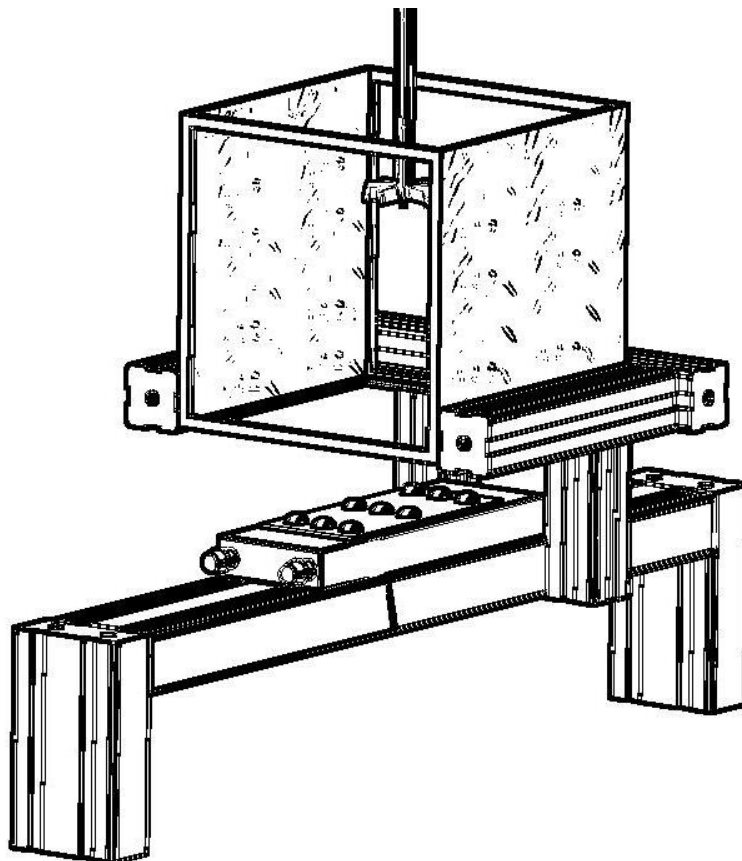


Themengebiet: **Technische Umweltchemie**

Advanced Oxidation Processes

UV-Oxidation

Abbau von Sulfacetamid in Wasser durch Photokatalyse





Lernziele:

1. Aneignung von Grundlagen über Advanced Oxidation Processes
2. Vertiefte Kenntnisse im Bereich photokatalytischer Verfahren
3. Quantitative Bestimmung von organischen Substanzen mit *High-Performance-Liquid-Chromatography* (HPLC) und Fluoreszenzdetektion (FD) bzw. Dioden-Array-Detektor (DAD)

1. Einleitung

Diclofenac, Ibuprofen, Ethinylestradiol, Sulfametacid, Triazine, Glyphosat, Bisphenol A etc.

Dies sind nur wenige Beispiele für anthropogene persistente Mikroschadstoffe, von denen insbesondere eine Gefährdung für den aquatischen Lebensraum ausgeht und weiterführend für andere Tiere und den Menschen.

Woher kommen die Mikroschadstoffe?

Auch wenn die Eintragspfade in ihrer Summe vielschichtig sind, kann man doch wie in Abbildung 1 dargestellt, die Vieh- und Landwirtschaft (v.a. Pestizide, Tier-Antibiotika), Krankenhäuser (Medikamente, Röntgenkontrastmittel), Industrie/Gewerbe (Lacke, Papierherstellung, Deponien, etc.) und die Bevölkerung (jegliche unsachgemäße Entsorgung, illegale Deponien) als Hauptquellen benennen.^[1-3]

