Physikalische Größe	Wert	Einheit	Erklärung
λ	Wärmeleitfähigkeit	0,11	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Holz senkrecht zur Faserrichtung
ρ	Dichte	500	kg m^{-3}	Mittlere Dichte Nadelhölzer
c_p	Wärmekapazität	1,7	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	Mittlerer Wert für Nadelhölzer
ω	Kreisfrequenz $2\pi f$	$2\pi \cdot 13,56 \cdot 10^6$	Hz	Eingesetzte ISM-Frequenz
ϵ_0	elektr. Feldkonstante	$8,854 \cdot 10^{-12}$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$	Naturkonstante
ϵ_r''	Imaginärteil der komplexen Permittivität	0,35	-	Mittelwert von Holz mit 10 Ma.-% Feuchte nach Literatur
Experimentelle Konstanten				
T_{Umgebung}	Umgebungstemperatur	20	$^{\circ}\text{C}$	
T_{Heiz}	Zieltemperatur	65 – 120	$^{\circ}\text{C}$	Da T_{min} im Holz 60°C und über 120°C Pyrolyse beginnt
l_{Holz}	Länge des Holzstabs	2,5 – 40	cm	Typische Holzstärken für Bretter, Statuen und Balken
U_{Platten}	Spannung zwischen den Elektroden	1 – 4	kV	Limitiert durch die Spannungsbegrenzung in der Matchbox

Abb. 97 zeigt das Ergebnis einer Berechnung für einen 10 cm dicken Balken aus Nadelholz, wobei die Oberflächentemperatur beidseitig auf 80°C festgelegt und die Behandlungszeiten variiert wurden.

In Übereinstimmung mit der intuitiven Vorstellung steigen die Temperaturen langsam über den gesamten Balkenquerschnitt an, wobei im Zentrum stets die niedrigste Temperatur herrscht. Nach ca. 3 h ist bei einer Oberflächentemperatur von 80°C die Letaltemperatur von 60°C im gesamten Volumen erreicht, so dass die externe Erwärmung beendet werden kann. In der folgenden Abb. 98 ist nur die niedrigste Temperatur im Zentrum als Funktion der Balkendicke (Länge des Stabes im Modell) dargestellt. Die rote unterbrochene Linie veranschaulicht den Zeitpunkt, nach dem die Letaltemperatur überall realisiert wird.



Abbruch der Fourierreihe jeweils nach 300 Gliedern

Abb. 97 Temperaturprofile innerhalb eines 10 cm langen Stabes bzw. im Querschnitt eines 10 cm starken Balkens für verschiedene Zeitpunkten nach dem Start der an den beiden Enden bzw. Oberflächen stattfindenden Erwärmung

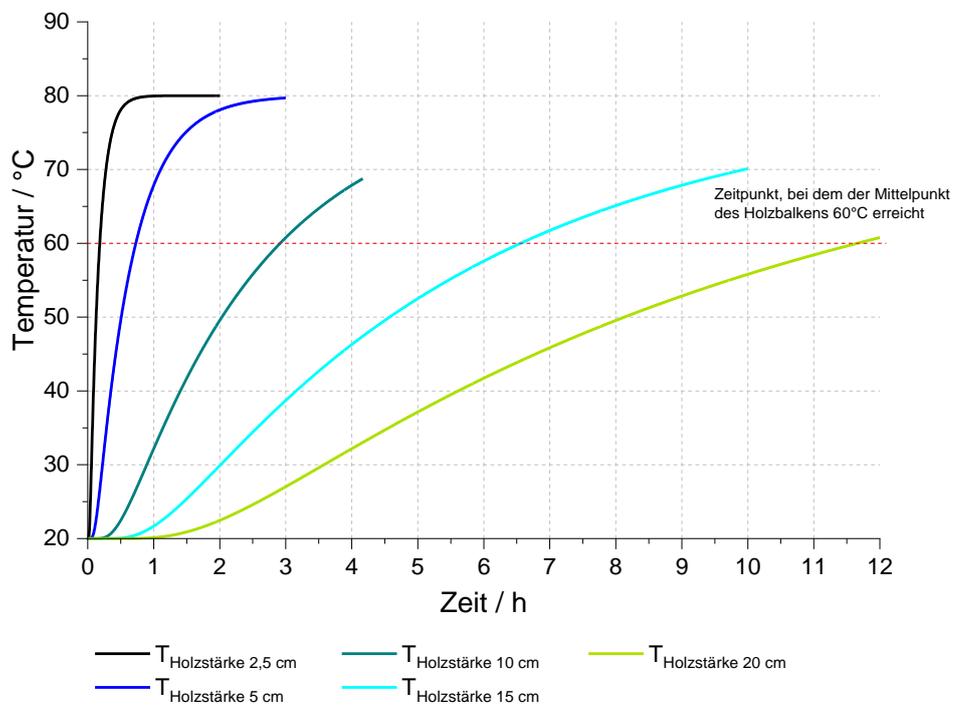


Abb. 98 Temperaturverlauf für den Punkt in der Mitte des Stabes bzw. in der Mittelebene des Holzbalkens für unterschiedliche Stablängen/Dicken bei einer Oberflächentemperatur von 80°C

Es wird deutlich, dass ein dünnes Objekt wie etwa ein 2,5 cm dickes Brett (in der Berechnung repräsentiert durch einen kurzen Stab von 2,5 cm Länge) bereits nach wenigen Minuten komplett auf 60°C erwärmt werden kann. Demgegenüber dauert die Erwärmung eines dickeren Balkens mit einem Querschnitt von 20 cm bei gleicher konstanter Oberflächentemperatur von 80°C (entsprechend einem Stab von 20 cm Länge) bereits mehr als 11 h. In den beiden folgenden Abb. 99 und 100 sind die Modellrechnungen für verschiedene Überhitzungstemperaturen an der Oberfläche und Stablängen bzw. Balkenstärken zusammengefasst. Gegen eine konventionelle Erwärmung auch von dünnen Objekten sprechen allerdings die hohen Temperaturgradienten dT/dx , die zu Spannungen und zur Rissbildung führen können.

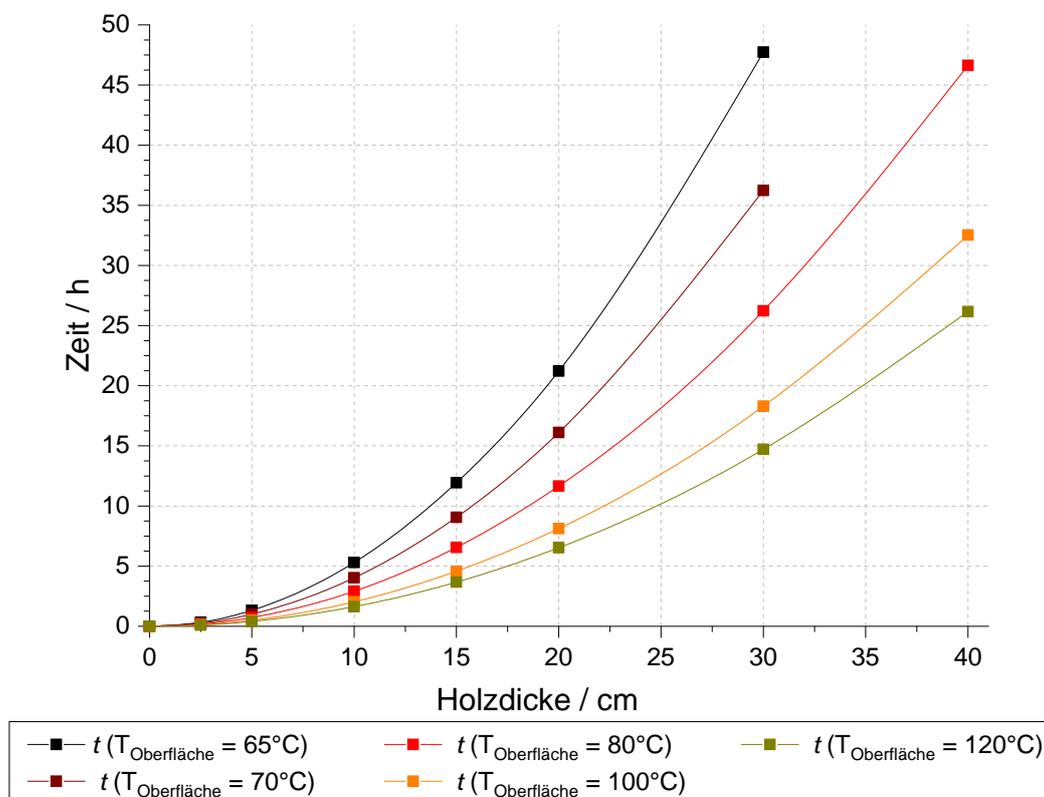


Abb. 99 Für das Erreichen einer Temperatur von 60°C am ungünstigsten Punkt im Objekt notwendige Zeit in Abhängigkeit von der Stablänge/Balkendicke für bestimmte an der Oberfläche angewandte Heiztemperaturen

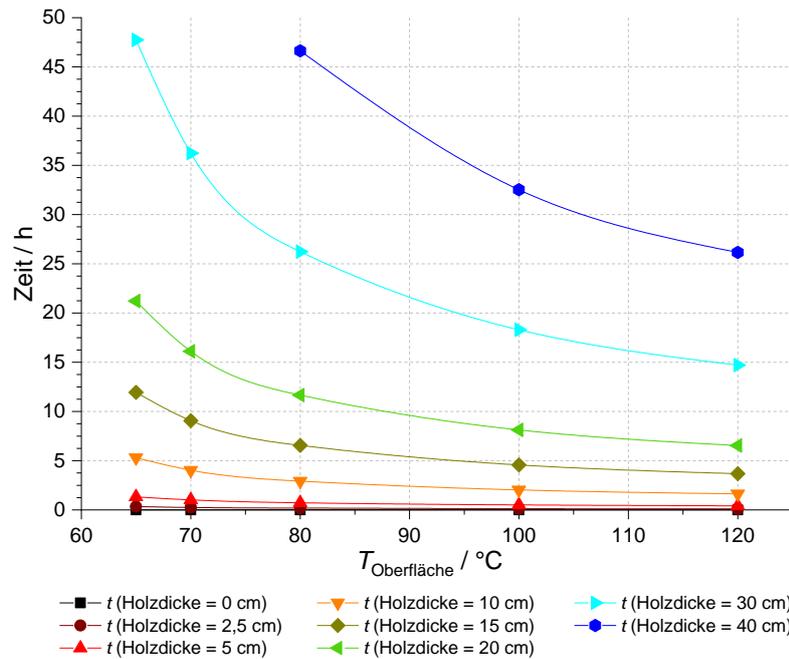


Abb. 100 Für das Erreichen einer Temperatur von 60°C am ungünstigsten Punkt im Objekt notwendige Zeit in Abhängigkeit von der an der Oberfläche angewandten Heiztemperatur für verschiedene Stablängen/Balkendicken

Auffällig sind die sehr langen Behandlungszeiten für größere Balkenstärken, was auf ausgedehnte Objekte insgesamt übertragen werden kann.

Eine genaue Beurteilung ist erst möglich, wenn man diese Behandlungszeiten konventioneller Methoden mit denen der RW-Erwärmung vergleicht. In diesem Fall würden beidseitig an dem Balken mit der Dicke $l_{\text{Holzdicke}}$ die Elektroden planparallel angeordnet, was zu einem homogenen Verlauf des elektrischen Feldes und damit zu einer gleichmäßigen Erwärmung über das gesamte Volumen führt. In diesem Fall lässt sich aus der bekannten Gleichung für die dielektrische Erwärmung

$$P = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r'' \cdot E^2 \cdot V \quad (4)$$

unter Nutzung von

$$P = m \cdot c_p \cdot \dot{T} = \rho \cdot V \cdot c_p \cdot \dot{T} \quad (5)$$

die notwendige Zeit t_{RW} für die Erzielung einer Temperaturdifferenz ΔT im gesamten Volumen des Balkens unter adiabatischen Bedingungen (keine Wärmeverluste nach außen) berechnen:

$$t_{\text{RW}} = \frac{\rho \cdot c_p \cdot l_{\text{Holzdicke}}^2 \cdot \Delta T}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r'' \cdot U^2} \quad (6)$$

wobei U die angelegte HF-Spannung ist. Auch hier wird wieder eine Erwärmung von 20°C auf die Letaltemperatur von 60°C, also eine Temperaturerhöhung um 40 K, zugrunde gelegt. Einen Überblick über die notwendigen Behandlungszeiten für verschiedene Holzstärken und eingesetzte HF-Leistungen gibt Abb. 101.

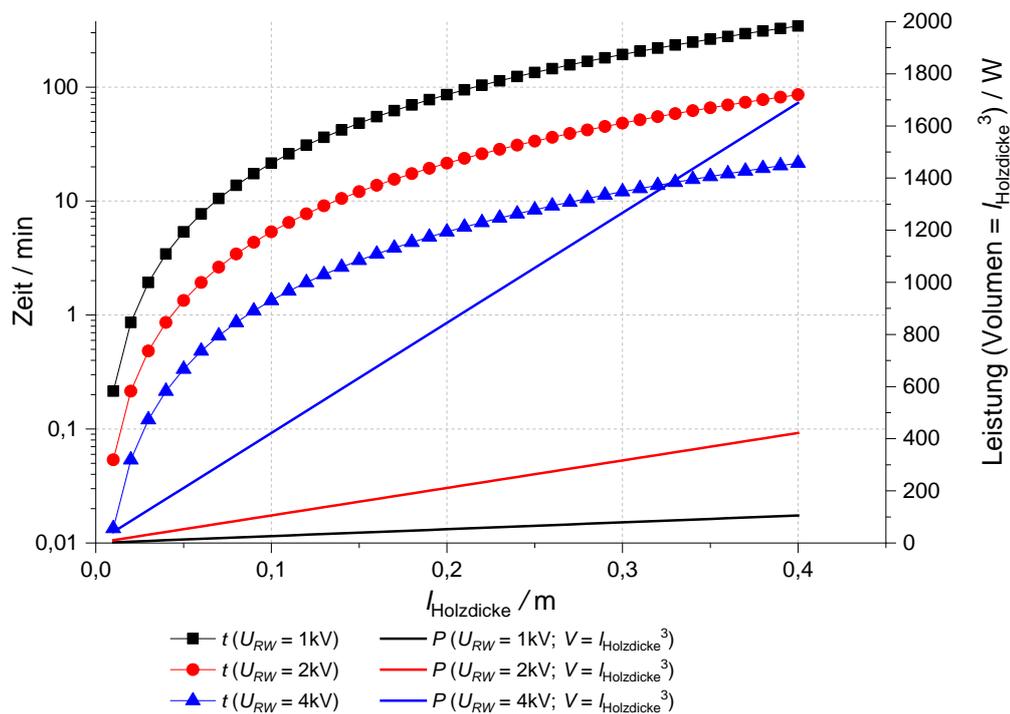


Abb. 101 Minimale Zeiten zur Erwärmung von kubischen Holzkörpern einer bestimmten Dicke l_{Holz} mittels Radiowellen für unterschiedliche Spannungen

Geht man von einer Matchbox mit einer Spitzenspannung von 4 kV aus, so können, die Einbringung der entsprechenden Leistung vorausgesetzt, auch 40 cm starke Holzkörper in nur 20 min erwärmt werden. Im konventionellen Fall werden für den gleichen Holzkörper selbst bei 120 °C Oberflächentemperatur mehr als 26 h benötigt. Damit kann mit der RW-Technologie die Behandlungszeit um einen Faktor von 78 oder um über 98 % verringert werden. Bei einer Materialstärke von 10 cm benötigt die konventionelle Erwärmung im besten Fall 1,64 h, also 1 h und 38 min. Bei RW-Erwärmung ($U_{\text{RW}} = 4 \text{ kV}$) kann die gleiche Probe in ca. 1,4 min entsprechend erwärmt werden, was einer Zeitreduktion um den Faktor 70 oder um über 98 % entspricht. Die beiden Fälle ($T_{\text{Oberfläche}} = 120^\circ\text{C}$ bzw. $U_{\text{RW}} = 4 \text{ kV}$) wurden in Abb. 102 noch einmal miteinander verglichen. Man erkennt, dass der zeitliche Gewinn nahezu unabhängig von der Materialstärke bei über 98 % liegt.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass die HF-Erwärmung für Holzdicken größer 5 cm immer eine Zeitersparnis von mehr als 98 % erbringt, ist für die Wahl der Wärmequelle vor allem interessant, ob die Zeit, die konventionell aufgewendet werden muss, signifikant verringert werden soll oder nicht. Da der zeitliche Aufwand vor allem bei Materialstärken von mehr als 20 cm erheblich wird (größer 5 h), sind vor allem solche Gegenstände für eine RW-Erwärmung interessant. Hinzu kommt die Tatsache, dass Objekte dieser Größe oftmals nicht einfach bewegt werden können, da sie zumeist fest eingebaut sind (Säulen, Balken usw.), was eine konventionelle Erwärmung (Einhausung usw.) noch einmal erschwert.

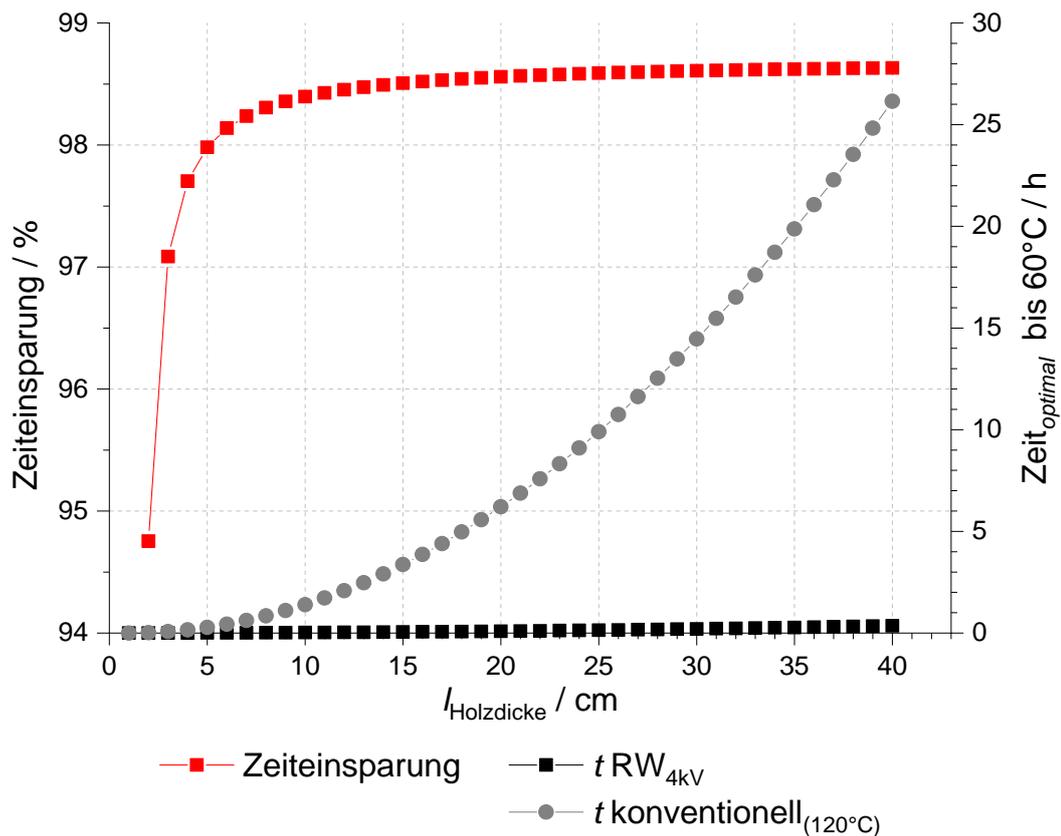


Abb. 102 Zeitvergleich der Aufheizvorgänge für die beiden günstigsten betrachteten Varianten der RW- und der konventionellen Erwärmung ($U_{\text{RW}} = 4 \text{ kV}$ bzw. $T_{\text{Oberfläche}} = 120^\circ\text{C}$) sowie prozentuale Zeiteinsparung bei der RW-Erwärmung gegenüber der konventionellen Erwärmung

Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Charakteristik der Oberflächenbeschichtungen, was die mögliche Überhitzung an der Oberfläche signifikant einschränken kann. Logistische und Investitionsaspekte wurden bei diesen Betrachtungen nicht berücksichtigt, da sie stark von den jeweiligen Randbedingungen abhängen und individuell beurteilt werden müssen.

7. Optionen für die plasmagestützte Dekontamination biozidbehandelter Kunstobjekte

7.1. Entwicklung eines Verfahrens zum Nachweis von aktiviertem Wasserstoff

7.1.1. Betrachtungen zur Reaktivität von aktiviertem Wasserstoff H*

Zur Bewertung des Nachweisverfahrens ist es notwendig, auf eine Differenzierung in Bezug auf die Reaktivität von aktiviertem Wasserstoff, hier allgemein als H* bezeichnet, hinzuweisen. Die Bildung der Wasserstoff-Bronze H_xWO_3 zeigt, dass atomarer Wasserstoff in das WO_3 -Gitter eingebaut werden kann, ohne dass eine Reduktion im herkömmlichen Sinne erfolgen muss [145]. Molekularer Wasserstoff ist unter den gleichen Bedingungen (Temperatur unterhalb von 250°C) nicht in der Lage, die Bronze zu bilden [146]. Dies ist jedoch nicht *a priori* gleichbedeutend mit einer identischen Aktivität der betreffenden H*-Spezies für die HDC bzw. eine andere „plasma-katalytische“ Reaktion, obwohl natürlich die Dissoziation von H_2 als plasmainduzierter Teilschritt in der Regel die Aktivierungsbarriere für die Gesamtreaktion deutlich herabsetzen wird. Am WO_3 und anderen Metalloxiden, die Wasserstoffbronzen bilden, kann außerdem in Bezug auf die Verfügbarkeit von H* eine Konkurrenz zu an der Oberfläche stattfindenden katalytischen Reaktionen auftreten, was sowohl den Umsatz der Reaktionen als auch den Einbau von H* in das Gitter (mit Blaufärbung im Fall von WO_3) in unterschiedlicher Relation zueinander inhibieren kann.

Zur Korrelation der Bildung von H_xWO_3 mit katalytischen Reaktionen unter Beteiligung von Wasserstoff gibt es in der Literatur nur wenige Resultate, die HDC an WO_3 wurde nach jetzigem Wissensstand noch nicht untersucht. Wie Arbeiten zur Hydrierung an diesem System zeigen, ist es unter Umständen auch möglich, dass eine Reaktion mit Wasserstoff unter Bedingungen erfolgt, unter denen noch keine Blaufärbung des WO_3 beobachtet wird. Ein solches Beispiel wird in einer Arbeit von Tauster und Sinfelt [147] zur Reaktion von Wasserstoff mit Ethen diskutiert. Es wurde gefunden, dass eine Hydrierung von Ethen erfolgte, ohne dass bei der Reaktionstemperatur von 250°C eine Blaufärbung des Übergangsmetallfreien Oxids zu beobachten war.

Die Interpretation war, dass molekularer Wasserstoff an Oberflächencentren des WO_3 mit Ethen reagiert. Zwar muss eine mögliche Hydrieraktivität von H_2 im Zusammenspiel mit Oberflächencentren für die Interpretation der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit betrachtet werden, die später noch dargestellten Ergebnisse deuten jedoch, beispielsweise angesichts der unterschiedlichen Ergebnisse für Pt- und Pd-Katalysatoren, nicht auf einen Reaktionsweg über molekularen Wasserstoff für die Hydrierung als Folge- oder Parallelschritt zur HDC hin. Eine nähere Diskussion zur Reaktivität des atomaren Wasserstoffs erfolgt im Abschnitt 8.1.2. im Zusammenhang mit dem Spillover-Effekt. Dort werden auch Effekte diskutiert, die sowohl nach einer Behandlung mit einem Wasserstoff-Plasma als auch durch den katalytischen Spillover-Prozess auftreten.

7.1.2. Nachweis von aktiviertem Wasserstoff H*

Wie bereits dargestellt, kann Wolframoxid genutzt werden, um atomaren Wasserstoff direkt nachzuweisen. Das gelbgrüne WO_3 wird durch Einlagerung von H-Atomen in Zwischengitterplätze zur Bronze H_xWO_3 reduziert, eine Reaktion, die Khoobiar bei der Entdeckung des Spillover-Effektes untersuchte [148] (siehe auch Abschnitt 8.1.2.). Dadurch ändert sich seine Farbe von gelb zu blau. Die diesbezüglichen Untersuchungen im Projekt waren von qualitativer Natur und dienten dazu, eine Gaszusammensetzung zu finden, bei der sich das WO_3 durch Plasmabehandlung verfärbt und somit vom Vorhandensein von atomarem Wasserstoff auszugehen ist. Bei Vergleichsmessungen mit anderen pulverförmigen Proben neben WO_3 (TiO_2 , Al_2O_3 , Silikagel) wurde erwartungsgemäß für keine Gaszusammensetzung, also auch für alle wasserstoffhaltigen Atmosphären, eine Verfärbung nach NTP-Behandlung beobachtet.

Auch bei einer Verwendung von H_2/N_2 - und H_2/He -Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung war nach einer NTP-Behandlung am WO_3 keine Verfärbung sichtbar. Dagegen reagierte das gelbe WO_3 nach einer Plasmabehandlung für 16 h in einer H_2/Ar -Atmosphäre deutlich zur blauen H_xWO_3 -Bronze (Abb. 103), in der H-Atome auf Zwischengitterplätze im WO_3 eingebaut werden. X nimmt nach Literaturangaben (vgl. Abschnitt 8.1.2.) bei einer sichtbaren Verfärbung Werte zwischen 0,1 und 0,6 an. Damit liegt der Massenanteil von H in der Bronze rechnerisch zwischen 0,04 und 0,26 Ma.-%. Bezogen auf eine Gesamteinwaage WO_3 von ca. 300 mg entspräche das einem umgewandelten H_2 -Volumen von 1,5 bis 8,7 ml. Weitere Experimente zeigten bereits eine einsetzende Blaufärbung im H_2/Ar -Plasma nach einer Einwirkungszeit von 2 bis 3 h.

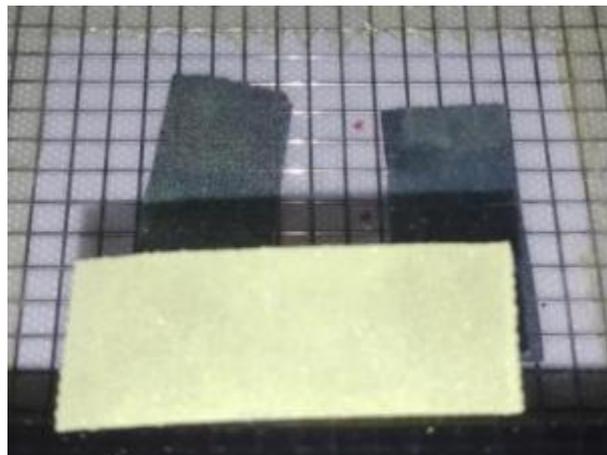


Abb. 103 Klebebandstreifen mit unbehandeltem gelbgrünen WO_3 im Vordergrund und mit bläulichem H_xWO_3 nach 16 h Behandlung in einem H_2/Ar -Plasma im Hintergrund (Volumenverhältnis H_2/Ar 1 : 60)

Es wurden weitere Vergleichsexperimente durchgeführt, um die notwendigen Bedingungen für eine Reaktion von WO_3 zu H_xWO_3 im NTP näher zu beleuchten. Dabei wurden WO_3 -Klebestreifen an unterschiedlichen Positionen relativ zur Elektrode platziert (Abb. 104).

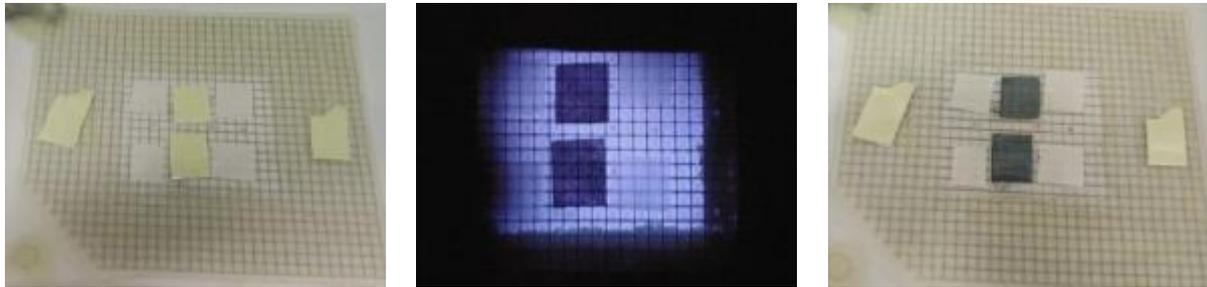


Abb. 104 Vergleichsexperiment zum Einfluss der Position relativ zur Entladungszone mit WO_3 -Streifen im abgeschirmten Bereich am Rand und in der Entladungszone in der Mitte: vor der NTP-Behandlung (*links*), während der NTP-Behandlung (*Mitte*) und nach der NTP-Behandlung für 16 h in einem H_2/Ar -Plasma (*rechts*, Volumenstromverhältnis 1 : 20)

Nach der NTP-Behandlung wurde eine Blaufärbung der WO_3 -Streifen nur dann erkennbar, wenn sich diese in unmittelbarer Nähe zur Entladungszone befanden. Dies zeigt, dass eine geringe Entfernung des WO_3 zum Plasma notwendig für die Reaktion ist. Durch diesen Befund scheiden möglicherweise auftretende langlebige Plasmaspezies bzw. photochemische Aktivierungsprozesse auf Grund von Emissionen im sichtbaren und UV-Bereich als Ursachen für die Bronzenbildung aus.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde WO_3 in einem reinen Ar-Plasma ohne H_2 -Zudosierung behandelt. Da es zu elektrischen Überschlügen im NTP in einer reinen Argon-Gasatmosphäre kam (bei einem Volumenstrom von ca. 60 ml min^{-1}), wurden zusätzlich $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$ durch den Reaktor geleitet, womit diese Überschlüge verhindert werden konnten (Abb. 105).

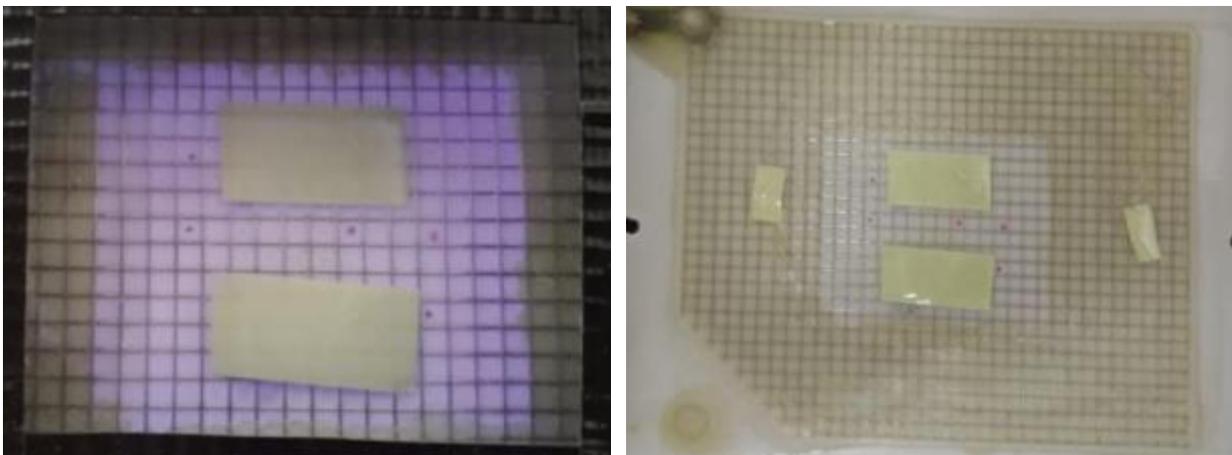


Abb. 105 Behandlung eines WO_3 -Streifens im H_2/Ar -Plasma (Volumenstromverhältnis 1 : 20): während des NTP (*links*) und nach der NTP-Behandlung für 16 h (*rechts*)

Nach einer solchen Plasmabehandlung war ebenfalls keine Farbänderung des WO_3 feststellbar. Damit konnte gezeigt werden, dass Wasserstoffspezies für die Bildung des H_xWO_3 notwendig sind und dass sowohl energiereiche Elektronen als auch reaktive Argon-Spezies (z.B. Ar-Ionen oder metastabile Ar-Spezies) als Initiatoren für den Prozess der Bronzenbildung offensichtlich nicht ausreichen. WO_3 -Streifen auf dem abgeschirmten Teil der Elektrode blieben wie erwartet ebenfalls unverändert.

7.1.3. Interpretation der Ergebnisse

Mit der Bronzenbildung steht eine nachvollziehbare Modellreaktion zum Nachweis aktivierter atomarer H^* -Spezies zur Verfügung. Dies ist von großem Vorteil, um Experimente zum Umsatz von chlorierten organischen Verbindungen interpretieren zu können.

Das Ergebnis, dass nur H_2/Ar -, nicht aber H_2/N_2 - oder H_2/He -Gasmischungen im Oberflächen-Plasmareaktor zu einer Reaktion des WO_3 zu H_xWO_3 führen, ist unerwartet und nicht eindeutig zu erklären. Die atomaren Edelgase wie Ar und He führen im Unterschied zu den molekular vorliegenden Gasen N_2 oder H_2 in einem NTP nicht zu Wirkquerschnitten für Vibrations- und Translationsprozesse, so dass dort niederenergetische Elektronen nicht thermalisiert werden können. Damit können bei gleicher Plasmaspannung höhere mittlere Elektronenenergien in Edelgas-Plasmen mit geringer Zumischung molekularer Gase (z.B. H_2) erreicht werden als dies für H_2/N_2 -Mischungen oder für reine H_2 -Plasmen der Fall ist. Dadurch werden Anregungs-, Dissoziations- und Ionisationsprozesse der molekularen Gasbeimischungen bevorzugt initiiert, welche unter anderem die gewünschten reaktiven Spezies (z.B. H-Atome) produzieren. Darüber hinaus existieren sowohl in He- als auch in Ar-Plasmen metastabile He- und Ar-Spezies, welche im Vergleich zu reaktiven H-Spezies deutlich längere Lebensdauern aufweisen. Für metastabile Argon-Spezies können diese im Bereich von 40 s bis 50 s liegen [149]. Diese metastabilen Spezies könnten theoretisch auf Grund der langen Lebenszeiten in den Porenraum diffundieren und dort über mehrere Reaktionsschritte hinweg aus H_2 zusätzliche atomare H-Spezies bilden [150]. Ob diese metastabilen Ar-Spezies für die Bildung von H-Atomen an der Oberfläche des WO_3 eine Rolle spielen, ist aber spekulativ. Offenbar ist ihre Lebensdauer aber nicht ausreichend, um den WO_3 -Streifen im Abstrom des H_2/Ar -Plasmas des Oberflächen-Plasmareaktors (im abgeschirmten Bereich der Elektrode, Abb. 105) zu erreichen und dort die Reaktionen unter Bildung der H-Bronze zu initiieren. Unbeantwortet bleibt auch die Frage, warum H_2/He -Plasmen und insbesondere metastabile He-Spezies, die auch über verschiedene Reaktionswege aus H_2 H-Atome bilden können [151], offensichtlich wirkungslos bleiben.

Trotz dieses noch bestehenden Interpretationsbedarfs kann zusammenfassend eingeschätzt werden, dass der Nachweis der Reaktion von WO_3 zu H_xWO_3 in einem H_2/Ar -Plasma die Möglichkeit eröffnet, dieses System als Sonde für H-Atome zu benutzen und somit die Plasmabedingungen hinsichtlich der Bildung von H-Atomen zu optimieren. Es existiert damit auch eine gute Referenz, um andere reduktive Prozesse in Bezug auf die Präsenz von H^* zu beurteilen.

7.2. Behandlung biozidhaltiger Schüttungen im Doppelbarrieren-Plasmareaktor

Wie im Kapitel 8 und insbesondere im Abschnitt 8.3. noch detailliert erläutert wird, kommt es während und nach der Lösungsmittelimprägnierung von DDT auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ praktisch zu einer vollständigen Dehydrochlorierung von DDT zu DDE. Daher liegen die Biozide an den porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Materialien bereits vor der Plasmabehandlung als DDE vor. Für unporöses $\text{DDT}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trifft dies nicht zu, hier liegt zu Beginn der Plasmabehandlung fast ausschließlich DDT vor.

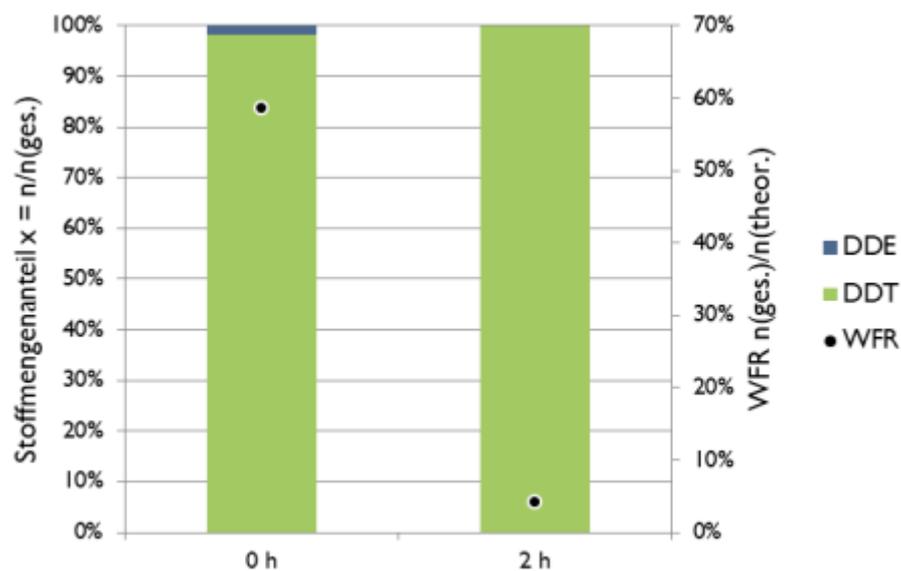


Abb. 106 Reaktion von DDT an einer imprägnierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe (DDT-Gehalt 0,1 Ma.-%) im H_2/He -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min He, für 2 h H_2/He mit NTP, für 15 min He, jeweils 50 ml min^{-1} – **Wie in allen folgenden Abbildungen dieser Art** bezeichnen $n(\text{ges.})$ die mittels GC-MS detektierte Stoffmenge, x den Stoffmengenanteil der einzelnen Verbindungen $n/n(\text{ges.})$ und WFR die Wiederfindungsrate $n(\text{ges.})/n(\text{theor.})$

Die Abb. 106 zeigt die Resultate eines NTP-Experiments mit einer Pulverprobe von unporösem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in einer H_2/He -Atmosphäre (Wasserstoffgehalt 50 Vol.-%), wobei auf der linken Achse die molare Konzentrationsverteilung dargestellt ist. Die rechte Achse gibt die Wiederfindungsrate an. Eine analoge Darstellungsweise wird auch für die katalytischen Untersuchungen mit Edelmetallkatalysatoren in Kapitel 8 gewählt.

Die Wiederfindungsrate zeigt eine Abnahme der DDT-Beladung in diesem Fall um mehr als 90 % (schwarze Punkte in Abb. 106; die gleiche Balkengröße resultiert aus der Normierung auf die Gesamtmenge der detektierten Produkte). Es konnten jedoch keine Produkte dieses Abbauprozesses gefunden werden. Eine signifikante Bilanzlücke bei reduktiven

Transformationen von DDT und seinen Metaboliten ist nicht ungewöhnlich. Kopinke et. al. beschrieben eine solche Bilanzlücke von rund 90 % bei der Dechlorierung von $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ (DDD) an nullwertigem Eisen in wässriger Phase [152]. Die Autoren vermuten ebenfalls die Bildung von oligomeren Produkten, die sich einer direkten Bestimmung mit GC-MS- und LC-MS-Analytik (vgl. Abschnitt 3.3.) entziehen.

Weitere Versuche, bei denen DDT imprägniert auf porösem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet wurde, ergaben keine wesentliche Abnahme der DDE-Beladung (nach spontaner Umwandlung von DDT in DDE auf dem Träger). Im Fall der Versuche NTP3 und NTP5 (vgl. Tab. 4 in Abschnitt 5.3.1.) mit einer Plasmabehandlung in H_2/He - bzw. H_2/Ar -Atmosphäre wurde allerdings $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ als teildechloriertes Produkt mit einem geringen Anteil von etwa 1 % gebildet. Dies weist auf eine selektive Reaktion der H-Spezies im NTP mit aliphatisch gebundenem Chlor hin. Außer diesem teilchlorierten Produkt, welches durch GC-MS-Analytik im Lösungsmittel-extrakt detektiert wurde, konnten weder mit Hilfe der online-MS-Analytik (vgl. Abschnitt 5.3.) noch mit einer Gasprobenahme und nachfolgender GC-MS-Analytik mit Dickfilmsäule (Abschnitt 5.5.4.) flüchtige Produkte einer möglichen Dechlorierungsreaktion nachgewiesen werden. Auch die kontinuierliche Messung des pH-Wertes in der Gaswaschflasche ergab keine Hinweise auf eine mögliche Ausspülung von HCl über die Gasphase.

Die relativ starke Abnahme der DDT-Beladung am unporösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Vergleich zu den porösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systemen könnte dadurch erklärt werden, dass das DDT dort trotz der geringen Beladung von nur 0,1 Ma.-% sich in mehreren Monolagen als Bulk-Phase an der äußeren Oberfläche der Al_2O_3 -Partikel befindet und deshalb für reaktive Plasmaspezies (H-Atome) oder auch energiereiche Elektronen sehr gut zugänglich ist. Letztere können über Elektronenanlagerungs- bzw. dissoziative Anregungsprozesse als Primärreaktionen DDT unter Bildung eines Molekülradikals und eines Chloridions bzw. Chloratoms umsetzen. Im Fall des porösen Trägersystems $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegen DDT bzw. DDE auch mehr oder weniger fein verteilt im Porenraum vor und sind somit zumindest für Elektronen und kurzlebige Plasma-Spezies (wie möglicherweise H-Atome) nicht mehr zugänglich, was den nicht signifikanten Umsatz erklären kann.

Die nach der Primärreaktion im Plasma entstehenden Molekülradikale liegen am $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in der bulk-ähnlichen DDT-Phase an der äußeren Oberfläche vor, so dass es wahrscheinlicher ist, dass benachbarte Molekülradikale dimerisieren bzw. dann weiter polymerisieren. Diese neu entstehenden und möglicherweise noch teilchlorierten sowie in jedem Fall höhermolekularen Verbindungen wären nicht mehr detektierbar mit der genutzten GC-MS-Methode. Dieses Experiment, das noch durch entsprechende IC-Messungen zur Chlorbilanz ergänzt werden muss, zeigt, dass eine Plasmabehandlung von DDT-haltigen unporösen Objekten zu einer Reduzierung der DDT-Beladung an der Oberfläche führen kann. Zur Aufklärung des Mechanismus sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

7.3. Behandlung von imprägnierten Proben im Netzelektroden-Plasmareaktor

Auf Grund der in Abschnitt 7.1. beschriebenen Ergebnisse zur Plasmabehandlung von WO_3 -Streifen in verschiedenen Gasatmosphären wurde für die Studien zum Schadstoffabbau in der Regel eine H_2/Ar -Atmosphäre im volumetrischen Mischungsverhältnis von 1 : 20 genutzt. Für dieses System war gezeigt worden, dass reaktive atomare H-Spezies im Plasma gebildet worden sind.

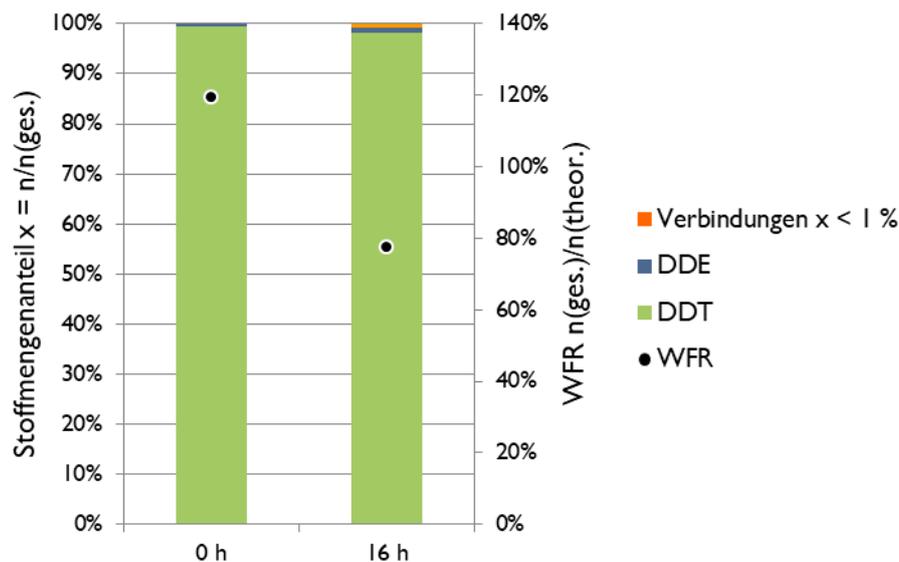


Abb. 107 Reaktion von DDT an einer imprägnierten WO_3 -Probe (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) im H_2/Ar -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min Ar, für 16 h H_2/Ar mit NTP, für 15 min Ar, Volumenströme $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$

Abb. 107 zeigt das Ergebnis der Behandlung einer mit ca. 1 Ma.-% DDT beladenen WO_3 -Probe in einem H_2/Ar -Plasma für eine Reaktionszeit von 16 h. Die Wiederfindungsrate für DDT sank um ca. 35 %, was mit einem entsprechenden Umsatz erklärt werden kann. Es finden sich zusätzlich zu DDT und DDE Spuren von $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ mit einem Anteil von 0,2 %, $([\text{Cl-Ph}],\text{Ph})\text{-CH-CCl}_3$ mit 0,3 % und $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=O}$ mit 0,4 %.

In Tab. 12 sind die Ergebnisse der Chloridanalyse mittels IC für diesen Versuch mit jeweils zwei Parallelbestimmungen, die die gute Reproduzierbarkeit zeigen, zusammengefasst. Die im Reinstwasser-Extrakt gemessenen mittleren Cl^- -Konzentrationen dokumentieren dabei eine Steigerung von ca. 0,55 auf ca. $3,35 \text{ mg l}^{-1}$. Unter Einbeziehung der Probenmassen ergibt sich daraus durch die Plasma-Behandlung eine deutliche Zunahme der Chlorid-Konzentration in den Proben von 50 auf ca. $500 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$. Dies würde einer Dechlorierungsrate von DDT von etwa 8 % entsprechen. Korreliert man beide Ergebnisse (WFR/Umsatz und Dechlorierungsrate) miteinander, so würde von den umgesetzten 35 % DDT im Mittel etwa

jeweils ein Chloratom eliminiert. Naheliegende entsprechende Produkte einer solchen Reaktion wären $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ oder DDE. Aus analytischer Sicht müssten diese weit über den Spurenbereich hinaus im Lösungsmittel-extrakt detektiert werden können. Eine mögliche Erklärung für deren Fehlen trotz nachgewiesener Dechlorierung könnten auch hier wieder Dimerisierungs- bzw. Polymerisierungsprozesse sein.

Tab. 12 Ergebnisse der Chlorid-Analytik für den NTP-Versuch mit DDT auf WO_3 : $c(\text{Cl})$ gemessene Chlorid-Konzentration im Extrakt (LM), $c(\text{Cl}_{\text{IC}})$ berechnete Chlorid-Beladung auf dem Träger $w(\text{Cl}_{\text{IC}})$; $\text{Cl}_{\text{IC}}/\text{Cl}_0$ ist der Quotient aus der gemessenen Stoffmenge Chlorid (Cl_{IC}), bezogen auf die Stoffmenge Chlorid (Cl_0), die maximal aus der ursprünglich im System vorhandenen Menge DDT freigesetzt werden kann

Zeit	m (Schüttung)	m (LM)	c(Cl)	w(Cl _{IC})	Cl _{IC} /Cl ₀
<i>h</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	
0	21,2	2006	0,6	55	0,9 %
0	20,3	1996	0,5	50	0,9 %
16	15,6	1992	3,6	459	7,8 %
16	11,8	2001	3,1	529	9,0 %

Analog zu dem Versuch mit dem System DDT auf WO_3 wurden weitere Experimente mit den DDT-imprägnierten Trägermaterialien Silikagel, TiO_2 und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt.

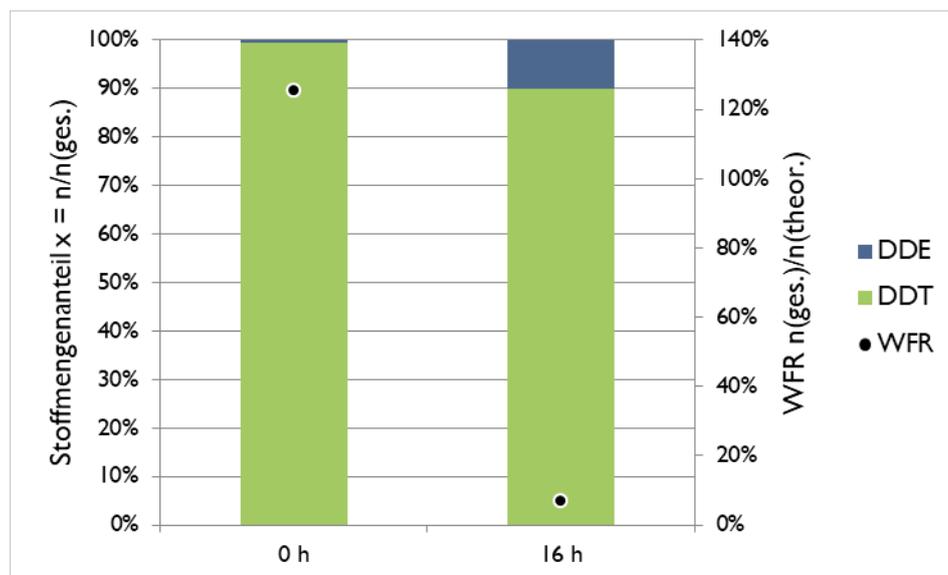


Abb. 108 Reaktion von DDT an einer imprägnierten Silikagel-Probe (DDT-Gehalt 2 Ma.-%) im H_2/Ar -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min Ar, für 16 h H_2/Ar mit NTP, für 15 min Ar, Volumenströme $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$

Abb. 108 zeigt das Ergebnis der Behandlung einer mit 2 Ma.-% DDT beladenen Silikagel-Probe für 16 h in einem H₂/Ar-NTP. Die hier gefundene Verringerung der WFR, die mit einem Umsatz interpretiert werden kann, betrug sogar 95 %. Als einziges Produkt wurde DDE mit ca. 10 % Anteil an der molaren Konzentrationsverteilung gefunden. Andere teilweise oder vollständig dechlorierte Verbindungen wurden nicht im Extrakt detektiert. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als der hohe Umsatz für ein poröses Material gefunden wurde, bei dem von einem signifikanten DDT-Anteil im inneren Porensystem auszugehen ist. Offenbar wird in diesem Fall das innere Porenvolumen vom Plasma, entweder über Elektronen oder über reaktive Spezies, erreicht. Auch photochemische Prozesse durch Lichtemission im NTP könnten für die Reaktion eine Rolle spielen.

Die in Tab. 13 aufgeführten Daten zur IC-Analyse zeigen eine ähnliche Tendenz wie beim vorher beschriebenen Experiment. Die Chloridwerte in den Extrakten sind im Vergleich zum Versuch mit WO₃-Träger nochmals erhöht. Die Dechlorierungsrate steigt auf ca. 20 % im Mittel. Auch hier könnte man argumentieren, dass im Mittel pro umgesetztes DDT-Molekül ein Chloratom eliminiert wird und danach höhermolekulare Produkte durch Rekombination von organischen Molekülradikalen gebildet werden, welche mit der Standardmethode nicht detektiert werden können. Nur ein geringer Anteil reagiert dabei zum DDE, das mit der Standard-GC-MS-Analytik nachweisbar ist.

Tab. 13 Ergebnisse der Chlorid-Analytik für den NTP-Versuch mit DDT auf Silikagel: $c(\text{Cl})$ gemessene Chlorid-Konzentration im Extrakt (LM), $c(\text{Cl}_{\text{IC}})$ berechnete Chlorid-Beladung auf dem Träger $w(\text{Cl}_{\text{IC}})$; $\text{Cl}_{\text{IC}}/\text{Cl}_0$ ist der Quotient aus der gemessenen Stoffmenge Chlorid (Cl_{IC}), bezogen auf die Stoffmenge Chlorid (Cl_0), die maximal aus der ursprünglich im System vorhandenen Menge DDT freigesetzt werden kann

Zeit	m (Schüttung)	m (LM)	c(Cl)	w(Cl _{IC})	Cl _{IC} /Cl ₀
<i>h</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	
0	15,0	998	1,0	69	0,6 %
0	15,0	993	1,1	71	0,6 %
0	17,0	985	1,3	75	0,6 %
16	7,7	2004	8,4	2187	17,8 %
16	10,3	1994	15,6	3023	24,6 %

In Abb. 109 sind die mittels GC-MS-Analytik aus den Lösungsmittel-extrakten ermittelte molare Konzentrationsverteilung und die WFR vor und nach einer NTP-Behandlung einer mit 5 Ma.-% DDT beladenen TiO₂-Probe für 16 h in einem Ar/H₂-Gasstrom.

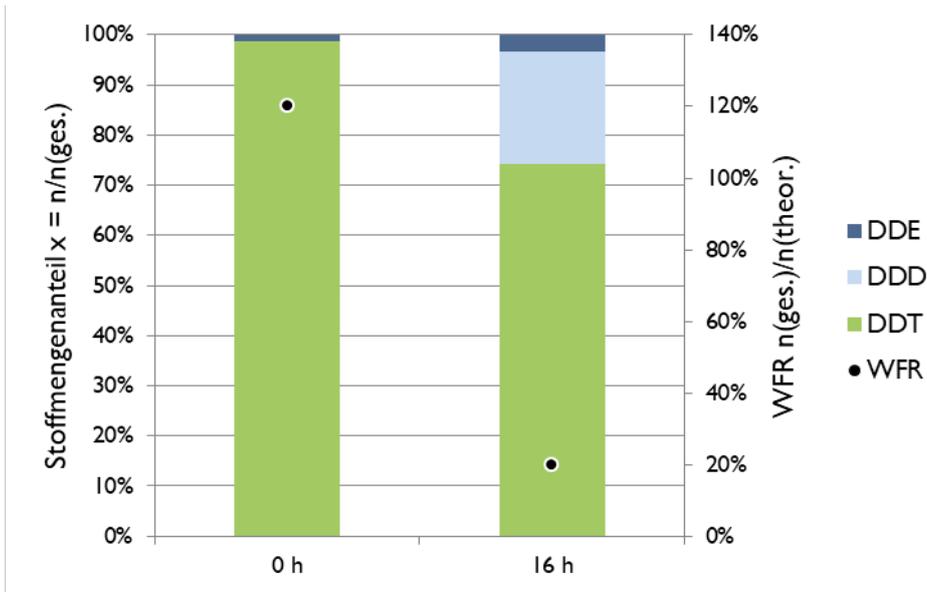


Abb. 109 Reaktion von DDT an einer imprägnierten TiO_2 -Probe (DDT-Gehalt 5 Ma.-%) im H_2/Ar -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min Ar, für 16 h H_2/Ar mit NTP, für 15 min Ar, Volumenströme $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$

Aus der Verringerung der WFR lässt sich in diesem Fall ein Umsatz von etwas mehr als 80 % schlussfolgern. Trotz der relativ hohen anteiligen Stoffmengenkonzentrationen der Produkte $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ und DDE im Extrakt der Probe nach der Plasmabehandlung können diese beiden Produkte nur etwas weniger als 10 % der eliminierten DDT-Menge erklären. Berücksichtigt man dazu noch das gebildete Chlorid (vgl. Tab. 14), so würden pro umgesetztes DDT-Molekül ca. 1,5 Chloratome als Chlorid-Ionen freigesetzt.

Tab. 14 Ergebnisse der Chlorid-Analytik für den NTP-Versuch mit DDT auf TiO_2 : $c(\text{Cl})$ gemessene Chlorid-Konzentration im Extrakt (LM), $c(\text{Cl}_{\text{IC}})$ berechnete Chlorid-Beladung auf dem Träger $w(\text{Cl}_{\text{IC}})$; $\text{Cl}_{\text{IC}}/\text{Cl}_0$ ist der Quotient aus der gemessenen Stoffmenge Chlorid (Cl_{IC}), bezogen auf die Stoffmenge Chlorid (Cl_0), die maximal aus der ursprünglich im System vorhandenen Menge DDT freigesetzt werden kann

Zeit	m (Schüttung)	m (LM)	c(Cl)	w(Cl _{IC})	Cl _{IC} /Cl ₀
h	mg	mg	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	
0	3,5	995	3,3	945	3,2 %
0	2,8	1010	2,8	972	3,3 %
0	2,8	1008	2,6	934	3,2 %
16	2,9	1941	10,3	6966	23,5 %
16	3,3	1939	14,4	8873	28,2 %

Der fehlende Nachweis der Produkte macht die Interpretation des beobachteten Umsatzes generell schwierig. Dies wird auch durch weitere Experimente deutlich, die mit unporösem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer DDT-Beladung von 1 Ma.-% durchgeführt wurden. Das NTP wurde dabei einmal in einer H_2/Ar - und einmal in einer H_2/N_2 -Atmosphäre (Wasserstoffgehalte 4,8 bzw. 1 Vol.-%) realisiert. Die Ergebnisse der GC-MS- und der IC-Analytik sind in den Abb. 110 und 111 bzw. den Tab. 15 und 16 zusammenfassend dargestellt.

