

Nanotechnik in der Wasserpraxis: Effiziente Lösungen für die Zukunft

Bericht von der Veranstaltung nano meets water IV bei Fraunhofer UMSICHT

H. Lyko*

Bereits zum vierten Mal trafen sich Wissenschaftler und Fachleute aus der Industrie im Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT in Oberhausen, um über neue Entwicklungen, Chancen und Risiken der Nanotechnologie für die Wasserpraxis zu diskutieren. Dabei ging es nicht nur um wissenschaftliche Erkenntnisse und technologische Entwicklungen, sondern auch um das richtige Markteinführung. Denn wie der stellvertretende Institutsleiter, Prof. Gorge Deerberg, einleitend ausführte, gelingt die Markteinführung von Technologien, die Risiken bergen, nur, indem man der Gesellschaft diese mitteilt und erklärt.

1. Neue Membranen für industrielle Anwendungen

Der Begriff Nanotechnik in der Wasseraufbereitung impliziert immer auch die Entwicklung von nanostrukturierten oder mit Nanoelementen versehenen Membranen. Prof. Claudia Staudt vom Chemiekonzern BASF, der unter anderem seit Jahrzehnten Entwicklung und Herstellung typischer Membranpolymere betreibt, zeigte jüngere Entwicklungen neuer Polymermembranen mit definierten Nanoporen oder integrierten Nanopartikeln. So wurde bereits 2007 am Helmholtzzentrum Geesthacht ein neues Verfahren zur Herstellung von Membranen entwickelt, bei dem sich eine dünne, trennaktive Schicht innerhalb weniger Sekunden durch Selbstorganisation von amphiphilen Block-Copolymeren aus Styrol und 4-Vinylpyridin bildet, so dass eine sehr regelmäßige Struktur aus parallelen, senkrecht zur Oberfläche orientierten, zylindrischen Kanälen mit einer effektiven Porenweite von etwa 8 nm entsteht /1/. Durch anschließende Phasenseparation in einem Nichtlösungsmittel (Wasser) entsteht die schwammartige Unterstruktur. An der Universität von Minnesota, USA, wurde ein Gemisch aus Polymeren in Gegenwart eines Moleküls polymerisiert, das zwar ebenfalls in der Monomerlösung löslich ist, aber nicht kompatibel ist mit dem sich bildenden Polymer. Aus der durch Mikrophasenseparation entstehenden vernetzten, gleichmäßig strukturierten Schicht wird der nicht kompatible Stoff durch einen chemischen Ätzprozess wieder herausgelöst. Dadurch entstehen durchgehende Nanoporen /4/. An der Universität von Alberta in Kanada wurden Dünnschichtkompositmembranen für Wasseranwendungen her-

gestellt, bei denen mit Säure behandelte, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWNT) in die Unterstruktur und Silbernanopartikel in die dünne trennaktive Schicht eingearbeitet sind. Die MWNT in einer Massenkonzentration von 5% bewirken eine um gut 20 % höhere Wasserpermeabilität und die Silbernanopartikel eine Verringerung der Anhaftungsneigung für Bakterien, so dass die Gefahr des Biofouling eingeschränkt ist /3/.

Dünnschichtkompositmembranen aus Polyamid auf einer Stützschiicht aus Polysulfon, bei denen nanoskalige Zeolithpartikel in die trennaktive Schicht eingebracht sind, wurden 2010 im Markt für Meer- und Brackwasserentsalzung eingeführt vom californischen Unternehmen nanoH₂O /4/.

2. Nanotechnische Materialien und Verfahren

Viele technische Innovationen im Bereich der Nanotechnologie sind der Natur abgeschaut, oder man setzt, wie nachfolgend beschrieben, natürliche Phänomene technologisch ein. Ein Beispiel dafür sind Bakterienarten, die über eine bestimmte, gitterförmige Zellwandstruktur, so genannte S-Layer, verfügen. Am Helmholtzzentrum Dresden Rossendorf (HZDR) untersuchten Dr. J. Raff und Mitarbeiter die mikrobiologische Diversität an einer Uranabfallhalde, um Wechselwirkungen von Bakterien mit dem Uran festzustellen. Dort fand man auch Bakterien, die über solche Schichten aus Proteinen und Polysacchariden oder Glycoproteinen verfügen, deren Untereinheiten zu einer tetra- oder hexagonalen Struktur zusammengelagert sind. Am HZDR kann man diese Strukturen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie sichtbar machen (s. Abb. 1). Bei Bakterien dient die S-Layer offenbar dem Schutz gegenüber aggressiven Umweltbedingungen. Sie sind in der Lage, bestimm-

te Ionen oder Moleküle zurück zu halten oder bestimmte Enzyme an sich zu binden. Diese besonderen Eigenschaften will man sich durch Immobilisierung solcher Bakterien auf Trägermaterialien in der Wasserbehandlung zunutze machen. So lassen sich damit metallselektive Filtermaterialien, Metall- oder Metalloxidkatalysatoren oder Biosensoren realisieren. Ein Beispiel ist die Bindung von TiO₂- oder ZnO- Nanopartikeln mit Hilfe einer S-Layer auf einem Träger, beispielsweise einem Streckgitter, um damit eine photokatalytische Wasserreinigung vorzunehmen.