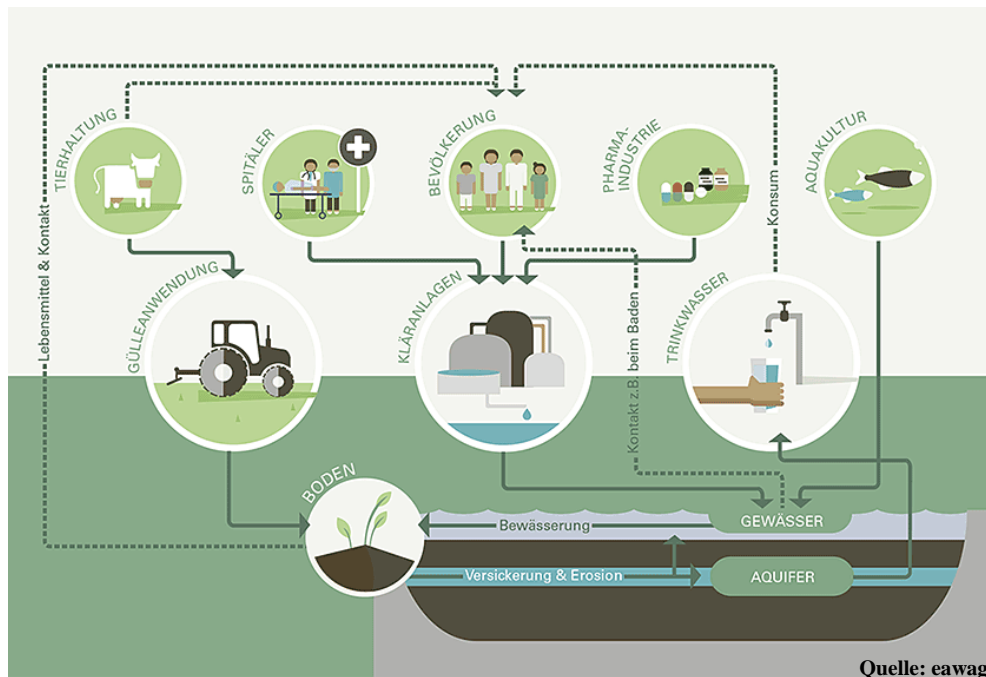


Abbildung 1: Haupteintragspfade für Mikroschadstoffe in das aquatische System (eawag).

Diese Hauptquellen lassen sich punktuellen (örtlich nachvollziehbar) und diffusen (örtlich unscharf bspw. Auswaschung von Feldern) Quellen zuordnen.

Auch wenn die Kläranlagen die meisten Verschmutzungen durch die mechanische und biologische Stufe entfernen können, sind sie nicht (vollständig) in der Lage anthropogene Mikroschadstoffe zu eliminieren. Persistente Schadstoffe müssen daher in einer chemischen und/oder physikalischen Stufe entfernt werden. In der technischen Anwendung ist dafür bereits die Aktivkohleadsorption mit anschließender Ozonung in einigen Kläranlagen installiert.

Jedoch wird bisher das Problem mit dieser Kombination größtenteils verlagert, da kein Abbau der Schadstoffe durch Aktivkohle stattfindet. Diese muss im Nachgang thermisch behandelt werden (Zersetzung der sorbierten Schadstoffe), da eine Regeneration für eine weitere Verwendung zu kostspielig wäre.

Zukunftsorientierte Strategien sind die sogenannten AOP-Verfahren (Advanced Oxidation Processes). Diese kennzeichnen sich durch Generierung von hoch oxidativen Spezies wie Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$), Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$), Ozon (O_3) oder Peroxide (H_2O_2), mit dessen Hilfe organische Substanzen und Moleküle mineralisiert werden können. [4]

Zu den AOP-Verfahren zählen übergeordnete Methoden wie die Photolyse, Sonolyse und Elektrolyse, welche ohne gefährlichen Chemikalieneinsatz und reinen Energieeintrag arbeiten. Diese Methoden lassen sich darüber hinaus kombinieren und durch weitere Anpassungen, bspw. durch Katalysatoren oder harmlose Oxidantien erweitern. Daraus ergibt sich eine große Palette an Kombinationsverfahren, welche sich prinzipiell zur Eliminierung von Schadstoffen eignen (Abbildung 2).

