Chancen und Risiken von nanoskaligen Katalysatoren zur Wasserreinigung

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.),

vorgelegt

von Dipl.-Geoökologin Heike Hildebrand
geboren am 02.09.1979 in Räckelwitz

Gutachter:	Prof. Dr. Jörg Matschullat	Freiberg
	Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke	Leipzig
	PD Dr. habil Kristin Schirmer	Dübendorf (Schweiz)
	Prof. Dr. Martin Reinhard	Stanford (USA)

Tag der Verleihung: 14.12.2009

Heike Hildebrand

Chancen und Risiken von nanoskaligen Katalysatoren zur Wasserreinigung

Referat

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungsergebnisse zu Chancen und Risiken eines nanoskaligen Katalysators zur Wasserreinigung dargestellt. Die Bearbeitung des Themas umfasste die Entwicklung des hoch aktiven Nanokatalysators Pd/Magnetit und die Testung seines Leistungsvermögens für die Entfernung halogenorganischer Wasserschadstoffe. Hauptaugenmerk wurde auf die spätere Anwendbarkeit des Katalysators für die Reinigung industrieller Abwasserströme gelegt. Untersuchungen zur Standfestigkeit des Katalysators in Modellwässern gaben Aufschluss über die Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes. Zwei Reaktorkonzepte wurden im Labormaßstab erfolgreich getestet. Die Risiken des nanoskaligen Katalysators für Mensch und Umwelt wurden im Rahmen eines zelltoxikologischen Screenings untersucht und stimmen optimistisch, dass die Vorteile des alternativen Wasserreinigungskonzeptes genutzt werden können und die Risiken insgesamt beherrschbar sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2005 bis März 2009 am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ in den Departments Umwelttechnologie und Zelltoxikologie unter der Leitung von **Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke** und **Frau PD Dr. Kristin Schirmer** angefertigt. Die universitäre Betreuung erfolgte durch **Herrn Prof. Dr. Matschullat** im Interdisziplinären Ökologischen Zentrum der TU Bergakademie Freiberg. Das Projekt wurde im Rahmen des Stipendienprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Theoretischer Teil 4

2.1 Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern aus industriellen Abwässern 4

2.1.1 Unselektive Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern 4

2.1.2 Selektive Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern durch reduktiven Abbau der Schadstoffe 5

2.2 Palladiumkatalysatoren zur Entfernung von AOX-Bildnern aus Abwasser 6

2.3 Nanoskalige Partikel und Katalysatorsysteme 7

2.4 Reduktive Hydrodehalogenierung an Palladiumkatalysatoren 8

2.5 Spezifische katalytische Aktivität eines Palladiumkatalysators 10

2.6 Einfluss von Stofftransporteffekten auf die effektive Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen 11

2.7 Betrachtungen zu potenziellen Risiken nanoskaliger Katalysatoren 14

2.7.1 Zelllinien als sensitive Testsysteme 15

2.7.2 Kenntnisstand zur Toxizität von Palladium und Magnetit 18

3 Praktischer Teil – Ergebnisse und Diskussion 20

3.1 Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions 22

3.2 Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts for selective dehalogenation in waste-water treatment processes – Influence of water constituents 38

3.3 Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment 61

4 Zusammenfassung 83

Literaturverzeichnis 89

Anhang

A 1 Abkürzungsverzeichnis

A 2 Symbolverzeichnis

1 Einleitung und Problemdarstellung

Halogenkohlenwasserstoffe (HKW) sind in Industrieländern weit verbreitete, meist toxische und persistente Wasserschadstoffe (Umweltbundesamt, 2001). HKW kommen mit nur wenigen Ausnahmen nicht in der Natur vor, sondern stammen im Allgemeinen aus industriellen Prozessen. Mit Hilfe des Summenparameters AOX-Wert (AOX = adsorbierbare organische Halogenverbindungen) werden die meisten HKW im Wasser unspezifisch erfasst. Die Entfernung der AOX-Bildner ist vor einer geplanten Einleitung von industriellen Abwässern in Kläranlagen zwingend erforderlich. Typische AOX-Einleitergrenzwerte liegen in der Größenordung von 0,5-2 mg/l (IndEinlVO, 2007). Zu den bisher am häufigsten gewählten Strategien zur Reinigung AOX-belasteter Wässer gehören die Adsorption der hydrophoben Schadstoffe an Aktivkohle (mit anschließender Verbrennung des Adsorbermaterials) und die chemisch oxidative Schadstoffzerstörung (Baumgarten et al., 2004). Diese Behandlungsmethoden sind jedoch nur bei geringer Grundbelastung der Wässer mit anderen organischen Verbindungen sinnvoll, da sonst hohe parasitäre Verbräuche an Aktivkohle bzw. Oxidationsmittel nicht zu vermeiden sind (Czysz et al., 1988). Selbst die Abgabe der Wässer in Müllverbrennungsanlagen (Totaloxidation der organischen Kontaminanten und vollständige Verdampfung des Wassers) stellt momentan eine häufig praktizierte Entsorgungsstrategie dar (Baumgarten et al., 2004). Es liegt auf der Hand, dass diese Wege der AOX-Entfernung aus Abwässern als sehr *unselektiv*, energieintensiv und damit höchst unökonomisch einzuschätzen sind.

Wünschenswert ist es daher, die *selektive* Entfernung der zum AOX-Wert beitragenden Problemkomponenten im Rahmen einer dezentralen Wasservorbehandlung durchführen zu können und damit eine kostengünstige Einleitung der so detoxifizierten Abwässer in kommunale Kläranlagen zu ermöglichen. Durch reduktive Dehalogenierung der HKW an Palladium-Katalysatoren kann dieses Ziel erreicht werden (Lowry & Reinhard, 2001; Kopinke et al., 2003). Die HKW reagieren selektiv am Katalysator mit Wasserstoff oder einem Wasserstoffspender als Reduktionsmittel in einer Hydrodehalogenierungsreaktion zu halogenfreien Produkten, die in der Regel wesentlich weniger toxisch und leichter biologisch abbaubar sind. Die Hydrodehalogenierung erfolgt mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten für Vertreter vieler HKW-Stoffklassen (Mackenzie et al., 2006), allerdings versagt diese Methode für die Reduktion gesättigter HKW wie Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan in der Wasserphase (Kopinke et al., 2003).

Wasserreinigungstechnologien, die auf dem Einsatz von Pd-Katalysatoren basieren, zeigen ein viel versprechendes Potenzial, haben sich jedoch bisher noch nicht durchsetzen können. Zum einen weisen die Katalysatoren im Festbett aufgrund

erheblicher Stofftransportwiderstände nur relativ geringe Aktivitäten auf, zum anderen unterliegen Pd-Katalysatoren in natürlichen Wässern, wie Grundwässern, schnellen Desaktivierungsprozessen (z. B. McNab et al., 2008). Diese beiden Probleme gekoppelt mit dem hohen Weltmarktpreis des Edelmetalls (März 2009: ca. 5 € pro g Pd) lassen einen ökonomisch sinnvollen Einsatz eines solchen Verfahrens momentan nicht erkennen.

Dagegen ist der Einsatz nanoskaliger Katalysatoren ein aussichtsreicher Ansatz. Diese Materialien könnten perspektivisch aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften eine effiziente und wirtschaftliche Nutzung der katalytisch aktiven Komponente Palladium für den gewünschten Abbau von HKW ermöglichen. In der Literatur wurden bereits einige hoch reaktive nanoskalige Katalysatoren beschrieben (Nutt et al., 2005; Zhu & Lim, 2007; Wong et al., 2009), die allerdings aus unterschiedlichen Gründen nur bedingt für eine technologische Anwendung geeignet sind.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen für die vorliegende Arbeit standen daher die Entwicklung eines nanoskaligen Pd-Katalysators, die Untersuchung seines Leistungsvermögens und die Abschätzung seines Anwendungspotenzials für die Reinigung HKW-kontaminierter Abwässer. Die Anwendung des Katalysators sollte in Einfachtechnologien möglich sein und besonderes Augenmerk auf Leistungsvermögen, Standzeit und Abtrennbarkeit der Katalysatorpartikel aus dem behandelten Wasser gelegt werden (z. B. mittels Magnetoseparation, Hoffmann & Franzreb, 2004). Die prinzipielle Eignung des Katalysators für die Anwendungen in unterschiedlichen Reaktorkonzepten war im Labormaßstab zu überprüfen.

Der Einsatz von Kleinstpartikeln birgt mitunter schwer abzuschätzende Risiken. Die Neuentwicklung einer Methode oder Technologie auf Basis von Nanopartikeln eröffnet jedoch die Möglichkeit, sowohl Vor- als auch Nachteile von Beginn an gegenüber zu stellen, um einen sicheren Einsatz der Partikel zu ermöglichen (The Royal Society et al., 2004; Oberdörster et al., 2005a). Die Partikelgröße von Nano-Katalysatoren beeinflusst nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Prozesse, sondern auch ihr Vermögen, Zellwände zu durchdringen und mit Zellbestandteilen zu interagieren. Als eine mögliche Wirkung von Partikeln wird auch ihr Potenzial zur Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies eingeschätzt (Long et al., 2006), welche dann zu weiteren Schäden in der Zelle führen können. Eine generelle Vorhersage der Wirkungen von katalytisch hoch aktiven Nanopartikeln auf lebende Zellen ist schwer möglich (Limbach et al., 2007).

Aus diesem Grund beinhaltet die vorliegende Arbeit als weiteren Schwerpunkt die möglichst realistische Einschätzung der Risiken der verwendeten Nano-Katalysatoren. Im

Rahmen eines ersten toxikologischen Screenings sollten Untersuchungen zur akuten Zelltoxizität der Katalysatorpartikel an relevanten Zelllinien durchgeführt werden. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob die Nano-Katalysatoren auch ein Potenzial zur Erzeugung reaktiver Sauerstoffspezies in den Zellen haben.

Die Untersuchungsergebnisse beider Teile der Arbeit – die Beurteilung der Chancen und Risiken der Nano-Katalysatoren – sollen erste Schritte in Richtung der Entwicklung einer neuen Methode zur energieeffizienten Reinigung von (industriellen) Abwässern sein.

2 Theoretischer Teil

2.1 Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern aus industriellen Abwässern

Die Entfernung von AOX-Bildnern aus Abwässern kann prinzipiell durch physikalisch-chemische Abtrennung der Schadstoffe oder durch chemische Umwandlung erfolgen. Dabei kann klar zwischen *selektiv* und *unselektiv* verlaufenden Verfahren zur Absenkung des AOX-Wertes unterschieden werden.

Einen umfassenden Überblick über Abwasserreinigungstechnologien geben Czysz et al. (1988) und Londong et al. (2006).

Die zur Behandlung kommunaler Abwässer sehr häufig angewandten biologischen Verfahren eignen sich meist nur bedingt zur Entfernung toxischer und persistenter Verbindungen wie HKW aus Problemwässern. Häufig beinhalten industrielle Abwässer Hemm- und Giftstoffe, welche eine Adaption von Mikroorganismen unmöglich machen und biologische Reinigungsprozesse zum Erliegen bringen (Czysz et al., 1988). Ein Überblick über Möglichkeiten der biologischen Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer mit halogenorganischen Verbindungen wurde als Sonderforschungsbericht der TU Berlin veröffentlicht (Kornmüller, 1999).

2.1.1 Unselektive Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern

Nach dem Stand der Technik werden für Industrieabwässer meist Reinigungsschritte eingesetzt, welche auf Adsorption oder Oxidation der Schadstoffe beruhen. Beide Methoden sind jedoch nicht dazu geeignet, ausschließlich die Problemkomponente AOX ohne Berücksichtigung der Wassermatrix zu entfernen. Für die Adsorption von Schadstoffen wird im Allgemeinen Aktivkohle (AK) eingesetzt (Nicolet & Rott, 1999). Die Sorption an AK verläuft jedoch verhältnismäßig unselektiv. Auch weitestgehend unproblematische Wasserinhaltsstoffe wie halogenfreie Lösungsmittel (z. B. Alkohole) werden je nach Hydrophobie besser oder schlechter an AK sorbiert. Bei Wässern mit hoher organischer Grundlast würde daher die Sorptionskapazität der AK schnell erschöpft sein und ein häufiger Austausch des Adsorberbettes nötig werden, was die Behandlungsmethode unwirtschaftlich macht. Die beladene AK muss anschließend entweder thermisch regeneriert oder durch Verbrennung entsorgt werden.

Die oxidative Schadstoffzerstörung führt im Idealfall zur kompletten Mineralisierung der HKW. Als Oxidationsmittel im Abwasser werden häufig hoch reaktive OH-Radikale genutzt, die, z. B. mittels Photokatalysatoren und UV Bestrahlung (Suarez et al., 2008) oder Fenton's Reagenz (Fe^{2+} + H_2O_2, Chakinala et al., 2008) erzeugt werden. Oxidationsreaktionen mit starken Oxidationsmitteln, die über OH-Radikale verlaufen, wirken jedoch unselektiv, was (je nach Zusammensetzung des Abwassers) zu einem hohen parasitären Verbrauch an Oxidationsmitteln führen kann. Bei einer Limitation an Oxidationsmitteln können teiloxidierte, oft toxischere halogenierte Zwischenprodukte wie z. B. chlorierte Essigsäuren entstehen (Li et al., 2007). Ein Spezialfall der Oxidation ist die Verbrennung bzw. Totaloxidation AOX-haltiger Abwässer in Müllverbrennungsanlagen, was durch die Industrie oft als der sicherste Entsorgungsweg eingeschätzt wird (Baumgarten et al., 2004). Eine solche Beseitigung wässriger Abfälle ist wegen deren niedrigen Heizwertes und der hohen Verdampfungsenthalpie von Wasser als extrem kostenintensiv einzuschätzen. Für kleinere und mittelständische Unternehmen kann das einen immensen Kostenfaktor darstellen (ca. 500 € pro m^3, persönliche Information von Frau Wolf, Leiterin des Entsorgungszentrums Wolfen, RWE Umwelt Ost).

2.1.2 Selektive Methoden zur Entfernung von AOX-Bildnern durch reduktiven Abbau der Schadstoffe

Eine Alternative zu den bisher genannten Wasserreinigungsmöglichkeiten stellt die reduktive Zerstörung der Wasserschadstoffe dar. Durch Reduktionsmittel wie Metalle oder Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren erfolgt die Dehalogenierung der HKW, bei der *selektiv* die Halogen-Kohlenstoffbindungen gebrochen werden und der halogenfreie organische Rest im Wasser verbleibt. Im Allgemeinen verringert die Dehalogenierung die Toxizität eines Schadstoffes deutlich und unterstützt damit die Möglichkeit der biologischen Verwertung organischer Reststoffe in Kläranlagen. Bei Wasserreinigungsverfahren (insbesondere im Grundwasserbereich) hat sich das umweltverträgliche metallische Eisen als Reduktionsmittel bewährt (Zhang, 2003). Bei einer Reihe von HKW (z. B. Halogenaromaten, Methylenchlorid, Fluorkohlenwasserstoffen, 1,2-Dichlorethan und weiteren partiell chlorierten Ethanen; Kopinke et al., 2004b) versagt die Reduktion mit Eisen jedoch gänzlich oder verläuft extrem langsam. Wesentlich effektiver ist die katalytische Reduktion mit Wasserstoff unter Einsatz von Katalysatoren (v.a. Pd- oder Rh-haltige Systeme). Für Umweltanwendungen kommt hauptsächlich Palladium in Frage, was durch eine hohe katalytische Aktivität und Stabilität gegenüber den Milieubedingungen (z. B. pH-Wert) begründet ist (Kopinke et al., 2003; Mackenzie et al., 2006). Rh-katalysierte Dehalogenierungsreaktionen aromatischer HKW werden zudem häufig

von Hydrierreaktionen begleitet, was in aller Regel zu schwerer biologisch abbaubaren Kohlenwasserstoffen führt (Kopinke et al., 2004a). So entsteht aus Chlorbenzol an Pd-Katalysatoren Benzol, während unter gleichen Reaktionsbedingungen an Rh-Katalysatoren Cyclohexan gebildet wird.

Der Einsatz von Nano-Reagenzien (z. B. Fe^0) und Nano-Katalysatoren (z. B. Pd/Zn, Pt/Fe, Ni/Fe Pd/Fe, Pd/Au) zur Reinigung halogenorganisch kontaminierter Wässer wird in der Literatur als besonders effizient beschrieben (Liu & Lowry, 2005; Elliot & Zhang, 2001; Nutt et al., 2005; Hildebrand et al., 2008).

2.2 Palladium-Katalysatoren zur AOX-Entfernung aus Abwasser

Pd-Katalysatoren besitzen ein großes Potenzial für die *selektive* und effiziente Zerstörung von HKW in der Gasphase oder in Wasser durch reduktive Hydrodehalogenierung der Schadstoffe. Dies konnte bereits in einer Vielzahl von Laborstudien gezeigt werden (z. B. Lowry et al., 2001; Kopinke et al., 2003). Für Umweltanwendungen, vor allem im Bereich der Grundwassersanierung, wurden Pd-Katalysatoren bereits in Feldstudien untersucht (McNab et al., 2000; Korte et al., 2000; Schüth et al, 2004), im Bereich der industriellen Abwasserreinigung sind bislang keine Verfahren bekannt.
Reduktive, auf Pd-Katalyse basierende Methoden zur Wasserreinigung sind bislang aus zwei wesentlichen Gründen noch nicht technologisch realisiert.

(1) Die Standzeit von Pd-Katalysatoren unter realen Bedingungen ist durch Deaktivierungsprozesse (z. B. Vergiftung) sehr begrenzt (Albers et al., 2001; Choudhary & Sane, 1998).

(2) Die hohe intrinsische Aktivität von geträgerten Metallclustern kann in durchströmten Festbettreaktoren (konventionelle Verfahrenstechnik) wegen Stofftransportlimitationen nicht vollständig genutzt werden (Levenspiel, 1972; Baerns et al., 1987).

Um eine schnelle Deaktivierung der Pd-Katalysatoren zu verhindern, wurden z. B. hydrophobe Polymerhüllen als mechanischer und chemischer Schutz entwickelt (Fritsch et al., 2003) oder Pd auf hydrophobe Zeolithträger aufgebracht (Schüth et al., 2000), welche jedoch nicht vor bestimmten Katalysatorgiften (z. B. organischen Schwefelverbindungen und H_2S) schützen. Erfolg versprechend hingegen ist eine gezielte Vorbehandlung der Wässer zur Entfernung von Störstoffen (Angeles-Wedler et al., 2008).

Um Stofftransportphänomene zu minimieren und die effektive Geschwindigkeit der katalytischen Reaktionen deutlich zu erhöhen, wurde dazu übergegangen, nanoskalige Pd-Katalysatoren zu entwickeln (z. B. Nutt et al., 2006). Beim Einsatz hoch reaktiver

nanoskaliger Systeme kann sogar mitunter eine Deaktivierung in Kauf genommen werden, wenn der Katalysator nur geringe Mengen der katalytisch aktiven und preisintensiven Komponente Pd enthält und auch das nanoskalige Katalysatorträgermaterial kostengünstig zur Verfügung steht. Die Möglichkeit eines unkomplizierten Austausches des Katalysatormaterials im Fall einer Desaktivierung erhöht zudem die Chancen für eine Anwendung im Abwasserbereich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Ziel verfolgt, ein hoch reaktives nanoskaliges Katalysatorsystem zu entwickeln und dieses hinsichtlich seiner Stabilität gegenüber einer Vielzahl möglicher Wasserinhaltsstoffe zu charakterisieren. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen Vorhersagen über die Anwendbarkeit des Katalysators in industriellen Abwässern möglich machen. Eine genaue Kenntnis der Abwasserzusammensetzung ist dabei unumgänglich. Die Entwicklung von Katalysatorschutzmaßnahmen war nicht Bestandteil dieser Arbeit.

2.3 Nanoskalige Partikel und Katalysatorsysteme

Nanomaterialien können gegenüber gleichartigen Grundmaterialien eine Reihe entscheidender Vorteile aufweisen (Roduner, 2006). Dazu gehören:

- verbesserte Materialeigenschaften

  Physikalische Eigenschaften wie z. B. Magnetismus, elektrische Leitfähigkeit, mechanische Festigkeit oder die Speicherfähigkeit (z. B. für Wasserstoff) können deutlich verändert sein (Kelland, 1998; Nazir et al., 2008; Vulcevic et al., 2006; Kobayashi et al., 2008).

- eine größere Anzahl an Oberflächenatomen

  Eine große Anzahl an Oberflächenatomen und Defektstellen kann zu deutlichen Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials führen. Die Oberflächenreaktivität und katalytische Leistungsfähigkeit kann deutlich erhöht werden (Li et al., 2006; Narayanan & El-Sayed, 2008).

- eine größere spezifische Oberfläche

  Für nicht poröse Feststoffe kann das Verhältnis Oberfläche zu Volumen beim Übergang von Mikro- zu Nanopartikeln um mehrere Größenordnungen erhöht werden (spezifische geometrische Oberfläche ~ 1 / Partikeldurchmesser; Nurmi et al., 2005). Da heterogen katalysierte Prozesse an der Oberfläche ablaufen, kann durch Einsatz von Nanopartikeln (NPs) ein ressourcenschonender Einsatz von Materialien ermöglicht werden.

- minimierte Stofftransportlimitationen

  Eine große spezifische Oberfläche wird konventionell meist nur durch den Einsatz poröser Feststoffe oder Katalysatorträgermaterialien erreicht. In solchen Systemen wird die erreichbare Reaktionsrate jedoch durch Stofftransportprozesse der Reaktionspartner limitiert. Der Einsatz von nicht porösen NPs in Suspensionen ermöglicht hohe, chemisch kontrollierte Reaktionsraten, welche nur wenig von Stofftransportlimitationen beeinträchtigt werden (Nutt et al., 2006).

Allgemein spricht man von 'echten' *Nano-Effekten* erst dann, wenn die Veränderung einer bestimmten Eigenschaft, z.B. der katalytischen Aktivität eines Stoffes, signifikant über die Erhöhung der spezifischen Oberfläche als Folge der Partikelverkleinerung hinaus geht (Heiz & Landmann, 2008).

Die Herstellung von NPs erfolgt entweder durch Synthese in einem Bottom-up Verfahren (z. B. durch Reduktion von Metallsalzen in wässrigen Suspensionen, Endo et al., 2005) oder durch mechanische Zerkleinerung (Mahlung) größerer Partikel in einem Top-down Verfahren (z. B. Breitung-Faes & Kwade, 2007; Raab et al., 2008). Durch die Zugabe von Stabilisatoren sind NP-Synthesen in der Wasserphase gezielt beeinflussbar (z. B. Bönnemann et al., 1996). Gasphasenprozesse gehören zu den großtechnisch gängigsten Verfahren zur Herstellung pulverförmiger NPs. Einen guten Überblick über die Herstellung von NPs in der Gasphase geben Kruis et al. (1998). Außerdem können auch biologische (teilweise selbstorganisierende) Strukturen als Schablonen zur Erzeugung von NPs einer sehr engen Größenverteilung verwendet werden (Lin et al., 2005).

Ein Überblick über Synthese, Eigenschaften und Anwendungen von Nanostrukturen und Nanomaterialien wurde von Cao (2004) veröffentlicht.

Gängige Charakterisierungsmethoden für NPs werden von Tiede et al. (2008) ausführlich beschrieben und hinsichtlich der Grenzen ihrer Anwendbarkeit diskutiert.

Nano-Katalysatoren werden sowohl als ungeträgerte (z. B. Pd^0) als auch als geträgerte Systeme beschrieben. Bei geträgerten Katalysatoren wird die katalytisch aktive Komponente entweder als Legierung (z. B. Guczi, 2005) oder in Form von Clustern bzw. (Mono-) Lagen (Nutt et al., 2005) auf der Trägeroberfläche hinzugefügt. Dies kann sowohl nasschemisch als auch in Hochtemperaturverfahren erfolgen.

2.4 Reduktive Hydrodehalogenierung an Palladium-Katalysatoren

Die Pd-katalysierte Hydrodehalogenierung von HKW kann sowohl in der Gasphase (z. B. Centi et al., 2002; Kopinke et al., 2003) als auch in der Flüssigphase (z. B. Schüth & Reinhard, 1998) erfolgen. Als Reduktionsmittel wird in der Regel Wasserstoff zudosiert.

Die Hydrodehalogenierung folgt prinzipiell der Reaktionsgleichung 2.4.1 (Santaro et al., 2003).

$$R-X + H_2 \xrightarrow{Pd} R-H + H^+ + X^- \qquad (2.4.1)$$

Der Reaktionsmechanismus der Pd-katalysierten Hydrodehalogenierung ist bisher nicht eindeutig im Detail geklärt. Voraussetzung für die Reaktion ist die Chemisorption der Edukte HKW und Wasserstoff am Katalysator. Allgemein anerkannt ist ein Mechanismus, bei dem am Palladium aktivierter Wasserstoff am HKW angreift und Halogenid oder Halogenwasserstoff in die Wasserphase entlassen wird. Der genaue Reaktionsmechanismus variiert je nach Edukt, welche sowohl gesättigte, olefinische oder aromatische Strukturen besitzen können (Urbano & Marinas, 2001). Die Hydrodehalogenierung von olefinischen HKW geht in der Regel mit einer Hydrierung der Doppelbindung einher.

Ein mögliches Reaktionsschema wurde von Ordónez et al. (2000) vorgeschlagen. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass das Vorhandensein von HKW mit Doppelbindungen die Bildung von Wasserstoffradikalen verhindert. Die ungesättigten Moleküle sorbieren sehr leicht an metallischen Oberflächen wie z. B. Palladium-Clustern und behindern dabei den Kontakt zwischen Pd und H_2. In einem ersten Reaktionsschritt sollen durch Hydrierung aus chlorierten Olefinen zunächst die weniger reaktiven chlorierten Aliphaten entstehen. Aus Dichlorethen würde beispielsweise als Zwischenprodukt Dichlorethan entstehen, das extrem langsam reagieren würde. Die Praxis zeigt aber, dass alle 3 Isomeren des Dichlorethens in der Wasserphase schnell und vollständig abreagieren (Mackenzie et al. 2005). Wir halten daher den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für unzutreffend.

Eine aktuelle Arbeit von Wong et al. (2009) stellt einen möglichen Reaktionsmechanismus der reduktiven Hydrodechlorierung von TCE an Pd/Gold Nano-Katalysatoren vor. TCE- und H_2-Moleküle sorbieren an der Katalysatoroberfläche an aktiven Pd-Zentren. Wasserstoff dissoziiert und reagiert mit dem TCE. In mehreren Reaktionsschritten wird Chlor aus dem Molekül abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt. Die olefinische Struktur bleibt dabei erhalten. Das intermediär gebildete Ethen soll an der Pd-Oberfläche gebunden bleiben und dann weiter zum Ethan hydriert werden, welches dann in die Wasser- bzw. Gasphase entlassen wird. Die Autoren schließen eine Beteiligung der Gold-Oberflächenatome an der Reaktion nicht aus. Eigene Experimente zeigen allerdings, dass zugespiktes Ethen am Pd-Katalysator nur sehr langsam hydriert wird. Da Ethen nicht als Zwischenprodukt der Pd-katalysierten Hydrodechlorierung von chlorierten Ethenen gefunden wird, halten wir eine stufenweise Umsetzung (Hydrodechlorierung + Hydrierung) für

wenig wahrscheinlich. Plausibler ist ein konzertierter Verlauf von Hydrierung und Dechlorierung, der durch die Addition eines H-Atoms an die Doppelbindung eingeleitet wird.

2.5 Spezifische katalytische Aktivität eines Palladium-Katalysators

Um die Reaktivitäten von HKW bei der katalytischen Hydrodehalogenierung an unterschiedlichen Pd-Katalysatorsystemen vergleichen zu können, ist die Beschreibung ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten mit möglichst wenigen Parametern wünschenswert.
Durch Kopinke et al. (2003) wurde die spezifische katalytische Aktivität eines Palladiumkatalysators (in $l\ g^{-1}\ min^{-1}$) als Vergleichsparameter eingeführt. Anders als die häufig in katalytischen Prozessen verwendete Turn over frequency, welche die Anzahl der umgesetzten Moleküle pro Oberflächenatom und Zeiteinheit beschreibt, erlaubt die massenbasierte Berechnung der spezifischen Pd-Aktivität A_{Pd} auch einen Vergleich von Katalysatorsystemen mit signifikant verschiedenen oder unbekannten Pd-Dispersitäten. Anschaulich beschreibt die spezifische Pd-Aktivität, welches Volumen kontaminierten Wassers innerhalb einer bestimmten Zeit beim Einsatz einer definierten Masse Palladium gereinigt werden kann (Gl. 2.5.1).

$$A_{\mathrm{Pd,i}} = \frac{V_{\mathrm{H_2O}}}{m_{\mathrm{Pd}} \cdot \tau_{1/2}} \tag{2.5.1}$$

Dabei sind m_{Pd} die Masse Palladium auf dem eingesetzten Katalysator, V_{H2O} das Volumen an wässriger Lösung mit HKW und $\tau_{1/2}$ die Halbwertszeit der eingesetzten Substanz.
Ist die Dehalogenierungsreaktion einer Substanz so langsam, dass die Halbwertszeit im Versuchszeitraum nicht bestimmbar ist, kann diese nach Gleichung 2.5.2 unter Annahme einer Reaktionskinetik erster Ordnung bezüglich des HKW berechnet werden.

$$\tau_{1/2} = \Delta t \cdot \frac{\ln 2}{\ln(c_{\mathrm{i,t1}} / c_{\mathrm{i,t2}})}\,. \tag{2.5.2}$$

Aus der experimentell ermittelten Reaktionskurve c = f(t) werden 2 Messpunkte ausgewählt und die Konzentrationen $c_{i,t1}$ und $c_{i,t2}$ des HKW *i* zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 entnommen. Die Zeitdifferenz wird durch ($\Delta t = t_2 - t_1$) berücksichtigt.
$A_{\mathrm{Pd,i}}$ wird entweder anhand der Abnahme der Edukte oder der Bildung der Produkte berechnet und entspricht dabei einem Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung k'_{i} für die Abnahme eines HKW *i* nach der Gleichung 2.5.3

$$k'_{\mathrm{i}} = \ln 2 \cdot A_{\mathrm{Pd,i}} \tag{2.5.3}$$

mit $\mathrm{d}c_i/\mathrm{d}t = -k'_{\mathrm{i}} \cdot c_{\mathrm{i}} \cdot c_{\mathrm{Pd}}$, solange die Reaktion einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt (die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur von der Konzentration des HKW *i* abhängig, da

c_{Pd} = konst.). Bei signifikanten Abweichungen der Reaktionskinetik, wie z. B. im Fall der Hydrodechlorierung von Trichlorethen beobachtet wurde (vgl. Publikation 1, Kapitel 3), ist $A_{Pd,TCE}$ immer noch definiert, da auch Teilabschnitte der Gesamtkinetik betrachtet werden können, während k'_{TCE} hingegen nicht mehr eindeutig verwendet werden kann.

Für die Berechnung von $A_{Pd,i}$ kann auch die gemessene Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k_{obs} verwendet werden, welche sich aus dem Anstieg der Regressionsgeraden bei der Auftragung von $-\ln (c_{i,t}/c_{i,0}) = f(t)$ ergibt. Die Umrechnung erfolgt gemäß

$$k_{obs} = \ln 2 \cdot A_{Pd,i} \cdot c_{Pd}. \qquad (2.5.4)$$

2.6 Einfluss von Stofftransporteffekten auf die effektive Geschwindigkeit heterogen katalysierter Reaktionen

Heterogen katalysierte Reaktionen bestehen aus mehreren Teilschritten. Die an einer nicht-porösen Katalysatoroberfläche stattfindenden Teilschritte sind (i) der Antransport der Reaktanden aus der Bulkphase durch den stagnanten Grenzfilm um das Partikel (Filmtransport), (ii) die Adsorption der Reaktanden am Katalysator, (iii) die chemische Reaktion an den aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche und (iv) die Desorption der Produkte und deren Diffusion in die Bulkphase.

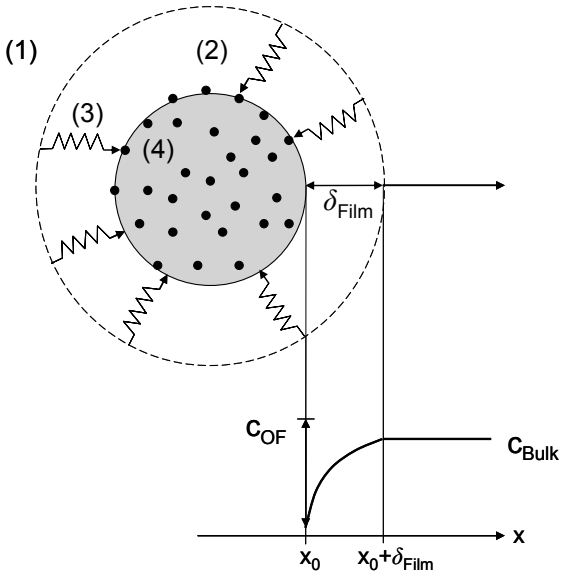


Abb. 2.6-1: Modellhafte Darstellung des Stofftransportes bei einer heterogen katalysierten chemischen Reaktion an einem nicht porösen Katalysatorkorn mit (1) Bulkphase, (2) stagnantem Grenzfilm, (3) Stofftransport durch den Grenzfilm und (4) Sorption und Reaktion an der Katalysatoroberfläche, c_{Bulk} Konzentration der Edukte in der Bulkphase und c_{OF} Konzentration der Edukte an der Katalysatoroberfläche, nach Schwarzenbach et al. (2003)

In Abbildung 2.6-1 sind die Stofftransportvorgänge an einem (angenommen kugelförmigen) NP schematisch dargestellt.

Im Vergleich zu porösen Katalysatorsystemen mit hoher innerer Oberfläche (z. B. γ-Al_2O_3 mit metallischen Pd-Clustern) entfällt für nicht-poröse Katalysatorpartikel der langsame, ggf. geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Diffusion der Reaktanden im Porensystem. Durch die Minimierung der Stofftransportlimitation beim Einsatz von nicht-porösen Nano-Katalysatoren kann die hohe intrinsische katalytische Aktivität des Palladiums für chemische Reaktionen besser ausgenutzt werden.

Eine allgemeine Behandlung des Einflusses der Transporteffekte auf die effektive Geschwindigkeit von heterogen katalysierten Reaktionen findet sich in Levenspiel (1972), Baerns et al. (1987) oder Schwarzenbach et al. (2003).

Die katalytisch aktiven Zentren eines nicht-porösen Nano-Katalysators befinden sich an der äußeren Oberfläche des Katalysatorkorns. Bei Annahme einer hohen Dispersität der katalytisch aktiven Komponente wird auch der diffusive Stofftransport auf der Katalysatoroberfläche minimiert.