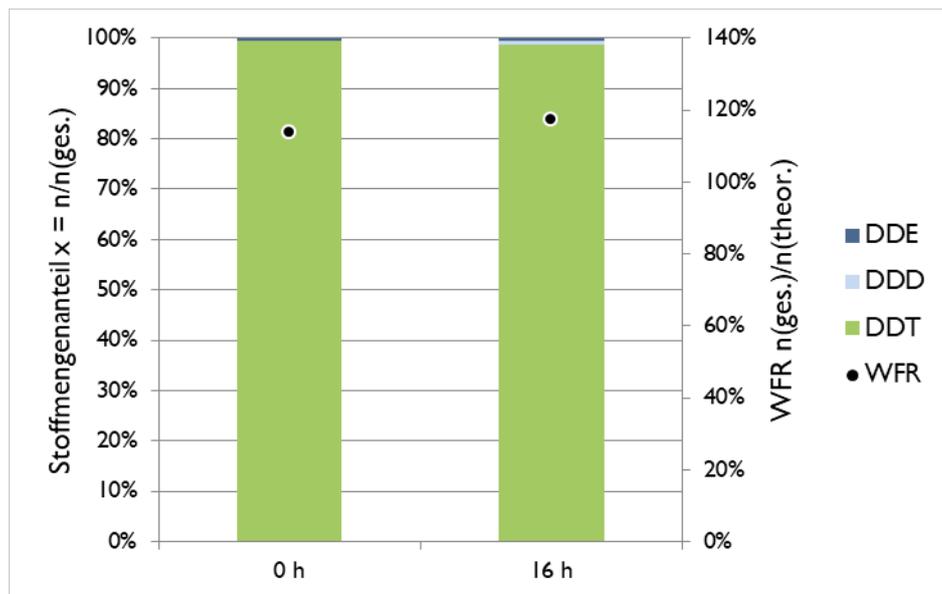


Abb. 110 Reaktion von DDT an einer imprägnierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) im H_2/Ar -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min Ar, für 16 h H_2/Ar mit NTP, für 15 min Ar, Volumenströme $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$

Tab. 15 Ergebnisse der Chlorid-Analytik für den NTP-Versuch (H_2/Ar) mit DDT auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $c(\text{Cl})$ gemessene Chlorid-Konzentration im Extrakt (LM), $c(\text{Cl}_c)$ berechnete Chlorid-Beladung auf dem Träger $w(\text{Cl}_c)$; Cl_c/Cl_0 ist der Quotient aus der gemessenen Stoffmenge Chlorid (Cl_c), bezogen auf die Stoffmenge Chlorid (Cl_0), die maximal aus der ursprünglich im System vorhandenen Menge DDT freigesetzt werden kann

Zeit	m (Schüttung)	m (LM)	c(Cl)	w(Cl _c)	Cl _c /Cl ₀
h	mg	mg	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	
0	57,3	981	1,0	17	0,3 %
0	52,9	993	0,8	14	0,3 %
0	52,4	1000	0,9	17	0,3 %
16	34,4	2001	7,2	420	7,5 %
16	32,7	1989	3,9	234	4,2 %

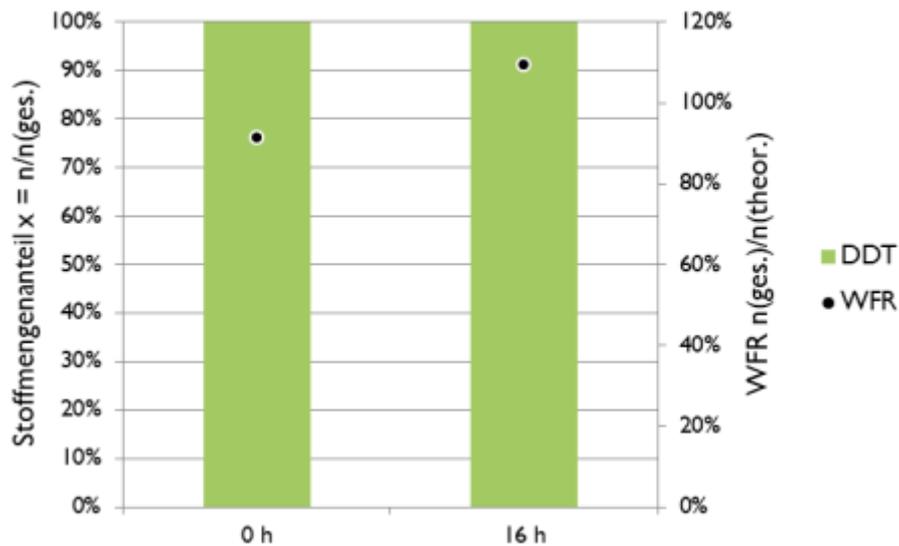


Abb. 111 Reaktion von DDT an einer imprägnierten α - Al_2O_3 -Probe (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) im H_2/N_2 -NTP mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 16 h H_2/N_2 mit NTP, für 15 min N_2 , Volumenströme $1 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ und $100 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$

Tab. 16 Ergebnisse der Chlorid-Analytik für den NTP-Versuch (H_2/N_2) mit DDT auf α - Al_2O_3 : $c(\text{Cl})$ gemessene Chlorid-Konzentration im Extrakt (LM), $c(\text{Cl}_c)$ berechnete Chlorid-Beladung auf dem Träger $w(\text{Cl}_c)$; Cl_c/Cl_0 ist der Quotient aus der gemessenen Stoffmenge Chlorid (Cl_c), bezogen auf die Stoffmenge Chlorid (Cl_0), die maximal aus der ursprünglich im System vorhandenen Menge DDT freigesetzt werden kann

Zeit	m (Schüttung)	m (LM)	c(Cl)	w(Cl _c)	Cl _c /Cl ₀
h	mg	mg	$\mu\text{g g}^{-1}$	$\mu\text{g g}^{-1}$	
0	57,3	981	1,0	17	0,3 %
0	52,9	993	0,8	14	0,3 %
0	52,4	1000	0,9	17	0,3 %
16	65,7	1998	3,0	91	1,7 %
16	59,6	2003	2,7	90	1,7 %

In beiden Versuchen konnte die DDT-Beladung nicht wesentlich verringert werden, wie die geringe Veränderung der den Umsatz repräsentierenden WFR zeigt. Interessanterweise wurden jedoch signifikante Dechlorierungsraten insbesondere für die Behandlung der imprägnierten α - Al_2O_3 -Pulver in einem H_2/Ar -Plasma (4 % bis 7,5 %) bestimmt. Dieses Ergebnis lässt sich angesichts des geringen Umsatzes nur dadurch erklären, dass ein geringer Anteil von DDT unter Abspaltung mehrerer oder aller fünf Chloratome umgesetzt wurde. Dieser DDT-Umsatz könnte dann unterhalb der Messgenauigkeit der GC-MS-Analytik liegen.

Trotz der geringen Unterschiede scheint in Bezug auf die Dechlorierungsrate eine H_2/Ar -Atmosphäre vorteilhafter als eine H_2/N_2 -Atmosphäre zu sein.

Allerdings erstaunt angesichts der anderen Ergebnisse an Systemen mit geringer Porosität der niedrige Umsatz in diesem Fall am $\alpha-Al_2O_3$ -System. Die hinsichtlich des Umsatzes erfolgreiche Plasmabehandlung einer mit DDT beladenen $\alpha-Al_2O_3$ -Probe in He/H_2 -Atmosphäre im Doppelbarrieren-Plasmareaktor (Abb. 13, Abschnitt XX) konnte im Oberflächen-Plasmareaktor in H_2/Ar -Atmosphäre also offenbar nicht wiederholt werden. Beide Versuche sind allerdings nicht nur auf Grund der unterschiedlichen Gaszusammensetzung, sondern vor allem auch wegen der unterschiedlichen DDT-Ausgangsladung nicht direkt miteinander vergleichbar. Im in diesem Abschnitt beschriebenen Fall mit geringem Umsatz sind die Beladung und damit die Anzahl der anzunehmenden DDT-Monolagen auf der $\alpha-Al_2O_3$ -Oberfläche um den Faktor 10 höher. Wie sich diese Erhöhung der Dicke der DDT-Bulkphase auf den DDT-Umsatz auch in einer verlängerten Plasmabehandlung von 16 h (gegenüber 2 h) auswirkt, lässt sich nur schwer vorhersagen. Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse relativieren möglicherweise auch die negativen Ergebnisse der Plasmabehandlung von mit DDT-beladenen $\gamma-Al_2O_3$ -Proben im Doppelbarrieren-Plasmareaktor (Abschnitt 6.2.), da hinsichtlich der Zusammensetzung der Gasatmosphäre noch Variationsmöglichkeiten bestehen, um die plasmagestützte Dechlorierung von DDT auch für poröse Systeme zu optimieren.

Geht man aber auf Grund der deutlichen Verringerung der WFR von DDT durch eine Plasmabehandlung davon aus, dass der Porenraum der Trägersysteme für im Plasma gebildete reaktive Spezies zugänglich ist, so bleibt unklar, warum im Gegensatz zur katalytischen Hydrodechlorierung die Dechlorierung im NTP nach der Abspaltung von einem Chloratom scheinbar nicht mehr weiter abläuft. Dies macht den noch bestehenden Forschungsbedarf in diesem Bereich deutlich.

7.4. Potenzial von Plasmaverfahren zur Dekontamination biozidbelasteter Kunstobjekte

Die Entwicklung von Plasmaverfahren für die Dekontamination biozidbehandelter Kunstobjekte befindet sich insgesamt noch im Stadium von Grundlagenuntersuchungen. Insbesondere die Nutzung von reduzierend wirkenden, H_2 -haltigen NTP zur Dechlorierung von an Oberflächen immobilisierten Bioziden (z.B. DDT) stellt wissenschaftliches Neuland dar. Die in diesem Projekt gewonnenen Daten weisen trotz des Modellcharakters hinsichtlich der verwendeten Trägersysteme darauf hin, dass die Anwendung reduzierend wirkende Plasmen zumindest zu einer Teildekontamination von DDT führen kann. Die getesteten Plasmareaktoren sowie die angewandten Reaktionsbedingungen stellen erste Schritte in Richtung Optimierung einer Plasmaapparatur dar.

In diesem Prozess wird die Entwicklung eines Verfahrens zum Nachweis von aktiviertem Wasserstoff mittel WO_3 eine zentrale Rolle einnehmen. Dadurch gelingt es, das

Vorhandensein reaktiver atomarer H-Spezies zu verifizieren und somit die Grundlage für die Optimierung der Gaszusammensetzung und der Plasmaprozesse insgesamt zu legen. Die Verfügbarkeit von Plasmasonden, die zur Behandlung von Oberflächen mit unterschiedlichen NTP-Gasatmosphären eingesetzt werden können, stellt eine gute Basis für potenzielle Anwendungen dar. Die Untersuchungen zeigten jedoch auch, dass der Nachweis atomarer H-Spezies mittels WO_3 in einem System noch nicht hinreichend dafür ist, dass tatsächlich auch Dechlorierungsreaktionen an immobilisierten Schadstoffen in signifikanten Umfang stattfinden. Andererseits gibt es Reaktionswege, die zur Dechlorierung führen können, aber nicht durch die Bildung einer Wasserstoffbronze H_xWO_3 nachweisbar sind. Dies betrifft zum Beispiel die Initiierung durch (energiereiche) Elektronen oder photochemische Prozesse, die durch Leuchterscheinungen im Plasma möglich werden. Die Erreichbarkeit des Porenvolumens kann dabei, ähnlich wie bei sauerstoffhaltigen Plasmen [91, 153, 154], Aussagen über die Lebensdauer der relevanten Spezies ermöglichen.

Basis für weitere Untersuchungen sollten nach gegenwärtigem Stand H_2/Ar -Plasmen bilden, da in diesen Systemen die Bildung reaktiver H-Spezies verifiziert wurde. Eine entscheidende Frage ist, wie die derzeit nicht analysierbare Produktfraktion zusammengesetzt ist und wie ihre Toxizität bewertet werden muss. Es bleibt aber auch zu prüfen, ob die bisher erzielten Umsätze bei verhältnismäßig geringen Dechlorierungsraten in Bezug auf die analysierten Produkte deutlich verbessert werden können.

Ausgehend von den zu untersuchenden Modellsystemen, die eine aussagekräftige Analytik mit den zur Verfügung stehenden Methoden erlauben, stellt dann der Übergang zu realen, mit Bioziden kontaminierten Objekten eine weitere Herausforderung dar. Das Potenzial für die im Fokus stehende Anwendung einer Dekontamination von mit chlororganischen Verbindungen belasteten Kunstgütern kann jedoch derzeit bei derzeitigem Kenntnisstand noch nicht abgeschätzt werden.

8. Entwicklung von neuen Optionen zur katalytischen Dekontamination von Kunstobjekten

8.1. Nachweis der katalytischen Hydrodechlorierung (HDC) und mögliche Mechanismen

8.1.1. Schlüsselexperiment zum Nachweis der Dechlorierung von DDT

Die Arbeiten zur reduktiven Hydrodechlorierung (HDC) im Rahmen dieses Projektes bauten auf einem Schlüsselexperiment auf, das die Möglichkeit zeigte, chlorierte organische Biozide durch katalytisch aktivierten Wasserstoff in Produkte mit deutlich geringerer Toxizität umzuwandeln. Die Reaktionsbedingungen, Umgebungstemperatur und eingestellte Ausgleichsfeuchte mit der Raumluft, waren dabei kompatibel mit den Anforderungen für die Behandlung von Kunstgütern. Darüber hinaus wurde eine Interaktion zwischen dem katalytisch aktiven Zentrum, dem Metallcluster auf einem Trägerpartikel, und dem immobilisierten Schadstoff auf einem anderen Partikel nachgewiesen. Dies ist insofern bemerkenswert, als diese reaktive Wechselwirkung über Entfernungen zumindest im Bereich von einigen hundert Mikrometern die Option eröffnet, Kunstobjekte prinzipiell ohne vorherige Extraktion zu dekontaminieren.

Für das Experiment wurde ein kommerzieller Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit einem Edelmetallgehalt von 0,5 Ma.-% verwendet. Platin liegt in diesem Fall als Cluster mit Durchmessern im Nanometer-Bereich auf der Oberfläche des porösen Materials vor. DDT wurde als Modellschadstoff gewählt und mittels Lösungsmittelimprägnierung auf ebenfalls poröses γ -Al₂O₃ aufgebracht. Die Konzentration wurde so gewählt, dass keine Bildung von DDT-Kristalliten zu erwarten war. Beide Komponenten, Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator und DDT auf γ -Al₂O₃, lagen in Pulverform mit Partikelgrößen im Bereich von 100 μ m vor. Die Proben wiesen vor Versuchsbeginn eine Feuchte von ca. 5 Ma.-% auf, was näherungsweise der Ausgleichsfeuchte mit der Umgebungsluft entsprach. Nach einer intensiven Mischung der beiden Komponenten erfolgten eine Evakuierung der Proben bei Raumtemperatur und eine Beladung mit reinem Wasserstoff. Zu Vergleichszwecken wurde ein Teil der Mischung ohne Beladung in analoger Weise charakterisiert. Nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde die Probe mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Die Extrakte wurden anschließend mittels GC-MS analysiert. Auf experimentelle Details soll an dieser Stelle verzichtet werden, sie sind im experimentellen Teil sowie bei der Vorstellung der Ergebnisse in den folgenden Abschnitten ausführlich dargestellt.

In der unbehandelten Parallelprobe wurde nach der Extraktion ausschließlich Dichlordiphenyldichlorethen (DDE) gefunden (Abb. 112), das sich auf der γ -Al₂O₃-Oberfläche ohne Beteiligung von Wasserstoff aus DDT durch Dehydrochlorierung (DHC) gebildet hat. Für die mit Wasserstoff behandelte Probe wurde mit einer Selektivität von über 90 % das komplett dechlorierte und hydrierte Produkt 1,1-Dicyclohexylethan gefunden. Zusätzlich zur Substitution sowohl der aliphatisch als auch der aromatisch gebundenen Chloratome durch Wasserstoff trat also eine Hydrierung beider aromatischen Ringe und der olefinischen

Gruppe auf. Diese Reaktionen können prinzipiell parallel zueinander oder sukzessive erfolgen. Eine verbindliche Aussage dazu lässt sich aus dem Produktspektrum dieses Versuchs nicht treffen.

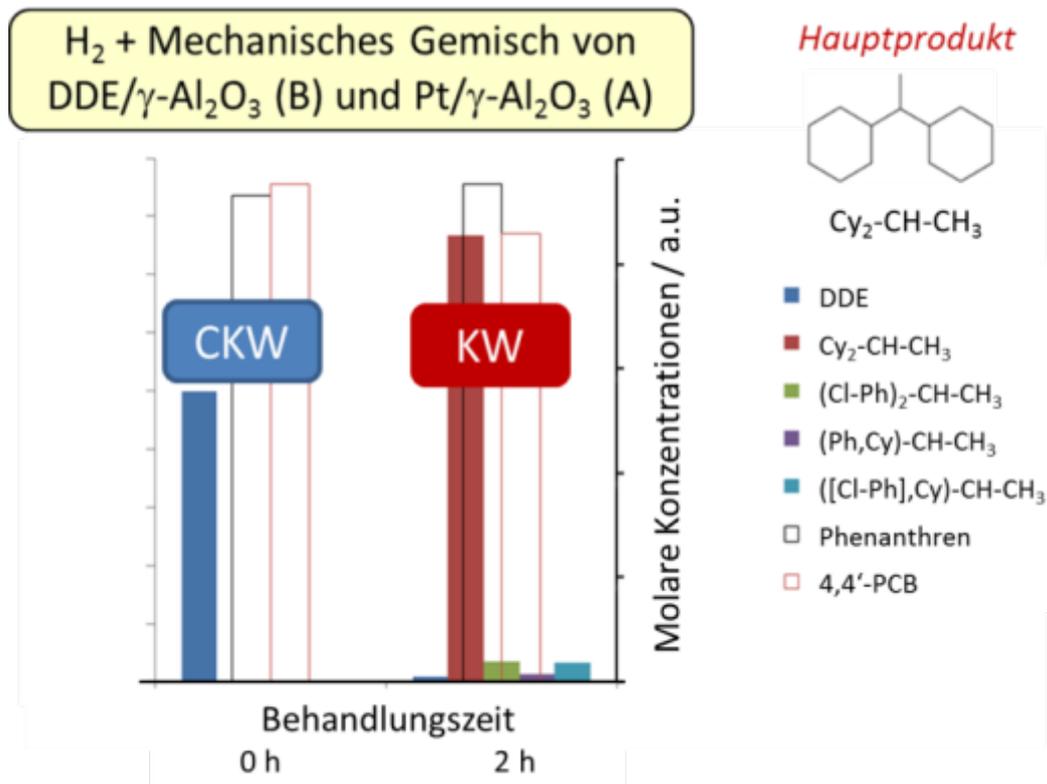


Abb. 112 Reaktion von nach der Imprägnierung von DDT auf γ -Al₂O₃ gebildetem DDE unter H₂-Beladung in einer mechanischen Mischung mit einem Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Umgebungstemperatur, Normaldruck, Hauptprodukt ist das komplett dechlorierte und hydrierte Dicyclohexylethan Cy₂-CH-CH₃) – CKW: chlorierter Kohlenwasserstoff, KW: Kohlenwasserstoff

Die Toxizität der Verbindungen reduzierte sich deutlich durch die Dechlorierung, jedoch zusätzlich noch durch die Hydrierung der aromatischen Ringe. Das Ziel einer Eliminierung von toxischen chlororganischen Verbindungen konnte also mit dem Versuchsregime schon bei niedriger Temperatur erreicht werden.

Da bei Verwendung von molekularem Wasserstoff ohne Katalysator kein Umsatz zu beobachten war, erfolgte eine Reaktion mit reaktivem Wasserstoff H* offensichtlich trotz der räumlichen Trennung von aktivierenden Metallclustern und Modellschadstoff auf unterschiedlichen Partikeln der mechanischen Mischung. Zur Erklärung können zwei unterschiedliche Hypothesen herangezogen werden, die im Folgenden näher erläutert werden sollen: Wasserstoff-Spillover und eine Migration der chlorierten organischen Moleküle hin zum Metallcluster.

8.1.2. Wasserstoff-Spillover mit Migration von aktivierten Wasserstoff-Spezies H*

Die Tatsache, dass Übergangsmetalle in der Lage sind, molekularen Wasserstoff so zu aktivieren, dass er in der Lage ist, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu reagieren, ist seit langem bekannt. Bekannte Beispiele dieser katalytischen Wirkung sind das Dobereiner'sche Feuerzeug oder Autoabgaskatalysatoren. Die Edelmetalle wie Pt, Pd, Ru oder Rh werden in der Regel als Metallcluster auf geeigneten, meist porösen Trägern eingesetzt, einerseits, um den Metalleinsatz zu reduzieren, und andererseits, um durch eine Erhöhung der Dispersität hohe spezifische Oberflächen für die Reaktion zur Verfügung stellen zu können. Mechanistische Untersuchungen um 1960 zeigten allerdings, dass die heterogen katalysierten Reaktionen nicht nur auf dem Metallcluster selbst, sondern auch auf dem Träger stattfinden können und somit die aktivierten Wasserstoff-Spezies in der Lage sein müssen, vom Metall auf den Träger zu gelangen. Dieses Phänomen wird als Spillover bezeichnet. Auf der ersten Spillover-Konferenz in Lyon 1982 wurde die folgende Definition für Spillover vorgeschlagen: „Spillover beinhaltet den Transport eines aktiven Teilchens, sorbiert oder gebildet an einer ersten Phase, zu einer anderen Phase, die unter den gleichen Bedingungen dieses Teilchen nicht sorbiert oder bildet. Das Resultat kann eine Reaktion dieses Teilchens oder die Aktivierung der zweiten Phase sein.“ Obwohl der Spillover-Effekt inzwischen auch für Sauerstoff [155-157] und vereinzelt auch für Stickstoff [158, 159], Kohlenmonoxid [160-162] und organische Spezies [163] postuliert wurde, gibt es die mit Abstand meisten Arbeiten zum Wasserstoff- bzw. Deuterium-Spillover. Diese beschreiben sowohl Systeme mit primärem Spillover (Übertritt vom aktivierenden Metall auf den Träger) als auch mit sekundärem Spillover (Übergang auf eine weitere Phase nach dem primären Spillover).

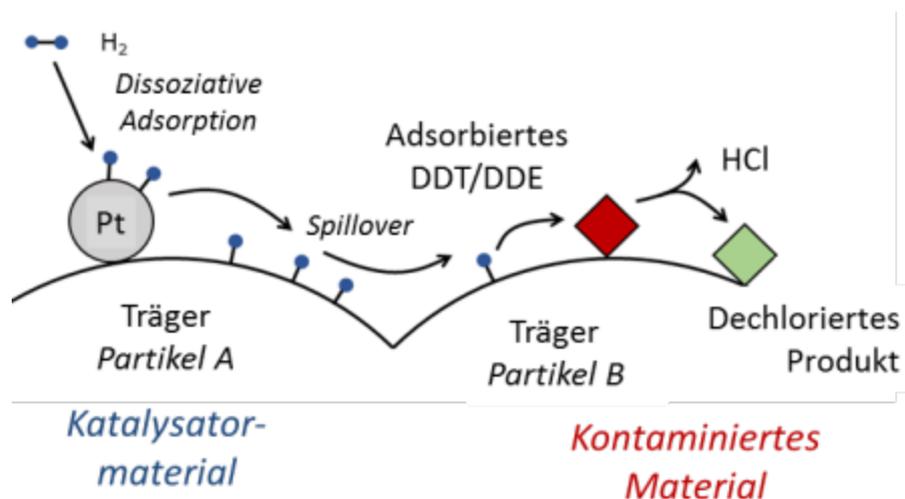


Abb. 113 Wirkprinzip eines Spillover-Prozesses zur Dechlorierung organischer Schadstoffe mit den Teilschritten Bildung von reaktiven H*-Spezies auf der Oberfläche eines katalytisch aktiven Edelmetalls (z.B. Pt), Übertritt der aktivierten Spezies H* auf den Träger A (primärer Spillover), Diffusion auf edelmetallfreie Partikel B bei Erhaltung der Aktivität (sekundärer Spillover) und Reaktion mit adsorbierten chlorierten Schadstoffen

Das unter 8.1.1. beschriebene Experiment mit einer zweikomponentigen Probe beinhaltet nach dieser Nomenklatur sowohl Indizien für primäre als auch für sekundäre Spillover-Elementarprozesse. Dies wird in dem Schema in Abb. 113 veranschaulicht.

Die erste Beschreibung eines Spillover-Effekts geht auf Kuriacose zurück [164, 165]. Bei der Untersuchung der Wasserstoffdesorption von einer GeH_x -Probe, die er mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgte, stellte er fest, dass durch die Anwesenheit eines Platindrahtes die Desorption vierfach beschleunigt wurde. Platin diente hier offenbar als Rekombinationszentrum für die dorthin diffundierenden atomaren H^* und erleichterte somit die Freisetzung von H_2 in die Gasphase (Backspillover). Der erste direkte Nachweis des Wasserstoff-Spillover gelang Khoobiar [148], der die Bildung einer Wasserstoff-Bronze in Anwesenheit eines platinhaltigen Katalysators beschrieb. Dabei erfolgten die Aktivierung des Wasserstoffs am Pt, der Übertritt auf einen Al_2O_3 -Träger (primärer Spillover) und anschließend die Diffusion auf das beigemischte Wolframoxid (sekundärer Spillover) mit dem Einbau des H^* auf Zwischengitterplätzen [145] und der Bildung der Bronze H_xWO_3 . Interessant ist die Parallelität dieser katalytischen Bronzenbildung mit der nach Anwendung eines Wasserstoff-Plasmas, was in Abschnitt 7.1. beschrieben wurde. Diese Analogie, die auch für weitere Reaktionen gefunden wurde (zusammenfassende Diskussion in [166, 167]), war auch die Grundlage des im Projekt verfolgten Ansatzes, aktiven Wasserstoff H^* für die Hydrodechlorierung durch die beiden Optionen Plasma und Katalyse bereitzustellen.

Die katalytischen Effekte, die mit Wasserstoff-Spillover erklärt werden können bzw. die auf einen solchen Vorgang hinweisen, sind außerordentlich vielfältig und sollen hier nur kurz zusammengefasst werden. Details sind jeweils der aufgeführten Literatur zu entnehmen. In diesem Zusammenhang ist allerdings darauf hinzuweisen, dass teilweise auch Arbeiten anzutreffen sind, in denen ein experimenteller Befund zwar durch Spillover erklärt wird, alternative Interpretationsmöglichkeiten aber nicht ausreichend betrachtet und evaluiert wurden [168].

Die Einbeziehung des Trägers über den Schritt des primären Spillover führt zu einer erhöhten Wasserstoff-Adsorption im Vergleich zur Sorption am Metall allein [169-173] und, als Option, auch zum Einbau von H^* in Metalloxidgitter [145], was zur Bildung von Wasserstoff-Bronzen führt [148, 174, 175]. Neuere ebenfalls darauf beruhende Anwendungsoptionen ergeben sich für die Speicherung von Wasserstoff in Carbon Nanotubes (CNT) [176, 177] oder MOFs [178]. Reduktion von Metalloxiden [169, 170, 179], H-D-Austausch von Oberflächen-Hydroxylgruppen [180-184] und starke Metall-Träger-Wechselwirkung (strong metal support interaction – SMSI) [185, 186] sind weitere spezifische Reaktionen der H^* -Spezies mit den Trägermaterialien. H^* kann jedoch auch als direkter Reaktionspartner mit koadsorbierten Substanzen auftreten. Eine Schlüsselrolle wird dem Spillover-Wasserstoff auch im Rahmen der bifunktionellen Katalyse zugeschrieben, wobei das klassische Konzept von Mills [187] sowie Weisz und Swegler [188] dahingehend modifiziert wird, dass die gesamte Reaktion einschließlich der Hydrier- und Dehydrierschritte an einem Zentrum stattfindet und der mobile Spillover-Wasserstoff die Interaktion mit dem Metallzentrum vermittelt [189, 190]. Darüber hinaus wird eine Aktivierung von Festkörperoberflächen durch Wasserstoff-

Spillover mit der Bildung von neuen aktiven Zentren für verschiedene Reaktionen beschrieben [191-193]. Einen Überblick über den Stand des Wissens zum Wasserstoff-Spillover im Allgemeinen und zu den genannten Effekten im Besonderen geben auch mehrere Übersichtsarbeiten [79, 166, 169, 170, 194-196].

Eine unter dem Aspekt der Reaktivität des Spillover-Wasserstoffs vielfach untersuchte Reaktion ist die Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an metallhaltigen Al_2O_3 - und SiO_2 -Katalysatoren. Die dabei auftretenden Resultate wiesen jedoch teilweise Widersprüche hinsichtlich der H^* -Aktivität auf. So stellten Sinfelt et al. [197] bei der Hydrierung von Ethen an $\text{Pt/SiO}_2\text{-SiO}_2$ - und $\text{Pt/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gemischen eine erhöhte Aktivität durch Wasserstoff-Spillover fest, während Schlatter et al. [198] keinen Nachweis dafür fanden. Erst nachfolgende Arbeiten von Gardes et al. [191-193] machten eine Erklärung der beobachteten Effekte möglich. Die Grundidee der Untersuchungen war, den edelmetallhaltigen Katalysator (meist $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$) nach der Aktivierung aus dem Reaktor zu entfernen und den aktivierten Wasserstoff vor der Reaktion zu evakuieren. Die nach einer solchen Behandlung ablaufende Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen konnte somit eindeutig den durch Spillover gebildeten katalytischen Zentren auf dem Träger und nicht der Wirkung von H^* selbst zugeordnet werden. Die Ergebnisse, die auch von Baumgarten et al. [199] mit einem H-D-Austausch als Referenzreaktion bestätigt wurden, deuteten auf eine vergleichsweise geringe Aktivität des Spillover-Wasserstoffs nach dem Übertritt auf den Träger (so genannter „spilt-over“ Wasserstoff) hin. Eine direkte Schlussfolgerung hinsichtlich der für die Dekontamination relevanten HDC kann aus diesen Arbeiten leider nicht gezogen werden. Die Reaktivität von H^* scheint jedoch immer von der spezifischen Reaktion und der Wechselwirkung der aktivierten Spezies mit der Trägeroberfläche abhängig zu sein.

Im Folgenden seien die mechanistischen Teilschritte von Spillover-Prozessen kurz erläutert. Der erste Teilschritt beinhaltet die Adsorption von H_2 an der Oberfläche der katalytisch aktiven Übergangsmetalle (Pt, Pd [beide in dieser Arbeit verwendet], Ru, Rh, Ni). Palladium nimmt unter diesen eine Sonderstellung ein, da zusätzlich zur Adsorption eine Absorption im Inneren (Okklusion) möglich ist, wodurch ein Reservoir von H^* im Metallgitter entstehen kann [200, 201]. Oft wird eine schwach chemisorbierte Fraktion der adsorbierten Wasserstoff-Spezies mit Spillover in Verbindung gebracht [166]. Es herrscht breiter Konsens in der Literatur, dass der Wasserstoff-Spillover eine dissoziative Adsorption am Metallzentrum zur Voraussetzung hat. Wie viele heterogen katalysierte Reaktionen bzw. Reaktionsschritte wird der Wasserstoff-Spillover durch so genannte Katalysatorgifte wie CO, Schwefel oder Chlor inhibiert [180, 202-205]. Von diesen haben im vorliegenden Projekt nur Chlor bzw. Chlorid-Ionen als Reaktionsprodukte der HDC größere Bedeutung. Katalysatorgifte können sowohl sterisch als auch elektronisch wirken. Im ersten Fall werden Adsorptionsplätze für Wasserstoff blockiert, im zweiten Fall führt ein partieller Elektronentransfer zwischen Metall und Katalysatorgift dazu, dass sich die adsorptiven und stabilisierenden Eigenschaften des Katalysators gegenüber Wasserstoff ändern. Für den Spillover-Prozess ist es wichtig, dass einerseits eine dissoziative Adsorption in

nennenswertem Umfang erfolgt und andererseits die Wechselwirkung des gebildeten H^* mit dem Metallcluster nicht so stark ist, dass ein Übergang auf den Träger aus thermodynamischen Gründen praktisch verhindert wird. Dafür sind sowohl die Adsorptionenthalpien am Metall und am Träger in ihrer Relation als auch entropische Triebkräfte einer Diffusion auf die anfangs unbeladene Trägeroberfläche maßgebend.

Der Teilschritt, der Spillover im engeren Sinne umfasst, besteht in der Diffusion des aktivierten Teilchens, H^* , von der aktivierenden Phase (Metallcluster) auf die angrenzende Phase (Träger). Im Rahmen dieses Projektes wurden nur oxidische Träger und Kohlenstoffmaterialien als Modellsysteme sowie natürliche Stoffe wie beispielsweise Textilien und Holz betrachtet. Prinzipiell kann jedoch auch ein Spilloverprozess zwischen Metallen auftreten. Für die Effizienz des Übergangs der H^* -Spezies vom Metall auf den Träger sind die Zahl und Ausdehnung der Übergangsstellen zum Träger (Phasengrenze) als auch deren Qualität (Höhe einer Potenzialbarriere für die Diffusion) relevant. So konnten Neikam et al. [206] zeigen, dass Perylen, ein Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Verbindung zwischen Pt und einem CeY-Zeolith als Träger wirken kann, der den primären Spillover erleichtert. Im System Pt/Aktivkohle übernimmt nach Boudart et al. [207] auf der Pt-Oberfläche befindlicher Kohlenstoff diese Brückenfunktion. Eine Sauerstoffbehandlung, die diesen Kohlenstoff beseitigt, verringerte die Wasserstoffadsorption auf dem Träger drastisch. Für diese Arbeit besonders relevant sind Befunde dafür, dass Wasser als „Co-Katalysator“ den Spillover-Prozess unterstützen kann [170, 208]. Untersuchungen von Lackey [209] ergaben, dass am katalytisch aktiven Pt eine Hydatisierung von adsorbiertem H^* zu H_3O^+ erfolgt, während dies am inaktiven Kupfer nicht der Fall ist. Dies könnte einen Einfluss der Feuchte erklären, wenn der Übergang auf den Träger entweder als Proton, H^+ , oder als Hydronium-Ion, H_3O^+ , mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie erfolgt. Einen ähnlichen beschleunigenden Einfluss von Wasser bei Raumtemperatur wiesen Benson et al. [175] für die ursprünglich von Khoobiar [148] beschriebene Bronzenbildung an WO_3 nach. Er postulierte, dass die H^* -Spezies als H_3O^* -Spezies wesentlich schneller diffundieren. Am selben System untersuchten Levy et al. [210] genauer die Rolle von Co-Katalysatoren mit unterschiedlicher Protonenaffinität. Dabei zeigte sich, dass der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenaffinität des Co-Katalysators proportional war, welche somit in ihrem Charakter einer Aktivierungsenergie der Reaktion entspricht. Die Ergebnisse könnten jedoch auch dahingehend interpretiert werden, dass nicht der Übergang zum Träger, sondern die Diffusion auf dem Träger als Sprungprozess (Hopping) durch eine Aktivierungsenergie beschrieben werden kann, die von Co-Katalysatoren beeinflusst wird. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch Untersuchungen von Boudart et al. zur Rolle von Wasser als Co-Katalysator am einkomponentigen System Pt/ WO_3 [211]. Durch Isotopieuntersuchungen mit H_2/D_2 bzw. H_2O/D_2O wurde nachgewiesen, dass der Einfluss des Wassers (bzw. des schweren Wassers) über eine Erhöhung der Diffusionskonstanten des aktivierten H^* bzw. D^* wirksam wird. Der Gleichgewichtswert der Gesamtreaktion, charakterisiert durch X in der Bronze H_XWO_3 , verändert sich hingegen nicht. Wird Pt durch einen Pd/ SiO_2 -Katalysator ersetzt, hat dies ebenfalls keinen Einfluss auf den Stöchiometriewert X. Wird anstelle von Wasser Methanol

verwendet, so ist die Gesamtgeschwindigkeit des Prozesses zwar geringer, ein Effekt als Co-Katalysator tritt aber ebenfalls auf [211]. Auf die Erzeugung von zusätzlichen Protonen im Zusammenhang mit Wasserstoff-Spillover deuten auch impedanzspektroskopische Untersuchungen an Zeolithen [212] sowie Änderungen der elektronischen Leitfähigkeit an halbleitenden Metalloxiden hin [213, 214].

Obwohl diese Befunde auf einen protonischen Charakter der H^{*}-Spezies hindeuten, ist die Natur der aktivierten H^{*} nach wie vor nicht abschließend geklärt. Es gibt zahlreiche Publikationen, die sich mit dieser Frage befassen [79, 157, 166, 170, 196, 215] und die auf verschiedene, sich oft scheinbar widersprechende Befunde zurückgreifen. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung dieser Diskussion erfolgen.

Viele Befunde deuten darauf hin, dass nur Metalle, an denen Wasserstoff bzw. Deuterium dissoziativ adsorbiert werden, auch aktiv für Spillover sind. Wie bereits diskutiert, ist auch die Bildung von Wasserstoff-Bronzen mit einem Einbau von H-Atomen in das Gitter [145, 216] ein starkes Indiz für atomare H^{*}-Spezies. Zwar wäre ähnlich wie bei der katalytischen Ozonzersetzung mit Bildung von O-Radikalen [217, 218] auch eine Bildung atomarer H^{*} aus H₃-Spillover-Spezies mit diesem Befund kompatibel, die Hypothese von H₃^{*} als aktives Teilchen wird jedoch in der Literatur nur sehr vereinzelt vertreten [166, 219]. Auffällig ist die Parallelität von experimentellen Resultaten im Zusammenhang mit Wasserstoff-Spillover zu Ergebnissen, bei denen reaktive, atomare H-Spezies in der Gasphase durch Plasmaentladungen erzeugt wurden [220-224], eine Analogie, die auch im Rahmen dieses Projektes genutzt wurde. Neben der Bildung von Wasserstoff-Bronzen aus den Metalloxiden WO₃, MoO₃ und V₂O₅ [224, 225] wurde auch eine Reduktion von Metallkationen durch einen Ladungstransfer von im Plasma erzeugten H-Spezies beispielsweise mittels EPR-Spektroskopie nachgewiesen [221, 223, 226, 227]. Kramer und Andre [220] zeigten, dass Thermodesorptions-Peaks für Wasserstoff bei 480°C sowohl durch Wasserstoff-Spillover als auch durch eine Plasmabehandlung ohne Metallkomponente erzeugt werden konnten. Eine Wasserstoffbehandlung des metallfreien Al₂O₃ ohne Wasserstoffplasma führte hingegen nicht zu diesem Peak. Parallelen gibt es auch für die Aktivierung von Festkörperoberflächen für die Ethenhydrierung. Interessanterweise stimmten die Aktivierungsenergien für die durch Spillover gebildeten Zentren [228] mit denen der durch Plasmabehandlung erzeugten [222] gut überein. Neben dem Hinweis auf atomare H^{*}-Spezies wird aus diesen Untersuchungen teilweise direkt geschlossen, dass die H^{*}-Spillover-Spezies H-Atome seien. Interessanterweise ist aber der naheliegende Beweis für diese These mittels EPR-Spektroskopie bisher nicht gelungen, was wiederum gegen stabile H-Radikale, wie sie z.B. im CaF₂-Gitter [229] oder im durch Röntgenstrahlung modifizierten β-Tricalciumphosphat bei Umgebungstemperatur nachgewiesen wurden [230], spricht. NMR-Untersuchungen sowohl zur direkten Detektion der H^{*} [231, 232] als auch zu einem indirekten Nachweis von paramagnetischen H-Atomen durch eine Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeit von Sondenprotonen [205, 233] ergaben keine klaren Ergebnisse [166]. Indizien für H^{*} als Radikale ergaben jedoch einige Untersuchungen, in denen mittels FTIR-Spektroskopie eine Reaktion mit stabilen Radikalen wie Diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) [234, 235] oder

Anthracen-Ionenradikalen [206, 215] nachgewiesen wurde. Die Reaktion mit DPPH wurde ebenso mit in einer Hochfrequenz-Entladung erzeugten H-Atomen beobachtet.

Obwohl eine Reihe von H^{*}-Spezies (H-Atome, H⁺- und H⁻-Ionen, H⁺-H⁻-Ionenpaare, H₃) in der Literatur diskutiert werden, weisen doch die meisten Befunde auf H⁺ oder H-Atome hin [79, 169, 170, 194-196]. In einem Modell, das viele experimentelle Ergebnisse erklären kann, wird der „spilt-over“ Wasserstoff H^{*} als Oberflächen-Elektronendonator beschrieben [166]. Die chemisorbierten H^{*}-Spezies unterliegen einem schnellen Elektronentransfer mit dem Träger, wodurch H^{*} als Koexistenz von H-Atomen und H⁺-Ionen verstanden werden muss. Die Natur der H^{*}-Spezies hängt somit von der Wechselwirkung mit dem Träger ab. Abhängig von der gewählten Testreaktion können dadurch sowohl H-Atome als auch H⁺-Ionen detektiert werden, was die scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse aus der Literatur erklären kann. Der schnelle Elektronentransfer zwischen H^{*} und Festkörper mit der Konsequenz einer kurzen Lebensdauer der geladenen und ungeladenen Zustände des Oberflächendonators ist möglicherweise auch die Ursache dafür, dass der spektroskopische Nachweis bisher nicht gelang. Diese Hypothese mit der starken Rolle der Wechselwirkung der H^{*} mit den elektronischen Zuständen des Festkörpers (intrinsische elektronische Zustände, Defekte, insbesondere Sauerstoffvakanz) liefert ein weiteres starkes Argument für den Einfluss der Träger auf das Vorkommen und die Relevanz von Spillover-Prozessen, der auch im Rahmen dieser Arbeit zu diskutieren ist.

Direkte Schlüsse aus der Literatur lassen sich diesbezüglich für die meisten für Kunstobjekte relevante Materialien wie Holz, Textilien oder Leder nicht ziehen. Für die mineralischen Materialien können die Modellsysteme Aluminium- und Siliziumoxid sowie andere untersuchte Oxide in gewissem Sinne als repräsentativ angesehen werden. Hierzu gibt es umfangreiche Resultate in der Literatur, was auch für Aktivkohle, die auch als Filtermaterial gegenüber Bioziden eingesetzt wird, zutrifft. Für alle zuletzt genannten Substanzen als Trägermaterialien gibt es zahlreiche Hinweise für Spillover in der Literatur [166, 169, 170, 194-196], von denen einige bereits hier diskutiert wurden. In einer zusammenfassenden Arbeit von Prins [79] wird ebenfalls ein Elektronentransfermechanismus für die Diffusion von H^{*} postuliert, dies aber auf reduzierbare Träger wie TiO₂, ZnO oder V₂O₅ eingeschränkt. Ein Spillover auf nicht-reduzierbaren Trägern wie Al₂O₃, SiO₂ oder Zeolithen wird hingegen in Frage gestellt, was allerdings vielen experimentellen Befunden widerspricht. Der Unterschied zwischen beiden Klassen dürfte eher darin bestehen, dass bei den reduzierbaren Oxiden intrinsische und festkörperphysikalisch genau beschreibbare elektronische Akzeptorzustände bzw. Bänder existieren, zu denen ein Elektronentransfer von H^{*} erfolgen kann, während für die nach dieser Unterteilung nicht-reduzierbaren Systeme eher einzelne Defektzustände oder isolierte Zentren diese Rolle übernehmen können [166, 236]. Für die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme kann aus der Literatur deshalb nicht direkt gefolgert werden, ob ein Wasserstoff-Spillover über Entfernungen im µm-Bereich möglich ist.

8.1.3. Diffusion von chlorhaltigen Bioziden zum Katalysator und Reaktion am Metall

Eine alternative Erklärung für den unter 8.1.1. beschriebenen Umsatz von DDT bzw. DDE (als Modellsubstanz für schwerflüchtige chlororganische Biozide) in zweikomponentigen Systemen ist eine unerwartet schnelle Diffusion der DDT-Moleküle zu den Metallzentren auf den Katalysatormaterialien, die in Abb. 114 schematisch dargestellt ist. Die HDC würde in diesem Fall direkt auf der Oberfläche des katalytisch aktiven Metalls (im Projekt wurden vor allem Pt und Pd verwendet) stattfinden. Die Reaktionsprodukte könnten dann wiederum vom Metallzentrum über die Oberfläche diffundieren und so auch die ursprünglich kontaminierten Partikel erreichen. Tendenziell weisen die Zwischen- und Endprodukte auf Grund des geringeren Chlorgehalts eine höhere Flüchtigkeit auf, wodurch der Transport in und über die Gasphase wahrscheinlicher würde. Die Substitution des Chlors und die Bildung von HCl erfolgen am Metallzentrum, was zu einer Chlorid-Anreicherung führen würde. Zwar ist auch die Diffusion von HCl oder Cl^- über die Oberfläche möglich, es besteht jedoch eine wesentlich größere Affinität dieser Spezies gegenüber einer Wasserphase und gegenüber polaren Zentren auf der Trägeroberfläche als bei den Kohlenwasserstoffen.

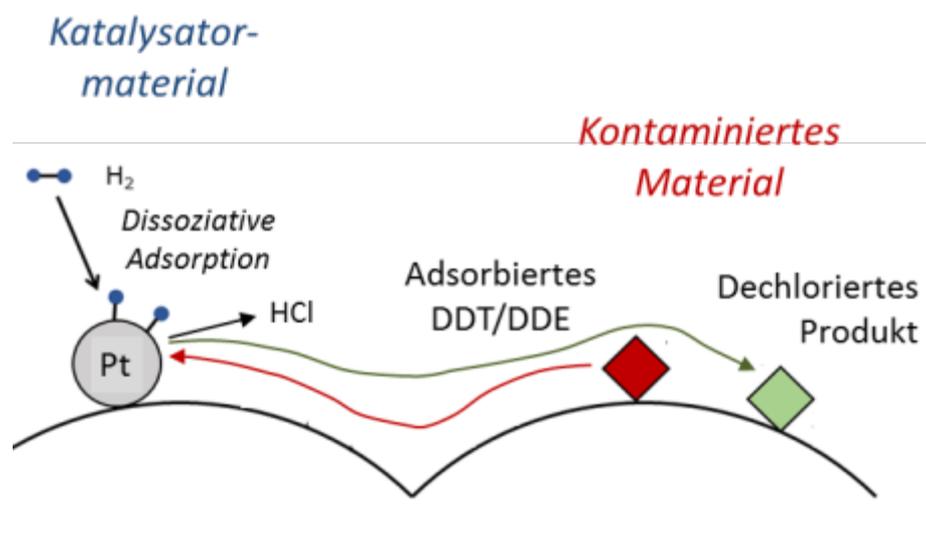


Abb. 114 Diffusionsbasiertes Modell zur Dechlorierung organischer Schadstoffe am Metallzentrum mit den Teilschritten Oberflächendiffusion der chlorierten organischen Verbindungen, Adsorption am Metallzentrum auf den Katalysatorpartikeln, parallele Adsorption von Wasserstoff und Aktivierung an der Oberfläche eines katalytisch aktiven Edelmetalls (z.B. Pt), Reaktion am Metallzentrum und schließende Diffusion von gebildeten Produkten sowie Zwischenprodukten auf die Trägeroberfläche

Der in Abb. 114 zusammenfassend dargestellte Prozess wird maßgeblich von der Anwesenheit von Wasser beeinflusst. Zwar ist dies, wie in Abschnitt 8.1.2. beschrieben, auch für den Aktivierungsprozess von H_2 zu H^* der Fall, der Einfluss der Feuchte auf die Migration

der organischen Moleküle ist aber mit hoher Wahrscheinlichkeit wesentlich stärker ausgeprägt. Bei trockenen Proben (wie sie nach der acetonischen Imprägnierung weitgehend vorlagen) existiert eine direkte Wechselwirkung der Modellschadstoffe (DDT und in der Folge DDE) mit der Oberfläche der Trägermaterialien. Zwar ist in einkomponentigen Systemen auch eine Sorption an der Metalloberfläche der Cluster denkbar, der Anteil kann aber die beobachteten Effekte der Reaktivität keineswegs erklären. Insofern bildet die Diffusion der Modellschadstoffe zum Metallzentrum einen wesentlichen Teilschritt des Gesamtprozesses, der zur Dechlorierung nach dem Mechanismus einer HDC führt.

Auf Grund ihres hydrophoben Charakters ist eine Adsorption von DDT bzw. DDE besonders an hydrophoben Materialien wie Aktivkohle ausgeprägt. Die Wechselwirkung basiert auf van-der-Waals-Kräften sowie vermutlich vor allem unspezifischen Wechselwirkungen mit den aromatischen Strukturen in beiden Komponenten. Strukturelle Angriffspunkte für spezifische Wechselwirkungen weisen die Modellschadstoffe nicht auf. Diese Aussagen sind prinzipiell auch auf weniger hydrophobe Träger, die im Projekt Verwendung fanden, übertragbar. In den trockenen Systemen existiert eine physisorptive Wechselwirkung von DDT mit den Trägeroberflächen, was, die sterische Zugänglichkeit (Molekülgröße vs. Größe der Eintrittsöffnungen bzw. Poren) vorausgesetzt, auch den inneren Porenraum umfasst. An bestimmten Trägern wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommt es beim Vorhandensein katalytisch aktiver Zentren (wahrscheinlich basischer Natur) zu einer Dehydrochlorierung (DHC), d.h. zu einer Abspaltung von HCl und zur Bildung von DDE aus DDT (vgl. Abschnitt 8.3.). Die starke Wechselwirkung von DDT bzw. DDE und Oberfläche führt zu einer sehr langsamen Diffusion, wobei nach dem Modell eines Hopping-Mechanismus mit sukzessiven Einzelsprüngen die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Adsorptionsenthalpie E_{ads} und der Temperatur T nach einem Arrhenius-Ansatz korreliert. Die Verweilzeit ist dabei dem Term $e^{-E_{\text{ads}}/kT}$ umgekehrt proportional (k ist die Boltzmannkonstante). Es ist davon auszugehen, dass die Adsorptionsenthalpie zwar für hydrophobe Systeme (z.B. Aktivkohle oder Graphit) größer ist als für hydrophile (verschiedene Metalloxide wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), in allen Fällen dürfte jedoch die Migrationsgeschwindigkeit nicht ausreichend sein, um innerhalb der Beobachtungszeiten hohe Umsätze nach dem in Abb. 114 veranschaulichten Mechanismus in trockenen Systemen zu erklären.

Die Situation ändert sich grundlegend, wenn Wasser im System vorhanden ist. Diese trifft bereits für Wassergehalte zu, die der Ausgleichsfeuchte mit der Umgebungsfeuchte entsprechen. Die meisten Proben, die im Rahmen dieses Projektes untersucht wurden, wiesen Feuchten in diesem Bereich auf. Naturgemäß sind die Wechselwirkungen der Trägeroberflächen mit Wasser in hydrophilen Systemen stärker als in hydrophoben. Dies führt dazu, dass in Systemen mit hoher Wasseraffinität wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei ausreichender Umgebungsfeuchte präadsorbierte Schadstoffmoleküle von den Sorptionsplätzen verdrängt werden. Bei höheren Feuchten bildet sich auf den Oberflächen eine Wasserphase aus, die mehrere Monolagen umfassen kann und deren Struktur sich mit steigender Wasserbeladung der eine Wasser-Bulkphase annähert. Auf Grund ihrer geringen Wasserlöslichkeit (ca. $5 \mu\text{g/l}$ für DDT bei 20°C , die Angaben schwanken in der Literatur in diesem Bereich) für die

Freisetzung von DDT bzw. DDE von der Oberfläche nicht zu einer Aufnahme in der Wasserphase, sondern zu einer Verdrängung zu noch wasserfreien Teilen der Oberfläche oder zu einer Anreicherung an der Grenzfläche zwischen adsorbiertem Wasserfilm und Umgebungsatmosphäre. An dieser Phasengrenze muss das DDT-Molekül nicht den Wasserverband komplett unterbrechen bzw. „zerstören“, wie dies bei der Lösung im Wasser der Fall wäre. Aus thermodynamischer Sicht ist also eine Sorption an der Phasengrenzfläche eindeutig präferiert, wenn keine freie Oberfläche mehr zur Verfügung steht. Diese Verlagerung ist vor allem bei Trägersystemen ausgeprägt, die eine starke Wechselwirkung mit Wasser aufweisen, d.h. die hydrophil sind. Wie Untersuchungen von [237-239] zeigten, auf die später noch näher eingegangen wird, ist dies jedoch für viele natürliche Materialien der Fall, was auch viele der untersuchten Trägersysteme umfasst. Verbunden mit dem Verlassen der präferierten Adsorptionsplätze in Abwesenheit von Wasser und der Anreicherung an der Phasengrenzfläche zur Gasatmosphäre ist, basierend auf dem oben genannten Arrhenius-Ansatz, eine starke Zunahme des Diffusionskoeffizienten. Dies trifft nicht nur für den Hopping-Mechanismus, sondern auch für andere Prozesse der Oberflächendiffusion, beispielsweise auf einem Wasserfilm, zu.

Inwieweit sich für ein bestimmtes Trägersystem bei einer definierten Umgebungsfeuchte geschlossene Wasserfilme ausbilden, hängt nicht nur von der energetischen Verteilung von Sorptionsplätzen an der Oberfläche ab. Auch die Größe der Adsorptionseenthalpien im Vergleich zur Kondensationswärme des Wassers entscheidet über das bevorzugte Auftreten von Monolagen oder alternativ von „Wasserclustern“. Dies wird beispielsweise durch die verschiedenen Annahmen innerhalb des BET-Modells der Adsorption wiedergegeben, die zu unterschiedlichen Typen der Adsorptionsisothermen führen. Die genannten Einflüsse entscheiden bei vorgegebenem Wassergehalt in der Gasphase bzw. konstanter Probenfeuchte, ob im jeweiligen System praktisch geschlossene Diffusionswege vom adsorbierten Schadstoffmolekül zur Metalloberfläche zur Verfügung stehen. Ist dies der Fall, so kann von einer schnellen Migration zum katalytisch aktiven Zentrum ausgegangen werden, was eine Erklärung für die beobachteten schnellen Umsätze auch ohne die Hypothese eines Wasserstoff-Spillover wäre. Allerdings ist die entsprechende Datenbasis zu Migrationsgeschwindigkeiten von Bioziden wie DDT oder DDE auf Wasserfilmen in der Literatur praktisch nicht vorhanden, so dass keine klare Aussage in Bezug auf die zu erwartenden Umsatzgeschwindigkeiten in den Modellsystemen, die im Projekt untersucht wurden, möglich ist.

Interessant und die Hypothese unterstützend sind Arbeiten von Goss und Schwarzenbach [237-240] zur Sorption eines breiten Spektrums von flüchtigen und halbflüchtigen organischen Verbindungen an Quarzsand und anderen Mineralien unter Variation der Feuchte. Sie zeigten, dass die Sorptionseenthalpien der Verbindungen oberhalb einer bestimmten Wasserbeladung gut mit deren Verdampfungswärme korrelierten, was für eine spezifische Adsorption an Zentren der Mineraloberfläche nicht plausibel wäre. Die Ergebnisse sprechen viel mehr für eine Sorption auf einem Wasserfilm, der sich auf der Mineraloberfläche ausgebildet hat und der die spezifischen Wechselwirkungen mit der

Oberfläche signifikant abschwächt bzw. ganz eliminiert. Vergleicht man die freien Adsorptionenthalpien für organische Verbindungen wie DDT mit deren Sublimationsenthalpien, so kommt man zu dem Schluss, dass eine signifikante thermodynamische Triebkraft für den Übergang aus der kristallinen Phase der reinen Substanz auf eine wasserbedeckte innere Oberfläche mikroporöser Adsorbentien wie γ - Al_2O_3 vorhanden ist [241]. Diese Triebkraft könnte den diffusiven Transport zwischen beiden Zuständen erklären.

Für hydrophobe Systeme wie Aktivkohle ist es möglich, dass trotz hoher Umgebungsfeuchte die Wasseradsorption an der Oberfläche nicht ausreicht, um die Biozidmoleküle von den Sorptionsplätzen zu verdrängen. Dies kann einerseits daran liegen, dass Wasser nur in geringem Umfang adsorbiert wird und andererseits durch das Verhältnis der Adsorptionenthalpien von Schadstoff und Wasser begründet sein. Zur Konkurrenzadsorption von schwerflüchtigen chlororganischen Verbindungen und Wasser an unterschiedlichen Materialien sind sicherlich noch weitere Untersuchungen notwendig, um konkrete Voraussagen über einen diffusionskontrollierten Dechlorierungsprozess nach dem in Abb. 114 veranschaulichten Mechanismus ableiten zu können.

8.2. DDT als Modellschadstoff für chlorierte organische Holzschutzmittelkomponenten

Unter den chlorhaltigen organischen Bioziden nahm DDT lange Zeit eine prominente Stellung ein, seit es um 1940 erstmal als Gift gegen Insekten und andere Schädlinge eingesetzt wurde. Wegen seiner vermeintlich geringen Toxizität gegenüber Säugetieren und wegen des einfachen Herstellungsverfahrens war es jahrzehntelang das weltweit am meisten verwendete Insektizid [242]. Paul Hermann Müller erhielt für die Entdeckung der insektiziden Wirkung 1948 den Nobelpreis für Medizin. In den Folgejahren entstand eine regelrechte Euphorie, den Einsatz von DDT zur Schädlingsbekämpfung betreffend. Nicht nur gegenüber Menschen, sondern auch in musealen Sammlungen wurde es bedenkenlos in großer Menge eingesetzt. Kunstobjekte wurden nicht nur lokal und selektiv, sondern teilweise großflächig in Ausstellungsräumen, Vitrinen und Archiven nach dem Motto „Viel hilft viel“ behandelt, was die heute anzutreffende Kontaminationssituation erklärt. Eine kritischere Sicht entwickelte sich, als die Anreicherung von DDT wegen seiner chemischen Stabilität und guten Fettlöslichkeit in Geweben bei Menschen und Tieren über die gesamte Nahrungskette hinweg festgestellt wurde. Die biologische Halbwertszeit beträgt beim Menschen mehr als ein Jahr [243]. Doch auch in der natürlichen Umwelt bleibt dieses Biozid noch lange nach seinem Einsatz erhalten [244]. So stellten Forscher im Jahr 2011 in Schmelzgewässern der Schweizer Alpen noch DDT fest, das vor Jahrzehnten über die Atmosphäre in die Gletscher eingetragen worden war [245].