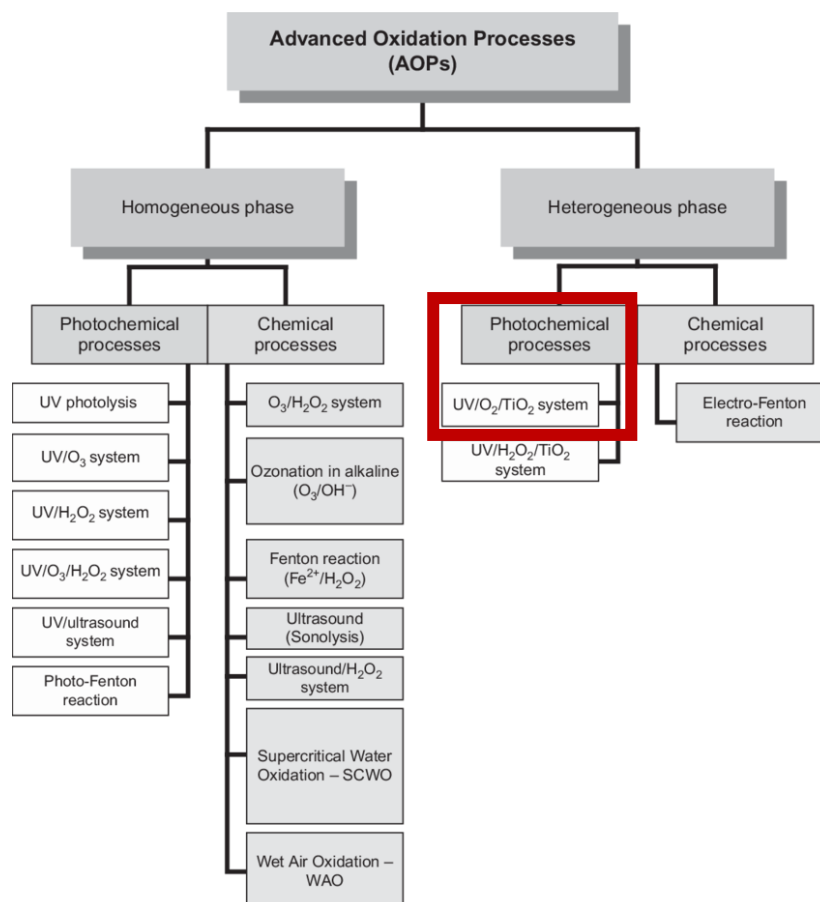


Abbildung 2: Zugehörige Verfahren und Verfahrenskombinationen zu den AOPs. [4]

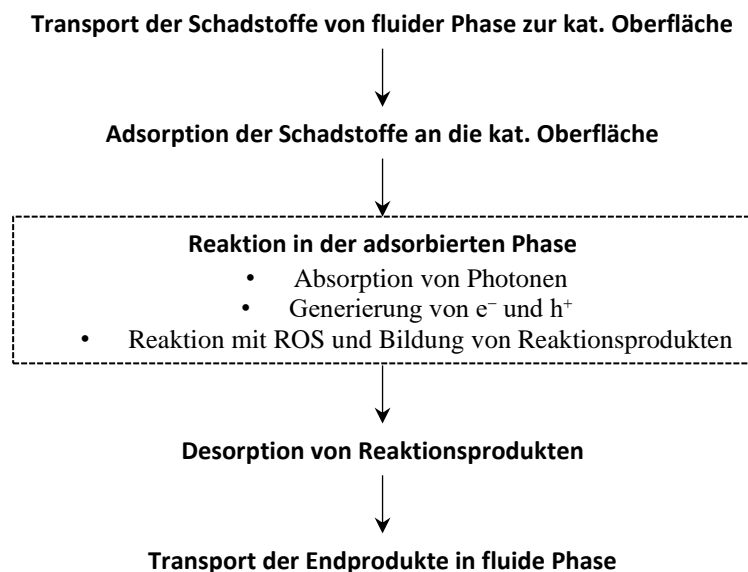
2. Theoretische Grundlagen

2.1 Prinzip der Photokatalyse

Die Photokatalyse kombiniert eines der AOP-Grundverfahren die Photolyse mit einem katalytischen System zur Beschleunigung eines Reaktionsprozesses.

Während die Photolyse weitestgehend nur im UVC-Bereich unter $\lambda < 240$ nm organische Schadstoffe durch die Generierung von Hydroxylradikale aus der homolytischen Spaltung von Wasser zerstören kann, wird die Effektivität und Effizienz durch einen Katalysator wesentlich erhöht. Ein Katalysator kann bereits im UVB-, UVA- oder auch im Vis-Bereich angeregt werden, so dass weniger Energie im photokatalytischen Prozess zur Generierung von oxidativen Spezies benötigt wird. Zugleich wird die Abbaugeschwindigkeit eines organischen Schadstoffes erhöht. Der bestuntersuchte Katalysator ist das photokatalytisch-aktive TiO_2 mit einem Rutil/Anatas-Verhältnis von 40%/60%.^[5]

Da das TiO_2 als Feststoff (suspendiert oder flächen-immobilisiert) in einer Reaktion verwendet wird, wird von einer heterogenen Katalyse gesprochen^[6]:



In der adsorbierten Phase können die organischen Schadstoffe auf zwei unterschiedliche Weisen zu CO_2 und Wasser mineralisiert werden. Nachdem der photochemische Prozess durch die Aufnahme von Energie im Katalysator gestartet wurde, werden Elektronen von dem Valenzband in das Leitungsband energetisch angehoben. Resultierende Elektronen-Loch-Paare besitzen nun das Potential Redoxprozesse in Gang zu setzen (Abbildung 3).