Generell akzeptierte Modellvorstellungen des äußeren Stofftransportes basieren auf dem diffusiven Transport der Reaktanden durch einen stagnanten Grenzfilm um das Partikel, also aus der Flüssigphase zu dem Feststoff hin. Die Dicke des Films δ_{Film} wird dabei durch die Größe der Partikel und die Intensität der Durchmischung des Systems bestimmt. Durch die Geometrie sphärischer Nanopartikel und des stagnanten Grenzfilmes (stark gekrümmte Flächen) ändert sich der Konzentrationsgradient um das Partikel. Der Stofffluss durch den stagnanten Grenzfilm ist stationär (1. Fick'sches Gesetz), die Stoffstromdichte muss damit zum Partikel hin zunehmen (Abb. 2.6-1; Schwarzenbach, 2003). In Abhängigkeit vom Adsorptiosgleichgewicht (und von den Reaktionsraten am Katalysator) kann es zur Aufkonzentrierung von Substanzen an der Katalysatoroberfläche kommen.
Für die Berechnung des minimalen Stofftransportkoeffizienten einer Substanz durch den stagnanten Grenzfilm um ein Partikel (unter Berücksichtigung des Partikeldurchmessers d_p) kann Gleichung 2.6.1 verwendet werden, welche für die Betrachtung von suspendierten (allerdings mikroskaligen) Partikeln gilt, die in einer Flüssigkeit bestimmter Viskosität mit einer konstanten Sinkgeschwindigkeit fallen (Harriott, 1962). Bei der Betrachtung von Nanopartikeln stößt man jedoch an die Grenzen der Gültigkeit einer solchen Modellvorstellung. Mit abnehmender Teilchengröße erfolgt eine Annäherung an Verhältnisse der homogenen Katalyse, bei der Stofftransportlimitationen i.d.R. nicht

betrachtet werden müssen. Unter der Annahme, dass das Grenzfilmmodell noch anwendbar ist, können folgende Berechnungen durchgeführt werden:

$$Sh = \frac{k_m d_p}{D_w} = 2 + 0{,}6\, Re^{1/2}\, Sc^{1/3} \qquad \text{mit} \tag{2.6.1}$$

$$Re = \frac{d_p u}{\nu} \tag{2.6.2}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_w} \tag{2.6.3}$$

Die Sherwood-Zahl *Sh* ist eine dimensionslose Kennzahl und beschreibt das Verhältnis der effektiv übergehenden Stoffmenge zu der durch Diffusion transportierten. Dabei sind k_m [m s^{-1}] der Stofftransportkoeffizient, d_p [m] der Partikeldurchmesser und D_w [m^2 s^{-1}] die Diffusivität eines Stoffes durch den stagnanten Grenzfilm (z. B. Wasser). Der Zahlenwert von *Sh* kann durch die dimensionslose Reynolds-Zahl *Re* (Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften in Strömungen bzw. Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Transport in einem System, Gl. 2.6.2) und die ebenfalls dimensionslose Schmidt-Zahl *Sc* (Stoffwertkennzahl aus Viskosität einer Flüssigkeit und Diffusivität einer Substanz in dieser Flüssigkeit, Gl. 2.6.3) ausgedrückt werden. Dabei ist *u* die Sinkgeschwindigkeit eines Partikels in einer Flüssigkeit mit der Viskosität ν (für T = 20°C ist ν_{H2O} = 1 m^2 s^{-1}).
Durch Zhang et al. (2004) wurde dieser Ansatz auf nanoskalige Fe^0 Partikel übertragen. Dabei wird die Annahme zugrunde gelegt, dass diese für mikroskalige Partikel entwickelte Gleichung auch für NPs Gültigkeit besitzt.
Für NPs ($d_p \approx 10^{-8}$ m) ergibt sich eine sehr niedrige Sinkgeschwindigkeit, da für sehr kleine Partikel $u \rightarrow 0$ gilt und daraus $Re \rightarrow 0$ folgt.
Für den Extremfall des ausschließlich diffusiven Stofftransportes folgt demnach aus Gl. 2.6.1 $Sh = 2$. Für sehr kleine Partikel ($d_p << \delta_{Film}$) ergibt sich eine effektive Grenzfilmdicke $\delta_{effektiv} = d_p/2$. Ist D_w einer chemischen Verbindung bekannt, kann k_m nach Gl. 2.6.4 berechnet werden.

$$k_m = \frac{D_w}{\delta_{Film}} \tag{2.6.4}$$

Der Einfluss von k_m auf die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit lässt sich untersuchen, wenn man diese durch eine Summe von Teilwiderständen ausdrückt (Gl. 2.6.5) (Levenspiel, 1972; Nutt et al., 2006).

$$\frac{1}{k_{total}} = \frac{1}{k_{Reaktion}} + \frac{1}{k_m} \tag{2.6.5}$$

Dabei ist k_{total} [m s^{-1}] die oberflächennormalisierte Bruttoreaktionskonstante. Der Term $1/k_{Reaktion}$ beschreibt den Widerstand der intrinsischen, ausschließlich chemisch kontrollierten Oberflächenreaktion. $1/k_m$ beschreibt den Stofftransportwiderstand.
k_{total} kann in eine Reaktionskonstante erster Ordnung $k_{obs.}$ [s^{-1}] überführt werden, indem die volumengewichtete Oberfläche des Katalysators *VSA* (m^2 Katalysator je m^3 Wasser) berücksichtigt wird (Gl. 2.6.6; Nutt et al., 2006).

$$k_{obs.} = k_{total} VSA \tag{2.6.6}$$

Unter Anwendung von Gl. 2.4.3 kann k_{total} aus experimentellen Daten, hier am Beispiel einer Reaktion an einem Pd-Katalysator, berechnet werden.

$$k_{total} = \frac{\ln 2 \, A_{Pd} \, c_{Pd}}{VSA} = \frac{\ln 2 \, A_{Pd} \, x_{Pd}}{SSA_{Kat.}} \tag{2.6.7}$$

mit x_{Pd} als Pd-Gehalt des Katalysators (g_{Pd} je g_{Kat}) und SSA_{Kat} als geometrische spezifische Katalysatoroberfläche [m^2 g^{-1}].
Ist der Stofftransportkoeffizient k_m viel größer als k_{total}, so kann davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeit der katalytischen Reaktion ausschließlich chemisch kontrolliert wird.

2.7 Betrachtungen zu potenziellen Risiken nanoskaliger Katalysatoren

Bevor ein neues Wasserreinigungsverfahren mit der Anwendung von Nano-Katalysatoren in die Praxis überführt werden kann, müssen mögliche Gefahrenpotenziale und Risiken der Katalysatorpartikel erkannt und vermieden werden (Oberdörster et al., 2005b; Wiesner, 2006). Da die Risiken neuartiger NPs schwer vorhersagbar sind, ist eine toxikologische Beurteilung unumgänglich (The Royal Society et al., 2004; Balbus et al., 2006; Lubick, 2008). Der bisherige Kenntnisstand zur Toxizität von NPs zeigt, dass nicht allein die Größe der Partikel ausschlaggebend ist, sondern eine Reihe chemischer und physikalischer Eigenschaften eine Rolle spielen (Phenrat et al., 2009).
Hoet et al. (2004) wiesen darauf hin, dass die große Oberfläche und die Reaktivität von NPs von entscheidender Bedeutung im Hinblick auf ihre toxikologische Wirksamkeit sein dürften. Da genau diese Eigenschaften für die Leistungsfähigkeit von Katalysatoren wichtig sind, erscheint es sinnvoll, die Entwicklung von reaktiven NPs für Umweltanwendungen unmittelbar mit Untersuchungen zu ihrer potenziellen Toxizität zu koppeln.
Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl geeigneter Testsysteme ist die Art der Exposition gegenüber den zu beurteilenden Partikeln. Einen umfassenden Überblick über

Expositionswege, die Aufnahme, Verteilung und den möglichen Abbau von NPs gibt der Übersichtsartikel von Oberdörster et al. (2005a).

Die angestrebte Verwendung von Nano-Katalysatoren in einem Wasserreinigungsverfahren bedingt das Vorliegen der Partikel in wässriger Suspension. Eine luftgetragene Verteilung der Partikel kann weitestgehend ausgeschlossen werden. Bei der aktiven Anwendung ist jedoch eine Arbeitsplatzexposition gegeben, bei der ein ungewollter Hautkontakt mit den Partikelsuspensionen am wahrscheinlichsten erscheint. In älteren Studien konnte bereits in anderen Zusammenhängen gezeigt werden, dass besonders bei kleineren Hautverletzungen eine Partikelaufnahme möglich ist (Blundell et al., 1989). Höchstwahrscheinlich stellt auch gesunde Haut keinen vollständigen Schutz gegenüber NPs dar (Tinkle et al., 2003). Daher erscheint es sinnvoll, die Wirkungen von Nano-Katalysatoren auf humane Hautzellen zu untersuchen. Prinzipiell geeignet für diese Untersuchungen ist die humane Zelllinie HaCaT (Wiegand & Hipler, 2009).

Weitere Expositionswege eröffnen sich im Fall eines ungewollten Austrags von Nano-Katalysatoren in Fließgewässer. Dabei könnten Fische mit den Partikeln in Kontakt kommen und diese über die Kiemen (durch Filterwirkung) aufnehmen. Die Aufnahme der NPs durch Fische erscheint aus zwei Gründen relevant: Zum einen könnten die Fische selbst in ihrer Vitalität beeinträchtigt werden, indem die Nano-Katalysatoren schädigende Wirkungen auf deren Kiemenzellen ausüben. Zum anderen könnten die Partikel über die Nahrungskette wiederum in Kontakt mit dem menschlichen Verdauungstrakt gelangen. Für Untersuchungen an Kiemenzellen hat sich die Zelllinie der Regenbogenforelle (RTgill-W1) als Testsystem etabliert (Lee et al., 2008). Untersuchungen an humanen Darmzellen können mit der Zelllinie CaCo-2 durchgeführt werden, welche bereits in zahlreichen Studien zur Partikelaufnahme Verwendung fanden (Delie, 1998).

Bei der Beurteilung von Risiken ist zudem zu beachten, dass NPs auch aufgrund natürlichen Ursprungs (Nowack & Bucheli, 2007; Wigginton et al., 2007) in nahezu allen Umweltkompartimenten zu finden sind.

2.7.1 Zelllinien als sensitive Testsysteme

Die Toxizität von Chemikalien und partikulären Substanzen wird prinzipiell an deren Wirkung auf ein sensitives Testsystem gemessen. Die Studien erfolgen bisher mittels Exposition lebender Organismen (*in vivo*). Aus ethischen Gründen besteht jedoch das Bestreben, die Anzahl an Tierversuchen weiter zu reduzieren und alternative Testsysteme zu verwenden. Toxikologische Untersuchungen an Embryonen (z. B. des Zebrabärblings,

Danio rerio) oder Zelllinien sind akzeptierte Alternativmethoden und bedürfen nach geltendem EU-Recht keiner Genehmigung.

Da Zellen die kleinste lebende Einheit von Organismen darstellen und *in vitro* Zellkulturen im Labor vergleichsweise leicht zu handhaben sind, finden diese in der Forschung breite Anwendung für toxikologische Screenings. Falls eine akute Toxizität in *in vitro* Studien an Zellen festzustellen ist, würden weitergehende Untersuchungen bis hin zu *in vivo* Studien an lebenden Organismen in Betracht gezogen (Oberdörster et al., 2005a).

Einen umfassenden Überblick über die Zell- und Gewebekultur im Labor gibt Lindl (2000). Die prinzipielle Eignung von Zellen zur Prüfung von substanz- und partikelspezifischen akuten Toxizitäten wird in dieser Monographie ebenfalls beschrieben. Analog dazu können Untersuchung der akuten Zelltoxizität von NPs vorgenommen werden.

Nanopartikuläre Substanzen können aufgrund ihrer Größe oder chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften mit Zellbestandteilen interagieren oder Stoffwechsel-kreisläufe beeinflussen. Dies würde sich in der Regel durch Erniedrigung der Zellvitalität bemerkbar machen. Durch Betrachtung unterschiedlicher Endpunkte (wie z. B. der metabolischen Aktivität, der Integrität der Zellmembran und der Lysosomen) mittels Zelltoxizitätstests kann eingegrenzt werden, auf welche Bestandteile der Zellen NPs eine Wirkung ausüben.

Mögliche Untersuchungsstrategien zur Charakterisierung der Effekte von Nanomaterialien auf die menschliche Gesundheit werden in einem Review von Oberdörster et al. (2005b) vorgestellt. Ausführlich wird dabei auch die zwingend erforderliche physikochemische Charakterisierung der Nano-Materialien beschrieben. In einem weiteren Review (Oberdörster et al., 2005a) wird ein Überblick über bekannte Wirkungen von NPs auf Zellen gegeben. Als besonders wichtig wird dabei das Vermögen zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies in den Zellen angesehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zelllinien HaCaT, CaCo-2 und RTgill-W1 für toxikologische Untersuchungen verwendet, welche hier kurz vorgestellt werden sollen.

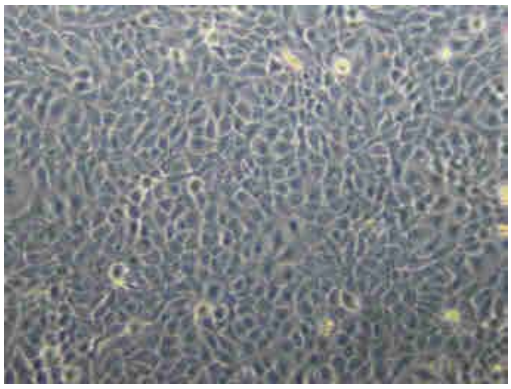


Abb. 2.7-1: Lichtmikroskopische Aufnahme der HaCaT Zelllinie (200-fache Vergrößerung, Quelle: UFZ)

Die humane Zelllinie HaCaT (vgl. Abb. 2.7-1) wurde nach histologisch gesicherter Benignität aus gesunder Haut (Nachoperation des so genannten „Sicherheitsabstandes“ um ein malignes Melanom) eines männlichen Patienten etabliert (Boukamp et al., 1988). Die spontan immortalisierte Zelllinie unterliegt einem festen Wachstumszyklus, wobei eine konstante Zellteilung nach ca. 7 Tagen erreicht wird (Wanner et al., 1999).



Abb. 2.7-2: Lichtmikroskopische Aufnahme der CaCo-2 Zelllinie (200-fache Vergrößerung, Quelle: UFZ)

Die humane Kolonkarzinomzelllinie CaCo-2 (vgl. Abb. 2.7-2) wurde 1974 durch den dänischen Arzt J. Fogh isoliert und hat sich zu einem weit verbreiteten *in vitro* Modell im Bereich der Zellbiologie entwickelt. Die CaCo-2 Zellen stammen von einem primären Darmkrebstumor (kolorektales Adenokarzinom) eines 72-jährigen, männlichen Kaukasiers (Reitbauer, 2005). Unter geeigneten Kulturbedingungen bilden diese Zellen ein ausdifferenziertes, einschichtiges Epithel.



Abb. 2.7-3: Lichtmikroskopische Aufnahme der RTgill-W1 Zelllinie (200-fache Vergrößerung, Quelle: UFZ)

Die Fischzelllinie RTgill-W1 (vgl. Abb. 2.7-3) wurde aus Kiemengewebe der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum) gewonnen (Bols et al., 1994). RTgill-W1 ist eine kontinuierliche, wahrscheinlich spontan immortalisierte Zelllinie.

2.7.2 Kenntnisstand zur Toxizität von Palladium und Magnetit

Der Kenntnisstand zur Toxizität von Pd^0 ist bisher relativ niedrig. Als primäre Eintragsquelle in die Umwelt gelten luftgetragene Pd-Partikel, die z. B. als Abrieb aus Autokatalysatoren emittiert werden. Als Werkstoff findet Pd sowohl in der Schmuckindustrie als auch in der Dentalmedizin häufig Verwendung. Daher werden Eintragswege aus diesen Quellen (in Form von gelösten Ionen) in den menschlichen Organismus als besonders relevant eingeschätzt (Zereini & Alt, 2006). Andere Expositionspfade, wie z. B. über die Nahrung oder das Trinkwasser werden als minimal angesehen (Wiseman, 2006). Ähnlich wie Nickel soll auch Pd in der Lage sein, bereits in geringen Konzentrationen Allergien auszulösen (Kielhorn et al., 2002). Gelöstes Pd^{2+} gilt außerdem als potenter Inhibitor einer Reihe von Enzymen (Liu et al., 1979) und zeigte auch gegenüber Bakterien toxische Effekte. Pd^0 scheint hingegen biologisch innert zu sein (De Windt et al., 2006; Frazzoli et al., 2007).

Einen weiterführenden Überblick über Pd-Emissionen in die Umwelt geben Zereini und Alt (2006). Ferner ist der Übersichtsartikel von Kielhorn et al. (2002) zu empfehlen, der auch die Exposition gegenüber Pd und daraus folgende mögliche Effekte auf die menschliche Gesundheit diskutiert.

Effekte von Nano-Magnetit wurden bereits in verschiedenen biologischen Systemen untersucht. Eine Studie mit Kürbispflanzen und Limabohnenpflanzen, die in Kulturmedien mit Magnetit-Nanopartikeln ($d_p \approx 20$ nm, Agglomerate bis 2 µm) gezüchtet wurden, zeigte, dass die Partikel keinen sichtbaren Effekt auf die Pflanzen ausübten, obwohl eine

Aufnahme in Pflanzenteile (Blätter, Wurzeln) nachweisbar war (Zhu et al., 2008). Wenn die Pflanzen mit Nano-Magnetit im Boden kultiviert wurden, erfolgte keine Partikelaufnahme.

Magnetit-Nanopartikel zeigten in geringen Konzentrationen ($c_{Magnetit}$ = 9 mg l^{-1}, $d_p \approx$ 50 nm) gegenüber Bakterien (*Escherichia coli*) keine toxische Wirkung (Lee & Kim et al., 2008), in höheren Konzentrationen ($c_{Magnetit}$ > 700 mg l^{-1}) konnte jedoch eine bakterizide Wirkung festgestellt werden (Auffan et al., 2008).

In zelltoxikologischen Studien, wie z. B. an Leberzellen von Ratten ($c_{Magnetit}$ = 10-250 mg l^{-1}, d_p = 30 nm und 47 nm; Hussain et al., 2005), konnten nur geringe toxische Wirkungen von Magnetit-NPs in hohen Testkonzentrationen gemessen werden. Die Exposition der humanen Lungenzelllinie A549 gegenüber Magnetit ($c_{Magnetit}$ = 40-80 mg l^{-1}, dp ≈ 20-30 nm, Agglomerate im Zellkulturmedium bis 200 nm; Karlsson et al., 2008) führte zu keinem toxischen Effekt. Aufgrund der nachweislich geringen Toxizität und der magnetischen Eigenschaften von Nano-Magnetit werden diese Partikel auch als Trägermaterialien für Arzneimittel und Wirkstoffe erprobt. Auch in der Krebsforschung laufen Studien mit Magnetit als mögliches Hilfsmittel in der Tumorbekämpfung (Campbell, 2007).

3 Praktischer Teil - Ergebnisse und Diskussion

Die praktischen Arbeiten im Rahmen der Dissertation können in folgende wesentliche Schwerpunkte unterteilt werden:

- Entwicklung und Charakterisierung des nanoskaligen Katalysators Pd/Magnetit
- Untersuchungen zum Einfluss der Wassermatrix auf die Standfestigkeit des Katalysators
- Testung von Reaktorkonzepten im Labormaßstab und
- Untersuchungen zur Toxizität von Nano-Katalysatoren des Typs Pd/Magnetit.

Die Ergebnisse der Arbeit sind in Form von drei Publikationen zusammengefasst und werden in referierten wissenschaftlichen Journalen einer großen Leserschaft zugänglich gemacht.

1. Im ersten Abschnitt des Ergebnisteils werden Pd/Magnetit-Nano-Katalysatoren zur Hydrodehalogenierung vorgestellt. Die wesentlichen Eigenschaften dieser Hochleistungskatalysatoren werden beschrieben und mit anderen bekannten nanoskaligen Pd-Katalysatoren verglichen. Das Aufbringen von lediglich Spuren an Palladium (z. B. 0,15 Ma.-% Pd) auf nanoskaligen Magnetit führte zu einem Hydrodehalogenierungskatalysator, der als der reaktivste bisher beschriebene Pd-Katalysator anzusehen ist. Pd/Magnetit zeichnet sich durch eine sehr effektive Ausnutzung der intrinsischen Pd-Aktivität aus. Die bemerkenswert hohe Pd-Dispersität auf dem Trägermaterial und damit große Anzahl an katalytisch aktiven Oberflächenzentren wird optimal für die gewünschten Hydrodehalogenierungsreaktionen ausgenutzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird rein chemisch kontrolliert. Stofftransportlimitationen sind vernachlässigbar gering.
Ein wesentliches Manko bisher beschriebener nanoskaliger Katalysatorsysteme – die schwere Abtrennbarkeit aus wässrigen Suspensionen – kann durch die Möglichkeit der Magnetoseparation des ferrimagnetischen Magnetits technisch einfach überwunden werden. Unter Zugabe eines für die reduktive Hydrodehalogenierungsreaktion erforderlichen Wasserstoffspenders sollte die Anwendung dieses Katalysatorsystems im Rahmen einer Einfachtechnologie prinzipiell möglich sein. Mit dem sparsamen Einsatz der Edelmetallkomponente und dem bewussten Verzicht auf sehr teure Trägermaterialien (wie z. B. Gold) können sowohl die Kosten für die Herstellung als auch für die Anwendung von Pd/Magnetit gering gehalten werden. Des Weiteren kann Pd/Magnetit mit einem zwar merklichen, jedoch durchaus akzeptablen Verlust an katalytischer Aktivität in mehreren aufeinander folgenden Wasserreinigungszyklen eingesetzt werden.

2. Der zweite Abschnitt der Ergebnisdarstellung fasst eine umfangreiche Studie zu den Einflüssen von typischen (anorganischen und organischen) Matrixbestandteilen und Milieubedingungen industrieller Abwässer auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Pd/Magnetit-Nano-Katalysatoren zusammen. Dabei wurden sowohl relevante Ionen als auch organische Additive in typischen, für eine Einleitung in kommunale Kläranlagen erlaubten Konzentrationsbereichen getestet. Die Ergebnisse machen Voraussagen möglich, für welche Art industrieller Abwässer der Katalysator prinzipiell geeignet ist und welche Wässer nicht zugänglich sind für die Dehalogenierung mit Pd/Magnetit oder einer speziellen Vorbehandlung bedürfen. Die Ergebnisse dienen auch als Basis für eine spätere Entwicklung geeigneter Katalysatorschutzmaßnahmen. Dies war jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Pd/Magnetit erwies sich als relativ unempfindlich gegenüber einer Vielzahl getesteter Matrixkomponenten in den gewählten Konzentrationsbereichen. Die Darstellung der Katalysatoreffizienz in variierender Wassermatrix wird ergänzt durch Ergebnisse der labormaßstäblichen Testung eines kontinuierlich betriebenen Durchflussreaktors.

3. Im dritten Abschnitt des Ergebnisteils werden zelltoxikologische Untersuchungen vorgestellt, welche zur Beurteilung der möglichen Risiken der Verwendung von Pd/Magnetit-Nano-Katalysatoren in Wasserreinigungsprozessen beitragen sollen. In einem ersten toxikologischen Screening mit Hilfe von Zelllinien wurden sowohl mögliche Umweltwirkungen der Partikel (z. B. auf Fische, hier auf Kiemenzellen der Regenbogenforelle, RTgill-W1) als auch Wirkungen auf den Menschen z. B. im Fall einer Arbeitsplatzexposition (humane Hautzellen, HaCaT) oder einer Aufnahme mit der Nahrung (humane Darmzellen, CaCo-2) betrachtet. Dabei wurde die Annahme eines „Worst-Case-Szenarios“ getroffen, d. h. ein komplettes Versagen der Partikelabscheidung aus den behandelten Wässern und damit ein ungehinderter Eintrag der NPs in die Umwelt. Auch der Kontakt von Menschen mit den Partikeln ist eher als einmaliges, ungewolltes Ereignis anzusehen. Eine chronische Exposition kann weitestgehend ausgeschlossen werden. Es wurden sowohl die Wirkungen von Pd/Magnetit als auch Magnetit allein auf verschiedene Endpunkte der Zellen im Konzentrationsbereich von $c_{Partikel}$ = 5-25 mg l^{-1} untersucht. Im Ergebnis konnte gezeigt werden, dass weder Magnetit noch der Nano-Katalysator Pd/Magnetit eine akute Toxizität in den Zellen hervorrufen. Diese Untersuchungen stützen die Annahme, dass die umweltentlastenden Wirkungen des Katalysators (Entfernung von toxischen HKW aus Abwässern) die Risiken der angewandten Partikel überwiegen.

3.1 Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions

Reproduced with permission from: Heike Hildebrand, Katrin Mackenzie and Frank-Dieter Kopinke (2009): Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions, Environmental Science & Technology 43 (9), 3254–3259. Copyright 2009 American Chemical Society.

Abstract

Nano-scale catalyst particles are already in focus as excellent tools in catalytic processes and intensive research is currently optimizing their performance. As known from nano-sized metal particles, nano-catalysts have the potential of very high reaction rates due to their high specific surface areas and low mass transfer restrictions. In this study we generated extremely active palladium catalysts on the basis of colloidal magnetic carriers. The most active catalyst contains only traces of Pd (0.15 wt %) on nano-magnetite as carrier. Pd-on-magnetite was successfully tested in batch experiments for the hydrodechlorination (HDC) of the chlorohydrocarbons trichloroethene (TCE) and chlorobenzene. For the HDC of TCE, second-order rate coefficients of approximately $1.6 \cdot 10^4$ L g^{-1} min^{-1} were measured. Such high activities have never been described before for Pd-containing catalysts in aqueous phase HDC reactions. The ferrimagnetism of the carrier enables a separation of the nano-catalyst from the treated water by means of magnetic separation. This allows the catalyst to be reused several times, which is an important advantage compared to other nano-scale catalytic systems such as pure Pd or Pd-on-Au colloids.

Introduction

Pd catalysts are well-studied regarding the destruction of chlorohydrocarbons (CHCs) in gas phase applications and in aqueous systems *(1-3)*. The active component Pd can be utilized as metal particles (powdered, Pd black or in colloidal form) or, as in most cases, anchored on a variety of carrier materials including porous and non-porous metal oxides, carbon materials or nano-particles (NPs) such as nano-scale zero-valent iron (NZVI) *(4)* or even gold colloids *(5, 6)*. Alumina is the carrier most often chosen for technical processes *(7)*.

Recently, there has been a trend towards the utilization of nano-particulate reagents and catalysts for hydrodehalogenation reactions in aqueous systems *(8).* NPs may have several crucial advantages compared to the conventionally used bulk material, including (i) larger specific surface area, (ii) significantly changed surface reactivity due to a high number of exposed surface atoms and defect sites, and (iii) less mass transfer restrictions compared to porous catalyst particles *(7-10)*. Thus, much higher overall reaction rates can be realized *(5)*. While (i) and (ii) may lead to a high intrinsic reactivity of nano-reagents, only the combination with (iii) allows this high reactivity to be utilized effectively.

Nutt et al. described highly reactive Pd-on-Au bimetallic NPs for HDC of TCE *(5)*. The authors decided for Au colloids as a carrier material because of its previously described promoting effects on Pd in various catalytic reactions *(11, 12)*. We followed the idea of using nano-particulate carrier materials and chose magnetite (Fe_3O_4), an environmentally benign material which is chemically stable under the expected reaction conditions and which is easy to re-extract from aqueous media due to its ferrimagnetic properties. Magnetite NPs have long been of technological interest due to their utility in recording media, as catalysts and pigments, in medicine and various other applications. In comparison to the aforementioned Au NPs, magnetite NPs are a cheap, commercially available and easy to handle alternative. Magnetite can even be obtained as a by-product, extracted from exhaust fumes of the iron manufacturing industry. As another alternative, NZVI has also been tested as a carrier for Pd by several research groups (e.g. *(4)*). Due to NZVI corrosion in water, hydrogen can be provided *in situ* for the HDC reaction. However, the dissolution of NZVI has to be considered as a drawback because the catalyst loses its carrier colloid and the remaining Pd is released. Therefore, we prefer to use a long-lived catalyst carrier and to provide an external hydrogen source.

The objective of the present work is the evaluation of Pd-on-magnetite as a HDC catalyst in comparison to known nano-particulate Pd catalysts such as Pd colloids and the Pd-on-Au catalyst proposed by Nutt et al. *(5, 6)*.

Experimental

Chemicals. All reagents were purchased in the highest grade available from Merck (Germany) or Sigma-Aldrich (Germany) and used as received. The following Pd-containing catalysts were examined:

(i) Pd NPs were synthesized by reductive precipitation from $Pd(ac)_2$ in aqueous solution by hydrogen sparging for 1 hour at ambient temperature. Pd NPs in a size range of 60 to 100 nm were formed (determined by dynamic light scattering and confirmed by TEM imaging).

(ii) Pd-on-Au NPs were kindly provided by Michael Wong (Rice University, TX) as an aqueous suspension. The gold particles chosen were 4 nm in size and doped with Pd. The suspension contained 256 µM Au and 81 µM Pd, corresponding to a Pd loading of 17.1 wt % (85 % estimated surface coverage) *(5)*.

(iii) Pd-on-magnetite NPs were prepared on the basis of commercially available magnetite NPs ($d_{particle}$ = 20 to 30 nm; Aldrich, Germany). The magnetite (10 g) was suspended in 2 L deionized water, dispersed for 10 minutes in an ultrasonic bath and spiked with the calculated amount of Pd stock solution ($Pd(ac)_2$ in tetrahydrofuran (THF). The mixture was vigorously shaken for 60 min whereby decolorization of the orange supernatant indicated the Pd uptake by the carrier. Subsequent H_2 purging ensured complete reduction to Pd^0. The catalysts were washed with deionized water and methanol and then dried in vacuum. The Pd contents of 0.15, 0.48 and 5.0 wt % were determined by X-ray fluorescence measurements (EDXRF). These contents imply about 1.5, 5 and 50 % surface coverage, respectively, when assuming Pd monolayer formation on the magnetite spheres ($d_{Pd\text{-}atom} \approx 0.276$ nm).

Methods. The BET surface area of the nano-catalyst powders was analyzed by nitrogen adsorption (Micromeritics ASAP 2010). For TEM imaging (Philips-CM 200/EDX), the dry catalyst particles were embedded into glue (M-Bond 610) to form a bulk sample. The Pd distribution on the magnetite surface was imaged by SEM-ESB (Carl-Zeiss Ultra 55). Pd metal dispersion was determined using CO chemisorption analysis with a BELCAT catalyst analyzer (BELCAT-B, BEL Japan, Inc.). Particle size distributions and zeta potentials were measured by means of dynamic light scattering technique (Mastersizer 2000 and Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, c_{NPs}= 25 mg L^{-1}). Exclusively for these studies the particle suspensions were stabilized during measurements by addition of either sodium hexametaphosphate (SHMP, 1 g L^{-1}) for Pd-on-magnetite or poly(vinylpyrrolidone) (PVP, 0.1 g L^{-1}) for pure Pd colloids. EDXRF analysis was carried out using a SRS-3000 (Siemens) in order to determine the catalyst Pd content. Pd leaching from the magnetite carrier was studied in the pH range from 3 to 13. The catalyst

suspensions were shaken for 4 days and the particles then removed from the suspension by magnetic separation. Dissolved Pd and Fe species were analyzed in the particle-free solutions by means of ICP-MS (Perkin Elmer Sciex ELAN 5000 ICP-MS) with electrothermal vaporization (HGA-600MS, Perkin Elmer).

Catalytic test reactions. The HDC performance of the catalyst particles was studied in batch experiments using monochlorobenzene (MCB) and TCE as probe compounds. 250-mL clear screw-cap bottles equipped with Mininert® valves were used with 200 mL reaction solution (mostly deionized water with $\kappa \approx 1$ µS cm^{-1}). After adding the catalyst or the Pd stock solution, respectively (1 to 10 mg Pd-on-magnetite, corresponding to c_{Pd} = 7.5 to 75 µg L^{-1}; 200 to 1000 µL of the Pd-on-Au catalyst suspension, corresponding to c_{Au} = 50 to 250 µg L^{-1} and c_{Pd} = 9 to 45 µg L^{-1}; $Pd(ac)_2$ as stock solution in THF, corresponding to c_{Pd} = 250 to 500 µg L^{-1}), the catalysts were pre-conditioned by purging the suspension with H_2 for 30 min and by treating in a laboratory ultrasonic bath for about 10 min prior to use in HDC tests. The headspace over the suspension (50 mL) was pure H_2, forming a sufficient reservoir of reductant. The reaction was started by adding a methanolic CHC stock solution through the Mininert® valves. The bottle was then continuously shaken on a horizontal shaker (210 rpm) throughout the experiment at ambient temperature (T = 22 $\pm$ 2°C). Further details of the experimental procedures are found in *(13, 14)*. The pH value of the aqueous phase was not buffered, in order to avoid any interactions with the colloidal catalysts. Therefore, the pH value decreased during the HDC reaction (e.g. from 7 to 5 with $c_{0,MCB}$ = 1 mg L^{-1}), depending on the amount of HCl released. In the case of magnetite-based catalysts, the catalyst carrier itself buffered the suspension (pH shifts from 8.5 to $\geq$ 6.5). Headspace samples were taken with 25 µL gas-tight glass syringes. The reaction kinetics was monitored by means of headspace analyses of educts and products using a GC-MS device (QP 2010, Shimadzu Corp., equipped with a DB1 capillary column). For studies of the long-term catalyst performance, multiple spiking of CHCs into the catalyst suspensions was carried out. Additionally, in the case of the Pd-on-magnetite catalyst, we followed an alternative strategy, i.e. to magnetically remove and recycle the catalyst using fresh reaction solution.

The catalyst performance is described in this study using the specific catalyst activity $A_{Pd,i}$ for the HDC of the CHC *i* according to equ. 1:

$$A_{Pd} = \frac{1}{c_{Pd} \cdot \tau_{1/2}} = \frac{\ln(c_{t1}/c_{t2})}{\ln 2 \cdot c_{Pd} \cdot (t_2 - t_1)} \qquad \text{in [L g}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{]} \qquad (1)$$

with c_{Pd} as the Pd concentration and $\tau_{1/2}$ as the CHC's half-life, obtained from its disappearance kinetics. t_1 and t_2 are two arbitrarily chosen sampling times, c_{t1} and c_{t2} the corresponding CHC concentrations. The specific catalyst activities were calculated either from the educt disappearance or from the product formation rates. The value of $A_{Pd,i}$ can be equivalent to a second-order rate coefficient k'_i for the disappearance of the CHC *i* according to $k'_i = \ln 2 \cdot A_{Pd,i}$ with $dc_i/dt = - k'_i \cdot c_i \cdot c_{Pd}$, if the reaction strictly follows such a simple kinetics. In cases of significant deviations, such as are frequently observed for heterogeneous reactions (cf. fig. 2), A_{Pd} is still defined, whereas *k*' is ambiguous.

Catalyst extraction. The Pd-on-magnetite NPs were easily separated from suspensions at the laboratory scale using strong permanent magnets (NdFeB magnets with a remanence of approx. 1.3 T; Supermagnete Webcraft GmbH, Switzerland). For larger water volumes, the enhanced magnetic separation technique described by Hoffmann & Franzreb is available (15).

Catalyst recycling. In order to simulate catalyst recycling, the Pd-on-magnetite NPs were used in batch reactions for the dechlorination of TCE in multiple cycles. The reaction solution was buffered using carbonate (10 mM $NaHCO_3$ adjusted with HCl to pH = 8). Each subsequent reaction cycle was carried out in the same vessel with the Pd-on-magnetite (0.15 wt % Pd) catalyst. After re-dispersion in an ultrasonic bath, the next cycle was started by spiking of fresh TCE stock solution. For each reaction cycle, the initial phase of the reaction kinetics for the TCE conversions was monitored and evaluated (compared to $A_{Pd,\ TCE,A}$ in fig. 2).

Results and Discussion

Catalysts on the basis of Pd are known to have very high intrinsic catalytic activities. Fixed beds of granular catalyst pellets, however, may suffer from significant mass transfer restrictions. Several orders of magnitude of reaction rate may be lost. Under real conditions and in long-term fixed bed operation, Pd-specific catalyst activities in the order of 0.1 L g^{-1} min^{-1} have been reported *(13, 16-18)*. In laboratory studies, granular Pd/Al_2O_3 catalysts ($d_{particle} \approx 3$ mm) reach activities in the region of $A_{Pd} \approx 0.1$ to 10 L g^{-1} min^{-1} for model compounds such as MCB and TCE, whereas the activity of powdered Pd/Al_2O_3 ($d_{particle}$ = 63 to 125 µm) can be drastically increased to $A_{Pd,\ MCB} > 100$ L g^{-1} min^{-1} and $A_{Pd,\ TCE} > 300$ L g^{-1} min^{-1} *(13, 20)*. A further decrease of mass transfer restriction can be achieved when using nano-particulate catalysts *(6)*. Consequently, Nutt et al., who used Pd-on-Au colloids, published the highest TCE dechlorination reactivity ever measured for

a Pd-containing system (≈ 2700 L g^{-1} min^{-1}) *(5)*. Based on XPS data, they discuss a true nano-effect – a modification of the electronic structure of the Pd metal due to its contact to Au NPs. In addition, NP size and surface coverage, i.e. geometric effects, also play important roles.

However, when the application of Pd catalysts for water treatment is intended, strict discharge regulations for heavy metals have to be complied with. Therefore, the high Pd activity can only be utilized when the catalyst is stable and release into the environment is avoided. In this study, NPs intended for application in water treatment are preferentially based on ferri- or ferromagnetic materials, facilitating their easy and complete separation from treated water by means of magnetic separation. The method of magnetic separation, and in particular the high-gradient magnetic separation, has already achieved a high technical level *(15, 21-25)*. For the Pd-on-magnetite catalysts, all introduced Pd (0.15 to 5 wt %) was closely anchored on the magnetite surface and found by means of EDXRF analysis after several catalyst washing steps and drying.

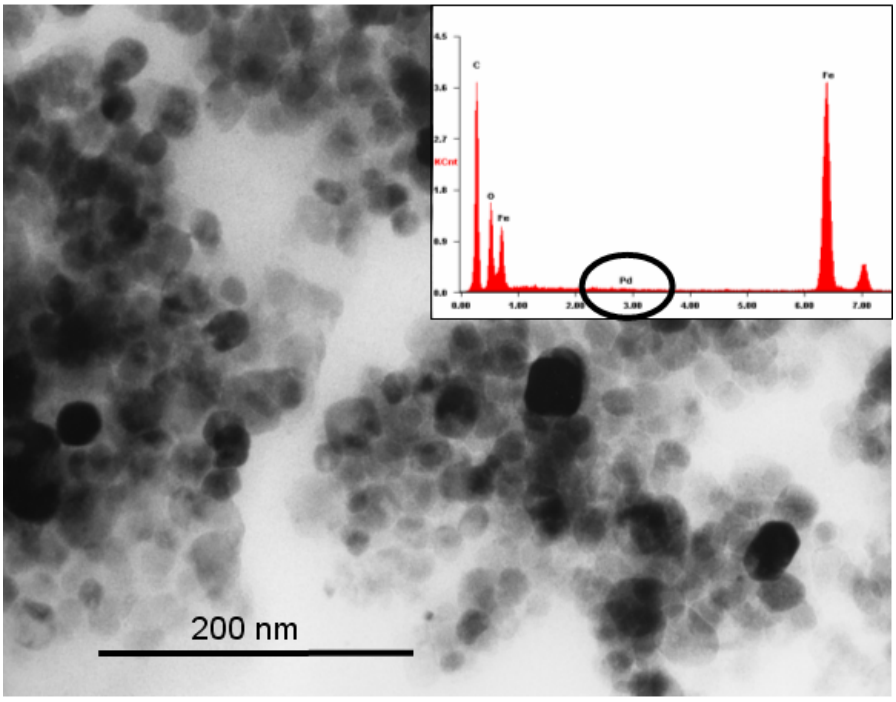


Figure 1: TEM image and TEM-EDX-spectrum of Pd-on-magnetite nano-particles (0.15 wt % Pd)

The measured BET surface of 46.4 ± 0.2 $m^2 g^{-1}$ (for Pd-on-magnetite, 0.15 wt % Pd) agrees well with the specific surface area given by Aldrich for the pure magnetite particles of 45.7 ± 0.1 $m^2 g^{-1}$. If we assume monolayer formation, Pd surface coverages of 1.5 to 50 % would be reached. TEM analysis (fig. 1) reveals magnetite single crystals (20-30 nm) but TEM-EDX could not image any separate Pd clusters. This is in conformity

with a high degree of Pd dispersion on the magnetite surface. The generally-held opinion is that Pd clusters are necessary for catalytic reactions because it is classically a hydrogen-storage metal able to hold activated hydrogen in the lattice structure to feed the reduction reactions *(7)*. Especially Pd nano-structures are considered to be highly effective in hydrogen storage and activation *(26)*. Nevertheless, our Pd-on-magnetite catalyst with the lowest Pd content of 0.15 wt % (which would correspond to 1.5 % surface coverage) showed an excellent catalytic activity even though cluster formation was not observed by TEM imaging. Therefore, measurements of Pd metal dispersion have been carried out using CO chemisorption analysis. Results showed Pd dispersions on the magnetite carrier of approximately 27 % (for 0.15 wt-% Pd on Fe_3O_4), 12 % (for 0.5 wt-% Pd on Fe_3O_4) and 8 % (for 5 wt-% Pd on Fe_3O_4). The standard procedure in this technique includes tempering the samples at 400°C prior to CO adsorption. This pretreatment may, however, affect the original Pd dispersion. For non-tempered samples much higher Pd dispersions up to 100 % were measured.