Toxikologische, endokrine und kanzerogene Wirkungsindikationen führten schließlich nach teilweise kontroverser Diskussion in den 1970er Jahren zu einem Verbot von DDT in vielen westlichen Industrieländern und 2001 zum Stockholmer Abkommen, das 2004 in Kraft trat

und das die Herstellung von DDT nur noch zur Bekämpfung von krankheitsübertragenden Insekten, vor allem für Malaria, angesichts fehlender Alternativen erlaubt. Eine ausführliche Zusammenfassung zu den Gesundheitsrisiken von DDT und seiner Metabolite findet sich beispielsweise in einem Report der US-Gesundheitsbehörde [246]. In der DDR war DDT im Holzschutzmittel Hylotox 59 enthalten, das bis 1988 hergestellt wurde und noch bis Mitte 1991 eingesetzt werden durfte. Die Verbreitung in Wohn- und öffentlichen Bereichen war besonders in Ostdeutschland relativ groß, was noch heute in vielen Gebäuden und auch in Museen und Sammlungen nachweisbar ist. Aus dem verbreiteten Einsatz von DDT für den Schutz von Kunstgütern ergibt sich die Relevanz dieser Substanz für die Untersuchungen im Projekt. Die Struktur, die Nomenklatur und einige physikalische Eigenschaften sind in der folgenden Abb. 115 zusammengefasst.



Abb. 115 Struktur und Eigenschaften des Modellschadstoffs DDT (Angaben zur Wasserlöslichkeit schwanken, andere Quellen geben $5 \mu\text{g kg an}$)

Abb. 115 verdeutlicht auch einige Aspekte, die aus wissenschaftlicher Sicht die Verwendung von DDT als Modellschadstoff nahelegen. Der geringe Dampfdruck und die zu vermutende starke Wechselwirkung gewährleisten, dass DDT nach der Präparation nicht von der Oberfläche in die Gasphase desorbiert. Die geringe Wasserlöslichkeit verhindert eine Dekontamination durch wässrige Extraktion (einfaches „Abwaschen“ der kontaminierten Oberflächen entfernt nur oberflächlich anhaftende DDT-Kristalle oder DDT-haltige Stäube), was die Notwendigkeit der Suche nach alternativen Dekontaminationsverfahren und damit die Relevanz des Projektes unterstreicht. Aus mechanistischer Sicht ist interessant, dass die Chloratome im DDT sowohl an den aromatischen Ringen als auch an der aliphatischen Kette positioniert sind. Damit kann innerhalb eines Moleküls eine mögliche Selektivität der HDC untersucht werden. Andere mögliche Einflüsse wie unterschiedliche Sorptionsplätze oder unterschiedliche Mobilitäten von Sondenmolekülen können so eliminiert werden. Bei den ebenfalls relevanten chlorierten Bioziden Lindan (Cl am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff, aliphatisch gebunden) bzw. Pentachlorphenol (Cl am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, aromatisch gebunden; vgl. Abschnitt 4.2.2.) wäre dies nicht der Fall. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass sterische Effekte wie beispielsweise die Stellung der einzelnen Chloratome zur Metalloberfläche die relativen Reaktivitäten innerhalb des Moleküls beeinflussen können. Durch die aromatischen Ringe gibt es im DDT auch die Möglichkeit, Hydrierreaktionen neben der Dechlorierung zu untersuchen, was zusätzliche mechanistische

Aussagen erlaubt. Auf diese Aspekte wird in der folgenden Ergebnisdarstellung und Diskussion wiederholt eingegangen.

8.3. Spontane Dehydrochlorierung (DHC) an oxidischen Trägermaterialien

8.3.1. DHC von DDT zu DDE

Nach der Präparation mit DDT wurden jeweils Referenzproben untersucht, die keiner H₂-Behandlung unterworfen wurden. Dies diente einerseits der Prüfung einer erfolgreichen Imprägnierung und andererseits der Charakterisierung des Zustandes von DDT nach der Immobilisierung auf der Probenoberfläche. Dabei wurde festgestellt, dass eine spontane und praktisch vollständige Umwandlung von DDT zu DDE an den porösen γ -Al₂O₃-Materialien auftrat. Diese in Abb. 116 schematisch dargestellte so genannte Dehydrochlorierung (DHC) ist mit einer Abspaltung von HCl verbunden, die auch anhand eines erhöhten Chlorid-Gehaltes mittels IC verifiziert werden konnte.

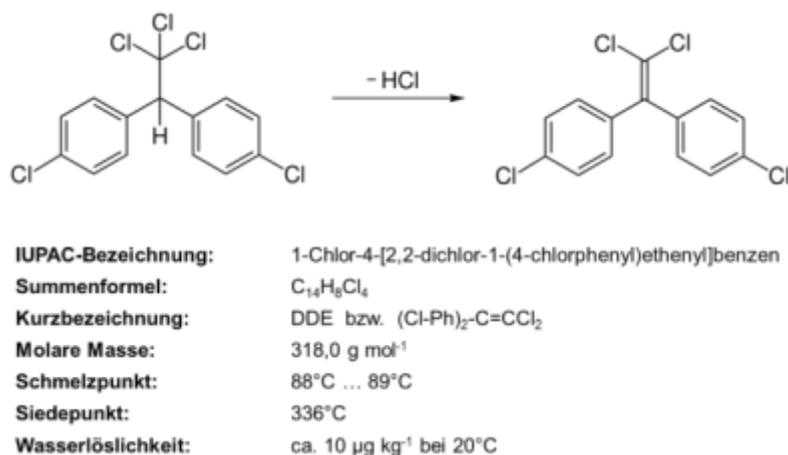


Abb. 116 Dehydrochlorierung (DHC) von DDT zu DDE sowie Struktur und Eigenschaften von DDE

Diese DHC-Reaktion kann in Übereinstimmung mit der Literatur [76] einer katalytischen Funktion der basischen Zentren auf der Al₂O₃-Oberfläche zugeschrieben werden. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, dass die wässrigen Suspensionen der entsprechenden Proben (10 Ma.-% γ -Al₂O₃ in H₂O) leicht alkalische pH-Werte von 8,7 (für γ -Al₂O₃, Material A, Lieferant ABCR), 9,5 (γ -Al₂O₃, Material B, Merck) und 8,8 (Eggshell-Katalysator Pt/ γ -Al₂O₃, Material C-Pd) aufwiesen. Ein analoges Verhalten hinsichtlich der DHC wurde auch für Magnesiumoxid und Zinkoxid beobachtet, für die ebenfalls das Vorhandensein von basischen Oberflächenzentren zu vermuten ist. Der Umfang der DHC und somit das Verhältnis zwischen DDT und DDE nach der Imprägnierung hängen auch von der Beladung mit DDT ab. Exemplarisch wurde dies für ZnO gezeigt. Während für eine Konzentration von 0,01 Ma.-% DDT auf ZnO die Umwandlung zu DDE vollständig war, betrug der Anteil für eine Beladung von 0,4 Ma.-% nur ca. 20 %. Für MgO und γ -Al₂O₃ mit einer deutlich größeren

spezifischen Oberfläche (vgl. Abschnitt 5.5.1.) konnte diese Abstufung nicht nachgewiesen werden, was auf einen katalytischen Einfluss der Oberfläche hinweist. Obwohl für poröses γ - Al_2O_3 und nicht-poröses α - Al_2O_3 nicht notwendigerweise von den gleichen Oberflächenzentren ausgegangen werden kann, dürfte die Tatsache, dass auch am α - Al_2O_3 keine signifikante DHC zu DDE beobachtet wurde, vor allem auf die geringere spezifische Oberfläche und damit auf das Vorliegen von DDT als amorphe oder kristalline Phase zurückzuführen sein.

Im Gegensatz dazu wurde am porösen SiO_2 , Silikagel, sowie am Titandioxid und im Rahmen der Plasmauntersuchungen auch am WO_3 keine nennenswerte DHC gefunden, was zumindest im Falle von Silikagel mit einer großen spezifischen Oberfläche auf das Fehlen von entsprechenden katalytischen Zentren hinweist. Dieser Unterschied ermöglicht es, prinzipiell eine Diffusion von einer reinen DDT-Phase oder einer Silikagel-Komponente zu einer γ - Al_2O_3 -Komponente in einer mechanischen Mischung nachzuweisen. Voraussetzung ist, dass die DHC im γ - Al_2O_3 bereits bei der Versuchstemperatur in den typischen Beobachtungszeiträumen erfolgt, was jedoch durch entsprechende Experimente nachgewiesen wurde, die später noch diskutiert werden (vgl. Abschnitte 8.3.2., 8.3.3. und 8.10.2.). Entsprechende Untersuchungen können hilfreich sein, um den Reaktionsort der Dechlorierung zu spezifizieren und somit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus für die HDC zu ziehen.

An den natürlichen bzw. für Kunstobjekte häufig verwendeten Materialien, die im Rahmen des Projektes nach einer Imprägnierung untersucht wurden (Holz, Papier, Textilien, Leder, Keramiken) wurde ebenso nur eine sehr geringe DHC zu DDE beobachtet. Dies lässt jedoch keine Aussage darüber zu, inwieweit eine solche Reaktion über mehrere Jahre an mit Holzschutzmitteln imprägnierten Objekten eintritt.

8.3.2. Untersuchung der DHC während der Probenpräparation

Um die Bedingungen für die Umwandlung von DDT zu DDE während der Imprägnierung aus acetonischer Lösung (vgl. Abschnitt 5.4.2.) näher zu charakterisieren, wurde die DHC exemplarisch für eine γ - Al_2O_3 -Probe (B) detailliert untersucht (Abb. 117).

Dazu wurden im Abstand von einigen Minuten Proben (einzelne Partikel) aus dem Rotationsverdampfer entnommen und wie unter 5.5.4. beschrieben analysiert. Bevor die Verdampfung des Acetons bei 50°C begonnen wurde, waren die Proben für etwa 60 h in intensiven Kontakt mit dem DDT-haltigen Lösungsmittel. Während dieser Zeit war bereits eine Umwandlung von 15 % des DDT zu DDE zu beobachten, was der Anfangswert in Abb. 117 widerspiegelt. Die fortschreitende Verdampfung des Acetons führte zu stetig zunehmenden Konzentrationen von DDT und DDE in den Poren des γ - Al_2O_3 , wobei deren Verhältnis nahezu unverändert blieb, solange flüssiges Aceton im Verdampfungsgefäß sichtbar war (Phase I in Abb. 117). In Phase II waren die Poren des Materials zwar noch mit Aceton gesättigt, eine flüssige Acetonphase war visuell jedoch nicht mehr wahrnehmbar. Das Konzentrationsverhältnis von DDT zu DDE änderte sich in dieser Phase immer noch nicht

signifikant. In Phase III war eine fortschreitende Trocknung der Partikel sichtbar, was von einer Umwandlung von DDT zu DDE begleitet war.

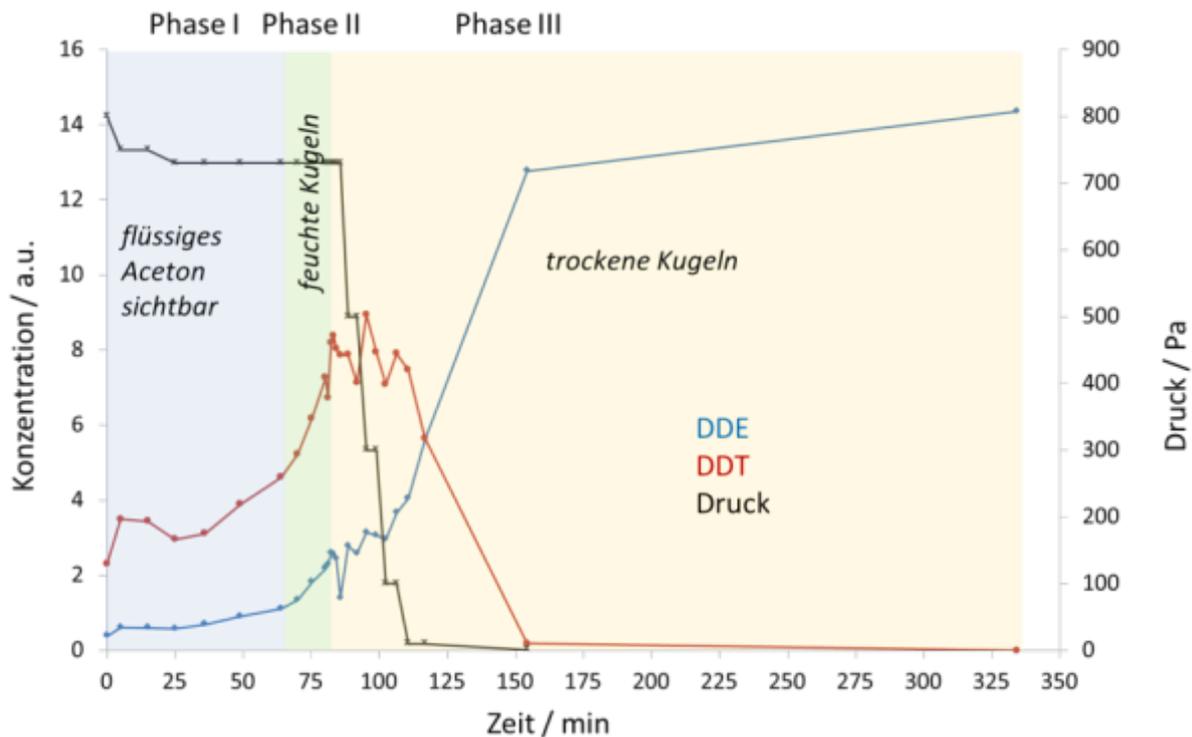


Abb. 117 Dehydrochlorierung (DHC) von DDT zu DDE im Verlauf der Imprägnierung unter Verwendung einer acetonischen DDT-Lösung im Rotationsverdampfer

Nach ca. 2,5 h Behandlungszeit war das Aceton fast vollständig entfernt und nur eine kleine Fraktion von DDT war noch in der Aluminiumoxid-Probe nachweisbar. Dieses Experiment zeigt die erwartete starke Präferenz für DDT für die organische Lösungsmittelphase, die im Umkehrschluss die DDT-Moleküle vor einer reaktiven Umwandlung an der Oberfläche schützt. Zusätzlich ist eine Inhibierung der katalytisch aktiven Zentren im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ denkbar, was einen gewissen Umsatz über lange Zeiträume (Anfangswert nach Lagerung für 60 h) nicht ausschließt. Gegen diese Hypothese spricht, dass die Inhibierung der Zentren eher auf einer lokalen Wechselwirkung beruhen dürfte, die Wirkung also sowohl für eine Aceton-Bulkphase als auch für geringe Aceton-Restbeladungen auftreten dürfte. Dem widerspricht aber der experimentelle Befund, der das Einsetzen der DHC bereits vor der kompletten Eliminierung von Aceton zeigt. Obwohl auch eine dem entgegengesetzte kokatalytische Wirkung von geringen Acetonmengen in diesem Experiment nicht ausgeschlossen werden kann, legen die Resultate nahe, dass eine relativ schnelle DHC an aktiven Zentren des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei niedriger Temperatur unabhängig von Aceton erfolgt. Dieses Ergebnis legt auch eine DHC-Reaktion von DDT auf einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche bei Umgebungs- oder leicht erhöhter Temperatur nahe, wenn DDT nicht durch eine organische Bulkphase geschützt wird.

Migrationsuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, die in den Abschnitten 8.10.2. und 8.11. näher beschrieben werden, haben diese Hypothese bestätigt.

8.3.3. Nachweis der DHC nach Diffusion von DDT auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Wichtig für die Interpretation der experimentellen Resultate an den zweikomponentigen Systemen ist die Tatsache, dass auch nach einer Diffusion von einer ursprünglichen Komponente auf eine Komponente, an der bei einer Primärprägnierung DHC nachgewiesen wurde, die Umwandlung von DDT zu DDE durch DHC erfolgt. Dieser Vorgang findet bereits bei Umgebungstemperatur oder 50°C innerhalb der angewandten Kontaktzeit mit H_2 statt, wie durch eine Reihe von Experimenten nachgewiesen wurde. Besonders klar wird dieser Befund bei den Experimenten mit separater Extraktion von Keramiken und Textilien bzw. einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -basierten Katalysatorkomponente (Abschnitt 8.11.1.) sowie bei Diffusionsuntersuchungen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Kontakt zu einer reinen DDT-Phase ohne HDC-Reaktion in Wasserstoffatmosphäre (Abschnitt 8.10.2.). Da bei der Beschreibung der jeweiligen Untersuchungen auf den Aspekt der DHC nach Migration über Partikelgrenzen hinweg eingegangen wird, sei an dieser Stelle nur auf die entsprechenden Berichtsteile verwiesen.

8.4. Untersuchungen an einkomponentigen Modellsystemen

8.4.1. Vorbetrachtungen

Die eingesetzten einkomponentigen Modellsysteme wurden in der Regel auf der Basis kommerziell erhältlicher Katalysatoren präpariert. Auf diesen lagen die katalytisch aktiven Metalle (Pt, Pd, im Einzelfall Rh) als Metallcluster mit Durchmessern im nm-Bereich vor. Zur Bestimmung der Dispersität wurde die etablierte Methode der CO-Chemisorption eingesetzt (vgl. Abschnitt 5.5.2.). Die gemessene Dispersität gibt an, welcher Anteil an Metallatomen an der Oberfläche zugänglich und damit katalytisch wirksam ist.

Durch modellhafte Überlegungen lässt sich eine theoretische Dispersität aus einer vorgegebenen Zahl von Metallatomen berechnen, wobei eine bestimmte räumliche Anordnung dieser Atome vorauszusetzen ist. Als einfachste Abschätzung kann man annehmen, dass die Metallatome kubisch in Würfelform angeordnet sind (kubisch primitives Gitter, sc-Gitter [simple cubic]), wobei sich Gesamtzahlen $N_{\text{ges}} = k^3$ (k: Anzahl der Atome entlang einer Kante) ergeben. Die Dispersität $D_{\text{sc}} = N_{\text{OF}}/N_{\text{ges}}$ berücksichtigt dann die auf den Seitenflächen angeordneten Atome. Nimmt man an, dass der Würfel auf der Trägeroberfläche aufliegt, wären die Atome im Inneren einer Fläche nicht zugänglich und würden nicht in die effektive Dispersität $D_{\text{sc, aufliegend}}$ eingehen. Eine analoge Betrachtung kann man für kugelförmige Metallcluster anstellen, wenn man von einer quasiisotropen Verteilung der Metallatome ausgeht. Sowohl für eine Kugel als auch für eine aufliegende Halbkugel, die der Clusterform eher entspricht, ergeben sich dieselben Dispersitäten wie bei einem würfelförmigen Cluster mit derselben Gesamtzahl von Metallatomen.

Realitätsnäher ist eine Betrachtung, die eine kristalline Struktur der Cluster annimmt, die der der Metalle als Bulkmaterial entspricht. Sowohl Pt als auch für Pd bilden unter Normalbedingungen ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (fcc-Struktur [face centred cubic], vgl. [247]) aus. Wie Knight-Shift-Messungen mittels NMR zeigten, weisen bereits sehr kleine Platincluster (Pt_{147} mit einer Dispersität von ca. 60 %) metallische Eigenschaften, d.h. frei bewegliche Elektronen, auf [248, 249]. Unter Nutzung der Berechnungsvorschriften für das fcc-Gitter in [248] lassen sich Dispersitäten D_{fcc} für kristalline Pt- und Pd-Cluster ableiten, die etwas von den Modellen für Würfel und Kugel abweichen. Analog kann auch eine effektive Dispersität für einen fcc-Kristall mit einer aufliegenden Seite, die nicht für Adsorption zugänglich ist, berechnet werden ($D_{\text{fcc, aufliegend}}$). Die theoretischen Dispersitäten für verschiedene Atomzahlen in den Clustern sind in Abb. 118 zusammengefasst. Für die folgenden Betrachtungen wird die durch CO-Chemisorption bestimmte Dispersität mit den theoretischen Werten $D_{\text{sc, aufliegend}}$ und $D_{\text{fcc, aufliegend}}$ in Beziehung gesetzt, um die mittleren Zahlen der Pt-, Pd- bzw. Rh-Atome pro Cluster unter den Annahmen einer aufliegenden sc- bzw. fcc-Kristallstruktur und einer einheitlichen Clustergröße zu bestimmen.

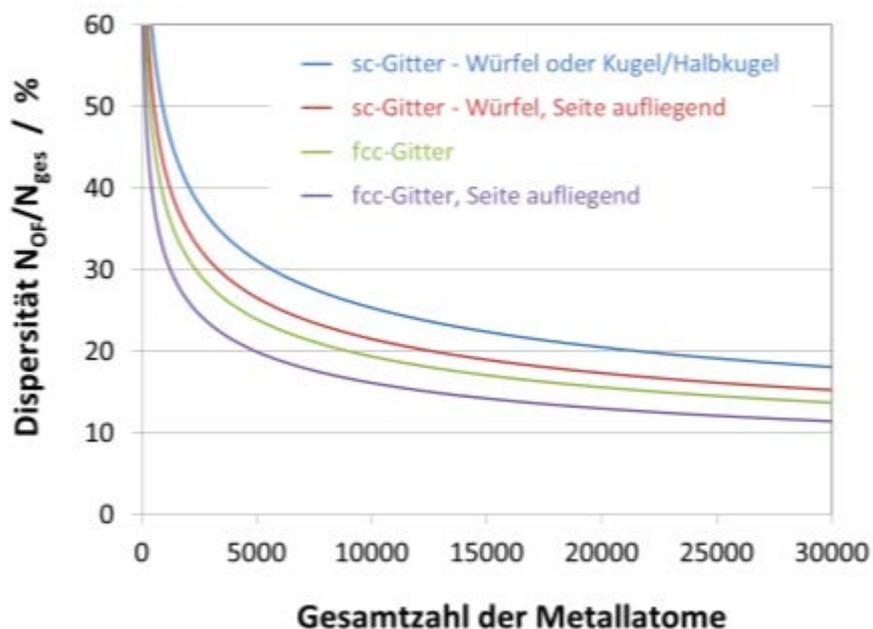


Abb. 118 Dehydrochlorierung (DHC) von DDT zu DDE im Verlauf der Imprägnierung unter Verwendung einer acetonischen DDT-Lösung im Rotationsverdampfer

Aus der Zahl der Metallatome, den Bindungslängen $b_{\text{Me-Me}}$ im Metallverbund ($b_{\text{Pt-Pt}} = 2,77 \text{ \AA}$, $b_{\text{Pd-Pd}} = 2,75 \text{ \AA}$, $b_{\text{Rh-Rh}} = 2,68 \text{ \AA}$) und einem Korrekturfaktor für das fcc-Gitter nach [248] lassen sich die Durchmesser und die äußeren Oberflächen der Metallcluster bei Annahme einer kugelförmigen Geometrie abschätzen. Die angegebenen Clustergrößen sind im Einklang mit der Tatsache, dass die Metallcluster bei Untersuchungen mittels Scanning Electron Microscopy (SEM) mit einer Auflösungsgrenze von ca. 30 nm nicht sichtbar waren.

Aus dem Metallgehalt und der Zahl der Metallatome in einem repräsentativen Cluster lässt sich unter Einbeziehung der durch N₂-BET-Analyse (vgl. Abschnitt 5.5.1.) bestimmten spezifischen Oberfläche der mittlere Abstand d_{cluster} der Cluster ermitteln, wenn man eine äquidistante quadratische Verteilung auf der isotropen planaren Oberfläche annimmt. Unter der Annahme, dass das DDT nach der Imprägnierung homogen über die Oberfläche verteilt ist, gibt dieser Wert einen Anhaltspunkt dafür, welcher Diffusionsweg für eine HDC-Reaktion entweder durch DDT (bzw. DDE nach DHC an bestimmten Trägern) oder durch H* überwunden werden muss, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. In der folgenden Tab. 17 ist für die untersuchten Systeme neben den Materialparametern der maximal erforderliche Migrationsweg zum nächsten Cluster, der sich aus $\frac{\sqrt{2}}{2} d_{\text{cluster}}$ ergibt, für das fcc-Gitter der Metallcluster angegeben.

Tab. 17 Metallgehalt, Dispersität, spezifische Oberfläche, massenbezogene Zahl der Metallatome und sich daraus ergebende mittlere Abstände zwischen den Metallclustern für die einzelnen verwendeten Proben (fcc-Modell)

Metall	Me.-gehalt Ma.-%	Dispersität %	Träger	S_{BET} $m^2 g^{-1}$	Bezeichnung	Metallatome g^{-1}_{Kat}	d_{cluster} nm
Pd	2	18	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	137	Pd-C	$1,13 \times 10^{20}$	89
Pd	1	36	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	196	Pd-D	$5,66 \times 10^{19}$	44
Pd	5	24	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96	Pd-E	$2,83 \times 10^{20}$	31
Pt	1	30	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	156	Pt-F	$3,09 \times 10^{19}$	85
Pt	5	18	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	95	Pt-G	$1,54 \times 10^{20}$	63
Pt	5	17,5	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	105	Pt-H	$1,54 \times 10^{20}$	67
Pd	5	5,2	Silikagel	257	Pd-K	$2,83 \times 10^{20}$	552
Pt	1	34	Silikagel	186	Pt-L	$3,09 \times 10^{19}$	75
Pt	5	4,4	Silikagel	196	Pt-M	$1,54 \times 10^{20}$	851

Setzt man die Clusterdurchmesser und den Durchmesser der DDT- bzw. DDE-Moleküle zu den angegebenen Diffusionslängen in Relation, so wird deutlich, dass bei einer isotropen Verteilung eine signifikante Diffusion entweder der Biozide oder von H* für eine Reaktion notwendig ist. Für den Umsatz ist dann nicht nur die Diffusionslänge, sondern auch die spezifische Diffusionskonstante auf dem jeweiligen Träger maßgebend. Diese wird sowohl durch dessen Hydrophobie (gegenüber DDT bzw. DDE) als auch durch dessen elektronische Eigenschaften (insbesondere gegenüber H*) bestimmt, was im Zusammenhang mit der Ergebnisvorstellung noch diskutiert wird. Für die Interpretation der beobachteten Kinetik der Reaktion soll noch der Anteil von DDT separat betrachtet werden, der sich direkt auf den Clusteroberflächen befinden und somit unmittelbar ohne Migrationsschritt reagieren kann. Hierfür soll eine Monolagenbedeckung angenommen werden, was allerdings einen oberen

Grenzwert darstellt, da ein Teil der Oberfläche noch für die Aktivierung von Wasserstoff zur Verfügung stehen muss. Dies trifft auch bei Pd zu, wo Wasserstoff im Unterschied zu Pt und Rh im Inneren durch Absorption gespeichert werden kann.

8.4.2. HDC an DDE auf Pd/ γ -Al₂O₃

Wie unter 8.3.2. beschrieben, liegt zu Beginn der Reaktion praktisch ausschließlich DDE vor, das durch DHC aus DDT gebildet wurde. Abb. 119 zeigt das Produktspektrum nach einer zweistündigen H₂-Behandlung bei Umgebungstemperatur für eine mit DDT beladene, vorher an Luft gelagerte Pd/ γ -Al₂O₃-Probe (1 Ma.-% Pd, Probenbezeichnung Pd-D, vgl. Tab. 6). Vor und nach der H₂-Beladung wurde die Probe für jeweils 15 min im N₂-Strom gespült (alle Volumenströme 25 ml min⁻¹). Im Vergleich dazu wird in Abb. 119 das Resultat für die unbehandelte Referenzprobe dargestellt, welches praktisch keinen Umsatz repräsentiert. Auf der linken Achse ist die molare Konzentrationsverteilung für die analysierten Substanzen dargestellt, wobei die spezifischen Empfindlichkeiten bei der GC-MS-Messung berücksichtigt wurden. Auf der rechten Achse ist die Wiederfindungsrate angegeben. Diese Darstellungsweise wird für die folgenden Abbildungen der Ergebnisdiskussion übernommen. Aus Gründen der Übersicht wird noch einmal die ausführliche Nomenklatur der Verbindungen aufgeführt, während dann im Folgenden die Abkürzungen bzw. verkürzten Strukturformeln verwendet werden.

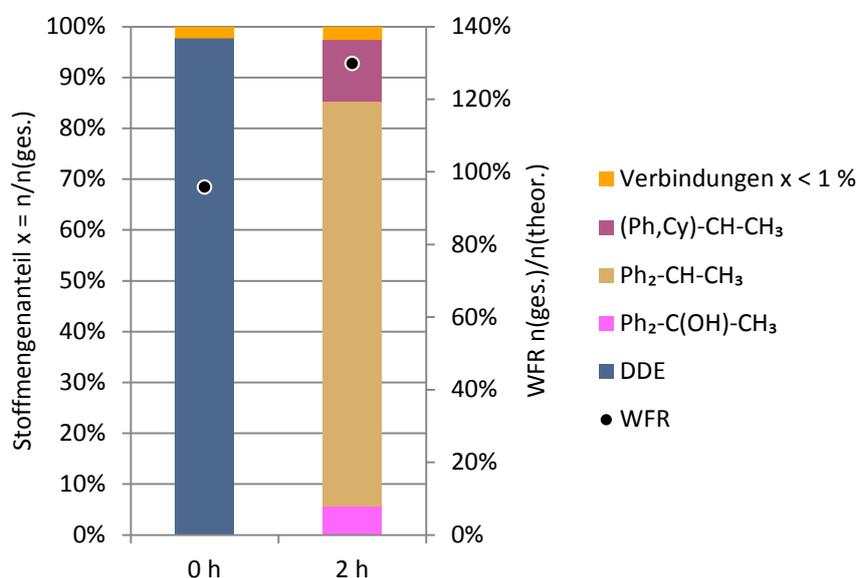


Abb. 119 Reaktion von DDE (nach erfolgter DHC aus DDT) mit H₂ an einer einkomponentigen DDT-imprägnierten Pd/ γ -Al₂O₃-Probe (DDT-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-Gehalt 1 Ma.-%, Probenbezeichnung Pd-D) im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹ – **Wie in allen folgenden Abbildungen dieser Art** bezeichnen $n(\text{ges.})$ die mittels GC-MS detektierte Stoffmenge, x den Stoffmengenanteil der einzelnen Verbindungen $n/n(\text{ges.})$ und WFR die Wiederfindungsrate $n(\text{ges.})/n(\text{theor.})$

Erwartungsgemäß enthält die Ausgangsprobe nahezu ausschließlich DDE ($\text{Ph}_2\text{-C}=\text{CH}_2$, in der weiteren Diskussion wird der Name DDE verwendet) und eine reaktive Umwandlung war in Abwesenheit von Wasserstoff nicht zu beobachten. Die Wasserstoffbehandlung führte unter den milden Reaktionsbedingungen (Umgebungstemperatur) bei nativer Feuchte innerhalb von 2 h zur vollständigen Dechlorierung sowohl an der aliphatischen Gruppe als auch an den aromatischen Ringen. Wie bereits in Abschnitt 5.4.4. diskutiert, ist die Bildung des teiloxidierten Diphenylethanol ($\text{Ph}_2\text{-C}(\text{OH})\text{-CH}_3$, in der weiteren Diskussion werden dann die Kurzformeln der Produkte verwendet) mutmaßlich aus Diphenylethan ($\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$) auf den Zutritt von Luftsauerstoff während der Extraktion zurückzuführen. Auf die Abstufung der Chlorsubstitution lassen sich aus dem Versuch keine Rückschlüsse ziehen. Das Produkt ($\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$ mit einem hydrierten Ring lässt jedoch darauf schließen, dass zuerst die Hydrierung der ungesättigten Seitenkette und mit langsamerer Kinetik eine Hydrierung der Ringe zu Cyclohexyl-Einheiten (C_6H_{11} -) erfolgt. Dieser Befund einer schnelleren Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen im Vergleich zu aromatischen Ringen ist aus der Literatur gut bekannt [78]. Wenn der Dechlorierungsschritt jeweils vor der Hydrierung erfolgt, so wird in diesem Versuch ausschließlich an sp^2 -hybridisierten C-Atomen gebundenes Chlor umgesetzt, da kein sp^3 -gebundenes Chlor vorhanden wäre. Weitere Produkte, die in Abb. 119 unter der Kategorie mit Anteilen von unter 1 % zusammengefasst wurden, waren Dichlordiphenyldichlorethan (DDD, $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$) mit 0,49 % als Resultat entweder einer Hydrierung des DHC-Produktes DDE oder eines ersten Hydrodechlorierungsschrittes an der aliphatischen Gruppe mit dem direkten Vorläufer DDT für die Referenzprobe sowie Benzophenon ($\text{Ph}_2\text{-C}=\text{O}$) als Oxidationsprodukt während der Extraktion sowie Diphenylethen ($\text{Ph}_2\text{-C}=\text{CH}_2$) mit 0,82 % als komplett dechloriertes Produkt mit olefinischer Seitenkette für die H_2 -behandelte Probe. Auch aus den Nebenprodukten lassen sich keine klaren Schlüsse hinsichtlich einer möglichen Selektivität der Dechlorierung unter H_2 -Atmosphäre ziehen.

8.4.3. HDC an DDE auf $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Um den Einfluss des Edelmetalls auf die Gesamtreaktion zu untersuchen, wurde ein analoges System mit Pt anstelle von Pd als Edelmetall präpariert. Der Metallgehalt des $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators betrug 1 Ma.-%, die Dispersität wurde zu ca. 30 % bestimmt. Es wurde eine DDT-Zielbeladung von 0,5 Ma.-% gewählt, wie bereits am Pd-System erfolgte eine nahezu vollständige Umwandlung von DDT in DDE, was durch die Analyse einer unbeladenen Referenzprobe bestätigt wurde (vgl. auch Ergebnisse zur Feuchteabhängigkeit der HDC im Abschnitt 8.6.). Nach zweistündiger H_2 -Behandlung bei Raumtemperatur (vorher und danach Spülung mit reinem N_2) wurde ein vollständiger Umsatz zum komplett dechlorierten und hydrierten Produkt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ gefunden. Interessant ist ein Vergleich zum Parallelsystem DDE auf $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Während für die HDC keine nennenswerten Unterschiede bei praktisch vollständiger Reaktion zu beobachten waren, gab es deutliche Differenzen hinsichtlich der Hydrieraktivität, die bei Pt wesentlich stärker ausgeprägt war. So wurden bei $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nur ca. 10 % ($\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$ und weniger als 5 % $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ gefunden, während letztere Verbindung beim Pt-System praktisch ausschließliches Endprodukt war. Zwar kann diese

unterschiedliche Selektivität auch auf die unterschiedliche gebildete Menge von Spillover-H* zurückzuführen sein, sie spricht jedoch eher für eine Reaktion am Metallzentrum, da Pt bei niedriger Temperatur als der deutlich effektivere Hydrierkatalysator gegenüber Pd angesehen wird [250].

8.4.4. HDC an DDT auf Pd/SiO₂ und Pt/SiO₂ (jeweils Silikagel)

In einer weiteren Versuchsreihe mit einkomponentigen Proben wurde DDT auf Silikagel aufgebracht, wobei Pd- bzw. Pt-Katalysatoren mit gleichem Metallgehalt von 5 Ma.-% ähnlicher, relativ geringer Dispersität und vergleichbarer spezifischer Oberfläche verwendet wurden (vgl. Tab. 6 und 17). Poröses SiO₂ ist wesentlich weniger aktiv bezüglich einer HDC, wodurch zu Versuchsbeginn vor allem DDT auf dem Träger vorlag (Referenzproben in Abb. 120). DDE wurde im Pd/SiO₂-System zu 7 %, im Pt/SiO₂-System zu 32 % gebildet. Auf Grund der geringen Dispersitäten sind die Abstände zwischen den Metallclustern bei diesen Katalysatoren vergleichsweise groß (mehr als 500 nm, vgl. Tab. 17).

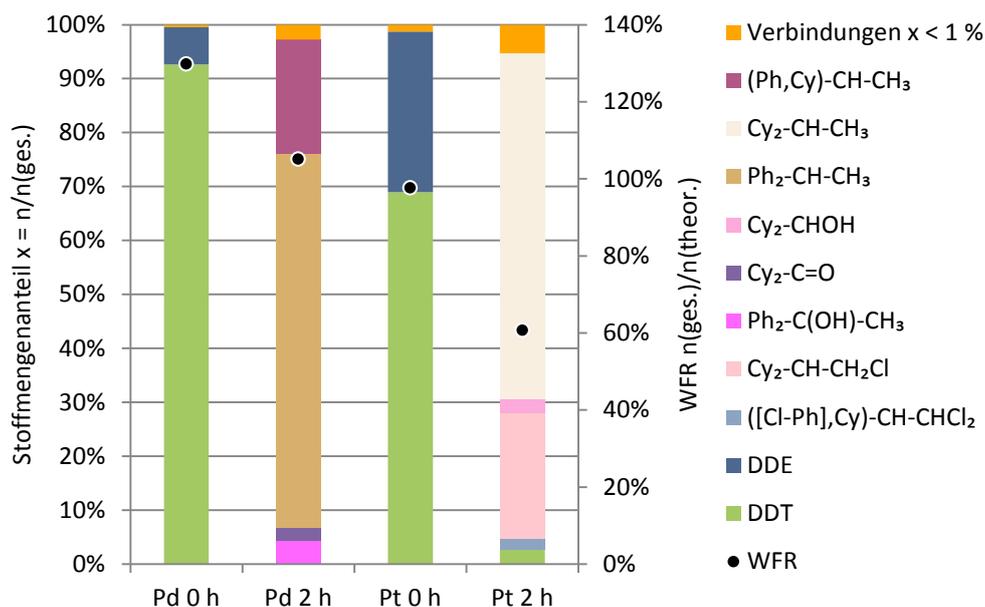


Abb. 120 Reaktion von DDT mit H₂ an einkomponentigen DDT-imprägnierten Proben von Pd/Silikagel (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-Gehalt 5 Ma.-%, Probenbezeichnung Pd-K) bzw. Pt/Silikagel (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Probenbezeichnung Pd-M) im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Trotzdem waren die Umsätze nach 2 h Beladung mit H₂ in beiden Fällen praktisch vollständig, wobei sich die Produktverteilung allerdings deutlich unterschied (Abb. 120). Die Hauptprodukte beim Pd-Katalysator entsprechen denen, die auch im Pd/γ-Al₂O₃-System (vgl.

Abb. 119 im entsprechenden Abschnitt 8.4.2.) beobachtet wurden: $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$ und $(\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$. Sie sind komplett dechloriert und im Fall der zweiten Verbindung an einem Ring hydriert. Mit einem Anteil von ca. 0,7 % wurde auch das komplett hydrierte Produkt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ nachgewiesen. Interessant ist, dass die Hauptprodukte sowohl aus dem Vorläufer DDE (beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger) als auch aus DDT (beim Silikagel) entstehen, obwohl sich die Träger und, auf Grund der stark unterschiedlichen Dispersität bei gleichem Metallgehalt, auch die mittleren Diffusionswege unterscheiden. Innerhalb der Reaktionszeit von 2 h werden über Migrationsprozesse entweder von DDT oder H^* praktisch alle Schadstoffmoleküle reaktionstechnisch erreicht, obwohl die Diffusionswege mehrere Hundert Nanometer betragen müssen. Dies gilt analog für den Pt/Silikagel-Katalysator. Die Selektivität der Reaktion ist jedoch am Pt/Silikagel-System deutlich anders, offensichtlich wird sie bei vergleichbaren Systemen vom Metall und weniger von den Trägereigenschaften bestimmt. Hauptprodukt ist die komplett dechlorierte und hydrierte Verbindung $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ mit einem Anteil von mehr als 60 %. Auffällig ist das Auftreten von $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$ mit einem verbleibenden Cl-Atom an der Seitenkette, obwohl die beiden aromatischen Ringe bereits hydriert wurden. Eine genauere Analyse zeigte, dass in kleinen Konzentrationen noch ein breites Spektrum an chlorierten Verbindungen nachweisbar ist, wobei die Chloratome an verschiedenen Positionen und bei unterschiedlichen Hydrierungsgraden in den Produktmolekülen verblieben waren ($[(\text{Cl-Ph}),\text{Ph}]\text{-CH-CHCl}_2$ zu 1,4 %, $[(\text{Cl-Ph}),\text{Cy}]\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$ zu 2,1 %, $[(\text{Cl-Cy}),\text{Ph}]\text{-CH-CH}_3$ zu 1,8 %). Bei den Pd-Katalysatoren traten die teilchlorierten Verbindungen nicht auf, was mit der Speicherfunktion von Pd zusammenhängen könnte, wenn die Reaktionen vorzugsweise am Metall stattfinden und im Fall des Pt eine temporäre H^* -Limitierung auftreten würde. Allerdings konkurrieren bei diesen katalytischen Reaktionen immer HDC und Hydrierung. Es wurde vielfach gezeigt, dass eine Hydrierung einen Chlorsubstituenten stabilisieren kann. Dieser Aspekt ist bei der Interpretation der Ergebnisse in jedem Fall auch zu berücksichtigen.

8.4.5. HDC an DDT auf Pd/Aktivkohle

Zum Vergleich zu den vorher beschriebenen Oxiden wurde Aktivkohle als hydrophober Träger für analoge Untersuchungen zur HDC ausgewählt. Da Voruntersuchungen gezeigt hatten, dass die Reaktivität trotz hoher Metallbeladung vergleichsweise gering war, wurde die Beladungszeit mit Wasserstoff auf 5 h erhöht. Abb. 121 zeigt die Ergebnisse für das mit DDT imprägnierte System Pd/Aktivkohle mit einem Metallgehalt von 10 Ma.-%. Die DDT-Beladung betrug 0,5 Ma.-%, was auf Grund der hohen spezifischen Oberfläche von ca. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ eine disperse Verteilung erwarten ließ. Der Referenzversuch zeigt, dass ohne Wasserstoffbehandlung keine Reaktion des DDT erfolgt, also auch keine signifikante DHC auftrat. Das Produktspektrum nach H_2 -Beladung zeigt, dass im Gegensatz zu den anderen einkomponentigen Systemen selbst nach 5 h kein vollständiger Umsatz zu verzeichnen war, 30 % des DDT verblieben auf der Probe.

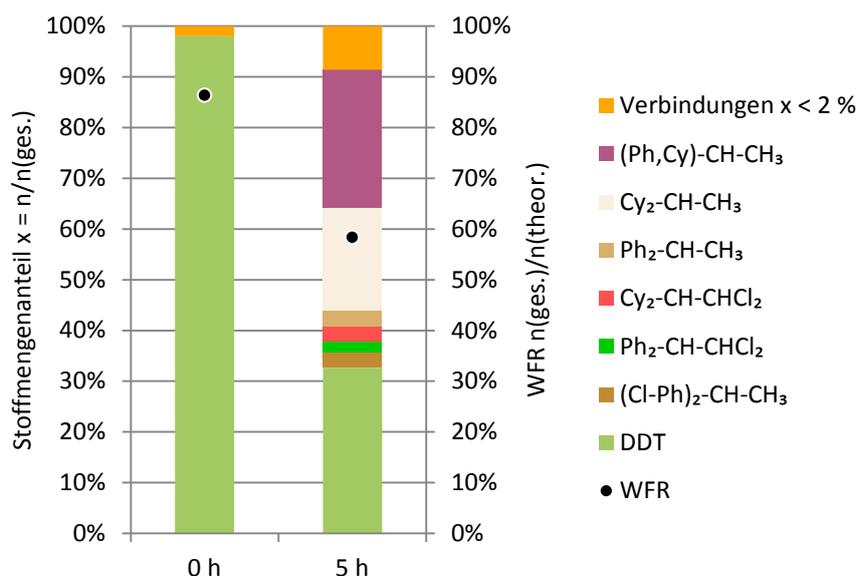


Abb. 121 Reaktion von DDT mit H₂ an einer einkomponentigen DDT-imprägnierten Probe von Pd/Aktivkohle (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-Gehalt 10 Ma.-%, Probenbezeichnung Pd-AK) im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 5 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Auffällig ist der relativ große Anteil von hydrierten Produkten – konkret (Ph,Cy)-CH-CH₃ und Cy₂-CH-CH₃ im Verhältnis zu Ph₂-CH-CH₃ – bei einem Gesamtumsatz von unter 70 %. Die dechlorierten Zwischenprodukte werden effektiv weiter hydriert, was sonst eher ein Charakteristikum des besseren Hydrierkatalysators Pt ist (vgl. Abschnitt 8.4.4.). Zur Bewertung sind hier jedoch die längere Reaktionszeit und der deutlich höhere Metallgehalt zu berücksichtigen. Trotz des offenbar großen Angebots an reaktivem Wasserstoff ist eine relativ große Restkonzentration an teilchlorierten Produkten wie Cy₂-CH-CHCl₂, Ph₂-CH-CHCl₂ und (Cl-Ph)₂-CH-CH₃ zu beobachten. Das Bild wird durch die Produkte ergänzt, die mit Anteilen unter 2 % detektiert wurden: (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ mit 1,3 % und (Cl-Ph)₂-C=CHCl (DDMU, 1-Chlor-2,2-bis(4-Chlorphenyl)ethen, im Folgenden mit der Kurzformel bezeichnet) mit 1,7 %. Die Produktverteilung zeigt, dass keine klare Selektivität bezüglich der Chlorsubstitution, auch in Konkurrenz zur Hydrierung, zu beobachten ist.

Die Parallelität von ausgeprägter Hydrierung und verbleibenden teilchlorierten Produkten könnte auf zwei unterschiedliche Reaktionswege am System Pd/Aktivkohle hindeuten. Beispielsweise könnte eine Adsorption der Ausgangsverbindung DDT am Metall durch ein vorhandenes Reservoir an aktiviertem Wasserstoff zu einer vollständigen Dechlorierung und Hydrierung führen, während unter Bedingungen einer H*-Limitierung nur Teilumsätze zu teilchlorierten Verbindungen erfolgen. Letzteres könnte zutreffen, wenn die Reaktion auf der Trägeroberfläche mit H*-Spillover-Spezies, die in geringerer lokaler Konzentration als auf den Pd-Clustern vorliegen, erfolgt. Plausibel wäre natürlich auch eine Desorption von teilumgesetzten Zwischenprodukten, die dann im System, wahrscheinlich nicht auf den Metallclustern, verblieben. Die Selektivität kann jedoch auch durch eine partielle Vergiftung

der Metallzentren durch entstehenden Chlorwasserstoff beeinflusst werden, da dieser auf dem hydrophoben Träger schlechter vom Reaktionsort abtransportiert werden kann. Hinzu kommt, wie bereits erwähnt, die existierende Konkurrenz zwischen Hydrierung und HDC, wobei Hydrierschritte die chlorhaltigen Verbindungen stabilisieren und für eine Reaktion weniger zugänglich machen können. Diese Tatsache wird ebenfalls durch die gefundenen Produkte gestützt.

8.4.6. Wesentliche Aussagen der HDC-Untersuchungen an einkomponentigen Proben

Die Versuche an einkomponentigen Proben mit DDT-Imprägnierung und, im Falle der γ - Al_2O_3 -Träger, spontanen Umwandlung zu DDE erbrachten bei Umgebungstemperatur und nativer Feuchte hohe Dechlorierungsgrade bereits nach Reaktionszeiten von einigen Stunden. Angesichts der milden Reaktionsbedingungen könnte sich so mit der reduktiven Hydrodechlorierung eine anwendbare Methode auch für kontaminierte Kunstgüter ergeben, was weitere Untersuchungen rechtfertigte. Besonders für Platin kann zusätzlich zu einer kompletten Dechlorierung auch eine Hydrierung erreicht werden, was die Toxizität der Produkte weiter reduziert. Der starke Einfluss der Art des Metalls (Pd vs. Pt) bei beiden Trägern, γ - Al_2O_3 und SiO_2 , legt die Metalloberfläche als Reaktionsort nahe, was eine Diffusion der Kontaminanten über Entfernungen im Bereich von einigen zehn bis hundert Nanometern erfordert. Zusätzlich ist eine Reaktion auf der Trägeroberfläche mit migrierenden aktivierten Wasserstoff-Spezies H^* (Spillover) denkbar. Beide Vorgänge implizieren einen Einfluss des Trägers auf die Gesamtreaktion. Von den untersuchten Systemen scheinen die porösen oxidischen Systeme γ - Al_2O_3 und Silikagel Vorteile gegenüber der hydrophoben Aktivkohle zu besitzen. Um den Einfluss des Trägers und die Diffusion im System genauer charakterisieren zu können, wurden im Folgenden zweikomponentige Proben, bestehend aus einer Katalysatorphase und einer metallfreien, mit DDT imprägnierten Phase, als mechanische Mischungen der Pulver untersucht. Die beiden Komponenten wurden, sofern nicht anders angegeben, erst unmittelbar vor dem Einbau in die Versuchsapparatur und der Durchführung der Reaktion gemischt. Diese Experimente sollten auch der Beantwortung der Frage dienen, wo die HDC-Reaktion stattfindet. Auf Grund der Probenpräparation kann davon ausgegangen werden, dass DDT bzw. DDE zumindest anfangs noch nicht direkt am katalytisch aktiven Metall vorliegen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass nach der Vermischung der Komponenten eine Migration dieser Verbindungen auf die metallhaltige Komponente erfolgt. Mit den zweikomponentigen Proben wurde auch der Einfluss der Feuchte auf die Gesamtreaktion ermittelt.

Grundsätzlich lassen die einkomponentigen Systeme mit ihren meist hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und einem oft vollständigen Umsatz der Ausgangsverbindungen DDT bzw. DDE keine Aussagen zur Kinetik der Reaktionen und zu Zwischenprodukten zu. Insofern sind die Experimente mit Teilumsatz, die später noch beschrieben werden, in diesen Punkten aussagekräftiger.

Weiterhin ist anzumerken, dass sich die hohen Umsätze auf die Systeme Gasphase/Feststoff beziehen, wenn man die Tatsache berücksichtigt, dass die Modellstoffe auf der Oberfläche und zum großen Teil nicht direkt an den katalytisch aktiven Zentren mobilisiert sind. Vergleicht man hingegen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit denen in der Flüssigphase, so sind die dortigen Werte in vielen Fällen deutlich höher, was auf eine Transportlimitierung in den in diesem Projekt betrachteten Systemen hindeutet. Andererseits bedeutet dies auch, dass die eigentliche Reaktion am Metallzentrum wahrscheinlich für den Gesamtumsatz nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.

8.5. Untersuchungen an zweikomponentigen Modellsystemen

8.5.1. Zweikomponentige Systeme mit Pd/ γ -Al₂O₃ als Katalysatorkomponente

8.5.1.1. Reaktion mit DDT auf γ -Al₂O₃

Nachdem prinzipiell ein hoher Umsatz nach 2 h H₂-Behandlung am zweikomponentigen System DDE/ γ -Al₂O₃ + Pd/ γ -Al₂O₃ durch hier nicht im Detail dargestellte Experimente nachgewiesen worden war, wurde eine mechanische Mischung aus 1 % DDT auf γ -Al₂O₃ (Siebfraktion 45 ... 100 μ m) und 1 Ma.-% Pd/ γ -Al₂O₃ (gleiche Fraktion) im Massenverhältnis 9 : 1 hergestellt und einer H₂-Beladung für unterschiedliche Zeiträume bei Umgebungstemperatur unterzogen.

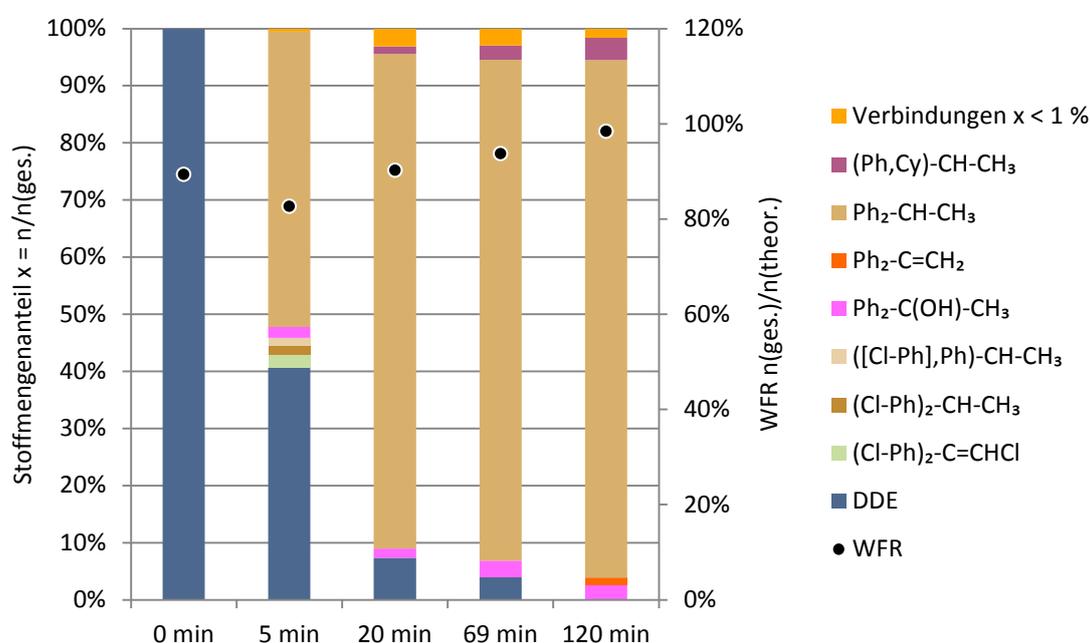


Abb. 122 Reaktion von (durch DHC aus DDT gebildetem) DDE mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-impregniertem γ -Al₂O₃ (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) und Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 9 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Wie bei den Versuchen mit den einkomponentigen Proben wurden die Proben vor dem Versuch nicht getrocknet, es trat jedoch eine fortschreitende Trocknung während der Behandlung mit den trockenen Gasen N_2 und H_2 auf. Für eine eventuelle Diffusion der chlorierten Modellverbindung ist zu beachten, dass bereits während der Stickstoffbehandlung eine Migration auftreten kann. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 122 zusammengefasst. Die kohlenstoffbezogenen Stoffbilanzen waren mit Wiederfindungsraten von 90 bis 115 % geschlossen.

Eine Analyse der Referenzprobe ohne H_2 -Behandlung zeigt die weitgehend komplette HDC von ursprünglich imprägniertem DDT in DDE. Bemerkenswert ist das schnelle Fortschreiten der HDC-Reaktion mit einer bevorzugten Bildung von $Ph_2-CH-CH_3$, bei dem eine vollständige Dechlorierung und eine Hydrierung in der Seitenkette erfolgt sind. Das teiloxydierte Produkt $Ph_2-C(OH)-CH_3$ entstand während der Extraktion. Nur nach einer sehr kurzen Reaktionszeit von 5 min können neben der Ausgangsverbindung DDE teilchlorierte Produkte wie $(Cl-Ph)_2-C=CHCl$, $(Cl-Ph)_2-CH-CH_3$ und $[(Cl-Ph),Ph]-CH-CH_3$ in signifikantem Umfang detektiert werden. Die Hydrierung der aliphatischen Seitenkette erfolgt schnell, während eine Hydrierung der aromatischen Ringe erst nach mehr als 20 min Beladungszeit in beschränktem Umfang detektierbar ist (Bildung von $(Ph,Cy)-CH-CH_3$). Tendenziell deuten die teilchlorierten Zwischenprodukte darauf hin, dass die Dechlorierung bevorzugt an der Seitenkette erfolgt, während noch Chlor am aromatischen Ring verbleibt. Dieser Befund stimmt mit Ergebnissen aus der Literatur sowohl bezüglich H^* als auch für die Reaktionen an Pd-Katalysatoren überein [250, 251]. Obwohl bei dem gewählten partikulären Mischungsverhältnis immer noch nahezu jedes DDT-imprägnierte $\gamma-Al_2O_3$ mit einem Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorpartikel in direktem Kontakt stehen könnte, ist der hohe Umsatz nach bereits 5 min Reaktionszeit in H_2 erstaunlich und spricht für eine hohe Mobilität von H^* bzw. von DDE. Für eine DDE-Diffusion ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese bereits während der Spülzeit in N_2 von 15 min erfolgen kann, was für H^* auf Grund des fehlenden Vorläufermoleküls H_2 nicht der Fall sein kann.

8.5.1.2. Reaktion mit DDT auf Silikagel

Wird in den Zweikomponentensystemen $\gamma-Al_2O_3$ als ursprünglich mit DDT imprägnierte Komponente durch Silikagel ersetzt, so ergibt sich eine etwas andere Produktverteilung bei der HDC (zeitlicher Verlauf in Abb. 123). Eine wesentliche Ursache hierfür ist das Vorliegen von unterschiedlichen dominierenden Startverbindungen, DDE auf $\gamma-Al_2O_3$ und DDT auf SiO_2 .