Dabei werden in einem Reduktionsprozess aus dem im Wasser gelösten Sauerstoff Superoxidradikale ($\bullet\text{O}_2^-$) und in einem Oxidationsprozess aus Wassermolekülen Hydroxidradikale ($\bullet\text{OH}$) generiert. Solche Spezies werden unter anderen mit dem Begriff ROS (*reactive oxidative species*) zusammengefasst.

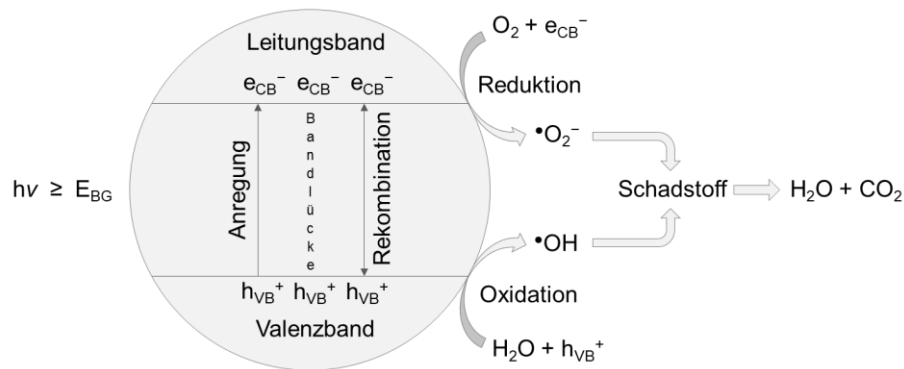
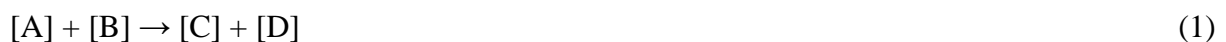


Abbildung 3: Schematische Darstellung der heterogenen Photokatalyse (in Anlehnung an ^[6]).

2.2 Abbaukinetik

Die Bewertung eines Abbauverfahrens wird gewöhnlich durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (k [min^{-1}]) vorgenommen. Bei den AOP-Verfahren wird von einer Reaktion pseudo 1. Ordnung ausgegangen, da sich die Konzentration der Radikale $[B]$ im Laufe der Zeit relativ zur Schadstoffkonzentration $[A]$ unwesentlich verändert, d.h. die Radikalkonzentration $[B]$ wird als konstant angesehen. Es lässt sich somit für die Reaktionsgleichung (1) folgender kinetischer Ansatz (2) formulieren:



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (2)$$

Durch Integration von Gleichung (2) und anschließendem Logarithmieren ist die Berechnung bzw. die grafische Bestimmung (Abbildung 4) der Geschwindigkeitskonstante k im linearen Bereich möglich:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_1 t \quad (4)$$

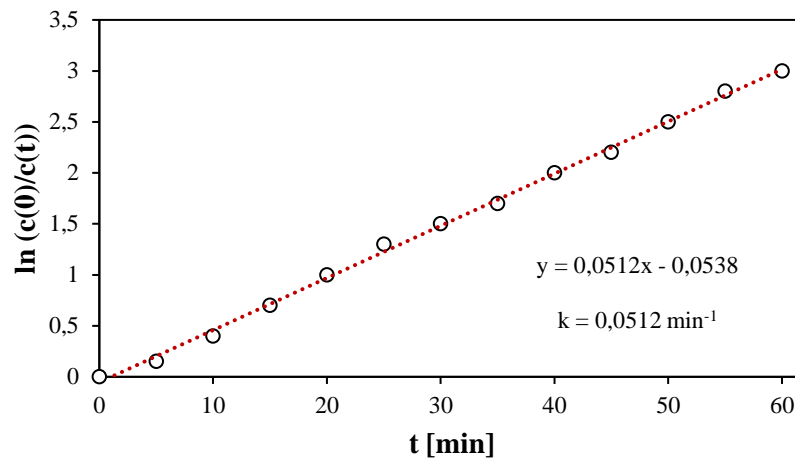


Abbildung 4: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante für einen Abbau pseudo-1. Ordnung.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten liefert eine Vergleichsmöglichkeit zwischen verschiedenen Verfahrensmethoden (Photolyse / Photokatalyse / Sonolyse / Elektrolyse / mit Additiven / usw.). Entweder wird ein Verfahren unter verschiedenen Bedingungen oder verschiedene Verfahren bei gleichen Bedingungen verglichen.