Catalyst testing. The HDC test reactions were carried out under various conditions with TCE and MCB as probe compounds. The only HDC products detected were ethane from TCE and benzene from MCB. Ultrasonic re-dispersion had no marked influence on the activity measured for freshly prepared catalysts. This indicates that agglomeration did not play a significant role under the applied reaction conditions (deionized water) and time scales ($\leq$ 100 min). As has often been described in the literature, the catalytic dechlorination reactions in this study also followed first-order kinetics with respect to the CHC concentration in most cases.

This was true for MCB in every case, independent of the applied catalyst, and for TCE except with the Pd-on-magnetite catalyst with 0.15 wt % Pd loading. In this case we found an acceleration of the reaction at high TCE conversion degrees ($\geq$ 90 %). Figure 2 shows typical reaction kinetics for MCB and TCE. We observed two-phase kinetics for various initial TCE concentrations ($c_{0,TCE}$ = 1 to 10 mg L^{-1}) and Pd concentrations (c_{Pd} = 7.5 to 52.5 µg L^{-1}).

The graph appears similar to a Langmuir-Hinshelwood kinetic model *(27)*. However, the fact that varying the initial TCE concentration by one order of magnitude did not change the reaction kinetics significantly leads to the conclusion that we did not have catalyst surface saturation. Likewise, an estimation of the rates of diffusive mass transfer of both TCE and hydrogen through the stagnant water layer surrounding the catalyst particles shows that the catalyst surface is supplied with an abundance of hydrogen under all reaction conditions ([$c_{H2,dissolved} \cdot D_{H2,water}$ = 800 µM · 10^{-8} m^2 s^{-1}] : [$c_{0,TCE} \cdot D_{TCE,water}$ = 76 µM

· 10^{-9} m^2 s^{-1}] ≈ 100). Obviously, at very high Pd activities (not necessarily catalyst activities) there is still a limiting step in the overall process which prevents the full exploitation of the intrinsic Pd activity, which is realized only at high TCE conversion degrees (≥ 90 %). Presently we cannot identify this step. For the dechlorination of MCB, such a two-phase kinetics was never observed. The disappearance of MCB and the formation of benzene match exactly the same kinetics (cf. fig. 2).

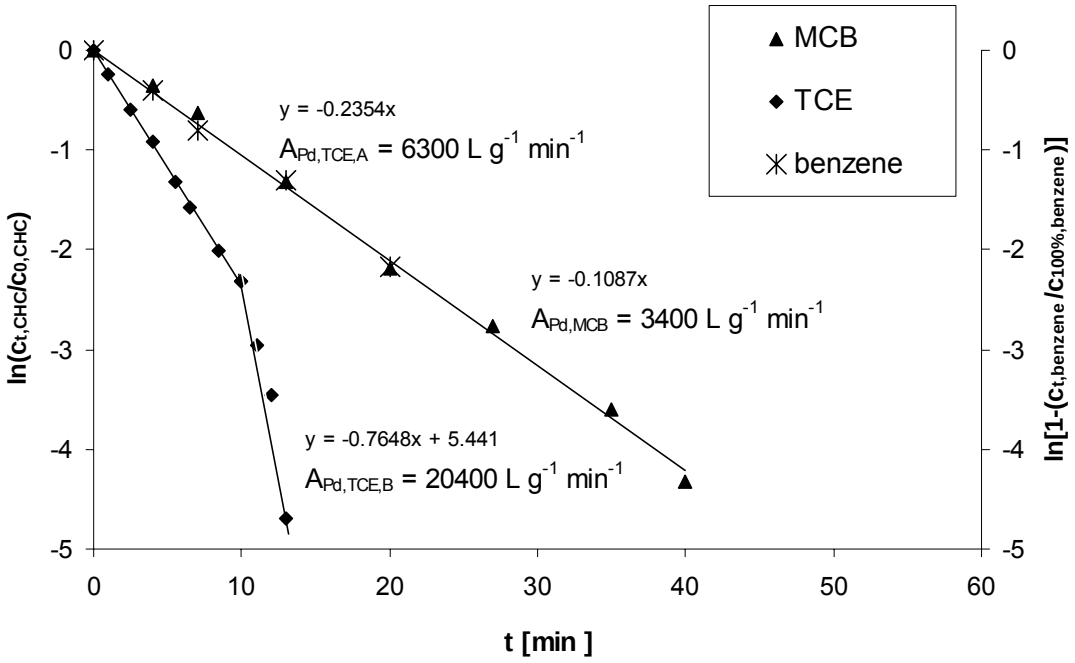


Figure 2: Typical TCE and MCB dechlorination kinetics with Pd-on-magnetite (0.15 wt % Pd, $c_{0,CHC}$ = 10 mg L^{-1}, $c_{catalyst}$ = 30 mg L^{-1} for MCB and 35 mg L^{-1} for TCE)

Table 1 is a summary of HDC test series with three different types of Pd-containing nano-catalysts: pure Pd colloids, Pd-on-Au colloids and Pd-on-magnetite NPs with three Pd loadings. TCE and MCB were applied as probe molecules. From table 1 it is obvious that the magnetite-based systems with less than 1 wt % Pd show the highest specific Pd activity for both substances under study. Pd-on-magnetite with only 0.15 wt % Pd achieved a mean specific Pd activity $A_{Pd,TCE,B}$ = 22500 L g^{-1} min^{-1} for the HDC of TCE and $A_{Pd,MCB}$ = 3700 L g^{-1} min^{-1} for MCB ($c_{0,CHC}$ = 1 to 10 mg L^{-1}, c_{Pd} = 7.5 to 75 µg L^{-1}). Such high values have never been measured before. Even the catalyst activity for the first reaction phase of TCE dechlorination, $A_{Pd,TCE,A}$ = 6000 L g^{-1} min^{-1}, is higher than any Pd-specific catalyst activity for the HDC reaction in water previously described in the literature. From table 1 it is obvious that in the Pd-on-magnetite group the specific Pd activity increases with decreasing Pd loading. Nutt et al. found for their 4 nm Pd-on-Au

catalysts a rate constant maximum at a Pd surface coverage of about 60 %, which corresponds to a Pd loading of 13 wt % *(5)*. They discuss the high reactivity of their Au-based Pd catalyst ($A_{Pd,TCE} \approx 2700$ L g^{-1} min^{-1}) as probably being the result of promoting electronic and geometric effects of the Au carrier on a Pd monolayer. Taking into account the long storage time of the catalyst sample (several weeks) the Pd activities determined in this study ($A_{Pd,TCE} = 2150 \pm 480$ L g^{-1} min^{-1}) for the same catalyst sample confirm the original values *(5)* well.

Table 1: Hydrodechlorination activities for TCE and MCB and compositions of the nano-catalysts under study ($c_{0,CHC} = 10$ mg L^{-1}, $c_{catalyst} = 15$-100 mg L^{-1})

Catalyst	**$A_{Pd,\ TCE}$ [L g^{-1} min^{-1}]**	**$A_{Pd,\ MCB}$ [L g^{-1} min^{-1}]**	**Pd loading [wt %]**	**Pd surface coverage [%]** [d]
Pure Pd NPs	2100 ± 300 [a]	400 ± 130	100	100
Pd-on-Au	2150 ± 480 (2665 [b])	260 ± 20	17.1 (17.9 [b])	85 (89 [b])
Pd-on-magnetite (0.15 % Pd)	Phase A: [c] 6100 ± 560 Phase B: 22500 ± 1700	3700 ± 470	0.15	1.5
Pd-on-magnetite (0.48 % Pd)	2800 ± 540	1650 ± 450	0.48	4.7
Pd-on-magnetite (5 % Pd)	520 ± 180	370 ± 20	5.0	49

[a] The mean values for the activities and calculated standard deviations ($2\sigma[\bar{x}]$) are based on at least 4 repeated experiments except for Pd-on-Au where only 2 experiments for each CHC were performed; the specific Pd activities given are the mean values.
[b] Nutt et al. 2006
[c] Evaluation of the reaction kinetics using a first-order approach always delivered two linear sections for TCE with this catalyst (see fig. 2)
[d] Surface coverages calculated assuming a monolayer Pd dispersion

The data in table 1 lead to the conclusion that gold nanoparticles as carrier material are not essential in order to generate very high Pd activities, in contrast to the literature data *(11, 12)*. Strong metal support interactions (SMSI) are well-known and have been studied for many materials. As an example, the SMSI effect especially for group 8 metals on several oxides is well described *(28)*. Magnetite has been reported to be efficient as an

electron transfer agent in heterogeneous Fenton systems in combination with metallic iron *(29, 30)*. However, to the best of our knowledge, no promoting effect of magnetite on Pd catalysts has previously been described in the literature.

Nutt et al. *(5)* found a pronounced maximum of the Pd-specific activity at surface coverages between 60 and 90 % (12.7 to 17.9 wt % Pd on Au). At lower and higher Pd coverages its activity decreased significantly. In contrast to these results, we found with magnetite the highest specific Pd activity at the lowest Pd loading (0.15 wt %). This holds true despite the highest applied Pd loading (5 wt %) being below a complete surface coverage (about 50%). As proven by surface analysis (CO chemisorption), the lowest Pd loading gives the highest Pd dispersion. At higher Pd contents the formation of three-dimensional Pd clusters with a lower fraction of exposed surface atoms was found by electron microscopic imaging (SEM-ESB).

An increase of the Pd loading by a factor of 33 (from 0.15 to 5 wt %) gave rise to an increase of the catalyst activity (where L g^{-1} min^{-1} refers to the catalyst mass instead of Pd mass) by a factor of about 3 for both MCB and TCE. This means that only every 10^{th} additional Pd atom contributes to the catalyst activity. Comparing various Pd catalysts from the cost perspective, Pd-on-magnetite with a low Pd loading is certainly most attractive. Due to the high Au price (about 3 times that of Pd), activating Pd by loading it on Au colloids seems to us less attractive.

Nutt et al. *(5, 6)* discuss and interpret their results assuming Pd monolayers on Au colloids. However, their experimental results do not clearly support this concept. In table 4 of their paper *(6)*, calculated bulk and experimental surface molar ratios of Pd/Au NPs (about 20 nm) are compared. The experimental XPS-based values reveal only a moderate surface enrichment of Pd atoms. Rather they indicate a bulk phase mixing of the two precious metals. Computational modeling *(31)* suggests a rapid Au-Pd interdiffusion even at 300 K. If this holds, single Pd atoms surrounded by Au atoms rather than extended Pd ensembles have to be considered as the active sites in Pd-Au catalysts.

Mass-transfer analysis of NP-catalyzed HDC. In order to assess possible mass-transfer effects on the observed reaction rates it is useful to consider the overall rate as a series of resistances: $1/k_{total} = 1/k_{reaction} + 1/k_{liquid\text{-}solid}$, where k_{total} [m s^{-1}] is a surface-normalized overall rate constant, $k_{reaction}$ [m s^{-1}] is the intrinsic surface reaction rate constant and $k_{liquid\text{-}solid}$ [m s^{-1}] is the liquid-to-solid mass-transfer coefficient. k_{total} can be transformed into an ordinary first-order rate constant by multiplying it with the volumetric catalyst surface area (*VSA* as m^2 catalyst surface per m^3 water) in the reaction mixture: $k_{1st\ order}$ [s^{-1}] = k_{total} .

VSA. So far we follow the approach of Nutt et al. *(5).* However, we diverge from their approach in that we do not consider the gas-to-liquid mass-transfer in detail for several reasons. Briefly, the overall reaction rate can always be adjusted to an appropriate range, where gas-to-liquid mass-transfer is sufficiently fast, by variation of the catalyst concentration. In contrast, this variation does not affect the competition between surface reaction and liquid-to-solid mass-transfer. From the theory *(27)* it follows for small spherical particles that $k_{liquid\text{-}solid} \approx D_{CHC} / r_{particle}$ with D_{CHC} as the diffusion coefficient of the analyte in water and $r_{particle}$ as the NP radius. Taking $D_{CHC} = 10^{-9}$ m^2 s^{-1} and $r_{particle}$ = 15 nm it follows that $k_{liquid\text{-}solid}$ = 0.067 m s^{-1}; k_{total} can be calculated from the experimental data according to equ. 2

$$k_{total} = \ln 2 \cdot A_{Pd} \cdot c_{Pd} / VSA = \ln 2 \cdot A_{Pd} \cdot x_{Pd} / SSA_{catalyst} \quad (2)$$

with x_{Pd} as the Pd content of the catalyst [g_{Pd} per $g_{catalyst}$] and $SSA_{catalyst}$ as the geometric specific surface area of the catalyst particles [m^2 g^{-1}]. The second part of this equation makes the calculations independent of specific experimental conditions and allows a more general estimation. Taking the example of TCE conversion presented in fig. 2 ($A_{Pd,TCE,B}$ = 20400 L g^{-1} min^{-1} with x_{Pd} = 0.0015 and SSA = 47.5 m^2 g^{-1} for magnetite particles with $d_{particle}$ = 30 nm) results in $k_{total} = 7.6 \cdot 10^{-6}$ m s^{-1}. Thus, k_{total} is about 4 orders of magnitude lower than $k_{liquid\text{-}solid}$ for this highly active catalyst. This means that the mass-transfer resistance can be neglected: the measured rate constants or catalyst activities reflect true surface reaction rates.

Pd-on-magnetite catalyst stability and long-term performance. Stability tests with catalyst suspensions under various conditions (pH = 3 to 13) showed that after four days of exposure at neutral conditions only 1.5 % of the employed iron was dissolved. When basic conditions were chosen, even less iron was dissolved (e.g. at pH = 8.5 only 0.04 % of the total iron). Naturally, lower pH values led to higher dissolution rates. At pH = 5 to 3 about 5 to 6.5 % of the total iron was dissolved after 4 days, respectively. The dissolution of Pd correlates with the measured dissolution of the magnetite. At pH = 7 (0.15 wt % Pd-on-magnetite, $c_{catalyst}$ = 100 mg L^{-1}) only about 1 % of the total Pd was found to be dissolved. After magnetic separation the supernatant contained only about 2 µg L^{-1} Pd. Under ‘worst case’ conditions (pH = 3) about 50 % of the employed Pd was released after 4 days. However, strongly acidic reaction conditions can certainly be avoided in practice. Leached Pd can be effectively removed by a ZVI packed bed filter. The alternatives, Au and Pd NPs, seem to be more stable in strongly acidic suspension (pH ~ 2) *(32)*. However, they are not as easy to separate from aqueous suspensions. Therefore, we still regard nano-magnetite as an attractive catalyst carrier because of its easy-to-apply

magnetic separation from the treated water. Efforts to immobilize highly active NPs on granular carriers which are better manageable in established water treatment technologies are currently in progress *(5)*. However, the advantages of minimized mass transfer limitation of NPs are then lost.

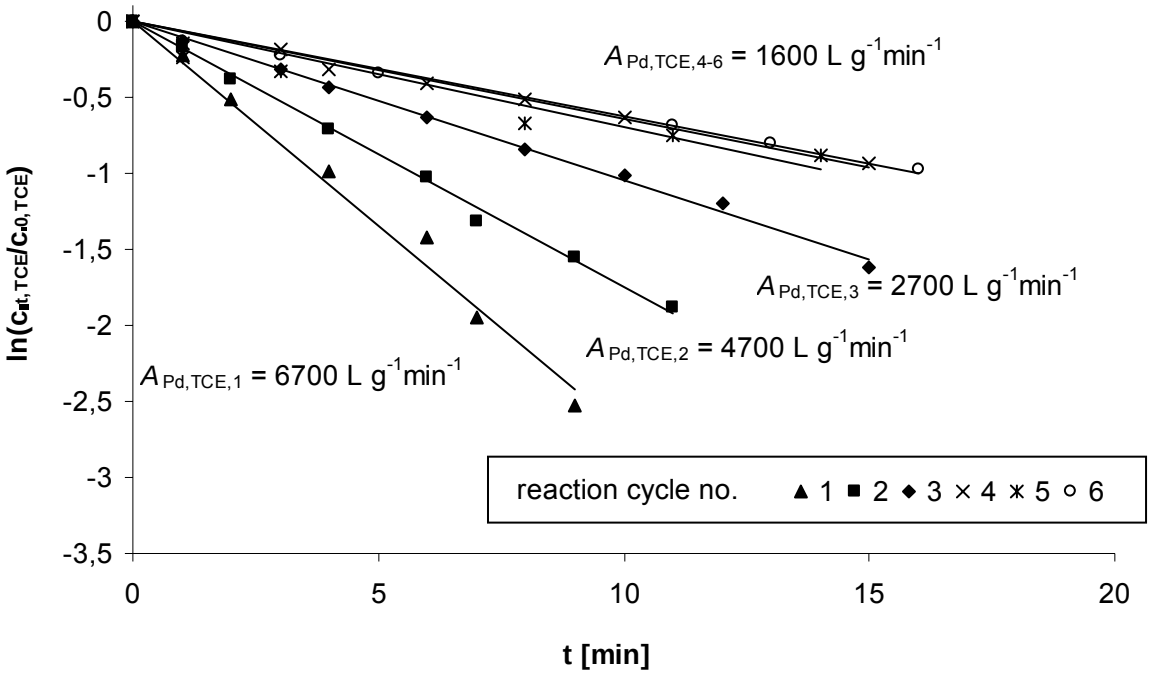


Figure 3: Subsequent reaction cycles of TCE hydrodechlorination with the same catalyst sample (Pd-on-magnetite with 0.15 wt % Pd) without changing the reaction medium ($c_{0,TCE}$ = 10 mg L-1, $c_{catalyst}$ = 40 mg L^{-1}, buffered at pH = 8)

The catalyst extraction by magnetic separation opens up the possibility of catalyst recycling, regeneration and reuse which is essential for an economically feasible application. From fig. 3 it is obvious that the HDC rate successively decreased until a constant activity was reached in the fourth reaction cycle. Despite a marked deactivation, the catalyst retains about 25 % of its original activity for repeated use. The catalyst performance for HDC of MCB showed a similar trend (graphs not shown). The Pd activity decreased by about 60 % of its initial value after four reaction cycles ($c_{0,\,MCB}$ = 10 mg L^{-1}, c_{cat} = 75.0 mg L^{-1}). The reaction product benzene was stripped out from the suspension by hydrogen flushing in order to prevent its accumulation in the reaction mixture.

From our own work *(33)* and from the literature we can predict that the increased chloride concentration during the 6 successive reaction cycles (≤ 1.4 mM) would not lead to significant catalyst poisoning. Since the activity of the catalyst remains stable after several

spikings it can be concluded that some sort of 'aging' of the catalyst surface and stabilization of the Pd centers takes place.

In a similar experimental setup, the long-term performance of the catalyst was studied by simulating a discontinuous (batch-wise) treatment process with catalyst recovery via magnetic separation and adding of fresh reaction solution. The catalyst was thereby less exposed to accumulated reaction products and leached iron species. Magnetic separation was carried out for about 10 minutes with a strong permanent magnet in order to ensure that almost no Pd-on-magnetite particles were lost. After refilling with fresh water, the batch vessel was again treated in an ultrasonic bath for particle de-agglomeration (1 min) and hydrogen was flushed through the suspension (5 min). Each reaction cycle was started by injection of a new portion of MCB stock solution. The results show that after three reaction cycles the activity of the catalyst decreased from an initial activity of $A_{Pd,MCB,1}$ = 3700 L g^{-1} min^{-1} in the first run to $A_{Pd,MCB,3\text{-}6}$ = 1300 L g^{-1} min^{-1} in the third reaction cycle and remained constant at approximately this level. It was carefully ensured that hardly any catalyst particles were lost during the magnetic separation (≥ 99 % recovery). The activity loss was in the same range as in the experiment described above where no water replacement was carried out. The nature of the deactivation phenomenon has not yet been elucidated in the framework of this study. Nevertheless, these experiments demonstrate that the Pd-on-magnetite catalysts have the potential for recycling and repeated use at a high activity level.

Future Technical Implications. Pd-on-magnetite NPs open up the efficient and safe utilization of an extremely active noble-metal hydrodehalogenation catalyst for treatment of AOX-loaded industrial wastewaters. Easy-to-handle reactor configurations such as a flow-through reactor for continuously occurring wastewater and a batch vessel for discontinuous water treatment were already successfully tested at the extended laboratory scale *(33)*. The challenge for application of Pd catalysts in water treatment technologies lies not only in the generation of highly active catalysts but also in a safe and sustainable utilization of their potential under real-world conditions.

Acknowledgments

This work was supported by a PhD scholarship of the Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) as well as by the Max-Buchner-Forschungsstiftung der Dechema, the SAFIRA II Research Program of the Helmholtz Centre for Environmental Research and the Leipzig School of Natural Sciences BuildMoNa at the Leipzig University. The authors gratefully

acknowledge contributions of Dr. A. Potthoff (IKTS Fraunhofer, Dresden), Dr. G. Wagner (Faculty of Chemistry and Mineralogy, Leipzig University), Dr. P. Morgenstern and Dr. H.-J. Staerk (Department of Analytical Chemistry, UFZ).

Literature Cited

(1) Lowry, G.V.; Reinhard, M. Pd-catalyzed TCE dechlorination in water: effect of [H2](aq) and H2-utilizing competitive solutes on the TCE dechlorination rate and product distribution. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 696-702.

(2) Kopinke, F.-D.; Mackenzie, K.; Köhler, R. Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/γ-Al_2O_3. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 15-24.

(3) Jovanovic, G. N.; Plazl, P. Z.; Sakrittichai, P.; Al-Khaldi, K. Dechlorination of p-chlorophenol in a microreactor with bimetallic Pd/Fe catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 5099-5106.

(4) Zhu, B.-W.; Lim, T.-T. Catalytic reduction of chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalyst stability, particle aging, and regeneration. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7523-7529.

(5) Nutt, M. O.; Heck, K. N.; Alvarez, P.; Wong, M. S. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticles catalyst for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. *Appl. Catal. B* **2006**, *69*, 115-125.

(6) Nutt, M. O.; Hughes, J. B.; Wong, M. S. Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. *Environ. Sci. Technol*. **2005**, *39*, 1346-1353.

(7) Ponec, V.; Bond, G. C. Catalysis by metals and alloys. In *Studies in Surface science and catalysis*, 1995, vol. 95. Elsevier, Amsterdam.

(8) Diallo, M.S., Savage, N. Nanoparticles and water quality. *J. Nanopart. Res.* **2005**, 7, 325-330.

(9) Li, L.; Fan, M.; Brown, R.; Van Leeuwen, J.; Wang, J.; Wang, W.; Song, Y.; Zhang, P. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*. **2006**, *36*, 405-431.

(10) Nurmi, J.; Tratnyek, P.; Sarathy, V.; Baer, D.; Amonette, J.; Pecher, K.; Wang, C.; Linhan, J.; Matson, D.; Penn, R.; Driessen, M. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and kinetics, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1309-1318.

(11) Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO_2 catalysts. *Science* **2006**, *311*, 362-365.

(12) Venezia, A. M.; Parola, V. La.; Deganello, G.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G. Synergetic effect of gold in Au/Pd catalysts during hydrodesulfurization reactions of model compounds. *J. Catal*. **2003**, *215*, 317-325.

(13) Mackenzie, K.; Frenzel, H.; Kopinke, F.-D. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. *Appl. Catal. B* **2006**, *63*, 161-167.

(14) Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., Koehler, R. Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/γ-Al_2O_3. *Appl. Catal. B.* **2003**, 44, 15-24.

(15) Hoffmann, C.; Franzreb, M. A novel repulsive-mode high gradient magnetic separator. Part I. Design and experimental results, IEEE Transactions on Magnetics. **2004**, *40*, 456-461.

(16) Schad, H.; Klein, R.; Stiehl, M.; Schueth, C. Catalytic hydrodechlorination of volatile chlorinated hydrocarbons within a “drain and gate” remediation system at the Denkendorf field site. *Grundwasser* **2003**, *8*, 140-145.

(17) McNab, W. W.; Ruiz, R.; Reinhard, M. In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: Testing and operational experiences. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 149-153.

(18) Korte, N. E.; Zutman, J. L.; Schlosser, R. M.; Liang, L.; Gu, B.; Fernando, Q. Field application of palladized iron for the dechlorination of trichloroethene. *Waste Management* **2000**, *20*, 687-694.

(19) Schueth, C.; Kummer, N. A.; Weidenthaler, C.; Schad, H. Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. *Appl. Catal. B* **2004**, *52*, 197-203.

(20) Angeles-Wedler, D.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D. Permanganate oxidation of sulfur compounds to prevent poisoning of Pd catalysts in water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5734-5739.

(21) Moeser, G. D.; Roach, K. A.; Green, W. H.; Hatton, T. A.; Laibinis, P. E. High-gradient magnetic separation of coated magnetic nanoparticles. *AIChE Journal* **2004**, *50*, 2835-2848.

(22) Sun, J.; Xu, R.; Zhang, Y.; Ma, M.; Gu, N. Magnetic nanoparticles separation based on nanostructures. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 312, 354-358.

(23) Kelland, D. R. Magnetic separation of nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics* **1998**, *34*, 2123-2125.

(24) Furlani, E. P.; Sahoo, Y.; Ng, K. C.; Wortman, J. C.; Monk, T. E. A model for prediction magnetic particle capture in a microfluidic bioseparator. *Biomed Microdevices* **2007**, *9*, 451-463.

(25) Hara, T.; Kaneta, T.; Mori, K.; Mitsudome, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.;Kaneda, K. Magnetically recoverable heterogeneous catalyst: Palladium nanoclusters supported on hydoxyapatite-encapsulated γ-Fe_2O_3 nanocrystallites for highly efficient dehalogenation with molecular hydrogen. *Green Chem*. **2007**, *9*, 1246-1251.

(26) Yamauchi, M.; Ikeda, R.; Kitagawa, H.; Takata, M. Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112,* 3294-3299.

(27) Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. Chapter 14: Solid-catalyzed reactions. **1972**, J. Wiley&Sons, New York, 2nd ed.

(28) Coq, B. Metal-support interaction in catalysis, In: Metal-ligand interactions in physics, chemistry and biology, Eds. Russo, N.; Salahub, D. R. *Nato Science Series*, **2000**, Vol. 546, p. 49-71, Kluwer Acad. Publ., Dortrecht, ISBN 0-7923-6126-1.

(29) Moura, F. C. C.; Araujo, M. H.; Ardisson, J. D.; Costa, R. C. C.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Lago, R. M. Efficient use of Fe metal as an electron transfer agent in a heterogeneous Fenton system based on Fe^0/Fe_3O_4 composites. *Chemosphere* **2005**, *60*, 1118-1123.

(30) Moura, F. C. C.; Oliveira, G. C.; Araujo, M. H.; Ardisson, J. D.; Macedo, W. A. A.; Lago, R. M. Highly reactive species formed by interface reaction between Fe^0-iron oxides particles: An efficient electron transfer. *Appl. Catal. A* **2006**, *307*, 195-204.

(31) Hamilton, J.; Uche, O. Computational Modeling of Pd-on-Au Nanoparticle Catalysts. Sandia National Laboratories **2007**.
www.ca.sandia.gov/8700/projects/content.php?cid=208.

(32) Han Y.-F.; Phonthammachai, N.; Ramesh, K.; Zhong, Z.; White, T. Removing organic compounds from aqueous medium via wet peroxidation by gold catalysts. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 908-912.

(33) Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D. Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts for selective dehalogenation in wastewater treatment processes – Influence of water constituents. *Appl. Catal. B.-Environ.* **2009**, *91,* 389-396.

3.2 Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts for selective dehalogenation in waste-water treatment processes – Influence of water constituents

Reproduced with permission from: Heike Hildebrand, Katrin Mackenzie and Frank-Dieter Kopinke (2009): Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts for selective dehalogenation in wastewater treatment processes—Influence of water constituents, Applied Catalysis B: Environmental 91 (1-2), 389-396. Copyright 2009 ELSEVIER.

Abstract

Palladium catalysts can be used for the selective removal of halogenated organic compounds from aqueous waste via hydrodehalogenation reactions in the presence of other omnipresent constituents of industrial wastewaters. This detoxification of the water and drastic lowering of the AOX value (adsorbable organically bound halogens) can prevent the need for further cost-intensive treatment or discharge into waste incineration plants. Often, the water can then be released to municipal sewage plants. The present paper deals with a highly active, magnetically re-extractable nanoscale Pd-on-magnetite catalyst (Pd/Fe3O4) which has been developed for application in wastewater treatment processes. The study provides insight into the performance of this catalyst and gives information about its general applicability under wastewater conditions and its sensitivity towards constituents of a wastewater matrix. The catalyst can tolerate various inorganic and organic substances in relevant concentrations. Wastewaters containing a high background concentration of organic solvents can also be cleaned from halogenated pollutants. However, waters which contain heavy metals such as lead or mercury or reduced sulphur species such as sulphides need specific pre-treatments prior to Pd-catalyzed hydrodehalogenation.

Introduction

Palladium catalysts bear a high potential for an efficient hydrodehalogenation of water pollutants, as has been shown in many laboratory studies [1-3]. Their utilization for treatment of contaminated groundwater has been demonstrated at several sites [4-8]. In the chemical or environmental industries, Pd already plays a significant role as a component of catalysts for fine chemical syntheses [9], hydrogenation reactions [10] or in catalytic converters in the automotive industry [11, 12]. However, to the best of our knowledge, it has not yet been employed in wastewater treatment concepts. In particular for industrial wastewaters containing chlorohydrocarbons (CHCs), Pd could provide the option of their *selective* removal without involving other water constituents such as non-halogenated solvents. This would render costly non-selective adsorptive or oxidative water treatment processes unnecessary, including the energy-consuming incineration.

With the focus on applicability of Pd catalysts for wastewater treatment, we recently described a novel magnetically recoverable Pd/Fe_3O_4 nano-catalyst ($d_{particle}$ = 20-30 nm) [13] showing an extremely high hydrodechlorination (HDC) activity and offering the possibility of an efficient particle removal from the treated water via magnetic separation. This – for the first time – opens up the utilization of the Pd-based catalyst for commercial use in wastewater treatment.

It is well known that Pd catalysts are sensitive against a number of chemical species, such as heavy metals or reduced sulphur compounds [14-16]. Industrial wastewaters containing such substances are either not treatable with Pd-containing catalysts or they have to be pre-treated by appropriate procedures [3]. In contrast to irreversible poisoning, there are also catalyst deactivation phenomena which may be temporary or may be avoided by adequate process control such as high water turbulence. These phenomena are typically caused e.g. by Pd surface blockage due to adsorption of substances such as minerals, salt precipitations, accumulation of debris, inorganic oxides, biofilms, organic co-adsorbates or natural organic matter (NOM) [14, 17-21]. Carbon monoxide was also found to play a role as catalyst poison when applying formic acid as alternative hydrogen source in water. HDC activity is completely inhibited by trace levels of CO [22].

In the special case of nano-catalysts, some additional deactivation phenomena have to be considered which are caused by changes of the particle size or size distribution. Durand et al. described a loss of catalytic activity of Pd nanoparticles (NPs) induced by Ostwald ripening – a phenomenon where smaller NPs continue to shrink or dissolve and larger NPs continue to grow [23]. Agglomeration of catalyst particles, crystallite growth and sintering phenomena are further causes for significant loss of activity [14]. For Pd supported on zero-valent iron, Pd dislodgement and formation of iron oxides on the active

sites have been described [19]. Apparently, the choice of catalyst support plays an important role for the overall performance of the catalytic system. The ferrimagnetic iron oxide magnetite (Fe_3O_4) has proved its suitability under the desired reaction conditions for wastewater treatment [13].

Some efforts have been already made to protect the Pd catalysts from deactivation by means of applying hydrophobic coatings or supports [24, 25]. This strategy has recently been extended to a combination of hydrophobic protection and oxidative pre-treatment of the water with $KMnO_4$ [3].

For industrial wastewater and process water we consider it an advantage that in general the water components and matrix conditions are known and predictable. Biological processes can mostly be excluded in the initial cleaning stage – a clear simplification compared to groundwater treatment under long-term conditions. In order to predict the behaviour of the Pd catalyst under various wastewater conditions, the present paper provides a systematic study of the performance of Pd/Fe_3O_4 in the presence of a variety of cations, anions and organic substances common as wastewater constituents. This knowledge will form a basis for optimisation of the catalysts, for their efficient protection and for the development of a Pd-based wastewater treatment technology.

Experimental

Chemicals. All reagents and CHCs were purchased in the highest grade available from Merck (Germany) or Sigma-Aldrich (Germany) and used as received. Pd/Fe_3O_4 NPs were prepared using commercially available magnetite NPs (d = 20 to 30 nm; Aldrich, Germany). 15 g of magnetite was suspended in 2 L of deionized water, treated for 10 minutes in an ultrasonic bath and then spiked with 22.5 mg Pd originating from a Pd stock solution ($Pd(ac)_2$ in THF). The mixture was vigorously shaken, whereby decolourisation of the orange supernatant (visible after magnetic separation of the magnetite particles) indicated the Pd uptake by the magnetite nanoparticles. Subsequent H_2 purging of the suspension for 1 h ensured complete reduction to Pd^0. The catalyst was washed with deionized water and dried in vacuum. The palladium content of 0.15 wt % Pd, determined by X-ray fluorescence measurements, corresponds to a complete uptake of the applied Pd salt by the carrier. CO-chemisorption measurements (BELCAT catalyst analyser, BELCAT-B, BEL Japan, Inc.) indicate maximum dispersion of the Pd ($D_{Pd} \approx 1$). A more detailed particle characterization is described elsewhere [13]. For reasons of comparison, Pd/Al_2O_3 was used in some experiments (0.5 wt-% Pd on γ-Al_2O_3 as eggshell catalyst; further data are to be found in [3]).

Batch reactor. The performance of the Pd/Fe_3O_4 nano-catalyst in HDC reactions was studied in batch experiments using chloroform (CF) and trichloroethylene (TCE) as probe compounds. 250-mL clear screw-cap bottles equipped with Mininert® valves were used with 200 mL reaction solution. The catalysts were pre-conditioned by purging the suspension with H_2 for 30 min and treating in an ultrasonic bath for about 10 min prior to use in HDC tests. The catalyst concentration was adjusted to the reaction rates in such a way that a sufficient number of sampling points (≥ 5) could be obtained over the course of reaction. The headspace over the suspension (50 mL) was pure H_2, forming a sufficient reservoir of reductant. Most reactions were started by adding a methanolic CHC stock solution; some reactions were initiated by adding the pre-conditioned catalyst as aqueous suspension, in both cases carefully excluding air. The bottle was then continuously shaken on a horizontal shaker (210 rpm) throughout the experiment. The reaction kinetics was monitored by means of headspace analysis of educts and products (25 µL gastight glass syringe) using a GC-MS device (QP 2010, Shimadzu Corp., equipped with a 25 m DB1 capillary column). Evaluation of the catalyst performance was carried out using the specific catalyst activity $A_{Pd,i}$ for the HDC of the CHC *i* according to equ. 1 [7]:

$$A_{Pd} = \frac{1}{c_{Pd} \cdot \tau_{1/2}} = \frac{\ln(c_{t1} / c_{t2})}{\ln 2 \cdot c_{Pd} \cdot (t_2 - t_1)} \qquad \text{in [L g}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{]} \qquad (1)$$

where c_{Pd} is the Pd concentration, $\tau_{1/2}$ is the CHC's half-life (obtained from its disappearance kinetics), t_1 and t_2 are two arbitrarily chosen sampling times, and c_{t1} and c_{t2} are the corresponding CHC concentrations. The specific catalyst activities $A_{Pd,i}$ were calculated either from the CHC conversion data or from those of product formation. The second approach was preferably used for low degrees of conversion for reasons of accuracy, and *vice versa* the CHC disappearance for high conversion degrees. The value of $A_{Pd,i}$ is equivalent to a second-order rate coefficient and can be transformed into a first-order rate coefficient k_{obs} [s^{-1}] regarding CHC disappearance according to $k_{obs} = \ln 2 \cdot A_{Pd,i} \cdot c_{Pd}$ or alternatively into a turnover frequency according to TOF [s^{-1}] = $\ln 2 \cdot A_{Pd,i} \cdot 106$ [g mol^{-1}] · $c_{0,i}$ [mol L^{-1}] / D_{Pd}, where $c_{0,i}$ is the initial concentration of the CHC.