Eine Analyse der Referenzprobe zeigt, dass am Silikagel erwartungsgemäß keine nennenswerte HDC zu DDE erfolgt. In gewissem Umfang (unter 5 %) ist $(Cl-Ph)_2-CH-CHCl_2$ nachweisbar, das entweder durch Chlorsubstitution direkt aus DDT oder über den Zwischenschritt einer HDC zu DDE durch Hydrierung gebildet werden kann. Letztere Reaktion kann vorrangig nach Migration auf die $\gamma-Al_2O_3$ -Oberfläche stattfinden, allerdings ist die Wasserstoffquelle in beiden Fällen unklar, da die Referenzprobe nicht mit H_2 beaufschlagt wurde.

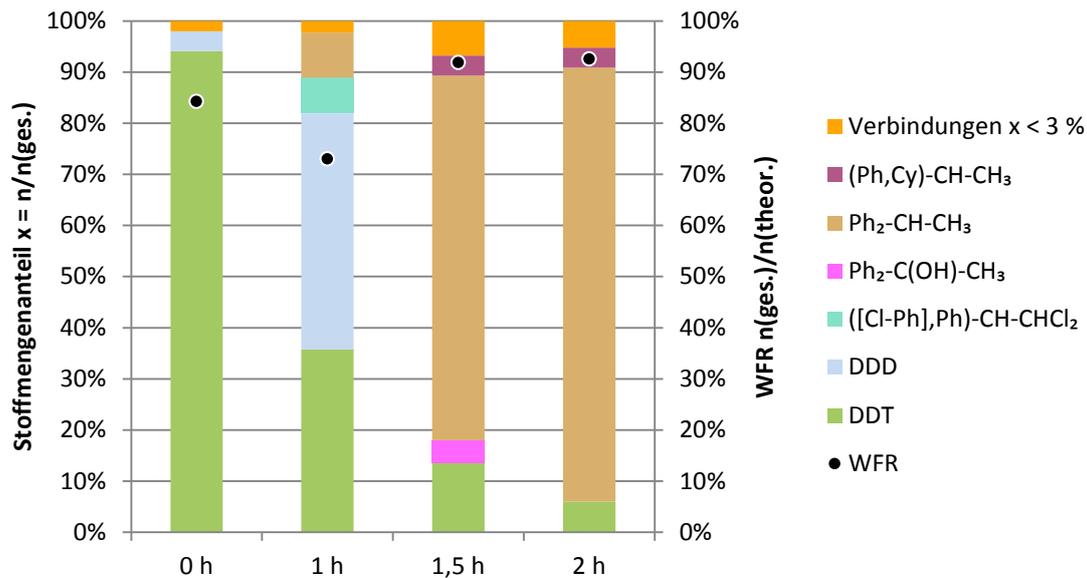


Abb. 123 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-imprägniertem Silikagel (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%) und Pd/γ-Al₂O₃ (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 1 bis 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Bei der Interpretation der Ergebnisse, die für eine H₂-Beladung von 1 h erhalten wurden, ist zu beachten, dass die Zeitverläufe durch unterschiedliche Parallelproben ermittelt wurden, also keinen echten Reaktionsverlauf im klassischen Sinne darstellen. Dies erklärt möglicherweise die Ausnahmestellung dieser Probe gegenüber den anderen Proben (für 1,5 und 2 h Beladungszeit), die sich nur schwer mit einer plausiblen Reaktionskinetik in Übereinstimmung bringen lässt. Sehr auffällig ist die hohe Konzentration des Zwischenprodukts (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ in Begleitung mit dem Produkt ([Cl-Ph],Ph)-CH-CHCl₂, das eine weitere Chlorsubstitution am aromatischen Ring aufweist. Das dritte Hauptprodukt in diesem Reaktionsschritt, Ph₂-CH-CH₃, ist komplett dechloriert und charakteristisch auch für andere Untersuchungen mit dem Pd/γ-Al₂O₃-Katalysator. Während letzteres für eine hohe lokale Konzentration an aktiviertem Wasserstoff spricht, scheinen die beiden anderen Produkte eher auf eine Limitierung hinsichtlich H* hinzuweisen, was für eine Reaktion am Metallzentrum, gerade für das speicherfähige Pd, wenig plausibel ist. Insofern ist die alternative Erklärung einer höheren Stabilität des aliphatisch gebundenen Chlors gegenüber den Ringsubstituenten im (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ eine wahrscheinlichere Erklärung für das Produktspektrum.

In dieser Phase der Reaktion bzw. unter den konkreten Reaktionsbedingungen erfolgt offenbar eine schnelle Bildung von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂, das dann nicht weiter bzw. nur langsam und schrittweise, z.B. zu ([Cl-Ph],Ph)-CH-CHCl₂ und (Cl-Ph)₂-CH-CH₃ (ca. 2%), dechloriert wird.

Die Proben nach 1,5 bzw. 2 h H₂-Beladungszeit weisen wieder Produktselektivitäten auf, die für Pd/γ-Al₂O₃-Katalysatoren typisch sind. Das Hauptprodukt ist wiederum Ph₂-CH-CH₃, die Hydrierung eines Ringes führt in geringem Umfang zur Bildung von (Ph,Cy)-CH-CH₃. Bei dieser Versuchsserie weisen die Bildung des teiloxidierten Produkts Ph₂-C(OH)-CH₃, die Verteilung der in geringen Konzentrationen vorliegenden Produkte und insbesondere aber auch die Sonderstellung für die Probe nach 1 h auf eine gewisse Schwankung in den Versuchsbedingungen hin. Während die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte einem Luftzutritt bei der Extraktion zugeschrieben werden kann, könnte die Variabilität vor allem bei den teilchlorierten Produkten auf einen unterschiedlichen Einfluss des H*-Spillover hindeuten. Wie bereits diskutiert, könnte dies z.B. durch eine abweichende Feuchte erklärbar sein.

Die Situation ist in gewissem Sinne vergleichbar mit der Dechlorierung von Tetrachlormethan (CCl₄) in wässriger Phase am (Nano-)Eisen. Auch dort wird eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Edukte CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ beobachtet, während in einer Parallelreaktion eine vollständige Dechlorierung zu CH₄ in einem Schritt ohne zwischenzeitliche Desorption von der Eisenoberfläche erfolgt. Interessanterweise wurde eine hohe Selektivität für die Bildung von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ durch Spillover-H* in einem anderen wässrigen System (DDT auf Aktivkohle in Kombination mit Mikro-Eisen [252]) postuliert. Eine nähere Analyse des Reaktionsmechanismus, der derartig ausgeprägt nur für die Kombination Pd/γ-Al₂O₃ + DDT/Silikagel beobachtet wurde, ist jedoch auf Basis der zur Verfügung stehenden Daten nicht möglich. Die über den Versuchsverlauf abnehmende verbleibende DDT-Konzentration kann wahrscheinlich der auf dem SiO₂ verbleibenden Fraktion zugeordnet werden.

8.5.1.3. Reaktion mit DDT auf Aktivkohle

Für eine mechanische Mischung aus dem Pd/γ-Al₂O₃-Katalysator mit DDT-imprägnierter Aktivkohle wurde selbst nach einer H₂-Behandlungszeit von 16 h, wie auch zuvor für 2 h, kein nachweisbarer Umsatz erzielt. Die einfachste Erklärung für diesen Befund besteht darin, dass DDT nicht oder nur sehr langsam von der Aktivkohle auf die Katalysatorkomponente migriert und dass auch kein alternativer Reaktionsweg über H*-Spillover in signifikantem Umfang wirksam wird.

8.5.1.4. Reaktion mit DDT auf Graphit

In Anbetracht der Resultate an ein- und zweikomponentigen Aktivkohle-Proben (vgl. auch Abschnitt 8.5.1.3. und [143]), die auf eine geringe Mobilität im System hindeuteten, sollten weitere Untersuchungen mit einem hydrophoben Träger durchgeführt werden. Hierzu wurde derselbe Pd/γ-Al₂O₃-Katalysator mit einer DDT-imprägnierten Graphitprobe im Massenverhältnis 1 : 1 gemischt. Die Zielkonzentration von DDT auf Graphit wurde mit 0,1 Ma.-% relativ niedrig gewählt, da die spezifische Oberfläche von Graphit mit ca. 10 m²/g

deutlich geringer als für Aktivkohle (ca. 1000 m²/g) war. Trotzdem konnte auf Grund der geringen spezifischen Oberfläche eine Kristallitbildung nicht ausgeschlossen werden.

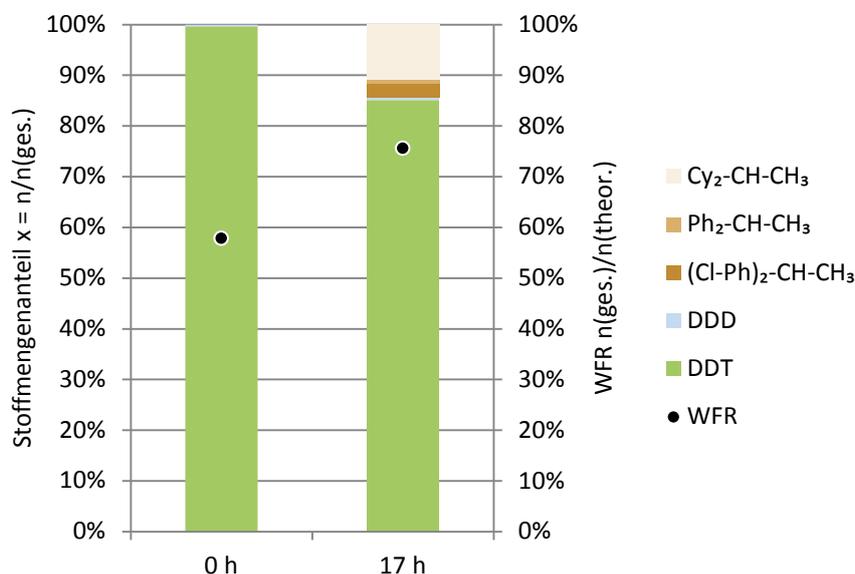


Abb. 124 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-imprägniertem Graphit (DDT-Gehalt 0,1 Ma.-%) und Pd/γ-Al₂O₃ (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 17 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 90 ml min⁻¹

Obwohl derselbe Katalysator verwendet wurde, war die Reaktion am Graphit-System deutlich langsamer als am porösen Aluminiumoxid. Selbst nach 17 h unter H₂-Atmosphäre betrug der Gesamtumsatz nur etwa 15 %, wobei das Hauptprodukt Cy₂-CH-CH₃ war (Abb. 124). Die Tatsache, dass trotz des geringen Abbaus von DDT das Hauptprodukt komplett dechloriert und hydriert war, deutet auf das lokale Fehlen einer Limitierung in Bezug auf aktivierten Wasserstoff und/oder eine sehr lange Reaktionszeit am aktiven Zentrum hin. Dies könnte bedeuten, dass DDT zwar wegen der starken Wechselwirkung mit der Graphitoberfläche nur schwer zum Metall gelangen kann, dort jedoch komplett bis zum gesättigten chlorfreien Endprodukt abgebaut wird. In Anbetracht der bisher dargestellten Ergebnisse dürfte dann eher die Diffusion auf dem Graphit als die auf dem γ-Al₂O₃ limitierend sein. Eine direkte Reaktion mit Spillover-H* wäre zwar auch mit unterschiedlichen Migrationsraten auf γ-Al₂O₃ und Graphit bzw. Aktivkohle vereinbar, eine lokale Limitierung von H* und die Bildung von teilchlorierten und nicht vollständig hydrierten Produkten wäre jedoch wahrscheinlicher. Das Nebenprodukt, das in der höchsten Konzentration vorliegt, ist mit (Cl-Ph)₂-CH-CH₃ wiederum eine Verbindung, die am aromatischen Ring noch chloriert ist. Diese, wie auch das Auftreten des zweiten Nebenprodukts (Cl-Ph)₂-C=CHCl, könnte auf einen Einfluss von Spillover-H* auf den Kohlenstoff-Trägern hindeuten. Diese Hypothese ist jedoch trotz des grundsätzlichen

Nachweises von H*-Spillover in derartigen Systemen (vgl. [163, 176, 177, 196, 253, 254]) nicht zwingend. Für das interessante Resultat, dass zwar kaum (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂, jedoch (Cl-Ph)₂-CH-CH₃ beobachtet wird, können neben einem Spillover-basierten Reaktionsweg auch eine Rückdiffusion des Zwischenproduktes (Cl-Ph)₂-CH-CH₃ auf den Graphitträger und eine Stabilisierung auf dessen Oberfläche als Erklärung dienen.

8.5.1.5. Reaktion mit DDT in kristalliner Form auf α -Al₂O₃

Eine deutlich geringere Reaktivität von DDT wäre auch durch das Vorhandensein von DDT-Kristallen auf dem relativ unporösen Träger Graphit zu erklären. In kristalliner Form könnte DDT eine wesentlich geringere oder praktisch keine Reaktivität für eine HDC-Reaktion aufweisen. Um dies näher zu untersuchen, wurde kristallines DDT mit unporösem α -Al₂O₃ verrieben und mit einem Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator in einer mechanischen Mischung (1 : 1) zur Reaktion gebracht. Diese Frage ist auch von praktischer Bedeutung für den Kontext dieses Projektes, da an vielen Kunstobjekten unter bestimmten Bedingungen „Ausblühungen“ von DDT-Kristallen auf Oberflächen beobachtet werden. Zwar sind diese auch einer mechanischen bzw. extraktiven Entfernung besser zugänglich, eine chemische Behandlung dieser hochkonzentrierten Schadstoffphasen wäre jedoch ebenfalls wünschenswert.

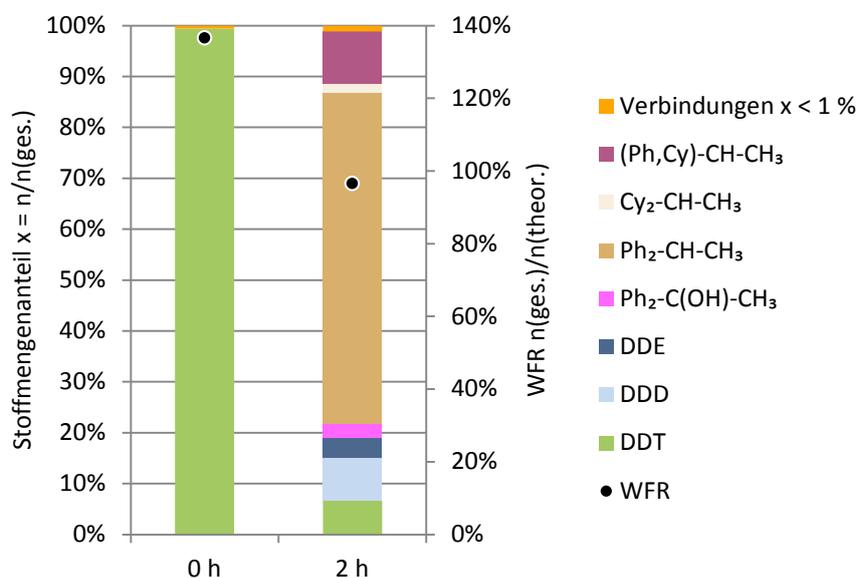


Abb. 125 Reaktion von kristallinem DDT, verrieben mit α -Al₂O₃ (DDT-Gehalt 1 Ma.-%), mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus dem DDT-imprägnierten α -Al₂O₃ und Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-D), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Aus mechanistischer Sicht ist eine Diffusion der Kristalle über Entfernungen im μ m-Bereich, wie im Fall der zweikomponentigen Systeme notwendig, allerdings kaum vorstellbar. Neben

einer Diffusion der H^{*}-Spezies zu den Kristallen (Spillover-Mechanismus) wäre auch eine Auflösung der Kristalle mit einer entropischen Triebkraft denkbar, wofür andere Untersuchungen bereits Hinweise ergeben haben, die im Abschnitt 8.1.3. näher diskutiert werden.

In Abb. 125 sind die Ergebnisse eines entsprechenden Versuches mit Pd/γ-Al₂O₃ + DDT/α-Al₂O₃ dargestellt. Der Referenzversuch ohne H₂-Beladung zeigt, dass eine HDC zu DDE am α-Al₂O₃ nicht erfolgt. Ursachen können die geringe spezifische Oberfläche oder das Fehlen von katalytischen Zentren, wie sie im γ-Al₂O₃ existieren, sein. Für die Referenzprobe erfolgte offenbar keine signifikante Diffusion von DDT auf die γ-Al₂O₃-Oberfläche, was zur DDE-Bildung geführt hätte (vgl. Abschnitte 8.3.3. und 8.10.2.). Das Vorhandensein von DDE nach zweistündiger H₂-Beladung (ca. 3 %) deutet auf eine Diffusion auf den γ-Al₂O₃-Träger hin, ohne dass in diesem Fall eine Reaktion mit aktivem Wasserstoff erfolgt ist. Das Produktspektrum entspricht ansonsten interessanterweise weitgehend dem an einer einkomponentigen Pd/γ-Al₂O₃-Probe mit DDT-Beladung, was für einen Reaktionsort auf der γ-Al₂O₃-Oberfläche oder direkt am Metall spricht. Das Hauptprodukt Ph₂-CH-CH₃ wird begleitet von Produkten einer zusätzlichen Hydrierung eines, für (Ph,Cy)-CH-CH₂, oder, für Cy₂-CH-CH₃, beider aromatischen Ringe. Auffällig ist die relativ hohe Konzentration des chlorierten Zwischenproduktes (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂, das möglicherweise durch Hydrierung aus DDE entsteht. Zwar ist die Reaktivität dieser chlorierten Verbindung relativ gering, direkt am Metall wäre jedoch eine Weiterreaktion wahrscheinlich, da eine H^{*}-Limitierung dort eher unwahrscheinlich ist, zumal bereits komplett hydrierte und dechlorierte Endprodukte nachweisbar sind. Auch hier könnte man zur Erklärung einen alternativen Reaktionsweg auf dem Träger durch Spillover-H^{*} annehmen.

Bemerkenswert ist auch der hohe Gesamtumsatz von DDT, das ursprünglich in kristalliner Form vorlag, mit etwa 93 %. Geht man davon aus, dass die Bildung von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ nicht direkt durch HDC aus DDT im Kristallverband erfolgt, so ist die nächstliegende Interpretation dieses Resultats eine praktisch vollständige Auflösung der DDT-Kristalle und eine anschließende sorptive Wechselwirkung mit dem γ-Al₂O₃-Träger (vgl. Abschnitt 8.10.2.), was den Reaktionsweg über eine HDC öffnet. Diese Hypothese könnte auch am besten die klaren Analogien zu Proben mit direkter DDT-Beladung von Pd/γ-Al₂O₃ erklären, unabhängig davon, ob dann die Reaktionen mit Spillover-H^{*} auf dem Träger oder mit aktiviertem Wasserstoff direkt am Metall erfolgen. Offenbar ist DDT damit sowohl in disperser Form (bei Bedeckungsgraden von deutlich unterhalb einer Monolage) als auch in kristalliner Form einer HDC zugänglich, was die Einsatzoptionen erhöht.

8.5.1.6. Reaktion mit DDT auf weiteren Metalloxiden

Unter Verwendung von Pd/γ-Al₂O₃-Katalysatoren (Metallgehalte 0,5 und 1 Ma.-%, Pd-C bzw. Pd-D, Siebfraktion 45 ... 100 μm) wurden zweikomponentige Systeme mit verschiedenen mit DDT imprägnierten Metalloxiden durchgeführt. Auf Grund der geringen spezifischen

Oberflächen (vgl. Tab. 6 und 17) wurden dabei geringe DDT-Gehalte eingestellt, die jeweils angegeben sind.

Für Zinkoxid (ZnO) wurden zwei unterschiedliche DDT-Zielbeladungen, 0,01 Ma.-% und 0,4 Ma.-%, gewählt. Das HDC-Experiment (H_2 -Beladung im Durchfluss für 2 h bei Raumtemperatur) mit geringer DDT-Beladung ist in Abb. 126 dargestellt.

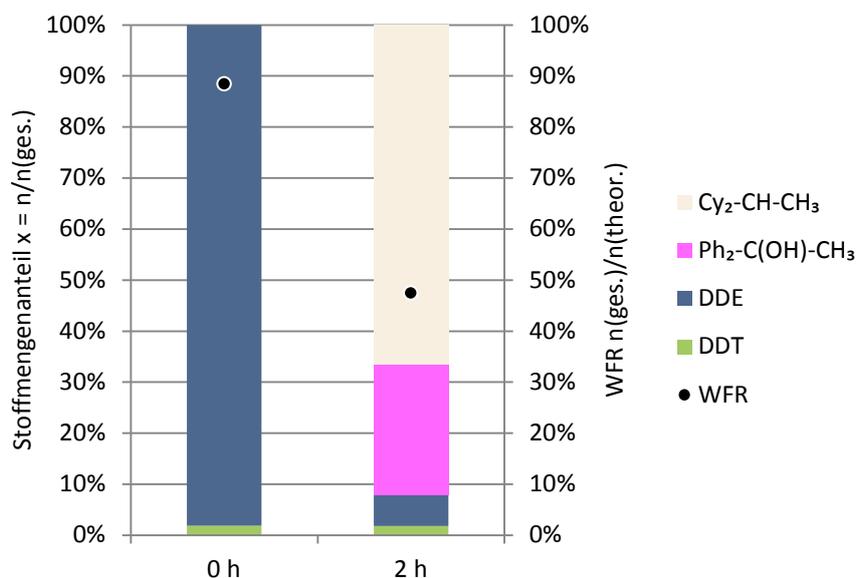


Abb. 126 Reaktion von (durch DHC aus DDT) gebildetem DDE mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-impregniertem ZnO (DDT-Gehalt 0,01 Ma.-%) und Pd/ γ - Al_2O_3 (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 2 h H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1}

Wie die Analyse der Referenzprobe zeigt, wurde die sehr geringe DDT-Menge (0,01 Ma.-%) auf der ZnO-Oberfläche praktisch vollständig in DDE umgewandelt. Damit erfolgt unter H_2 -Atmosphäre die HDC ausgehend vom DHC-Produkt DDE und nicht von DDT. Erstaunlich ist, dass in diesem Fall als Hauptprodukt $Cy_2-CH-CH_3$ gebildet wird, das sonst eher typisch für Pt-Katalysatoren ist. Offenbar herrscht unter diesen Bedingungen permanent ein Überschuss an reaktiven Wasserstoff-Spezies am Reaktionsort, was aus stöchiometrischer Sicht sowohl eine komplette Dechlorierung als auch eine vollständige Hydrierung sowohl der olefinischen Seitenkette des DDE-Vorläufers als auch der aromatischen Ringe ermöglicht. Das teiloxidierte Produkt $Ph_2-C(OH)-CH_3$ wird, wie spezielle Untersuchungen hierzu ergaben, während der Extraktion durch Luftsauerstoff gebildet. Da eine Dehydrierung der Cy-Strukturen während der Extraktion unwahrscheinlich ist, dürfte das entsprechende Vorläufermolekül $Ph_2-CH-CH_3$ sein. Die gesättigte Verbindung $Cy_2-CH-CH_3$ ist offenbar deutlich schwerer durch Sauerstoff angreifbar, was auf Grund der geringeren Reaktivität erwartet werden kann.

Ein Vergleichsversuch mit höherer DDT Beladung und mutmaßlicher Bildung von kristallinem DDT (Abb. 127) ergibt interessanterweise ein signifikant anderes Produktspektrum. Bereits die Analyse der Referenzprobe zeigt, dass in diesem Fall ein großer Teil des DDT als solches erhalten bleibt. Offenbar ist die Zahl der katalytisch aktiven Zentren auf der ZnO-Oberfläche limitiert bzw. in Kristallen gebundenes DDT ist nicht mobil genug, um diese DHC-aktiven Zentren durch Migration zu erreichen. Da Metallgehalt und Wasserstoffpartialdruck für beide Experimente übereinstimmen, dürfte auch die Menge an zur Verfügung stehendem aktiviertem Wasserstoff etwa übereinstimmen. Dem gegenüber steht jedoch eine um den Faktor 40 höhere DDT-Menge. Insofern ist die Bildung der Hauptprodukte $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$ und, in geringerem Umfang, $(\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$ für Pd plausibel. Teiloxidierte Produkte entstammen wiederum der Extraktion und ändern das Gesamtbild der Reaktion nicht. Zwar deutet das Produkt $\text{Ph}_2\text{-C=CH}_2$ eindeutig auf einen Reaktionsweg über DDE hin, die Dominanz von DDT gegenüber DDE bietet jedoch eine weitere Erklärung für die geringere Reaktivität, die selbst zum Auftreten eines geringen Anteils am noch chlorierten Produkt $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ führt.

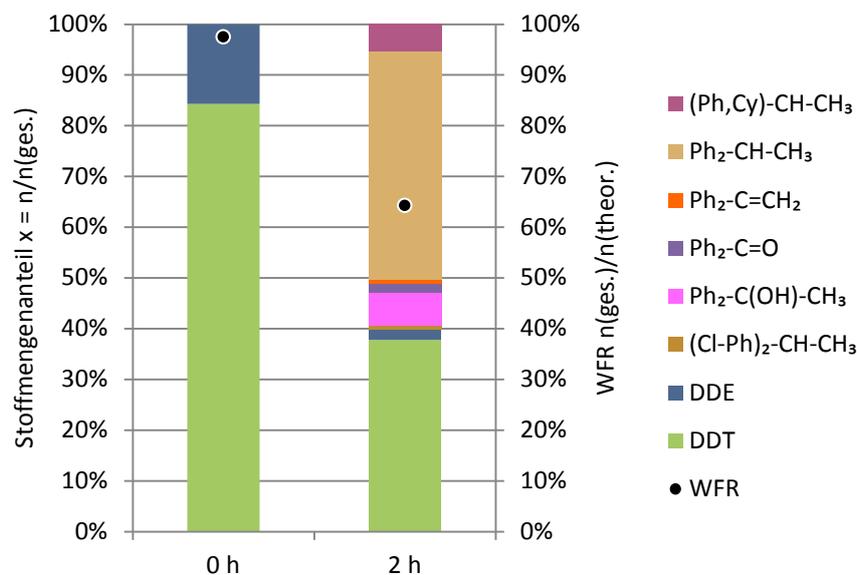


Abb. 127 Reaktion von DDT und, durch DHC in gewissem Umfang gebildetem, DDE mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-impregniertem ZnO (DDT-Gehalt 0,4 Ma.-%) und Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 2 h H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1}

Die geringere Wiederfindungsrate nach der Reaktion in H_2 , die für viele Metalloxide typisch ist, dokumentiert sich besonders am System Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + DDT/ SnO_2 (0,01 Ma.-%, Siebfraktionen 45 ... 100 μm). An diesem Träger findet eine spontane Bildung von DDE nur in geringem Umfang statt. Das einzige nachweisbare Produkt einer H_2 -Beladung (für 2 h) war wiederum $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$ (Abb. 128).

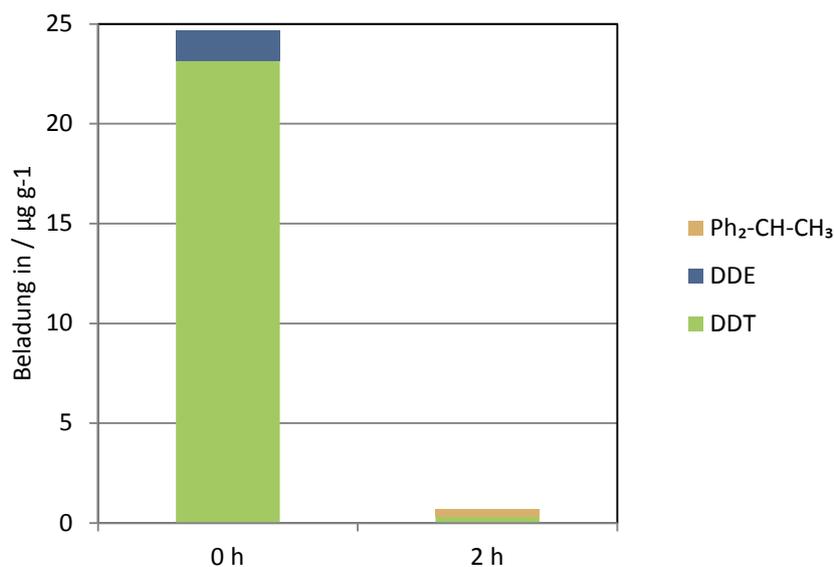


Abb. 128 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-impregniertem SnO₂ (DDT-Gehalt 0,01 Ma.-%) und Pd/γ-Al₂O₃ (Pd-Gehalt 0,5 Ma.-%, Pd-C), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 2 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Eine Interpretation für die geringe WFR ist schwierig. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung von mittels GC-MS-nicht standardmäßig nachweisbaren di- und polymeren Strukturen, wozu jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

Insgesamt zeigten die Versuche mit weiteren Metalloxiden, dass diese Systeme einer HDC bei Umgebungsbedingungen zugänglich sind und dass die Reaktionsmechanismen prinzipiell denen entsprechen, die für die γ-Al₂O₃- und Silikagel-Träger gefunden wurden. Bemerkenswert sind die Tendenz zur DDE-Bildung und die Hydrieraktivität bei sehr geringen DDT-Beladungen, wenn man diese zur Edelmetallmenge und zum Wasserstoffangebot in Relation setzt.

Weitere Untersuchungen unter Verwendung der Pd/γ-Al₂O₃-Katalysatorkomponente werden für DDT-impregniertes Holz im Abschnitt 8.7.2. beschrieben.

8.5.2. Zweikomponentige Systeme mit Pt/γ-Al₂O₃ als Katalysatorkomponente

8.5.2.1. Reaktion mit DDT auf γ-Al₂O₃

Dieser Versuch wurde bereits eingangs bei der Beschreibung des Dekontaminationskonzeptes vorgestellt (Abschnitt 8.1.1.). Eine mechanische Mischung aus 0,5 Ma.-% DDT auf γ-Al₂O₃ (A) und einem kommerziellen Pt/γ-Al₂O₃-Katalysator (Metallgehalt 5 Ma.-%, Pt-G) mit Partikelgrößen jeweils zwischen 45 und 100 µm zeigte nach 2 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur einen vollständigen Umsatz zur komplett hydrierten

chlorfreien Verbindung $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ (Abb. 130 im folgenden Abschnitt 8.5.2.2.). Dies entsprach praktisch dem Ergebnis, das mit einer einkomponentigen $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe mit DDT-Beladung erzielt wurde, was für die schnelle und effektive Interaktion beider Komponenten spricht.

Um die Zwischenprodukte der Reaktion genauer analysieren zu können, wurde der Anteil von $\text{DDT}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zielwert 0,5 % Ma.-%) gegenüber den vorher beschriebenen Experimenten von 1 : 1 auf 10 : 1 erhöht. Die Versuche wurden mit einem $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator mit relativ hohem Metallgehalt (5 Ma.-%, Pt-H) durchgeführt. Die Wiederfindungsraten im Bereich zwischen 94 % und 103 % sprechen für eine große Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Eine Analyse der Referenzprobe zeigt, dass, wie auch für andere $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Systeme gezeigt, auch in Abwesenheit einer H_2 -Atmosphäre eine praktisch vollständige Umwandlung von DDT in DDE durch DHC erfolgt. Gegenüber dem einkomponentigen System (Abschnitt 8.4.3.) und der 1 : 1-Mischung macht sich, wie Abb. 129 zeigt, hier eine deutlich stärkere Differenzierung der Selektivität bemerkbar.

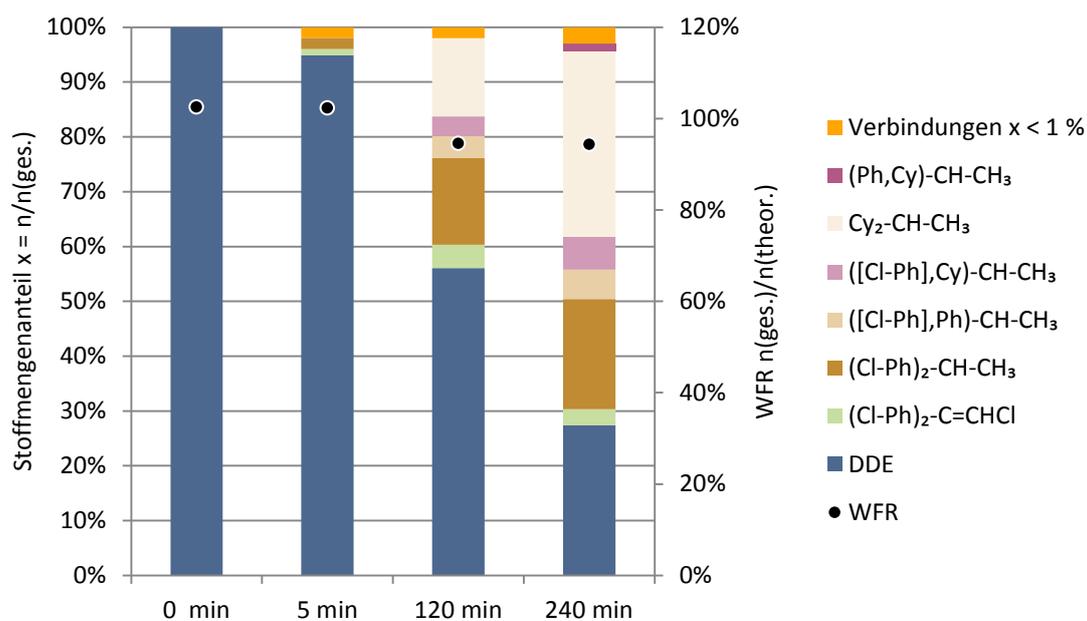


Abb. 129 Reaktion von (durch DHC aus DDT) gebildetem DDE mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%) und $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Pt-H), massebezogenes Mischungsverhältnis 10 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 5 bis 240 min H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1}

Obwohl, repräsentiert durch die Bildung besonders von $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ und teilweise auch von $(\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$ und in Übereinstimmung mit den Resultaten an einkomponentigen $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Proben, neben der kompletten Dechlorierung teilweise eine zunehmende Hydrierung erfolgt, verbleibt selbst nach einer Reaktionszeit von 4 h ein großer Anteil von chlorhaltigen

Produkten im Mischsystem. Während der Restgehalt an DDE mit der auf den platinfreien Aluminiumoxid-Partikeln verbleibenden Fraktion erklärt werden kann, spiegeln die anderen Produkte eine Synergie zwischen beiden Komponenten wider. Der große Anteil an $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ sowie das signifikante Auftreten von $([\text{Cl-Ph}],\text{Ph})\text{-CH-CH}_3$ und $([\text{Cl-Ph}],\text{Cy})\text{-CH-CH}_3$ zeigen die Bevorzugung der Substitution des aliphatisch gebundenen Chlors gegenüber dem am aromatischen Ring gebundenen. Damit erfolgt angesichts des einheitlichen Vorläufermoleküls DDE eine Hydrierung der aliphatischen Gruppe und teilweise auch eines aromatischen Ringes beim $([\text{Cl-Ph}],\text{Cy})\text{-CH-CH}_3$ bereits vor einer kompletten Dechlorierung. Die Selektivität hinsichtlich der Dechlorierung aliphatisch gegenüber aromatisch gebundenen Chlors ist nicht überraschend. $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=CHCl}$ mit nur einer Chlorsubstitution weist hingegen noch Chloratome sowohl an den aromatischen Ringen als auch an der Seitenkette auf, was auch auf andere Nebenprodukte in geringerer Konzentration zutrifft. Die beschriebene Differenzierung zwischen vollständig hydrierten und dechlorierten Produkten einerseits und nur teildechlorierten Produkten andererseits lässt sich wiederum mit der Hypothese einer lokal stark variierenden H^* -Konzentration erklären. Eine alternative Erklärung wäre ein Teilumsatz an einem Reaktionszentrum und eine schnelle Migration von Zwischenprodukten in Zonen geringer Reaktivität, d.h. geringer H^* -Konzentration.

Die großen Unterschiede in der Selektivität für analoge Systeme mit Pd- bzw. Pt-Metallkomponenten weisen jedoch insgesamt eher auf eine Reaktion unter direkter Beteiligung des Metalls hin, was mit der größeren Hydrieraktivität von Pt wie in der Literatur beschrieben (vgl. Abschnitt 4.2.4.) übereinstimmt. Für eine ausschließliche Erklärung durch einen Spillover-Mechanismus (Reaktion mit H^*) auf dem Träger müssten die Konzentrationen von H^* sich zumindest deutlich unterscheiden und selbst dann wäre die starke Differenzierung unvollständige Dechlorierung vs. Hydrierung schwer verständlich.

8.5.2.2. Einflüsse der Edelmetallbeladung und eines Inertmaterials

Bei weiteren Versuchen wurde das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene System in unterschiedlicher Weise für die Untersuchung der HDC-Reaktion variiert. In allen Fällen wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger verwendet, wodurch eine spontane Umwandlung von DDT zu DDE stattfand (vgl. z.B. Referenzprobe in Abb. 129). Wie bereits erwähnt, wurden praktisch vollständige Umsätze zum Endprodukt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ für die einkomponentige Probe sowie für die mechanische Mischung (Mengenverhältnis 1 : 1) erzielt. Ein hoher Umsatz wird unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur und Ausgleichsfeuchte mit Umgebungsluft) offenbar sogar erreicht, wenn die Wechselwirkung über Korngrenzen hinweg und über Entfernungen im Bereich von bis zu 50 μm (maximale Partikelradien) erfolgen muss. Dies ist insofern bemerkenswert, als damit entweder H^* oder die chlorierten Verbindungen (DDE) Partikelgrenzen überwinden und die genannten Migrationslängen aufweisen müssen. Bei einer weiteren Zugabe der DDT/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komponente bis zu einem Anteil von 10 : 1 ergibt sich das bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Selektivitätsmuster (10 A + 1 Pt) in Abb. 130. Wird zusätzlich noch unbeladenes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B) zu mechanischen Mischung hinzugefügt (10 A + 1 Pt + 9 B), so bleibt das Selektivitätsmuster grundsätzlich erhalten. Die

relativen Anteile von $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ und Ausgangsstoff DDE verhalten sich gegenläufig. Erst die geringeren Metallgehalte und die längeren Diffusionsstrecken erlauben bei diesen Beladungszeiten also eine Differenzierung der Selektivität der HDC.

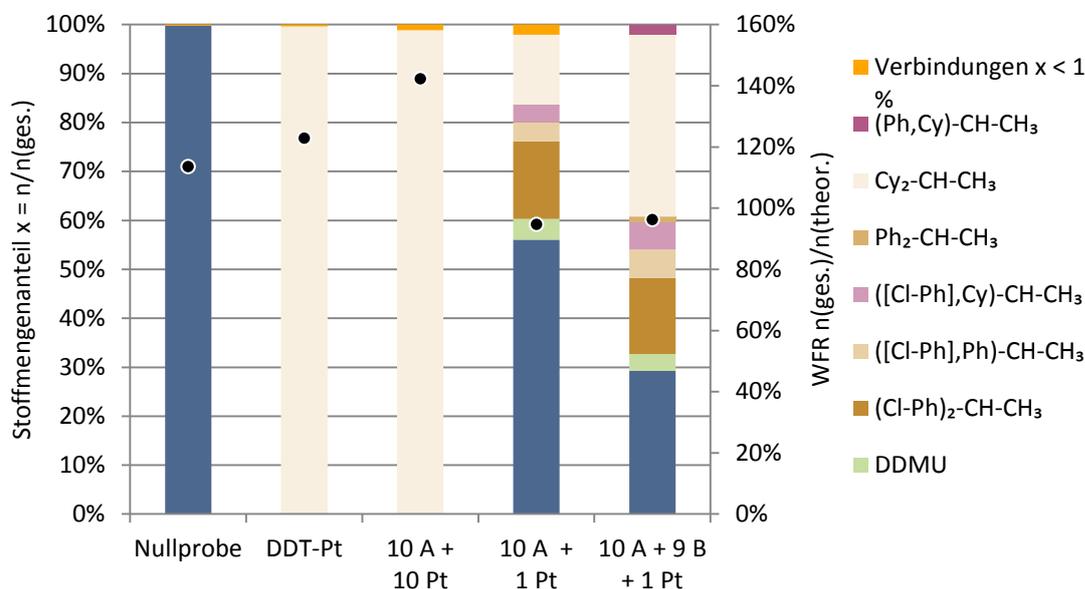


Abb. 130 Reaktion von (durch HDC aus DDT gebildetem) DDE mit H_2 an zweikomponentigen Proben als mechanische Mischungen verschiedener Träger (lt. Achsenbezeichnung mit den angegebenen Mischungsverhältnissen) im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 5 bis 240 min H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1} ; Probenbezeichnungen **Pt** – Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Pt-G), **DDT-Pt** – 0,5 Ma.-% DDT imprägniert auf Pt-G (Pt-Gehalt 5 Ma.-%), **A** – 0,5 Ma.-% DDT auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) und **B** – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) ohne DDT-Imprägnierung

Aus mechanistischer Sicht soll eine genauere Auswertung der beiden letzten Versuche mit verringerten Gesamt-Pt-Gehalten in den entsprechenden Mischungen (0,45 Ma.-% bzw. 0,25 Ma.-%) erfolgen. Bemerkenswert ist, dass, wie bereits erwähnt, mit der Zugabe des Inertmaterials der DDE-Umsatz von 44 % auf etwa 71 % steigt und der Anteil des komplett hydrierten und dechlorierten Produktes ebenfalls zunimmt, die Gesamtreaktion also offensichtlich effektiver verläuft (Abb. 130). Grundsätzlich erhöht die anfangs unbeladene Komponente im System die Konzentrationsgradienten sowohl bezüglich H^* (für den Fall eines Spillover-Reaktionsgeschehens) als auch für DDE und die Reaktionsprodukte. Sie erfüllt in diesem Fall eine gewisse Speicherfunktion. Andererseits werden aber auch die mittleren Diffusionswege erhöht. Für das Konzept des Spillover ist bekannt, dass oxidische Träger in der Lage sind, H^* über lange Zeiträume zu speichern, ohne dass dessen Aktivität verlorenght. Dies konnte beispielsweise anhand eines H-D-Austausches von Oberflächen-Hydroxylgruppen nachgewiesen werden, wobei allerdings trockene Proben untersucht wurden [170, 183, 184, 255]. Die Rekombination von H^* am Metall durch Backspillover wird hingegen reduziert. Durch das Reservoir an Spillover-Spezies würde sich das Verhältnis H^* zu

DDE durch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe erhöhen, was tendenziell zu einem größeren Umsatz und einer stärkeren Hydrierung führen würde. Da die lokalen H^* -Konzentrationen auf dem Träger schwanken würden, wäre das Selektivitätsmuster mit dem Auftreten von teildechlorierten Verbindungen im Fall einer örtlichen H^* -Limitierung ebenfalls plausibel. Fände die Reaktion ausschließlich am Metallzentrum statt, so ergäbe sich durch die Beimischung allerdings nur ein Unterschied für den Abtransport von Produkten und von bei der Dechlorierung gebildetem HCl (bzw. Chlorid-Ionen) über makroskopische Entfernungen. Dadurch, dass die Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel selbst nicht verändert werden, ergeben sich für die Limitierungen in der Umgebung der Metallzentren keine Unterschiede. Dies kann sich neben Cl^- - und damit verbundenen lokalen pH-Effekten auch auf sterische Effekte für den An- und Abtransport der organischen Verbindungen in der Nahzone um die Metallcluster beziehen. Durch die Beimischung der Inertkomponente reduziert sich sowohl die DDE- als auch die Pt-Konzentration in der Gesamtmischung. Insofern ist es sinnvoll, die Unterschiede auch anhand der auf das Schüttungsvolumen bezogenen Umsatzmengen an DDT zu diskutieren. Diese stimmen für die beiden Experimente etwa überein ($2 \text{ mg}_{\text{DDE}} \text{ g}^{-1}_{\text{Probe}}$ für das System 10 A + 1 Pt und $1,8 \text{ mg}_{\text{DDE}} \text{ g}^{-1}_{\text{Probe}}$ für das System 10 A + 1 Pt + 9 B). Die Pt-Konzentration wurde für das zweite System auf etwa die Hälfte reduziert. Da die mittlere Umsatzrate etwa konstant blieb, erhöhte sich die Turnover Frequency (TOF) bezüglich des Metallzentrums um etwa den Faktor 2. Dies bedeutet, dass entweder eine Reaktion am Pt nicht geschwindigkeitsbestimmend ist oder dass dies nicht an diesem Zentrum stattfindet. In jedem Fall legt dieser Vergleich nahe, dass Diffusionsprozesse für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend sind, was für die interpartikuläre Migration auch plausibel ist. Die Erhöhung des Umsatzes trotz verlängerter mittlerer Diffusionswege für DDE zu den Pt-Clustern und trotz zusätzlicher Diffusionsbarrieren in Form von Partikelgrenzen legt für diese Systeme einen Einfluss von Wasserstoff-Spillover mit einer Speicherung von H^* [173, 256] nahe, der allerdings noch genauer untersucht und validiert werden muss.

8.5.2.3. Reaktion mit DDT auf Silikagel (SiO_2)

In Analogie zu einem Experiment mit zwei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkomponenten wurde im folgenden Experiment ein Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Metallgehalt 5 Ma.-%, Pt-G) mit einer DDT-imprägnierten Silikagel-Komponente in Pulverform (2 Ma.-% DDT, Silikagel 60 von Merck, Partikelgrößen 45 ... 100 μm) im Massenverhältnis 1 : 10 gemischt. Im Unterschied zu den anderen Versuchen wurden hier der Gasaustausch und die Spülung mit N_2 bei -80°C vorgenommen, um während dieser Zeit eine Diffusion der organischen Stoffe zu unterbinden. Die H_2 -Behandlung über 2 h bzw. 20 h bei Umgebungstemperatur erfolgte also dann ohne Vorlaufzeit mit Diffusion. Die Wiederfindungsraten lagen im Bereich zwischen 101 und 120 %. Wegen der größeren spezifischen Oberfläche von SiO_2 wurde die DDT-Beladung höher als beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 131 zusammengefasst.

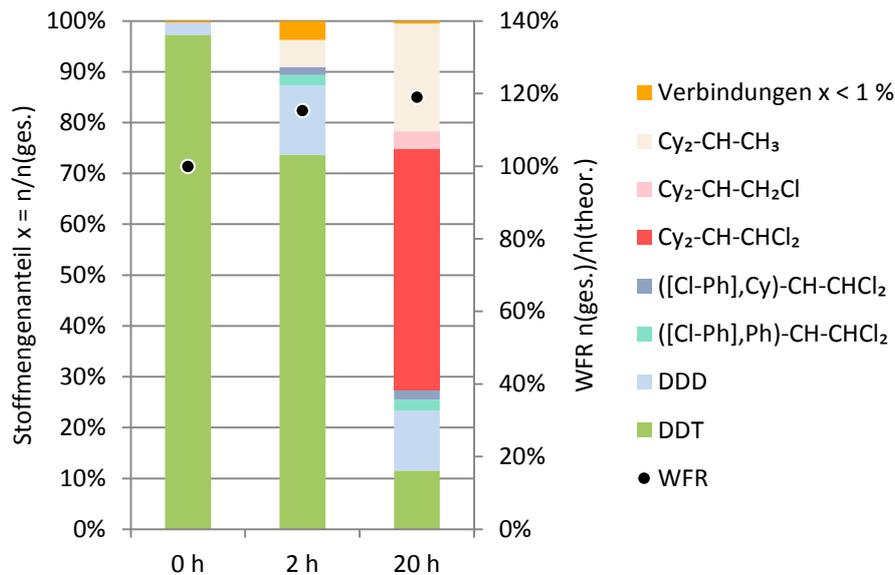


Abb. 131 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem Silikagel (DDT-Gehalt 2 Ma.-%) und Pt/γ-Al₂O₃ (Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Pt-G), massebezogenes Mischungsverhältnis 10 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch bei gekühlter Schüttung (T = -88°C) durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 bzw. 20 h bei Umgebungstemperatur

Der Umsatz nach 2 h in H₂-Atmosphäre war etwas geringer als beim Parallelversuch mit DDT/γ-Al₂O₃ und hinsichtlich der Selektivität traten Parallelen, aber auch signifikante Unterschiede auf. Der hohe Anteil an DDT nach 2 h deutet darauf hin, dass nur eine sehr eingeschränkte Diffusion vom Silikagel auf den γ-Al₂O₃-Träger erfolgte, was möglicherweise auch durch die Absenkung der Temperatur während der H₂-freien Phasen bedingt ist. Selbst nach 20 h verbleibt DDT im System, mutmaßlich in der Silikagel-Komponente, die im Überschuss von 10 : 1 gegenüber Pt/γ-Al₂O₃ vorliegt. Das komplett dechlorierte und hydrierte Produkt Cy₂-CH-CH₃ war die einzige chlorfreie Verbindung, die in signifikantem Umfang nach 2 h detektiert wurde. Ihr Anteil stieg bis auf ca. 22 % nach 20 h Beladungszeit. Darüber hinaus gab es hinsichtlich der Produktzusammensetzung deutliche Unterschiede sowohl in Abhängigkeit von der Reaktionszeit als auch im Vergleich zum reinen γ-Al₂O₃-System. Das Hauptprodukt nach 2 h ist (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂, das nahezu im gleichen Umfang nach 20 h auftritt. Zwei weitere Produkte mit einem zusätzlichen Dechlorierungsschritt am aromatischen Ring, ([Cl-Ph],Ph)-CH-CHCl₂ und ([Cl-Ph],Cy)-CH-CHCl₂, treten ebenfalls in signifikanter und gleicher Menge nach 2 h und 20 h auf. Bemerkenswert ist, dass bei letzterem bereits ein Hydrierschritt am aromatischen Ring erfolgte, ohne dass aromatische und aliphatisch gebundene Chloratome bereits vollständig substituiert wurden. Am plausibelsten ist, dass beide Verbindungen durch Dechlorierung am Benzolring aus DDD entstanden sind. Die Bevorzugung der Reaktionen an der aromatischen Struktur ist noch viel ausgeprägter für den Versuch mit einer Reaktionszeit von 20 h. Auffällig ist das dominierende Auftreten von Cy₂-CH-CHCl₂ mit einem Anteil von ca. 50 %, was sonst bei in

vergleichbarem Umfang bei einem Experiment mit DDT auf Titandioxid (Abb. 133 im Abschnitt 8.5.2.4.) beobachtet wurde. Geht man nach einem ersten Chlorsubstitutionsschritt vom DDT zum DDD von diesem als Zwischenprodukt aus, so erfolgen dann ausschließlich die Dechlorierung und die Hydrierung am aromatischen Ring, ohne dass die Seitenkette beeinflusst wird. Dies ist dann erst bei der ebenfalls nachgewiesenen Bildung von $Cy_2-CH-CH_2Cl$ als mögliches Folgeprodukt der Fall. Beim Vergleich zum Zweikomponentensystem auf $\gamma-Al_2O_3$ -Basis ist zu beachten, dass hier die Reaktion ausgehend vom DDT erfolgt, während am $\gamma-Al_2O_3$ durch DHC zu Versuchsbeginn bereits praktisch ausschließlich DDE vorliegt. Dieser Unterschied relativiert sich allerdings, wenn man eine Reaktion am Metall postuliert, weil dann eine Diffusion von DDT über den $\gamma-Al_2O_3$ -Träger erfolgt sein muss, was nachgewiesenermaßen zur Bildung von DDE geführt hätte. Diese wäre für eine Reaktion über Spillover- H^* , die auf dem Silikagel-Träger stattfinden könnte, nicht der Fall. Der hohe Anteil von hydrierten Verbindungen deutet andererseits aber wieder auf eine Reaktion am Pt hin, wobei allerdings wieder die fehlende Dechlorierung an der Seitenkette überrascht. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sp^3 -gebundene Chloratome an der gesättigten Seitenkette stabiler sind als die entsprechenden olefinischen Verbindungen. Selbst wenn man eine Diffusion von Zwischenprodukten weg vom Metallzentrum auf den Träger und die im Überschuss vorhandene Silikagel-Phase einkalkuliert, ist die geschlossene Interpretation der Ergebnisse, insbesondere für das Experiment mit 20 h H_2 -Beladung, schwierig. Zu beachten ist, dass dieser Versuch im Unterschied zu den Standardexperimenten im stationären Modus (ohne Durchfluss) durchgeführt wurde. Das Volumen wurde so bemessen, dass in Bezug auf DDT Wasserstoff im Überschuss vorlag. Möglicherweise kann bei diesem Versuch jedoch auf Grund der langen Beladungszeit durch eine Leckage auch eine Wasserstofflimitierung aufgetreten sein, was im Nachhinein nicht mehr zu klären ist. Dies könnte zu einem Abbrechen der Reaktion geführt haben, die sich im Beladungsverlauf verstärkt hätte. Insofern wäre die Selektivität nicht allein durch bevorzugte Reaktionswege mit Folgereaktionen zu erklären, sondern auch mit dem zeitlichen Auftreten der Zwischenprodukte mit veränderter Wasserstofflimitierung. Angesichts der langen mittleren Diffusionsstrecken wäre bei einer Reaktion direkt am Metall allerdings eher ein höherer Anteil von komplett dechlorierten und ggf. hydrierten Produkten zu erwarten. Der große Anteil von teilchlorierten Zwischenprodukten lässt unter dem Aspekt der großen inerten Silikageloberfläche auch einen signifikanten Einfluss von Reaktionen mit Spillover- H^* möglich erscheinen. Da diese Spezies oberflächengebunden diffundiert, könnten für die Selektivität der Reaktionen mit jeweils einzelnen H^* sterische Bedingungen entscheidend sein, die von denen am Metallzentrum abweichen.

In einem weiteren Versuch wurde zu dem beschriebenen System eine weitere Komponente, $\gamma-Al_2O_3$, hinzugefügt. Dadurch wurde das Verhältnis von $\gamma-Al_2O_3$ - und SiO_2 -Oberflächen im System deutlich verändert. Die Zusammensetzung der mechanischen Mischung mit Partikelgrößen von 45 μm bis 100 μm war $Pt/\gamma-Al_2O_3$ (Pt-G) : $\gamma-Al_2O_3$ (A) : $DDT/SiO_2 = 1 : 4 : 5$, wobei die DDT-Beladung diesmal 0,5 Ma.-% betrug. Der Umsatz wurde nach einer Reaktionszeit mit Wasserstoff von 1 h untersucht. In der Referenzprobe wurde

erwartungsgemäß nahezu ausschließlich DDT gefunden, was der Imprägnierung auf dem Silikagelträger ohne DHC-Aktivität entspricht.

Das Vorhandensein von DDE in der mit H₂ beladenen Probe zeigt die Diffusion auf die γ -Al₂O₃-Komponenten. Damit dürften im Vergleich zum vorangegangenen Experimente vom DDE ausgehende Reaktionswege eine größere Bedeutung besitzen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Abb. 132 dargestellt.

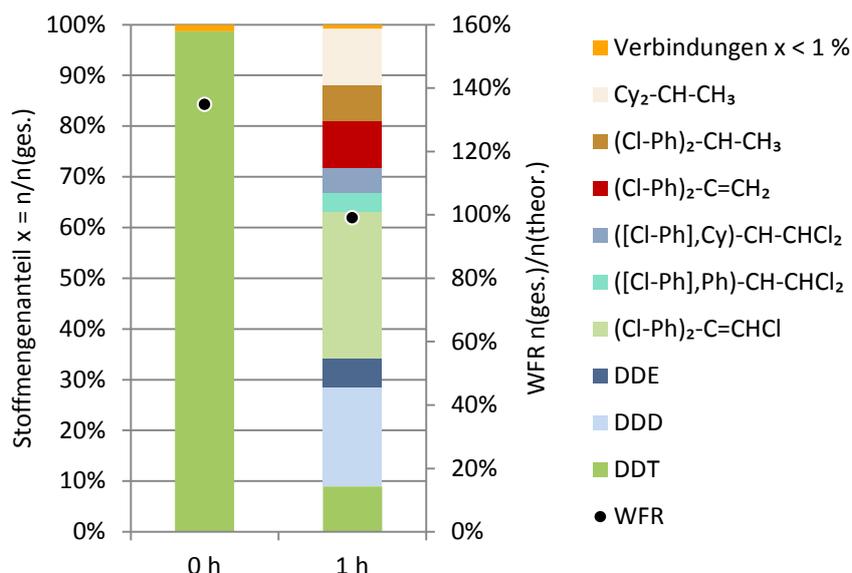


Abb. 132 Reaktion von DDT mit H₂ an einer dreikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-imprägniertem Silikagel (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%), Pt/ γ -Al₂O₃ (Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Pt-G) und unbeladenem γ -Al₂O₃ (A), massebezogenes Mischungsverhältnis 5 : 1 : 4, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N₂, für 1 h H₂, für 15 min N₂, jeweils 25 ml min⁻¹

Die Bildung des Endproduktes Cy₂-CH-CH₃ (ca. 12 %) weist wiederum auf eine Reaktion mit ausreichender Verweilzeit am katalytischen Zentrum ohne Limitierung hinsichtlich H* hin, was am Pt-Cluster der Fall wäre. Alle weiteren Produkte, die in nennenswerten Konzentrationen auftreten, weisen noch verbleibende Chloratome auf, was mit dem Resultat des Vorversuches grundsätzlich übereinstimmt und analog durch eine Reaktion mit Spillover-H* auf dem Träger interpretiert werden könnte. Wenn man annimmt, dass am System mit weniger als 10 % γ -Al₂O₃-Anteil (Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysatorkomponente, vgl. Abb. 131) die dorthin migrierenden DDT-Moleküle eine große Chance besitzen, am Metall umgesetzt zu werden, und deshalb die chlorhaltigen Produkte vorzugsweise am SiO₂ gebildet wurden, so liegt es nahe, die mit dem Vorversuch identischen Produkte (außer Cy₂-CH-CH₃) dem Pfad über DDT zuzuordnen. Dies trifft für (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂, [(Cl-Ph),Ph]-CH-CHCl₂ und [(Cl-Ph),Cy]-CH-CHCl₂ zu. Interessanterweise treten die weiter am aromatischen Ring hydrierten Produkte Cy₂-CH-CHCl₂ und Cy₂-CH-CH₂Cl hier nicht auf. Dies könnte darauf

zurückzuführen sein, dass die gesättigten Seitenketten mit Chlorsubstituenten gegenüber den aus DDE entstehenden ungesättigten Vergleichsverbindungen schwerer weiter zu dechlorieren sind und deshalb die Hydrierung relativ bevorzugt wird. Die nur bei höherem γ - Al_2O_3 -Anteil (Abb. 129 und 130) auftretenden Produkte $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=CHCl}$ und $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=CH}_2$ weisen auf einen Reaktionsweg über DDE hin. Das am Ring noch chlorierte Produkt $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ kann durch einen Hydrierschritt aus $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=CH}_2$ entstanden sein und damit ebenfalls aus diesem Pfad resultieren. Insgesamt weist dieser Reaktionspfad auf eine Mobilität von DDT im System mit einem geringen Anteil der Katalysatorkomponente hin.

