



## Zusammenfassung Doktorarbeit M. Sc. Meijie Ren

Die Photokatalyse ist ein vielversprechendes Verfahren zur Entfernung von organischen Verunreinigungen in Wässern. Die ablaufenden Reaktionen werden maßgeblich von der jeweiligen Wassermatrix beeinflusst. Hierzu wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen pH-Wert, Metallionen (z. B. Wasserhärte) und natürliche organische Materie (NOM) systematisch variiert wurden. Die pharmazeutisch aktiven Verbindungen (PhAC) Carbamazepin (CBZ) und Clofibrinsäure (CA) wurden als Reaktionsindikatoren verwendet.

Die Ergebnisse zeigen, dass NOM die Wirkung der anderen Parameter beeinflusst und die Anwendung der Photokatalyse in Kläranlagen und in der Umwelt am meisten einschränkt. Der gelöste Sauerstoff (DO) im photokatalytischen System kann den inhibitorischen Effekt von NOM deutlich unterdrücken.

Die mit Größenausschlusschromatographie gewonnenen Fraktionen der organischen Kohlenstoffverbindungen zeigen, dass die hochmolekularen Fraktionen während des gesamten Verfahrens in Abwesenheit von DO dominieren, während die niedermolekularen Fraktionen nach den ersten Minuten unter Luft und O<sub>2</sub>-Spülung vorherrschen. Die resultierende Hemmwirkung von NOM war stärker von der NOM-Molekülgröße als von der NOM-Konzentration abhängig.

Größere molekulare NOM-Fractionen mit hoher Aromatizität wurden leichter auf den Katalysatorpartikeln sorbiert und wirkten so als Elektronen-Loch-Scavenger und als Lichtfilter, wodurch die photokatalytische Abbaugeschwindigkeit verringert wurde. Umgekehrt verursachten kleinere molekulare NOM-Fractionen eine schwächere Hemmung bei den Abbaureaktionen.

Untersuchungen der Pt/TiO<sub>2</sub> photokatalytischen Abbauprozesse von Diatrizoat (DA) und der dabei auftretenden I<sup>•</sup>-Bildung zeigten, dass die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration und die Verringerung der Metall-Ionenkonzentration zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Die Sauerstoff- und NOM-Konzentrationen beeinflussen ebenfalls die Bildung von I<sup>•</sup>. Die simultane Zunahme von beiden führte zur höchsten I<sup>•</sup>-Bildung. Für die DA-Eliminierung und I<sup>•</sup>-Bildung wurden empirische Modelle entwickelt. Die hohen R<sup>2</sup>-Werte des Modells unterstreichen die gute Beschreibbarkeit der Reaktion im untersuchten Bereich.

Zur Nachbildung der Abwasser-Matrices und des Aggregationsverhaltens von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln (NP), das für technische Prozesse wichtig ist, wurden bei unterschiedlichen pH-Werten, Elektrolyten und in Gegenwart von verschiedenen Typen gelöster organischer Materie (DOM) untersucht: Fulvinsäure (Hohlohsee, HO10FA), Alginat, Rinderserumalbumin (BSA),  $\alpha$ -Amylase und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDS). Das Aggregationsverhalten der  $\text{TiO}_2$ -NPs zeigte eine nach DLVO typische Wechselwirkung in Abwesenheit von DOM. Die Erhöhung der Elektrolytkonzentration und die Zugabe von zweiwertigen Calciumionen induzierte die Aggregation von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln durch Abschirmung der elektrostatischen Ladung. Damit wurde die elektrostatische Abstoßung unterdrückt. Die Anwesenheit von BSA, HO10FA und Alginat verzögerte deutlich die Aggregationsrate von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln. BSA hatte die stärkste verlangsamende Wirkung, gefolgt von Alginat und HO10FA. Die Abnahme der Aggregationsrate von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln wurde in erster Linie durch die synergistischen Effekte der elektrostatischen sowie sterischen Abstoßung verursacht. Es ist interessant festzustellen, dass es keine Stabilisierungswirkung von SDS und  $\alpha$ -Amylase gab. Des Weiteren wurden Calcium-Brücken in Gegenwart von Alginat und  $\text{CaCl}_2$  in schnellen Aggregationsregimen gefunden, die zu auffällig großen und kompakten Aggregaten führten.

Es muss das Ziel sein,  $\text{TiO}_2$ -Photokatalysatoren nach ihrer Anwendung nicht in das Abwasser und damit in die Umwelt zu entlassen. Hierzu wurde ein Verfahren zur Immobilisierung von  $\text{TiO}_2$ -NPs in Polyvinylalkohol(PVA)-Filmen (Ti-O-C-Bindung) entwickelt. Die einfache und effiziente Methode separiert hochaktive und wiederverwendbare Photokatalysatoren zur Wasseraufbereitung ohne die klassische Tiefenfiltration. Die Ergebnisse der photokatalytischen Untersuchungen zum Abbau von Bezafibrat (BZF) belegen die gute photokatalytische Aktivität des PVA/ $\text{TiO}_2$ -Films. Da die photokatalytische Abbauleistung mit jedem Wiederverwendungszyklus erhöht werden konnte, handelt es sich um eine ökonomisch und ökologisch attraktive Anwendungsform der Photokatalyse. Der PVA/ $\text{TiO}_2$ -Film zeigte unter Langzeitbestrahlung eine hohe Stabilität: es fand zwar eine Gewichtsabnahme des Films mit Zunahme der Bestrahlungszeit statt, aber ohne erhebliche Freisetzung von  $\text{TiO}_2$ . Vergleicht man die photokatalytische Aktivität der P25 Teilchensuspension mit der anderer, immobilisierter  $\text{TiO}_2$ -Komposite (Bimsstein/ $\text{TiO}_2$  und poröse Glasperlen/ $\text{TiO}_2$ ), bietet der entwickelte PVA/ $\text{TiO}_2$  Film eine vielversprechende Möglichkeit für die Anwendung in der photokatalytären (Ab-)Wasserbehandlung.

M.Sc. Meijie Ren aus Yunnan, China, hat die Doktorarbeit (Dr.-Ing.) am Lehrstuhl für Wasserchemie und Wassertechnologie in der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2015  
Referent: Prof. Dr. Fritz H. Frimmel  
Korreferent: Prof. Dr. Matthias Franzreb

Publikationen:

Meijie Ren, Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun. 2015. Multi-cycle photocatalytic degradation of bezafibrate by a cast polyvinyl alcohol / titanium dioxide (PVA/ $\text{TiO}_2$ ) hybrid film. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 400, 42-48.

Meijie Ren, Fritz H. Frimmel, Gudrun Abbt-Braun. 2014. Photocatalytic Elimination of Diatrizoate and  $\text{I}^-$  Formation: Influence of Dissolved Oxygen, Metal Ions and Natural Organic Matter (NOM). *Nanoscience and Nanoengineering*, 2, 45-48.

Marios Drosos, Meijie Ren, Fritz H. Frimmel. 2015. The effect of NOM to  $\text{TiO}_2$ : interactions and photocatalytic behaviour. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 328-334.