Ein mehr greifbarer Wert lässt sich im Abbaugrad eines Stoffes zu einer bestimmten Zeit angeben (Abbildung 5). Gewöhnlich wird die Dauer bis zu einem Abbaugrad von 80% ermittelt, auf dessen Grundlage ein Vergleich von verschiedenen Verfahren getätigt werden kann.

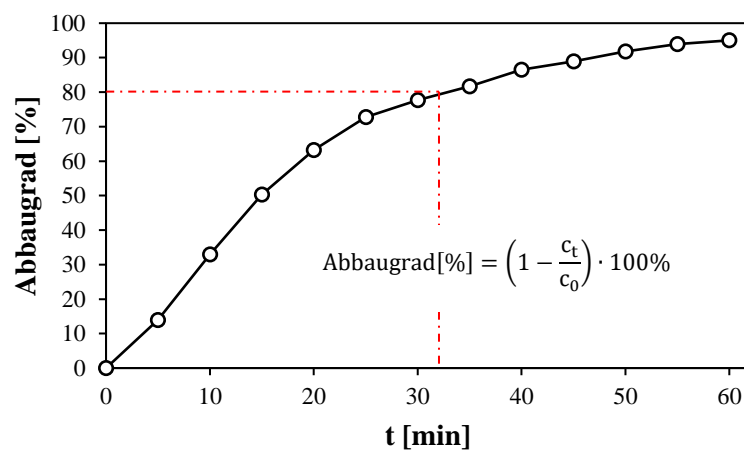


Abbildung 5: Beispielverlauf der zeitlichen Abbaugrade von Sulfacetamid.

3. Experimentaltteil

Im Praktikumsversuch „UV-Oxidation“ wird der photokatalytische Abbau von Sulfacetamid in einem Slurry-Batch-Verfahren durchgeführt (Abbildung 6).

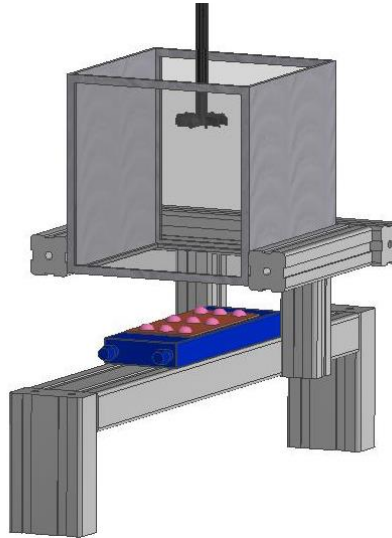


Abbildung 6: Aufbau der Batchsystems mit Reaktor, UV-LED-Array und KPG-Rührer.

- a. Stellen Sie aus der bereitgestellten Sulfacetamid-Stammlösung ($c = 10 \mu\text{M}$) eine 7 Punkt Kalibration her ($1,2 \mu\text{M} / 1,0 \mu\text{M} / 0,75 \mu\text{M} / 0,5 \mu\text{M} / 0,25 \mu\text{M} / 0,1 \mu\text{M} / 0,05 \mu\text{M}$). Verwenden Sie dafür 10 mL-Kolben und eine Eppendorf-Pipette ($50\text{-}1000 \mu\text{L}$).
- b. Bereiten Sie 4 Maßkolben ($V = 500 \text{ mL}$) mit den entsprechenden TiO_2 -Mengen vor, so dass die Konzentrationen von $m_{\text{TiO}_2} = 0,025 ; 0,1 ; 0,3$ und $0,5 \text{ g/L}$ erhalten werden.
 Stellen Sie aus der Sulfacetamid-Stammlösung die Reaktionslösung mit $c_0 = 1 \mu\text{M}$ in einem 2 L Maßkolben her und füllen Sie damit die 500 mL-Kolben auf.
 Befüllen Sie anschließend den Reaktor mit 300 mL der Reaktionssuspension und justieren sie den KPG-Rührer knapp unter der Wasseroberfläche.
 Stellen Sie den KPG-Rührer auf 147 rpm, schalten sie die LEDs an und starten Sie das Experiment, nachdem Sie eine Nullprobe gezogen haben.
 Nehmen Sie zu den Zeitpunkten $t = 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ;$ und 10 Minuten eine Probe.
 Suspendierte Proben müssen mit einem CA-Spritzenvorsatzfilter filtriert werden. Die Spritze nach jeder Probenahme mit Wasser spülen und für die nächste Probenahme wiederverwenden. Spritzenvorsatzfilter nur einmal benutzen.
 Füllen Sie die Proben in HPLC-Vials und beschriften Sie alles sorgfältig.