Geht man von einer Spillover-Aktivität mit einer Präsenz von H^* sowohl auf porösem SiO_2 als auch auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aus, so wäre das breite Spektrum an Produkten zu erklären, da die lokale Konzentration reaktiver Spezies wesentlich geringer als am Metall wäre. Trotz langer Verweilzeiten an der Trägeroberfläche würde dies zu begrenzten Umsätzen sowohl hinsichtlich der Dechlorierung als auch der Hydrierung führen.

Eine alternative Erklärung wäre jedoch auch eine Diffusion zum Metallcluster als ausschließlichem Reaktionsort (außer für die DHC) mit einer temporären Limitierung des aktivierten Wasserstoffs, der nicht wie im Fall des Pd im Gitter gespeichert werden kann. Die höhere Hydrieraktivität des Pt könnte diesen Effekt verstärken. Damit könnten, gerade bei großen Konzentrationsgradienten zum Träger, nur partiell umgesetzte, relativ stabile Zwischenprodukte wie $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ oder $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$ auf den Träger diffundieren und sich dort verteilen, was eine erneute Diffusion zum Metallzentrum erschweren würde.

8.5.2.4. Reaktion mit DDT auf Titandioxid (TiO_2)

Die Untersuchungen mit dem Träger TiO_2 waren insofern von Interesse, als an diesem System ein anderer Mechanismus für Wasserstoff-Spillover postuliert wird [79]. Ideales TiO_2 besitzt eine elektronische Bandlücke von etwa 3,2 eV, weist jedoch in der Regel Sauerstoffvakanz (Fehlstellen im Sauerstoffuntergitter, V_O) auf und hat deshalb Eigenschaften eines n-Halbleiters. Die Sauerstoffvakanz wirken als doppelter Elektronendonator, wodurch in Abhängigkeit von der Stöchiometrie TiO_{2-x} bereits bei Raumtemperatur eine messbare Elektronenleitfähigkeit auftreten kann [213]. Die delokalisierten Elektronen können auch formal durch Ti^{3+} -Ionen anstelle von Ti^{4+} im idealen Gitter beschrieben werden [257, 258]. Anhand von Leitfähigkeitsmessungen konnte ein partieller Elektronentransfer von H^* -Spezies zum Träger im Zusammenhang mit Wasserstoff-Spillover nachgewiesen und durch ein entsprechendes Modell beschrieben werden [166]. Außerdem ist TiO_2 als Photokatalysator für den Abbau organischer Kontaminanten bekannt [259, 260].

Für den Versuch wurde TiO_2 (Anatas, spezifische Oberfläche ca. $10 \text{ m}^2/\text{g}$, Siebfraktion 45 ... 100 μm) mit 5 Ma.-% DDT imprägniert, wodurch von einer kristallinen Teilfraktion des DDT auszugehen ist. TiO_2 wurde mit dem Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Metallgehalt 5 Ma.-%, Pt-G, gleiche Siebfraktion) im Verhältnis 10 : 1 gemischt. Der Versuch wurde im stationären Modus durchgeführt, wobei nur ein leichter H_2 -Überschuss (molares Verhältnis $n_{\text{H}_2}/n_{\text{DDT}} = 15$)

vorhanden war. Während des Spülvorganges mit N₂ wurde die Probe auf -88°C gekühlt. Die Reaktion unter H₂-Atmosphäre wurde bei Raumtemperatur für 2 h bzw. 20 h durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 133 zusammengefasst.

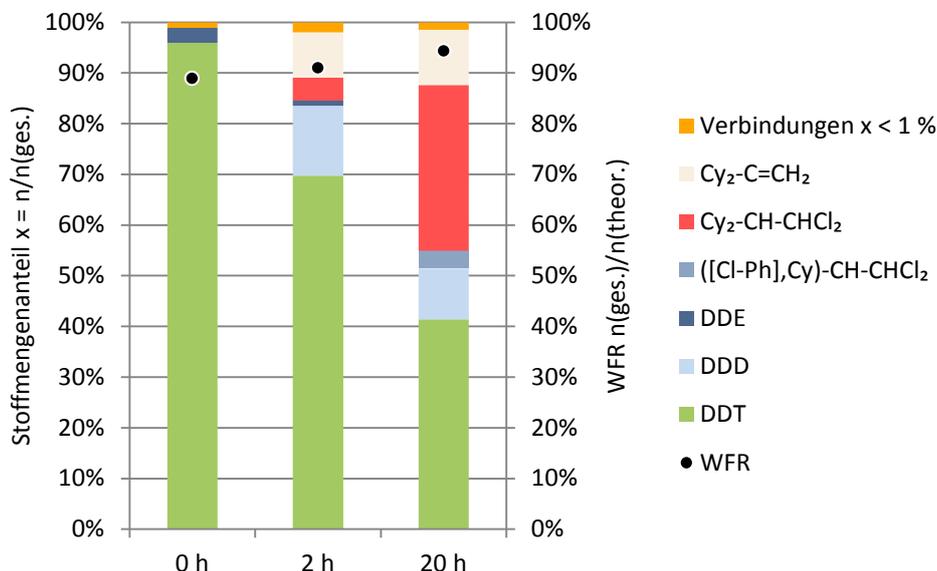


Abb. 133 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem TiO₂ (DDT-Gehalt 5 Ma.-%) und Pt/γ-Al₂O₃ (Pt-Gehalt 5 Ma.-%, Pt-G), massebezogenes Mischungsverhältnis 10 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch bei gekühlter Schüttung (T = -88°C) durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 bzw. 20 h bei Umgebungstemperatur

Wie die Referenzmessung zeigte, trat auf TiO₂ nur eine geringe DHC zu DDE auf (Abb. 133). Auch die anderen Messungen zeigten, dass DDT weitgehend erhalten blieb und vermutlich nur langsam auf den γ-Al₂O₃-Träger diffundierte. Hinsichtlich des Produktspektrums ergeben sich viele Parallelen zur Mischung desselben Katalysators mit DDT auf Silikagel, ebenfalls im Verhältnis von 10 : 1 (vgl. Abb. 131). Eine Teilfraktion unterlag offenbar nicht limitierten reduktiven Bedingungen, was zur Bildung von Cy₂-CH-CH₃ führte. Der Anteil nahm von 2 h bis 20 h nur wenig zu, wenn man die beiden Parallelexperimente in Abb. 133 betrachtet. Die Entstehung von Cy₂-CH-CH₃ am Metallzentrum ist auch deshalb naheliegend, weil in Analogie das Produkt Ph₂-CH-CH₃ an Pd-Systemen ohne H*-Limitierung entstand.

DDE trat praktisch nicht als Endprodukt auf, was mit der relativ geringen γ-Al₂O₃-Oberfläche im Gesamtsystem plausibel ist, insbesondere, wenn man annimmt, dass die auf dem Katalysatorträger befindlichen Moleküle einen guten Zugang zu den Metallclustern für einen weiteren Reaktionsschritt haben. Konsequenterweise treten damit Endprodukte, die über den Reaktionspfad DDE entstehen, praktisch nicht auf. Eine ausgeprägte Analogie zum Versuch mit SiO₂ ergibt sich hinsichtlich der Entstehung von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ und einem teilchlorierten Produkt, das eine gesättigte aliphatische chlorhaltige Kette aufweist und

gleichzeitig am aromatischen Ring komplett dechloriert und hydriert ist, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$. Ein weiteres Produkt, $([\text{Cl-Ph}],\text{Cy})\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$, tritt ebenfalls in beiden Fällen auf.

Die große Übereinstimmung der Produktmuster für zweikomponentige Systeme mit einem Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorkomponente bei unterschiedlichen mit DDT imprägnierten Komponenten (SiO_2 und TiO_2) scheint für eine Reaktion am Metallzentrum unter den Bedingungen einer H^* -Limitierung zu sprechen. Allerdings ist dies nur eine mögliche Hypothese und es muss berücksichtigt werden, dass in beiden Fällen ein Reaktionsweg über DDE wahrscheinlich kaum möglich ist. Insofern sind die Parallelen möglicherweise auch auf die Tatsache zurückzuführen, dass DDT und Folgeprodukte in beiden Fällen auf dem Träger mit H^* in Kontakt kommen, dass in begrenzter Konzentration vorliegt und deshalb sowohl singuläre Dechlorierungs- als auch Hydrierschritte initiieren kann, ohne einen vollständigen Umsatz zu ermöglichen.

8.5.3. Zweikomponentige Systeme mit Pd/Silikagel als Katalysatorkomponente

8.5.3.1. Reaktion mit DDT auf Silikagel (SiO_2)

Bei den Untersuchungen mit dem zweikomponentigen System DDT/Silikagel (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) + Pd/Silikagel (Metallgehalt 5 Ma.-%) wurde jeweils die Korngrößenfraktion 45 ... 100 μm verwendet. Erwartungsgemäß trat in diesem System keine nennenswerte DHC zu DDE auf (< 3%, Abb. 134), so dass die Reaktion unter Wasserstoffbelastung (variable Zeit, Raumtemperatur) praktisch ausschließlich von DDT ausging.

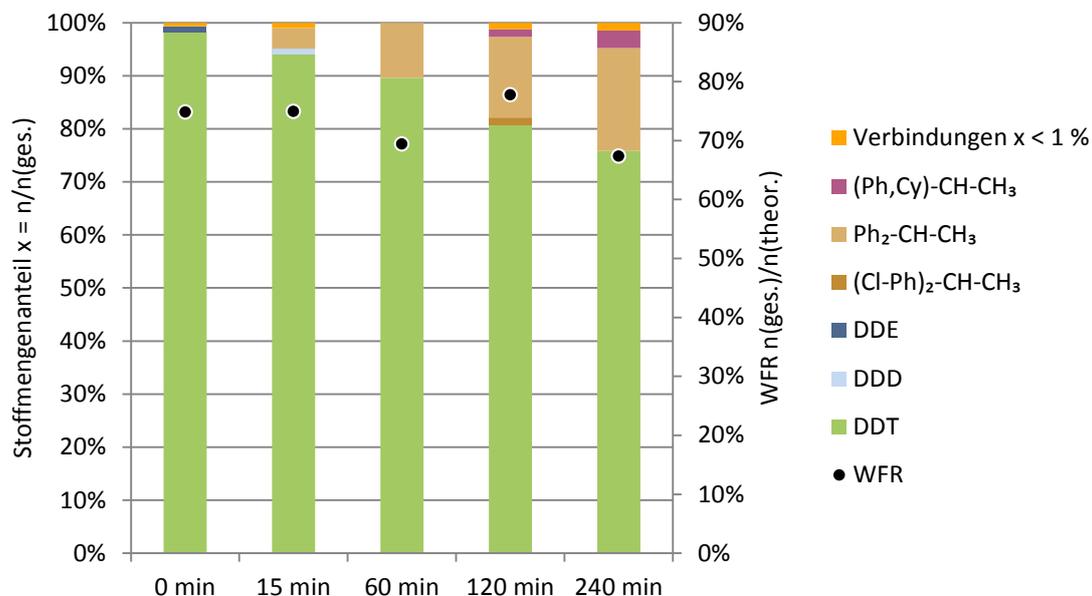


Abb. 134 Reaktion von DDT mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus DDT-imprägniertem Silikagel (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) und Pd/Silikagel (Pd-Gehalt 5 Ma.-%, Pd-K), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 15 bis 240 min H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1}

Nach 15 min Reaktionszeit ist noch $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ als chloriertes Zwischenprodukt nachweisbar. Diese Verbindung verschwindet jedoch für die Versuche mit längerer Beladungszeit in H_2 -Atmosphäre. Teilweise treten in Spuren (molarer Anteil $< 1\%$) noch Verbindungen auf, die am aromatischen Ring noch chloriert, in der Seitenkette jedoch chlorfrei sind. Hauptprodukt ist für alle Reaktionszeiten $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$, für längere H_2 -Behandlungen tritt im Reaktionsprodukt $(\text{Ph,Cy})\text{-CH-CH}_3$ zusätzlich noch eine Hydrierung am aromatischen Ring auf. Produkte mit olefinischer Seitenkette treten erwartungsgemäß nur in Spuren auf, was durch eine nachgewiesene sehr begrenzte DDE-Bildung im System begründet werden kann.

Das Produktspektrum ist typisch für Pd-Katalysatoren und entspricht, unabhängig von der Beladungszeit oberhalb von 15 min, sehr gut dem von mit DDT imprägnierten einkomponentigen Pd/Silikagelproben (vgl. Abb. 120). Dies entspricht insofern den Erwartungen, als in diesem System dieselben chemischen Oberflächenstrukturen zur Verfügung stehen und die metallfreie SiO_2 -Oberfläche nur die Diffusionswege verlängert, nicht aber die Reaktivität verändert. Hinweise auf eine Speicherfunktion für H^* beim Spillover-Mechanismus liefern die Ergebnisse an diesem System nicht.

Die Umsätze sind insgesamt, selbst nach einer Reaktionszeit von 4 h, gering. Dies kann auf die niedrige Dispersität dieses Katalysators von etwa 5 % gegenüber analogen zweikomponentigen Systemen zurückzuführen sein. Eine höhere Dispersität erhöht nicht nur die für Reaktionen verfügbare Pd-Oberfläche bei gleichem Metallgehalt, sie verringert auch die Diffusionswege zu den Metallclustern auf den Pd/ SiO_2 -Partikeln. Allerdings ist letzteres für zweikomponentige Systeme weniger relevant, da die Korn-Korn-Übergänge für die Kinetik der Reaktion wichtiger sein dürften.

Da das nachgewiesene Zwischenprodukt $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ relativ stabil ist, spricht das Fehlen dieses und weiterer Zwischenprodukte für längere Beladungszeiten eher für eine ausreichend lange Verweilzeit der Intermediate am Pd als für eine höhere Reaktivität der Zwischenprodukte gegenüber DDT.

8.5.3.2. Reaktion mit DDT auf Titandioxid (TiO_2)

Auch im System Pd/Silikagel + DDT/ TiO_2 , das in einem Mischungsverhältnis von 1:2 verwendet wurde, gibt es praktisch keine Zentren, die eine Umwandlung von DDT in DDE über eine DHC katalysieren können. Dadurch wird ein Reaktionsweg über DDE unwahrscheinlich. Die TiO_2 -Probe wurde mit 5 Ma.-% DDT imprägniert. Die Reaktionsbedingungen entsprachen denen des Parallelversuchs mit Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Abschnitt 8.5.2.4., Abb. 133). Erwartungsgemäß wird ebenfalls wenig DDE gebildet, wie die beiden Analysen in Abb. 135 zeigen.

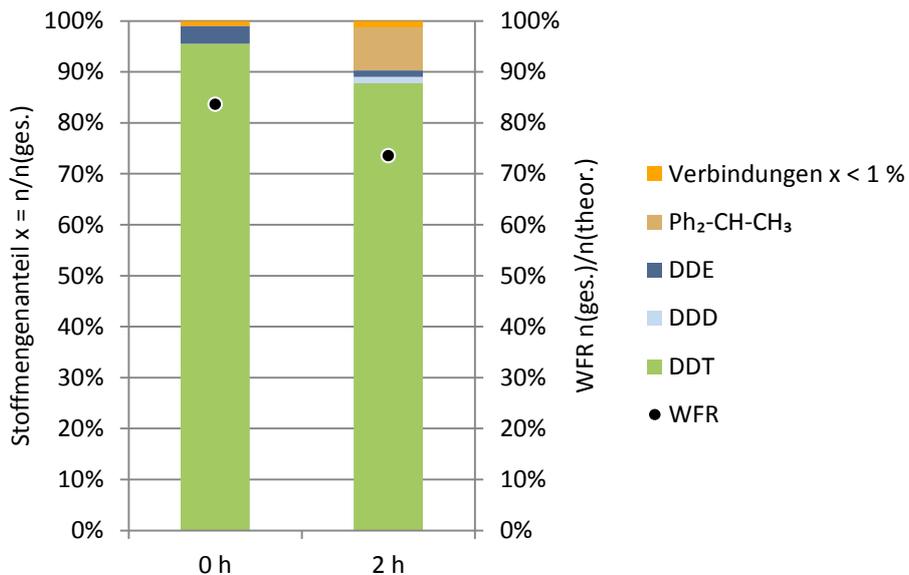


Abb. 135 Reaktion von DDT mit H₂ an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem TiO₂ (DDT-Gehalt 5 Ma.-%) und Pd/Silikagel (Pd-Gehalt 5 Ma.-%, Pd-K), massebezogenes Mischungsverhältnis 2 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch bei gekühlter Schüttung (T = -88°C) durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 h bei Umgebungstemperatur

Hauptprodukt ist das komplett dechlorierte Ph₂-CH-CH₃, was typisch für Pd-Katalysatoren ist. Eine Hydrierung der aromatischen Ringe ist nicht nachweisbar. Ein geringer Anteil des einfach chlosubstituierten (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ entspricht dem direkten Reaktionsweg über DDT ohne Zwischenstufe DDE, der bei analogen Systemen ebenso beobachtet wurde. Darüber hinaus bemerkenswert ist das weitgehende Fehlen von teildechlorierten Produkten neben dem vergleichsweise reaktionsträgen (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂. Dieser Befund unterscheidet sich wesentlich von dem DDT/TiO₂-Vergleichssystem mit Pt-Katalysator. Dies kann einerseits auf das spezifische Selektivitätsmuster von Pt zurückzuführen sein. Andererseits wäre aber auch die Interpretation plausibel, dass Pd einen Wasserstoff-Spillover weniger fördert als Pt und damit die H*-Konzentration auf dem Träger geringer ist.

Dies ist in Übereinstimmung mit anderen Befunden bezüglich des Metalleinflusses auf den Wasserstoff-Spillover. Dies würde bedeuten, dass wegen der H*-Limitierung ein größerer Anteil von DDT auf der Trägeroberfläche ohne Reaktion die Pd-Cluster erreicht und dort effektiv, ggf. unter Beteiligung von im Pd-Gitter gespeicherten Wasserstoff, zum Endprodukt umgesetzt wird. Nach dieser Hypothese wäre eine Hydrierung der aromatischen Struktur am Pd deutlich langsamer als am Pt, was in Übereinstimmung mit Literaturstudien ist (vgl. Abschnitt 4.2.4.). Der niedrige Gesamtumsatz lässt sich durch das Vorliegen von DDT in kristalliner Form auf der TiO₂-Oberfläche erklären.

8.5.3.3. Reaktion mit DDT auf Magnesiumoxid (MgO)

In einem vergleichbaren Experiment wurde anstelle von TiO_2 alkalisches MgO in einer mechanischen Mischung mit Partikelgrößen im Bereich zwischen 45 und 100 μm eingesetzt (Pd/Silikagel + DDT/MgO). Wie beim $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kam es während der Imprägnierung aus acetonischer Lösung zu einer vollständigen DHC zu DDE, was anhand der Referenzprobe nachweisbar ist (Abb. 136). Ein Teilumsatz von 33 % führte nahezu ausschließlich zum für Pd typischen, vollständig dechlorierten $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$, was in diesem Fall im Unterschied zum TiO_2 und Silikagel als DDT-Träger eine Hydrierung der Seitenkette einschließt. Ein geringer Anteil von $[(\text{Cl-Ph}),\text{Ph}]\text{-C=CH}_2$ deutet auf das Vorläufermolekül DDE hin. Ebenfalls für Pd typisch sind die bevorzugte Dechlorierung und Hydrierung der Seitenkette im Vergleich zu den aromatischen Ringen, die sich im Produkt $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ widerspiegeln. Die Tatsache, dass weder DDT (beim TiO_2) noch DDE (beim MgO) während der Diffusion zum Pd-Cluster einer reaktiven Umwandlung in signifikantem Umfang unterliegen, unterstützt die These einer im Vergleich zu Pt geringeren H^* -Konzentration auf dem Träger.

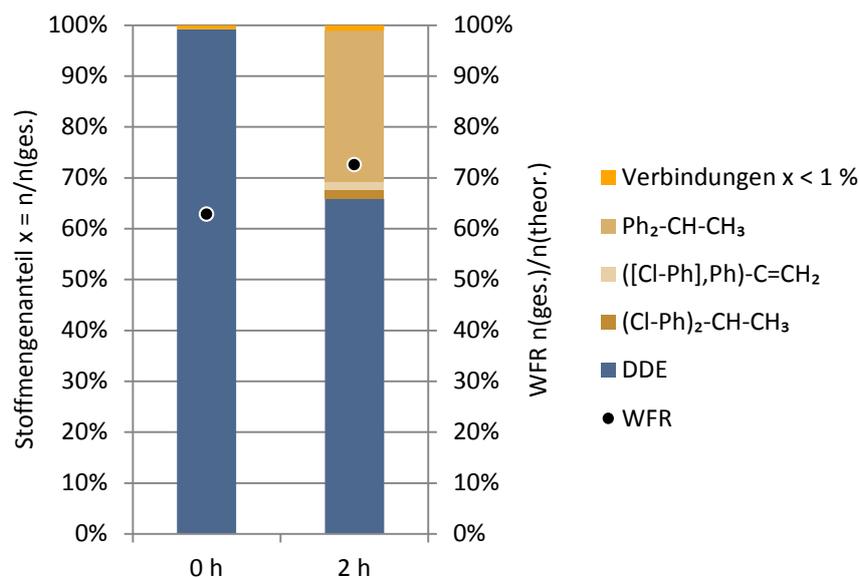


Abb. 136 Reaktion von (durch DHC aus DDT gebildetem) DDE mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem MgO (DDT-Gehalt 5 Ma.-%) und Pd/Silikagel (Pd-Gehalt 5 Ma.-%, Pd-K), massebezogenes Mischungsverhältnis 10 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch bei gekühlter Schüttung ($T = -88^\circ\text{C}$) durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 h bei Umgebungstemperatur

8.5.4. Zweikomponentiges System mit Pt/Silikagel als Katalysatorkomponente

Das Zweikomponentensystem mit Silikagel als einheitlichem Träger (Kornfraktion jeweils 45 ... 100 μm , 0,5 Ma.-% DDT bzw. 1 Ma.-% Pt in der Pt-L-Komponente) wurde einer stationären H_2 -Beladung unterzogen, wobei die Spülphasen mit N_2 bei -88°C stattfanden. Die in Abb. 137 zusammengefassten Ergebnisse zeigen wie erwartet ein für Pt-Katalysatoren

typisches Verhalten mit der Bildung von $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ als praktisch ausschließliches Reaktionsprodukt. Angesichts der Hydrieraktivität des Pt ist die Entstehung des zweiten relevanten Produktes, DDE, aus DDT unter den Bedingungen eines H_2 -Überschusses unwahrscheinlich. Zwar wurde DDE für die Referenzprobe nicht nachgewiesen, die Entstehung durch DHC könnte jedoch bei dieser Probe aufgetreten sein. Eine alternative, jedoch weniger wahrscheinliche Erklärung könnte die Aktivierung der Dehydrierfunktion des Pt bei starker Wasserstoff-Limitierung sein, wobei dann die Pt-Oberfläche die Wasserstoffeliminierung, ggf. unter Beteiligung von H^* mit einer H-abstrahierenden Wirkung, unterstützen könnte. Für den geringen Gesamtumsatz könnte ebenfalls die geringe festgestellte Dispersität des Katalysators eine Rolle spielen.

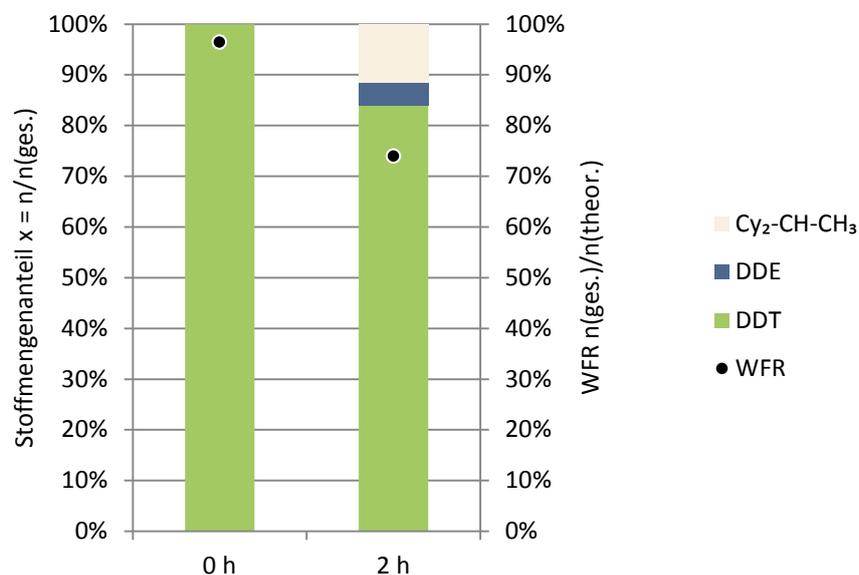


Abb. 137 Reaktion von DDT mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem Silikagel (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%) und Pt/Silikagel (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-L), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch bei gekühlter Schüttung ($T = -88^\circ\text{C}$) durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 h bei Umgebungstemperatur

Beim Vergleich mit dem entsprechenden einkomponentigen System fällt das Fehlen von teilchlorierten Intermediaten auf, was sich insbesondere auf $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$ bezieht. Möglicherweise ist dies durch die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen aktivierten H^* und Edukten bzw. Zwischenprodukten für die beiden Systeme erklärbar, die beim einkomponentigen Vergleichssysteme zu einer leichten H^* -Limitierung geführt haben könnte. Eine weitergehende Analyse ist jedoch auf Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich. Insgesamt ist einzuschätzen, dass an den reinen SiO_2 -basierten Systemen die Reaktivität offenbar vor allem durch die Metalle bestimmt wird, wobei nur geringe Mengen an teilchlorierten Zwischenprodukten nachweisbar sind. Dies kann für eine gegenüber der Diffusionszeit ausreichend lange Verweilzeit am Edelmetall sprechen.

8.5.5. Zweikomponentiges System mit Mikro-Palladium (μ -Pd) als Katalysator

Für Dechlorierungsreaktionen in wässriger Phase werden häufig kolloidale Pd-Katalysatoren eingesetzt, da diese noch eine akzeptabel große Oberfläche bei typischen Partikelgrößen im μm -Bereich besitzen. Zu Vergleichszwecken wurden deshalb auch in dieser Arbeit einige Versuche mit diesen ungeträgerten Katalysatoren durchgeführt. Eine Wechselwirkung mit einem Träger findet demzufolge nur mit der imprägnierten Komponente statt. Die Durchmesser der eingesetzten Metallpartikel lagen zwischen 1,2 und 2,5 μm , sie waren also deutlich größer als die Metallcluster auf geträgerten Katalysatoren (im nm-Bereich).

In Abb. 138 ist exemplarisch ein Versuch mit einer imprägnierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komponente (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%) dargestellt. Nach einer H_2 -Beladung bei Raumtemperatur für 2 h zeigt sich als Hauptprodukt das für Pd typische $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$, was neben der vollständigen Dechlorierung auch für eine Hydrierung der Seitenkette spricht, da auf dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger DDT spontan zu DDE umgewandelt wurde. In geringem Umfang kam es zur Hydrierung eines aromatischen Ringes mit Bildung von Ph-Cy-CH-CH_3 . Im Unterschied zum vergleichbaren zweikomponentigen System $\text{DDT}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 122 in Abschnitt 8.5.1.1.) sowie zum einkomponentigen System DDT auf $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Abb. 119 in Abschnitt 8.4.2.) verbleibt nach 2 h Reaktionszeit noch ein höherer Anteil von teilchlorierten Verbindungen wie beispielsweise $([\text{Cl-Ph}],\text{Ph})\text{-CH-CH}_3$ und $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CH}_3$ im System, bei denen ebenfalls schon eine Hydrierung der olefinischen Kette aus DDE erfolgt ist. Da diese Verbindungen dort jedoch auch als Zwischenprodukte bei kürzerer Reaktionszeit auftreten, handelt es sich um einen rein kinetischen Effekt. Die Produkte zeigen die Präferenz der aliphatischen Gruppe gegenüber der aromatischen Struktur für die Chlor-Substitution.

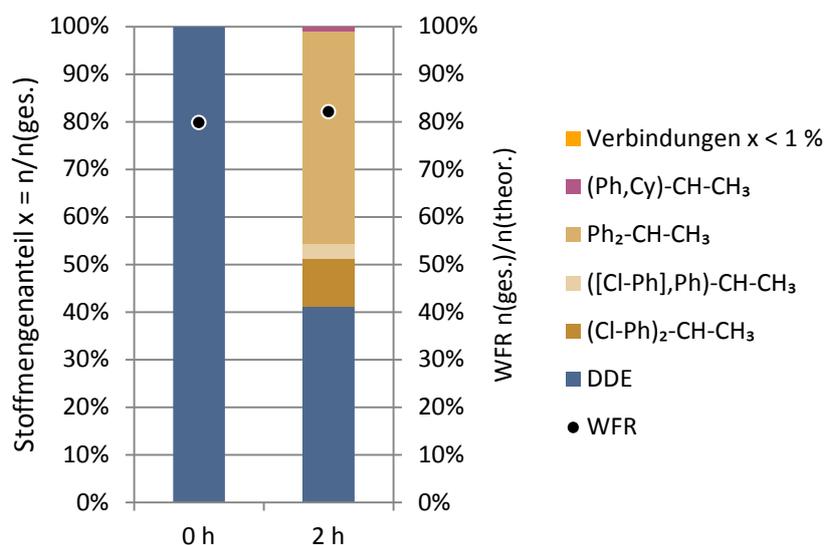


Abb. 138 Reaktion von (durch DHC aus DDT gebildetem) DDE mit H_2 an einer zweikomponentigen Probe als mechanische Mischung aus mit DDT-imprägniertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DDT-Gehalt 0,5 Ma.-%) und einem Mikro-Palladium-Katalysator (μ -Pd, auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln, Pd-Gehalt 1 Ma.-%), massebezogenes Mischungsverhältnis beider Komponenten 1 : 1, im Reaktor F2 mit folgenden Gasflüssen: für 15 min N_2 , für 2 h H_2 , für 15 min N_2 , jeweils 25 ml min^{-1}

Vergleicht man den Umsatz von DDT auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\mu\text{-Pd}$ mit dem zweikomponentigen System $\text{DDT}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei gleichem Massenverhältnis $m_{\text{DDT}}/m_{\text{Pd}}$, so ergibt sich eine Verringerung von 93 % auf 42 %. Die Reduzierung ist jedoch zwanglos durch die deutlich geringere Anzahl von Kontaktstellen zwischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Pd und die wesentlich größeren Partikeldurchmesser von $\mu\text{-Pd}$ zu erklären. Trotzdem zeigen die Ergebnisse, dass eine Interaktion mit dem Metall auch innerhalb einer losen Schüttung möglich ist, wenn Pd nicht in Clusterform auf einem Träger vorliegt.

Die ausgeprägte Bevorzugung des olefinischen gegenüber dem aromatischen Teil des DDE-Moleküls bei der HDC-Reaktion ist bemerkenswert und stimmt nicht mit der typischen Selektivität bei Pd-Katalysatoren überein. Dies macht auch ein Vergleich mit der Produktverteilung an $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei annähernd gleichem DDE-Umsatz in Abb. 122 (Abschnitt 8.5.1.1.) deutlich, wobei deutliche Unterschiede vorliegen. Dies könnte ein Hinweis auf H^* -Spillover als relevanten Reaktionsweg sein, zumal die spezifische Metalloberfläche im System bei der hier untersuchten Probe mit $\mu\text{-Pd}$ deutlich geringer ist und damit der Einfluss von Spillover zunehmen dürfte.

8.6. Einfluss der Feuchte auf den Abbau von DDT

8.6.1. Relevanz von Wasser für den Gesamtprozess der HDC

Die bisher dargestellten Versuche wurden weitestgehend mit Proben durchgeführt, die vor dem Einbau in die Versuchsanordnungen an Luft äquilibriert waren. Damit wiesen sie eine Anfangsfeuchte auf, die dem Gleichgewichtswert mit der jeweiligen relativen Feuchte (rF) in der Umgebungsluft entsprach, die meist im Bereich um 50 % lag. Während sie bei einer stationären Beladung nahezu konstant blieb, nahm die Probenfeuchte bei den dynamischen Experimenten im Wasserstoffstrom kontinuierlich ab, da trockene Reinstgase (H_2 und N_2 als Spülgase) verwendet wurden. Teilweise wurden diese Gase definiert befeuchtet, um gezielt variierende Probenfeuchten einzustellen und während der HDC-Versuche eine Austrocknung der Materialien zu verhindern. Die sich nach Lagerung einstellenden Trägerfeuchten, die nach dem in Abschnitt 5.5.3. beschriebenen Verfahren gravimetrisch bestimmt wurden und in Tab. 6 zusammengefasst sind, unterschieden sich in Abhängigkeit von ihrer Hydrophobizität.

Aus praktischer Sicht spiegelt eine Durchführung der Versuche bei nativer Ausgangsfeuchte die unkomplizierteste und für die Kunstgüter am wenigsten schädliche Situation wider. Wenn die Ausgleichsfeuchte während der Dekontamination weitgehend aufrechterhalten werden kann, so vermeidet dies z.B. die Bildung von Rissen in Hölzern oder das Ablösen von Farbschichten und vermittelnden Anstrichen. Eine zu hohe Feuchte, eventuell noch verbunden mit erhöhten Temperaturen, wäre beispielsweise kritisch für Klebeverbindungen mit den historischen Klebstoffen. Bei der praktischen Umsetzung könnte eine Austrocknung der behandelten Objekte am besten durch eine stationäre Verfahrensweise verhindert werden, wobei ggf. die H_2 -Atmosphäre gezielt befeuchtet werden könnte.

Die potenziellen Einflüsse der Anwesenheit von Wasser sind vielgestaltig. Wie aus der Literatur bekannt, wird der Phasentransfer von Spillover-Wasserstoff durch Wasser beschleunigt (Abschnitt 8.1.2.). Auch die Diffusion auf der Trägerfläche wird möglicherweise durch die Migration von H_3O^+ anstelle von Protonen unterstützt. Wie in Abschnitt 8.1.3. erläutert, können Wasserfilme einen entscheidenden Einfluss auf die Diffusion der Kontaminanten besitzen. Ist, wie im Fall von DDT, deren Wasserlöslichkeit sehr gering, so ist eine Diffusion auf der Grenzfläche des Wasserfilms mit der Gasphase bevorzugt und es können hohe effektive Diffusionskoeffizienten erzielt werden. Geringe Feuchten führen hingegen zu einer Dominanz der direkten Wechselwirkung mit dem Träger, wodurch die Polarität der Trägeroberfläche, korreliert mit deren hydrophobem bzw. hydrophilem Charakter, größte Relevanz besitzt. Dabei können besonders die Wasserfilme an den Grenzflächen zwischen den Partikeln, die Diffusionsbarrieren darstellen, besondere Bedeutung gewinnen. Eine Konkurrenz zwischen Wasser und organischen Verbindungen um Sorptionsplätze beeinflusst besonders an der Metalloberfläche maßgeblich die Selektivität und den Umsatz der Reaktionen. Mechanistische Untersuchungen im Hinblick auf den Einfluss des Wassers standen nicht im Mittelpunkt dieses Projektes, exemplarisch soll an dieser Stelle jedoch ein Experiment hierzu dargestellt werden. Die Problematik des Feuchteinflusses wird ansonsten noch an verschiedenen Stellen in dieser Arbeit aufgegriffen.

8.6.2. Experimenteller Nachweis des Feuchteinflusses

Abb. 139 zeigt HDC-Vergleichsexperimente an einem zweikomponentigen System, bei dem DDT auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) mit einem Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-L) gemischt wurde. Der Wassergehalt des H_2 -Gasstromes wurde dabei von 0 % über 60 % (dies entsprach etwa den Standardbedingungen der anderen Versuche) bis zu 100 % relative Feuchte variiert.

Bei allen Versuchen über eine Dauer von 2 h war, wie bei dem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger zu erwarten, DDE das Edukt für die HDC-Reaktion. Typisch auch im Vergleich zu den anderen Experimenten mit Pt-Katalysatoren ist die Bildung von $\text{C}_2\text{-CH-CH}_3$ als Hauptprodukt, welches unabhängig von der Feuchte auftritt. $\text{Ph}_2\text{-C(OH)-CH}_3$ entstand vermutlich bei der Extraktion. Als Zwischenstufe der Reaktion trat bei den höheren Feuchten (Ph,Cy)-CH-CH₃ auf.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass eine niedrige Feuchte in der Probe zu einer deutlichen Reduzierung des Umsatzes führt, ohne die Selektivität maßgeblich zu verändern. Damit liegt nahe, dass der Wassergehalt vor allem den Transport von DDE zu den Pd-Clustern und nicht die Reaktion am Metall selbst beeinflusst. Wenn man eine Diffusion des Eduktes auf einem Wasserfilm als maßgeblichen Transportmechanismus und einen positiven Einfluss auf den Korn-Korn-Übergang unterstellt, so ist der gemessene Feuchteinfluss plausibel. Mit zunehmender Wasser-Schichtdicke schwächt sich die Wechselwirkung zwischen DDE und Träger ab, was die Migration erleichtert. Gleichzeitig wird DDE mutmaßlich aus den sich füllenden Mikroporen verdrängt und somit besser beweglich. Auch

wenn auf Grund der zentrenspezifischen Wechselwirkungen des Wassers mit dem Träger von keiner einheitlichen Adsorptionenthalpie auszugehen ist, wird die Geschlossenheit des Wasserfilms mit höherer Feuchte zunehmen, so dass schon bei mittleren Feuchten durchgängige Transportwege zu den Pd-Clustern zur Verfügung stehen sollten.

Zwar wäre auch eine erhebliche Beschleunigung einer H^{*}-Migration auf den Träger (Spillover) durch die Präsenz von Wasser denkbar, die Selektivität der Reaktion und das Fehlen von Zwischenprodukten deuten jedoch eher auf eine dominante Reaktion am Metallzentrum hin, selbst wenn in diesem Fall die Hydrieraktivität bezüglich der aromatischen Struktureinheiten deutlich größer ist als in Vergleichsexperimenten.

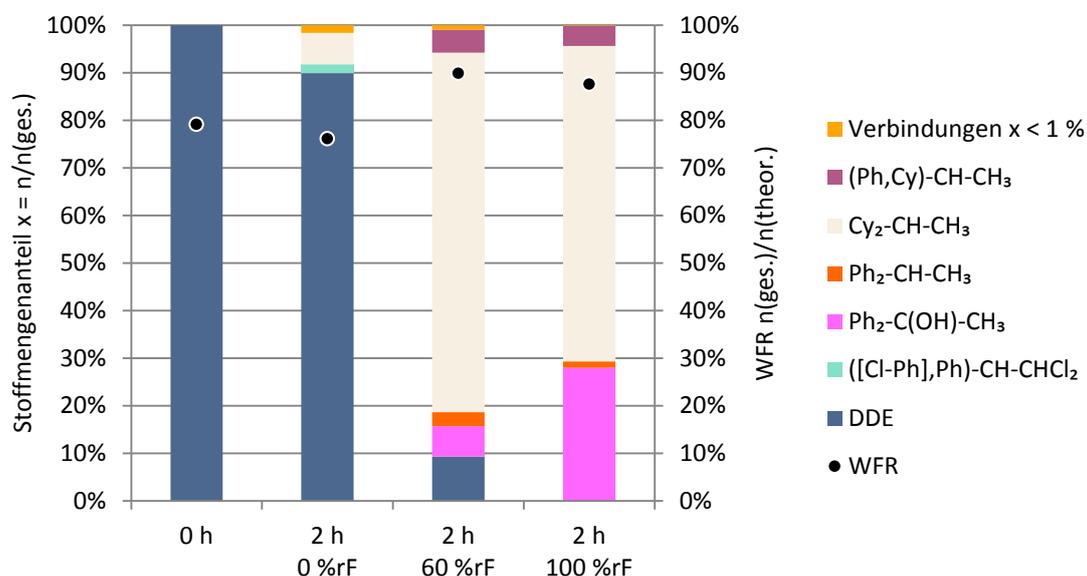


Abb. 139 Reaktion von (durch DHC aus DDT gebildetem) DDE mit H₂ an zweikomponentigen Proben als mechanische Mischung aus mit DDT imprägniertem γ -Al₂O₃ (DDT-Gehalt 1 Ma.-%) und Pt/ γ -Al₂O₃ (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-L), massebezogenes Mischungsverhältnis 1 : 1, im Reaktor B1, Gasaustausch durch mehrfaches Evakuieren, Reaktionszeit in Wasserstoff 2 h jeweils bei Umgebungstemperatur mit unterschiedlicher Gasfeuchte

8.7. Untersuchungen an Holz

8.7.1. Vorbetrachtungen

Holz stellt naturgemäß im Kontext der Dekontamination von Kunstobjekten eines der wesentlichen Zielmaterialien dar, insbesondere, wenn es um die Entfernung von chlorierten organischen Holzschutzmittelbestandteilen geht. Aus diesem Grund wurde geprüft, ob sich die methodischen Untersuchungen an den Modellmaterialien auf dieses natürliche Material erfolgreich übertragen lassen. Holz ist eine komplexe Substanz, dessen konkrete Beschaffenheit von zahlreichen Faktoren wie Holzart, Alter, Trocknungszustand, biologischer Befall oder Vorbehandlung abhängt. Aus chemischer Sicht besteht Holz vor allem aus

Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Für Nadelhölzer betragen die Anteile etwa 45 bis 50 %, 15 bis 20 % und 25 bis 30 %. Für weitere Informationen sei auf die Literatur und auf die Betrachtungen im Zusammenhang mit der RW-Erwärmung im Rahmen dieser Arbeit verwiesen.

Für die Verteilung der Biozide im Holz von Kunstobjekten sind die Art der Vorbehandlung und die Alterung von entscheidender Bedeutung. Das dabei eingesetzte Lösungsmittel bestimmt maßgeblich die Eindringtiefe der Wirkstoffe sowie die Migration im Verlaufe der Alterung. Die Diffusionsprozesse werden durch die Temperatur beeinflusst, was den Ansatzpunkt auch für thermische Sanierungsmethoden darstellt (vgl. Abschnitte 4.1. und 6.8.). Das Quellverhalten und damit die Möglichkeit der Einlagerung der chlorierten Organika in den Zellverbund hängen stark vom eingesetzten Lösungsmittel ab. Dabei werden, abhängig von der Faserrichtung des Holzes, Längenausdehnungen von bis zu 22 % beschrieben [261]. In der Regel wurden bei den früheren Holzschutzmitteln Kombinationen von Lösungsmitteln unterschiedlicher Flüchtigkeit eingesetzt, um eine ausreichende Verteilung im zu schützenden Holz zu gewährleisten, andererseits aber keine dauerhafte Lösungsmittelbelastung für die Objekte in Kauf nehmen zu müssen. Das Verdampfen dieser meist organischen Verbindungen kann zu einer Kristallbildung der Biozide wie DDT führen, was durch Wasser signifikant beeinflusst wird. Dabei ist offenbar auch eine Remobilisierung von schwerflüchtigen Chlororganika möglich, was beispielsweise durch DDT-Ausblühungen auf Oberflächen von Kunstobjekten deutlich wird. Im Mittelpunkt der Untersuchungen mit Holz im Rahmen des Projektes standen die Umsetzbarkeit der Dechlorierungsmethode mittels reaktivem Wasserstoff, der Einfluss der Feuchte und die Selektivität der Reaktion. Einige Ergebnisse hierzu werden im Folgenden exemplarisch dargestellt.

8.7.2. HDC-Experimente an Holzspänen

In den in Abb. 140 dargestellten Experimenten wurden mit DDT imprägnierte Fichtenholzspäne in einer Größe zwischen 100 und 250 μm mit einem Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysator (Metallgehalt 1 Ma.-%) intensiv vermischt. Der DDT-Zielgehalt von 0,1 Ma.-% wurde dabei sowohl durch Imprägnierung mit Ethanol als auch mit Aceton eingestellt, wobei die Quellung bei Aceton stärker war. Ein signifikanter Einfluss auf das Reaktionsverhalten wurde jedoch nicht festgestellt, weshalb die Darstellung hier auf die Imprägnierung mit einer acetonischen Lösung beschränkt werden soll.

Die mechanischen Mischungen wurden in einem Kolben für 7 d in H_2 - bzw. inerte Ar- Atmosphäre bei Umgebungstemperatur belassen (stationäre Beladung mit Wasserstoff im Überschuss von mindestens Faktor 5 gegenüber der bei vollständiger Dechlorierung bzw. zusätzlicher Hydrierung benötigten Menge). Die Ausgangsprobe und die Blindprobe mit Ar-Beladung zeigten erwartungsgemäß praktisch keinen Umsatz. Auch die DHC zu DDE war für Holz als Matrixmaterial vernachlässigbar.

Bei dem natürlichen Material Holz ist theoretisch eine Freisetzung von Ameisensäure und eine nachfolgende katalytische Zersetzung zu CO_2 und H_2 als alternative Wasserstoffquelle

denkbar. Zwar ist dies auf Grund der geringen Mengen an freigesetzter Ameisensäure vermutlich weniger relevant [262, 263], der Referenzversuch mit Ar wies dies jedoch noch einmal explizit nach.

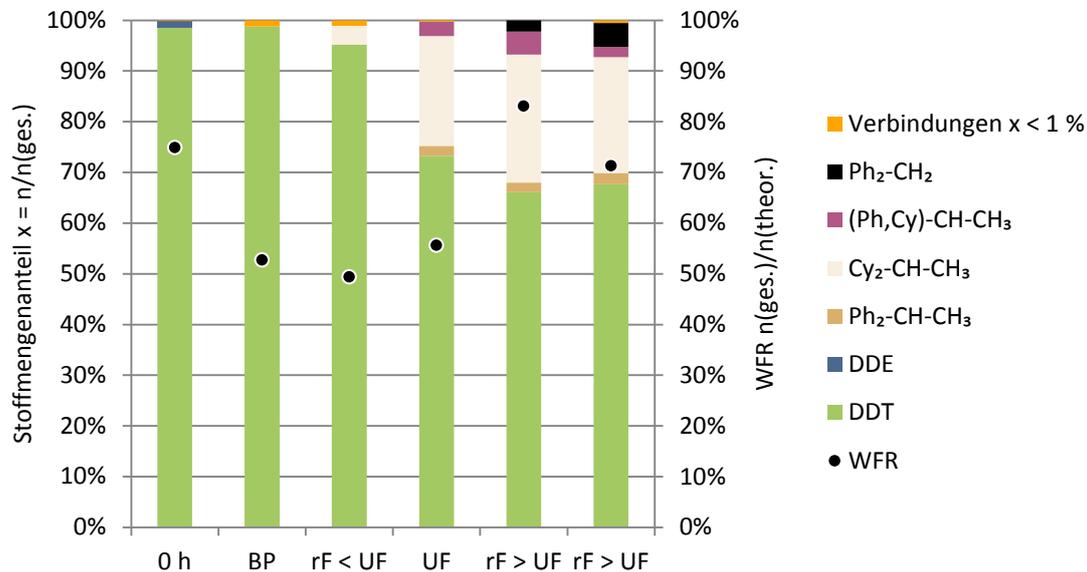


Abb. 140 Reaktion von DDT mit H₂ an zweikomponentigen Proben als mechanische Mischung aus mit DDT imprägnierten Holzspänen (DDT-Gehalt 0,1 Ma.-%) und Pd/γ-Al₂O₃ (Pd-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-D), massebezogenes Mischungsverhältnis um 1 : 1, im Glaskolben analog zu Reaktor B1, Reaktionszeit in H₂ etwa 7 d, Gasatmosphären mit unterschiedlicher relativer Feuchte rF im Vergleich zur Umgebungsfeuchte UF, BP stellt eine Blindprobe mit Ar-Beladung anstelle der H₂-Beladung dar

Die Umsätze stiegen, wie auch schon für das DDT/γ-Al₂O₃-System gezeigt (Abschnitt 8.6.), mit steigender Feuchte an. Während für die getrocknete Probe der Umsatz deutlich geringer war, unterschieden sich die Reaktivitäten für Feuchten um die relative Feuchte bei Umgebungsbedingungen und für höhere atmosphärische Wassergehalte kaum. Offenbar ist die Ausbildung von Wasserfilmen bereits bei mittleren Feuchten ausreichend, um die notwendige Mobilität zumindest eines Reaktionspartners (wahrscheinlich DDT) zu gewährleisten. Allerdings ist in diesem System auch zu beachten, das Wasser ein Quellen des Holzes bewirkt, was die Zugänglichkeit von in Zellstrukturen während der Imprägnierung mit Aceton eingelagertem DDT erhöhen könnte. Auch kann Wasser die Fähigkeit von DDT erhöhen, den Porenraum durch oberflächengebundene Diffusion zu verlassen. Ein Verschließen von Poren durch eine geschlossene Wasserphase würde hingegen die Beweglichkeit von eingeschlossenem DDT drastisch verringern, da DDT sehr schlecht wasserlöslich ist (ca. 5 µg/l). Ein solcher Effekt wurde selbst bei maximaler eingestellter Feuchte nicht beobachtet. Bereits für geringe Feuchten ist außerdem eine Verdrängung von DDT durch um Sorptionsplätze konkurrierendes Wasser in die Überlegungen einzubeziehen, was auch die Mobilität von DDT erhöhen würde.

Die Selektivität der Reaktion wurde durch die Variation des Wassergehaltes kaum beeinflusst. Das Hauptprodukt ist $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$, was für eine Katalyse mit Pd als Edelmetall eher ungewöhnlich ist. In den Experimenten mit den Holzspänen könnte jedoch die lange Reaktionszeit von 7 d für das Ausmaß der Hydrierung der aromatischen Ringe ausschlaggebend sein. Es ist plausibel anzunehmen, dass der DDT-Umsatz durch die langsame Freisetzung des DDT aus der Holzmatrix limitiert wird. Die freigesetzte, mobile Fraktion hat jedoch dann eine ausreichend lange Kontaktzeit am Metallkatalysator zur Verfügung, was zur Hydrierung der aromatischen Ringe führt. Die beiden Vorstufen $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$ und Ph-Cy-CH-CH_3 treten, wenig überraschend, ebenfalls im Produktspektrum auf. Weniger erwartet werden konnte das Auftreten von $\text{Ph}_2\text{-CH}_2$, was das Aufspalten der aliphatischen C-C-Bindung erfordert. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass DDT zwar auf dem Holz nicht in DDE umgewandelt wird, infolge der Diffusion zum Metall über die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche jedoch durchaus eine DHC auftreten könnte. Insofern entstanden die beobachteten Produkte nicht notwendigerweise ausschließlich über den Reaktionsweg vom DDT ausgehend. Die Aufspaltung der C-C-Bindung wäre normalerweise eher durch einen oxidativen Angriff zu erwarten. Prinzipiell wären solche spezifischen Reaktionswege in der Holzmatrix nicht auszuschließen, müssten dann aber als Reaktionspartner DDT betreffen, wenn nicht eine Rückdiffusion von DDE von der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase postuliert wird. Abgesehen von diesem Produkt, für das der Bildungsweg nicht geklärt werden kann, sind alle weiteren Reaktionsprodukte mit einer ausschließlichen Reaktion an den Pd-Clustern interpretierbar, was in Übereinstimmung mit vorangegangenen Ergebnissen steht. Offenbar ist eine H^* -Bildung über Spillover bei diesem Pd-System nicht relevant für die beobachtete HDC-Reaktion. Neuere Untersuchungen ergaben C-C-Bindungsspaltungen allerdings auch an anderen Systemen wie Silikagel. Der entsprechende Mechanismus muss unter Einbeziehung unterschiedlicher Träger noch aufgeklärt werden.

Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die hier dargestellten Untersuchungen an kontaminierten Holzspänen mit Größen von einigen hundert Mikrometern bis Millimetern erfolgten, die Diffusionswege für nicht zerkleinerbare mit Holzschutzmitteln behandelte Kunstobjekte jedoch in der Regel deutlich länger sind. Dies verlangsamt die Freisetzung im realen Fall. Darüber hinaus wurden die Untersuchungen an frisch präparierten Proben durchgeführt. Die Alterung in realen Kunstobjekten kann einerseits zu einer Diffusion ins Innere der Hölzer, andererseits aber auch zu einer Abscheidung von Kristalliten auf der Oberfläche führen. Beides würde die Behandlung nach dem beschriebenen Verfahren beeinflussen. Auch chemische Umwandlungen während der Lagerung teilweise über Jahrzehnte hinweg sind nicht auszuschließen.

8.8. Untersuchungen an Textilien, Papier und Leder

8.8.1. Relevanz für den Museums- und Sammlungskontext

Ebenfalls auf die Dekontamination von biozidhaltigen Kunstobjekten gerichtet waren HDC-Untersuchungen an Textilien, Papier und Leder, die im Folgenden beschrieben werden

sollen. Die Relevanz dieser Validierungstests für das neue Verfahren ergibt sich auch aus dem häufig unselektiven Einsatz von Holzschutzmitteln in der Vergangenheit. Diese wurden oft großräumig in Museen und Sammlungen eingesetzt, indem Vitrinen oder sogar ganze Magazin- oder Bibliotheksräume z.B. durch Aufsprühen vor einem Schädlingsbefall geschützt werden sollten. Dadurch waren teilweise auch Ausstellungsstücke betroffen, die wie Metall- oder Keramikgegenstände überhaupt nicht gefährdet waren. Eigene Untersuchungen an exemplarischen Fällen, die im Rahmen des Projektes in Kooperation mit Partnern erfolgten, konnten das Vorhandensein von chlorhaltigen Bioziden durch solche Maßnahmen bestätigen. Sie sollen im Rahmen des Berichtes jedoch nicht explizit dargestellt werden.

Für die genannten Materialien wäre ebenfalls eine Dekontaminationsmethode anzustreben, die auf eine vorherige Extraktion mit chemischen Mitteln verzichten kann und die, nach dem Konzept der zweikomponentigen Proben, durch den Kontakt mit einem geeigneten Katalysatorträger eine Dechlorierung bzw. ergänzend sogar eine Hydrierung aromatischer Struktureinheiten ermöglicht. Aus diesem Grund wurden die mit DDT imprägnierten Stoffe mit einem pulverförmigen metallhaltigen Katalysator in Kontakt gebracht und eine Wasserstoffbehandlung unterzogen. Die behandelten Materialien sind in Abb. 141 zusammenfassend aufgeführt.

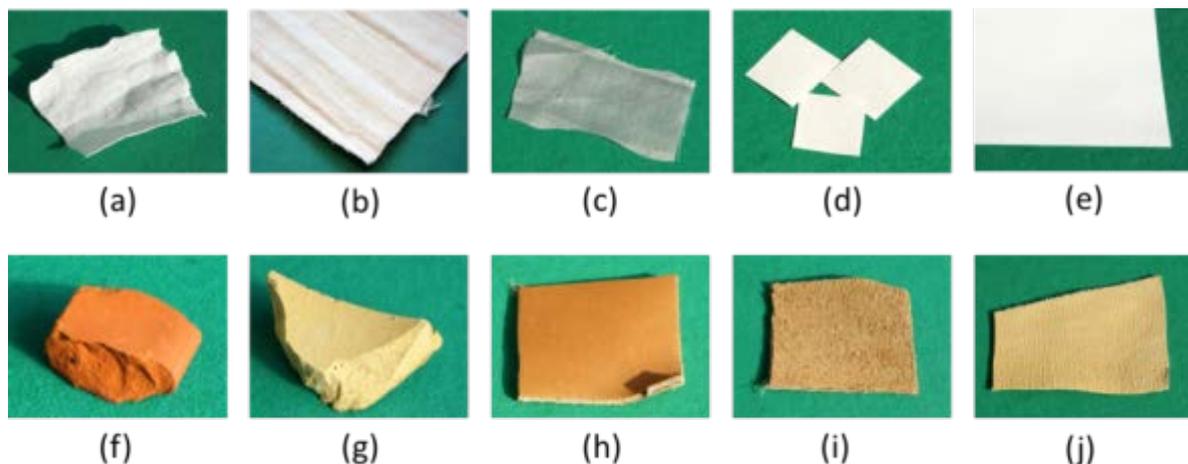


Abb. 141 Proben der für eine Dekontamination untersuchten Materialien aus dem musealen Kontext: (a) Baumwolle, (b) Leinen, (c) Seide, (d) Notizzettpapier, (e) höherwertiges Papier, (f) rote Keramik, (g) gelbe Keramik, (h) dickes Leder, Oberseite, (i) dickes Leder, Unterseite, (j) dünnes Leder

8.8.2. Behandlung von DDT-imprägnierten Textilien

Im ersten Fall wurde eine mit DDT imprägnierte Probe eines weißen Leinenstoffes (DDT-Gehalt ca. 0,5 Ma.-%, Einwirkungszeit der ethanolischen Lösung mindestens 12 h, Feuchte bei Versuchsbeginn 4,7 Ma.-%) von einem Pt/ γ -Al₂O₃ (Metallgehalt 1 Ma.-%, Partikelfraktion 45 ... 100 μ m, Pt-F) bedeckt und bei einer konstanten Temperatur von 50°C für 23 h mit H₂

im Durchfluss behandelt. Die Extraktion nach der Behandlung erfolgte wiederum mit einem Toluol-Chloroform-Gemisch (Volumenverhältnis 1 : 1, PCB als innerer Standard. Die H₂-Behandlung erfolgte entweder mit einem trockenen Gasstrom (0 % rF, jeweils 22 ml min⁻¹) oder mit definiert angefeuchteten Wasserstoffströmen (NaCl-Lösung, 73 % rF bzw. 100 % rF, jeweils bei Umgebungstemperatur). Eine Bildung von DDE aus DDT war praktisch nicht nachweisbar. Wie Abb. 142 zeigt, führten die feuchten Gasbehandlungsströme nur zu geringen DDT-Umsatzraten und damit praktisch zu keiner im Vergleich zur unbehandelten Referenzprobe signifikanten Reaktion. Nur in einem Fall wurde, neben anderen Produkten in noch geringerer Konzentration, eine kleine Menge an Cy₂-CH-CH₃ gefunden. Eine H₂-Behandlung mit einem trockenen Gasstrom, der über die Reaktionszeit von 23 h zu einer signifikanten Austrocknung der Leinenprobe führte, ergab hingegen einen deutlichen DDT-Umsatz von etwa einem Drittel mit einer nahezu ausschließlichen Bildung von Cy₂-CH-CH₃. Angesichts der langen Beladungszeit und der Tatsache, dass die Migration gegenüber der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend sein sollte, ist die damit dominante komplette Hydrierung auch für einen Pt-Katalysator plausibel. Vorläufer für das Endprodukt könnte wegen des γ-Al₂O₃-Trägers für Pt wie bereits diskutiert neben DDT auch DDE sein.