Studies of matrix effects. The influence of matrix constituents on the HDC performance of the Pd/Fe_3O_4 catalyst was studied in batch experiments using the experimental setup described above. In most experiments, the pH value of the reaction media was maintained at neutral or slightly basic conditions (in order to avoid catalyst dissolution and pronounced particle agglomeration) and, if necessary, buffered with 5 mM Na_2SO_4 / 5 mM $NaHCO_3$ (pH ≈ 8.5, κ ≈ 780 µS cm^{-1}). In some experiments, the pH value of the reaction

medium had to be adjusted using HCl (e.g. pH = 5.5 required for keeping some metal ions in the dissolved state). For acidic start conditions, buffers were not applied because of only marginal pH changes by HCl generation.

For studies of the catalyst pH dependence, the pH values of reaction solutions were adjusted by addition of HCl or NaOH. The zeta potentials of the catalyst were measured by means of the dynamic light scattering technique (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, $c_{particle}$ = 100 mg L^{-1} suspended in 1 mM NaCl). Commonly, deionized water (referred to as pure water, $\kappa \approx 1$ µS cm^{-1}) was used to prepare the reaction media containing the various salts and other added water constituents simulating industrial wastewater.

After preconditioning of the catalyst (25 to 65 mg L^{-1} Pd/Fe_3O_4, corresponding to c_{Pd} = 40 to 100 µg L^{-1}) the reaction was started by adding the CHCs as a methanolic stock solution. Methanol has no influence on the catalyst performance in the applied concentrations. The ionic matrix components were added as aqueous solutions into the running experiments, carefully excluding air. The analysis of the HDC probe substances was carried out via headspace sampling as described above.

Dissolved metal ions were analysed by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) with electrothermal vaporization using a Perkin Elmer Sciex ELAN 5000 ICP-MS. The sample introduction by electrothermal vaporization was performed with a HGA-600MS system (Perkin Elmer). Anions were measured by means of ion chromatography (Dionex IC25 with ionpak AS15 column).

Continuous flow reactor. The continuous flow experiments were carried out using a 2.5 m long coiled glass tube (d_{inner} = 3.3 mm, V_R = 21.2 mL). Chlorobenzene (MCB) was used in these experiment as probe compound. The reactor was fed with MCB-containing, hydrogen-saturated water (c_{MCB} = 20 ppm = 0.18 mM, c_{H2} = 0.8 ppm = 0.4 mM) which was pumped with a volumetric flow rate of $\dot{V}$ = 4.7 mL min^{-1} (piston pump, ISMATEC MCP). The contaminated water was supplied from a glass storage vessel (V = 2 L) with a gastight screw-on twofold port, one port connected to a pressure-equalization flask and the second to the pump. The 50 mL pressure-equalization flask (filled with 20 mL water slowly purged with hydrogen) was connected to the storage vessel by flexible PTFE tubing. This ensured the replacement of the volume of withdrawn contaminated water by hydrogen, and the exclusion of air admission. From the second port the contaminated water was pumped into the reactor. 10 cm from the reactor-coil inlet, a sampling port with a Luer Lock adapter was installed for liquid sampling (MCB start concentration). A second inlet port (2 cm in flow direction from the first) was fed by a smaller piston pump (ISMATEC, ceramic pump head) with the catalyst as aqueous suspension. The catalyst

(125 mg) was added to a glass flask, dispersed in 500 mL deionized water. This particle stock suspension was treated in an ultrasonic bath for 60 min prior to use, then continuously stirred and purged with hydrogen while part of the suspension was pumped through a 15 cm long PTFE tubing ($\dot{V}$ = 5.3 mL min^{-1}) into the reactor. The residence time of the water in the reactor coil was $\tau_{reactor}$ = 2 min. At the reactor outlet, a second sampling port was installed for taking liquid samples of the reaction suspension. The liquid samples (1 mL) were filled in small vials (2 mL). Further dechlorination within the vials was prevented by the addition of Na_2S. The 1 mL reaction suspension and the headspace in the vial were equilibrated by vigorous shaking (1 min) and a 25 µL gas sample was taken from the headspace for analysis using GC/MS.

Catalyst extraction. The Pd/Fe_3O_4 NPs can be easily separated from suspensions at the laboratory scale using strong permanent magnets (NdFeB magnets with a remanence of 1.3 T; Supermagnete Webcraft GmbH, Switzerland). For larger water volumes, the enhanced magnetic separation technique described by Hoffmann & Franzreb has been applied [26]. As laboratory-scale magnetic separator, a small glass vessel was utilized which was filled with stainless steel wool. This was attached to the outlet of the continuous flow reactor and placed in a magnetic field generated by a permanent magnet. The NPs were magnetically collected and precipitated on the steel wool inside the vessel.

Results and Discussion

In order to evaluate the catalyst performance and its applicability for treatment of industrial wastewaters, water samples of various composition and origin were used as HDC reaction medium. Unprotected nanoparticulate Pd/Fe_3O_4 served as HDC catalyst in discontinuous batch reactions and continuous flow-through studies using a coiled reactor tube. For TCE reduction, an extremely high reaction rate can be reached under ideal conditions (second-order rate coefficient k_{TCE} = 1.6 · 10^4 L g^{-1} min^{-1} or specific Pd activity $A_{Pd,TCE}$ = 2.3 · 10^4 L g^{-1} min^{-1} [13]). Therefore, TCE served as probe CHC for the study of instantaneous matrix effects on the catalyst performance. In comparison to TCE, CF reacts markedly slower in HDC reactions [17], therefore it was used for the observation of long-term effects.

HDC in pure water. The influence of trace-level water constituents on the catalyst performance was studied with ultra-pure water (laboratory water purifier Millipore® Simplicity 185, $\kappa \approx$ 0.055 µS cm^{-1}), pure water (deionized water, $\kappa \approx$ 1 µS cm^{-1}, originating from an in-house supply ion-exchange unit, Millipore® ELIX35 with two storage tanks and a water circulation line system) and tap water (local domestic water supply of drinking

water, $\kappa \approx 600$ µS cm^{-1}). As reported previously, for TCE a two-step kinetics was observed in pure and ultra-pure water where the catalytic activity $A_{Pd,TCE}$ raised from the initial value of $A_{Pd,TCE,A}$ = 6100 ± 560 L g^{-1} min^{-1} to $A_{Pd,TCE,B}$ = 22500 ± 1700 L g^{-1} min^{-1} [13]. The initial catalyst activity at $c_{0,TCE}$ = 0.076 mM corresponds to TOF = 0.6 s^{-1}, which can be considered as a very high value.

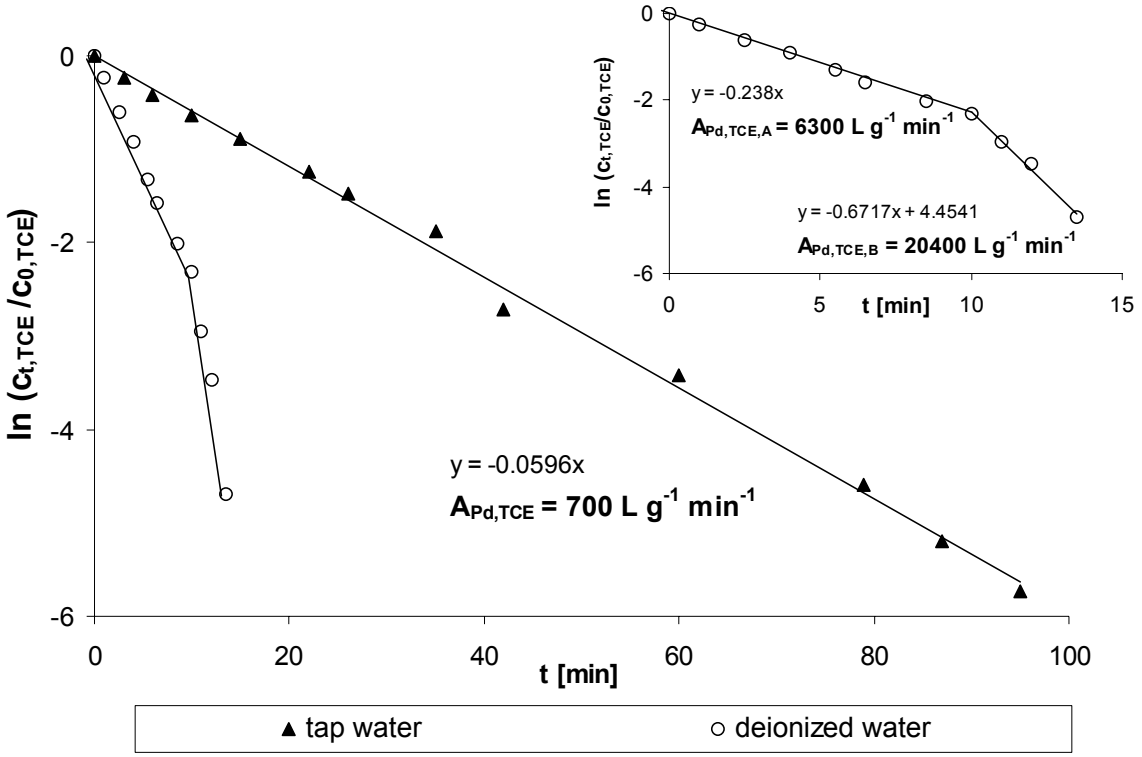


Figure 1: TCE hydrodechlorination kinetics in deionized and tap water ($c_{0,TCE}$ = 1 mg L^{-1}, $c_{catalyst,\ deion.}$ = 25 mg L^{-1}, $c_{catalyst,\ tap}$ = 75 mg L^{-1})

Figure 1 shows such typical reaction kinetics of TCE which follows in the first step a first order kinetics up to a conversion degree of about 90 %. After this, the reaction rate increases independently of the initial TCE concentration (1 or 10 ppm) and reaches in the second step extremely high values [13]. In contrast to the above, in the case of tap water continuous first order kinetics was reproducibly observed up to high conversion degrees (> 6 half-lives, see figure 1). However, the catalyst activity was decreased by almost one order of magnitude ($A_{Pd,TCE}$ = 700 L g^{-1} min^{-1}). Two reaction modes were carried out: (i) the catalyst was pre-treated in tap water and the reaction started by adding TCE (depicted in figure 1); (ii) the catalyst was preconditioned in pure water and then added to the reaction medium tap water. Also in the latter case, within the first few minutes of TCE dechlorination, a significant activity decrease to activity values of around 700 L g^{-1} min^{-1} was observed. Thus, one or more constituents of potable tap water have a significant influence not only on the continuity of the reaction kinetics but especially an instantaneous

effect on the reaction rate. Since the causes of these effects were not clear, several compound classes came into consideration for being tested.

The much slower HDC of CF was also studied in the 3 different water systems. The specific catalytic activities in ultra pure water and pure water are again identical and are in the range of $A_{Pd,CF}$ = 140 L g^{-1} min^{-1}. In tap water, the specific catalytic activity decreased by a factor of 14 to $A_{Pd,CF}$ = 10 L g^{-1} min^{-1}. The activity decrease found for TCE was a factor of 9 for $A_{Pd,TCE,A}$ and a factor of 29 for $A_{Pd,TCE,B}$. This is in the same order of magnitude. However, for CF the type of reaction kinetics was not influenced by the reaction medium.

Since drinking water is one of the most controlled comestible goods and has to fulfil strict purity requirements, a drastic catalyst deactivating effect was not expected. All heavy metals measured via ICPMS (Fe, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn) showed concentrations below their detection limits (typically < 0.03 mg L^{-1} except for Pb with c_{Pb} < 0.1 mg L^{-1}, see table 2). Water hardness components such as Ca^{2+} and Mg^{2+} were determined with concentrations of c_{Ca2+} = 78 mg L^{-1} and c_{Mg2+} = 11 mg L^{-1}. Additionally, some traces of barium (c_{Ba2+} = 0.08 mg L^{-1}) were found. This tap water is classified as moderately hard water according to the water supplier and no irregular metal content was found. Although tap water already gave rise to a significant loss of catalyst activity, the measured catalyst activities of $A_{Pd,TCE}$ = 700 L g^{-1} min^{-1} and $A_{Pd,CF}$ = 10 L g^{-1} min^{-1} are still very high compared to other Pd-containing catalysts such as Pd/Al_2O_3 in powdered and granular form [1-3].

In ultra-pure water, the typical two-phase reaction kinetics of TCE known from all experiments in pure water was observed. However, the faster second reaction phase $A_{Pd,TCE,B}$ starts earlier (TCE conversion degree of approx. 40 %). This may be explained by the total absence of any disturbing matrix influences, such that the Pd surface can be preconditioned optimally.

For identification of activity-reducing matrix constituents, in a first treatment of the tap water a cation exchange resin (DOWEX-50W, Sigma, 50-100 mesh) was used, followed by neutralization of the water pH value with NaOH. This caused a moderate increase of the catalyst activity ($A_{Pd,TCE}$ = 1900 to 6600 L g^{-1} min^{-1} and $A_{Pd,CF}$ = 24 L g^{-1} min^{-1}). Anion exchange was not carried out because typical anions in drinking water (except sulphide and high concentrations of iodide) could be excluded from suspicion as catalyst poisons in the concentrations present (table 1). After the cation exchange step, the tap water was slowly filtered through a bed of granular activated carbon (GAC, Norit GCN 1240) for removing organic species. GAC particles were carefully removed by filtering the water prior to use as HDC medium (d_{pore} = 0.45 µm). The GAC filtration provided approximately the full catalytic activity known from pure water ($A_{Pd,TCE}$ = 8500 to 30000 L g^{-1} min^{-1} and

$A_{Pd,CF}$ = 90 L g^{-1} min^{-1}). Although this indicates organic compounds as catalyst inhibitors, the unspecific sorption potential of activated carbon does not permit distinct conclusions. In order to remove microorganisms as potential catalyst deactivators, the tap water was autoclaved. However, this did not show any positive effect on the catalyst activity. Since volatile compounds were stripped prior to catalyst testing during hydrogen sparging, the search was focused on non-volatile substances. From the literature it is known that low concentrations of NOM can inhibit Pd-catalysed hydrodehalogenation reactions [20]. Concentrations of NOM in drinking water are normally in the range ≤ 2 mg L^{-1}. Separate batch tests with 5 mg L^{-1} humic acid (Roth, Germany) showed a slow but significant deactivation of the catalyst, typically following a reaction kinetics such as shown in figure 2 C. Additionally, trace levels (ng L^{-1}) of various organic components, such as bisphenol A, nonylphenols and silicones were detected earlier in the applied tap water [27]. Their concentrations were, however, too low to explain the observed catalyst deactivation effects.

HDC studies in synthetic wastewater – influence on the reaction kinetics. Industrial wastewaters can have manifold mineral and organic constituents depending on the process they are originating from. Their influence on the HDC performance of Pd/Fe_3O_4 catalysts was studied using synthetic wastewaters where the suspicious components were spiked to a buffer solution (5 mM Na_2SO_4 + 5 mM $NaHCO_3$ in deionised (pure) water, pH ≈ 8.5, $\kappa \approx$ 780 µS cm^{-1}). This reaction medium with a conductivity close to that of tap water was chosen in order to avoid pH drift during the HDC reaction. The buffer solution itself showed no negative effect on the HDC of TCE. The impact of the various anions and cations on the Pd/Fe_3O_4 catalyst was studied in a broad concentration range. In addition, the influence of other water constituents such as solvents, selected organic pollutants and natural polymers was evaluated. An overview of the collected data is shown in tables 1 and 2.

The matrix constituents under study were added such that the concentrations applied in the tests were close to prescriptive discharge limits. We are aware that wastewaters with much higher concentrations of matrix constituents may occur in practice. From the literature strong catalyst poisons such as reduced sulphur compounds or heavy metal ions are known. However, also the presence of salts such as chlorides may lead to lower catalyst activities. This was found in gas phase hydrogenation and hydrodechlorination reactions when carried out in less hydrophilic solvent mixtures [28-30].

The water constituents under study were added to the running TCE HDC experiments in such a way that the injections were carried out within the (slower) first reaction phase and after at least 3 data points within the undisturbed regime had been collected. Figure 2

shows typical effects on the reaction kinetics. There is either no significant effect on the HDC rate after adding the target contaminant, as found for 5 mM chloride (figure 2A), or a negative influence. Figure 2B shows an initial catalyst deactivation after adding 0.01 mM $KMnO_4$ followed by an almost complete recovery after a few minutes. Another typical deactivation profile is shown in figure 2C for 0.08 mM Cu^{2+}, where the catalyst activity is reduced but stable at a lower level. In figure 2D an example of a complete and irreversible catalyst poisoning (0.04 mM of complex tin ions) is given.

The figure 2 reaction kinetics categories are also listed in tables 1 and 2. The specific catalytic activities $A_{Pd,TCE,A}$ and $A_{Pd,TCE,A'}$ measured before and after addition of the contaminant were compared when following a first order kinetics as shown in figure 2 (continuous lines). The ratio $A_{Pd,TCE,A'}/A_{Pd,TCE,A}$ clearly indicates the deactivation impact of the matrix constituent on the HDC rate.

A large number of test substances did not show a negative influence on TCE HDC, i.e. the reaction kinetics steadily continued to follow the type *A* kinetics shown in figure 2 including the increase in reaction rate (phase 2). Bromide and iodide were previously described in the literature as strong catalyst deactivators. For example, the TCE HDC using Pd/Al_2O_3 (0.5 wt% Pd) was significantly affected by the presence of 50 mg L^{-1} bromide (Br : Pd ≈ 1300 on molar basis). Pd/Al_2O_3 lost about 4/5 of the initial Pd activity in the presence of 500 mg L^{-1} Br^-. This catalyst seems to be significantly more sensitive to bromide poisoning than Pd/Fe_3O_4 [17].

Moreover, in the case of Pd/Fe_3O_4 even a molar ratio of Br : Pd ≈ $1.3 \cdot 10^4$ did not significantly inhibit the HDC. This indicates the strong influence of the catalyst carrier (or the Pd dispersion) on the deactivation behaviour of Pd catalysts. A similar effect was described for chlorophenol HDC where the activity loss for Pd/C was significantly greater than for Pd/Al_2O_3 under the same reaction conditions [31]. The higher resistance of Pd/Fe_3O_4 towards bromide opens up good perspectives for the applicability of Pd/Fe_3O_4 catalysts in hydrodebromination reactions.

Table 1: Influence of various anions on the catalyst activity, expressed as relative activities ($A_{Pd,TCE,A'}/A_{Pd,TCE,A}$), measured in a $Na_2SO_4/NaHCO_3$ buffer system adjusted to pH = 8.5 (unless stated otherwise) and containing water hardness builders ($c_{0,TCE}$ = 10 mg L^{-1}, $c_{catalyst}$ = 25 to 70 mg L^{-1})

matrix constituent *i*	$c_{i,tap\ water}$ [mg L^{-1}]	Discharge limit c_i, [mg L^{-1}]	$c_{i,tested}$ [mg L^{-1}, if not otherwise specified]		type of TCE HDC kinetics (see figure 2)	$\frac{A_{Pd,TCE,A'}}{A_{Pd,TCE,A}}$
Na_2SO_4/ $NaHCO_3$ standard reaction medium	-	-	5 mM/5 mM		A	1
F^-	0.4	30[38]	95	5 mM	A	1
Cl^-	40	1000[39]	177		A	1
Br^-	<0.2	-	400		B	0.16 / 0.80
I^-	n.a.	-	635		C	0.03
NO_3^-	2	30 (N_{total}) [38]	310		A	1
SO_4^{2-}	130	2000[5)][39]/600[39]	480		A	1
HS^- (pH = 10)	n.a.	1[38]	Pd:S = 30:1		C	0.11
HS^- (pH = 10)	n.a.	1[38]	Pd:S = 1:1		C	0.04
HS^- (pH = 10)	n.a.	1[38]	Pd:S = 1:2		D	<0.0001
H_2S (pH = 6)	n.a.		Pd:S = 30:1		C	0.16
SO_3^{2-}	n.a.	20[38]	Pd:S = 1:1		A	1
SO_3^{2-}	n.a.	20[38]	Pd:S = 1:5		A	1
SO_3^{2-}	n.a.	20[38]	Pd:S = 1:150		C	0.02
HPO_4^{2-}	0.1	2[5)][38]/50[38] (P_{total})	5		A	1
HPO_4^{2-}	0.1	2[5)][39]/50[39] (P_{total})	50		A	1
MnO_4^-	n.a.		10		A	1
$NaHCO_3/CaCl_2$ [2)]	n.a. [1)]	-	5 mM/5 mM [3)]		zero order	1
$NaHCO_3/CaCl_2/MgCl_2$ [2)]	n.a. [1)]	-	5 mM/5 mM/5 mM [4)]		zero order	1

n.a. = not analysed

[1)] Supplier information: 'moderately hard' with $c_{(Ca+Mg)}$ = 2.6 mM , pH = 7.6

[2)] Reaction kinetics changes to zero-order kinetics after addition of water hardness builders

[3)] Water could be referred to as 'hard water'

[4)] Water could be referred to as 'very hard water'

[5)] for discharge into watercourse

Table 2: Influence of various cations on the catalyst activity, expressed as relative activities ($A_{Pd,TCE,A'}/A_{Pd,TCE,A}$), measured in deionized water adjusted to pH = 5 - 5.5 (for metal ions and ammonium) and pH = 6.5 for phosphate ($c_{0,TCE}$ = 10 mg L^{-1}, $c_{catalyst}$ = 15 to 25 mg L^{-1})

matrix constituent *i*	$c_{i,tap\ water}$ [mg L^{-1}]	Discharge limit c_i, [mg L^{-1}]	$c_{i,tested}$ [mg L^{-1}]	type of TCE HDC kinetics (see figure 2)	$\frac{A_{Pd,TCE,A'}}{A_{Pd,TCE,A}}$
NH_4^+	0.01	30 (N_{total}) [5) [38]]	100	A	1
Fe^{2+}	total iron <0.02	3 [5) [38]]	5	A	1
Fe^{2+}			10	A	1
Fe^{3+}			5	A	1
Cu^{2+}	<0.04	0.5[38]	5	C	0.03
Pb^{2+}	<0.1	0.5[38]	0.1	C [6)]	0.24
Pb^{2+}	<0.1	0.5[38]	1	D	0.004
Sn^{2+}	n.a.	2 [38]	5	C-D	0.002
Zn^{2+}	<0.04	2[38]	5	A	1
Ni^{2+}	n.a.	1[38]	5	A	1
Al^{3+}	<0.04	3 [5) [38]]	5	A	1
Ba^{2+}	0.08	5[39]	1	A	1
Ba^{2+}	0.08	5[39]	5	A	1
Hg^{2+}	n.a.	0.05[38]	0.1	C	0.02
Hg^{2+}	n.a.	0.05[38]	1	D	0.003
Mg^{2+}	11	-	350	A	1
K^+	5.7	-	10	A	1

n.a. = not analysed
[5)] for discharge into watercourse
[6)] clear first order kinetics directly after Pb^{2+} addition

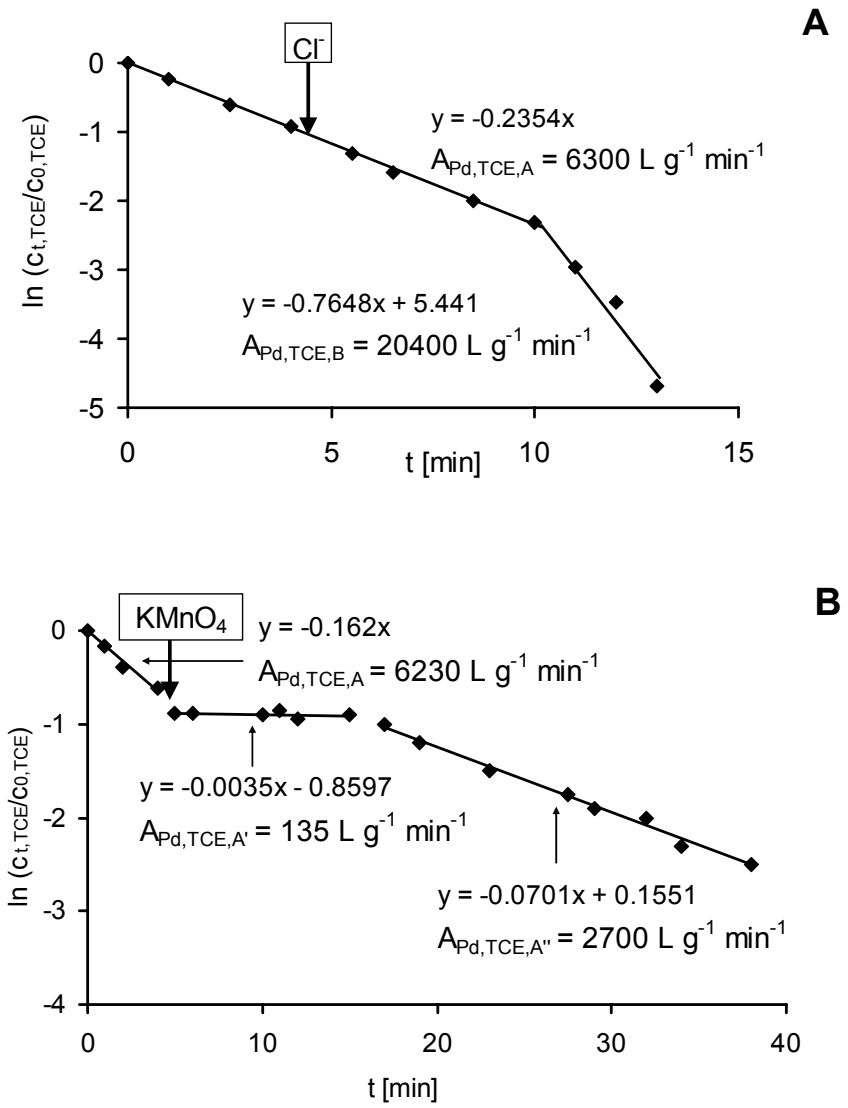


Figure 2: General types of reaction kinetics found for hydrodechlorination of TCE when adding water pollutants to the reaction suspension – the arrows indicate the addition time ($c_{0,TCE}$ = 10 mg L^{-1}).
(***A***) Example chloride: kinetics unaffected ($c_{catalyst}$ = 35 mg L^{-1}, c_{Cl^-} = 177 mg L^{-1})
(***B***) Example potassium permanganate: temporary deactivation ($c_{catalyst}$ = 25 mg L^{-1}, c_{KMnO4} = 0.01 mM)

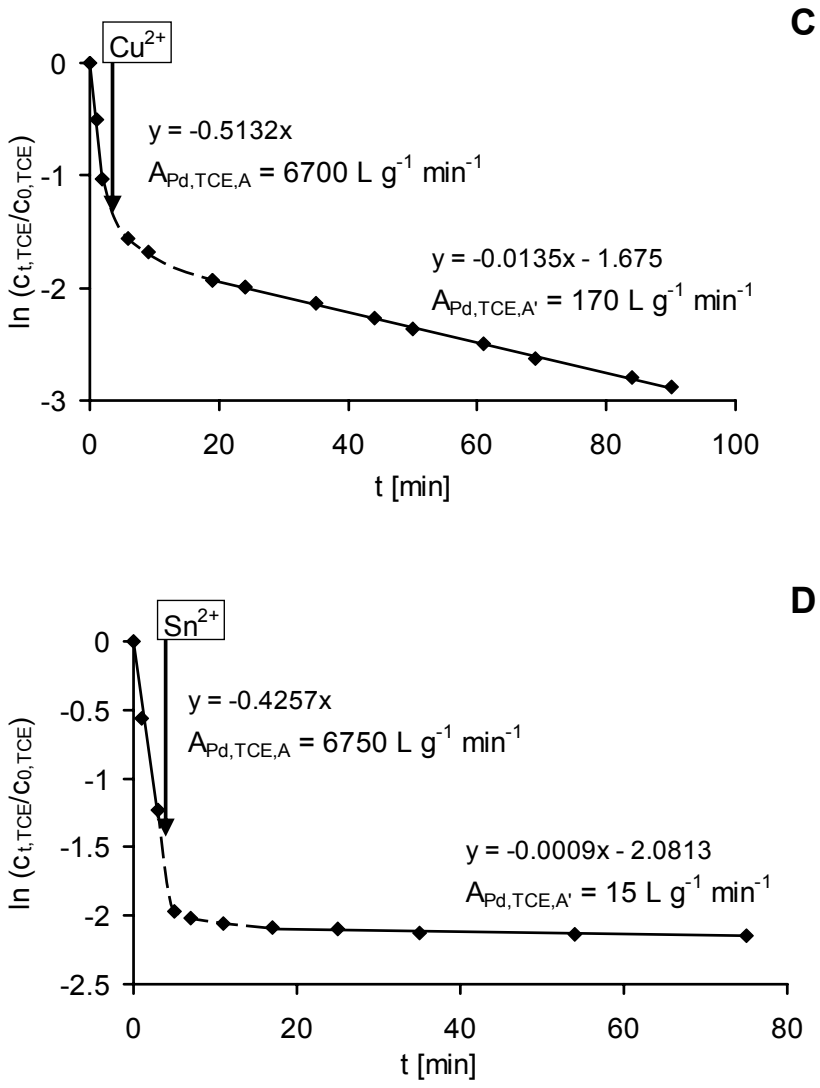


Figure 2: General types of reaction kinetics found for hydrodechlorination of TCE when adding water pollutants to the reaction suspension – the arrows indicate the addition time ($c_{0,TCE}$ = 10 mg L^{-1}).
(***C***) Example Cu^{2+}: partial catalyst deactivation ($c_{catalyst}$ = 69 mg L^{-1}, c_{Cu2+} = 5 mg L^{-1})
(***D***) Example Sn^{2+}: poisoned catalyst (incomplete HDC during the extended observation period of 7 days; $c_{catalyst}$ = 55 mg L^{-1}, c_{Sn2+} = 5 mg L^{-1})

When bromide and iodide ions are present simultaneously, only iodide seems to be the 'culprit'. Hydrodehalogenation of iodinated X-ray contrast media with Pd/Al_2O_3 in the presence of bromide was not negatively affected, whereas the reaction at elevated concentrations of the reaction product iodide is [20]. In our studies the magnetite-supported catalyst showed an effect of type C (figure 2) caused by the studied iodide concentrations of 1 to 5 mM. Full poisoning would be expected at even higher iodide concentrations [17].

A similar kinetics as shown in figure 2B was observed for HDC of chlorobenzene with Pd/Al_2O_3 in the presence of permanganate [3]. When $KMnO_4$ was applied in concentrations above a threshold concentration of about 0.08 mM, the HDC of the probe contaminant was interrupted temporarily. After reduction of the permanganate to trace level concentrations, the HDC reaction restarts and reaches almost initial catalyst activity. Addition of $KMnO_4$ in a molar ratio of Pd : Mn ≈ 1 : 30 lead to the expected temporary inhibition of TCE HDC as shown in figure 2B.

Type C kinetics as shown for the example of Cu^{2+} addition (figure 2) was found for the majority of water constituents added in high concentrations to the reaction medium. Their effect can be understood as a dynamic competition for active catalyst sites rather than their irreversible blockage. Deactivation according to type C kinetics can be tolerable, because the HDC reaction may still proceed at an acceptable rate, depending on the concentration of the inhibitor.

Some strong catalyst poisons such as Sn^{2+}, H_2S/HS^-, Pb^{2+}, and Hg^{2+} were also identified for the catalytic system under study (tables 1 and 2). Immediate and complete deactivation of the catalyst occurred as expected and followed the kinetics shown in figure 2D. In all cases the poisoning effect is a matter of concentration and exposed Pd surface. However, concentrations where the inhibition starts are very low. The HDC test reaction utilizing the Pd/Fe_3O_4 catalyst already broke down at c_{Hg2+} = 1 mg L^{-1} (molar ratio of Hg : Pd = 7).

HDC – influence of various substance classes. Reduced sulphur species are the most common catalyst poisons and can be a major problem in all Pd applications under environmental conditions. Since sulphate is ubiquitous in the environment, microbial sulphate reduction is induced in the presence of reducing agents such as hydrogen [8, 25, 32-34]. Sulphide (independent of its speciation) has a very high deactivation potential. The stoichiometric addition of Na_2S (S : Pd = 1) already leads to catalyst poisoning, however TCE HDC still reached completion (kinetics type C). The increase in sulphide dosage to S : Pd = 2 resulted in a complete poisoning of the Pd/Fe_3O_4 catalyst (type D kinetics).

Sulphite anions are not commonly known as catalyst poisons. Batch studies using a Pd/Fe^0 catalyst showed full poisoning in the presence of 2 mM sulphite (S : Pd = 20) [35]. For a Pd/Al_2O_3 a drop in catalyst activity of about two orders in magnitude was found with 87 mg L^{-1} of sulphite in the eluent [34]. For Pd/Fe_3O_4 up to a molar ratio of S : Pd = 5 we did not observe any significant impact on the catalyst activity. This means, sulphite is not a strong catalyst poison compared to sulphide. Traces of sulphite in the wastewater may be tolerable. However, at higher levels of sulphite ($c_{SO_3^{2-}}$ = 0.12 mM, S : Pd = 150) the catalyst was partially deactivated (factor 50, cf. table 1). The absolute sulphite concentration which is tolerable in the wastewater to be treated may still be low in a batch reactor concept.

Organic sulphur compounds such as thiophenes, mercaptans and dialkylsulphides show a behaviour similar to that of inorganic sulphide [15]. Sulphur in its highest oxidation state in the form of sulphate did not affect the catalyst in the concentration range up to $c_{sulphate}$ = 5 mM. No reduction to potential catalyst poisons occurred. This was also observed for other Pd-catalysed HDC systems [34]. Sulphate as counter-ion in combination with calcium and magnesium cations showed no marked influence on the HDC kinetics of TCE at concentrations commonly found in very hard water.

Other anions such as the anions of nitric, carbonic and phosphoric acids showed remarkably low influence on the catalyst activity at the concentrations tested. This is different from the marked impact of these anions on nanoscale Pd/Fe found by Lim and Zhu [35]. The Pd/Fe_3O_4 system, which is comparable in particle size and Pd content to that described in their paper, was found to be much more resistant.

In many cases industrial wastewaters contain considerable amounts of non-chlorinated solvents such as alcohols. This may change the chemical activity of the target compounds in the reaction medium or even the reaction mechanism. HDC batch tests with TCE were carried out in a mixture of 10 % (v/v) methanol and pure water as reaction medium. This solvent concentration had no significant influence on the HDC rate and kinetics. An increase in the methanol fraction to 50 % (v/v) led to a decrease in Pd activity by a factor of about 20. Nevertheless, compared to conventional Pd catalysts the measured activity remained high ($A_{Pd,TCE,A}$ = 350 L g^{-1} min^{-1} and $A_{Pd,TCE,B}$ = 1400 L g^{-1} min^{-1}). Remarkably, the reaction kinetics still followed type A shown in figure 2, which was only observed in cases of almost undisturbed TCE HDC. Using Pd/Al_2O_3 for HDC of contaminated soil extracts containing various amounts of alcohol extractant showed similar trends [36]. Batch tests with chlorobenzene as probe CHC and Pd/Al_2O_3 as catalyst revealed a drop of 30 % of the initial $A_{Pd,MCB}$ in mixtures containing 10 % methanol (v/v). Increasing the methanol content to 50 % (v/v) led to an activity decrease of about 70 % [36]. High loads of organic solvents in wastewaters seem to reduce the specific Pd activity, but Pd/Fe_3O_4 catalysts

can still operate satisfactorily when the water content remains sufficiently high (e.g. 50 %). Water is known to be essential for fast desorption of chloride from the catalyst surface, in order to prevent chloride poisoning as described for HDC in pure organic solvents or in the gas phase [28, 29].