- c. Die Messung der Proben an der HPLC wird zusammen mit dem Assistenten vorgenommen.

4. Auswertung und Diskussion

- a. Sie erhalten die Messdaten vom Assistenten
- b. Bestimmen Sie aus der HPLC-Messung die Kalibrationsdaten (Steigung und Achsenabschnitt genügen!)
- c. Stellen Sie jeweils den zeitlichen Konzentrationsverlauf für alle Abbauversuche dar und bestimmen Sie die Geschwindigkeitskonstanten!
- d. Stellen Sie den zeitlichen Verlauf der Abbaugrade graphisch dar!
- e. Diskutieren Sie die Ergebnisse.
- f. Welche Probleme ergeben sich aus verfahrenstechnischer Sicht bei Suspensionsverfahren hinsichtlich einer Wasseraufbereitung und wie könnten diese gelöst werden?
- g. Welche Parameter können den Abbauvorgang von Schadstoffen in realen Abwässern beeinflussen?

5. Antestat

Für die Zulassung zum Praktikumsversuch sind folgende Aspekte zu beachten bzw. zu wissen:

- Versuchsablauf
- Sicherheitsvorkehrungen gegen UV-Licht
- Gefahrenpotenzial von Sulfacetamid

6. Hinweise zum Protokoll

- **Deckblatt** mit Modulnummer/-bezeichnung, Versuchstitel, Namen und E-Mail der Durchführenden, Name des Assistenten, Versuchsdatum, Datum der Protokollabgabe.
- **Einleitung** (max. ½ Seite, bei normaler Schriftgröße/Abstand) mit kurzer Hinführung zum Thema unter Berücksichtigung von 3 Publikationen, welche noch nicht in dieser Anleitung verwendet wurden.
- **Versuchsaufgaben und -durchführung** in knapper Weise darstellen.
- **Theorie und Auswertung** kann zusammengelegt werden. (Bitte keine Copy-Paste aus der Anleitung!).



- **Diskussion** sollte enthalten: Kurze (ggf. tabellarische) Zusammenfassung der Ergebnisse. Warum unterscheiden sich die Ergebnisse? Worin liegen Ursachen bei unerwarteten Ergebnissen? Welche Schlussfolgerungen können aus den Ergebnissen gezogen werden mit Blick auf technische Anwendungen in der Wasseraufbereitung? Gibt es andere Lösungsansätze?
usw...
- **Eigenständigkeitserklärung** mit Unterschriften: Mit den Unterschriften sind alle Teilnehmer einer Praktikumsgruppe für das Protokoll verantwortlich und geben zum Ausdruck über den Inhalt Kenntnis genommen zu haben. Somit ist die ganze Praktikumsgruppe verantwortlich für etwaige Fehler, Plagiate, etc., und nicht nur der eigentliche Verfasser des Protokolls! Plagiate werden mit einer 5,0 bewertet und verhindern eine Zulassung zum Abtestat.

Referenzen

- [1] Umweltbundesamt, Mikroverunreinigungen und Abwasserabgabe, Dessau-Roßlau, 2015.
- [2] Umweltbundesamt, Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge, Dessau-Roßlau, 2015.
- [3] Umweltbundesamt, Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer, Dessau-Roßlau, 2014.
- [4] A. K. Bin, S. Sobera-Madej, Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment, *Ozone: Science & Engineering* **2012**, *34*:2, 136-139.
- [5] R. Su, R. Bechstein, L. Sjø, R. T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjörnsson, A. Palmqvist, F. Besenbacher, How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 24287-24292.
- [6] L. V. Bora, R. K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 1393-1421.