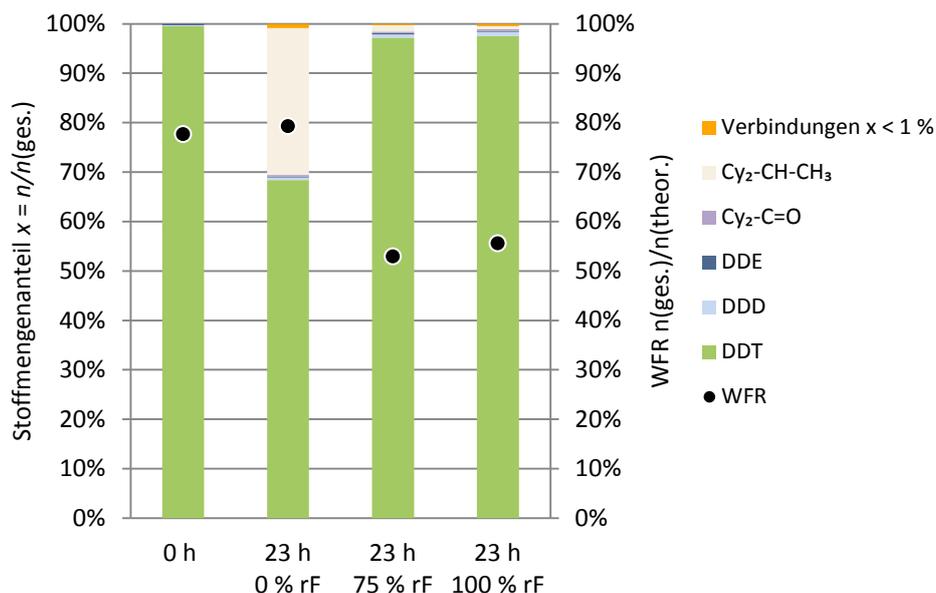


Abb. 142 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten Leinenprobe (DDT-Gehalt ca. 0,5 Ma.-%), bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/γ-Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

In einem analogen Experiment mit weißer Baumwolle als DDT-Matrix (Ausgangsfeuchte 3,5 Ma.-%) wurde ein ähnliches Resultat gefunden (Abb. 143), wobei die

Wiederfindungsraten schwankten und teilweise sogar deutlich unter 50 % lagen. Dies war bei allen Versuchen mit den Textilien der Fall, was wahrscheinlich an der Inhomogenität der Beladungsbedingungen lag, so dass die zu erwartenden Referenzwerte nur ungenau bestimmt werden konnten. Bei der Verwendung von feuchtem Beladungsgas (rF 100 % bei 25°C) wurden wie bei den Referenzmessungen nur geringe Umsätze vor allem zu $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ gefunden. Daneben trat DDE in Spuren auf, was wahrscheinlich auf die Diffusion zur DHC-aktiven $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase zurückzuführen ist. Für den trockenen Gasstrom gibt es wie beim Leinen einen Umsatz von fast 50 % nahezu ausschließlich zum hydrierten chlorfreien Produkt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$.

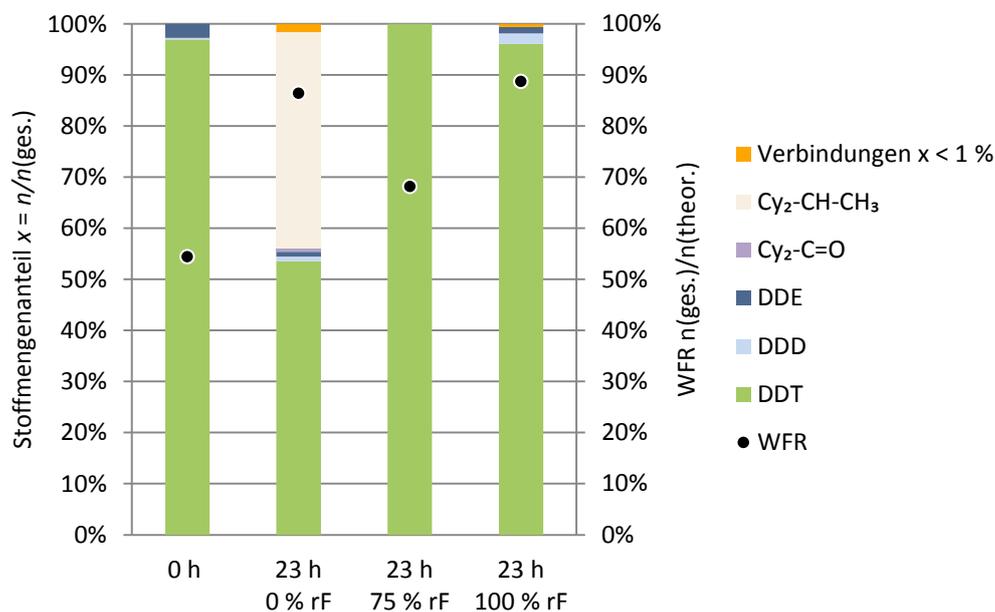


Abb. 143 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten Baumwollprobe (DDT-Gehalt etwa 0,5 Ma.-%), bedeckt mit einem pulverförmigen $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H_2 -Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min^{-1} , dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

Bei einem vergleichbaren Experiment mit weißer Seide als kontaminiertem Textilmaterial (Ausgangsfeuchte 4,6 Ma.-%) wurde im trockenen H_2 -Strom nach 23 h bei 50°C ein praktisch vollständiger Umsatz zu $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ gefunden. Teiloxidierte Produkte entstanden während der Extraktion. Die WFR bei den feuchten Volumenströmen waren allerdings sehr gering. Die Ergebnisse sind in Abb. 144 zusammengestellt.

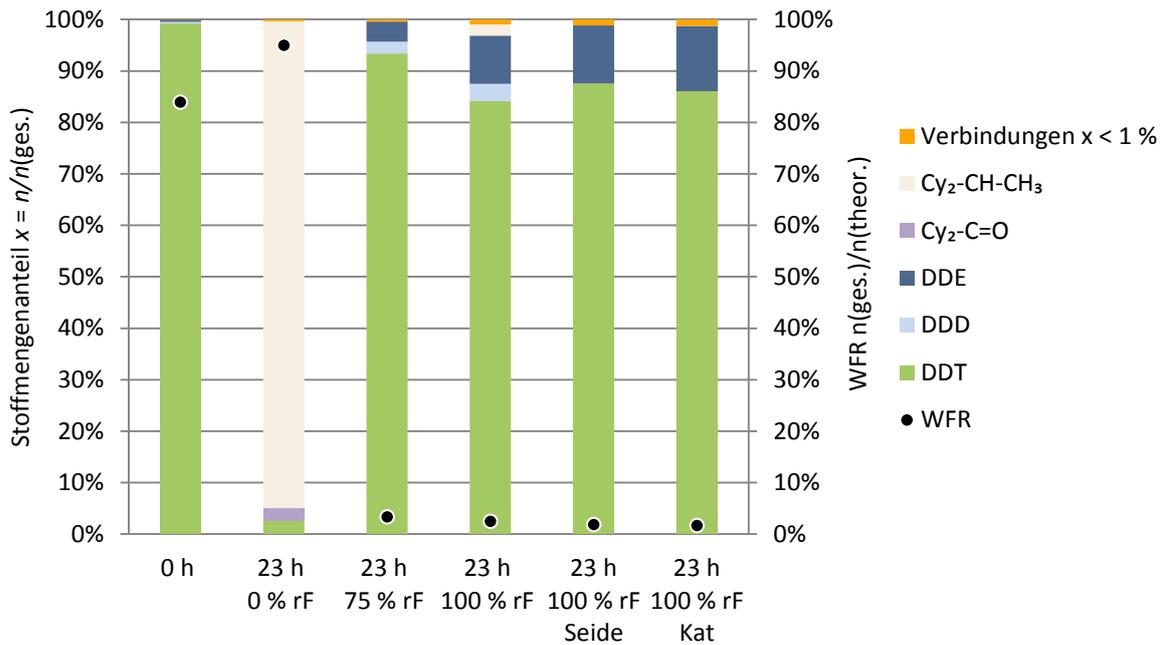


Abb. 144 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten weißen Seidenprobe (DDT-Gehalt ca. 0,5 Ma.-%), bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

Auffällig ist der Befund eines unterschiedlichen Einflusses der Feuchte auf die Umsatzraten an mineralischen Trägern und an Textilmaterialien. Im ersten Fall, z.B. an γ -Al₂O₃, steigert die Feuchte die Umsatzgeschwindigkeiten, im zweiten Fall wird der Umsatz offenbar durch die Anwesenheit von Wasser verringert. Eine Hypothese zur Erklärung dieses unterschiedlichen Einflusses beruht auf der unterschiedlichen Wirkung von Wasserfilmen auf poröse Metalloxide bzw. Textilien nach dem im Abschnitt 8.1.3. diskutierten und in Abb. 114 veranschaulichten Reaktionsschema. Im hydrophilen γ -Al₂O₃ schiebt sich bei steigender Feuchte ein Wasserfilm zwischen Mineraloberfläche und adsorbierten DDT-Molekülen und verdrängt diese von den ursprünglichen Adsorptionsplätzen. Der hydrophobe Schadstoff reichert sich an der Wasseroberfläche, d.h. an der Grenzfläche zur Gasphase, an und wird dadurch wesentlich mobiler. In den wahrscheinlich hydrophoberen Textilmaterialien ist hingegen die Wechselwirkung zwischen DDT und Matrix stärker, so dass die Wassermoleküle nicht so effektiv um Sorptionsplätze konkurrieren können wie in den hydrophilen Trägersystemen. Demzufolge besteht eine stärkere Neigung dazu, alternative Sorptionsplätze zu besetzen oder sogar die DDT-Moleküle zu bedecken. In diesem Fall wäre für eine hohe Mobilität der Schadstoff-Spezies nicht nur eine Desorption, sondern auch eine Migration durch die bedeckende Wasserphase notwendig, was auf Grund der sehr geringen Wasserlöslichkeit zu einer starken Inhibierung der Migration führen würde. Diese Interpretation bietet zwar eine phänomenologische Erklärung für die beobachteten

Messergebnisse, zeigt aber auch die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen dieser Effekte im Hinblick auf die Mobilität von chlororganischen Bioziden in Matrices unterschiedlicher Feuchte.

8.8.3. Möglicher Austrag von Edukten und Produkten über den Gasstrom

In einem zusätzlichen Experiment mit einem DDT-imprägnierten weißen Leinenstoff wurde untersucht, inwieweit ein Austrag von Verbindungen während einer kontinuierlichen Behandlung mit einem Gasstrom erfolgt. Dies betraf sowohl die Ausgangssubstanz während einer einstündigen Spülung mit N₂ als auch zusätzlich Reaktionsprodukte während einer fünfstündigen dynamischen H₂-Behandlung. Dazu wurde eine bei 0°C temperierte Lösungsmittelfalle mit Toluol/Chloroform-Gemisch in den Abstrom des Reaktionsbehälters geschaltet. Aus dieser Lösungsmittelfalle wurden kontinuierlich Proben entnommen und mittels GC-MS analysiert. Nach Abschluss des Experimentes erfolgte wie bei den Standardexperimenten auch eine Extraktion des Systems Leinen mit Katalysator. Ziel dieser Untersuchungen war es, die unterschiedlichen und zum Teil sehr niedrigen Wiederfindungsraten für die Experimente mit den Realproben aufzuklären.

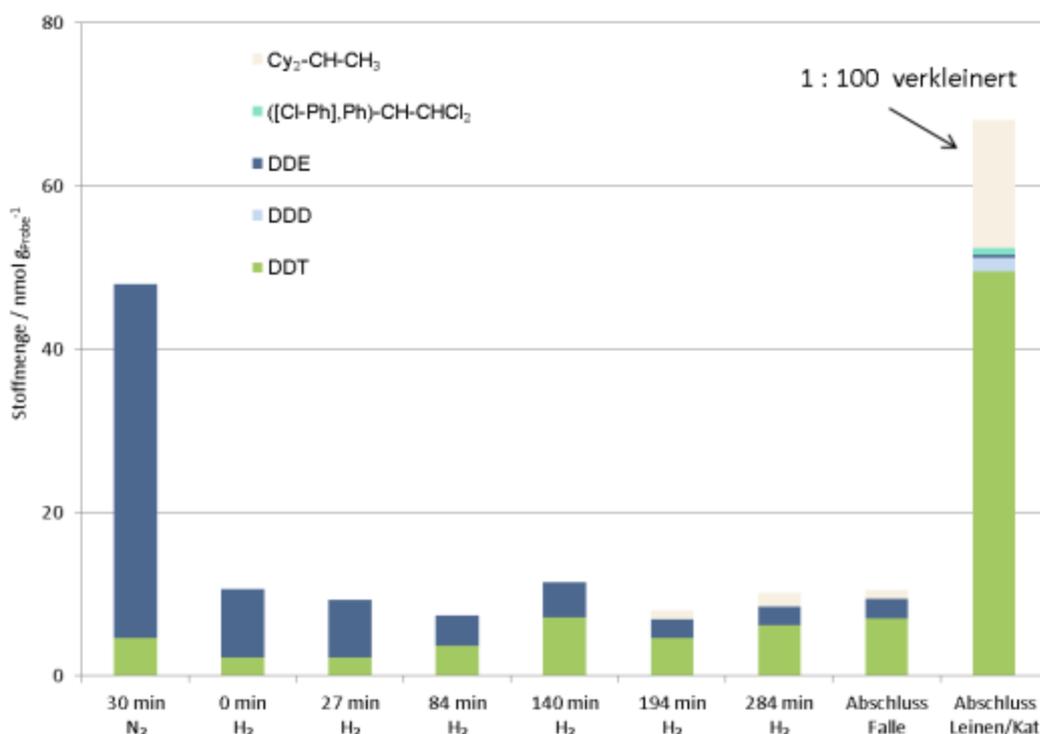


Abb. 145 Analyse des Austrages über die Gasphase während des Versuches im Vergleich zu einer abschließenden Extraktion der Probe nach einer reduktiven Behandlung einer mit DDT imprägnierten Leinenprobe (DDT-Gehalt ca. 0,5 Ma.-%), bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, der Balken für die Abschlussextraktion von Leinen und Katalysator wurde um den Faktor 100 verkleinert

Wie Abb. 145 zeigt, war der Austrag von Substanzen über den Gasstrom vernachlässigbar und kann keinesfalls die beobachteten Defizite in der Stoffbilanz erklären. Eher müssen Inhomogenitäten bei der Probenpräparation als Ursache für die nicht geschlossenen Bilanzen angesehen werden. Eine nähere Analyse der Zusammensetzung der in der Kühlfalle aufgefangenen flüchtigen Produkte (Abb. 145) zeigt über den gesamten Versuchszeitraum einen bevorzugten Austrag von DDE, das sich nach Diffusion auf Pt/ γ -Al₂O₃ gebildet haben sollte. Mit zunehmender Versuchszeit nimmt der Anteil des Reaktionsproduktes Cy₂-CH-CH₃ zu, was auch auf dessen höhere Flüchtigkeit im Vergleich zu DDT und DDE zurückzuführen ist. Neben dem komplett dechlorierten und hydrierten Produkt werden, abgesehen von DDE als DHC-Produkt, keine weiteren Zwischenprodukte in der Lösungsmittelfalle gefunden. Dies entspricht im Wesentlichen auch dem Bild nach Extraktion der Probe selbst, wobei hier allerdings noch teilchlorierte Produkte wie vor allem (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ gefunden werden. Hier gibt es Analogien zu anderen Resultaten mit Pt-Katalysatoren.

Die anteiligen Umsätze korrelieren mit den Dicken der eingesetzten Materialien. Dies spricht dafür, dass die Diffusionswege zum Reaktionszentrum limitierend sind und die textilen Träger sich nicht grundsätzlich diesbezüglich unterscheiden. Weitere Untersuchungen mit diesen Materialien, bei denen eine getrennte Analyse für den Stoff und die Katalysatorkomponente erfolgte, werden in Abschnitt 8.11.1. diskutiert.

8.8.4. Behandlung von DDT-imprägniertem Papier

Da Gespräche mit Praxispartner ergaben und auch eigene exemplarische Untersuchungen an zur Verfügung gestellten Proben zeigten, dass Dekontaminationen mit Holzschutzmitteln durchaus auch in Bibliotheksbeständen anzutreffen sind, wurden auch Experimente zur Dekontamination von Papier durchgeführt. Hierzu wurden zwei Papiersorten eingesetzt, ein hochwertiges weißes Papier (90 g/m²) und ein geringerwertiges Papier mit höherem Holzanteil (80 g/m²). Die Ausgangsfeuchten zu Versuchsbeginn betragen 4,5 bzw. 4,3 Ma.-%. Die Imprägnierung der Papierproben erfolgte wiederum mit einer Lösung von DDT in Ethanol. DDT kann auch in diesem Kontext als repräsentativer Schadstoff angesehen werden, da in entsprechenden Untersuchungen an Bibliotheksproben diese Substanz sowie das Abbauprodukt DDE in geringen Konzentrationen nachgewiesen wurden (z.B. ca. 1 µg g⁻¹ DDT, 0,3 µg g⁻¹ DDE, jeweils bezogen auf Papier).

Wie in den vorangegangenen Versuchen mit den Textilmaterialien wurde ein Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator mit einem Metallgehalt von 1 Ma.-% eingesetzt (Kornfraktion 45 ... 100 µm, Pt-F). Nach einer 23-stündigen Wasserstoffbehandlung im Durchfluss wurde allerdings in beiden Fällen kein nennenswerter Umsatz von DDT gefunden. Nur bei mittlerer Feuchte (73 % rF) wurden für das hochwertige Papier in einem Fall geringe Mengen von Cy₂-CH-CH₃ gefunden, im trockenen Wasserstoffstrom bei einer Probe etwas DDE (vgl. Abb. 146).

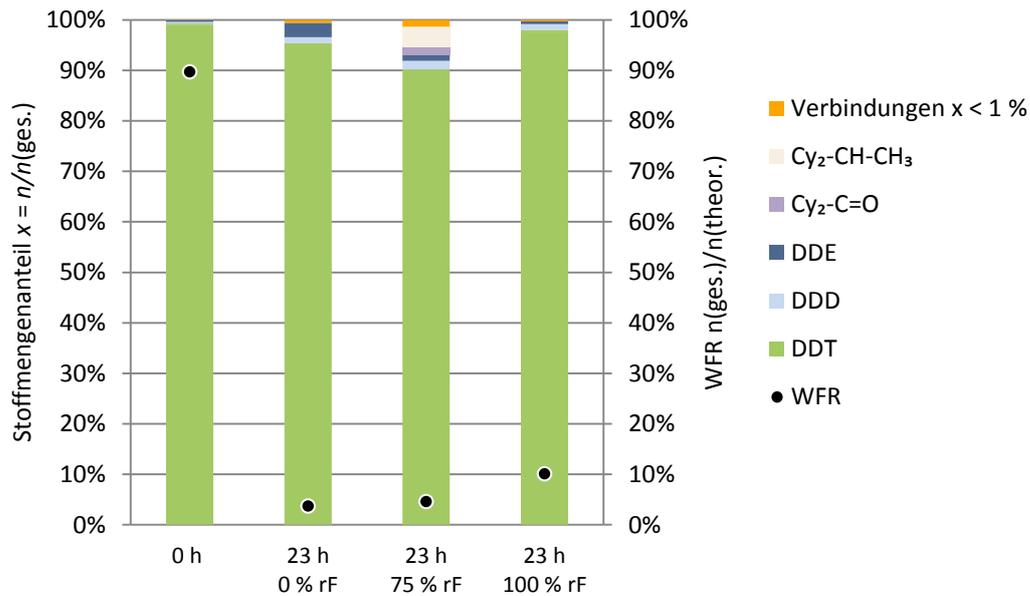


Abb. 146 Reduktive Behandlung eines mit DDT imprägnierten hochwertigen Papiers, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

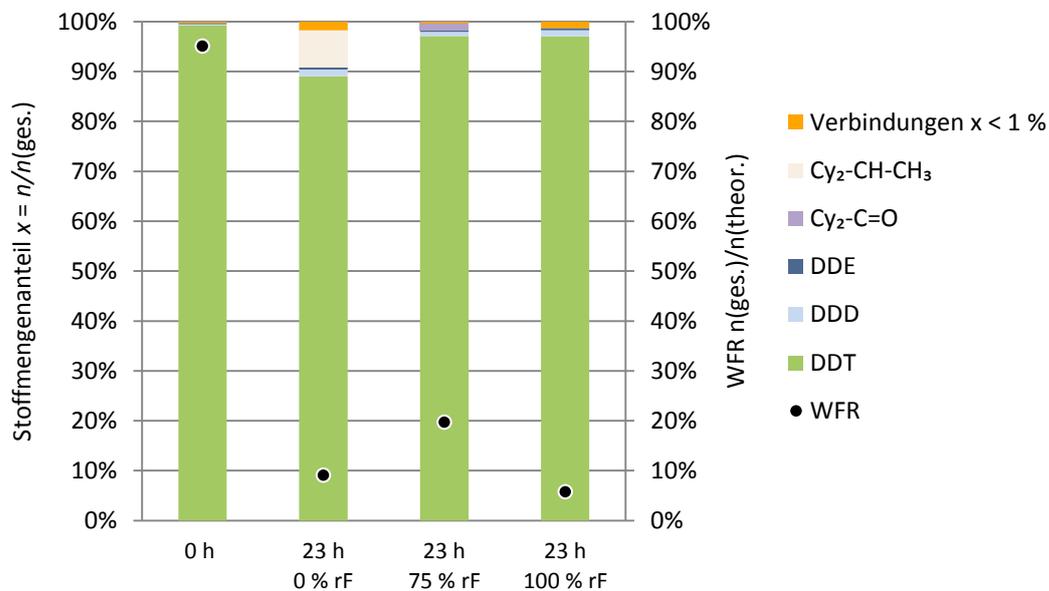


Abb. 147 Reduktive Behandlung eines mit DDT imprägnierten geringerwertigen Notizzettel-papiers, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

Für das Notizzettelpapier (Abb. 147) waren für den Gasstrom mit mittlerer Feuchte (75 % rF) $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ bzw. $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ die wesentlichen Produkte, allerdings jeweils mit Umsätzen im Bereich von wenigen Prozent. Insgesamt waren für die H_2 -behandelten Proben nach einer Zeit von 23 h im Gasstrom die Wiederfindungsraten mit ca. 10 % relativ gering (Abb. 146 und 147). Die Ursache hierfür konnte noch nicht vollständig geklärt werden.

Die geringen Umsätze sind möglicherweise dadurch zu erklären, dass bei der ethanolschen Imprägnierung DDT sehr gut in die Papiermatrix eindringen kann und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine Migration innerhalb des Papiers und vom Papier zur Katalysatorphase schwierig ist. Dadurch treten trotz der hohen Aktivität des Katalysators und der langen Reaktionszeit nur geringe Umsätze auf.

8.8.5. Behandlung von DDT-imprägniertem Leder

Mit derselben Vorgehensweise wie bei den Textil- und Papierproben wurden auch zwei Ledersorten in Kombination mit dem Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Pt-F) untersucht. In einem Fall handelte es sich um ein weiches, dünneres Leder, im anderen Fall um ein dickeres dreischichtiges Material (Abb. 141). Im Vergleich zu den bisher eingesetzten Textilien und Papieren waren die Ausgangsfeuchten mit 14,2 Ma.-% bzw. 15,8 Ma.-% sehr hoch. Dies ist wahrscheinlich die Ursache dafür, dass die Feuchte des Beladungsgasstromes (0 % rF, 73 % rF und 100 % rF bei Umgebungstemperatur) nur einen geringeren Einfluss auf die erzielten Umsätze in den bei 50°C temperierten Proben hatte. Wie die folgenden Abb. 148 und 149 zeigen, trat in allen Fällen ein signifikanter, wenn auch verhältnismäßig geringer Umsatz zu $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ auf. In allen Proben waren nach Versuchsende auch teilchlorierte Verbindungen wie vor allem $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ nachweisbar. Die oxidierten Verbindungen entstanden vermutlich erst während der Extraktion. Das Produktspektrum ist typisch für Pt-Katalysatoren, wobei die Heterogenität des Materials Leder mit seiner komplexen Zusammensetzung keine weiteren Schlüsse hinsichtlich eines Spillover-getriebenen Umsatzes über H^* auf dem Träger oder der Lederkomponente zulässt. Die geringen Umsätze im Vergleich zu einigen Textilien lassen sich möglicherweise durch die größere Dicke der Proben erklären, was längere Diffusionswege zum Metallzentrum zur Folge hat, wenn man von einer isotropen Beladung der Proben bei der Imprägnierung ausgeht.

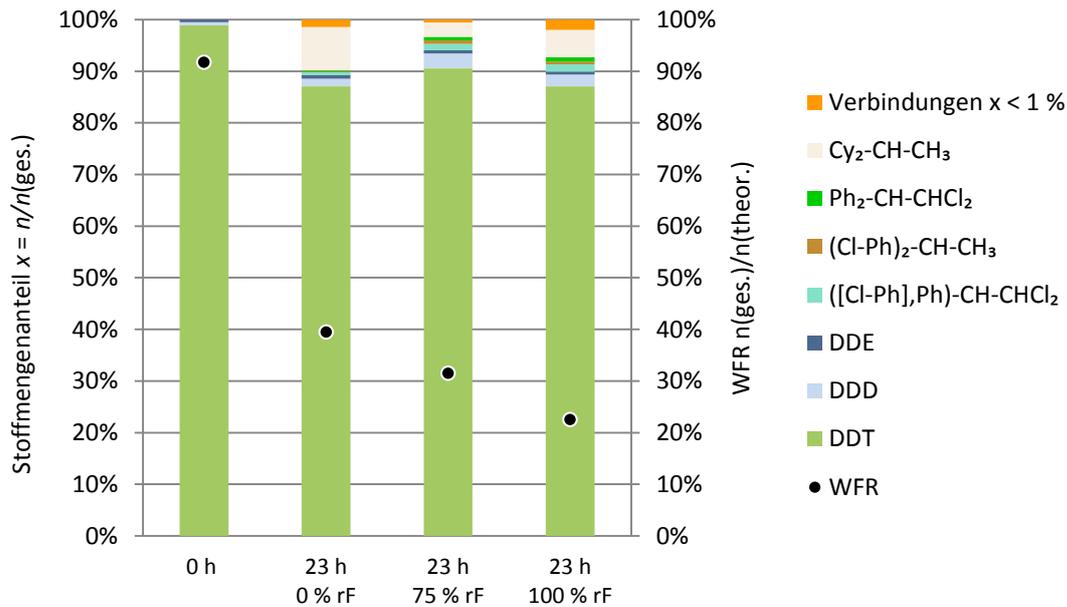


Abb. 148 Reduktive Behandlung eines mit DDT imprägnierten weichen Leders, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

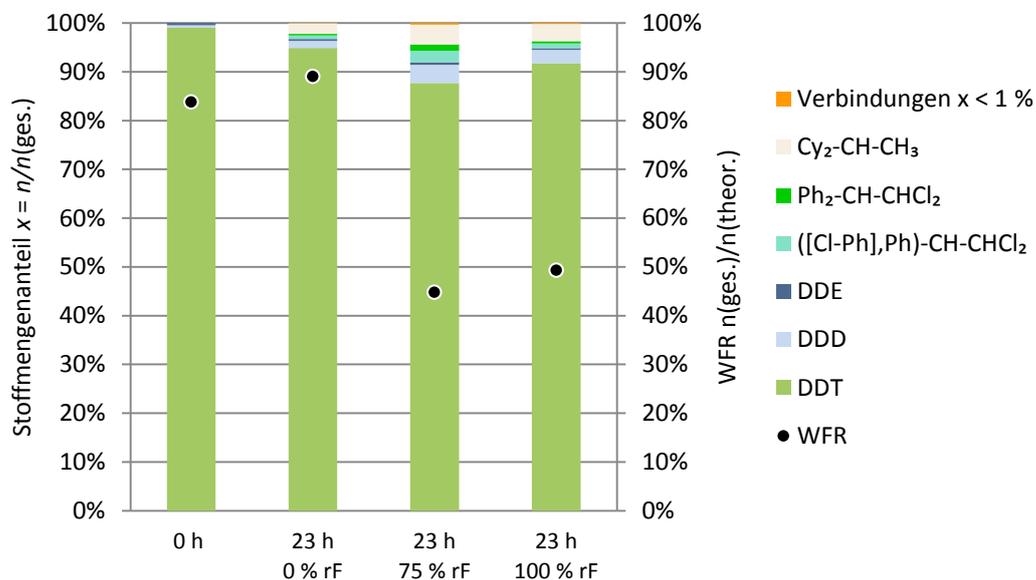


Abb. 149 Reduktive Behandlung eines mit DDT imprägnierten dreischichtigen Ledermaterials, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, H₂-Volumenströme unterschiedlicher Feuchte ca. 22 ml min⁻¹, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

8.9. Untersuchungen an Keramiken

Keramiken sind ein Beispiel dafür, dass Kunstgegenstände, die nicht direkt durch Schädlinge befallen werden können, durch eine unspezifische Behandlung von Räumen bzw. einzelnen Schränken oder Vitrinen mit Bioziden kontaminiert werden können. Besonders bei glasierten Keramiken verbleibt der größte Teil der Schadstoffe an der Oberfläche. Durch das Verdampfen der Lösungsmittel kann es aber sogar zu sogenannten Ausblühungen, d.h. zur Ausbildung von Kristallen, führen. Entweder durch direkte Exposition oder durch den Austrag über Staub kann es dann zu Gefährdungen für Restauratoren und Besucher kommen. In diesem Fall ist eine komplette Dekontamination in der Regel zielführend, da eine Schutzfunktion für die Zukunft nicht mehr gewährleistet werden muss. Erste Versuche zeigten die Möglichkeit einer Dekontamination mit einem pulverförmigen aufgestreuten Katalysator in H₂-Atmosphäre bei niedriger Temperatur. Die weiteren Experimente konzentrierten sich dann auf die getrennte Analyse von Keramik und Katalysator zur Ableitung von mechanistischen Aussagen, welche im Abschnitt 8.11.1.4. ausführlich dargestellt werden.

8.10. Nachweis der DDT-Diffusion in porösen Modellsystemen

8.10.1. Grundlagen der Diffusion in porösen Stoffen

8.10.1.1. Transport in porösen Feststoffen

In der heterogenen Katalyse, wo die Reaktionspartner auf mikroskopischer Skala nicht isotrop durchmischt sind, spielen Diffusionsprozesse für die Gesamtreaktionen eine entscheidende Rolle. In vielen Fällen bestimmt der Transport der Reaktionspartner die beobachtete Kinetik, weil die eigentlichen Reaktionen an den katalytisch aktiven Zentren demgegenüber schnell verlaufen. Um hohe volumenbezogene Umsätze zu erzielen, werden meist Systeme mit großer spezifischer Oberfläche eingesetzt. Dies sind poröse Materialien, wie die auch in dieser Arbeit eingesetzten Oxide γ -Al₂O₃ oder Silikagel, die Poren unterschiedlicher Größe aufweisen und deren innere Oberfläche um Größenordnungen die äußere (geometrische) Partikeloberfläche übersteigt. Abhängig von ihrer Größe werden Mikroporen (Durchmesser < 2 nm), Mesoporen (2 ... 50 nm) und Makroporen (> 50 nm) unterschieden. Die Porengrößenverteilung kann beispielsweise für kleine Poren mittels BET-Analytik (vgl. Abschnitt 5.5.1.) oder für größere Poren mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt werden. Die Porosität Φ beschreibt dabei nach

$$\Phi = \frac{V_{\text{Hohlraum}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (7)$$

das Verhältnis aus Porenvolumen und Gesamtvolumen eines Stoffes. Liegen die porösen Stoffe in Form einer Schüttung vor, muss man zwischen der Partikelporosität und einer Schüttungsporosität unterscheiden. Letztere enthält auch das Zwischenkornvolumen.

Für die Mobilität von Stoffen in dieser Matrix ist auch die Verbindung der Poren untereinander entscheidend, die durch die Tortuosität τ beschrieben wird. Diese gibt definiert durch die Gleichung

$$\tau = \left(\frac{l_{\text{eff}}}{l}\right)^2 \quad (8)$$

an, wie sich der tatsächliche Transportweg l_{eff} durch eine Schicht der Dicke l durch das Porensystem verlängert. Sind Poren komplett verschlossen, so können sie unter Umständen nicht von den Reaktionspartnern erreicht werden. Die Porengrößen können auf Grund ihrer Größe im Verhältnis zu den Moleküldurchmessern auch den Transport bestimmter Verbindungen stark einschränken bzw. unter Umständen auch ganz verhindern (Formselektivität, Siebfunktion beispielsweise von Zeolithen). Für weitere Informationen hierzu sei auf die umfangreiche Literatur [264-266] verwiesen.

Wenn die Porendurchmesser in einem porösen System in den Bereich der mittleren freien Weglänge von Molekülen kommen, werden Stöße mit den Wänden relevant und schließlich dominierend im Vergleich zu den Stößen der diffundierenden Teilchen untereinander. Dieser Übergang ist demnach vom Druck der fluiden Phase abhängig. Die Diffusion in einem solchen System wird als Knudsen-Diffusion bezeichnet und durch den entsprechenden effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben [267]. Für die Diffusion der in dieser Arbeit betrachteten Moleküle dürfte dieser Mechanismus jedoch nicht relevant sein, da die Migration auf Grund der sehr geringen Flüchtigkeit von DDT nicht über die Gasphase erfolgt. Molekularer Wasserstoff muss hier nicht betrachtet werden, da dessen Transport sehr schnell gegenüber allen anderen relevanten Spezies erfolgt und damit für die Kinetik keine limitierende Rolle spielt. Auch Spillover- H^* wird auf Grund seiner Wechselwirkung mit der Oberfläche stabilisiert [166, 256], eine Gasphasendiffusion wird nur in sehr wenigen Arbeiten postuliert.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Transportkinetiken für in dieser Arbeit untersuchte Reaktionen durch eine Oberflächendiffusion der chlorierten, teilchlorierten und dechlorierten Kohlenwasserstoffe bestimmt wird. Der Mechanismus hängt dabei stark von dem Vorhandensein und dem Umfang von Wasserfilmen auf der Oberfläche der Materialien ab. Bei geringen Feuchten dominiert die direkte Wechselwirkung der diffundierenden (schwerflüchtigen) Moleküle mit der Festkörperoberfläche, wobei bestimmte bevorzugte Plätze existieren können. Viele Modelle basieren auf der Annahme von diskreten Sprungplätzen, zwischen denen sich die Moleküle bewegen können. Ein Elementarsprung erfordert dabei sowohl, nach einem Modell von Hill [268], einen unbesetzten Zielplatz als auch die Überwindung einer Aktivierungsbarriere vor der Desorption. Die Wahrscheinlichkeit für letztere, ξ , kann mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes beschrieben werden:

$$\xi \propto e^{-E_{\text{ads}}/k_{\text{B}}T} \quad (9),$$

wobei k_{B} die Boltzmannkonstante, E_{ads} die Adsorptionsenthalpie und T die absolute Temperatur sind. Das Modell von Higashi, Ito und Oishi [269] modifiziert das Modell von Hill dahingehend, dass auch Sprünge über besetzte Adsorptionsplätze hinweg möglich sind. Im

Fall von H^* , der über Spillover auf die Trägeroberfläche gelangt ist, spielt außerdem die lokale Elektronendichte für die Bindung zum Träger und damit die Sprungwahrscheinlichkeit eine Rolle. Die Beschreibung der Oberflächendiffusion ist insgesamt im Vergleich zur Normaldiffusion deutlich komplexer, da spezifische Wechselwirkungen für die Elementarprozesse zu berücksichtigen sind. Für weitere Informationen hierzu sei auf die Literatur verwiesen [264].

Die Ausbildung eines geschlossenen Wasserfilms bei höheren Umgebungsfeuchten kann die Oberflächendiffusion dramatisch beeinflussen, da die direkte Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle mit der Oberfläche unterbunden werden kann. Wasser könnte dabei auch präadsorbierte Stoffe verdrängen. Hydrophobe Verbindungen wie die untersuchten Biozide würden auf Grund ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit nicht in der Bulkphase diffundieren, sondern sich an der Wasser-Gas-Grenzfläche fortbewegen. Diese Oberflächendiffusion kann auf Grund der unspezifischeren Wechselwirkung deutlich schneller erfolgen als die direkte Migration zwischen Oberflächenplätzen bei geringer Wasserbeladung. Eine nähere Diskussion der Konsequenzen für den Ablauf der Reaktion erfolgt im Abschnitt 8.1.3. Im Folgenden sollen Aspekte diskutiert werden, die besonders für die makroskopische Beschreibung der Diffusion in einem partikulären Schüttbett relevant sind.

8.10.1.2. Normaldiffusion und Fick'sche Gesetze

Die Diffusion in einem isotropen System wird durch die Fick'schen Gesetze beschrieben [144]. Dabei beschreibt das erste Fick'sche Gesetz den Fluss j als Funktion eines Konzentrationsgradienten, wobei eine massenbezogene oder eine molare Schreibweise für den Fluss j und die Konzentration $c(x,t)$ möglich sind. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Fluss und Konzentrationsgradient wird als Diffusionskoeffizient D bezeichnet. Die nachfolgenden Formeln geben den drei- und den eindimensionalen Fall an:

$$j = -D \nabla c \quad (10a) \qquad j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (10b).$$

Aus der Kontinuitätsgleichung (Erhaltung des Flusses ohne Erzeugung und Verschwinden von diffundierenden Spezies) ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c \quad (11a) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (11b),$$

das die Konzentration als Funktion des Ortes und der Zeit beschreibt.

Die Diffusionsgleichungen lassen sich für bestimmte Rand- und Anfangsbedingungen lösen, wobei nicht in jedem Fall analytische Lösungen existieren [144]. In der Regel müssen Vereinfachungen getroffen werden, um reale Situationen numerisch beschreiben zu können. Unter Ausnutzung von Symmetrien lassen sich die mehrdimensionalen Probleme teilweise auf eindimensionale zurückführen, wobei der Diffusionskoeffizient als zeitlich konstant sowie konzentrationsunabhängig angenommen wird. Für eine mehrdimensionale

Normaldiffusion, die auch als freie Diffusion bezeichnet wird, ist der Diffusionskoeffizient darüber hinaus richtungsunabhängig [264, 265].

8.10.1.3. Beschreibung der Diffusion in einem teilweise beladenen Schüttbett

Um die Diffusion in einem ausgedehnten und bis zu einer Grenzfläche bei $x = 0$ beladenem Schüttbett zu beschreiben, lässt sich ein einfaches eindimensionales Modell anwenden, das in Abb. 150 schematisch dargestellt ist. Es wird dabei angenommen, dass die Ausgangsbeladung in einem Teil des Bettes, B, räumlich konstant ist: $c_B(x < 0, 0) = c_{B,0}$ ($x < 0$). Im anderen Teil des Bettes ist die Konzentration zu Beginn Null: $c_A(x > 0, 0) = c_{A,0}$ ($x > 0$) = 0. Durch die Annahmen werden die Anfangsbedingungen für die Lösung der Differentialgleichung definiert. Weiterhin wird eine unendliche Ausdehnung des Bettes nach beiden Seiten postuliert, was die Randbedingungen entsprechend festlegt: $c_B(-\infty, t) = c_{B,0}$ und $c_A(\infty, t) = c_{A,0} = 0$. Die Diffusion durch die Grenzfläche verlaufe ungehindert, d.h. ohne Diffusionsbarriere. Die Konzentration an der Grenzfläche ist zu Versuchsbeginn als arithmetischer Mittelwert der Konzentrationsdifferenz $0,5(c_{B,0} - c_{A,0})$ festgelegt und beträgt somit $c_{B,0}/2$.

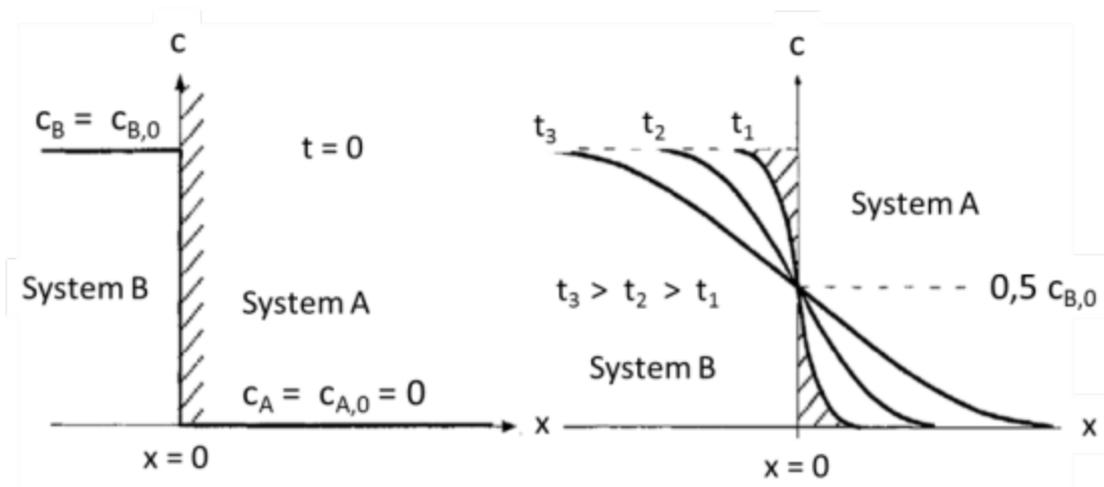


Abb. 150 Modell einer eindimensionalen Diffusion durch eine Grenzfläche bei einer aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen bestehenden Probe (nach [270])

Im einfachsten Fall ist von einer ungehinderten Diffusion durch die Grenzfläche auszugehen. Diese Annahme ist für ein quasiisotropes Modell eines partikulären Schüttbettes in guter Näherung gegeben. Es sei allerdings noch einmal darauf hingewiesen, dass für die Korn-Korn-Übergänge, die von diesem Modell nicht beschrieben werden, durchaus von Diffusionsbarrieren auszugehen ist. Für die Annahmen einer ursprünglich isotropen Schadstoffverteilung in einer Komponente und unendlich ausgedehnter Einzelkomponenten

in der von der Grenzfläche abgewandten Seite existiert eine analytische Lösung, die auf der Gauß'schen Fehlerfunktion beruht und durch numerische Näherungsverfahren berechnet werden kann. Für bekannte Ausgangskonzentrationen lässt sich dann durch die Bilanzierung der durch die Querschnittsfläche diffundierten Menge die effektive Diffusionskonstante bestimmen. Details dazu sind der Literatur zu entnehmen [264, 265, 270].

Das Modell wurde zur Abschätzung der effektiven Diffusion von DDT bzw. DDE auf Aluminiumoxid- und Silikagel-Trägern genutzt. Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Abschnitt 8.10.4. dargestellt. Es ist zu beachten, dass das Modell ein quasi-isotropes Schüttbett zur Grundlage hat. Die Tatsache, dass das betrachtete Volumen aus einzelnen Partikeln in einer bestimmten räumlichen Anordnung besteht und dass die Diffusion über Partikelgrenzen erfolgen muss, die wahrscheinlich für die Migration geschwindigkeitsbestimmend ist, werden hier vernachlässigt. Bevorzugte Diffusionswege, zum Beispiel entlang von Grenzflächen zur Wandung, würden demzufolge das Ergebnis ebenso verfälschen wie starke Inhomogenitäten hinsichtlich der Korn-Korn-Übergänge. Für die Interpretation der meisten Ergebnisse mit mechanischen Mischungen ist zu beachten, dass dort in der Regel nur sehr wenige Korngrenzen zu überwinden sind, um in zweikomponentigen Systemen einen synergetischen Effekt zu erzielen. Die Beschreibung der Diffusion entlang eines Schüttbettes impliziert hingegen die Migration über eine Vielzahl von Korngrenzen und die Beteiligung vieler einzelner Partikel. Ein weiterer wesentlicher Unterschied besteht zu den reaktiven Systemen, da dort durch die Abreaktion von ankommenden Edukten ein permanenter Konzentrationsgradient etabliert wird, während dies bei reiner Diffusion nicht der Fall ist. Die Massenflüsse sollten also bei vergleichbarer Geometrie in den Reaktionssystemen höher sein, wobei sich der Unterschied für längere Behandlungszeiten stärker bemerkbar macht als zu Beginn des Transportes nach Mischung der Komponenten.

8.10.2. Diffusion aus einer kondensierten DDT-Phase in ein poröses Metalloxid

Um das Diffusionsverhalten von DDT als Modellverbindung für Biozide in poröse Materialien zu detektieren, wurde die Eigenschaft von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ausgenutzt, diese Verbindung katalytisch in DDE umzuwandeln. Dazu wurde DDT aus einem Lösungsmittel als quasikristalliner Film in Aluminium-Pfännchen abgeschieden, wie sie auch für DSC-Untersuchungen (siehe folgender Abschnitt) genutzt werden. Der entstehende Film wurde mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver, das vorher mit der Umgebungsfeuchte in Gleichgewicht gebracht wurde, überschichtet (eingesetzte Partikelfraktion 45 ... 100 μm). Anschließend wurde das Pfännchen mit beiden Komponenten in Kontakt bei einer vorgewählten Temperatur unter N_2 -Atmosphäre gelagert. Die Präparation der DDT-Bulkphase aus einem Lösungsmittel brachte es mit sich, dass in den Ecken des Pfännchens schwer zugängliche DDT-Bereiche entstanden, die nicht im direkten Kontakt zu den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln standen. Vor der Extraktion wurden die Partikel vom Film getrennt und beide Fraktionen wurden separat extrahiert und mittels GC-MS analysiert. Schwankende Wiederfindungsraten sind darauf zurückzuführen, dass eine Trennung des Pulvers vom DDT-Film nicht in jedem Fall möglich war. Teilweise hafteten Teile des Films

noch an den Körnern, so dass sie bei der Extraktion als DDT den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln zugeordnet werden. Im Unterschied zu den in den Abschnitten 8.1. sowie 8.4. bis 8.9. beschriebenen Experimenten wurde hier also nur die Migration und, abgesehen von der spontanen DHC, keine Reaktion untersucht.

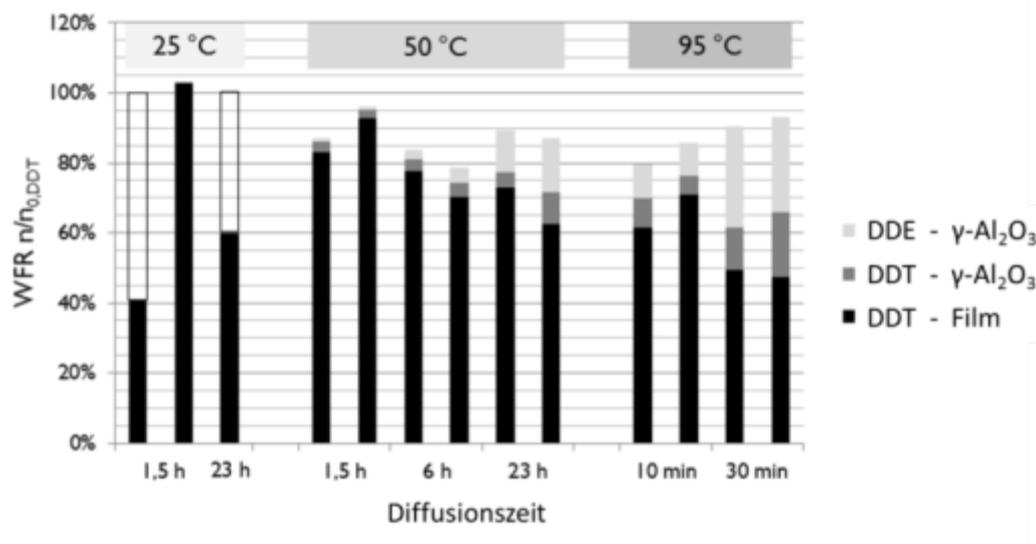


Abb. 151 Diffusion von DDT aus einer kristallinen Phase (Film) in eine darüber geschichtete pulverförmige $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe (A) bei unterschiedlichen Temperaturen und Versuchsdauern: Darstellung der Anteile von DDT im Kristallitfilm, im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und als aus DDT durch DHC gebildetes DDE im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Abb. 151 fasst die Resultate dieser Versuche zusammen. Bei einer Temperatur von 25°C war mit dieser Methode keine Migration zu den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln nachweisbar. Defizite zu den erwartenden Werten (schwarzer Rahmen in Abb. 151) sind auf eine unvollständige Erfassung des kristallinen DDT-Films zurückzuführen, da ein Teil bei der Trennung der Komponenten verlorenging. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu einer Reihe von Befunden mit zweikomponentigen Systemen (Abschnitt 8.5.), die eine signifikante DDT-Diffusion bereits bei Raumtemperatur nahelegen. Allerdings lag bei diesen Versuchen DDT meist in disperser Form und mit wesentlich geringerem Gesamtanteil vor. Dies lässt vermuten, dass weniger die Migration als vielmehr die Auflösung der Kristalle durch die niedrige Temperatur limitiert wird.

Bei 50°C ist bereits eine deutliche Auflösung der DDT-Phase mit anschließender Migration auf die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Komponente nachweisbar, was sich durch die Bildung von DDE klar manifestiert. Da das Eindringen in die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel langsam erfolgt und somit wahrscheinlich verfügbare katalytisch aktive Zentren nicht sofort erreicht werden, ist zusätzlich zum DDE noch DDT detektierbar. Hierbei kann es sich jedoch auch um DDT-Anteile handeln, die äußerlich an den Körnern haften und deshalb mit bei der Extraktion erfasst wurden. Erwartungsgemäß nimmt der DDT/DDE-Anteil im $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der Zeit zu.

Bei einer Gleichgewichtstemperatur von 95°C ist die Diffusion noch deutlich ausgeprägter und auch der Anteil von DDE in den γ -Al₂O₃-Körnern ist größer. Dies spricht für eine stärkere Einbeziehung des Porensystems mit DHC-aktiven Zentren gegenüber der äußeren Oberfläche mit gegebenenfalls anhaftenden DDT-Fractionen. Gegenüber dem Experiment bei 50°C war eine Erhöhung des mittleren Massenflusses nach 1 h um mehr als eine Größenordnung von $(0,28 \pm 0,05) \mu\text{g min}^{-1}$ auf $(3,8 \pm 0,4) \mu\text{g min}^{-1}$ zu verzeichnen. Die Berechnung einer Aktivierungsenergie auf Basis dieser Werte wäre zwar prinzipiell möglich und ergäbe einen relativ hohen Wert, wegen des großen Einflusses vieler Versuchsparameter (Anpressdruck, Lage der Partikel, Qualität der Kontaktpunkte) und der Schwierigkeit einer adäquaten Modellierung des Diffusionsprozesses (Rolle des Übergangs vom Film zu den Partikeln, thermodynamische Aspekte bei der Auflösung des Films, Beschreibung der Porendiffusion) soll hier jedoch auf eine nähere Interpretation des Verhältnisses verzichtet werden.

Vergleichsexperimente mit vorgetrockneten Proben (Trocknung des γ -Al₂O₃-Pulvers mit Silikagel im Exsikkator) ergaben etwas höhere Massenflüsse für DDT bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (z.B. 9,5 im Vergleich zu 7,1 $\mu\text{g min}^{-1}$ nach 30 min bei 95°C). Dies kann auf die Einstellung einer für die Diffusion optimalen Feuchte, ausgehend von der Ausgangsfeuchte in Luft, der so genannten Ausgleichsfeuchte, zurückzuführen sein. Die geringe Abweichung kann jedoch auch durch schwer kontrollierbare experimentelle Randbedingungen begründet sein. Insgesamt zeigen die Versuche jedoch, dass in einem relativ großen Temperatur- und Feuchtebereich eine Migration von DDT selbst aus reiner Phase in einen porösen Festkörper möglich ist, was eine Erklärung der Reaktionsergebnisse zur HDC an pulverförmigen Zweikomponenten-Systemen durch Diffusion von DDT bzw. DDE plausibel macht. Eine Übertragung auf geringere relative DDT-Anteile in den Systemen ist nicht nur auf Grund der zu mobilisierenden absoluten DDT-Mengen, sondern auch wegen der tendenziell größeren Anteile an dispers vorliegenden DDT-Molekülen plausibel.

8.10.3. Messungen mit Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie oder Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine analytische Methode, die es erlaubt, Phasenübergänge in Feststoffen zu erfassen. Sie basiert auf der Quantifizierung des Wärmeflusses zu einer Probe zur Realisierung eines festgelegten Temperaturprogrammes, wobei eine Referenzprobe parallel vermessen wird. Mit der DSC ist es möglich, Phasenübergänge erster Ordnung, die mit einer Wärmetönung verbunden sind, zu charakterisieren. Dazu gehört auch das Schmelzen einer kristallinen Phase wie beispielsweise DDT im Kontext dieses Projektes. Dies führt zum Auftreten eines endothermen Peaks in der DSC-Kurve, dessen Fläche zur Schmelzwäre proportional ist. Umgekehrt wird bei der Kristallisation die betragsmäßig gleiche Kristallisationswärme frei, was sich in einem exothermen Peak in der DSC-Kurve ausdrückt. Andere endotherme Prozesse wie die Desorption und Verdampfung von im Feststoff vorhandenem Wasser drücken sich ebenfalls in der DSC-Kurve aus, wobei derartige Peaks in der Regel deutlich breiter als Schmelzpeaks, die bei einer definierten Temperatur auftreten, sind.

Im Kontext des Projektes wurden umfangreiche DSC-Untersuchungen sowohl mit DDT als auch mit Azobenzol ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) an $\gamma-Al_2O_3$ und anderen porösen Festkörpern durchgeführt. Die Ergebnisse seien hier kurz zusammengefasst.

Die reinen Substanzen in Abwesenheit von porösen Materialien zeigten die erwarteten endothermen Schmelzpeaks als Phasenübergänge erster Ordnung, wobei die Flächen in den Thermogrammen den theoretischen Schmelzwärmen entsprachen.

Wasserhaltige poröse Materialien wiesen, in Abhängigkeit von ihrer Wasseraufnahmekapazität bzw. Hydrophobizität, relativ breite endotherme Desorptionspeaks durch die Freisetzung von physisorbiertem Wasser auf.

Wurden die schmelzenden Substanzen und der poröse Feststoff durch eine dünne Aluminiumfolie als strikte Diffusionsbarriere getrennt, so zeigten die Thermogramme erwartungsgemäß eine Superposition der Einzelpeaks ohne Wechselwirkung zwischen beiden Komponenten.

In weiteren Versuchsserien wurden dann die beiden Komponenten DDT bzw. Azobenzol und $\gamma-Al_2O_3$ in einer mechanischen Mischung beider Stoffe untersucht. Erstaunlicherweise trat bei der thermischen Analyse mittels DSC in diesem Fall zwar der endotherme Peak der Wasserverdampfung, nicht aber der Schmelzpeak von DDT bzw. Azobenzol auf. Ein ähnliches Verhalten wurde an einer Vielzahl von Proben mit porösen Systemen und DDT, aber auch Azobenzol oder Pyren als kristalline Substanzen gefunden. In allen Fällen war eine starke Reduzierung des Schmelzpeaks der organischen Verbindungen zu beobachten, in einigen Fällen verschwand der entsprechende Peak sogar komplett. Da bei einer Trennung der beiden Komponenten durch eine Diffusionssperre (Aluminiumfolie) dieser Effekt nicht zu beobachten war, ist die Hypothese einer langsamen Auflösung der Kristalle und einer anschließenden Diffusion der Substanzen in den porösen Träger die plausibelste Erklärung für das Phänomen.

Die Tatsache, dass das Zurückdrängen des Schmelzpeaks der organischen Substanz mit der Feuchte des porösen Feststoffs insofern korreliert, als in trockenen Proben ein Restpeak verbleibt, stimmt mit den experimentellen Befunden überein, dass eine gewisse Feuchte die Migration von DDT und anderen schwerflüchtigen organischen Verbindungen im $\gamma-Al_2O_3$ nach dem in Abschnitt 8.1.3. diskutierten Mechanismus unterstützt. Dies ist wahrscheinlich auf die Diffusion der hydrophoben Substanzen auf der Wasser/Gasphasen-Grenzfläche zurückzuführen.