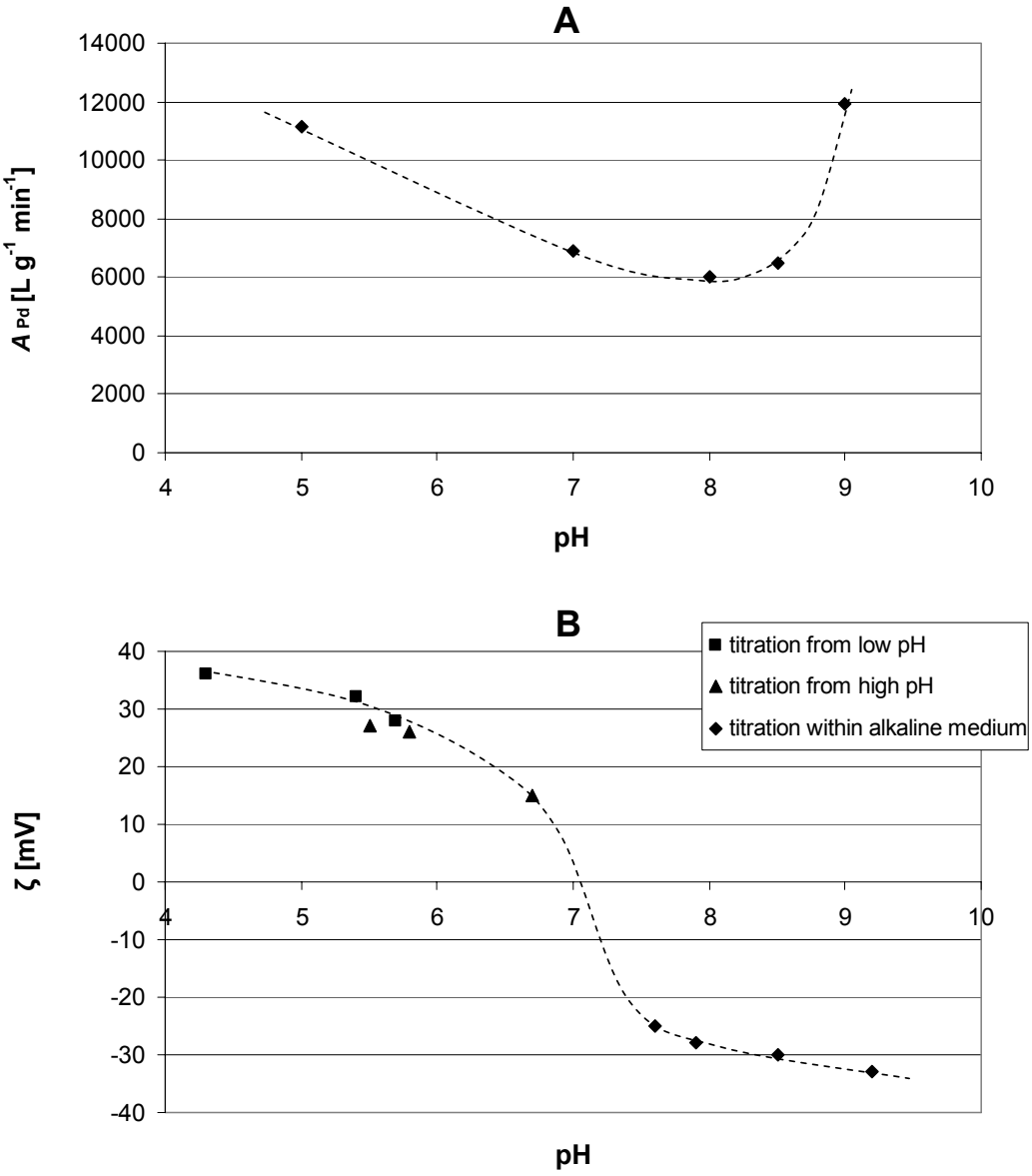


Figure 3: (A) Dependence of the specific Pd activity on the pH value of the reaction medium and (B) pH dependence of the zeta potential of the Pd/Fe_3O_4 nano-catalyst (always measured after ultrasonic re-dispersion)

The catalyst activity is affected to a minor degree simply by changing the pH value of the reaction medium. As can be seen from figure 3A, the effect is about a factor of 2 between the highest and the lowest activity value in the pH range from 5 to 9. The minimum activity value was found around 6000 L g^{-1} min^{-1} at near neutral pH values. Acidic as well as alkaline reaction media allow higher catalyst activities of 11000 to 12000 L g^{-1} min^{-1}.

The measurement of the zeta potentials revealed a point of zero charge $pH_{pzc} \approx 7$ (figure 3B). At neutral pH values, the nano-catalyst particles visibly tend to agglomeration. An empirical rule defines that colloidal suspensions with absolute zeta potentials of $\zeta \geq 30$ mV can be considered as stable suspensions due to strong repulsion forces between the particles [37]. The slightly higher Pd activity at pH = 5 ($\zeta = +35$ mV) and pH = 9 ($\zeta = -33$ mV) compared with pH = 7-8 can be explained by the higher stability of the catalyst suspension and therefore a higher accessible particle surface area.

Metal cations seem to have very different impacts on the catalyst activity (table 2). A consistent classification is difficult. Alkali metals and ammonium showed no effects within a broad concentration range, whereas the same applies for earth alkali metals only when no sparingly soluble salts are formed (as would be the case in the presence of carbonates). Water hardeners presumably start to block the Pd surface at concentrations common for 'very hard water' (> 3.8 mM total water hardness). Copper and tin tend to deactivate the catalyst at concentrations as low as their discharge limits whereas nickel, zinc, aluminium and manganese (as Mn^{2+} and MnO_4^-) have no negative effect at concentrations permitted in discharge regulations (table 2). In order to keep all cations in the dissolved state, the pH value was adjusted to between 5 and 6 for these experiments. However, the unbuffered system did not markedly change the pH value during reaction because magnetite can provide some alkalinity. Alkaline zones in the close neighbourhood of the catalyst support may still cause the precipitation of metal hydroxides or oxyhydroxides on the surface. Therefore, it is surprising that the addition of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions did not show any deactivation effect on the catalyst. In the literature, deactivation phenomena of Pd/Fe were explained with a reduction in Pd surface due to overgrowing iron oxides originating from the catalyst support [19]. For Pd/Fe_3O_4, the addition of dissolved Fe^{2+} and Fe^{3+} ions as well as potentially leached iron species did not precipitate or form iron oxide coverage on the Pd sites under the reaction conditions chosen. The catalytic activity remained stable after addition of iron salts (up to 10 mg L^{-1} Fe^{2+}) into a running HDC experiment.

The deactivation by known catalyst poisons such as Pb^{2+} and Hg^{2+} was examined at concentrations lower and higher than the discharge limits (which are set in our region to $c_{Pb2+} = 0.5$ mg L^{-1} and $c_{Hg2+} = 0.01$ mg L^{-1}). HDC kinetics in the presence of Pb^{2+} showed an interesting effect: although the addition of 1 mg L^{-1} of Pb^{2+} led to complete catalyst poisoning (kinetics equivalent to figure 2D), the addition of 0.1 mg L^{-1} Pb^{2+} resulted in a clear first order kinetics where the Pd activity remained surprisingly high ($A_{Pd,TCE,A'}/A_{Pd,TCE,A} = 0.24$ for 0.1 mg L^{-1} Pb^{2+}). Hg^{2+} was found to be more effective in poisoning than Pb^{2+} ($A_{Pd,TCE,A'}/A_{Pd,TCE,A} = 0.02$ for 0.1 mg L^{-1} Hg^{2+}).

Consequently, wastewaters containing catalyst poisons such as sulphide, mercury or lead cannot be efficiently cleaned by Pd catalysts unless an adequate pre-treatment step is carried out or sophisticated measures for catalyst protection are followed [3].

Future Technical Implications. The catalyst design was geared to the utilization of the HDC reaction as an efficient treatment method for special industrial wastewaters containing chlorocompounds as problem contaminants. Our goal is the development of a process which is as simple and safe as possible. Since the wastewater types considered can occur continuously or discontinuously in smaller enterprises, two different reactor types were chosen for simulation of the treatment process.

Batch reactor. Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts can be effectively used in a batch-wise decentralized treatment of small amounts of wastewaters (in the magnitude of cubic meters) using e.g. a simple reactor vessel where a magnetic separation unit is installed at the reactor outlet before final water discharge (figure 4A). In order to reach a dehalogenation degree of >98 %, the residence time of the water in the reactor vessel has to be at least six reaction half lives ($\tau_R \geq 6\ \tau_{½}$). We see realistic chances of a successful process implementation in small and medium-sized enterprises in the chemical or pharmaceutical industry, where AOX elimination from process waters has to be addressed and where process effluents are mostly well characterized, and unwanted or unknown matrix constituents are therefore easier to avoid.

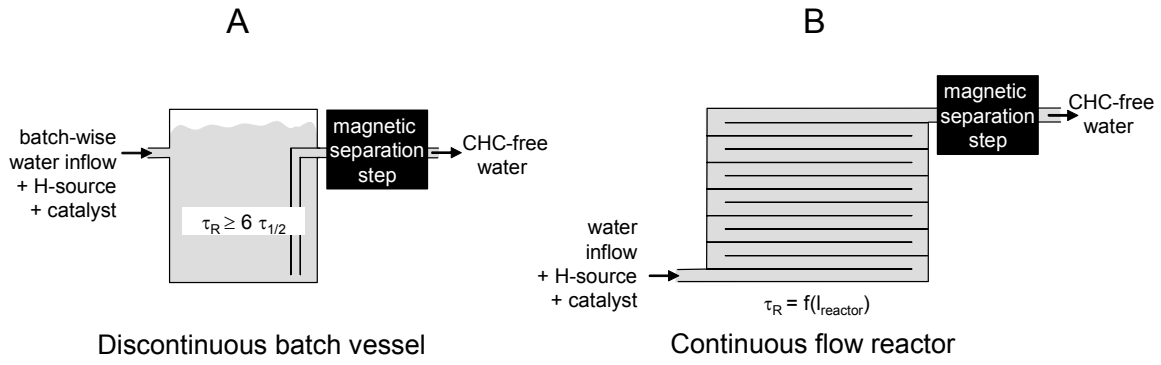


Figure 4: Schematic presentation of two reactor concepts: (A) a tank reactor for discontinuously occurring water and (B) a tubular flow-through reactor for continuous water flow to be treated, both with a residence time of at least 6 reaction half lives

Continuous flow reactor. For larger volumes and treatment of continuously generated wastewater, flow-through reactors may be the better choice (figure 4B). The treatment of the wastewater is carried out during the plug-flow passage of long convoluted reactor tubes. Laboratory experiments were carried out using a coiled glass pipe (2.5 m long) as flow-through reactor. Catalyst particles and hydrogen source were fed into the contaminated water at the reactor inlet and are transported with the water flow. Pd/Fe_3O_4

nano-catalysts have the advantage of their easy and highly effective magnetic separation at the reactor outlet. After re-dispersion of the nano-particles by means of ultrasonic treatment they can be directly re-used, reactivated or substituted by fresh catalyst. In these laboratory tests, MCB was chosen as probe compound because MCB itself and its reaction product benzene are easily detectable by drawing water samples into a vial and analysing the headspace concentrations. The water retention time (or hydraulic residence time) in the coiled tubular reactor was adjusted such that an optimal particle transport was ensured and MCB conversion was incomplete ($\tau_R \approx 2$ min), in order to allow determination of the catalyst activity. The transport of the nano-catalyst through the reactor was homogeneous over the whole length of the coil.

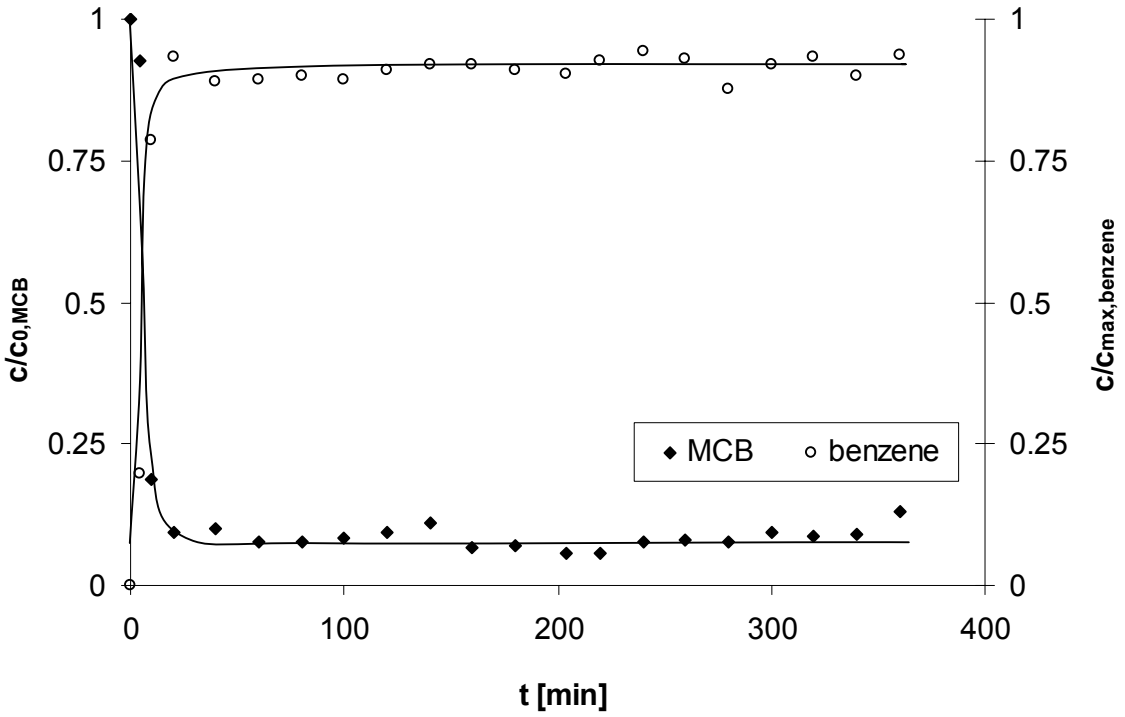


Figure 5: Dechlorination of MCB in a continuous-flow tubular reactor with continuous feed of Pd/Fe_3O_4 nano-catalyst and hydrogen ($c_{0,MCB}$ = 10 mg L^{-1}, $c_{stationary,MCB} \approx$ 0.85 mg L^{-1}, c_{Pd} = 0.2 mg L^{-1}, $_R$ = 2 min)

Figure 5 shows typical data of a reactor running for 6 hours. After a few minutes a stationary conversion degree had been established that remained stable throughout the whole experiment, corresponding to a catalyst activity of $A_{Pd,MCB}$ = 8800 L g^{-1} min^{-1}. This value is higher by a factor of about 2 than that measured for MCB in batch reactions (A_{Pd} = 3700 ± 470 L g^{-1} min^{-1} [13]), but nevertheless in the same order of magnitude. The recovery of the magnetite particles from the reaction suspension was carried out by means of a simple magnetic trap, consisting of a permanent magnet at the reactor outer wall with a ball of steel wool inside. A catalyst recovery of ≥ 98 % was achieved. The

remaining 2 % was deposited as a thin film of particles at the inner surface of the tubular reactor. This may partially explain the higher apparent catalyst activity under flow conditions compared with the batch experiments.

Conclusions

Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts were tested for HDC reactions in the presence of various potential wastewater constituents. The catalyst proved its applicability in principle and showed an unexpectedly high resistance against common salts and solvents compared to other Pd-containing systems. Nevertheless, a number of known strong catalyst poisons must be avoided or eliminated by appropriate pre-treatments. New strategies for efficient catalyst protection are desirable and further studies are in progress.

Discontinuously operated reactor vessels as well as continuous flow-through reactors are suitable reactor types for treatment of CHC-contaminated wastewater using Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts when connected with a magnetic separation unit. The outstanding catalyst activities, the stability of the Pd/Fe_3O_4 system in a broad pH range, and the efficient catalyst recovery by magnetic separation (and thus recyclability) are very promising pre-conditions for a successful application of this novel nano-catalyst system in wastewater treatment.

Acknowledgments

This work was supported by a PhD scholarship of the Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) as well as by the Max-Buchner-Forschungsstiftung der Dechema, the SAFIRA II Research Program of the Helmholtz Centre for Environmental Research and the Leipzig School of Natural Sciences BuildMoNa at the Leipzig University. The authors gratefully acknowledge contributions of Dr. A. Potthoff (IKTS Fraunhofer, Dresden), Dr. M. Moeder and Dr. H.-J. Staerk (Department of Analytical Chemistry, UFZ).

References

[1] C. G. Schreier, M. Reinhard, Chemosphere 31 (1995) 3475.

[2] G. V. Lowry, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 696.

[3] D. Angeles-Wedler, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 5734.

[4] G. V. Lowry, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 1905.

[5] W. W. McNab, R. Ruiz, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 149.

[6] N. E. Korte, J. L. Zutman, R. M. Schlosser, L. Liang, B. Gu, Q. Fernando, Waste Management 20 (2000) 687.

[7] F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Köhler, Appl. Catal. B 44 (2003) 15.

[8] C. Schuth, N. A. Kummer, C. Weidenthaler, H. Schad, Appl. Catal. B 52 (2004) 197.

[9] H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M., Studer, J. Mol. Catal. A: Chem. 173 (2001) 3.

[10] M. A. Aramendia, V. Borau, C. J. Jimenez, M. Marinas, A. Porras, F. J. Urbano, J. Catal. 172 (1997) 46.

[11] H.-W. Jen, G.W. Graham, W. Chun, R.W. McCabe, J.-P. Cuif, S.E. Deutsch, O. Touret, Catalysis Today 50 (1999) 309.

[12] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Nature 418 (2002) 164.

[13] H. Hildebrand, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 3254.

[14] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, J. Molec. Catal. A: Chem. 173 (2001) 275.

[15] V. R. Choudhary, M. G. Sane, J. Chem. Techno. Biotechnol. 73 (1998) 336.

[16] E. Lopez, S. Ordonez, F. Diez, Appl. Catal., B 62 (2006) 57.

[17] K. Mackenzie, H. Frenzel, F.-D. Kopinke, Appl. Catal. B 63 (2006) 161.

[18] B. P. Chaplin, E. Roundy, K. A. Guy, J. R. Shapley, C. J. Werth, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 3075.

[19] B.-W. Zhu, T.-T. Lim, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 7523.

[20] L. E. Knitt, J. R. Shapley, T. J. Strathmann, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 577.

[21] C.-C. Chang, C. M. Reo, C. R. F. Lund, Appl. Catal. B. 20 (1999) 309.

[22] F.-D. Kopinke, K. Mackenzie, R. Köhler, A. Georgi, Appl. Catal. A. 171 (2004) 119.

[23] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, Eur. J. Inorg. Chem. 23 (2008) 3577.

[24] D. Fritsch, K. Kuhr, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke, Catal. Today 82 (2003) 105.

[25] C. Schuth, S. Disser, F. Schuth, M. Reinhard, Appl. Catal. B. 28 (2000) 147.

[26] C. Hoffmann, M. Franzreb, IEEE T. Magn. 40 (2004) 456.

[27] P. Braun, M. Moeder, St. Schrader, P. Popp, P. Kuschk, W. Engewald, J. Chromatogr. A 988 (2003) 41.

[28] M. A. Aramendia, V. Borau, I. M. Garcia, C. Jimenez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, J. Catal. 187 (1999) 392.

[29] M. A. Aramendia, V. Borau, I. M. Garcia, C. Jimenez, F. Lafont, A. Marinas, J. M. Marinas, F. J. Urbano, J. Mol. Catal. A. 184 (2002) 237.

[30] E. López, S. Ordóñez, F. V. Díez, Appl. Catal. B. 62 (2006) 57.

[31] G. Yuan, M. A. Keane, Catal. Today 88 (2003) 27.

[32] A. J. Lecloux, Catal. Today 53 (1999) 23.

[33] N. Munakata, J.A. Cunningham, M. Reinhard, R. Ruiz, C. Lebron, The 3rd Intern. Conf. Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 2002.

[34] G. V. Lowry, M. Reinhard, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 3217.

[35] T.-T. Lim, B.-W. Zhu, Chemosphere 73 (2008) 1471.

[36] H.-Y. Wee, J. A. Cunningham, J. Hazard. Mater. 155 (2008) 1.

[37] H.-D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, Wiley VCH Weinheim (1994).

[38] German Waste Water Ordinance of the Federal Water Act (§ 7a, 1,3-4 and 2 WHG) BGBI. I S. 1695, 1996.

[39] Municipal Water Supply, Leipzig, Germany, Allgemeine Entsorgungsbedingungen fuer Abwasser (AEB-A) der Kommunale Wasserwerke Leipzig GmbH, http://www.wasser-leipzig.de/ (valid from January, 1, 2008).

3.3 Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment

Reproduced with permission from: Heike Hildebrand, Dana Kühnel, Annegret Potthoff, Katrin Mackenzie, Armin Springer and Kristin Schirmer (2010): Evaluating the cytotoxicity of palladium/magnetite nano-catalysts intended for wastewater treatment, Environmental Pollution 158 (1), 65-73. Copyright 2010 ELSEVIER.

Abstract

Palladium/magnetite nano-particulate catalysts were developed for efficient elimination of halogenated organic pollutants from contaminated wastewater. Particle recovery from treated water can be ensured via magnetic separation. However, in worst-case scenarios, this catalyst removal step might fail, leading to particle release into the environment. Therefore, a toxicological study was conducted to investigate the impact of both pure magnetite and palladium/magnetite nano-particle exposure upon human skin (HaCaT) and human colon (CaCo-2) cell lines and a cell line from rainbow trout gills (RTgill-W1). To quantify cell viability after particle exposure, three endpoints were examined for all tested cell lines. Additionally, the formation of reactive oxygen species was studied for the human cells. The results showed only minor effects of the particles on the tested cell systems and support the assumption that palladium/magnetite nano-catalysts can be implemented for a new wastewater treatment technology in which advantageous catalyst properties outweigh the risks.

Introduction

Application of nanoparticles (NPs) in environmental technologies involves the development of nano-reagents such as zero-valent iron (Zhang, 2003, Liu et al., 2005) and new highly potent nano-catalysts (Nutt et al., 2006, Zhu and Lim, 2007, Hildebrand et al., 2009a) which may improve the environmental quality, e.g. by elimination of harmful organic pollutants from contaminated groundwater or industrial wastewater. One of the nanoscale catalysts developed for environmental application is palladium/magnetite (Pd/magnetite) for selective and fast removal of halogenated organic compounds in aqueous-phase hydrodehalogenation reactions (Hildebrand et al., 2009a). Its application in energy-efficient decentralized water treatment was designed as an alternative to conventional unselective treatment processes such as oxidative or adsorptive removal of halogenated organic compounds. Generally, Pd-based catalysts are highly efficient in dehalogenation of various classes of halogenated pollutants (including substances such as trichloroethylene, carbon tetrachloride, chlorobenzene, brominated compounds and pharmaceuticals, e.g. iodinated X-ray contrast media (Mackenzie et al., 2006, Knitt et al., 2008)). These chemicals are transformed to less harmful or non-toxic products which can be easily eliminated in subsequent biological treatment. In numerous experiments, Pd/magnetite nano-catalysts have proved to operate reliably under various water conditions (Hildebrand et al., 2009b). In addition, they have the advantage of being efficiently recoverable from treated water by means of magnetic separation technology (Hoffmann and Franzreb, 2004). Particle discharge into wastewater treatment works or into the aquatic environment is not intended within the conceptual design of the treatment process. Nevertheless, potential risks always have to be considered and evaluated before transferring a new technology into practice.

Based on previous studies, risks of magnetite and metallic palladium were assumed to be low (Hussain et al., 2005; Karlsson et al., 2008; De Windt et al., 2006, Frazzoli et al., 2007). However, a reliable forecast of toxicity for the novel combination of Pd/magnetite was not possible solely on the basis of the existing literature. Therefore, we carried out a cell toxicological study simulating a ‘worst-case scenario’ of uncontrolled particle release into the environment via aqueous media.

Three ways of particle exposure were simulated *in vitro*: workplace exposure of personnel handling these nano-catalysts, oral particle uptake by humans via water or the food chain, and environmental impact of particles on fish, by using human skin cells (HaCaT), human colon cells (CaCo-2) and rainbow trout gill cells (RTgill-W1), respectively, as model systems. Sensitive indicators of cell viability (metabolic activity, cell membranes and

lysosomal integrity) were studied and measurements of the cellular formation of reactive oxygen species (ROS) were conducted.

Materials and methods

Particle preparation. Magnetite NPs were purchased from Sigma Aldrich, Germany, as a powder with a particle size of 20-30 nm and a purity of ≥ 98 %. The metals composition, including trace metals, and resulting exposure concentrations in cell toxicity tests are listed in table 1. The magnetite NPs were impregnated with Pd in a wet-chemical process as described by Hildebrand et al. (2009a). The palladium content of 0.15 wt % Pd was confirmed by X-ray fluorescence measurements (EDXRF, SRS-3000, Siemens).

Table 1: Chemical composition of the Pd/magnetite catalyst. Impurity data of the magnetite carrier obtained from the provider (Sigma Aldrich), those of the Pd content from RFA measurements. Element concentrations $c_{element}$ are referred to the mass of Pd/magnetite, $c_{exp.}$ is the element concentration in the cell culture medium for a particle concentration of 25 mg L^{-1}.

Element	$c_{element}$ [mg kg^{-1}]	$c_{exp.}$ [mg L^{-1}]	$c_{exp.}$ [mol L^{-1}]
Fe	712000	1.78E+01	3.19E-04
Na	3860	9.65E-02	4.20E-06
Pd	1500	3.75E-02	3.52E-07
Mn	651	1.63E-02	2.96E-07
Al	202	5.05E-03	1.87E-07
Cr	53.2	1.33E-03	2.56E-08
Zn	37.2	9.30E-04	1.42E-08
Co	10	2.50E-04	4.24E-09
Ca	5	1.30E-04	3.12E-09
Mg	3.4	9.00E-05	3.50E-09
Ti	1.2	3.00E-05	6.27E-10

Physicochemical particle characterization. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area of magnetite and Pd/magnetite particles was determined using an ASAP 2010 accelerated surface area and porosimetry analyzer (Micrometrics GmbH, Germany). Primary particle size distribution and crystalline structure were determined via transmission electron microscopy (TEM) imaging (Hildebrand et al., 2009a). The particles morphology was determined using high-resolution field emission scanning electron microscopy (FESEM Leo DSM 982, LEO/Carl Zeiss AG, Oberkochen, Germany). Zeta

potentials (calculated according to Helmholtz-Smoluchowski equation) were determined in relation to the pH value of the suspensions and the concentration of the stabilizer sodium hexametaphosphate (SHMP) using dynamic light scattering (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, England) with $c_{particle}$ = 100 mg L^{-1} suspended in 1 mM NaCl. Mean particle sizes (smallest dispersible units, x_{PCS}) and corresponding polydispersity indices (PDI) were also determined using the Zetasizer Nano ZS according to DIN ISO 13321 (2004). Volume-weighted particle size distribution was determined using static laser light diffraction measurements (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, England). The refractive index used to interpret the intensity weight particle size distribution to volume weight distribution was n = 2.42 with an absorption coefficient of α = 0.1.

Particle behavior in physiological medium. To study particle characteristics under *in vitro* exposure conditions, the particle agglomeration and stabilization in physiological medium (Dulbecco's Modified Eagle Medium – DMEM, Invitrogen, Germany) was tested in absence or presence of various concentrations of fetal bovine serum (FBS, 5-10 % v/v), using 1 mL of a suspension with $c_{particle}$ = 100 mg L^{-1} in 0.1 % SHMP solution and 9 mL DMEM with FBS and the Zetasizer Nano ZS.

To gain information about particles' ability to change the pH value of the physiological medium, experiments were conducted using the particle test concentrations $c_{particle}$ = 5-25 mg L^{-1} in 5 mL DMEM with 10 % FBS. The particle suspensions were incubated under experimental exposure conditions (described below) for 3 days and the pH value of the medium was measured using a pH meter (Mettler Toledo, Germany).

Cell culture. Human cell lines. Colon adenocarcinoma cells, CaCo-2 (HTB-37; American Type Culture Collection, Rockville, MD, passages 26-33) (Hidalgo et al., 1989, Wanner et al., 1999), were maintained in DMEM supplemented with 10% (v/v) FBS (Sigma Chemicals, USA) and 1% (v/v) penicillin/streptomycin (Sigma Chemicals, USA), in 75 cm² flasks (TPP, Switzerland). Human keratinocyte cells, HaCaT (CLS - Cell Lines Service, Germany) (Boukamp et al., 1988) were maintained in RPMI medium (Roswell Park Memorial Institute Medium, Biochrom, Germany) supplemented with 5% (v/v) FBS and 1% (v/v) penicillin/streptomycin in 75 cm² flasks. Both human cell lines were cultured in monolayers at 37°C in a humidified (94% relative humidity), 5% (v/v) CO_2 atmosphere with sub-cultivation twice a week. For sub-cultivation, cells were washed three times with Versene (Invitrogen, Germany) and detached by Trypsin (Invitrogen, Germany) (0.25% (v/v) in phosphate-buffered saline (PBS) (Biowest, Germany)).

Fish cell line. The RTgill-W1 cell line (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, Bols et al., 1994) was maintained in Leibovitz's L-15 medium (Invitrogen, Germany) supplemented with

10% (v/v) FBS and 1% (v/v) penicillin/streptomycin in 75 cm² flasks. The RTgill-W1 cell lines were cultured in monolayers at 20°C in ambient atmosphere with sub-cultivation once a week.

Derivation of worst-case scenario. For wastewater treatment, Pd/magnetite concentrations of about 10-100 mg L^{-1} are necessary according to laboratory tests (Hildebrand et al., 2009a). Considering a scenario of uncontrolled particle release into the environment (e.g. in a river), the NP concentrations would be drastically reduced due to dilution or precipitation/sedimentation of NP agglomerates. Therefore, for exposure experiments, particle concentrations of 5 to 25 mg L^{-1} were regarded as high but relevant values for simulating the release into the aquatic environment in a worst-case scenario.

Exposure of cells to particles. Suspensions with NP concentrations of 50, 100 and 250 mg L^{-1} were prepared in ultra pure water without SHMP ($\kappa \approx 0.055$ µS cm^{-1}, Wilhelm Werner GmbH, Germany). The NP suspensions were autoclaved and pretreated in a laboratory ultrasonic unit (Topas UDS 751, 600 W cm^{-1}, dispersion time 10 min) for particle re-dispersion prior to addition to the cells.

The CaCo-2 and HaCaT cell lines were plated at a density of $5 \cdot 10^4$ cells/well and the RTgill-W1 cell line was plated at a density of $1 \cdot 10^5$ cells/well in a final volume of 500 µL exposure medium (exposure media were equivalent to the described cell culture media including typical FBS concentrations for each cell line) in 24 well plates (TPP) and allowed to attach for 24 h before addition of particle suspension. Dosing was achieved by adding 50 µL of the respective dilution of the particle suspension to 450 µL of complete cell culture medium in order to reach final concentrations of 5, 10 and 25 mg L^{-1} for magnetite and Pd/magnetite NPs. The water used to prepare the particle suspension was included as a control.

Assessment of cell viability. AlamarBlue/CFDA-AM/ Neutral red – Cell viability in CaCo-2, HaCaT and RT gill-W1 cells was determined first with a mixture of two fluorescent indicator dyes - Alamar Blue (7-hydroxy-3H-phenoxazin-3-one 10-oxide, Biosource, Nivelles, Belgium) and CFDA-AM (5-carboxyfluorescein diacetate acetoxymethyl ester, Molecular Probes, Carlsbad, CA, USA). Alamar Blue is a non-fluorescent dye which is reduced by cellular dehydrogenases to the fluorescent product resorufin. The conversion to the fluorescent product indicates cellular metabolic activity. The CFDA-AM indicator dye is an esterase substrate which can be converted by non-specific esterases of living cells from a non-polar, non-fluorescent substance to the polar, fluorescent dye carboxyfluorescein. The presence of carboxyfluorescein in cells indicates plasma membrane integrity. The Alamar Blue/CFDA-AM assay was performed as described in the literature (Schirmer et al., 1997) for fish cell lines, and with minor modifications for

mammalian cells (Bastian et al., 2009). Briefly, cells were washed once with PBS prior to addition of the indicator dyes. Alamar Blue (5 % v/v) and CFDA-AM (4 µM) were combined in PBS and aliquots of 500 µL/well were added to each well. After 1 h of incubation, the fluorescence intensity was quantified with the GENios Plus fluorescence reader (Tecan, Groedig, Austria) at excitation/emission wavelengths of 530/595 nm for Alamar Blue and 493/541 nm for CFDA-AM. Background levels of the fluorescent indicator dyes in wells receiving the respective exposure medium but no cells were also monitored, and found to be stable. The indicator dyes were then removed and Neutral red was added as a third indicator of cell viability. Neutral red (3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazin hydrochloride, Sigma, Germany) is a fluorescent dye which is not converted in the cell but incorporated into the intact lysosomal matrix, demonstrating the lysosomal integrity. Neutral red was diluted in PBS (0.15% v/v) and 500 µL/well was added. After 1 h of incubation, the dye was removed and the cells were washed with 500 µL fixative (0.5% v/v formaldehyde and 1 wt-% $CaCl_2$ in ultra-pure water); 500 µL of an extraction solution (1% v/v acetic acid and 50% v/v ethanol in ultra-pure water) was then added and the 24-well plates were gently shaken for 10 minutes in the dark. The fluorescence intensity was quantified with the GENios Plus fluorescence reader at excitation/emission wavelengths of 530/595 nm respectively.

Electron microscopy. Scanning electron microscopy (SEM) of HaCaT cells embedded in epoxy resin was conducted as described by Bastian et al (2009). Briefly, HaCaT cells have been incubated for 3 days either without particles (control) or with Pd/magnetite NPs (c_{NP} = 25 mg L^{-1}). Harvested cells were fixed with 2% (v/v) glutaraldehyde (Serva, Germany) at room temperature, post fixed with 1% (v/v) osmium tetroxide (Roth, Germany), dehydrated in a graded series of acetone (including a staining step with 1% (v/v) uranyl acetate) and embedded in epoxy resin. Samples were cut on a Leica EM UC6 ultramicrotome (Leica, Vienna, Austria), equipped with a diamond knife (Diatome, Biel, Switzerland), carbon coated and analysed with a Philips XL 30 ESEM (Philips, Netherlands) equipped with a back scatter electron detector (BSE). EDX-analysis was done with an EDAX detecting unit and EDAX software.

Reactive oxygen species measurements. The CaCo-2 and HaCaT cells were plated at a density of $5 \cdot 10^4$ cells/well and incubated for 48 h. After removing the culture medium, 500 µL of a 20 µM H_2DCFDA solution (dichlorofluorescein diacetate in PBS, Molecular Probes/Invitrogen, Germany) was added to each well. Cells were incubated for 30 min in the dark, then the dye was removed and the cells were washed with PBS. In this step, H_2DCFDA is deacetylated by intracellular esterases into the non-fluorescent compound dichlorofluorescin (DCFH) (Halliwell and Whiteman, 2004). Subsequently, 450 µL

PBS/well and 50 µL/well of the respective particle suspension or water (as negative control) were added. As positive control, 500 µL/well of a 200 µM tert-butylhydroperoxide solution (TBHP in H_2O, Sigma Aldrich, Germany) was used. In this second step, DCFH is converted by ROS into dichlorofluorescein (DCF), which emits strong fluorescence (Halliwell and Whiteman, 2004). The fluorescence intensity was quantified with the GENios Plus fluorescence reader at excitation/emission wavelengths of 485/530 nm respectively.

Statistics. Exposure experiments with cells were performed using triplicate wells in at least three independent tests. Statistical differences were analyzed with one-way ANOVA followed by Dunnett's post test (treatments vs. control) or two way ANOVA followed by Bonferroni post test (magnetite NPs vs. Pd/magnetite NPs, ROS) using GraphPad Prism software (GraphPad Prism version 4.00 for Windows, GraphPad Software, San Diego, CA, USA). Values of $p < 0.05$ were considered statistically significant. Fluorescence units obtained in the cell viability assays were converted to percent of control and are presented as mean ± standard deviation ($\overline{m} \pm \sigma(x)$).

Results

Particle initial characteristics. The physical properties of the particles under study are listed in table 2. Scanning electron microscope images of powdered samples of magnetite and Pd/magnetite clearly showed aggregate formation of the NPs (figure 1). Primary particles seemed to be partly aggregated by sintering, which may also be a cause of incomplete primary particle re-dispersion in liquids.

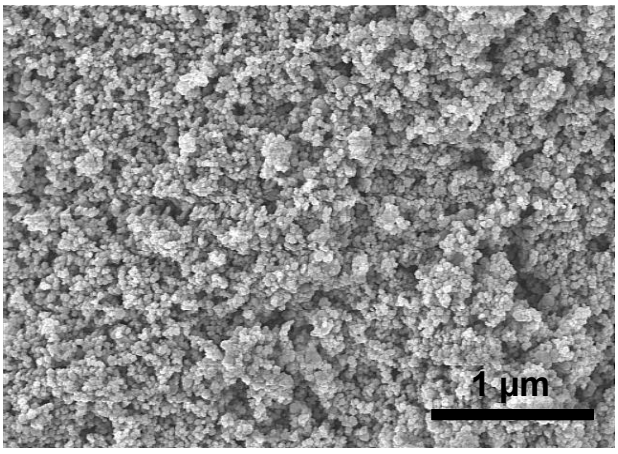


Figure 1: Image obtained by scanning electron microscopy of dry powdered Pd/magnetite nanoparticles, magnification: x 30 000

In order to study the electrokinetic behavior of the particles, the zeta potentials were determined in relation to the pH value of the suspension between pH = 2.5 to 11. The

isoelectric point (iep) was detected at pH ≈ 7, where a strong agglomeration tendency of the particles was observed. Zeta potentials of ≥ +30 mV or ≤ -30 mV (stability of the suspension can be assumed under these conditions) were reached at pH = 5.5 and pH = 8.5, respectively (figure 2). The most negative surface charge in aqueous particle suspensions was measured with 0.1 % SHMP as dispersion additive.

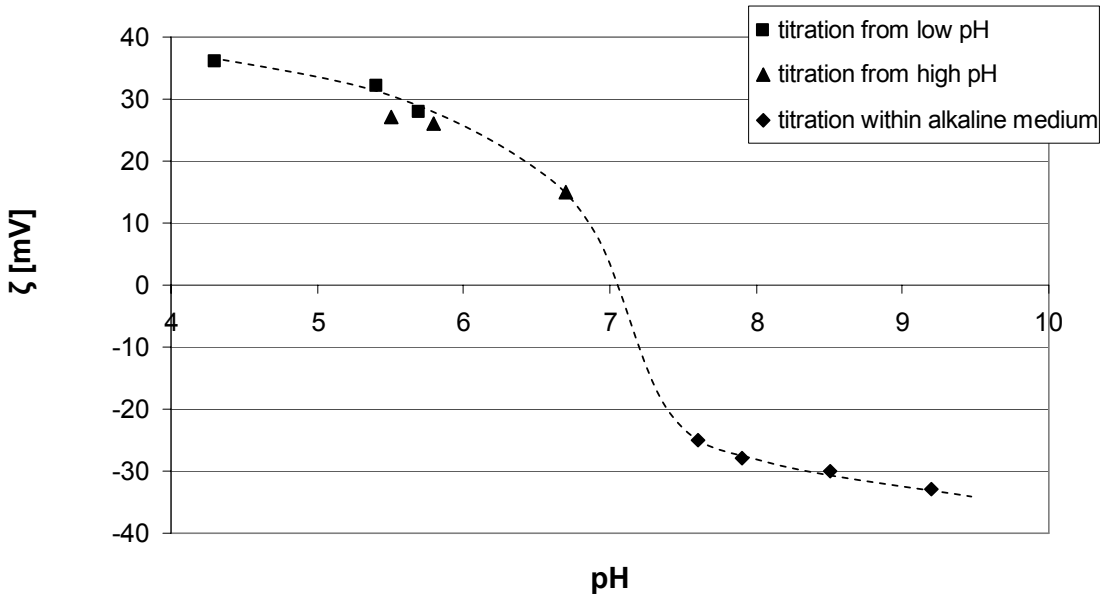


Figure 2: Dependency of the zeta potential of Pd/magnetite on the pH of the aqueous suspension

The mean particle sizes x_{PCS} and polydispersity indices (PDI) were determined and are listed in table 2.

Table 2: Physical properties of investigated nanoparticles, particle suspensions were measured with 0.1 % SHMP as dispersion additive

Particle	BET $[m^2\ g^{-1}]^a$	x_{PCS} $[nm]^b$	PDI[c]	particle fraction 1 [nm][d]	particle fraction 2 [nm][d]	Zeta potential [mV]
magnetite	45.7 ± 0.1	255 ± 20	0.50	20 - 80	200 - 700	-48
Pd/magnetite	46.4 ± 0.2	307 ± 20	0.63	30 - 100	200 - 1000	-56

[a] specific surface area
[b] mean particle (agglomerate/aggregate) size
[c] polydispersity index
[d] particle (agglomerate/aggregate) fractions derived from a bimodal Gaussian-like distribution

Bimodal Gaussian-like particle size distributions were obtained for both kinds of NPs, showing a fraction of primary particles and small aggregates and a fraction of larger aggregates in the suspension (figure 3). Sedimentation of large agglomerates was observed in all measurements using the Zetasizer. By using static laser light diffraction measurements (Mastersizer 2000, Malvern), the agglomerates of approx. 1 µm in size could be shown in the suspensions. In these measurements, continuous stirring and pumping of particle suspensions also resulted in an increasing fraction of small aggregates and primary particles in the particle size fraction < 100 nm in size (about 30 % volume-weighted, graphs not shown).

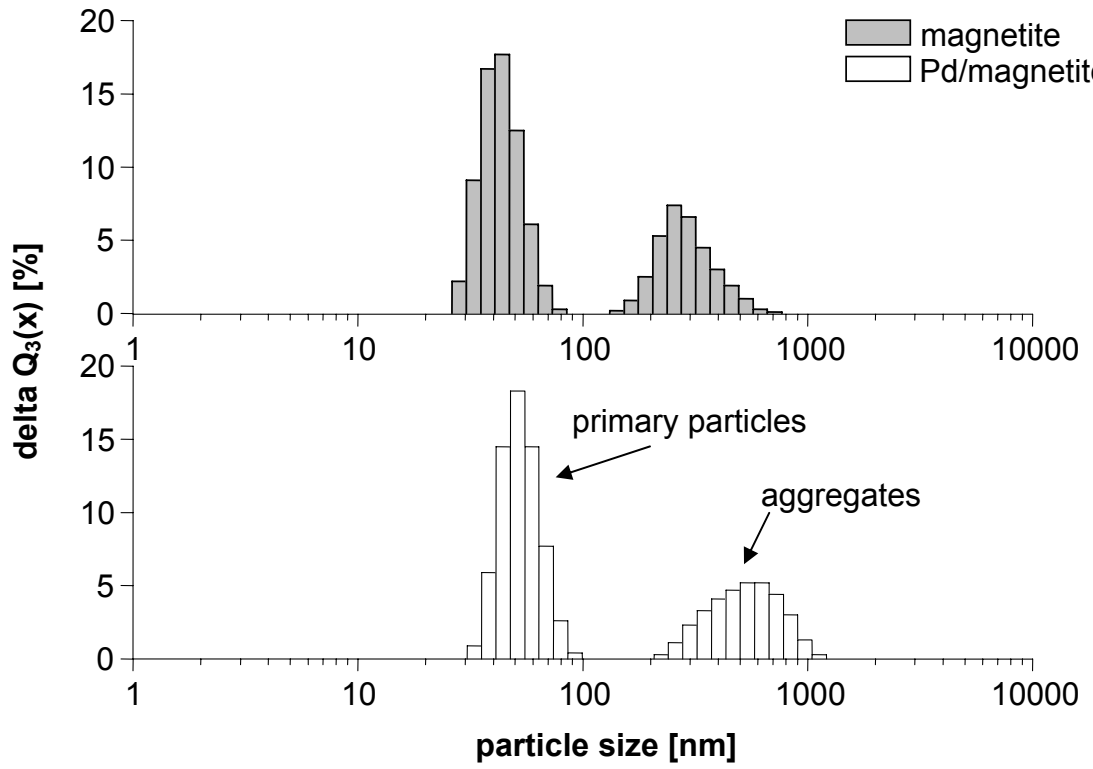


Figure 3: Histogram of delta $Q_3(x)$ calculated from volume-weighted particle (aggregate) size distributions derived from dynamic light scattering measurements (c_{NP} = 100 mg L^{-1})

3.2. Dispersion stability in physiological medium

In FBS-free DMEM, magnetite and Pd/magnetite NPs showed a fast agglomeration (x_{PCS} values increased by a factor of about 4 within 10 min, figure 4a). The zeta potentials for magnetite and Pd/magnetite were very similar at $\zeta \approx$ -26 mV. In the presence of FBS, the agglomeration tendency of both types of NPs is markedly diminished (due to FBS interaction with the NPs), dependent on time and FBS concentration (figure 4b). The zeta-

potentials for magnetite and Pd/magnetite NPs in the presence of 5 % (v/v) FBS were in the range of -9 mV to -10 mV; with 10 % (v/v) FBS they were slightly lower, at about -8.5 mV.

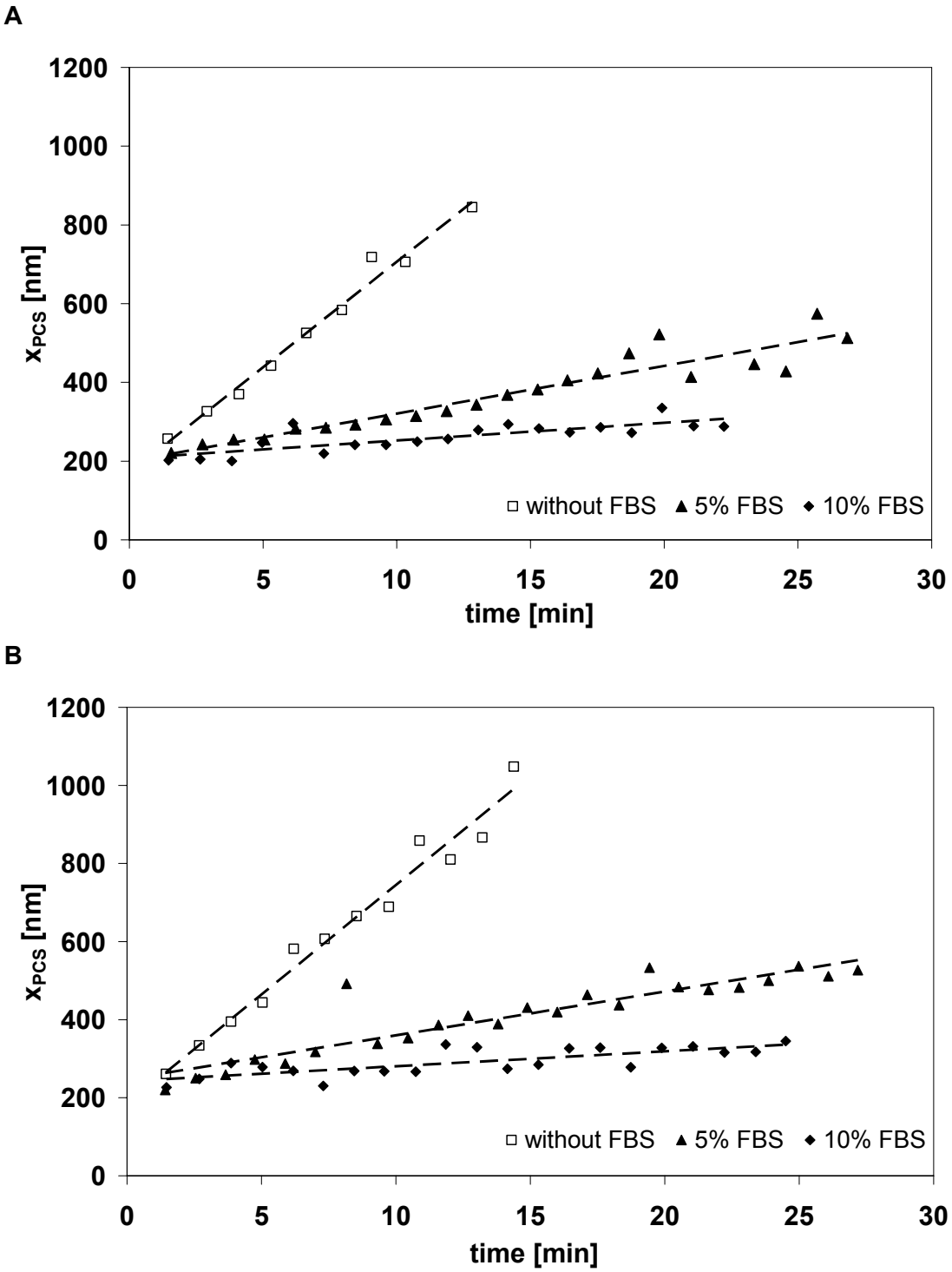


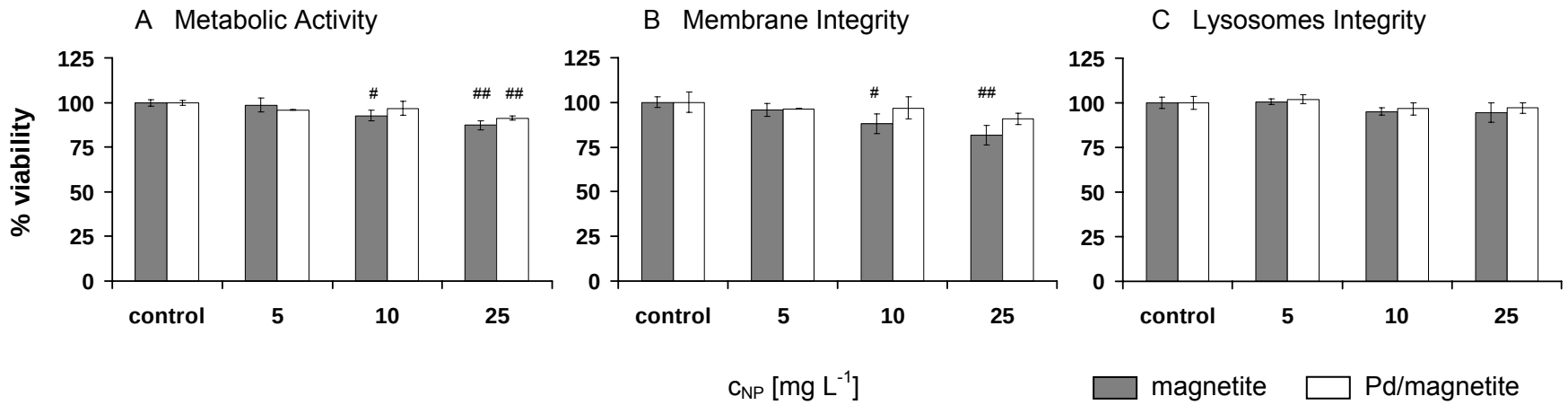
Figure 4: Particle suspension stability in DMEM at various FBS concentrations compared to protein-free DMEM ($c_{particle}$ = 10 mg L^{-1}) for a) magnetite and b) Pd/magnetite.

Particle influence on physiological medium. The pH value of the particle suspension in DMEM without cells, but with relevant NP concentrations, remained stable at pH = 7.4 for both NP types during the whole time of particle exposure (3 days).

Particle impact on cell viability. Cell viability tests with RTgill-W1 showed that there was no obvious acute toxicity of the tested magnetite and Pd/magnetite NPs (figure 5). Two out of three endpoints (metabolic activity and membrane integrity) followed the tendency of a slight cell viability decrease after 1 hour of particle exposure. This was attributed to a cell response due to cellular stress caused by the event of NPs addition, which in fact is reminiscent of observations made by Kühnel et al. (2009) with tungsten carbide cobalt NPs exposed to RTgill-W1. After 3 days exposure, cell viability was fully recovered. The third endpoint under study, lysosomal integrity, did not show any influence of the particles on cell viability for either of the exposure periods tested (figure 5). Additionally, two-way ANOVA statistical tests did not show significant differences between the two particles for all endpoints.

The human cell lines HaCaT and CaCo-2 show a slight sensitivity towards the tested NPs, especially after 1 h of particle exposure (figures 6 and 7). As for RTgill-W1, no acute toxicity or dose-effect relationship was found. For the HaCaT cell line, the metabolic activity was most affected after 1 hour of particle exposure, which could again be caused by a stress reaction of the cells to the event of particle addition (see figure 6). Cell viability was slightly but significantly reduced to app. 91 ± 3 % for all tested concentrations, without any significant differences between the magnetite and Pd/magnetite NPs tested. After 3 days of particle exposure, cell viability slightly recovered to an average of app. 94 % except with the highest particle concentrations tested. Membrane integrity was slightly but significantly reduced with increasing time of NP exposure. After 3 days of particle exposure, the most significant effects (cell viability of 81 ± 2 %) were measured for magnetite NPs at a concentration of 10 mg L^{-1}. For the other test concentrations, cell viabilities of about 88 ± 4 % compared to the control were found. Similar tendencies were observed for the CaCo-2 cell line (figure 7). Lysosomal integrity was for all cell lines tested only affected to a minor degree (tables A1 to A3, appendix).

1 hour particle exposition



3 days particle exposition

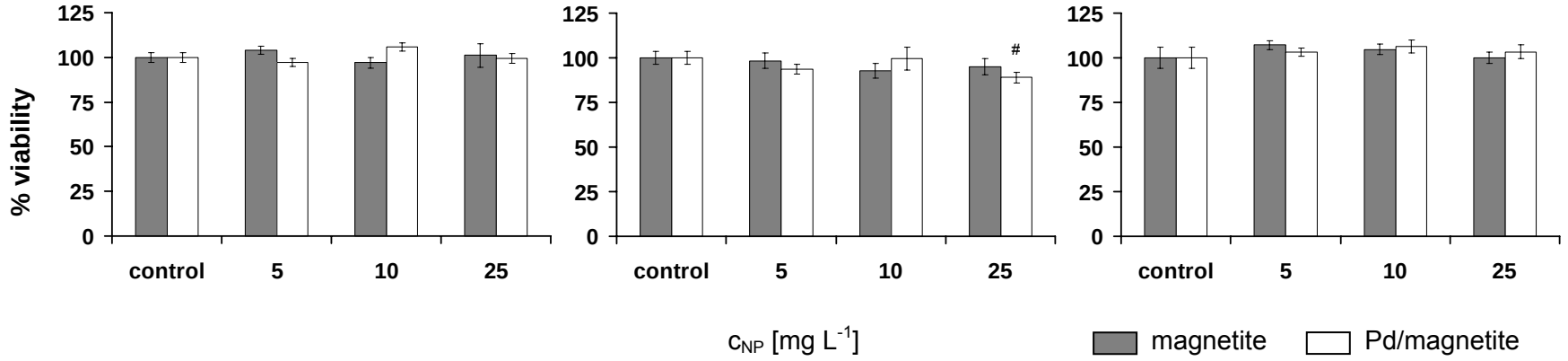
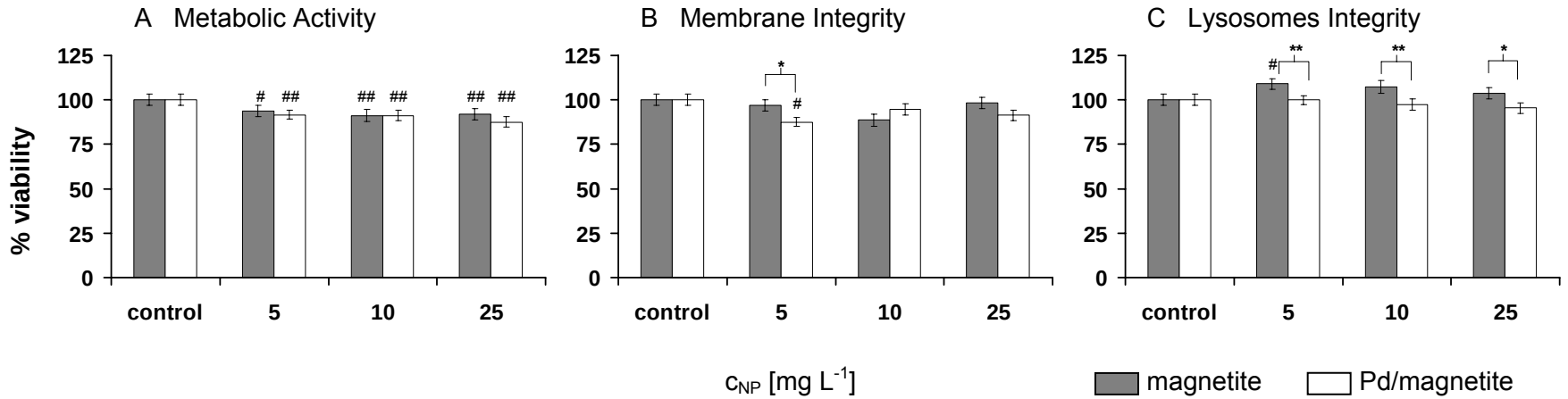


Fig. 5: RTgill-W1 cell viability measured as A) metabolic activity B) membrane integrity and C) lysosomes integrity (A1-C1: 1 hour, and A2 -C2: 3 days particle exposure) (magnetite: gray bars, Pd/magnetite: empty bars). Results are expressed as percentage of the value obtained for control cells which received identical treatment but no particles (calculated as $\overline{m} \pm \sigma(x)$ with n = 3). Significant deviations from control are shown as # $p < 0.05$ and ## $p < 0.01$. Comparison of particles did not show significant differences.

1 hour particle exposition



3 days particle exposition

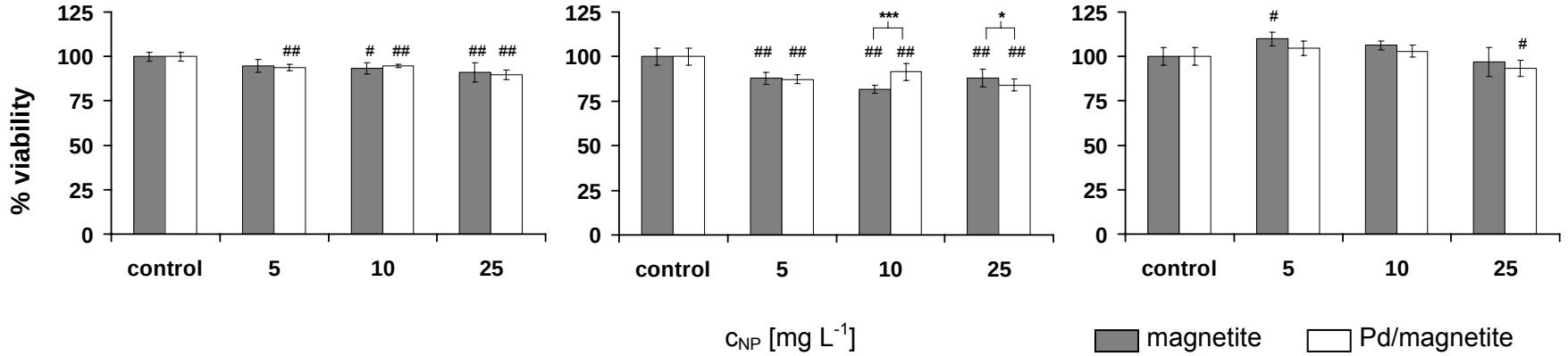
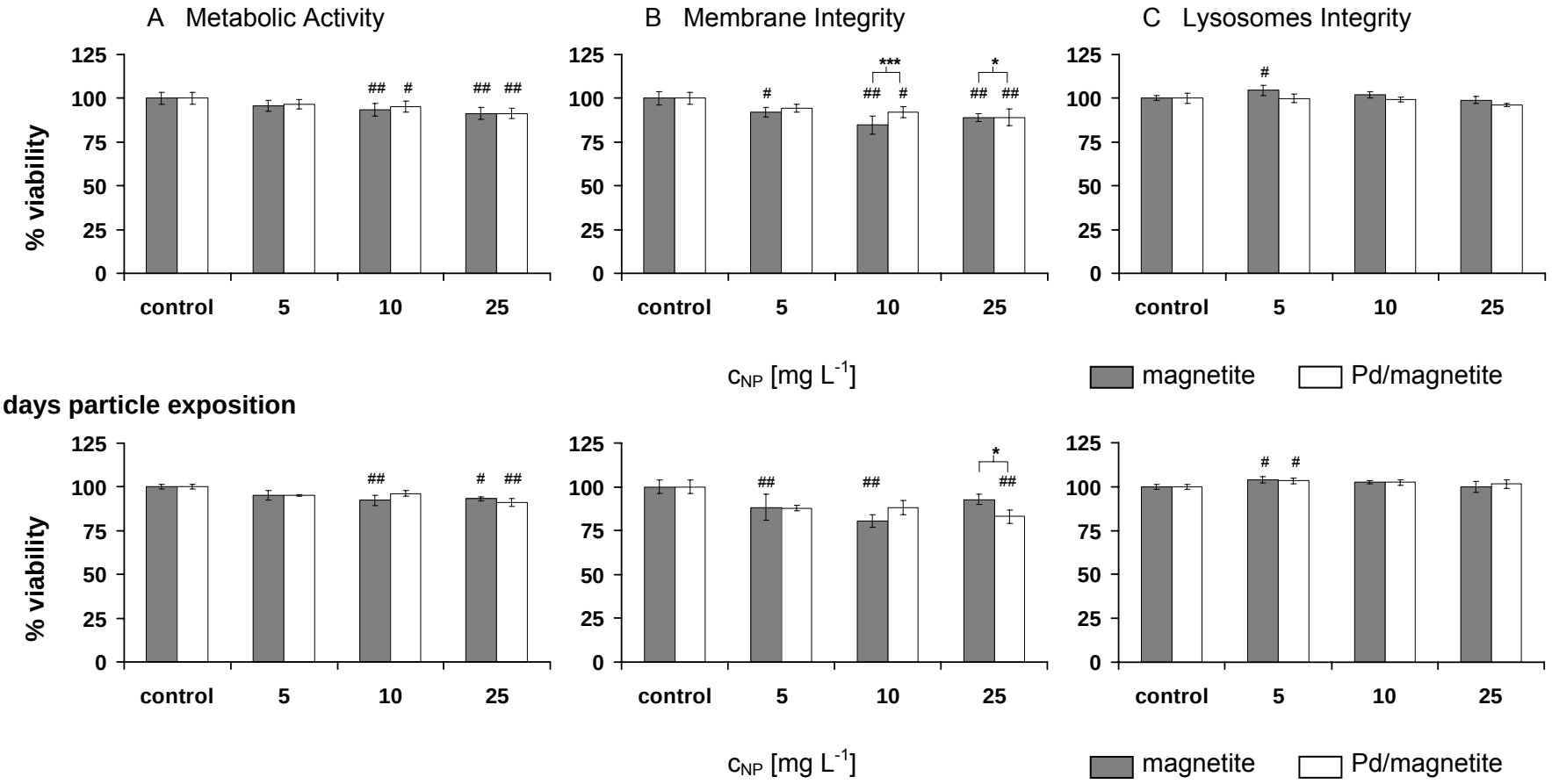


Fig. 6: HaCaT cell viability measured as A) metabolic activity, B) membrane integrity and C) lysosomes integrity (A1-C1: 1 hour, and A2 -C2: 3 days particle exposure) (magnetite: gray bars, Pd/magnetite: empty bars). Results are expressed as percentage of the value obtained for control cells which received identical treatment but no particles (calculated as $\overline{m} \pm \sigma(x)$, n = 5). Significant deviations from control are shown as # $p < 0.05$ and ## $p < 0.01$. Significant differences between the particles are expressed as * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$.

1 hour particle exposition



3 days particle exposition

Fig. 7: CaCo-2 cell viability measured as A) metabolic activity, B) membrane integrity and C) lysosomes integrity (A1-C1: 1 hour, and A2 -C2: 3 days particle exposure) (magnetite: gray bars, Pd/magnetite: empty bars). Results are expressed as percentage of the value obtained for control cells which received identical treatment but no particles (calculated as $\overline{m} \pm \sigma(x)$, n = 5). Significant deviations from control are shown as # $p < 0.05$ and ## $p < 0.01$. Significant differences between the particles are expressed as * $p < 0.05$ and *** $p < 0.001$.

Electron microscopy. SEM images of HaCaT cells incubated with Pd/magnetite NPs showed that NPs entered the cells. Particles were found in the cytosol but not in the nucleus (figure 8).

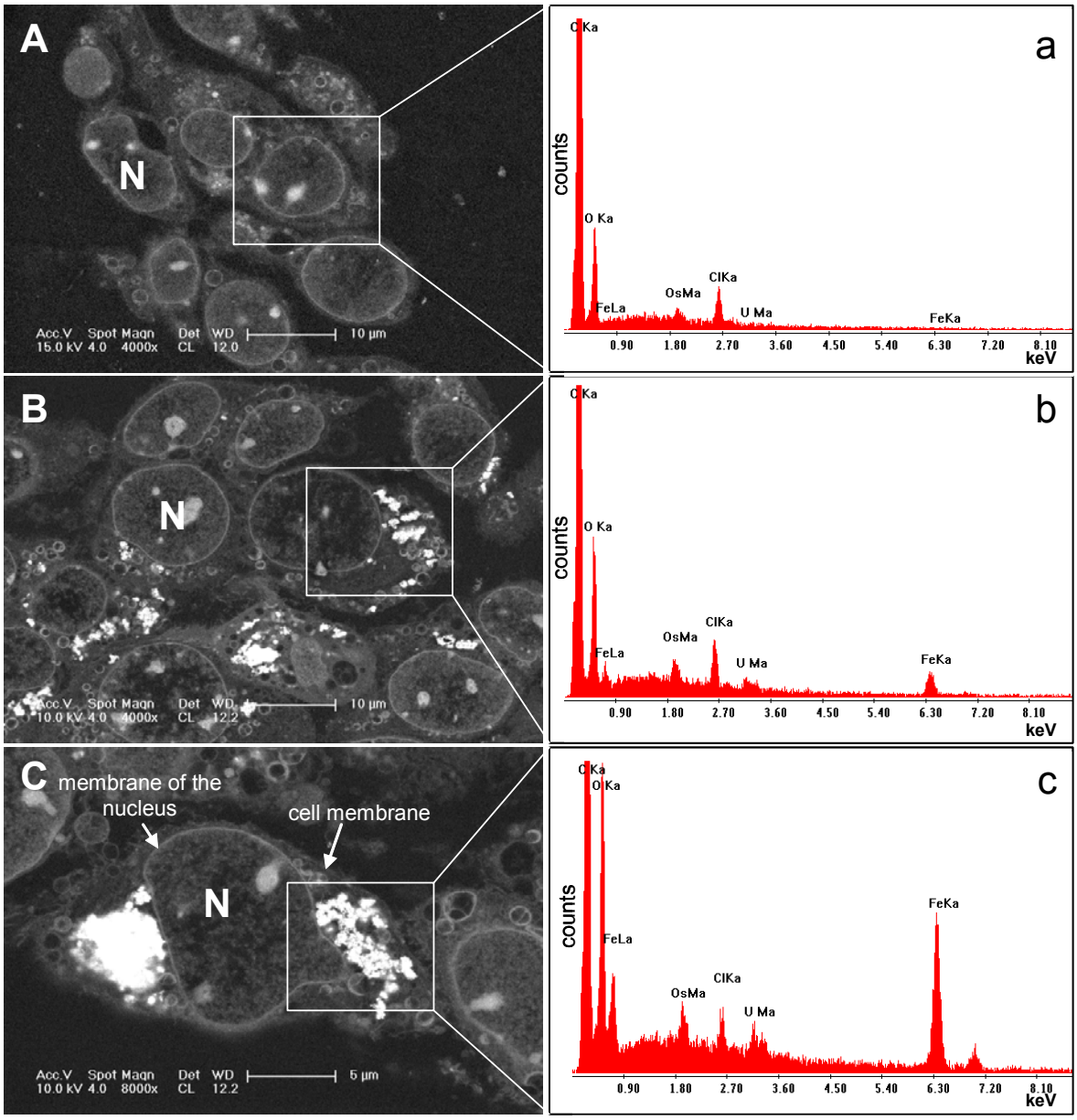


Figure 8: A-C: SEM –Images of epoxy resin embedded HaCaT cells incubated with Pd/magnetite particles and a-c: respective EDX-spectra (white squares) of the particles detected
A) Control (cells without particles); no particles are visible; a) EDX-spectrum: no iron (Fe) is detectable. The elements C, O, Os, Cl and U are components of the sample preparation or the cells.
B) Cells incubated with Pd/magnetite particles; particles are visible as bright spots due to the strong BSE-signal; b) EDX-spectrum: two peaks for Fe are detectable (FeLα and FeKα).
C) High magnification of a cell incubated with Pd/magnetite particles; particles are visible in the cytosol but not in the nucleus (N); c) EDX-spectrum: two prominent peaks for Fe are detectable.

Reactive oxygen species measurements. ROS measurements were conducted using human HaCaT and CaCo-2 cells and with the method applied here, no significant ROS production in either case in comparison to the controls (figure 9). For the HaCaT cell line, magnetite NPs induced slightly but significantly more ROS compared to Pd/magnetite NPs, but the absolute ROS level was not significantly increased compared to the control. The positive control (addition of 200 µM TBHP) showed significant ROS induction which increased with time in the cells, proving the general appropriateness of the test system.

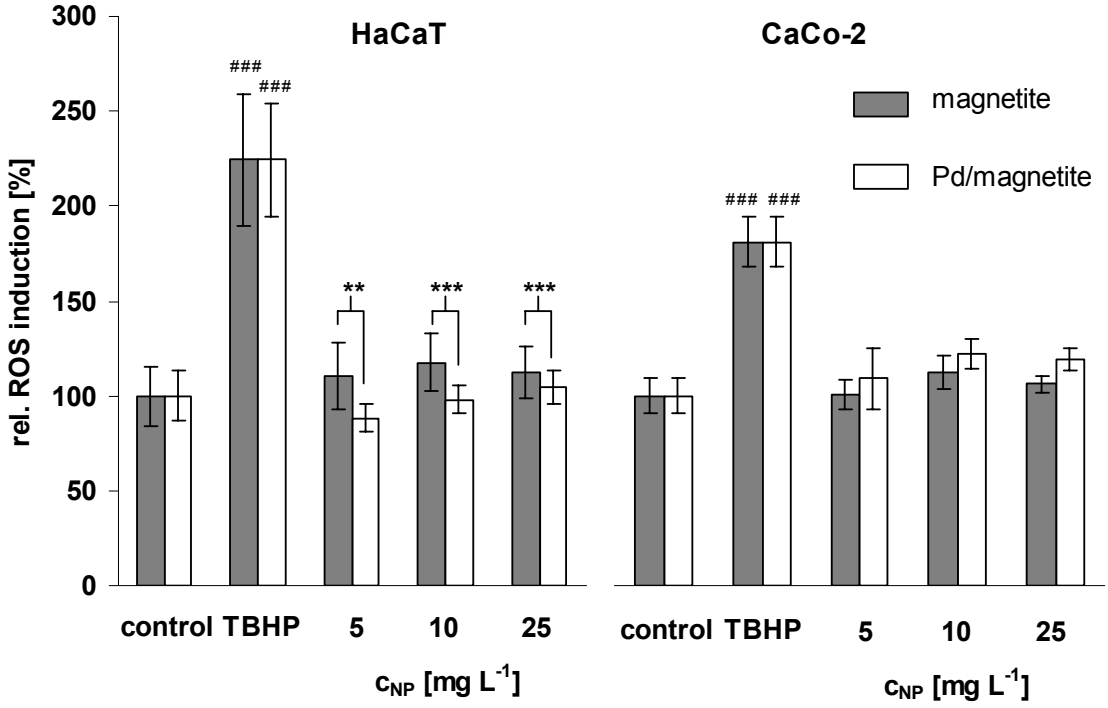


Figure 9: Relative ROS concentrations in human HaCaT and CaCo-2 cells after 2 hours NP exposure compared to ROS concentrations in control cultures without particle exposition (magnetite: gray bars, Pd/magnetite: empty bars). Results are expressed as percentage of control cells (calculated as $\overline{m} \pm \sigma(x)$, n = 6). TBHP was included as positive control. Significant differences from control are shown as ### $p < 0.0001$. Significant differences between the particles are expressed as ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$ respectively.

Discussion

Initial particle characterization using FESEM measurements did not show any significant differences between the two kinds of particle powders tested even though the Pd/magnetite was magnetically recovered from aqueous solution in the step of catalyst preparation and dried afterwards. Various fractions of primary NPs and also larger aggregates were visualized (figure 1).

For cell toxicity studies it is mandatory to gain knowledge about the actual particle (as well as agglomerate or aggregate) size in the liquid phase and physiological media. In this study, the terms agglomerates (primary particles held by weak van der Waals force) and aggregates (primary particles held by strong chemical bonds (sintered)) are used according to the definition given by DIN 53206 (1972). Sustaining stable NP suspensions was difficult due to fast agglomeration and sedimentation processes. This was even true when 0.1 % SHMP was added as stabilizing agent.

For the catalyst application in water treatment processes, particle agglomeration is predominantly influenced by the surface charge of the particles, which strongly depends on the pH of the suspension. Particles agglomeration had only a minor influence on the catalytic activity of Pd/magnetite in the first reaction cycle (Hildebrand et al., 2009b).

In toxicological studies in cell culture medium (DMEM, 10 % (v/v) FBS), two overlapping processes (pH of the medium and interaction with FBS) may influence the agglomeration behavior of particles. From the experimental results it can be concluded that particles only undergo a slow agglomeration process in DMEM with FBS, thus leaving a large fraction of isolated, non-agglomerated NPs remaining in the medium (figure 4). The pH value of the DMEM is buffered at pH = 7.4, near the pH_{iep} of magnetite and Pd/magnetite, which may explain the difficulties in stabilization of the particle suspension. As shown in figures 3a and 3b, FBS interaction with the NPs leads to a slightly increased surface charge of the NPs and thereby a better (but incomplete) stabilization. Although the measured zeta potentials of FBS-coated NPs ($\zeta \approx -10$ mV) indicate a low electrostatic repulsion force, steric components of the proteins may still lead to a stabilizing effect as described by Allouni et al. (2009) for TiO_2 NPs and Bastian et al. (2009) for tungsten carbide (WC) and the cobalt-modified WC NPs (WC-Co). In both studies, stabilization of the NPs could be achieved in physiological media depending on the concentrations of FBS or human serum albumin (about 10 % v/v). Another explanation for the observed decrease in zeta potential in the presence of FBS might be due to the adsorbed FBS on the surface of NPs which will transform hard-sphere NPs to soft NPs based on their electrophoretic mobility (Phenrat et al., 2008). Nevertheless, in the case of Pd/magnetite (this study) and magnetite NPs (Phenrat et al., 2009), serum does not fully stabilize primary particle suspensions but interactions of NPs with the cells could be proven (figure 8). Thus, NP agglomeration in organisms can be assumed to vary depending on the particle type. According to Bastian et al. (2009) and Kühnel et al. (2009), it can be assumed that similar results would be obtained with the two other media used in this study.