Mit der DSC wurde eine Methode ermittelt, die es erlaubt, Diffusionsprozesse aus kristallinen Feststoffen in poröse Matrices quantitativ zu detektieren. Gleichzeitig zeigten die Untersuchungen an einer Vielzahl von ähnlichen Systemen, dass bei der Interpretation von Resultaten der DSC-Analytik in Bezug auf das Vorliegen kristalliner Phase mögliche Migrationsprozesse in poröse Begleitstoffe zu berücksichtigen sind. Nachteilig an der DSC-Methode im Zusammenhang mit der Interpretation der HDC-Ergebnisse ist der Umstand, dass die Probe hier definiert erwärmt werden muss, so dass keine Daten bei einer definierten Temperatur, beispielsweise bei 25°C, erhalten werden können.

8.10.4. Diffusionsuntersuchungen innerhalb eines partikulären Schüttbettes

Um einen effektiven Diffusionskoeffizienten für Schüttbetten abschätzen zu können, die aus Partikeln mit den in dieser Arbeit verwendeten typischen Durchmessern bestehen, wurden Langzeitversuche mit Festbetten geringer radialer Ausdehnung durchgeführt. Im vorliegenden Fall betrug der Durchmesser der Partikelschüttung, der dem Innendurchmesser des verwendeten Rohres entsprach, 1 mm. Dadurch war es möglich, die Diffusion in nur einer Dimension, entlang der Längsachse des Bettes, zu betrachten und dabei den in Abschnitt 8.10.1.3. vorgestellten Formalismus zur Auswertung zu benutzen. Wie bereits dort angemerkt, bezieht sich das Modell auf ein quasi-isotropes Bett ohne Inhomogenitäten hinsichtlich der Diffusionswege.

Die experimentelle Realisierung erfolgt durch Einbringen der Materialien in einen Schlauch aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Handelsname Teflon), der als inert gegenüber einer adsorptiven Wechselwirkung mit den diffundierenden Substanzen anzusehen ist. Es wurden zwei, durch eine senkrecht zur Achsenrichtung angeordneten Ebene getrennte, Komponenten im Schüttbett angeordnet. Eine Durchmischung wurde dabei weitestgehend vermieden. Eine der Komponenten war mit DDT mittels Imprägnierung beladen worden. Nach einer Kontaktzeit von 1 bis 75 Tagen wurden die Komponenten an der Grenzfläche wieder getrennt, indem der Schlauch wie in Abb. 152 gezeigt durchgeschnitten wurde. Anschließend erfolgte eine getrennte Extraktion und Analyse der beiden Schüttbettteile, wodurch der Massenfluss in den ursprünglich unbeladenen Teil ermittelt werden konnte. Mit Hilfe des in Abschnitt 8.10.1.3. vorgestellten Algorithmus wurde daraus der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} bestimmt.



Abb. 152 Bilder zur Versuchsdurchführung von Experimenten zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten in porösen Schüttbetten: PTFE-Schlauchabschnitte gefüllt mit Pd/ γ -Al₂O₃ (grau) bzw. γ -Al₂O₃ (weiß), beidseitig verschlossen mit Wasser und Teilung des Schlauchs mittels Skalpell 1 mm von der Grenze beider Komponenten versetzt

Zunächst wurde der experimentelle Fehler bestimmt, der durch eine Vermischung beider Fraktionen beim Befüllen und beim anschließenden Trennen der DDT-beladenen und der unbeladenen Schüttung entsteht. Dazu wurden die Schläuche befüllt und unmittelbar danach wieder getrennt. Generell waren die DDT-Gesamtwiederfindungsraten für die Versuche gut (in der Regel > 90 %). Bei diesem Versuch wurden insgesamt $(0,17 \pm 0,08) \mu\text{g}$

DDT in der unbeladenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Fraktion gefunden. Die Konzentration c_{DDT} in der ursprünglich imprägnierten Schüttung kann aus der Schüttdichte ($0,77 \pm 0,03$) g cm^{-3} und der DDT-Beladung ($2060 \mu\text{g g}^{-1}$) berechnet werden und beträgt $1,59 \text{ mg cm}^{-3}$. Damit entspricht die Masse von $(0,17 + 0,08) \mu\text{g}$ DDT (ca. 0,01 Ma.-%) in der unbeladenen Fraktion einer durchschnittlichen Ungenauigkeit beim Schneiden von 0,14 mm bei einer Länge der Fraktionen im Zentimeterbereich. Aus dem so bestimmten typischen Schnittfehler kann geschlussfolgert werden, dass ein effektiver Diffusionskoeffizient prinzipiell nur dann sinnvoll bestimmt werden kann, wenn die diffundierte Menge ein Vielfaches von $0,25 \mu\text{g}$ beträgt. Er repräsentiert in statistischer Weise die Einflüsse von Intrapartikeldiffusion und Interpartikelübergängen für eine Vielzahl von Schüttbettpartikeln. Dies setzt aber voraus, dass keine anderen experimentellen Artefakte wie bevorzugte Diffusionswege entlang der Schlauchinnenwände das Ergebnis beeinflussen.

In einer ersten Versuchsserie mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fraktion 45 ... 100 μm) wurden Schüttbetten mit zwei Teilbereichen, von denen einer mit DDT beladen war, in PTFE-Schläuchen untersucht. Die dabei ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten schwankten sehr stark und variierten dabei um mehr als eine Größenordnung, obwohl die Gesamtwiederfindungsraten meist zwischen 90 und 110 % lagen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Schnitte an der Grenzfläche zu ungenau erfolgten und deshalb in diesem Bereich hoher Konzentrationen Teilmengen des DDT der falschen Komponente zugeordnet wurden. Aus diesem Grund wurden bei weiteren Versuchen die Schnitte in Bereiche niedrigerer Konzentrationsgradienten in der ursprünglich unbeladenen Zone verlegt. Durch die geringeren Gradienten wurde zwar der Einfluss von Schnittfehlern zurückgedrängt, dafür musste jedoch in Kauf genommen werden, dass die absoluten DDT-Konzentrationen für die Auswertung deutlich geringer wurden. Tendenziell ergaben sich dabei effektive Diffusionskoeffizienten im Bereich von $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, die jedoch immer noch erheblich schwankten. Vergleichswerte in der Literatur sind sehr selten, ergeben jedoch wie im Fall des Bentonits teilweise noch höhere Werte (ca. $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ nach [271] bei einer spezifischen Oberfläche von $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einem Wassergehalt von 20 Ma.-%).

Die Versuche, die auch mit Silikagel wiederholt wurden, lieferten eine Abschätzung der effektiven Diffusionskoeffizienten dahingehend, dass eine Migration der Biozide in den untersuchten Systemen zur Erklärung der Reaktivität möglich erscheint. Für eine genauere Bestimmung dieses Wertes, ggf. auch in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur, sind weitere Untersuchungen notwendig, bei denen die experimentellen Randbedingungen noch genauer definiert und eingehalten werden müssen. Dies war jedoch nicht Gegenstand dieses Projektes.

8.11. Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus

8.11.1. Separation von kontaminierten Stoffen und Katalysator nach der Reaktion

8.11.1.1. Vorgehensweise

Ziel der Untersuchungen war es wiederum, den katalytischen Reaktionsweg für die Hydrodechlorierung (HDC) von DDT an realen Materialien, die auch im kunsthistorischen Bereich vorkommen, zu testen. Gleichzeitig sollten aber Aussagen darüber gewonnen werden, ob die Reaktion bevorzugt auf der belasteten Komponente oder der Katalysatorkomponente stattfindet. Aus diesem Grund wurden im Unterschied zu den vorangegangenen Versuchen (vgl. Abschnitt 8.8.) die beiden Komponenten (z.B. Textilgewebe und Katalysatorschüttung) vor der Extraktion getrennt und somit separat analysiert.

Die Reaktionsbedingungen wurden dabei so gewählt, dass, eine Übertragbarkeit der Resultate, die an Modellsystemen erzielt wurden, vorausgesetzt, ein möglichst großer Umsatz zu erwarten war. Dies bezog sich auf die relativ lange Behandlungszeit von 23 h, den Wasserstoffpartialdruck (1 bar, weniger relevant), die leicht erhöhte Reaktionstemperatur (50 C, Optimum zwischen erhöhter Diffusion und Verhinderung der Austrocknung der Probe bzw. der Desorption aktivierter Spezies) und die natürliche Ausgangsfeuchte der Proben. Die Feuchte des kontinuierlichen Gasstromes während der Reaktion wurde in diesem Fall nicht variiert. Es wurden, im Hinblick auf die Resultate der in Abschnitt 8.6. dargestellten Experimente, jeweils trockene Spül- und H₂-Beladungs-Gasströme verwendet. Pt/ γ -Al₂O₃ (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F) wurde ebenfalls als Standardkatalysator verwendet. Die Partikel (Fraktion 45 ... 100 μ m) wurden mit losem mechanischen Kontakt auf die Materialprobe so gegeben, dass deren Oberfläche komplett bedeckt war (zwischen 30 und 70 mg). Insofern war nur jeweils ein punktueller Kontakt zwischen kontaminierter Materialprobe und den Katalysatorpartikeln gegeben.

Eine Reaktion für das zweikomponentige System (DDT/Material und Pt/ γ -Al₂O₃) war nur zu erwarten, wenn entweder eine Diffusion des DDT auf den Pt/Träger-Katalysator erfolgte oder wenn reaktiver Spillover-Wasserstoff H* das Material erreichte. Die getrennte Analyse der Komponenten sowohl hinsichtlich der chlorierten und dechlorierten Kohlenwasserstoffe als auch hinsichtlich Chlorid erlaubte eine Zuordnung des Reaktionsortes, falls klare Unterschiede detektierbar wären. Eine deutlich umfassendere Reaktion im kontaminierten Material selbst wäre nur durch die Diffusion von H*-Spezies zu dieser Phase zu erklären. Umgekehrt würde das Auftreten der Reaktionsprodukte und von Chlorid stark für eine Reaktion in der Katalysatorphase sprechen.

Die Materialien wurden mit einer Lösung von DDT in Ethanol behandelt, die auf die Materialoberflächen durch Tropfen aufgebracht wurde. Die veränderte Prozedur wurde eingesetzt, da nach einer Analyse der Vorversuche (Abschnitt 8.3.2.) davon ausgegangen werden musste, dass bei der Verdampfung des Ethanols im Rotationsverdampfer DDT auch teilweise auf den Wänden des Glasgefäßes verblieb und somit die realen Konzentrationen in den Materialproben geringer war.

Die Extraktion wurde mit einer Mischung aus Toluol und Chloroform (Volumenverhältnis 1 : 1) bei Umgebungstemperatur durchgeführt, wobei dem Extraktionsmittel PCB als Standard zugesetzt wurde. Für die Textilien (Leinen und Seide) wurden Stücke von jeweils ca. 1 cm² imprägniert. Bei den Keramiken wurden Bruchstücke einer ähnlichen Ausdehnung verwendet.

Der Umsatz und die Selektivität der Reaktion wurden jeweils für zwei parallele Proben bestimmt, wobei der Mittelwert der Konzentrationen aus zwei Extrakten für die Auswertung verwendet wurde. Alle Werte wurden mit einer Referenzprobe (Extraktion der imprägnierten Probe ohne Gasbehandlung und Reaktion) verglichen. Ohne Gasbehandlung wurde kein signifikanter Umsatz von DDT gefunden.

8.11.1.2. Reduktive Behandlung von kontaminierter Seide mit separater Extraktion

Die Versuchsreihe umfasste jeweils zwei Parallelproben (Ausgangsfeuchte ca. 4,5 Ma.-%), die entweder nicht (Referenz) oder mit einem N₂- bzw. zusätzlich einem H₂-Gasstrom bei 50°C behandelt wurden. Bei diesem Versuch wurde zum Vergleich auch eine Langzeitbehandlung im trockenen inerten N₂-Gasstrom für 27 h durchgeführt.

Die als Referenzmessung extrahierte Ausgangsprobe wies erwartungsgemäß nahezu ausschließlich DDT auf (Abb. 153). Interessanterweise zeigten beide im Stickstoffstrom behandelten Proben eine starke Diffusion auf die Katalysatorkomponente, was auf Grund der DHC auf dem γ -Al₂O₃-Träger mit einer weitgehenden Transformation zu DDE verbunden war. Die Bildung des voll dechlorierten und hydrierten Produkts Cy₂-CH-CH₃ bei einer Vergleichsprobe ist wahrscheinlich durch vorhandenen Restwasserstoff im System zu Beginn der Spülung zu erklären. Für die Experimente mit dynamischer H₂-Behandlung ist ebenfalls eine hohe Mobilität des DDT zur Katalysatorkomponente zu konstatieren, was gut mit den Ergebnissen zur N₂-Behandlung korreliert. Das gebildete DDE wird jedoch bei reduktiver Behandlung nahezu vollständig zum Endprodukt Cy₂-CH-CH₃ umgesetzt, wenn man die während der Extraktion durch Luftkontakt gebildeten teiloxidierten Produkte (Cy₂-C=O und Cy₂-CH-CH₂OH) ebenfalls diesem Reaktionsweg zuschreiben würde. Bei dem Probenpaar mit höherem Umsatz erfolgt wahrscheinlich in signifikantem Umfang eine Rückdiffusion zum Leinen, denn weder das komplett dechlorierte und hydrierte Produkt Cy₂-CH-CH₃ noch DDE dürften auf der Seide gebildet worden sein. In der Parallelprobe ist die Mobilität offenbar geringer ausgeprägt gewesen, wofür unterschiedliche Faktoren wie lokale Feuchten oder Qualität der Kontaktstellen relevant gewesen sein können. Während DDE durch DHC entstanden ist, ist das Vorhandensein von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ (DDD) auf der ursprünglich kontaminierten Seide interessant und könnte für einen anderen Reaktionsmechanismus über Spillover-H* sprechen. Dies wurde bereits im Zusammenhang mit anderen Ergebnissen bei Pt-Katalysatoren diskutiert. Dagegen spricht allerdings, dass dieses Produkt auch für die Proben mit ausschließlicher N₂-Behandlung beobachtet wurde, was angesichts der fehlenden Wasserstoffquelle erstaunlich ist. Insofern könnte die Chlorsubstitution auch direkt mit Reaktionspartnern in der Seide erfolgt sein, ohne dass am Pt gebildete H*-Spezies

hierfür eine Rolle spielen. Für die Proben mit H₂-Behandlung wäre neben der Hydrierung von DDE auch die Bildung von (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ (DDD) direkt aus DDT am Pt-Cluster eine Hypothese, während die anderen Produkte über den Reaktionsweg via DDE entstehen würden. Diese Interpretation und das beobachtete Verhältnis zwischen Cy₂-CH-CH₃ und (Cl-Ph)₂-CH-CHCl₂ (DDD) wären angesichts der hohen Effizienz einer DDE-Bildung durch DHC während der Diffusion über den γ-Al₂O₃-Träger denkbar. Für die weitere Aufklärung der Ursachen der beobachteten Selektivitäten an den platinhaltigen Systemen sind jedoch noch weitere Studien notwendig.

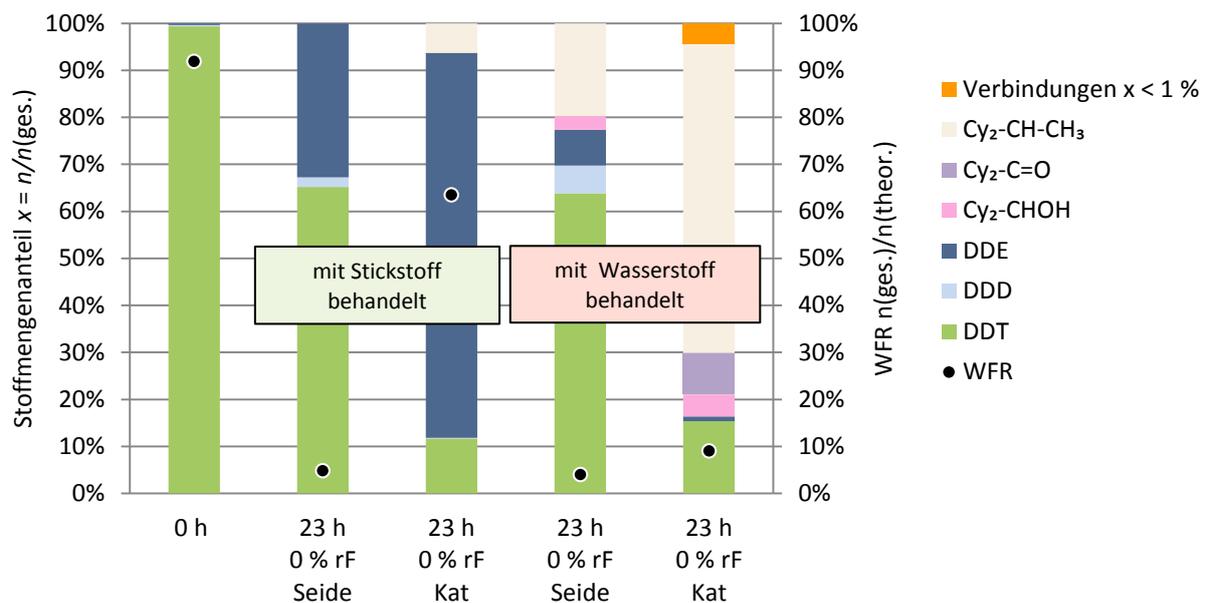


Abb. 153 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten Seide, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/γ-Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, trockener H₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, separate Analyse beider Komponenten (Seide und Pt/γ-Al₂O₃), analoges Referenzexperiment mit N₂-Beladung, dargestellt sind Mittelwerte von zwei Parallelproben (molarer Stoffmengenanteil und WFR)

Der präferenzielle Umsatz in der Pt/γ-Al₂O₃-Komponente wurde durch die Chlorid-Analytik mittels IC bestätigt, da Cl⁻ vor allem auf diesen Partikeln nachgewiesen wurde.

8.11.1.3. Reduktive Behandlung von kontaminiertem Leinen mit separater Extraktion

Eine analoge Versuchsserie mit Verwendung von Leinen anstelle von Seide zeigt prinzipiell dasselbe Verhalten, wie es im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurde. Die Ausgangsfeuchte betrug in diesem Fall 4,6 Ma.-%. Insgesamt sind die Wiederfindungsraten hier deutlich höher, was eine Auswertung hinsichtlich Stoffumsatz und Selektivität erleichtert.

Sieht man von gebildeten Spuren von $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ (DDD) ab, so zeigt Leinen keinerlei Aktivität für eine Umwandlung von DDT zu DDE, wie insbesondere die Referenzproben in Abb. 154 zeigen. Bereits im Stickstoffstrom erfolgt über die Versuchszeit von 27 h bei einer Temperatur von 50°C eine deutliche Diffusion von DDT zur Katalysatorkomponente, was zu Bildung von DDE führt. Der geringe DDE-Anteil im Leinen ist wahrscheinlich auf Rückdiffusion zurückzuführen. Eine analoge Wasserstoffbehandlung führt für beide Vergleichsproben zu einem nahezu vollständigen Umsatz der mobilen DDT-Fraktion und, wie für Pt-Katalysatoren typisch, zum dechlorierten und hydrierten Produkt $\text{C}_2\text{-CH-CH}_3$. Während der Behandlung bei 50°C für 27 h wurde etwa die Hälfte des aufgetragenen DDT im Hinblick auf die Katalysatorkomponente mobilisiert. Wie bereits das Vorexperiment mit Seide zeigt dieser Versuch eindeutig eine bevorzugte Reaktion auf der Katalysatorkomponente mit vorangegangener Diffusion von DDT zu den Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Durch die separate Extraktion lässt sich allerdings nicht verlässlich unterscheiden, ob die Reaktion ausschließlich an den Pt-Clustern abläuft oder ob auch der Träger als Reaktionsort relevant ist. Das Produktspektrum legt jedoch keine Rolle von H^* -Spillover-Spezies für die Reaktion nahe.

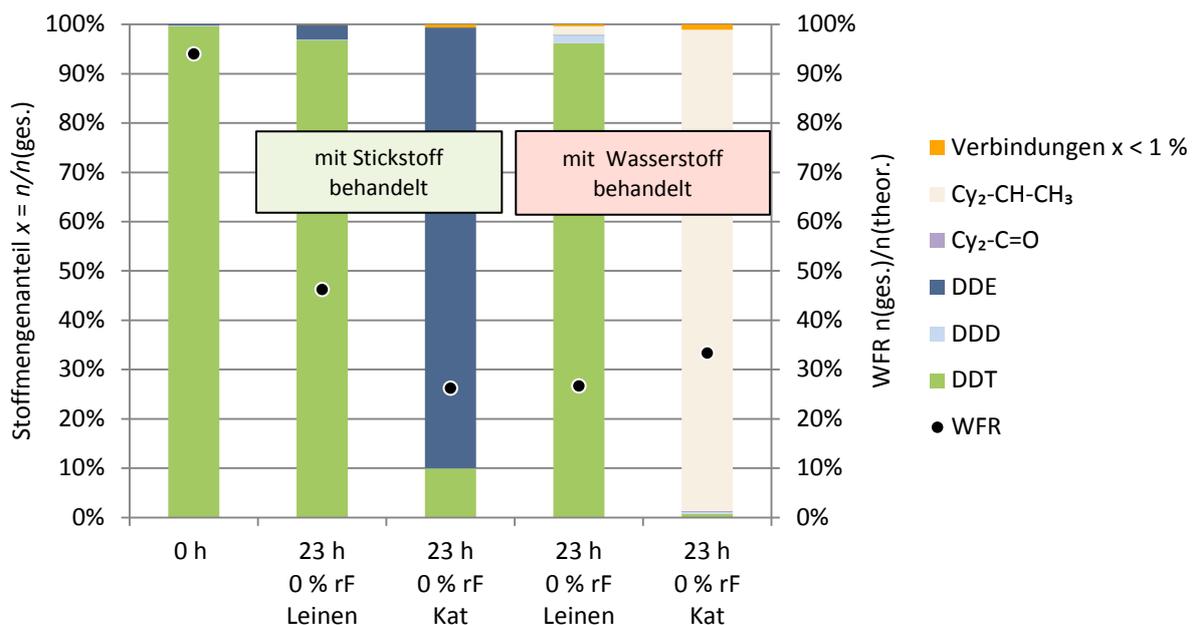


Abb. 154 Reduktive Behandlung eines mit DDT imprägnierten Leinenstoffs, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, trockener H_2 -Volumenstrom ca. 22 ml min^{-1} , separate Analyse beider Komponenten (Leinen und Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

In einem weiteren Experiment wurde die Behandlung im Stickstoffstrom bei Raumtemperatur, allerdings über eine deutliche längere Dauer von ca. 18 Tagen durchgeführt (Abb. 155). Die Verhältnisse hinsichtlich des DDT/DDE-Verhältnisses für Leinen und Katalysator unterschieden sich hier kaum von dem bei 50°C über 23 h durchgeführten Versuch. Dies zeigt einerseits, dass eine Diffusion auch bei Raumtemperatur möglich ist,

andererseits aber, dass eine komplette Reinigung der Leinen-Probe auf diesem Weg einer reinen Migration nicht möglich ist und dass auch die Rückdiffusion von DDE beschränkt bleibt. Zwar ist es theoretisch möglich, dass die längere Migrationszeit durch die höhere Temperatur beim Vorexperiment praktisch genau kompensiert wird, es ist jedoch auch wahrscheinlich, dass *de facto* ein stabiler Verteilungszustand von DDT und DDE auf Grund von besetzten Adsorptionsplätzen erreicht ist, auch wenn der Grenzfall für unendlich lange Reaktionszeiten zu einer kompletten DDE-Bildung und einer Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen führen müsste. Eine alternative Interpretation wäre, dass es zwei Fraktionen von DDT in der Leinenprobe gibt, welche eine sehr unterschiedliche Mobilität aufweisen. Es würde dann nur die eher mobile Fraktion umgesetzt, wobei bereits die kurze Reaktionszeit ausreicht. Die andere, immobile Fraktion ist hingegen für die HDC-Reaktion praktisch nicht zugänglich. Diese Interpretation würde den Mechanismus über Schadstoffdiffusion stützen, während beim Spillover-Mechanismus wahrscheinlich beide Fraktionen von DDT durch die H*-Spezies erreicht werden müssten.

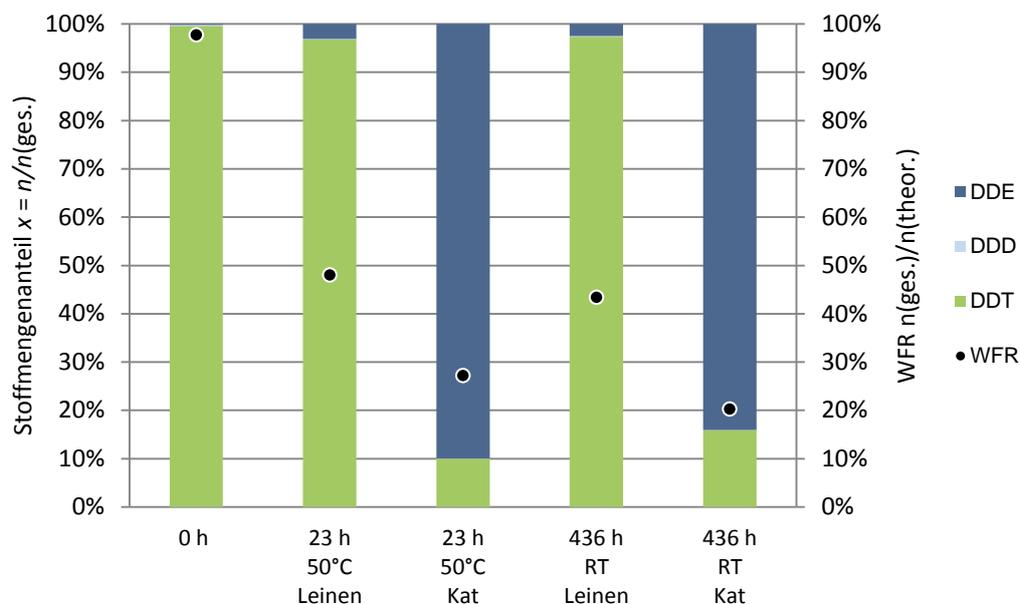


Abb. 155 Inertgasbehandlung einer mit DDT imprägnierten Leinen, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h bzw. Raumtemperatur für 436 h, trockener N₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, separate Analyse beider Komponenten (Leinen und Pt/ γ -Al₂O₃)

8.11.1.4. Reduktive Behandlung von kontaminierter Keramik mit separater Extraktion

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden Keramikfragmente mit einer ethanolischen DDT-Lösung durch Auftropfen gezielt kontaminiert, wobei das Lösungsmittel bei Raumtemperatur schnell verdampfte. Zurück blieb eine inhomogene DDT-Beladung, die als Ganzes durch Aufstreuen eines Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysators (1 Ma.-% Pt, Pt-F) und Wasserstoffbehandlung bei 50°C für 23 h behandelt wurde. Vor und nach der H₂-Beladung wurde die Probe jeweils für 2 h mit N₂ gespült. Es wurden zwei verschiedene Keramikproben (rot und gelb, vgl. Abb. 141

(f) und (g)) untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse für jeweils zwei Parallelversuche sind in den Abb. 156 und 157 zusammengefasst.

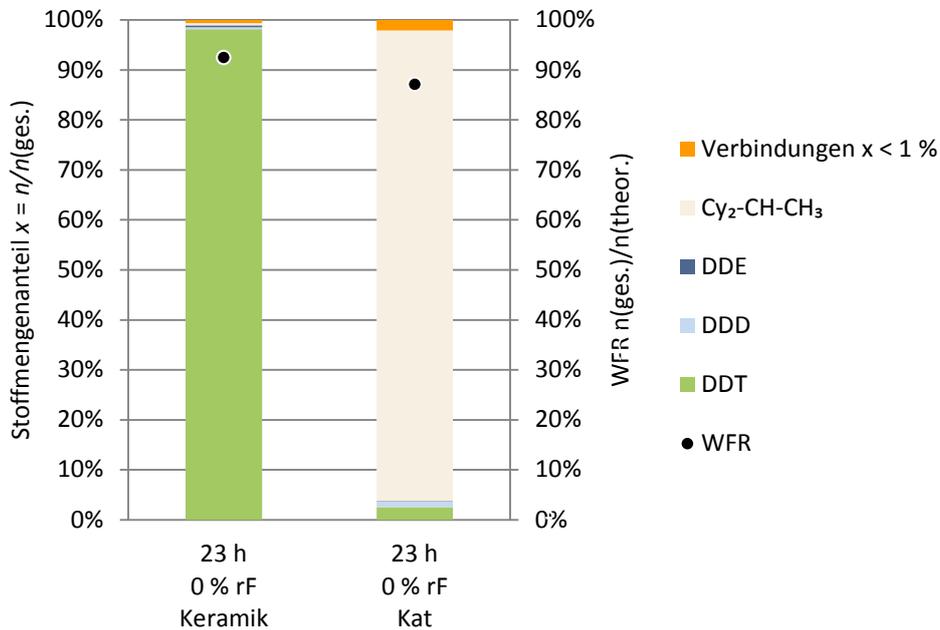


Abb. 156 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten gelben Keramik, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, trockener H₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, separate Analyse beider Komponenten (Keramik und Pt/ γ -Al₂O₃)

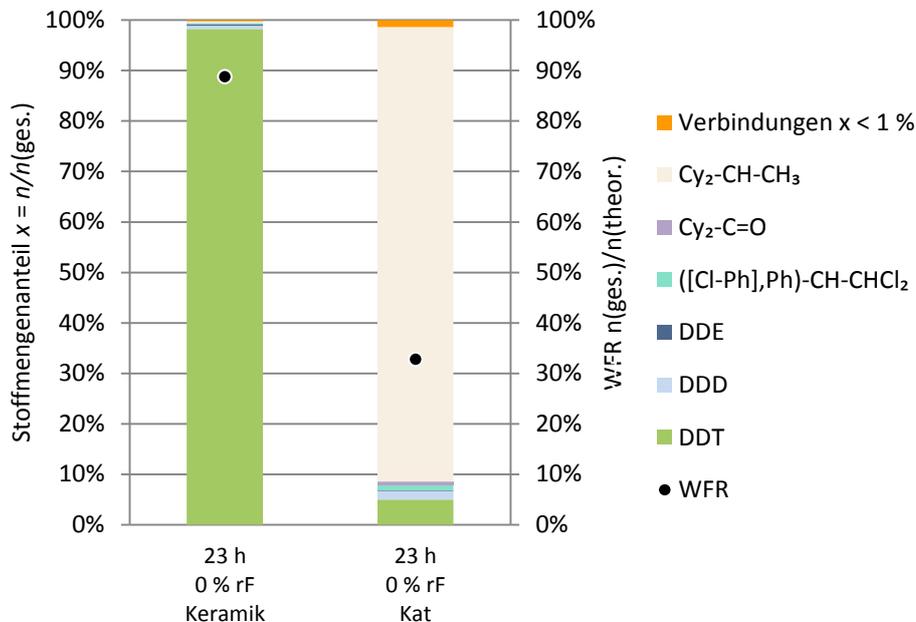


Abb. 157 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten roten Keramik, bedeckt mit einem pulverförmigen Pt/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, trockener H₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, separate Analyse beider Komponenten (Keramik und Pt/ γ -Al₂O₃)

Die Ergebnisse unterschieden sich für die beiden Keramikproben kaum. Auf der Keramik blieb DDT weitgehend erhalten, was sowohl auf die Ausbildung von DDT-Kristallen als auch auf das Fehlen katalytischer Zentren für die DHC zurückzuführen sein kann. Die Transformation von DDT zu DDE auf dem γ - Al_2O_3 -Träger scheint wahrscheinlich, ist jedoch auf Grund der praktisch vollständigen Reaktion zum Zielprodukt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ nicht direkt nachweisbar. Das Auftreten von teilchlorierten Produkten wie $(\text{Cl-Ph})_2\text{-CH-CHCl}_2$ (DDD) wurde bereits im Zusammenhang mit den analogen Experimenten mit anderen Materialien diskutiert. Spuren von Produkten auf der Keramik lassen auf eine gewisse Rückdiffusion nach der Reaktion in der Pt/ γ - Al_2O_3 -Komponente schließen. Insgesamt finden eine DDT-Abreinigung der Keramikoberfläche zu ca. 25 % bis 50 % und eine praktisch vollständige Transformation des DDT zum gering toxischen, vollständig dechlorierten und hydrierten Produkt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ statt.

Bei der zum Pt-Katalysator alternativen Verwendung eines Pd/ γ - Al_2O_3 -Katalysators (Metallgehalt 1 Ma.-%, Pd-D, Siebfraktion 45 ... 100 μm) und prinzipiell gleicher Versuchsdurchführung zeigte sich ein etwas verändertes Bild hinsichtlich des Produktspektrums (Abb. 158, Skalierung für DDT beachten). Dass in diesem Fall die Imprägnierung der Probe mit DDT in Aceton anstelle von Ethanol erfolgte, dürfte diesbezüglich nicht relevant sein, da das Lösungsmittel vollständig verdampfte und keine Reaktionen mit dem Lösungsmittel beobachtet wurden. Für den Umsatz offenbar relevanter war die Verwendung von feuchten Gasströmen (rF 100 % bei Raumtemperatur) anstelle von wasserfreien Gasen bei den Vorversuchen. Dies ist wahrscheinlich die Ursache dafür, dass bei diesem Katalysator eine signifikante, jedoch deutlich schwächer ausgeprägte Mobilität von DDT zur Katalysatorphase beobachtet wurde. Der Anteil des DDT, der nach dem Versuch in der Katalysatorphase nachgewiesen wurde, unterschied sich nicht wesentlich zwischen den Proben, bei denen die glasierten bzw. die unglasierten Probenseiten imprägniert wurden. Das Auftreten von sauerstofffunktionalisierten Produkten wie $\text{Ph}_2\text{-C=O}$, $(\text{Ph,Cy})\text{-C=O}$ und $\text{Ph}_2\text{-C(OH)-CH}_3$ ist wiederum auf Oxidationsprozesse während der Extraktion in Luft zurückzuführen. Das Auftreten von $\text{Ph}_2\text{-CH-CH}_3$ ist typisch für Pd-Katalysatoren, eine Weiterhydrierung zum Hauptprodukt $\text{Cy}_2\text{-CH-CH}_3$ ist auf die lange Reaktionszeit zurückzuführen. Teilweise ist noch $\text{Ph}_2\text{-C=CH}_2$ zu beobachten, was für den Reaktionsweg über DDE, vermittelt durch die DHC am γ - Al_2O_3 , spricht.

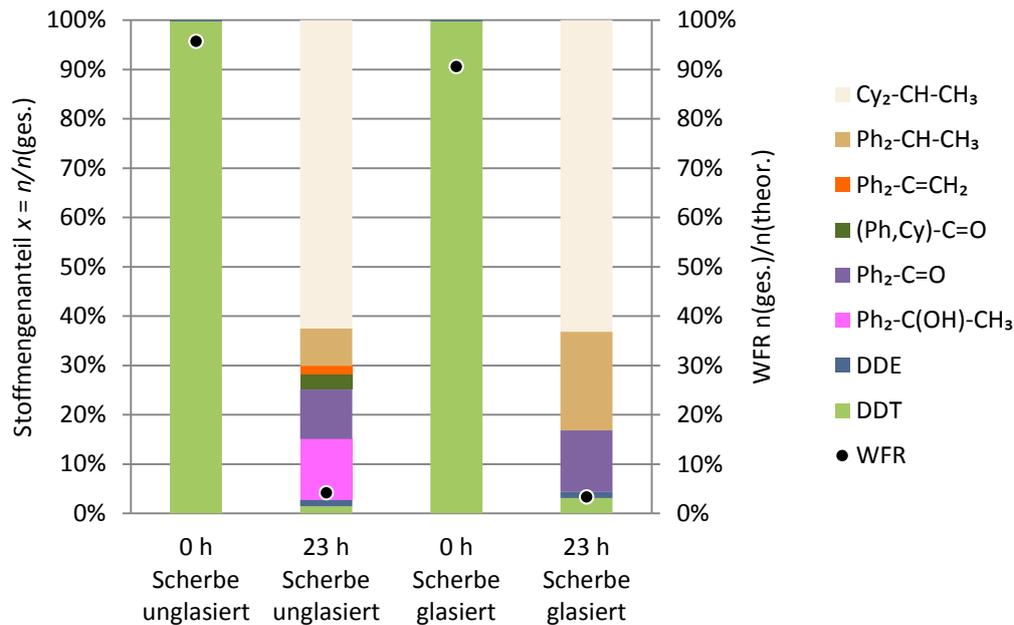


Abb. 158 Reduktive Behandlung einer mit DDT imprägnierten roten Keramik, bedeckt mit einem pulverförmigen Pd/ γ -Al₂O₃-Katalysator (Pd-Gehalt 1 Ma.-%, Pd-D), im Reaktor F3 bei einer Temperatur von 50°C für 23 h, trockener H₂-Volumenstrom ca. 22 ml min⁻¹, separate Analyse beider Komponenten (Keramik und Pd/ γ -Al₂O₃)

Die Interpretation wird durch die Chloridmessungen bestätigt, die zeigten, dass das entstandene Chlorid vor allem auf der Katalysatorkomponente verblieb.

8.11.1.5. Zusammenfassende Einschätzung der Resultate mit separater Extraktion

Die dargestellten Experimente zeigen, dass sowohl die Reaktionsprodukte als auch die durch die HDC und DHC gebildeten Chloridionen bevorzugt auf der metallhaltigen γ -Al₂O₃-Komponente zu finden waren. Dies unterstützt stark die Hypothese eines weitgehend diffusionsbasierten Reaktionsweges nach dem in Abb.114 dargestellten Schema. Unabhängig vom ursprünglich imprägnierten Material ist damit DDE als unmittelbare Ausgangssubstanz für die Reaktionen am Metall (Pt oder Pd) anzunehmen. Trotz des Verbleibs der Reaktionsprodukte auf der porösen Katalysatorkomponente ist eine gewisse Rückdiffusion von Reaktionsprodukten auf die Matrix zu konstatieren. Zur Erreichung höherer Abreicherungsgrade ist wahrscheinlich eine Wiederholung der Behandlung sinnvoll. Allerdings ist es auch möglich, dass dies erfolglos bleibt, wenn ein Teil des Schadstoffs in den präparierten Materialien immobil ist. In einem solchen Fall könnten die Reaktionen einer Dechlorierung bzw. einer Hydrierung nur über einen Spillover-Mechanismus durch migrierende H*-Spezies ablaufen. Einige der bisher dargestellten Experimente ergaben Hinweise für das simultane Auftreten dieses Reaktionsweges. Die nachfolgend dargestellten Versuche sollten darüber Aufschluss geben, ob eine Spillover-basierter Reaktionsweg auch direkt nachgewiesen werden kann.

8.11.2. Nachweis eines Reaktionsweges über Wasserstoff-Spillover

8.11.2.1. Motivation und Vorgehensweise

Bei den vorangegangenen Versuchen, insbesondere an zweikomponentigen Proben, ergaben sich mehrere Hinweise auf einen Reaktionsweg über H*-Spillover, d.h. einen signifikanten Anteil einer Reaktivität abseits der katalytisch aktiven Metallcluster. Ein klarer Nachweis war bei diesen Experimenten jedoch nicht möglich, da parallel immer eine Diffusion der Kontaminanten zum Metallcluster und eine Reaktion an dessen Oberfläche möglich war. Um die Hypothese einer Reaktion direkt mit Wasserstoff-Spilloverspezies auf der Oberfläche beweisen zu können, wurden gezielte Untersuchungen durchgeführt, bei denen eine Reaktion auf der Metalloberfläche ausgeschlossen werden konnte.

Hierzu wurden zuerst die beiden Komponenten, DDT-imprägniertes Material und katalytische Komponente, voneinander mit einem Abstand von mehr als 10 mm separiert und getrennt mit Wasserstoff überströmt. In dieser Phase konnte kein aktivierter Wasserstoff zum Schadstoff gelangen und auch eine Migration des DDT bzw. des DDE zu den Metallclustern war ausgeschlossen. Es konnte also keine Reaktion, weder über den diffusions- noch über den spilloverbasierten Reaktionsweg erfolgen. Allerdings waren während dieser Phase eine Aktivierung des Wasserstoffs und eine Diffusion auf den Katalysatorträger möglich (primärer Spillover, vgl. Abschnitt 8.1.2.). Der Träger diente damit als Speicher für adsorbierte H*-Spezies (Reservoir). Anschließend wurde der Katalysator durch die Chemisorption von CO auf der Metalloberfläche vergiftet, wobei auf einen inerten Trägergasstrom (He) umgeschaltet wurde (vgl. Abschnitt 5.5.2.). Danach verblieb die Probe mit ihren beiden noch getrennten Komponenten unter He-Atmosphäre. Anschließend wurden die beiden Komponenten durch intensives Schütteln homogen durchmischt, wodurch es zu einem direkten Kontakt zwischen kontaminierten, DDE-haltigen und katalytisch aktiven Partikeln kam. Dies erlaubte eine Diffusion sowohl von H* als auch von DDE. Durch die wasserstofffreie Atmosphäre und die Desaktivierung des Katalysators waren in dieser Phase jedoch weder eine Neubildung von H* noch eine Reaktion auf der Metalloberfläche möglich. Die Bildung von Produkten einer Reduktion wäre deshalb ein klares Indiz für das Vorhandensein aktivierter H*-Spezies auf der Oberfläche, die während der H₂-Behandlungsphase gebildet wurden und durch Spillover ein Reservoir aktivierter Spezies formten. Die zur Verfügung stehende Menge an H* ist in diesem Fall allerdings deutlich geringer als unter den Standardreaktionsbedingungen mit einem möglichen kontinuierlichen Spillover-Prozess. Dies ist bei der Bewertung der Konzentration von Reaktionsprodukten zu berücksichtigen.

8.11.2.2. Nachweis einer Spillover-basierten HDC-Reaktion auf dem Träger

Im vorliegenden Fall wurde eine mit DDT-imprägnierte γ -Al₂O₃-Probe (DDT-Gehalt 2 Ma.-%) verwendet, die bereits einige Monate gelagert worden war. Möglicherweise erklärt dies das

Vorhandensein von $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=O}$ und $(\text{Cl-Ph})_2\text{-C=CHCl}$ bereits in den Referenzproben. Die Probe wurde in einem U-Rohr im BELCAT-Durchflussreaktor (F2, Abschnitt 5.4.4.3.) platziert. Als Katalysator wurde $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F) verwendet. Ursprünglich waren beide pulverförmige Proben durch einen Abstand von mehr als 10 mm getrennt. Nach einer Spülung über 60 min mit N_2 erfolgten eine H_2 -Spülung für 22 h und eine erneute N_2 -Spülung für 30 min, jeweils bei Raumtemperatur mit einem Volumenstrom von 50 ml min^{-1} . Danach wurde der Edelmetallkatalysator nach dem Standardverfahren (vgl. Abschnitt 5.5.2.) durch CO-Pulse im He-Strom (10 Vol.-%, ebenfalls 50 ml min^{-1}) vergiftet. Nach diesem Regime kann davon ausgegangen werden, dass weder in der Gasphase noch auf der Metalloberfläche Wasserstoff vorhanden ist. Nur adsorbierter Spillover- H^* verbliebe unter diesen Bedingungen im System und bildete ein Reservoir an aktiviertem Wasserstoff.

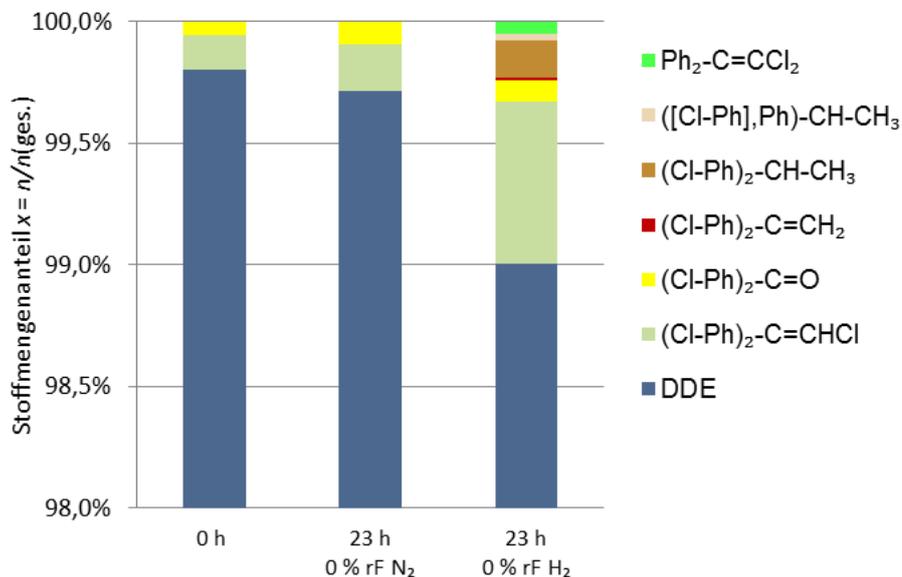


Abb. 159 Reaktion von Spillover- H^* im Reaktor F2 mit durch DHC gebildetem DDE aus einer DDT-imprägnierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe (DDT-Gehalt 2 Ma.-%) nach Bildung des H^* -Reservoirs an einem $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Pt-Gehalt 1 Ma.-%, Pt-F) mit den Prozessschritten: **(1)** N_2 -Spülung der separierten Komponenten (60 min), **(2)** H_2 -Behandlung der separierten Komponenten (22 h), **(3)** N_2 -Spülung der separierten Komponenten (30 min), **(4)** CO-Vergiftung bei separierten Komponenten (10 Vol.-% CO in He, mehrere Pulse innerhalb von 60 min, abschließend He-Spülung), **(5)** intensives Durchmischen der beiden Komponenten durch Schütteln, **(6)** Reaktion im abgeschlossenen Zustand in einer Glovebox für 23 h – gesamtes Experiment bei Umgebungstemperatur, Gasströme 50 ml min^{-1}

Anschließend erfolgte eine intensive Vermischung der pulverförmigen Proben durch Schütteln, wodurch sich eine mechanische Mischung analog der zweikomponentigen Proben bildete. Als Gasphase verblieb nach der Spülung reines Helium im System. Die Mischprobe wurde dann für 23 h im geschlossenen Zustand bei Umgebungstemperatur in einer Glovebox

mit Stickstoffatmosphäre gelagert. In dieser Zeit konnte eine Reaktion der H^* mit dem adsorbierten Schadstoff DDE erfolgen. Anschließend wurde die mechanische Mischung extrahiert und analysiert. Abb. 159 zeigt das Ergebnis als Mittelwert von zwei analogen Experimenten. Als Referenz wurden unbehandelte Proben und Proben, die nur einer Stickstoffbehandlung ohne Wasserstoffbehandlung unterzogen wurden, vermessen. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abb. 159 dargestellt.

Die Auswertung der Experimente zeigt deutlich die Bildung von spezifischen Produkten für die Proben mit Spillover-Aktivierung. Zwar ist auf Grund des geringen Reservoir an H^* der Umsatz gering, die typischen Produkte zeigen aber, ausgehend von DDE, sowohl eine Dechlorierung (im Fall von $Ph_2-C=CCl_2$ und $([Cl-Ph],Ph)-CH-CH_3$ am aromatischen Ring und im Fall von $([Cl-Ph],Ph)-CH-CH_3$, $(Cl-Ph)_2-CH-CH_3$ und $(Cl-Ph)_2-C=CH_2$ an der aliphatischen Gruppe) als auch eine Hydrierung an der aliphatischen Gruppe (im Fall von $([Cl-Ph],Ph)-CH-CH_3$ und von $(Cl-Ph)_2-CH-CH_3$). Somit ist für H^* keine ausgeprägte Selektivität erkennbar. Berücksichtigt man, dass im Fall der Reaktion von adsorbiertem Spillover-Wasserstoff auf dem Träger die lokalen Zentren und die lokalen elektronischen Eigenschaften des Materials eine Rolle spielen können, so scheint die Variabilität hinsichtlich der Reaktionsprodukte erklärbar. Weitere Untersuchungen sind allerdings notwendig, um die spezifischen Merkmale des Reaktionsweges über H^* -Spillover aufzuklären und gegebenenfalls für eine Dekontamination im Hinblick auf chlorhaltige Biozide nutzbar zu machen.

8.11.2.3. Abschätzung des Reservoirs an gebildeten Spillover-Spezies H^*

Aus den gemessenen Umsätzen kann die Menge von Spillover- H^* -Spezies abgeschätzt werden, die während der Wasserstoffbeladung auf der $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Komponente gebildet wurden und nach dem Evakuieren und der Vergiftung der Pt-Cluster durch CO auf der Oberfläche verblieben. Dieses Reservoir von aktiviertem Wasserstoff H^* stand nach der Mischung mit einer DDT-beladenen Komponente für HDC- und Hydrierreaktionen zu Verfügung. Es kann davon ausgegangen werden, dass nach der Imprägnierung eine vollständige Umwandlung von DDT durch DHC in DDE erfolgte. Potenziell bereits auf der Probe vorhandene Verbindungen, die auch in der Referenzprobe zu finden waren, wurden aus der Bilanz ausgenommen, so dass nur Produkte, die unter Reaktion von H^* entstanden, berücksichtigt wurden. Dies betrifft nicht nur die in ähnlicher Konzentration vorhandene Verbindung $(Cl-Ph)_2-C=O$, sondern auch $(Cl-Ph)_2-C=CHCl$, obwohl deren Konzentration bei der Probe mit Spillover-Behandlung größer war. Durch Reaktion mit H^* gebildete Verbindungen waren jedoch insbesondere $Ph_2-C=CCl_2$, $([Cl-Ph],Ph)-CH-CH_3$, $(Cl-Ph)_2-CH-CH_3$ und $(Cl-Ph)_2-C=CH_2$ (Abb. 159).

Für die Substitution von Cl wurde der Verbrauch von einem aktivierten H^* , für die Hydrierung einer Doppelbindung die Reaktion von zwei H^* aus dem Reservoir adsorbierter Spillover-Spezies postuliert. Daraus ergibt sich eine verbrauchte H^* -Gesamtmenge von $15,4 \mu mol$ im Reaktionssystem. Dieser aktivierte Wasserstoff war ursprünglich auf dem Träger des $Pt/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysators vorhanden, verteilte sich jedoch nach dem Mischen über

die gesamte Probe und reagierte mit DDE. Aus dem beobachteten Gesamtverbrauch und der spezifischen Oberfläche der Pt/ γ -Al₂O₃-Komponente ergibt sich eine massenbezogene Konzentration für H* von 187 nmol g⁻¹ und unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche eine Oberflächenkonzentration von $3,7 \times 10^{10}$ H* cm⁻². Dieser Wert würde aber voraussetzen, dass das gesamte H*-Reservoir durch die beobachtete Reaktion (HDC und Hydrierung) aufgebraucht wurde. Insofern ist die Konzentration der Spillover-Spezies vor der Reaktion wahrscheinlich höher als der berechnete Wert anzusetzen. Wenn man annimmt, dass ein Teil des (Cl-Ph)₂-C=CHCl unter Spillover-Bedingungen ebenfalls über diesen Reaktionsweg gebildet wurde, ist die Konzentration der H*-Spezies ebenfalls noch höher anzusetzen (ca. 5×10^{10} H* cm⁻²). Allerdings waren aus präparativen Gründen die Zahl der DDT-Moleküle und damit auch der mögliche Umsatz durch limitierte Oberflächenbedeckung auf der γ -Al₂O₃-Komponente in Relation zur Anzahl von Pt-Atomen im System begrenzt. Somit war die bestimmte Zahl von H*-Spezies deutlich geringer als die Zahl der Pt-Oberflächenatome, was bei einer unvollständigen Vergiftung auch eine Speicherung der H* auf den Metallclustern in für die Reaktion relevantem Umfang ermöglichen würde. Insofern sind in jedem Fall weitere Untersuchungen notwendig, um den Spillover-Mechanismus näher zu evaluieren.

Legt man das Modell einer Stabilisierung von H* auf der Oberfläche durch einen Ladungstransfer (in diesem Fall einen partiellen Elektronentransfer vom H* zum Träger) zugrunde [166], so gibt dieser Wert der H*-Oberflächenkonzentration einen Anhaltspunkt hinsichtlich der mobilisierbaren Ladungen im γ -Al₂O₃-Träger des Katalysators. Da das poröse Aluminiumoxid als guter Isolator anzusehen ist, dürften diese Ladungen mit Defektzuständen korrelieren. Dieser Wert liegt etwa um zwei Größenordnungen unter dem, der für oberflächengebundene aktive Sauerstoffspezies (wahrscheinlich O⁻) mit Hilfe einer Oxidation von CO aus dem Sauerstoffreservoir ermittelt wurde [154]. Allerdings kann dieser Vergleich nur als Indiz für in beiden Fällen auftretende Ladungstransfermechanismen an oxidischen Feststoffen gewertet werden, vor allem auch deshalb, da H* als Oberflächendonator und O* als Oberflächenakzeptor wirken [166, 272, 273].

8.11.3. Erste Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie bietet auf Grund ihrer hohen Selektivität die Möglichkeit, den Abbau von C-Cl-Banden gezielt zu analysieren und somit die HDC *in situ* zu verfolgen. Ebenso können Hydrierreaktionen sichtbar gemacht werden. Mit dieser Methode ist es auch möglich, kleine Partikel entweder im Transmissionsmodus oder im Regime der diffusen Reflexion zu vermessen. Die DRIFT-Spektroskopie (diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) hat sich als Verfahren zum Studium von Adsorptionsvorgängen an porösen Festkörpern in der Katalyse etabliert [274, 275]. Die Infrarot-Mikroskopie [276, 277] erlaubt es, Migrationsprozesse und Reaktionen mit hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung zu untersuchen, wobei durch spezielle Messzellen auch eine definierte Gasbeladung und Temperierung gestatten.

In Kooperation mit der Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, wurden erste Untersuchungen zum Nachweis der Mobilität und der Reaktion von DDT auf verschiedenen Trägern durchgeführt. Die Experimente unter Verwendung eines Bruker HYPERION 3000-IR-Mikroskops in Verbindung mit einem VERTEX 80v-Spektrometer (ebenfalls Bruker) und einer evakuierbaren Messzelle zeigten:

- die Zuordnung der Banden zu Edukten und Produkten bei ausreichender Beladung und katalytischer Aktivität,
- die Separation von einzelnen Partikeln und Trägern in mehrkomponentigen Systemen,
- die Zuordnung von Sorptionsplätzen zu einzelnen Komponenten,
- die Möglichkeiten von Messungen unter definierter Gasbeladung und Temperierung,
- den Nachweis einer H*- bzw. D*-Migration (Spillover) durch H-D-Austauschexperimente an Oberflächenhydroxylgruppen (vgl. [181, 184, 278]).

Mit diesen vorläufigen Untersuchungen wurde die Grundlage dafür gelegt, die IR-Spektroskopie und insbesondere die IR-Mikroskopie als Methode zur Charakterisierung von Adsorptions-, Migrations- und Reaktionsprozessen in ein- und mehrkomponentigen partikulären Systemen einsetzen zu können. Dies sollte zukünftig genutzt werden, um weitere Informationen über Potenziale und Grenzen der Dekontamination von Kunstgütern zu erhalten.

8.12. Untersuchungen an weiteren Modellschadstoffen

Die Nutzung von reaktivem Wasserstoff H* für andere Reaktionen mit Relevanz in der Umwelttechnologie und der Eliminierung von Schadstoffen aus unterschiedlichen Feststoffen könnte das Anwendungsspektrum der Methode erweitern, welche in diesem Projekt entwickelt wurde. Dies betrifft zuerst natürlich die reaktive Umwandlung von anderen chlorhaltigen organischen Bioziden wie die bereits genannten Lindan (γ -HCH, Hexachlorcyclohexan, $C_6H_6Cl_6$) und Pentachlorphenol (PCP, C_6H_5OH). In diesen beiden Molekülen tritt Chlor entweder in einer gesättigten Struktur (beim Lindan) oder in einer ungesättigten Struktur (aromatischer Ring beim PCP) auf. Wie bereits erwähnt, bot das untersuchte Modellmolekül DDT den methodischen Vorteil eines parallelen Auftretens beider Chlorbindungen. Erste Ergebnisse zeigten, dass für beide Verbindungen nach Wasserstoffbeladung ein signifikanter Umsatz, vermutlich durch dieselben prinzipiellen Reaktionswege wie beim DDT (vgl. Abschnitte 8.1.2. und 8.1.3.) erfolgte. Beim Lindan konnten die Zwischenprodukte einer schrittweisen Dechlorierung nachgewiesen werden, beim PCP waren die Hauptprodukte Cyclohexanol, $C_6H_{11}OH$, und Cyclohexanon, $C_6H_{10}O$, am Ring hydriert und, vermutlich durch Sauerstoffkontakt bei der Extraktion, partiell oxidiert. Das Potenzial der HDC für diese Wirkstoffkomponenten muss durch weitere Untersuchungen geklärt werden.

Erste Testversuche am Beispiel von Dinitrotoluol ($C_7H_6N_2O_4$) zeigten ebenfalls eine hohe Aktivität zum Abbau dieses Schadstoffes, welche vermutlich direkt auf den relevanteren

Kontaminanten Trinitrotoluol (TNT, $C_7H_5N_3O_6$) als Sprengstoffkomponente übertragen werden kann. Durch den reaktiven Wasserstoff werden die Nitrogruppen ($-NO_2$) in Aminogruppen ($-NH_2$) transformiert. Die Methylgruppe am Ring bleibt unverändert. Hauptprodukt war in diesem Fall Diaminotoluol ($C_7H_{10}N_2$). Dies zeigte die Realisierbarkeit der Reaktion, es muss allerdings beachtet werden, dass dieses Produkt sowohl giftig als auch krebserregend ist und somit nicht als Endprodukt akzeptiert werden kann. Hier könnte eine oxidative Folgereaktion die Toxizität deutlich senken.