Solubility of the magnetite and Pd/magnetite NPs was previously studied in dependence on the pH value of the suspension (Hildebrand et al., 2009a). As stated above, the cell culture media were buffered to pH values typical for physiological liquids, between 6.8 and

7.4. In this pH range, the Pd/magnetite NPs show only minor dissolution in aqueous suspensions. About 1.5 % Fe and about 1 % Pd of the introduced material dissolved after 4 days. That means a 25 mg L^{-1} NP suspension releases 0.3 mg L^{-1} Fe and $3.7 \cdot 10^{-4}$ mg L^{-1} Pd in ionic form into the aqueous medium within 4 days. Alteration of the magnetite surface by formation of a thin maghemite layer may also occur after NPs are in the cell culture media for a certain time. The effects of iron species were determined in previous cell toxicological studies. Fe^{3+} salt solutions (0.48 mg L^{-1} Fe) and Fe_2O_3 NPs suspensions ($d_p \approx 12$ nm) revealed the different behaviors of bound iron and freely dissolved iron: the dissolved iron species showed a negative influence on human lung epithelial cells A549 because of ROS induction, whereas the Fe_2O_3 particles did not influence the cells (Limbach et al., 2007). In the case of Pd/magnetite or magnetite NPs, the small amounts of dissolved Fe or Pd species may be responsible for minor effects on cell viability. Limbach et al. (2007) reported that A549 cells were apparently able to inactivate part of the effects arising from dissolved iron. In the present study, a similar observation was made: for the RTgill-W1 cell line and to a minor degree also for the human cell lines a partial inactivation of the effects on cell viability occurred. Previously, studies with Fe_3O_4 NPs found no toxic effects in mammalian cells (Hussain et al., 2005, Karlsson et al., 2008) or *E. coli* bacteria (Lee et al., 2008). Only at very high magnetite concentrations (350-700 mg L^{-1}) was a beginning of toxicity found when *E. coli* was exposed to the NP suspension (Auffan et al., 2008).

The active component of our Pd/magnetite nano-catalyst – the Pd in ionic form as Pd^{2+} – is known to strongly inhibit enzymes such as creatine kinase, which plays an essential physiological and catalytic role in metabolism, especially in muscle and nerve tissues (Liu, 1979). The inhibition constant K_i (50 % reduction of the enzyme activity) for creatine kinase was found to correlate with a Pd concentration of c_{Pd2+} = 0.02 mg L^{-1}. As described above, concentrations of leached Pd remained far below this value (Hildebrand et al. 2009a). We would expect only minor effects in cell viability tests such as reduced metabolic activities ascribable to the concentrations of leached Pd^{2+} and dissolved Fe-species.

Independent of the presence of the ionic or nanoparticulate form of the metals, there was little impact on cell viability in any of the cell lines studied and the impact sustained over several days only in the human HaCaT and CaCo-2 cell line.

There was no clear difference between magnetite and the Pd-doped material Pd/magnetite; for some endpoints and test concentrations, magnetite alone even seemed to influence the cell viability slightly more than Pd/magnetite. This may seem surprising given the extremely high catalytic activity of the Pd-containing particles with regard to reductive destruction of halogenated organic compounds.

Oxidative stress is considered as one of the most important mechanisms for cytotoxic effects of NPs (Hoet and Boczkowski, 2008). Not only particle toxicity but also ROS induction due to metal ions entering cells in a Trojan-horse type mechanism can cause toxic effects (Limbach et al., 2007, Bastian et al., 2009). Interactions of NPs with metabolic intermediates such as H_2O_2 or H^+ are additionally seen as possible factors for reduction of cell viability (Moore, 2006). Nevertheless, no significant ROS production was observed for magnetite or Pd/magnetite NPs for either of the cell lines studied. Recently, Phenrat et al. (2009) showed that nanoparticulate magnetite with negligible "redox"-activity induced low levels of oxidative stress in rodent microglia (BV2) in contrast to metallic nano-iron. Fresh (reactive) nano-iron was in every instance more toxic than magnetite NPs which was explained by the higher iron content in nano-iron and the fact that ferrous ion could be released into the cells due to corrosion and further be oxidized to ferric iron (Phenrat et al., 2009). In contrast to metallic iron, the fairly inert magnetite only releases traces of ferrous iron, which would also apply to the magnetite NPs studied here. It can be concluded that ROS are unlikely to be responsible for the minor decrease of cell viability of the HaCaT and CaCo-2 cell lines.

Conclusions

Our study shows that Pd/magnetite nanoscale catalysts do not initiate ROS production and cause little impact on the viability of selected mammalian and a fish cell line even at very high concentrations, which were selected based on a "worst-case" scenario assumption. The Pd/magnetite catalysts were developed for application of Pd-catalyzed selective and highly efficient wastewater detoxification by means of elimination of toxic halogenated organic compounds (Hildebrand et al., 2009a). This treatment alternative has the potential to replace current nonselective, cost intensive and energy consuming wastewater treatment procedures such as incineration. The detoxified wastewater can be discharged into ordinary wastewater treatment plants which would dramatically reduce costs (e.g. by a factor of ~ 100 per m^3 water) and environmental impact since incineration of water results also in climate relevant CO_2 emissions. Additionally, material input would be optimized by using NPs. For the application of Pd/magnetite in such a wastewater treatment process it must be borne in mind that NPs release into the environment would only occur accidentally as a worst-case scenario. However, even if we did not find acute toxic effects of the NPs under study within the tested cell lines, we are aware that it is not easy to predict long-term consequences of NP exposure or accumulation in living beings. Nevertheless, it can be concluded, that the outstanding opportunities of Pd/magnetite for elimination of hazardous environmental pollutants may outweigh the controllable risks.

Acknowledgements

This work was supported by a PhD scholarship of the Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) as well as by the Max-Buchner-Forschungsstiftung der Dechema. The authors gratefully acknowledge contributions of Peggy Wellner, Wibke Busch and Katja Scheffler (Department of Bioanalytical Ecotoxicology, UFZ) as well as of Dr. P. Morgenstern and Dr. H.-J. Staerk (Department of Analytical Chemistry, UFZ).

References

Allouni, Z.E., Cimpan, M.R., Høl, P.J., Skodvin, T., Gjerdet, N.R., 2009. Agglomeration and sedimentation of TiO_2 nanoparticles in cell culture medium. Colloid Surface B 68, 83-87.

Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M.A., Chaneac, C., Waite, D.T., Masion, A., Woicik, J.C., Wiesner, M.R., Bottero, J.Y., 2008. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity towards *Escherichia coli*. Environ. Sci. Technol. 42, 6730-6735.

Bastian, S., Busch, W., Kühnel, D., Springer, A., Meißner, T., Holke, R., Scholz, S., Iwe, M., Pompe, W., Gelinsky, M., Potthoff, A., Richter, V., Ikonomidou, H. Schirmer, K., 2009. Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells *in vitro*. Environ. Health Persp. 117, 530-536.

Bols, N.C., Barlian, A., Chirino-Trejo, M., Caldwell, S.J., Geogan, P., Lee, L.E., 1994. Development of a cell line from primary cultures of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum), gills. J. Fish Disease 17, 601-611.

Boukamp, P., Petrussevska, R.T., Breitkreutz, D., Hornung, J., Markham, A., Fusenig, N.E., 1988. Normal keratinization in a spontaneously immortalized aneuploid human keratinocyte cell line. J. Cell Biology 106, 761-71.

De Windt, W., Boon, N., Van den Bulcke, J., Rubberecht, L., Prata, F., Mast, J., Hennebel, T., Verstraete, W., 2006. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by *Shewanella oneidensis*. Antonie Van Leeuwenhoek 90, 377-389.

DIN 53206, 1972. Teilchengrößenanalyse – Grundbegriffe.

DIN ISO 13321, 2004. Partikelgrößenanalyse – Photonenkorrelationsspektroskopie.

Frazzoli, C., Dragone, R., Mantovani, A., Massimi, C., Campanella, L., 2007. Functional toxicity and tolerance patterns of bioavailable Pd(II), Pt(II), and Rh(III) on suspended *Saccharomyces cerevisiae* cells assayed in tandem by a respirometric biosensor. Anal. Bioanal. Chem. 389, 2185-2194.

Halliwell, B., Whiteman, M., 2004. Measuring reactive species and oxidative damage in vivo and in cell culture: how should you do it and what do the results mean?. Brit. J. Pharmacol. 142, 231-255.

Hidalgo, I., Raub, T.J., Borchard, R.T., 1989. Characterization of the human colon carcinoma cell line (CaCo-2) as a model system for intestinal epithelial permeability. Gastroenterology 96, 736-749.

Hildebrand, H.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D., 2009a. Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions. Environ. Sci. Technol. 43, 3254-3259.

Hildebrand, H.; Mackenzie, K.; Kopinke, F.-D., 2009b. Pd/Fe_3O_4 nano-catalysts for selective dehalogenation in wastewater treatment processes - Influence of water constituents. Appl. Catal. B- Environ., 91 (1-2), 389-396.

Hochella Jr., M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., Penn, L., Sahai, N., Sparks, D.L., Twining, B.S., 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. Science 319, 1631-1635.

Hoet, P., Boczkowski, J., 2008. What's new in Nanotoxicology? Brief review of the 2007 literature. Nanotoxicology 2, 171-186.

Hoffmann, C., Franzreb, M., 2004. A novel repulsive-mode high gradient magnetic separator. part I. design and experimental results. IEEE T. Magn. 40, 456-461.

Hussain, S.M., Hess, K.L., Gearhart, J.M., Geiss, K.T., Schlager, J.J., 2005. *In vitro* toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicol. In Vitro 19, 975-983.

Karlsson, H.L., Cronholm, P., Gustafsson, J., Moller, L., 2008. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. Chem. Res. Toxicol. 21, 1726-1732.

Knitt, L. E.; Shapley, J. R.; Strathmann, T. J., 2008. Rapid metal-catalyzed hydrodehalogenation of iodinated x-ray contrast media. Environ. Sci. Technol. 42, 577-583.

Kühnel, D., Busch, W., Meißner, T., Springer, A., Potthoff, A., Richter, V., Gelinsky, M., Schirmer, K., 2009. Impact of exposure condition on the interaction of tungsten carbide and tungsten carbide cobalt nanoparticles with a rainbow trout gill cell line. Aquat. Toxicol. 93, 91-99.

Lee, C., Kim, J.Y., Lee, W.I., Nelson, K.L., Yoon, J., Sedlak, D.L., 2008. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. Environ. Sci. Technol. 42, 4927-4933.

Limbach, L.K., Wick, P., Manser, P., Grass, R.N., Bruinink, A., Stark, W.J., 2007. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of

chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. Environ. Sci. Technol. 41, 4158-4163.

Liu, T.Z., Lee, S.D., Bhatnagar, R.S., 1979. Toxicity of palladium. Toxicol. Lett. 4, 469-473.

Liu, Y., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., Lowry, G.V., 2005. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. Environ. Sci. Technol. 39, 1338-1345.

Mackenzie, K.; Frenzel, H.; Kopinke, F.-D., 2006. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. Appl. Catal. B 63, 161-167.

Moore, M.N., 2006. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? Environ. Int. 32, 967-976.

Nutt, M.O., Heck, K.N., Alvarez, P., Wong, M.S., 2006. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticles catalyst for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. Appl. Catal. B-Environ. 69, 115-125.

Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B., 2009. Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. Environ. Sci. Technol. 43, 195-200.

Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., Kim, H.-J., Tilton, R. D., Lowry, G.V., 2008. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. J. Nanopart. Res. 10, 795-814.

Schirmer, K., Chan, A.G.J., Greensberg, B.M., Dixon, D.G., Bols, N.C., 1997. Methodology for demonstrating and measuring the photocytotoxicity of fluoranthene to fish cells in culture. Toxicol. In Vitro 11, 107-119.

Wanner, R., Wolff, B., Glowacki, F., Kolde, G., Wittig, B., 1999. The loss of desmosomes after retinoic acid treatment results in an apparent inhibition of HaCaT keratinocyte differentiation. Arch. Dermatol. Res. 291, 346-53.

Zhang, W.X., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. J. Nanopart. Res. 5**,** 323-332.

Zhu, B.-W., Lim, T.-T., 2007. Catalytic reduction of chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalyst stability, particle aging, and regeneration. Environ. Sci. Technol. 41, 7523-7529.

4 Zusammenfassung

Palladiumkatalysatoren haben sich trotz ihres hohen Potenzials zur effektiven Herabsetzung des AOX-Wertes bisher noch nicht in industriellen Wasserreinigungsverfahren etabliert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ein nanoskaliger Palladiumkatalysator entwickelt werden, der für die *selektive* Entfernung von AOX-Bildnern aus industriellen Abwässern durch reduktive Hydrodehalogenierung zur Anwendung in einem möglichst einfachen Verfahrensansatz geeignet ist. Grundgedanke war dabei, eine wirkungsvolle Alternative zu den unökonomischen und wenig umweltfreundlichen konventionellen Verfahren der Eliminierung von AOX-bildenden halogenierten Kohlenwasserstoffen (HKW) zu entwickeln. Die Evaluierung der Chancen und Risiken der neuartigen Katalysatoren beinhaltete auf der einen Seite die Untersuchung des Leistungsvermögens für die reduktive Dehalogenierung von HKW, vor allem aus dem Blickwinkel der Anwendbarkeit für industrielle Abwässer, und auf der anderen Seite die Abschätzung der mit dem Einsatz verbundenen Gefahren für Mensch und Umwelt, die im Rahmen einer zelltoxikologischen Studie untersucht werden sollten.

Entwicklung, Charakterisierung und Leistungsfähigkeit von neuen nanoskaligen Katalysatoren vom Typ Pd/Magnetit werden im ersten Teil der vorliegenden Arbeit in Form einer Publikation in der Zeitschrift *Environmental Science & Technology* vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich Nanomagnetit (d_p = 20-30 nm) hervorragend als Trägermaterial für Pd als katalytisch aktive Komponente eignet. Magnetit kann verlustfrei mit Pd dotiert werden durch nasschemisches Aufbringen als Pd-Salz (0,15 - 5 Ma.-% Pd) und anschließender Reduktion zu Pd^0. Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalytik konnte nachgewiesen werden, dass das eingesetzte Pd selbst nach mehreren Waschschritten noch vollständig auf dem Magnetit verblieben war.

Die BET-Oberfläche der Pd/Magnetit-Katalysatoren betrug 46,4 ± 0,2 $m^2 g^{-1}$ (für Pd/Magnetit mit 0,15 Ma.-% Pd). Bei Annahme von Pd-Monolagen auf Magnetit würden sich maximale Oberflächenbedeckungsgrade von 1,5 - 50 % für die entsprechenden Katalysatoren mit Pd-Gehalten von 0,15 - 5 Ma.-% ergeben. Bildgebende Untersuchungen mit der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigten die typische kristalline Struktur der Magnetitpartikel, konnten jedoch für Pd/Magnetit mit 0,15 Ma-% Pd keine Pd Cluster auf der Oberfläche abbilden (TEM-EDX), was aber für Proben mit höherer Pd-Beladung (5 Ma.-% Pd) möglich war.

Durch CO-Chemisorption wurden die Pd-Dispersitäten gemessen, die mit steigendem Pd-Gehalt erwartungsgemäß durch zunehmende Clusterung abnahmen: 27 % (0,15 Ma.-%

Pd), 12 % (0,5 Ma.-% Pd) und 8 % (5 Ma.-% Pd). Die Pd-Dispersitäten der original zur Dehalogenierung verwendeten Pd/Magnetit-Katalysatoren werden allerdings unterbewertet, da vor der CO-Chemisorption standardmäßig eine Vorbehandlung bei 400°C im Wasserstoffstrom erfolgt, die Rekristallisationsprozesse der Pd-Komponente auf der Oberfläche begünstigen könnte. CO-Chemisorptionsmessungen ohne die Standardvorbehandlung ergaben Pd-Dispersitäten von nahezu 100 % (für Pd/Magnetit mit 0,15 Ma-% Pd). Es ist daher davon auszugehen, dass die nachfolgend dargestellten Ergebnisse mit diesem Katalysatormaterial (0,15 Ma.-% Pd) annähernd monoatomaren Pd-Strukturen auf der Trägeroberfläche zugeordnet werden müssen. Allerdings ist die Stöchiometrie der CO-Sorption an randständigen oder isolierten Pd-Atomen nicht klar definiert, so dass die Chemisorptionsmessungen eher eine Tendenz anzeigen als eine quantitative Aussage zulassen.

Pd/Magnetit mit 0,15 Ma.-% Pd erwies sich als das Material mit der höchsten Pd-spezifischen Katalysatoraktivität. Bei der Hydrodechlorierung (HDC) von TCE wurde unabhängig von der TCE-Startkonzentration ($c_{0,TCE}$ = 1-10 mg l^{-1}) jeweils eine zweiphasige Reaktionskinetik gefunden. Eine Sättigung der Katalysatoroberfläche mit TCE konnte durch die Variation der Startkonzentrationen als Ursache für dieses Phänomen ausgeschlossen werden. Bis zu einem TCE-Umsatz von ca. 90 % verläuft die Reaktion nach einer klaren Kinetik erster Ordnung. Dann erfolgt eine Beschleunigung. Berechnungen zur Verfügbarkeit der Edukte (TCE, Wasserstoff) am Katalysator zeigten, dass Stofftransportlimitationen auszuschließen sind. Als Hypothese zur Erklärung der beobachteten zweiphasigen Reaktionskinetik favorisieren wir zwei aktive Pd-Zentren mit unterschiedlichen TCE-Bindungsaffinitäten.

Die ermittelten spezifischen Pd-Aktivitäten für die Dechlorierung von TCE sind extrem hoch. Sie betragen für die erste Reaktionsphase $A_{Pd,TCE,A}$ = 6100 ± 560 l g^{-1} min^{-1} [$\overline{m} \pm 2\sigma(\overline{x})$] und für die zweite Reaktionsphase $A_{Pd,TCE,B}$ = 22500 ± 1700 l g^{-1} min^{-1}. Für die HDC von MCB konnte eine spezifische Pd-Aktivität von $A_{Pd,MCB}$ = 3700 ± 470 l g^{-1} min^{-1} gemessen werden. Diese Ergebnisse sind besonders herauszuheben, weil derart hohe katalytische Aktivitäten bisher für keinen anderen Pd-Katalysator beschrieben wurden. Im direkten Vergleich zum Pd/Gold Nano-Katalysator der Arbeitsgruppe um Prof. M. Wong (Rice University, Houston, TX), der bisher in der Literatur als aktivster Katalysator zur HDC beschriebenen wurde, konnte eine Steigerung der Pd-spezifischen katalytischen Aktivität um eine Größenordnung erreicht werden. Die Evaluierung der Stofftransportprozesse stützt die Annahme, dass die gemessenen katalytischen Aktivitäten chemisch kontrolliert sind und reale katalytische Oberflächenreaktionsraten abbilden.

Der Katalysator zeigte in Leachingtests über 4 Tage eine sehr gute Stabilität in einem weiten pH-Wert-Bereich (pH = 5-13) sowohl für den Träger Magnetit als auch für die aktive Komponente Palladium, wobei das Palladium in seiner Tendenz, Pd^{2+} freizusetzen, dem Trend der Trägerauflösung folgt. Nach 4 Tagen Lagerung von wässrigen Katalysatorsuspensionen bei pH = 7 wurden lediglich 1,5 % des gesamten eingesetzten Eisens als Eisenionen und 1 % des Palladiums in Lösung gefunden. In alkalischem Milieu spielt die Freisetzung von Eisen- und Palladiumionen nur eine untergeordnete Rolle. Etwa 0,04 % des Eisens und 0,4 % des eingesetzten Palladiums wurden bei pH = 8,5 nach 4 Tagen als Ionen im Suspensionsüberstand gefunden, wobei die entsprechende Pd^{2+}-Konzentration von $5 \cdot 10^{-4}$ mg l^{-1} deutlich unter den üblichen Einleitergrenzwerten liegt. Für stärker saure Suspensionslösungen (pH = 3-5) lösten sich dagegen 5 bis 6,5 % des Eisens und rund 50 % des eingesetzten Palladiums. Für solche Wässer ist deshalb ein Langzeiteinsatz des Katalysators nicht möglich.

In Langzeitversuchen mit wiederholter Zugabe von TCE oder MCB in das Reaktionsmedium zeigt Pd/Magnetit, dass sich die hohe katalytische Anfangsaktivität von $A_{Pd,TCE,A}$ = 6100 l g^{-1} min^{-1} sukzessive auf eine immer noch beachtliche Basisaktivität von ca. $A_{Pd,TCE,A,basis}$ = 1600 l g^{-1} min^{-1} reduziert, die dann über mehrere Reaktionszyklen erhalten bleibt. Für MCB ergibt sich ein ähnliches Verhalten des Katalysators. Die sich einstellende Basisaktivität beträgt dort ca. 40 % der Ausgangsaktivität. Bei zwischengeschaltetem Magnetoseparationsschritt und komplettem Austausch des Reaktionsmediums zwischen den einzelnen Reaktionszyklen konnten sehr ähnliche Aktivitätsabstufungen erreicht werden. Der Magnetoseparationsschritt konnte jeweils eine Wiederfindung der Partikel von ≥ 99 % gewährleisten.

Ergebnisse zum Einfluss von Matrixbestandteilen auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Pd/Magnetit (0,15 Ma.-% Pd) werden im zweiten Teil dieser Arbeit in Form einer Publikation in *Applied Catalysis B: Environmental* vorgestellt. Sowohl das Verständnis der Wirkung von natürlichen Wasserinhaltsstoffen als auch der Wirkung typischer Bestandteile industrieller Abwassermatrices auf das Katalysatorsystem sind Bedingung für eine spätere Anwendung der Methode.

Ergebnisse der HDC von TCE und Chloroform (CF) in unterschiedlichen reinen Wässern (hochreines Wasser mit einer Leitfähigkeit von $\kappa \approx 0{,}055$ µS, entionisiertes Wasser ($\kappa \approx 1$ µS) und Leitungswasser ($\kappa \approx 600$ µS, $c_{(Ca+Mg)}$ = 2,6 mM)) zeigten, dass selbst Spurenkonzentrationen an Wasserinhaltsstoffen einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben können. Im Vergleich zur Reaktion in den entionisierten Wässern waren die spezifischen Pd-Aktivitäten für die HDC von TCE und

CF in Leitungswasser deutlich erniedrigt (Faktor 9 für $A_{Pd,TCE,A}$, Faktor 29 für $A_{Pd,TCE,B}$ und Faktor 14 für $A_{Pd,CF}$). Allerdings sind die absoluten Werte im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren wie Pd/Al_2O_3 mit $A_{Pd,TCE,A}$ = 700 l g^{-1} min^{-1} und $A_{Pd,CF}$ = 10 l g^{-1} min^{-1} immer noch als hoch einzuschätzen. Die HDC von TCE in Leitungswasser folgt über den gesamten Reaktionszeitraum einer Kinetik erster Ordnung bis zu Umsätzen $\geq$ 99 %. Das vermutete Reaktionszentrum mit hoher Sorptionsaffinität, das in entionisiertem Wasser bei hohen TCE-Umsetzungsgraden die Bruttokinetik dominiert (Phase B), ist in Leitungswasser offenbar durch konkurrierende Sorptive blockiert.

Filterung des Leitungswassers über Kationenaustauscherharze und Aktivkohle (Entfernung von organischen Spurenstoffen, wie z. B. Huminstoffen) führten zum gewünschten Aktivitätsanstieg des Katalysators. Die Kombination beider Behandlungsschritte erwies sich als besonders effektiv und bewirkte die volle katalytische Aktivität für die Dechlorierungsreaktionen. Lebende Mikroorganismen konnten als störende Komponente ausgeschlossen werden.

Durch Zugabe von potenziellen Störsubstanzen (Salzen oder organischen Verbindungen, die häufig als Kontaminanten in industriellen Abwässern vorkommen) in laufende HDC-Testreaktionen konnte der direkte Einfluss der Matrixkomponenten auf das Katalysatorsystem beobachtet werden.

Dabei wurden typische Reaktionskinetiken für die HDC von TCE bei unterschiedlichen Graden der Desaktivierung von Pd/Magnetit gefunden und eine Klassifizierung der Matrix-komponenten nach deren Inhibierungsvermögen vorgenommen. Eine Vielzahl der getesteten Ionen zeigte selbst bei hohen Konzentrationen (z. B. $c_{SO_4^{2-}}$ = 480 mg l^{-1}) keinen Einfluss auf den Katalysator. Auch Wasserhärte-Bildner zeigten keinen negativen Einfluss auf den Katalysator bis zu Härtegraden von 15 °dH.

Für mäßig wirksame Störstoffe wie z. B. Cu^{2+} und I^- wurde eine Herabsetzung der Katalysatoraktivität gefunden, wobei die HDC bis zu hohen Umsatzgraden erfolgte. Eine mäßige Inhibierung der Reaktion wird wahrscheinlich durch eine dynamische Konkurrenz zwischen Störstoff und CKW um die Pd-Zentren hervorgerufen.

Erwartungsgemäß führt die Zugabe von starken Katalysatorgiften wie Sn^{2+}, H_2S/HS^-, Pb^{2+} oder Hg^{2+} zum vollständigen Erliegen der HDC. Wässer, die starke Katalysatorgifte enthalten, müssten einer geeigneten Vorbehandlung unterzogen werden oder sind der Reinigung durch Pd-katalysierte HDC nicht zugänglich.

Im Vergleich zu anderen Pd-Katalysatoren wie Pd/Al_2O_3 erwies sich Pd/Magnetit als unempfindlich gegenüber Br^-. Dies spricht für die Anwendbarkeit von Pd/Magnetit in Hydrodebromierungsreaktionen.

Der Einfluss organischer Lösungsmittel, die selbst nicht der Reduktion unterliegen, wurde durch Zugabe steigender Volumenanteile Methanol (bis zu 50 Vol.-%) in die Reaktionslösung simuliert. Die Anwesenheit von Methanol – d. h. eine steigende Hydrophobie des Mediums – bewirkt das sukzessive Sinken der Katalysatoraktivität. Die HDC erfolgte jedoch vollständig. Der Effekt eines Cosolvens kann sowohl über eine verringerte thermodynamische Aktivität des CKW und damit verminderte Sorptionsneigung am Katalysator als auch über eine geringere Triebkraft zur Desorption von Chlorid vom Katalysator erklärt werden.

Der pH-Wert des Wassers wirkte sich ebenfalls auf die Katalysatoraktivität aus. In stärker sauren und basischen Reaktionsmedien ($pH \leq 5$ und $pH \geq 9$) sind die Absolutwerte der Zeta-Potenziale der Partikel groß genug ($|\zeta| \geq 30$ mV), um die Agglomeration der Partikel zu minimieren. Die Pd-Zentren sollten dadurch leichter zugänglich sein für HDC.

Mit Blick auf die Anwendung von Pd/Magnetit konnten zwei Reaktorkonzepte im Labormaßstab erfolgreich getestet werden: der Batch-Reaktor (für diskontinuierlich anfallende Wasserchargen) und ein kontinuierlich durchströmter Rohrreaktor (für kontinuierlich anfallende Wasserströme). Für beide Reaktorkonzepte konnte die Katalysatorabtrennung aus dem gereinigten Wasser mittels Magnetoseparation (durch Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes mit Hilfe starker Permanentmagneten) mit hoher Effizienz realisiert werden (≥ 98 % Wiederfindung der eingesetzten Nano-Katalysatoren).

Anhand eines zelltoxikologischen Screenings, bei dem die Nanopartikel Magnetit und Pd/Magnetit (0,15 Ma.-% Pd) auf ihre Wirkung gegenüber Zelllinien untersucht wurden, sollten erste Aussagen zum Risikopotenzial der Partikel auf Mensch und Umwelt (Simulation eines „Worst-Case-Szenarios“) ermöglicht werden. Die Ergebnisse wurden als Publikation in der Zeitschrift *Environmental Pollution* eingereicht.

Weder für Magnetit noch Pd/Magnetit konnte eine akute Zelltoxizität für Kiemenzellen der Regenbogenforelle (RTgill-W1) für relativ hohe Partikelkonzentrationen von 5-25 mg l^{-1} festgestellt werden. Dies gilt gleichermaßen für die betrachteten Endpunkte metabolische Aktivität, Integrität der Zellmembran und Integrität der Lysosomen. Leichte Erniedrigungen der Zellvitalität nach einer Stunde Exposition konnten nach drei Tagen Expositionszeit nicht mehr festgestellt werden und sind daher vermutlich auf eine Stressreaktion der Zellen nach Zugabe der Partikel zurückzuführen.

In Untersuchungen mit humanen Hautzellen (HaCaT) und Darmzellen (CaCo-2), die zur Simulation von Arbeitsplatzexposition und Partikelaufnahme über die Nahrung dienen,

wurden sehr ähnliche Ergebnisse gefunden wie für RTgill-W1. Die humanen Zelllinien erwiesen sich als etwas sensitiver gegenüber den getesteten Partikeln. Jedoch konnte auch hier keine akute, dosisabhängige toxische Wirkung der Partikel gefunden werden.

Untersuchungen zur partikelinduzierten Bildung reaktiver Sauerstoffspezies (ROS) in den Zellen zeigten nach zwei Stunden Inkubation ebenfalls einen negativen Befund. Da die Gefahr einer chronischen Exposition von Personen gegenüber den Partikeln weitgehend ausgeschlossen werden kann (geschlossenes Reaktorsystem), scheinen die Risiken insgesamt beherrschbar zu sein. Trotzdem sind Langzeitwirkungen der Partikel in einem Organismus mit Hilfe dieses ersten toxikologischen Screenings nicht vorhersagbar. Insgesamt stimmen die Ergebnisse jedoch optimistisch, dass die nützlichen Eigenschaften der Pd/Magnetit Nanokatalysatoren (die hoch effiziente Eliminierung von Wasserschadstoffen) die Risiken des Partikeleinsatzes überwiegen können.

Literaturverzeichnis

Albers, P., Pietsch, J., Parker, S. F., 2001. Poisoning and deactivation of palladium catalysts. J. Molec. Catal. A-Chem. 173, 275-286.

Angeles-Wedler, D., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., 2008. Permanganate oxidation of sulphur compounds to prevent poisoning of Pd catalysts in water treatment processes. Environ. Sci. Technol. 42, 5734-5739.

Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M. A., Chaneac, C., Waite, D. T., Masion, A., Woicik, J. C., Wiesner, M. R., Bottero, J. Y., 2008. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity towards *Escherichia coli*. Environ. Sci. Technol. 42, 6730-6735.

Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., 1987. Chemische Reaktionstechnik. Stuttgart. Thieme-Verlag.

Balbus, J. M., Florini, K., Denison, R. A., Walsh, S. A., 2007. Protecting workers and the environment: An environmental NGO's perspective on nanotechnology. J. Nanopart. Res. 9, 11–22.

Baumgarten G., Jakobs, D., Müller, H., 2004. Behandlung von AOX-haltigen Abwasserteilströmen aus pharmazeutischen Produktionsprozessen mit Nanofiltration und Umkehrosmose. Chem.-Ing.-Tech. 76, 321-325.

Czysz, W., Denne, A., Rump, H., Schneider, W., Staudte, E., Supperl, W., Blitz, E., Böhnke, B., Doetsch, P., Dreschmann, P., Pöppinghaus, K., Siekmann, K., Thomas, S., 1988. Abwassertechnologie. Entstehung, Ableitung, Behandlung, Analytik der Abwässer. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo. Springer-Verlag.

Blundell, G., Henderson W. J., Price, E. W., 1989. Soil particles in the tissues of the foot in endemic elephantiasis of the lower legs. Ann. Trop. Med. Parasitol. 83, 381-385.

Bönnemann, H., Braun, G., Brijoux, W., Brinkmann, R., Schulze Tilling, A., Seevogel, K., Siepen, K., 1996. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants - preparation and use as catalyst precursors. J. Organomet. Chem. 520, 143-162.

Bols, N. C., Barlian, A., Chirino-Trejo, M., Caldwell, S. J., Geogan, P., Lee, L. E., 1994. Development of a cell line from primary cultures of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss* (Walbaum), gills, J. Fish Disease 17, 601-611.

Boukamp, P., Petrussevska, R. T., Breitkreutz, D., Hornung , J., Markham, A., Fusenig, N. E., 1988. Normal keratinization in a spontaneously immortalized aneuploid human keratinocyte cell line. J. Cell Biology 106, 761-71.

Breitung-Faes, S. Kwade, A., 2007. Einsatz unterschiedlicher Rührwerkskugelmühlen für die Erzeugung von Nanopartikeln. Chem.-Ing.-Tech. 79, 241-248.

Campbell, R. B., 2007. Battling tumors with magnetic nanotherapeutics and hyperthermia: turning up the heat. Nanomedicine 2, 649-652.

Cao, G., 2004. Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties & applications. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., ISBN 1-86094-415-9, Singapore, London.

Centi, G., Ciambelli, P., Perathoner, S., Russo, P., 2002. Environmental catalysis: trends and outlook. Catal. Today 75, 3-15.

Chakinala, A., Gogate, P. R., Burgess, A. E. Bremner, D. H., 2008. Treatment of industrial wastewater effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process. Ultrason. Sonochem. 15, 49–54.

Choudhary, V. R., Sane, M. G., 1998. Poisoning of Pd-carbon catalysts by sulphur, chloro and heavy metal compounds in liquid phase hydrogenation of o-nitrophenol to o-aminophenol. J. Chem. Techno. Biotechnol. 73, 336-340.

Delie, F., 1998. Evaluation of nano- and microparticle uptake by the gastrointestinal tract. Adv. Drug Deliver. Rev. 34, 221-233.

De Windt, W., Boon, N., Van den Bulcke, J., Rubberecht, L., Prata, F., Mast, J., Hennebel, T., Verstraete, W., 2006. Biological control of the size and reactivity of catalytic Pd(0) produced by Shewanella oneidensis. Anton. Leeuw. Int. J. G. 90, 377-389.

Elliott, D. W., Zhang, W.-X., 2001. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. Environ. Sci. Technol. 35, 4922-4926.

Endo, T., Kuno, T., Yoshimura, T., Esumi, K., 2005. Preparation and catalytic activity of Au-Pd, Au-Pt, and Pt-Pd binary metal dendrimer nanocomposites. J. Nanosci. Nanotechnol. 5, 1875-1882.

Frazzoli, C., Dragone, R., Mantovani, A., Massimi, C., Campanella, L., 2007. Functional toxicity and tolerance patterns of bioavailable Pd(II), Pt (II), and Rh(III) on suspended *Saccharomyces cerevisiae* cells assayed in tandem by a respiratoric biosensor. J. Anal. Bioanal. Chem. 389, 2185-2194.

Fritsch, D., Kuhr, K., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., 2003. Hydrodechlorination of chloroorganic compounds in groundwater by palladium catalysts Part 1. Development of polymer-based catalysts and membrane reactor tests. Catal. Today 82, 105–118.

Guczi, L., 2005. Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity. Catal. Today 101, 53–64.

Harriott, P., 1962. Mass transfer to particles: part 1. Suspended in agitated tanks. A.I.Ch.E. Journal 8, 93-102.

Heiz, U., Landmann, U. (eds.), 2008. Nanocatalysis. Springer, ISSN 1434-4904.

Hidalgo, I., Raub, T. J., Borchard, R. T., 1989. Characterization of the human colon carcinoma cell line (CaCo-2) as a model system for intestinal epithelial permeability, Gastroenterology 96, 736-749.

Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., 2008. Novel nano-catalysts for wastewater treatment. Global NEST J. 10, 47-53.

Hoet, P. H. M., Brüske-Hohfeld, I., Salata, O. V. 2004. Nanoparticles – known and unknown health risks, J. Nanobiotechnol. 2, 12.

Hoffmann, C., Franzreb, M., 2004. A novel repulsive-mode high gradient magnetic separator. Part I. Design and experimental results. IEEE T. Magn. 40, 456-461.

Hussain, S. M., Hess, K. L., Gearhart, J. M., Geiss, K. T., Schlager, J. J., 2005. In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells. Toxicol. In Vitro 19, 975-983.

IndEinlVO, 2007. Indirekteinleiterverordnung des Landes Sachsen-Anhalt vom 7. März 2007 (GVBl. Nr. 4 vom 23.03.2007 S. 47; 3.5.2007 MBl. S. 508).

Karlsson, H. L., Cronholm, P., Gustafsson, J., Moller, L., 2008. Copper oxide nanoparticles are highly toxic: a comparison between metal oxide nanoparticles and carbon nanotubes. Chem. Res. Toxicol. 21, 1726-1732.

Kelland, D. R., 1998. Magnetic separation of nanoparticles. IEEE T. Magn. 34, 2123-2125.

Kielhorn, J., Melber, C., Keller, D., Mangelsdorf, I., 2002. Palladium – A review of exposure and effects to human health. Int. J. Hyg. Environ. Health 205, 417-432.

Kobayashi, Y., Kosuge, A., Konno, M. 2008. Fabrication of high concentration barium titanate/polyvinylpyrrolidone nano-composite thin films and their dielectric properties. Appl. Surf. Sci. 255, 2723-2729.

Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., Köhler, R., 2003. Catalytic hydrodechlorination of groundwater contaminants in water and in the gas phase using Pd/γ-Al_2O_3. Appl. Catal. B-Environ. 44, 15-24.

Kopinke, F.-D., Georgi, A., Weiß, H., 2004a. Letter to the editor: Nanoscale iron for environmental remediation: an overview. J. Nanopart. Res. 6, 123.

Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., Köhler, R., Georgi, A., 2004b. Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts. Appl. Catal. A-Gen. 271, 119-128.

Kornmüller, A., 1999. Schriftenreihe des Sonderforschungsbereiches 193 der Technischen Universität Berlin. Biologische Behandlung industrieller und gewerblicher Abwässer. Behandlung von Abwässern mit halogenorganischen Verbindungen. ISSN 0941-8806.

Korte, N. E., Zutman, J. L., Schlosser, R. M., Liang, L., Gu, B., Fernando, Q., 2000. Field application of palladized iron for the dechlorination of trichloroethene. Waste Management 20, 687-694.

Kruis, F. E., Fissan, H., Peled, A., 1998. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. J. Aerosol Sci. 29, 511-535.

Lee, C., Kim, J. Y., Lee, W. I., Nelson, K. L., Yoon, J., Sedlak, D. L., 2008. Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*. Environ. Sci. Technol. 42, 4927-4933.

Lee, L. E. J., Schirmer, K., Bols, N. C., 2008. Applications and potential uses of RTgill-W1, a cell line derived from gills of rainbow trout. In Vitro Cell. Dev.-An. 44, S17-S17.

Levenspiel, O., 1972. Chemical Reaction Engineering. Chapter 14: Solid-catalyzed reactions. J. Wiley&Sons, New York, 2nd ed.

Li, K., Stefan, M. I., Crittenden, J. C., 2007. Trichloroethene degradation by UV/H_2O_2 advanced oxidation process: product study and kinetic modelling. Environ. Sci. Technol. 41, 1696-170.

Li, L., Fan, M., Brown, R., Van Leeuwen, J., Wang, J., Wang, W., Song, Y., Zhang, P., 2006. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36, 405-431.

Limbach, L. K., Wick, P., Manser, P., Grass, R. N., Bruinink, A., Stark, W. J., 2007. Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: Influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative stress. Environ. Sci. Technol. 41, 4158-4163.

Lin, Y., Böker, A., He, J., Sill, K., Xiang, H., Abetz C., Li,. X., Wang, J., Emrick, T., Long, S., Wang, Q., Balazs, A., Russell, T. P., 2005. Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures. Nature 434, 55-59.

Lindl, T., 2000. Zell- und Gewebekultur: Einführung in die Grundlagen sowie ausgewählte Methoden und Anwendungen, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage - Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag.

Liu, T. Z., Lee, S. D., Bhatnagar, R. S., 1979. Toxicity of palladium. Toxicol. Lett. 4, 469-473.

Liu, Y., Majetich, S. A., Tilton, R. D., Sholl, D. S., Lowry, G. V., 2005. TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. Environ. Sci. Technol. 39, 1338-1345.

Londong, J., Englert, R., Hartmann, M., 2006. Abwasserbehandlung. Gewässerbelastung, Bemessungsgrundlagen, Mechanische Verfahren, Biologische Verfahren, Reststoffe aus der Abwasserbehandlung, Kleinkläranlagen. Bauhaus-Universität Weimar, Weimar.

Long, T. C., Saleh, N., Tilton, R. D., Lowry, G. V., Veronesi, B., 2006. Titanium dioxide (P25) produces reactive oxygen species in immortalized brain microglia (BV2): implications for nanoparticle neurotoxicity. Environ. Sci. Technol. 40, 4346-4352.

Lowry, G. V., Reinhard, M., 1999. Hydrodehalogenation of 1- to 3-carbon halogenated organic compounds in water using a palladium catalyst and hydrogen gas. Environ. Sci. Technol. 33, 1905-1910.

Lowry, G. V., Reinhard, M., 2001. Pd-catalyzed TCE dechlorination in water: effect of $[H_2](aq)$ and H_2-utilizing competitive solutes on the TCE dechlorination rate and product distribution. Environ. Sci. Technol. 35, 696–702.

Lubick, N., 2008. Risks of nanotechnology remain uncertain. Environ. Sci. Technol. Perspectives, March 15. 1821-1824.

Mackenzie, K., Frenzel, H., Kopinke, F.-D., 2006. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: reaction rates and surface competition. Appl. Catal. B-Environ. 63, 161-167.

McNab, W. W., Ruiz, R., Reinhard, M., 2008. In-situ destruction of chlorinated hydrocarbons in groundwater using catalytic reductive dehalogenation in a reactive well: Testing and operational experiences. Environ. Sci. Technol. 34, 149-153.

Narayanan, R., El-Sayed, M. A., 2008. Effect of catalysis on the stability of metallic nanoparticles: suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles. J. Am. Chem. Soc. 125, 8340-8347.

Nazir, R., Mazhar, M., Akhtar, M. J., Shah, M. R., Khan, N. A., Nadeem, M., Siddigue, M., Mehmood, M., Butt, N. M., 2008. Superparamagnetic bimetallic iron-palladium nanoalloy: synthesis and characterization. Nanotechnology 19, 185608.

Nicolet L., Rott, U., 1999. Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. Wat. Sci. Tech. 40, 191-198.

Nowack, B., Bucheli, T. D., 2007. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. Environ. Pollut. 150, 5-22.

Nurmi, J., Tratnyek, P., Sarathy, V., Baer, D., Amonette, J., Pecher, K., Wang, C., Linhan, J., Matson, D., Penn, R., Driessen, M., 2005. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry and kinetics. Environ. Sci. Technol. 39, 1309-1318.

Nutt, M. O., Heck, K. N., Alvarez, P., Wong, M. S., 2006. Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticles catalyst for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination. Appl. Catal. B-Environ. 69, 115-125.

Nutt, M. O., Hughes, J. B., Wong, M. S., 2005. Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination. Environ. Sci. Technol. 39, 1346-1353.

Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005a. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. Environ. Health Persp. 113, 823-839.

Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro.Riviere, N., Warheit, D., Yang, H., and a report from the ILSI Research Foundation/Risk Science Institute nanomaterial toxicity screening working group., 2005b. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. Particle and Fibre Toxicology 2:8. open access on http://www.particleandfibretoxicology.com/content/2/1/8.

O`Brien, J., Wilson, I., Orton, T., Pognan, F., 2000. Investigation of the Alamar Blue (resazurin) fluorescent dye for the assessment of mammalian cell cytotoxicity. Eur. J. Biochem. 267, 5421-6.

Ordonez, S., Sastre, H., Diez, F., 2000. Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts. Appl. Catal. B-Environ. 25, 49-58.

Phenrat, T., Long, T. C., Lowry, G. V., Veronesi, B., 2009. Partial oxidation ("aging") and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron. Environ. Sci. Technol. 43, 195-200.

Papp, S., Patakfalvi, R., Dekany, I., 2007. Formation and stabilization of noble metal nanoparticles. Croat. Chem. Acta 80, 493-502.

Raab, C., Simko, M., Fiedeler, U., Nentwich, M., Gazso, A., 2008. Herstellungsverfahren von Nanopartikeln und Nanomaterialien. Institut für Technikfolgen-Abschätzung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften. Nano trust dossiers 6.

Reitbauer, S., 2005. Einfluss pharmazeutischer Hilfsstoffe auf die Plasmamembran von Caco-2 Zellmonolayern ermittelt durch Fluoreszenzdepolarisation, Philosophisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Basel, Dissertation.

Roduner, E., 2006. Size matters: why nanomaterials are different. Chem. Soc. Rev. 35, 583-592.

Santaro, D., de Jong, V., Louw, R., 2003. Hydrodehalogenation of chlorobenzene on activated carbon supported catalysts. Chemosphere 50, 1255-1260.

Schirmer, K., Chan, A. G. J., Greensberg, B. M., Dixon, D. G., Bols, N. C., 1997. Methodology for demonstrating and measuring the phytocytotoxicity of fluoranthene to fish cells in culture. Toxicol. In Vitro 11, 107-119.

Schüth, C., Disser, S., Schüth, F., Reinhard, M., 2000. Tailoring catalysts for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. Appl. Catal. B-Environ. 28, 147-152.

Schüth, C., Kummer, N. A., Weidenthaler, C., Schad, H., 2004. Field application of a tailored catalyst for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. Appl. Catal. B-Environ. 52, 197-203.

Schüth, C., Reinhard, M., 1998. Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water. Appl. Catal. B-Environ. 18, 215-221.

Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M., 2003. Environmental organic chemistry. 2nd ed.., New York, J. Wiley&Sons.

Suarez, S., Coronado, J. M., Portela, R., Martin, J. C., Yates, M., Avila, P., Sanchez, B., 2008. On the preparation of TiO_2-sepiolite hybrid materials for the photocatalytic degradation of TCE: influence of TiO_2 distribution in the mineralization. Environ. Sci. Technol. 42, 5892-5896.

The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004. Nanoscience and nanotechnologies: opprtunities and uncertainties, http://www.nanotec.org.uk/-finalReport.htm.

Tiede, K., Boxall, A. B. A., Tear, S. P., Lewis, J., David, H., Hasselöv, M., 2008. Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. Food Addit. Contam. 25, 795-821.

Tinkle, S. S., Antonini, J. M., Rich, B. A., Roberts, J. R., Salmen, R., DePree, K., Adkins, E. J., 2003. Skin as a route of exposure and sensitization in chronic beryllium disease. Environ. Health Perspect. 111, 1202–1208.

Umweltbundesamt., 2001. Persistent Organic Pollutants (POPs) - bibliographischer Auszug aus den Datenbanken ULIDAT und UFORDAT. http://www.umweltdaten.de/ publikationen/ fpdf-l/2728.pdf.

Urbano, F. J., Marinas, J. M., 2001. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. J. Mol. Catal. A-Chem. 173, 329-345.

Vulćević, Lj., Ivanović, N., Marčić, A., Vučković, A., Popović, N., Vardić, S., 2006. Structural, magnetic, and electrical characteristics of metastable iron oxide nano-sized powders. Mater. Sci. Forum 518, 113-118.

Wanner, R., Wolff, B., Glowacki , F., Kolde , G., Wittig , B., 1999. The loss of desmosomes after retinoic acid treatment results in an apparent inhibition of HaCaT keratinocyte differentiation. Arch. Dermatol. Res. 291, 346-53.

Wiegand, C., Hipler, U.-C., 2009. Evaluation of biocompatibility and cytotoxicity using keratinocyte and fibroblast cultures. Skin Pharmacol. Appl. 22, 74-82.

Wiesner, M. Lowry, G. V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P., 2006. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. Environ. Sci. Technol. July 15, 4336-4345.

Wigginton, N. S., Haus, K. L., Hochella Jr., M. F., 2007. Aquatic environmental nanoparticles. J. Environ. Monit. 9, 1306–1316.

Wiseman Clare, L. S., 2006. Palladium from catalytic converters: exposure levels and human risk. in Zereini, F., Alt, F., 2006. Palladium emissions in the environment: analytical methods, environmental assessment and health effects. Springer. Berlin, Heidelberg, 565-574.

Wong, M. S., Alvarez, P. J. J., Fang, Y.-l., Akcin, N., Nutt, M. O., Miller, J. T., Heck, K. N., 2009. Cleaner water using bimetallic nanoparticle catalysts. J. Chem. Technol. Biotechnol. 84,158-166.

Zereini, F., Alt, F., 2006. Palladium emissions in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.

Zhang, W., 2003. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. J. Nanopart. Res. 5, 323-332.

Zhang, L., Arnold, W. A., Hozalski, R., 2004. Kinetics of haloacetic acid reactions with Fe(0). Environ. Sci. Technol. 38, 6881-6889.

Zhu, B.-W., Lim, T.-T., 2007. Catalytic reduction of chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalyst stability, particle aging, and regeneration. Environ. Sci. Technol. 41, 7523-7529.

Zhu, H., Han, J., Xiao, J. Q., Jin, Y., 2008. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. J. Environ. Monit. 10, 713-717.

Anhang

A1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A549	humane Lungenzelllinie
AK	Aktivkohle
Alamar Blue	7-hydroxy-3H-phenoxazin-3-on-10-oxide sodium salt
ANOVA	analysis of variance between groups
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
A_{Pd}	spezifische Pd-Aktivität
ASAP	accelerated surface area and porosimetry analyzer
BET	Brunauer-Emmett-Teller measurement of the specific surface area
BV2	rodent microglia cell line
CaCo-2	human colon carcinoma cell line
CF	chloroform
CFDA-AM	5-carboxyfluorescein diacetate acetoxymethyl ester
CHC	chlorohydrocarbon
DCF	dichlorofluorescein
DCFH	dichlorofluorescin
DMEM	Dulbecco's Modified Eagle Medium
EDXRF	energy dispersive X-ray fluorescence
EU	Europäische Union
FBS	fetal bovine serum
FESEM	field emission scanning electron microscopy
GAC	granular activated carbon
GC-MS	gas chromatography–mass spectrometry
H_2DCFDA	dichlorofluorescein diacetate
HaCaT	human skin keratinocyte
HDC	hydrodechlorination
HKW	Halogenkohlenwasserstoff
ICP-MS	inductively coupled plasma mass spectrometry
iep	isoelectric point
IndEinlVO	Indirekteinleiterverordnung
in vitro	im Glas, Experimente in künstlicher, kontrollierter Umgebung
in vivo	im lebenden Organismus
MCB	chlorobenzene
Neutral Red	3-amino-7-dimethylamino-2-methylphenazin hydrochloride

Abkürzung	Bedeutung
NOM	natural organic matter
NP	nanoparticle
NZVI	nano-scale zero-valent iron
PBS	phosphate-buffered saline
PDI	polydispersity index
PTFE	polytetrafluoroethylene
PVP	poly(vinylpyrrolidone)
pzc	point of zero charge
Re	Reynolds-Zahl
ROS	reactive oxygen species
RPMI	Roswell Park Memorial Institute cell culture medium
RTgill-W1	rainbow trout gill cell line Waterloo-1
RWE	Rheinisch-Westfälisches Elektrizitätswerk AG
Sc	Schmidt-Zahl
SEM-ESB	scanning electron microscope with energy selective backscattered detector
Sh	Sherwood-Zahl
SHMP	sodium hexametaphosphate
SMSI	strong metal support interactions
SSA	specific surface area
TBHP	tert-butylhydroperoxide
TCE	trichloroethylene
TEM	transmission electron microscopy
TEM-EDX	transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometer
THF	tetrahydrofuran
TX	Texas
UV	Ultraviolettstrahlung
VSA	volumetric surface area
VSA	volumengewichtete Oberfläche des Katalysators
WC	tungsten carbide
WC-Co	cobalt-modified tungsten carbide
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRF	X-ray fluorescence
ZVI	zero-valent iron

A2 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Erläuterung
A_{Pd}	$l\ g^{-1}\ min^{-1}$	spezifische katalytische Aktivität eines Palladiumkatalysators
c_0	$g\ l^{-1}$	Startkonzentration eines HKW in Wasser
c_{Bulk}	$g\ l^{-1}$	Konzentration eines HKW in der Bulkphase
$c_{catalyst}$	$g\ l^{-1}$	Konzentration des Katalysators im Wasser
c_i	$g\ l^{-1}$	Konzentration eines HKW *i*
$c_{i,tab\ water}$	$g\ l^{-1}$	Konzentration eines Matrixbestanteiles *i* in Leitungswasser
c_{OF}	$g\ l^{-1}$	Konzentration eines HKW an der Partikeloberfläche
c_{Pd}	$g\ l^{-1}$	Konzentration des eingesetzten Palladiums
c_t	$g\ l^{-1}$	Konzentration eines HKW in Wasser zum Zeitpunkt t
$\delta_{eff.}$	m	effektive Dicke des stagnanten Grenzfilms um ein Partikel
δ_{Film}	m	Dicke des stagnanten Grenzfilms um ein Partikel
d_p	m	Partikeldurchmesser
D_P	-	Dispersität des Pd auf der Magnetit-Oberfläche
D_W	$m^2\ s^{-1}$	Diffusivität einer Substanz in Wasser
k'_i	$l\ g^{-1}\ min^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient zweiter Ordnung für die Abnahme eines HKW *i*
$k_{liquid\text{-}solid}$	$m\ s^{-1}$	Stofftransportkoeffizient von der Flüssigkeit zum Feststoff
k_m	$m\ s^{-1}$	Stofftransportkoeffizient
$k_{obs.}$	s^{-1}	Reaktionskonstante erster Ordnung (aus Messdaten)
$k_{Reaktion}$	$m\ s^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante der intrinsischen, chemisch kontrollierten Oberflächenreaktion
k_{total}	$m\ s^{-1}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeitskonstante
κ	$S\ m^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit von Lösungen
m_{Pd}	g	Masse an Palladium
Re	-	Reynolds-Zahl
$r_{particle}$	m	Radius des Partikels
σ	%	Standardabweichung
Sc	-	Schmidt-Zahl
Sh	-	Sherwood-Zahl
SSA	$m^2\ g^{-1}$	geometrische spezifische Katalysatoroberfläche

Symbol	Einheit	Erläuterung
$\tau_{1/2}$	min	Halbwertszeit
Δt	min	Zeitdifferenz zwischen zwei Messpunkten
T	°C	Temperatur
τ	min	Verweilzeit des Wassers im Durchflussreaktor
t	min	Probenahme zum Zeitpunkt t
u	m s^{-1}	Sinkgeschwindigkeit
ν	m^2 s^{-1}	Viskosität einer Flüssigkeit
$\dot{V}$	l min^{-1}	Volumenstrom
V_{H2O}	l	Volumen der Reaktionslösung
VSA	m^2 m^{-3}	volumengewichtete Oberfläche des Katalysators
x	m	Entfernung einer Partikeloberfläche zur Bulkphase
x_{Pd}	g_{Pd} $g_{Kat.}^{-1}$	Pd-Gehalt des Katalysators
ζ	mV	Zetapotenzial

Tabelle A1: Zusammenstellung der Daten zur Zellvitalität der Zelllinie RTgill-W1 (im Vergleich zur Kontrolle (gleiche Behandlung der Zellen, jedoch ohne Partikelzugabe)) mit A) metabolische Aktivität, B) Integrität der Zellmembran und C) Integrität der Lysosomen, $\overline{m} \pm \sigma$ (x), n = 3

A

$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Pd/Magnetit			
		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 1,8	98,6 ± 3,8	92,7 ± 3,2	87,3 ± 2,6	100 ± 1,4	95,8 ± 0,3	96,8 ± 3,7	91,3 ± 1,4
	3 d	100 ± 2,6	104,0 ± 2,3	96,9 ± 3,2	101,1 ± 6,7	100 ± 2,6	97,1 ± 2,2	105,7 ± 2,3	99,5 ± 2,9

B

$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Pd/Magnetit			
		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 2,9	95,9 ± 3,8	88,1 ± 5,3	81,7 ± 5,57	100 ± 5,6	96,4 ± 0,2	96,9 ± 6,2	90,6 ± 3,2
	3 d	100 ± 3,9	98,3 ± 4,2	92,8 ± 4,2	95,0 ± 4,67	100 ± 6,0	107,1 ± 2,6	104,7 ± 2,9	100,1 ± 3,1

C

$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] ± σ (x) Pd/Magnetit			
		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 3,1	100,7 ± 1,5	95,2 ± 1,8	94,6 ± 5,36	100 ± 3,5	102,0 ± 2,5	96,7 ± 3,5	97,2 ± 3,0
	3 d	100 ± 6,0	107,1 ± 2,6	104,7 ± 2,9	100,1 ± 3,13	100 ± 6,0	103,2 ± 2,4	106,3 ± 3,5	103,3 ± 3,9

Tabelle A2: Zusammenstellung der Daten zur Zellvitalität der Zelllinie HaCaT (im Vergleich zur Kontrolle (gleiche Behandlung der Zellen, jedoch ohne Partikelzugabe)) mit A) metabolische Aktivität, B) Integrität der Zellmembran und C) Integrität der Lysosomen, $\bar{m} \pm \sigma$ (x), n = 5

A		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 3,3	93,7 ± 3,0	91,2 ± 3,5	91,9 ± 3,3	100 ± 3,3	91,7 ± 2,6	91,2 ± 3,1	87,5 ± 2,9
	3 d	100 ± 2,4	94,8 ± 3,6	93,3 ± 3,0	91,1 ± 5,4	100 ± 2,4	93,9 ± 1,8	94,7 ± 1,0	89,8 ± 2,8

B		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 5,3	96,9 ± 10,8	88,6 ± 7,2	98,3 ± 4,2	100 ± 5,3	87,6 ± 7,0	94,5 ± 7,1	91,3 ± 7,1
	3 d	100 ± 4,6	87,8 ± 3,3	81,7 ± 2,4	88,0 ± 4,8	100 ± 4,6	87,2 ± 2,6	91,4 ± 4,6	84,0 ± 3,4

C		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 6,2	109,0 ± 5,0	107,3 ± 4,5	103,7 ± 4,0	100 ± 6,2	99,9 ± 3,3	97,2 ± 5,3	95,5 ± 7,7
	3 d	100 ± 4,9	109,8 ± 4,0	106,2 ± 2,6	96,9 ± 8,1	100 ± 4,9	104,7 ± 4,1	102,9 ± 3,5	93,4 ± 4,4

Tabelle A3: Zusammenstellung der Daten zur Zellvitalität der Zelllinie CaCo-2 (im Vergleich zur Kontrolle (gleiche Behandlung der Zellen, jedoch ohne Partikelzugabe)) mit A) metabolische Aktivität, B) Integrität der Zellmembran und C) Integrität der Lysosomen, $\bar{m} \pm \sigma$ (x), n = 5

A		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 3,3	95,7 ± 3,3	93,4 ± 1,8	91,3 ± 0,5	100 ± 2,1	96,5 ± 1,6	95,1 ± 2,1	91,3 ± 2,4
	3 d	100 ± 1,4	95,1 ± 2,8	92,4 ± 2,9	93,3 ± 1,0	100 ± 1,4	95,2 ± 0,4	96,3 ± 1,4	91,1 ± 2,2

B		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 4,0	92,1 ± 2,5	84,7 ± 5,3	89,0 ± 2,3	100 ± 3,4	94,3 ± 2,2	92,1 ± 3,2	89,1 ± 4,7
	3 d	100 ± 3,9	88,3 ± 7,5	80,6 ± 3,5	92,8 ± 2,8	100 ± 3,9	87,7 ± 1,6	88,0 ± 4,0	83,0 ± 3,8

C		Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Magnetit				Vitalität der Zellen [%] $\pm \sigma$ (x) Pd/Magnetit			
$c_{Partikel}$ [mg l^{-1}]		Kontrolle	5	10	25	Kontrolle	5	10	25
t	1 h	100 ± 1,3	104,5 ± 2,9	102,0 ± 1,9	99,0 ± 2,0	100 ± 2,9	99,9 ± 2,6	99,3 ± 1,3	96,2 ± 1,0
	3 d	100 ± 1,4	104,0 ± 1,9	102,6 ± 0,8	99,9 ± 3,2	100 ± 1,4	103,3 ± 1,7	102,4 ± 1,5	101,5 ± 2,3

A4 Daten der ROS-Messungen

Tabelle A4: Relative ROS Konzentrationen [%] im Vergleich zur Kontrolle (gleiche Behandlung wie alle anderen Zellen, jedoch Zugabe von H_2O, ohne Partikel) nach 120 min Inkubationszeit, als Positivkontrolle diente TBHP (200 µM), $\overline{m} \pm \sigma$ (x), n = 6

HaCaT							
Magnetit	[%]			**Pd/Magnetit**	[%]		
H_2O	100,0	±	15,5	H_2O	100,0	±	13,4
TBHP	224,4	±	34,9	TBHP	224,4	±	30,0
5 mg l^{-1}	110,2	±	17,8	5 mg l^{-1}	88,3	±	7,3
10 mg l^{-1}	117,4	±	15,2	10 mg l^{-1}	98,1	±	7,1
25 mg l^{-1}	112,2	±	13,7	25 mg l^{-1}	104,4	±	9,0

CaCo-2							
Magnetit	[%]			**Pd/Magnetit**	[%]		
H_2O	100,0	±	9,4	H_2O	100,0	±	9,4
TBHP	181,2	±	12,8	TBHP	181,2	±	12,8
5 mg l^{-1}	100,7	±	8,0	5 mg l^{-1}	109,1	±	15,8
10 mg l^{-1}	112,7	±	8,8	10 mg l^{-1}	122,1	±	7,7
25 mg l^{-1}	106,1	±	4,0	25 mg l^{-1}	119,5	±	6,0

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

- Im besonderen Maße bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. F.-D. Kopinke für die Überlassung des Themas, die exzellente fachliche Betreuung und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit,
- ebenso bei Frau Dr. K. Mackenzie für die hervorragende, herzliche und stets ermutigende Betreuung, die vielen nützlichen Diskussionen und für die Durchsicht der Arbeit,
- und bei Frau PD Dr. K. Schirmer und den Mitarbeitern des Departments für Zelltoxikologie für die nette Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die sehr hilfreichen Diskussionen.
- Herrn Prof. Dr. J. Matschullat danke ich für die offene und anregende Zusammenarbeit und für die Begutachtung der Arbeit.
- Frau K. Lehmann danke ich herzlich für die Unterstützung in experimentellen Belangen.
- Allen Mitarbeitern des Departments Umwelttechnologie danke ich ganz besonders für die sehr kollegiale Arbeitsatmosphäre.

Meiner Familie und meinen Freunden bin ich sehr dankbar dafür, dass sie mich immer in meinem Vorhaben bestärkt und durch die Promotionszeit begleitet haben.

Bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und der Max-Buchner-Forschungsstiftung der DECHEMA bedanke ich mich für die Finanzierung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name:	Heike Hildebrand (geb. Frenzel)
Geburtsdatum:	02. September 1979
Geburtsort:	Räckelwitz
Familienstand:	verheiratet

Schulausbildung

9 / 1986 – 6 / 1992	Grundschule / Paul Bergmann POS Oberlichtenau
9 / 1992 – 6 / 1998	Albert-Schweitzer-Gymnasium Kamenz

Studium

10/ 1998	Beginn des Studiums der Geoökologie an der TU Bergakademie Freiberg
7 / 2000	Diplom-Vorprüfung
1 / 2003 – 6 / 2003	Studium an der NTNU in Trondheim, Norwegen
9 / 2003	Diplom-Hauptprüfung
3 / 2004 – 8 / 2004	Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema: Katalytische Dehalogenierung von halogenorganischen Verbindungen in Grundwasser unter der Leitung von Prof. Dr. F.-D. Kopinke
6 / 2005 – 3 / 2009	Anfertigung der vorliegenden Dissertation

Leipzig, den 31. März 2009

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Frau Dr. Katrin Mackenzie
Herr Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke
Frau PD Dr. Kristin Schirmer

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Leipzig, 31. März 2009

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

Chancen und Risiken von nanoskaligen Katalysatoren zur Wasserreinigung

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau
der TU Bergakademie Freiberg genehmigte Dissertation von
Diplom-Geoökologin
Heike Hildebrand

Angefertigt in den Departments Umwelttechnologie und Zelltoxikologie am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ in Leipzig und im Interdisziplinären Ökologischen Zentrum der TU Bergakademie Freiberg

Einleitung und Zielsetzung

Halogenkohlenwasserstoffe (HKW) sind in Industrieländern weit verbreitete, meist toxische und persistente Wasserschadstoffe. Mit Hilfe des Summenparameters AOX-Wert (adsorbierbare organische Halogenverbindungen) werden die meisten HKW im Wasser unspezifisch erfasst. Die Entfernung der AOX-Bildner ist vor einer geplanten Einleitung von industriellen Abwässern in Kläranlagen zwingend erforderlich. Im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit sollte ein nanoskaliger Palladiumkatalysator für die Anwendung in einem möglichst einfachen Verfahrensansatz entwickelt werden. Grundgedanke war dabei, eine wirkungsvolle Alternative zu den unökonomischen und wenig umweltfreundlichen konventionellen Verfahren der Eliminierung von HKW zu entwickeln (Adsorption an Aktivkohle, Totaloxidation). Die Evaluierung der Chancen und Risiken der neuartigen Nanokatalysatoren beinhaltete auf der einen Seite die Untersuchung des Leistungsvermögens für die reduktive Dehalogenierung von HKW, vor allem aus dem Blickwinkel der Anwendbarkeit für industrielle Abwässer, und auf der anderen Seite die Abschätzung der mit dem Einsatz verbundenen Gefahren für Mensch und Umwelt, welche im Rahmen eines zelltoxikologischen Screenings erfolgen sollten.

Ergebnisse und Diskussion

1. Entwicklung, Charakterisierung und Testung eines nanoskaligen Katalysators

Im Rahmen der Promotionsarbeit wurde ein nanoskaliger Hochleistungskatalysator vom Typ Pd/Magnetit entwickelt, charakterisiert und hinsichtlich seines Leistungsvermögens zur Hydrodehalogenierung von HKW untersucht. Magnetit wurde als Trägermaterial gewählt, da es aufgrund seiner ferrimagnetischen Eigenschaften vergleichsweise leicht aus Suspensionen (auf dem Weg der Magnetoseparation) abscheidbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich Nanomagnetit (d_p = 20-30 nm) hervorragend als Trägermaterial für Pd als katalytisch aktive Komponente eignet. Magnetit konnte verlustfrei mit Pd dotiert werden durch nasschemisches Aufbringen von Pd-Salzen. Es wurden Katalysatoren mit Pd-Gehalten von 0,15 - 5 Ma.-% hergestellt, wobei der mit lediglich 0,15 Ma.-% Pd die höchste spezifische Aktivität aufwies Dieser Katalysator wurde für alle weiteren

Untersuchungen verwendet. Bildgebende Untersuchungen (TEM) bestätigten die typische kristalline Struktur der Magnetitpartikel, konnten jedoch für Pd/Magnetit mit 0,15 Ma-% Pd keine Pd-Cluster auf der Oberfläche abbilden (TEM-EDX). Für die Katalysatoren mit höheren Pd-Gehalten war dies möglich. Mittels CO-Chemisorption wurden die Pd-Dispersitäten gemessen, die mit steigendem Pd-Gehalt erwartungsgemäß durch zunehmende Clusterung abnahmen. Für Pd/Magnetit mit 0,15 Ma-% Pd konnten Pd-Dispersitäten von nahezu 100 % erreicht werden. Es ist daher davon auszugehen, dass die nachfolgend dargestellten Ergebnisse mit diesem Katalysatormaterial annähernd monoatomaren Pd-Strukturen auf der Trägeroberfläche zugeordnet werden müssen.

Die spezifische katalytische Aktivität A_{Pd} von Pd/Magnetit war für die reduktive Hydrodechlorierung (HDC) von Testsubstanzen wie Trichlorethen (TCE) extrem hoch und erreichte Werte bis zu $A_{Pd,TCE} = 22500 \pm 1700$ l g^{-1} min^{-1}. Für die HDC von Monochlorbenzol (MCB) konnte eine spezifische Pd-Aktivität von $A_{Pd,MCB} = 3700 \pm 470$ l g^{-1} min^{-1} gemessen werden. Diese Ergebnisse sind besonders herauszuheben, denn derart hohe katalytische Aktivitäten wurden bisher mit keinem vergleichbaren Pd-Hochleistungskatalysator bei der Hydrodehalogenierung in der Wasserphase erreicht. Die Evaluierung möglicher Stofftransportlimitationen stützt die Annahme, dass die gemessenen katalytischen Aktivitäten rein chemisch kontrolliert waren und reale katalytische Oberflächenreaktionsraten abgebildet wurden.

In Langzeitversuchen mit wiederholter Zugabe von TCE oder MCB in das Reaktionsmedium reduzierte sich die hohe katalytische Anfangsaktivität von Pd/Magnetit sukzessive auf eine immer noch beachtliche Basisaktivität, die dann über mehrere Reaktionszyklen erhalten blieb. Für MCB ergab sich ein ähnliches Verhalten des Katalysators. Bei zwischengeschaltetem Magnetoseparationsschritt und komplettem Austausch des Reaktionsmediums zwischen den einzelnen Reaktionszyklen (diskontinuierlicher Batch-Betrieb eines Reaktors) konnten sehr ähnliche Aktivitätsabstufungen erreicht werden. Der Magnetoseparationsschritt konnte jeweils eine Wiederfindung der Partikel von ≥ 99 % gewährleisten.

2. Untersuchungen zu Einflüssen typischer Abwasserinhaltsstoffe auf den Katalysator

Untersuchungen zum Einfluss von Matrixbestandteilen auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Pd/Magnetit (0,15 Ma.-% Pd) wurden im zweiten Teil der Arbeit durchgeführt. Sowohl das Verständnis der Wirkung von natürlichen Wasserinhaltsstoffen als auch der Wirkung typischer Bestandteile industrieller Abwassermatrices auf das Katalysatorsystem sind Bedingung für eine Anwendung der Methode in der Praxis.

Ergebnisse der HDC von TCE und Chloroform (CF) in unterschiedlich reinen Wässern zeigten, dass selbst Spurenkonzentrationen an Wasserinhaltsstoffen einen deutlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben können. Im Vergleich zur Reaktion in entionisierten Wässern waren die spezifischen Pd-Aktivitäten für die HDC von TCE und CF in Leitungswasser deutlich erniedrigt, allerdings sind die absoluten Werte im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren wie Pd/Al_2O_3 mit $A_{Pd,TCE} = 700$ l g^{-1} min^{-1} und $A_{Pd,CF} = 10$ l g^{-1} min^{-1} immer noch als hoch einzuschätzen. Eine gezielte Vorbehandlung des Leitungswassers durch Entfernung von Kationen und hydrophoben organischen Stoffen führte zum gewünschten Aktivitätsanstieg des Katalysators.

Durch Zugabe von potenziellen Störsubstanzen (Salzen oder organischen Verbindungen, die häufig als Kontaminanten in industriellen Abwässern vorkommen) in laufende HDC-Testreaktionen konnte der direkte Einfluss der Matrixkomponenten auf das Katalysatorsystem beobachtet werden.

Dabei wurden typische Reaktionskinetiken für die HDC von TCE bei unterschiedlichen Graden der Desaktivierung von Pd/Magnetit gefunden und eine Klassifizierung der Matrix-komponenten nach deren Inhibierungsvermögen vorgenommen. Eine Vielzahl der getesteten Ionen zeigte selbst für hohe Testkonzentrationen keinen Einfluss auf den Katalysator. Auch Wasserhärte-Bildner in Konzentrationen bis zu Härtegraden von 15 °dH wirkten sich nicht negativ auf den Katalysator aus.

Für mäßig wirksame Störstoffe wie z. B. Cu^{2+} und I^- wurde eine Herabsetzung der Katalysatoraktivität gefunden, wobei die HDC dennoch bis zu hohen Umsatzgraden erfolgte. Erwartungsgemäß führte die Zugabe von Sn^{2+}, H_2S/HS^-, Pb^{2+} oder Hg^{2+} zum vollständigen Erliegen der HDC. Wässer, die starke Katalysatorgifte enthalten, müssten einer geeigneten Vorbehandlung unterzogen werden oder sind der Reinigung durch Pd-katalysierte HDC nicht zugänglich. Im Vergleich zu anderen Pd-Katalysatoren wie Pd/Al_2O_3 erwies sich Pd/Magnetit als eher unempfindlich gegenüber Br^-. Dies spricht für die Anwendbarkeit von Pd/Magnetit in Hydrodebromierungsreaktionen.

Der Einfluss organischer Lösungsmittel wurde ebenfalls untersucht. Bis zu einem Volumenanteil von 50 Vol.-% Methanol erfolgte die HDC zwar mit erniedrigten aber akzeptablen Reaktionsgeschwindigkeiten vollständig.

Mit Blick auf die Anwendung von Pd/Magnetit konnten zwei Reaktorkonzepte im Labormaßstab erfolgreich getestet werden: ein Batch-Reaktor und ein kontinuierlich durchströmter Rohrreaktor. Die Katalysatorabtrennung aus dem gereinigten Wasser konnte für beide Reaktoren durch Magnetoseparation mit hoher Effizienz realisiert werden (≥ 98 % Wiederfindung der eingesetzten Nanokatalysatoren).

3. Untersuchungen zu potenziellen Risiken von Pd/Magnetit-Nanokatalysatoren

Anhand eines zelltoxikologischen Screenings, bei dem die Nanopartikel Magnetit und Pd/Magnetit (0,15 Ma.-% Pd) auf ihre Wirkung auf lebende Zellen untersucht wurden, sollten erste Aussagen zum Risikopotenzial der Partikel auf Mensch und Umwelt (Simulation eines „Worst-Case-Szenarios“, d. h. Versagen der Partikelabscheidung und ungehinderter Eintrag in die Umwelt) ermöglicht werden.

Weder für Magnetit noch Pd/Magnetit konnte eine akute Zelltoxizität für Kiemenzellen der Regenbogenforelle (RTgill-W1) für relativ hohe Partikelkonzentrationen von 5-25 mg l^{-1} festgestellt werden. Untersuchungen mit humanen Hautzellen (HaCaT) und Darmzellen (CaCo-2), die zur Simulation von Arbeitsplatzexposition und Partikelaufnahme über die Nahrung dienen, wurden sehr ähnliche Ergebnisse gefunden wie für RTgill-W1. Die humanen Zelllinien erwiesen sich als etwas sensitiver gegenüber den getesteten Partikeln, jedoch konnte auch hier keine akute, dosisabhängige toxische Wirkung der Partikel gefunden werden. Insbesondere für die untersuchten Fischzellen konnte der Trend beobachtet werden, dass eine anfänglich leichte Beeinträchtigung der Zellvitalität nach Partikelzugabe (1 h Exposition) bei längerer Expositionszeit (3 Tage) nicht mehr messbar war. Ähnliche Ergebnisse wurden für die humanen Zelllinien gefunden. Untersuchungen zur partikelinduzierten Bildung reaktiver Sauerstoffspezies in den

humanen Zellen erbrachten ebenfalls einen negativen Befund. Da die Gefahr einer chronischen Exposition gegenüber den Partikeln nahezu ausgeschlossen werden kann (geschlossene Reaktorsysteme), scheinen die Risiken insgesamt beherrschbar zu sein.

Obwohl Langzeitwirkungen der Partikel in einem Organismus mit Hilfe dieses toxikologischen Screenings nicht vorhersagbar sind, stimmen die Ergebnisse insgesamt optimistisch und stützen die Einschätzung, dass die nützlichen Eigenschaften der Pd/Magnetit-Nanokatalysatoren - die hoch effiziente Eliminierung von Wasserschadstoffen - die Risiken des Partikeleinsatzes überwiegen.