Azobenzol ($C_{12}H_{10}N_2$, $C_6H_5-N=N-C_6H_5$) wurde untersucht, da die Reaktion, eine Hydrierung an der Struktur $-N=N-$, mit einer deutlichen Entfärbung der intensiv orangerot gefärbten Ausgangsverbindung einhergeht. Unter Verwendung eines $Pd/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysators wurden als Hauptprodukte Anilin ($C_6H_5-NH_2$) und Hydrazobenzol ($C_{12}H_{12}N_2$, $C_6H_5-NH-NH-C_6H_5$) gefunden. Die Reaktion eignet sich auch gut für mechanistische Untersuchungen, da Diffusionsprozesse und Reaktionen anhand des Farbwechsels mittels optischer Mikroskopie verfolgt werden können.

8.13. Zusammenfassende Bewertung der reduktiven katalytischen Dehalogenierung

Im Rahmen der Vorstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse wurde bereits auf Reaktionsmechanismen, Selektivitätsmuster und Umsatzgrade ausführlich eingegangen. Die wesentlichen Resultate sollen hier noch einmal unter dem Aspekt einer möglichen Anwendung zur Dekontamination von Kunstobjekten zusammengefasst werden.

Grundsätzlich ist die reduktive katalytische Dechlorierung (HDC) geeignet, die chlorierten Modellverbindungen (DDT, Lindan, PCP) wie auch andere Schadstoffe abzubauen. Insbesondere bei Pt-Katalysatoren kann dabei nicht nur eine vollständige Dechlorierung, sondern auch eine Hydrierung der aromatischen Ringe erfolgen, was die Toxizität deutlich senkt und deshalb für die Anwendung von großer Bedeutung ist. Auch beim Einsatz von Pd-Katalysatoren ist eine vollständige Dechlorierung zu beobachten, die Tendenz zur Hydrierung ist jedoch deutlich schwächer. Dies stimmt auch mit umfangreichen Untersuchungen überein, die zu diesen Katalysatoren für Dechlorierungsreaktionen sowohl in der Gas- als auch in der Wasserphase durchgeführt wurden.

Die Feuchte, in der Regel erzielt durch eine Gleichgewichtseinstellung mit der Umgebungsfeuchte oder gezielt geregelt durch die Wahl der Feuchte des Trägergasstromes bei dynamischen Experimenten im Durchfluss, besitzt eine außerordentlich große Bedeutung für die Kinetik der Gesamtreaktion und den resultierenden Umsatz bei endlicher Reaktionszeit. Beide infrage kommenden Mechanismen (vgl. Abschnitte 8.1.2. und 8.1.3.) bieten Erklärungsansätze für diese Abhängigkeit vom Wassergehalt der Proben. Es gibt starke Hinweise darauf, dass der Mechanismus über eine Diffusion der Schadstoffe zum reaktiven Metallzentrum mit einer Reaktion direkt an den Metallclustern in den meisten Fällen dominierend gegenüber einem Spillover-Reaktionsweg ist. Für letzteren wurde jedoch in einigen Experimenten ebenfalls Indizien gefunden, was für die untersuchten Systeme

Relevanz haben kann (Abschnitt 8.11.2.). Beim Reaktionsweg über eine Migration auf der Grenzfläche zwischen Wasserfilm und Gasphase ist der Einfluss der Feuchte offensichtlich. Eine Abhängigkeit von der Art des Trägers kommt zustande, da einerseits die Ausbildung von Wasserfilmen bei gleicher Umgebungsfeuchte mit dem hydrophoben bzw. hydrophilen Charakter der Oberfläche zusammenhängt und andererseits die Wechselwirkung zwischen Schadstoff und Oberfläche in Konkurrenz zum Wasser durch die Wasseraffinität bestimmt wird. Die folgende Abb.160 gibt noch einmal einen Überblick über die Resultate an unterschiedlichen Trägern mit einigen relevanten Eigenschaften dieser Materialien.



Abb. 160 Qualitative Übersicht über die HDC in mit DDT imprägnierten Mischsystemen, Wasserstoffbeladung bei Umgebungstemperatur (die Ampeln veranschaulichen die Qualität des Schadstoffabbaus)

Die Präferenz eines Reaktionsmechanismus über die Migration der Schadstoffe zu den katalytisch aktiven Zentren bedingt eine größere Abhängigkeit von Materialeigenschaften und Feuchte, letzteres dürfte aber eher unkritisch sein, da für die Ausgleichsfeuchten mit typischer Raumluft in den Systemen eine hohe Reaktivität gegeben ist. Außerdem kann die Systemfeuchte über eine gezielte Einstellung der Feuchte des Behandlungsgasstromes in gewissem Umfang in einen optimalen Bereich gebracht werden. Vorteilhaft bei diesem Mechanismus ist, dass sowohl Schadstoffe als auch Chlorid im Wesentlichen auf der Katalysatorkomponente angereichert und so aus dem Kunstobjekt selbst eliminiert werden. Umgekehrt sind ungewünschte Reaktionen der reaktiven H*-Spillover-Spezies mit Farbstoffen oder anderen Bestandteilen weniger wahrscheinlich. Generell ist eine Dekontamination über eine reduktive HDC für hydrophobe Systeme schwieriger, was möglicherweise eine Anwendung dieser Methode für bestimmte historische Materialien verhindert. Vom Kontext der Anwendung hängt es ab, welche Reaktionszeiten für die jeweiligen Objekte akzeptiert werden können und welche Risiken durch unerwünschte Reaktionen bestehen. Die Anwendungsaspekte und Potenziale werden in der Zusammenfassung noch einmal beleuchtet.

9. Zusammenfassende Bewertung der Projektergebnisse und weiterer Forschungsbedarf

Ziel des Projektes war es, **neue Strategien für den chemikalienfreien Holzschutz und für die Dekontamination von Kulturgütern** zu entwickeln, zu testen und ihr Einsatzpotenzial abzuschätzen. Für die Bekämpfung von Holzschädlingen wurde dabei ein thermisches Verfahren angewandt, das auf der Basis einer homogenen dielektrischen Erwärmung mittels elektromagnetischer Wellen im MHz-Bereich (Radiowellen, RW) die Letaltemperatur in den Kunstgütern zuverlässig realisieren kann. Damit ist es möglich, den Einsatz kritischer Chemikalien für den Holzschutz zu vermeiden. In den Museen und Sammlungen ist derzeit jedoch eine erhebliche Anzahl von Kunstobjekten anzutreffen, die in der Vergangenheit mit toxischen Chemikalien, insbesondere chlororganischen Bioziden mit Wirkstoffen wie DDT, Lindan oder Pentachlorphenol behandelt wurden. Deren Dekontamination ist derzeit noch ein ungelöstes Problem. Vor diesem Hintergrund wurden im Projekt reduktive Verfahren entwickelt, die in der Lage sind, durch die Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff Chlor in diesen Verbindungen zu substituieren.

Diese innovativen Verfahrensansätze können in Zukunft das Spektrum von Behandlungsmaßnahmen sinnvoll ergänzen, ohne natürlich als Universalmittel einsetzbar zu sein. Abhängig von den konkreten Randbedingungen und dem Objekt mit seinen vielfältigen Material- und Zustandseigenschaften sollten stets optimale Verfahren und Verfahrenskombinationen angewandt werden, die einen maximalen Behandlungserfolg bei minimalen Risiken für das Kunstobjekt gewährleisten.

Der **chemikalienfreie Holzschutz mit RW** beruht auf einer kontrollierten Erwärmung des gesamten befallenen Objektes bzw. der betroffenen Teilbereiche bis zum Erreichen der Letaltemperatur von ca. 55°C. So genannte nicht-thermische Effekte oder eine selektive Überhitzung der Schadorganismen sind zwar nicht grundsätzlich auszuschließen, ihre zuverlässige Nutzung zum thermischen Holzschutz bietet jedoch kaum Potenzial, weshalb diese vor allem auf den thermischen Effekten beruht, die auch bei konventionellen Verfahren wie Heißluftbehandlung oder Infrarot Erwärmung genutzt werden. Der Vorteil einer homogenen Erwärmung mit RW, der für zahlreiche Objekte wie Möbelteile und Möbel, Plastiken oder Tierpräparate demonstriert wurde, erlaubt es, die für die Erwärmung benötigte Zeit signifikant zu verringern und die Behandlungszeiten gegenüber der gültigen Norm mit einer Stunde Haltezeit deutlich zu verkürzen. Weitere Referenzmaßnahmen sollten dazu führen, die RW-Methode in die entsprechende Norm zu integrieren. Wenn die Materialeigenschaften und die daraus folgenden Begrenzungen für die maximale Behandlungstemperatur Berücksichtigung finden, kann die RW-Erwärmung nach Abschluss dieses Projektes als anwendungsreif betrachtet werden.

Grenzen der Anwendung ergeben sich bei historischen Objekten mit dünnen Metallschichten wie Blattgold. Zwar zeigten entsprechende Versuche, dass das Vorhandensein von intakten Metallfilmen für die RW-Erwärmung an sich kein Hindernis darstellt. Bei historischen metallischen Beschichtungen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Risse mit

Breiten von einigen Mikrometern in den Metallfilmen existieren, die zu einer lokalen Überhitzung führen können. Dies könnte im Extremfall eine Zerstörung von Objektstrukturen mit sich bringen, weshalb in solchen Fällen auf konventionelle Verfahren zurückgegriffen werden sollte. Der Einsatz von Mikrowellen ist in diesem Kontext ebenfalls zu risikobehaftet, da analoge Probleme einer lokalen Überhitzung auftreten können.

Die Energiekosten für die Erwärmung sind auf Grund der hohen Effizienz der Umwandlung von RW-Energie in Wärme im Objekt in der Regel gering und gegenüber anderen Kosten (Personal, Transport, Begutachtung, Investitionen) vernachlässigbar. Neben Holz können auch andere Materialien wie Keramik, Textilien, Naturstoffe und biologische Proben mittels RW erwärmt werden, was eine große Flexibilität des Verfahrens mit sich bringt. Vorteilhaft ist das Einlagern der zu behandelnden Objekte in eine Matrix, beispielsweise ein Schüttbett aus Holzpellets oder Sägespänen.

Gegenüber klassischen Verfahren der Erwärmung bietet die RW-Technologie besonders bei größeren Objekten einen deutlichen Zeitvorteil mit bis zu 90 % Einsparung. Die Methode ist durch mobile Anlagen auch vor Ort einsetzbar. Weitere Demonstrationen an Referenzobjekten sollten die nächsten Schritte für die Einführung in die Praxis sein, um perspektivisch eine Aufnahme in die einschlägigen Regelwerke zu erreichen.

Für die **Dekontamination biozidbelasteter Kunstobjekte** wurde ein reduktiver Ansatz gewählt. Im Vergleich zu oxidativen Verfahren ist hier das Risiko der Bildung von hochtoxischen Zwischenprodukten (z.B. polychlorierte Dioxine und Furane sowie andere partiell chlorierte und oxidierte Verbindungen) aus den typischen Kontaminanten wesentlich geringer. Der reaktive Wasserstoff H^* wurde entweder durch ein nicht-thermisches Plasma oder durch einen Katalysator bereitgestellt.

Im **nicht-thermischen Plasma (NTP)** werden aus molekularem Wasserstoff, der in der Gasphase meist mit einem Inertgas wie Stickstoff, Helium oder Argon gemischt wird, atomare H^* -Spezies (H -Atome, H -Ionen) gebildet. Durch eine geeignete Testreaktion, die Bildung der blauen Wasserstoff-Bronze H_xWO_3 aus dem gelbgrünen Oxid WO_3 , konnte das H_2/Ar -Plasma als das effizienteste für die Erzeugung von H^* identifiziert werden.

Mit einem solchen Plasma konnte zwar ein Abbau von DDT als Modellschadstoff an unterschiedlichen Trägern gefunden werden und auch die entsprechende Chlorid-Bildung wurde mittels Ionenchromatographie nachgewiesen, die Stoffbilanz war jedoch nicht geschlossen. Dies ist wahrscheinlich auf die Bildung von Di- und Oligomeren, die auf der Oberfläche verbleiben, zurückzuführen. Inwieweit die reaktiven H^* wie bei Sauerstoff-Plasmen in der Lage sind, in den Porenraum poröser Festkörper vorzudringen, muss noch abschließend geklärt werden.

Vorteilhaft für eine spätere Anwendung ist die Tatsache, dass bereits Oberflächensonden für die lokale Behandlung mit einem NTP zur Verfügung stehen, die auch für wasserstoffhaltige Gase nutzbar sind.

Die **katalytische Hydrodechlorierung mit Edelmetallkatalysatoren** wie Platin oder Palladium wurde als alternativer Weg für die Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff untersucht. Es

zeigte sich, dass diese Reaktion bereits unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur und native Feuchte) zu sehr guten Umsatzergebnissen führt. Für den Modellschadstoff DDT, der wegen seiner Relevanz und seiner chemischen Struktur mit unterschiedlich gebundenen Chloratomen ausgewählt wurde, zeigte sich in vielen Fällen eine komplette Dechlorierung und, insbesondere an Pt-Katalysatoren, darüber hinaus noch eine Hydrierung der aromatischen Ringe. Beide Prozesse sind mit einer starken Reduzierung der Toxizität verbunden. An mechanischen Mischungen aus DDT-imprägnierten Komponenten und Pt- bzw. Pd-haltigen Komponenten konnte eine ausgeprägte Synergie nachgewiesen werden, d.h. der Umsatz erfolgte problemlos auch für Schadstoffe, die an metallfreien Partikeln der zweikomponentigen Proben gebunden waren.

Für die Erklärung dieser Interaktion können zwei Hypothesen herangezogen werden. Möglich ist eine Diffusion der adsorbierten chlororganischen Verbindungen von einer Komponente zur anderen, wobei diese vermutlich auf einem Wasserfilm an der Oberfläche der feuchten Proben erfolgt. Ein alternativer Reaktionsweg könnte im Wasserstoff-Spillover bestehen. Dabei wird der molekulare Wasserstoff aus der Gasphase am Edelmetall dissoziiert und aktiviert, tritt dann auf den Träger über und ist in der Lage, über Distanzen bis in den μm - oder mm -Bereich zu diffundieren, ohne seine Aktivität zu verlieren. Beide Prozesse können auch parallel auftreten, wofür Hinweise gefunden wurden.

Nähere Untersuchungen zeigten, dass es zwar starke Indizien für Spillover-Prozesse von H^* gibt, dass in der Regel aber die Diffusion der Schadstoffe zum Metallzentrum für die Erklärung der Reaktivität maßgebend ist. Dieser Prozess wird durch die Feuchte der Materialien und den hydrophoben bzw. hydrophilen Charakter der Träger stark beeinflusst. Tendenziell ist durch die Diffusionskontrolle die Gesamtreaktivität an hydrophilen Systemen, die geschlossene Wasserfilme ausbilden, größer. Die Wassermoleküle verdrängen die adsorbierten Schadstoffe wie DDT von den Oberflächenzentren. Die Anreicherung der hydrophoben chlororganischen Verbindungen an der Grenzfläche zwischen Wasserfilm und Gasphase ist dann mit einer hohen Mobilität verbunden, weshalb die Metallzentren bereits während der Reaktionszeiten von einigen Minuten bis Stunden erreicht werden.

Der diffusionskontrollierte Mechanismus bietet bei der Anwendung zur Dekontamination von Kunstobjekten den Vorteil, dass die Produkte und das durch Hydrodechlorierung gebildete Chlorid auf der Katalysatorphase und nicht im Objekt selbst angereichert werden. Es konnte gezeigt werden, dass bereits für H_2 -Konzentrationen unterhalb von 4 Vol.-% eine hohe Reaktivität erreicht wird. Dies ist für die praktische Anwendung ein großer Vorteil, da somit zuverlässig die Explosionsgrenze für Wasserstoff in Luft selbst bei ungewollter Freisetzung des Reaktionsgases unterschritten wird. Die Methode ist auch für andere Schadstoffe hinsichtlich einer Dechlorierung, aber auch einer Reduzierung von Nitrogruppen, z.B. im Trinitrotoluol (TNT), einsetzbar.

Im nächsten Entwicklungsschritt sollen vliesbasierte Katalysatoren entwickelt werden, die auf kontaminierte Oberflächen aufgebracht werden können. Weitere Grundlagen- und anwendungsorientierte Untersuchungen an Modellsystemen und realen Objekten sind notwendig, um einerseits die Reaktionsmechanismen weiter aufzuklären und andererseits

das Anwendungspotenzial für dieses effiziente und wenig invasive Verfahren zur Eliminierung von chlorhaltigen Bioziden weiter zu entwickeln. Ziel könnte beispielsweise eine mobile Behandlungsanlage sein, die neben der Dekontamination der Objekte gleichzeitig auch eine Umwandlung der kritischen Substanzen in unschädliche Produkte ermöglicht.

Wie beim chemikalienfreien thermischen Holzschutz erfordert auch die Dekontamination von schadstoffbelasteten Kunstgütern eine **flexible Strategie**, die mechanische oder chemische Reinigung, schonende Extraktion und chemische Umwandlung optimal verbindet. Hierzu konnte das Projekt einige Ansätze liefern und verifizieren. Da neben der Vermeidung des Einsatzes kritischer Chemikalien zunehmend die Eliminierung von Altlasten in Kunstsammlungen und Museen eine Rolle spielen wird, sollten die Projektergebnisse weiter entwickelt werden und in zukünftige interdisziplinäre Forschungsarbeiten münden.

10. Danksagung

Zu den Ergebnissen und zur Fertigstellung dieses Abschlussberichtes trugen in enger Zusammenarbeit und intensivem Austausch die Arbeitsgruppe Angewandte Umweltphysik unter Leitung von Dr. Ulf Roland am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Technische Umweltchemie, und die Arbeitsgruppe unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. Lutz Nietner an der Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig, Fakultät Bauwesen, bei. Allen Mitarbeiterinnen, Mitarbeitern und Qualifikantinnen wird herzlich für die engagierte und kompetente Arbeit an diesem Projekt, die eingebrachten Ideen und die Suche nach Lösungsmöglichkeiten beim Auftreten größerer und kleinerer Probleme gedankt. Genannt seien an dieser Stelle Herr Robin Berg, Frau Birgit Forkert, Herr Dr. Frank Holzer, Herr Christian Hoyer, Frau Jantje Pauline Hufen, Frau Amelie Kieweg, Herr Dr. Markus Kraus, Herr Gotthart Riedel und Herr Dr. Ulf Trommler.

Wir danken Herrn Thomas Huck, Herrn Peter Mildner und Herrn Prof. Dr. Martin Eberle vom Projektpartner Stiftung Schloss Friedenstein in Gotha für die umfangreiche Beratung und die intensiven fachlichen Gespräche, für die Bereitstellung von Exponaten und für die sachkundige Begutachtung vor und nach der thermischen Behandlung.

Herrn Jürgen Friedland von den AKTIVA Werkstätten im Oberlinhaus in Potsdam danken wir für die sachkundige Begleitung des Projektes und den Austausch zu Anwendungsmöglichkeiten der dielektrischen Erwärmung an Kunstgütern.

Herrn Andreas Föckel und Herrn Andreas Schramm von der BHD GmbH wird für die fachliche Unterstützung und die Diskussion der Projektinhalte, für die experimentellen Arbeiten zur Kombination der Erwärmung mit dem Vakuumwaschverfahrens und für die durchgeführten Röntgenfluoreszenzanalysen gedankt.

Frau Angelica Hoffmeister-zur Nedden und ihren Mitarbeiterinnen vom Grassi Museum für Völkerkunde zu Leipzig wird herzlich für die Beratung und die hilfreichen Diskussionen im Projekt sowie für die Bereitstellung eines kolumbianischen Holzkästchens als Referenzobjekt gedankt.

Herr Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke trug durch seine kritische Begleitung und die Beiträge insbesondere zu den chemischen und analytischen Fragestellungen zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Herrn Dr. Christian Chmelik von der Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, wird für die Unterstützung bei der Durchführung der IR-mikroskopischen Untersuchungen gedankt.

11. Literatur

1. Hassan, S., Zeitschrift für Angewandte Entomologie, 1976 **82** (1-4) 234-239.
2. Hamed, A., Zeitschrift für Angewandte Entomologie, 1978 **87** (1-4) 294-311.
3. Querner, P., Insects, 2015 **6** (2) 595-607.
4. John, H., und Kopp-Sievers, S., *Sicherheit für Kulturgut: Innovative Entwicklungen und Verfahren, neue Konzepte und Strategien*, Transcript Verlag, 2015.
5. Biebl, S. und Lang, U., Proc. Executive Committee of the International Conference on Urban Pests Zürich, 2014.
6. Krackler, V., Ammann, S., Camathias, U., und Niemz, P., Bauphysik, 2011 **33** (6) 374-381.
7. Fennert, E.-M., Schumacher, P., und Biebl, S., Holztechnologie, 2013 **54** 16-20.
8. Plarre, R., Halverson, S.L., Burkholder, W.E., Bigelow, T.S., und Misenheimer, M.E., in *Microwaves at Higher Frequencies - Can they be used for Stored Product Pest Control?*, Proc. 7th International Working Conference on Stored-Product Protection, Vol. 2, 1998.
9. Uzunovic, A., Gething, B., Coelho, A., Dale, A., Janowiak, J., Mack, R., und Hoover, K., Journal of Wood Science, 2012 **59** (2) 160-170.
10. Strang, T.J.K., Collection Forum, 1992 **8** 41-67
11. Hoyer, C., Pfützte, C., Plarre, R., Trommler, U., Steinbach, S., Klutzny, K., Holzer, F., Rabe, C., Höhlig, B., und Kopinke, F.-D., Chemie Ingenieur Technik, 2014 **86** (8) 1187-1197.
12. *DIN 68800-4 Holzschutz - Teil 4: Bekämpfungsmaßnahmen gegen holzerstörende Pilze und Insekten*, Deutsches Institut für Normung, Berlin, 2009.
13. von Rotberg, H.-W., *Verfahren und Vorrichtung zur Schädlingsvernichtung insbesondere bei der Konservierung von Objekten*, Patent, 1993.
14. Hebeisen, G., Parisek, L., und Schachenhofer, B., *Heißluftverfahren zur Bekämpfung tierischer Holzzerstörer in Bauwerken*, WTA-Merkblätter, München, 2008.
15. Tscherne, F., Restauro 2009 **8** 537-560
16. Nicholson, M., und von Rotberg, W., Proc. 2nd International Conference on Urban Pests, p. 263-265, 1996.
17. Ackery, P., Pinniger, D., Doyle, A., und Roux, Collection Forum, 2005 **19** (1-2) 15-22.
18. Parisek, L., *Sonderverfahren im Holzschutz*, WTA-Merkblätter, München, 2015.
19. Tipler, P., und Mosca, G., *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, Spektrum Akademischer Verlag, München, 2004.
20. Headlee, T.J., Journal of Economic Entomology, 1931 **24** 427-437.
21. Headlee, T.J., und Burdette, R.C., Journal of the New York Entomological Society, 1929 **37** (1) 59-64.
22. d'Arsonval, A., Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris), 1893 **116** 630-633.
23. Nelson, S.O., Transactions of the American Society of Agricultural Engineers, 1996 **39** (4) 1475-1484.
24. Nelson, S.O., Bulletin of the Entomological Society of America, 1973 **19** (3) 157-163.
25. Nelson, S.O., und Russel, R.B., American Society of Agricultural Engineers, Proc. of the 1995 Annual International Meeting of the American Society of Agricultural Engineers, American Society of Agricultural Engineers, p. 16, 1995.
26. Johnson, C.C., und Guy, A.W., Proceedings of the IEEE, 1972 **60** (6) 692-718.
27. Polk, C., und Postow, E., *CRC Handbook of Biological Effects of Electromagnetic Fields*, CRC Press, Boca Raton, 1986.
28. Lin, J.C., und Michaelson, S.M., *Biological Effects and Health Implications of Radiofrequency Radiation*, Gardners Books, 2010.

29. Stuchly, M.A., *Health Effects of Exposure to Electromagnetic Fields*, in *Aerospace Applications Conference*, IEEE Conference Series, 1995.
30. Singh, R., Singh, K., und Kotwaliwale, N., *Journal of Food Science and Technology*, 2012 **49** (4) 505-509.
31. Ben-Lalli, A., Bohuon, P., Collignan, A., und Méot, J.-M., *Journal of Food Engineering*, 2013 **116** (2) 505-514.
32. Wang, S., Monzon, A., Johnson, J.A., Mitcham, E.J., und Tang, J., *Postharvest Biology and Technology*, 2007 **45** (2) 240-246.
33. Wang, S., Birla, S., Tang, J., und Hansen, J.D., *Postharvest Biology and Technology*, 2006 **40** (1) 89-96.
34. Ling, B., Tiwari, G., und Wang, S., *Agronomy for Sustainable Development*, 2015 **35** (1) 233-240.
35. Dever, M., Hanson, P., Bry, R.E., und Aleong, J., *Textile Research Journal*, 1990 **60** (12) 754-758.
36. Reagan, B.M., Chiao-Cheng, J.-H., und Streit, N.J., *Journal of Food Protection*, 1980 **43** (8) 658-663.
37. Hoyer, C., Pfütze, C., Plarre, R., Trommler, U., Steinbach, S., Klutzny, K., Holzer, F., Rabe, C., Höhlig, B., Schmidt, D., und Roland, U., *Chemical Engineering & Technology*, 2018 **41** (1) 108-115.
38. Kraus, M., Holzer, F., Hoyer, C., Trommler, U., Kopinke, F.-D., und Roland, U., *Chemical Engineering & Technology*, 2018 **41** (1) 116-123.
39. Ark, P.A., und Parry, W., *The Quarterly Review of Biology*, 1940 **15** (2) 172-191.
40. Whitney, W.K., Nelson, S.O., und Walkden, H.H., *Marketing Research Report*, United States Department of Agriculture, 1961 **455**.
41. Kadoum, A., Ball, H., und Nelson, S., *Annals of the Entomological Society of America*, 1967 **60** (5) 889-903.
42. Rai, P., Ball, H., Nelson, S., und Stetson, L., *Annals of the Entomological Society of America*, 1971 **64** (5) 1116-1121.
43. Nelson, S.O., und Charity, L.F., *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 1972 **15** (6) 1099-1102.
44. Nelson, S., und Stetson, L., *Journal of Economic Entomology*, 1974 **67** (5) 592-595.
45. Wang, S., Tang, J., Johnson, J.A., Mitcham, E., Hansen, J.D., Hallman, G., Drake, S.R., und Wang, Y., *Biosystems Engineering*, 2003 **85** (2) 201-212.
46. Wang, S., Tang, J., Cavalieri, R.P., und Davies, D.C., *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 2003 **46** (4) 1175-1182.
47. Tello, H., *Die Problemlage der Kontamination von Kunst- und Kulturgütern hervorgerufen durch den Einsatz von Bioziden im Land Brandenburg*, Biozidbelastete Kulturgüter, Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik, Abschlussbericht über das EU-/ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern“, Frankfurt/Oder, 2014.
48. Tello, H. und Paz, B., *Über den Einsatz von Bioziden in naturkundlichen, botanischen und musealen Sammlungen – Rückblick und Ausblick*, Biozidbelastete Kulturgüter, Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik, Abschlussbericht über das EU-/ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern“, Frankfurt/Oder, 2014.
49. Unger, A., *Journal of Cultural Heritage*, 2012 **13** 196-202.
50. Tello, H., *Restauro*, 2013 **119** (7) 50-55.

51. Paz, B., *Untersuchungsbericht K169V589 zum Schadstoffscreening (RFA) im Grassi Muesum Leipzig*, 2017.
52. Zalewski, P., *Restaurator im Handwerk*, 2011 **2** 5-9.
53. Unger, A., *Ein kleiner Streifzug durch die Holzschutzgeschichte nebst einigen unnötigen Seitensprüngen*, 2019.
54. https://www.lfu.bayern.de/abfall/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/507.pdf
55. Palmer, P., *Collection Forum*, 2001 **16**.
56. https://www.lfu.bayern.de/abfall/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/506.pdf
57. https://www.lfu.bayern.de/abfall/schadstoffratgeber_gebaeuderueckbau/suchregister/doc/513.pdf.
58. *Informationsblatt Hylotox59, DDT und Lindan in Innenräumen*, 2015.
59. Unger, A., *VDR-Beiträge*, 2012 **2** 25-39.
60. Wetzenkircher, M., Tobisch, V.L., *Gefahrstoffe in Museumsobjekten - Erhaltung oder Entsorgung?*, Technisches Museum Wien, 2016.
61. Unger, A., *Detoxifizierung holzschutzmittelbelasteter national wertvoller Kunstobjekte mit Farbfassungen und Oberflächenveredelungsschichten am Beispiel des Epitaphs von Döben und des Heiligen Grabes des Stiftes Neuzelle (Sachsen und Brandenburg)*, Abschlussbericht zum DBU-Projekt PlasTex (17314-01), 2003.
62. Unger, A., *Restauro*, 1998 **3** 186-191.
63. Unger, A., Eisbein, M., Jelen, E., Berger, T., und Gockel, F., *Gas aktuell* 2004 **66** 21–25.
64. Tello, H., und Zalewski, P., *Grundsätzliche Hinweise für den Umgang mit biozidbelasteten Objekten*, Biozidbelastete Kulturgüter, Grundsätzliche Hinweise und Texte zur Einführung in die Problematik, Abschlussbericht über das EU-/ESF-Projekt „Kleine und Mittlere Unternehmen und Wissenschaft im Dialog. Dekontamination von Kulturgütern“, Frankfurt/Oder, 2014.
65. Hebeisen, G. und Eisbein, M., *Dekontamination von Holzschutzmittel belastetem Holz, Teil 1: Ermittlung und Gefährdungsbeurteilung*, WTA-Merkblätter, 2013.
66. Hebeisen, G. und Eisbein, M., *Dekontamination von Holzschutzmittel belastetem Holz, Teil 2: Verfahren zur Abreicherung*, WTA-Merkblätter, 2013.
67. Spiegel, E., Boaz, P., und Wigbert, M., *Kultur Betrieb*, 2016 **38** (3) 50-51.
68. Winkler, K.; Föckel, A. und Unger, A., *Restauro* 2002 **5** 339-433.
69. Weber, J., und Unger, A., *VDR Beiträge* 2018 **2** 60-73.
70. Unger, A., Tello, H., Lindex, S., Trommer, B., und Behrendt, S., *Restauro* 2006 **6** 384-396.
71. Unger, A., Weidner, A.G., Tello, H., und Mankiewicz, J., *Neues zur Dekontamination von beweglichen Kunst- und Kulturgut mit flüssigem Kohlendioxid*, *VDR Beiträge*, 2011 **2** 85-96.
72. Jelen, E., *Pesticide Outlook*, 2003 **14** 7-9.
73. Keane, M.A., *ChemCatChem*, 2011 **3** (5) 800-821.
74. Chaplin, B.P., Reinhard, M., Schneider, W.F., Schüth, C., Shapley, J.R., Strathmann, T.J., und Werth, C.J., *Environmental Science & Technology*, 2012 **46** (7) 3655-3670.
75. Smith, M.B., *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Wiley, New York, 2013.
76. Gryglewicz, S., und Piechocki, W., *Polish Journal of Environmental Studies*, 2010 **19** (4) 715-721.
77. Menini, C., Park, C., Shin, E.-J., Tavoularis, G., und Keane, M.A., *Catalysis Today*, 2000 **62** (4) 355-366.
78. Hashimoto, Y., Uemichi, Y., und Ayame, A., *Applied Catalysis A: General*, 2005 **287** (1) 89-97.
79. Prins, R., *Chemical Reviews*, 2012 **112** (5) 2714-2738.

80. Amorim, C., und Keane, M.A., *Journal of Hazardous Materials*, 2012 **211-212** 208-217.
81. Schüth, C., und Reinhard, M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998 **18** (3-4) 215-221.
82. Dai, C., Zhou, Y., Peng, H., Huang, S., Qin, P., Zhang, J., Yang, Y., Luo, L., und Zhang, X., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018 **62** 106-119.
83. Kim, H.-H., *Plasma Processes and Polymers*, 2004 **1** (2) 91-110.
84. Eliasson, B., und Kogelschatz, U., *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1991 **19** (6) 1063-1077.
85. Xiao, G., Xu, W., Wu, R., Ni, M., Du, C., Gao, X., Luo, Z., und Cen, K., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2014 **34** (5) 1033-1065.
86. Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., und Leprince, P., *Spectrochimica Acta B: Atomic Spectroscopy*, 2006 **61** (1) 2-30.
87. Assadian, O., Ousey, K.J., Daeschlein, G., Kramer, A., Parker, C., Tanner, J., und Leaper, D.J., *International Wound Journal*, 2019 **16** (1) 103-111.
88. Rosocha, L., Anderson, G., Bechtold, L., Coogan, J., Heck, H., Kang, M., McCulla, W., Tennant, R., und Wantuck, P., *Treatment of Hazardous Organic Wastes Using Silent Discharge Plasmas*, in *Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control*, p. 281-308, Springer Verlag, Berlin, 1993.
89. Chen, H.L., Lee, H.M., Chen, S.H., Chang, M.B., Yu, S.J., und Li, S.N., *Environmental Science & Technology*, 2009 **43** (7) 2216-2227.
90. Van Durme, J., Dewulf, J., Leys, C., und van Langenhove, H., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008 **78** (3-4) 324-333.
91. Penetrante, B.M., Hsiao, M.C., Bardsley, J.N., Merritt, B.T., Vogtlin, G.E., Kuthi, A., Burkhart, C.P., und Bayless, J.R., *Plasma Sources Science & Technology*, 1997 **6** (3) 251-259.
92. Klages, C.-P., Sicken, A., und Paetzgen-Schieck, A., *Reinigung von silberhaltigen, anthropogen geschädigten, historischen Textilien mittels Atmosphärendruck-Plasmaverfahren am Modellbeispiel der national bedeutenden Sammlung des Deutschen Textilmuseums Krefeld*, Abschlussbericht zum DBU-Projekt PlasTex (AZ 32230-45), 2016.
93. Schmidt-Ott, K., Thesis, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 2010.
94. Fridman, A., *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
95. Yoon, J.S., Song, M.Y., Han, J.M., Hwang, S.H., Chang, W.S., Lee, B., und Itikawa, Y., *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2008 **37** (2) 913-931.
96. Bell, A.T., *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 1972 **11** (2) 209-215.
97. Hiraoka, K., Aoyama, K., Nakamura, T., Mochizuki, S., Mitsumori, K., und Matsunaga, K., *Canadian Journal of Chemistry*, 1982 **60** (22) 2876-2882.
98. Bozzelli, J.W., und Barat, R.B., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1988 **8** (3) 293-313.
99. Schulz, G., und Birkhahn, G., *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, 1996 **13** (4) 465-472.
100. Huang, L., Fujita, T., Zhang, X., und Matsuda, H., *Chemical Engineering Journal*, 2006 **124** (1-3) 81-87.
101. Huang, L., Nakajyo, K., Hari, T., Ozawa, S., und Matsuda, H., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001 **40** (23) 5481-5486.
102. Ricketts, C.L., Wallis, A.E., Whitehead, J.C., und Zhang, K., *Journal of Physical Chemistry A*, 2004 **108** (40) 8341-8345.
103. Choi, S., Hong, S.H., Lee, H.S., und Watanabe, T., *Chemical Engineering Journal*, 2012 **185** 193-200.
104. Sun, J.-W., und Park, D.-W., *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2003 **20** (3) 476-481.
105. Fujita, T., Kawano, T., Huang, L., Kojima, Y., Matsuda, H., und Ushiroebisu, K., *Journal of Material Cycles Waste Management*, 2007 **9** (1) 15-20.
106. Tu, X., Gallon, H.J., und Whitehead, J.C., *Catalysis Today*, 2013 **211** 120-125.

107. Di, L., Zhang, J., und Zhang, X., *Plasma Processes and Polymers*, 2018 **15** (5) 1700234.
108. Di, L.B., Zhan, Z.B., Zhang, X.L., Qi, B., und Xu, W.J., *Plasma Science & Technology*, 2016 **18** (5) 544-548.
109. Kim, S.S., Lee, H., Na, B.K., und Song, H.K., *Catalysis Today*, 2004 **89** (1-2) 193-200.
110. Web Page: Available from: http://cordis.europa.eu/project/rcn/101319_en.html.
111. *DekoPla - Modellhafte Dekontaminierung von biozid-belasteten Kulturgütern auf organischer Basis durch den Einsatz neuer Plasma- und Laserreinigungstechnologien*, Abschlussbericht zum DBU-Projekt, AZ: 32593/01, 2017.
112. Schmidt, A.B., Pentzien, S., Conradi, A., Krüger, J., Roth, C., Beier, O., Hartmann, A., und Grünler, B., *Proc. of the International Conference LACONA XI*, NCU Press, Torun, 2017.
113. Roland, U., Renschen, C., Lippik, D., Stallmach, F., und Holzer, F., *Sensor Letters*, 2003 **1** (1) 93-98.
114. Grattan, K., and Sun, T.J.S., *Sensors and Actuators*, 2000 **82** (1-3) 40-61.
115. Pert, E., Carmel, Y., Birnboim, A., Olorunyolemi, T., Gershon, D., Calame, J., Lloyd, I.K., und Wilson, O.C., *Journal of the American Ceramic Society*, 2001 **84** (9) 1981-1986.
116. Strauß, F., *Grundkurs Hochfrequenztechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, 2016.
117. Roland, U., Holzer, F., Buchenhorst, D., und Kopinke, F.-D., *Environmental Science & Technology*, 2007 **41** (24) 8447-8452.
118. Huon, G., Simpson, T., Holzer, F., Maini, G., Will, F., Kopinke, F.-D., und Roland, U., *Chemical Engineering & Technology*, 2012 **35** (8) 1534-1544.
119. Roland, U., Hoyer, C., Pfütze, C., Plarre, R., Rabe, C., Höhlig, B., Holzer, F., Kraus, M., Schmidt, D., und Kopinke, F.-D., in *14th International Conference on Microwave and High Frequency Heating*, Nottingham, 2014.
120. Roland, U., Kraus, M., Holzer, F., Trommler, U., und Kopinke, F.-D., *Applied Catalysis A: General*, 2014 **474** 244-249.
121. Kraus, M., Kopinke, F.-D., und Roland, U., *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 2012 **46** (4) 241-252.
122. Roland, U., Holzer, F., Trommler, U., Pfütze, C., Freytag, O., und Kopinke, F.-D., *Chemie Ingenieur Technik*, 2011 **83** (3) 254-261.
123. Franzen, C., Zötzl, M., Trommler, U., Hoyer, C., Holzer, F., Höhlig, B., und Roland, U., *Journal of Cultural Heritage*, 2016 **21** 751-758.
124. Holzer, F., Lippik, D., Heimbald, T., Roland, U., Kopinke, F.-D., und Schenk, J., *Modular System Concept for Soil Heating Using Radio-Frequency Heating*, in *AIP Conference Proceeding Series*, 2010.
125. Hering, E., und Schönfelder, G., *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2012.
126. Samiec, D., *Photonik*, 2011 **6** (2011) 34-37.
127. Holzer, F., Buchenhorst, D., Köhler, R., Gaffron, A., Weiß, H., Kopinke, F.-D., und Roland, U., *Chemical Engineering & Technology*, 2013 **36** (7) 1108-1116.
128. Roland, U., Holzer, F., Koch, M., Nüchter, U., Lippik, D., Buchenhorst, D., und Kopinke, F.-D., *Chemie Ingenieur Technik*, 2008 **80** (5) 573-585.
129. Roland, U., Holzer, F., Trommler, U., Hoyer, C., Rabe, C., Kraus, M., Schneider, J., und Kopinke, F.-D., *Procedia Engineering*, 2012 **42** 161-164.
130. Greenspan, L., *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A: Physics and Chemistry*, 1977 **81** (1) 89-96.
131. Brunauer, S., Emmett, P.H., und Teller, E., *Journal of the American Chemical Society*, 1938 **60** 309-319.

132. Fagerlund, G., *Matériaux et Construction*, 1973 **6** (3) 239-245.
133. Hübschmann, H.-J., *Handbook of GC-MS Fundamentals and Applications*, ACS Publications Weinheim, 2015.
134. Michalski, R., *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2006 **36** (2) 107-127.
135. Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., und Wolff, H., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence*, Springer Science & Business Media, 2007.
136. Torge, M., Brödner, D., Feldmann, I., Krug, S., Mathies, H., Mull, B., und Schoknecht, U., *Restauro*, 2013 **6** 52-56.
137. Web Page: Available from: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/10131166>.
138. Lehr, J., und Ron, P., *Electrical Breakdown in Gases*, John Wiley & Sons, 2017.
139. Hoyer, C., Trommler, U., Holzer, F., Rabe, C., Höhlig, B., Pfütze, C., Schmidt, D., und Roland, U., *Chemie Ingenieur Technik*, 2012 **84** (8) 1278.
140. Roland, U., *Dielektrische Erwärmung mit Radiowellen in der Umwelttechnik*, VDM Verlag Dr. Müller, Saarbrücken, 2008.
141. Kieweg, A., Thesis, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur (HTWK) Leipzig, 2017.
142. Michalski, S., *Art in Transit: Studies in the Transport of Paintings*, National Gallery of Art, 1991.
143. Hufen, J.P., Thesis, Fachbereich Technik, Hochschule Emden-Leer, Leipzig, 2017.
144. Berendt, G., und Weber, E., *Mathematik für Physiker, Band 2: Funktionentheorie, Gewöhnliche und Partielle Differentialgleichungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983.
145. Sienko, M.J., und Oesterreicher, H., *Journal of the American Chemical Society*, 1968 **90** (23) 6568-6570.
146. Melville, H.W., und Robb, J.C., *Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 1949 **196** (1047) 445-465.
147. Tauster, S.J., und Sinfelt, J.H., *Journal of Physical Chemistry*, 1970 **74** (21) 3831-3832.
148. Khoobiar, S., *Journal of Physical Chemistry*, 1964 **68** (2) 411-412.
149. Cullen, P.J., und Milosavljevic, V., *Progress of Theoretical and Experimental Physics*, 2015 (6) 17.
150. Bogaerts, A., und Gijbels, R., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000 **15** (4) 441-449.
151. Kurniawan, K.H., Lie, T.J., Suliyanti, M.M., Hedwig, R., Pardede, M., Ramli, M., Niki, H., Abdulmadjid, S.N., Idris, N., Lahna, K., Kusumoto, Y., Kagawa, K., und Tjia, M.O., *Journal of Applied Physics*, 2009 **105** (10) 6.
152. Kopinke, F.-D., Sühnholz, S., Georgi, A., und Mackenzie, K., *Environmental Science & Technology*, 2019 *submitted*.
153. Holzer, F., Roland, U., und Kopinke, F.-D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002 **38** 163-181.
154. Roland, U., Holzer, F., und Kopinke, F.-D., *Catalysis Today*, 2002 **73** (3-4) 315-323.
155. Weng, L.-T., und Delmon, B., *Applied Catalysis A: General*, 1992 **81** (2) 141-213.
156. Gaigneaux, E.M., Carrazan, S.R.G., Ghenne, L., Moulard, A., Roland, U., Ruiz, P., und Delmon, B., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997 **110** 197-197.
157. Delmon, B., *Surface Review and Letters*, 1995 **2** (1) 25-41.
158. Sotola, J., und Knor, Z., *Journal of Catalysis*, 1994 **145** (2) 501-507.
159. Knor, Z., *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*, 1994 **113** (10) 439-443.
160. Sen, B., Falconer, J.L., Mao, T.F., Yu, M., und Flesner, R.L., *Journal of Catalysis*, 1990 **126** (2) 465-476.
161. Hsiao, E.C., und Falconer, J.L., *Journal of Catalysis*, 1991 **132** (1) 145-156.

162. Sermon, P.A., Self, V.A., und Barrett, E.P.S., *Journal of Molecular Catalysis*, 1991 **65** (3) 377-384.
163. Pajonk, G.M., *Heterogeneous Chemistry Reviews*, 1994 **1** (4) 329-338.
164. Taylor, H., *Annual Review of Physical Chemistry*, 1961 **12** 127-150.
165. Kuriacose, J.C., *Indian Journal of Chemistry*, 1967 **5** (1) 646-647.
166. Roland, U., Braunschweig, T., und Roessner, F., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997 **127** (1-3) 61-84.
167. Roland, U., und Roessner, F., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997 **112** 191-200.
168. Lilienthal, O., *Applied Catalysis*, 2009 **55** (2) N23-N24.
169. Sermon, P.A., und Bond, G.C., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 1973 **8** (2) 211-239.
170. Conner, W.C., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Advances in Catalysis*, 1986 **34** 1-79.
171. Altham, J.A., und Webb, G., *Journal of Catalysis*, 1970 **18** (2) 133-141.
172. Robell, A.J., Ballou, E.V., und Boudart, M., *Journal of Physical Chemistry*, 1964 **68** (10) 2748-2753.
173. Roland, U., Karge, H.G., und Winkler, H., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994 **84** 1239-1246.
174. Sermon, P.A., und Bond, G.C., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1980 **76** 889-900.
175. Benson, J.E., Kohn, H.W., und Boudart, M., *Journal of Catalysis*, 1966 **5** (2) 307-313.
176. Pyle, D.S., Gray, E.M., und Webb, C.J., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016 **41** (42) 19098-19113.
177. Juarez Mosqueda, R., Mavrandonakis, A., Kuc, A.B., Pettersson, L.G.M., und Heine, T., *Frontiers in Chemistry*, 2015 **3**.
178. Li, Y., und Yang, R.T., *Journal of the American Chemical Society*, 2006 **128** (25) 8136-8137.
179. Bond, G.C., und Tripathi, J.B.P., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1976 **72** 933-941.
180. Cavanagh, R.R., und Yates, J.T., *Journal of Catalysis*, 1981 **68** (1) 22-26.
181. Bianchi, D., Maret, D., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1983 **17** 45-52.
182. Dalla Betta, R.A., und Boudart, M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1976 **72** 1723-1732.
183. Roland, U., Salzer, R., und Stolle, S., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994 **84** 1231-1238.
184. Stolle, S., Sümchen, L., Roland, U., Herzog, K., und Salzer, R., *Journal of Molecular Structure*, 1995 **349** 93-96.
185. Tauster, S.J., und Fung, S.C., *Journal of Catalysis*, 1978 **55** (1) 29-35.
186. Tauster, S.J., *Accounts of Chemical Research*, 1987 **20** (11) 389-394.
187. Mills, G.A., Heinemann, H., Milliken, T.H., und Oblad, A.G., *Industrial Engineering Chemistry*, 1953 **45** (1) 134-137.
188. Weisz, P.B., und Swegler, E.W., *Science*, 1957 **126** (3262) 31-32.
189. Roessner, F., und Roland, U., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996 **112** (3) 401-412.
190. Roessner, F., Roland, U., und Dmitriev, R.V., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997 **112** 63-72.
191. Gardes, G.E.E., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Journal of Catalysis*, 1974 **33** (1) 145-148.

192. Bianchi, D., Gardes, G.E.E., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Journal of Catalysis*, 1975 **38** (1-3) 135-146.
193. Teichner, S.J., Mazabrard, A.R., Pajonk, G., Gardes, G.E.E., und Hoang-Van, C., *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977 **58** (1) 88-99.
194. Boudart, M., *Advances in Catalysis*, 1969 **20** 153-166.
195. Dowden, D.A., *The Spillover of Chemisorbed Species*, in *Catalysis*, p. 136-168, Kemball, C., und Dowden, D.A., Editors, The Chemical Society, London, 1980.
196. Rozanov, V.V., und Krylov, O.V., *Russian Chemical Reviews*, 1997 **66** (2) 107-119.
197. Sinfelt, J.H., und Lucchesi, P.J., *Journal of the American Chemical Society*, 1963 **85** (21) 3365-3367.
198. Schlatter, J.C., und Boudart, M., *Journal of Catalysis*, 1972 **24** 482-492.
199. Baumgarten, E., Wagner, R., und Lentjes-Wagner, C., *Journal of Catalysis*, 1987 **104** (2) 307-311.
200. Lisowski, W., *Applied Surface Science*, 1988 **31** (4) 451-459.
201. Barabino, D.J., und Dybowski, C., *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1992 **1** 5-12.
202. Apple, T.M., und Dybowski, C., *Journal of Catalysis*, 1981 **71** (2) 316-319.
203. Kakuta, N., und White, J.M., *Journal of Catalysis*, 1986 **97** (1) 150-155.
204. Bhatia, S., Gerstein, B.C., und King, T.S., *Journal of Catalysis*, 1992 **134** (2) 572-582.
205. Wu, X., Gerstein, B.C., und King, T.S., *Journal of Catalysis*, 1992 **135** (1) 68-80.
206. Neikam, W.C., und Vannice, M.A., *Journal of Catalysis*, 1972 **27** (2) 207-214.
207. Boudart, M., Aldag, A.W., und Vannice, M.A., *Journal of Catalysis*, 1970 **18** (1) 46-51.
208. Conner, W.C., *Spillover of Hydrogen*, in *Hydrogen Effects in Catalysis - Fundamentals and Practical Applications*, Paal, Z. und Menon, P.G., Eds., p. 311-346, Marcel Dekker, New York und Basel, 1988.
209. Lackey, D., Schott, J., Sass, J.K., Woo, S.I., und Wagner, F.T., *Chemical Physics Letters*, 1991 **184** (4) 277-281.
210. Levy, R.B., und Boudart, M., *Journal of Catalysis*, 1974 **32** (2) 304-314.
211. Boudart, M., Vannice, M.A., und Benson, J.E., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1969 **64** (1-4) 171-177.
212. Franke, M.E., Simon, U., Roessner, F., und Roland, U., *Applied Catalysis A: General*, 2000 **202** (2) 179-182.
213. Braunschweig, T., Roland, U., und Winkler, H., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1993 **77** 183-188.
214. Roland, U., Salzer, R., Braunschweig, T., Roessner, F., und Winkler, H., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995 **91** (7) 1091-1095.
215. Vannice, M.A., und Neikam, W.C., *Journal of Catalysis*, 1971 **20** (2) 260-263.
216. Sotani, N., Eda, K., und Kunitomo, M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990 **86** (9) 1583-1586.
217. Karuppiah, J., Reddy, E.L., Reddy, P.M.K., Ramaraju, B., Karvembu, R., und Subrahmanyam, C., *Journal of Hazardous Materials*, 2012 **237-238** 283-289.
218. Roland, U., Holzer, F., und Kopinke, F.-D., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005 **58** (3-4) 217-226.
219. Bianchi, D., Lacroix, M., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Journal of Catalysis*, 1981 **68** (2) 411-418.
220. Kramer, R., und Andre, M., *Journal of Catalysis*, 1979 **58** (2) 287-295.
221. Serwicka, E.M., *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1990 **167** 87-92.

222. Nogier, J.P., Bonardet, J.L., und Fraissard, J.P., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1983 **17** 233-240.
223. Serwicka, E.M., *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1990 **166** 249-252.
224. Dickens, P.G., Jarman, R.H., Slade, R.C.T., und Wright, C.J., *Journal of Chemical Physics*, 1982 **77** (1) 555-577.
225. Gadgil, K., und Gonzalez, R.D., *Journal of Catalysis*, 1975 **40** (2) 190-196.
226. Serwicka, E.M., Schindler, R.N., und Schumacher, R., *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 1981 **85** (3) 192-195.
227. Che, M., Canosa, B., und Gonzalez-Elipe, A.R., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1982 **78** 1043-1050.
228. Lacroix, M., Pajonk, G.M., und Teichner, S.J., *Activation of Catalytic Reactions on the Silica Gel by Hydrogen Spillover*, in *7th International Congress on Catalysis*, Kodansha, 1981.
229. Sligar, S.G., und Blum, H., *Physical Review B*, 1971 **3** (11) 3587-3591.
230. Nakashima, K., und Yamauchi, J., *Journal of the American Chemical Society*, 2005 **127** (6) 1606-1607.
231. Chang, T.-H., Cheng, C.-P., und Yeh, C.-T., *Journal of Physical Chemistry*, 1991 **95** (13) 5239-5244.
232. Root, T.W., und Duncan, T.M., *Chemical Physics Letters*, 1987 **137** (1) 57-62.
233. Wu, X., Gerstein, B.C., und King, T.S., *Journal of Catalysis*, 1989 **118** (1) 238-254.
234. Baumgarten, E., Lentjes-Wagner, C., und Wagner, R., *Journal of Catalysis*, 1989 **117** (2) 533-541.
235. Baumgarten, E., Lentjes-Wagner, C., und Wagner, R., *Journal of Molecular Catalysis*, 1989 **50** (2) 153-165.
236. Roland, U., und Roessner, F., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999 **139** (2-3) 325-327.
237. Goss, K.U., *Environmental Science & Technology*, 1992 **26** (11) 2287-2294.
238. Goss, K.U., *Environmental Science & Technology*, 1993 **27** (10) 2127-2132.
239. Goss, K.-U., und Schwarzenbach, R.P., *Environmental Science & Technology*, 1998 **32** (14) 2025-2032.
240. Goss, K.-U., und Schwarzenbach, R.P., *Environmental Science & Technology*, 2001 **35** (1) 1-9.
241. Goss, K.-U., *Journal of Physical Chemistry A*, 2009 **113** (44) 12256-12259.
242. Simon, C., *DDT - Kulturgeschichte einer chemischen Verbindung*, Christian Merian Verlag, Basel, 1999.
243. *DDT und Derivate – Modellstoffe zur Beschreibung endokriner Wirkungen mit Relevanz für die Reproduktion*, BUA-Stoffbericht 216, 1998.
244. Hubner, K., *Chemie in unserer Zeit*, 2014 **48** (3) 226-229.
245. Bodgal, C., und Blüthgen, N., *Korrespondenz Wasserwirtschaft*, 2011 5.
246. Faroon, O., Harris, M. O., Lladós, F., Swartz, S., Sage, G., Citra, M., und Gefell, D., *Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD*, U.S. Department of Health and Human Services, 2002.
247. Yacamán, M.J., *Surface Science*, 1979 **87** (1) L263-L266.
248. Bucher, J.P., Buttet, J., van der Klink, J.J., und Graetzel, M., *Surface Science*, 1989 **214** (3) 347-357.
249. Bucher, J.P., Buttet, J., van der Klink, J.J., Graetzel, M., Newson, E., und Truong, T.B., *Colloids and Surfaces*, 1989 **36** (2) 155-167.
250. Keane, M.A., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005 **80** (11) 1211-1222.
251. Keane, M.A., und Tavoularis, G., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2003 **78** (1) 11-18.

252. Kopinke, F.-D., unveröffentlichte Ergebnisse, 2018.
253. Liu, W.-J., Wu, B.-L., und Cha, C.-S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999 **476** (2) 101-108.
254. Tsao, C.-S., Liu, Y., Chuang, H.-Y., Tseng, H.-H., Chen, T.-Y., Chen, C.-H., Yu, M.-S., Li, Q., Lueking, A., und Chen, S.-H., *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011 **2** (18) 2322-2325.
255. Baumgarten, E., und Denecke, E., *Journal of Catalysis*, 1986 **100** (2) 377-382.
256. Roland, U., Winkler, H., Bauch, H., und Steinberg, K.-H., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1991 **87** (24) 3921-3924.
257. Salama, T.M., Ebitani, H.K., Hattori, H., und Kita, H., *Chemistry of Materials*, 1994 **6** (1) 21-26.
258. Panayotov, D., Ivanova, E., Mihaylov, M., Chakarova, K., Spassov, T., und Hadjiivanov, K., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015 **17** (32) 20563-20573.
259. Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M.I., und Herrmann, J.-M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003 **46** (2) 319-332.
260. Herrmann, J.M., Guillard, C., und Pichat, P., *Catalysis Today*, 1993 **17** (1-2) 7-20.
261. Mantanis, G., Young, R., und Rowell, R., *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 1994 **48** (6) 480-490.
262. Gibson, L.T., und Watt, C.M., *Corrosion Science*, 2010 **52** (1) 172-178.
263. Jia, L., Bulushev, D.A., und Ross, J.R.H., *Catalysis Today*, 2016 **259** 453-459.
264. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
265. Kärger, J., und Ruthven, D.M., *Diffusion in Zeolites and other Microporous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
266. Schüth, F., Sing, K.S.W., und Weitkamp, J., *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2002.
267. Wakao, N., und Smith, J., *Chemical Engineering Science*, 1962 **17** (11) 825-834.
268. Hill, T.L., *Journal of Chemical Physics*, 1956 **25** (4) 730-735.
269. Higashi, K., Ito, H., und Oishi, J., *Journal of the Atomic Energy Society of Japan*, 1963 **5** (10) 846-853.
270. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., und Imboden, D.M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 2005.
271. De Dios Lopez-Gonzalez, J., und Valenzuela-Calahorra, C., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1970 **18** (3) 520-523.
272. Lunsford, J.H., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 1973 **8** (1) 135-157.
273. McAleer, J.F., Moseley, P.T., Norris, J.O.W., und Williams, D.E., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1987 **83** 1323-1346.
274. Parker, R.W., und Frost, R.L., *Clays and Clay Minerals*, 1996 **44** (1) 32-40.
275. Salzer, R., Dressler, J., Steinberg, K.-H., Roland, U., Winkler, H., und Kläeboe, P., *Vibrational Spectroscopy*, 1991 **1** (4) 363-369.
276. Humecki, H.J., *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1995..
277. Messerschmidt, R.G., und Harthcock, M.A., *Infrared Microspectroscopy. Theory and Applications*, 1988.
278. Roland, U., Salzer, R., und Stolle, S., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994 **84** 1231-1238.