Auf dem Symposium „nano meets water“ III berichtete Volkmar Keuter von UMSICHT über die Modifikation metallischer Mikrosiebe mit TiO₂- und Silber Nanopartikeln zur Kombination aus Filtration und photokatalytischem Abbau gelöster Wasserinhaltsstoffe /5/. Die Arbeiten, die im Rahmen des Projektes NanoPurification durchgeführt wurden und werden, haben mittlerweile zum Bau einer Pilotanlage geführt. Dr. Christoph Bohner vom Projektpartner Enviro Chemie bestätigte, dass sowohl die Fertigung der Mikrosiebe als auch Techniken zur Beschichtung mit Nanopartikeln mittlerweile ausgereift sind. Erste Kombimodule, die das Mikrosieb aufnehmen und in denen LEDs das UV-Licht für den photokatalytischen Abbau liefern, sind gebaut und befinden sich in der Testphase. Die in Abb. 2 gezeigte Anlage, die sich ebenfalls noch in der Testphase befindet, wurde für eine Permeatleistung von etwa 200 l/h konzipiert.

3. Nanostrukturierung von Oberflächen

Nanostrukturierte Oberflächen, die in der Wassertechnik Anwendung finden, können verschiedene Eigenschaften aufweisen. Wie Dr. Ilka Gehrke, UMSICHT, zeigte, sind chemisch aktive wie chemisch

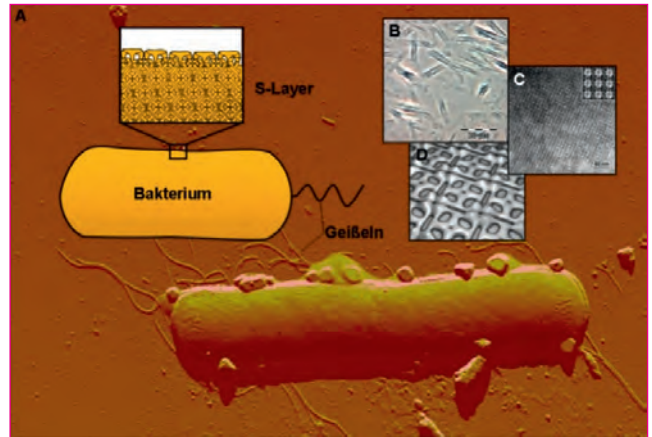
*Dr.-Ing. Hildegard Lyko
Dortmund, Tel. 0231-730696



inaktive Oberflächen möglich. Die chemisch inaktiven Oberflächen bewirken beispielsweise einen erhöhten Verschleißschutz, wirken reibungsmindernd, wasser- oder ölbweisend oder bieten eine mechanische Barriere gegen korrosive Angriffe. Chemisch aktive Oberflächen können absorptive oder katalytische Eigenschaften haben oder Bakterien abtöten. Diverse nanostrukturierte Oberflächen werden mittlerweile in marktfähigen Produkten realisiert, unter anderem in wasserabweisenden Oberflächen auf Flugzeugtragflächen oder Windrädern zur Verringerung der Eisbildungsneigung, in reibungsmindernden Oberflächen (Haifischhaut), bei Wandfarben, die den Lotuseffekt imitieren, aber auch in mit Nanopartikeln beschichteten textilen Filtermedien.

Die neusten Entwicklungen bei UMSICHT spielen eine wichtige Rolle bei der Verfügbarkeit von Mikrosieben, die original zur Filtration oder Emulgierung eingesetzt oder, wie vorab erwähnt, mit Nanopartikeln modifiziert werden können. Es handelt sich um ein neues Herstellungsverfahren mittels Ultrakurzpuls-lasern, durch die Mikrostrukturen, die teilweise kleiner sind als 1 µm, in relevanten Bearbeitungsgrößen und Prozesszeiten hergestellt werden können. Abb. 3 gibt zeigt ein auf diesem Wege hergestelltes Mikrosieb. Der wesentliche Effekt der stark verringerten Pulsdauer des Lasers liegt darin, dass keine Wärmeleitung in das umgebende Material mehr stattfindet und so auch kein Material in der Umgebung der Bearbeitungszone geschädigt wird. Dadurch lassen sich geringere Dimensionen mit einer hohen Oberflächengüte realisieren. Da die Materialabtragung durch Verdampfen erfolgt, ist auch die Bearbeitung von Materialien möglich, die bisher mit Lasersystemen nicht oder nur schlecht bearbeitet werden konnten. Auch Verbundwerkstoffe können „gebohrt“ werden, ohne das Gefüge zu beeinflussen.

Axel Rosenhahn, Professor für Analytische Chemie an der Ruhruniversität Bochum, erforscht mit seiner Gruppe die Wechselwirkungen zwischen technischen Oberflächen und maritimen Organismen und Zellen. Daraus werden Maßnahmen abgeleitet zur Eindämmung beziehungsweise Kontrolle des Biofouling an Schiffsrümpfen und anderen Oberflächen, die sich unter Wasser befinden. Marine Organismen verfügen über verschiedene Strategien, Oberflächen für die Besiedelung „auszuwählen“ und an diesen zu haften. Eine Übersicht über diese Mechanismen, im Einzelnen verdeutlicht an Zoosporen, das sind die asexuellen Fortpflanzungseinheiten vieler Algen, und Seepockenlarven, wird in dem frei erhältlichen Artikel /6/ gegeben. Die Ansiedlungsmechanismen wurden beispielsweise mit



A: Das Bakterium *Lysinibacillus sphaericus* JG-A12 als rasterkraftmikroskopisches Bild. Das Schema zeigt die quadratische Anordnung seiner S-Layer-Proteine auf der Zelloberfläche.
 B: Isolierte S-Layer im Lichtmikroskop
 C: Transmissionselektronenmikroskopisches (TEM) Bild des S-Layers. Das kleine Bild stellt eine berechnete Rekonstruktion des Proteingitters dar.
 D: 3D-Schema des S-Layers von *Lysinibacillus sphaericus* JG-A12
 Abb. 1: Struktur der bakteriellen S-Layer (Bild: Helmholtzzentrum Dresden-Rossendorf)

holografischen 3D-Aufnahmen genau analysiert. Unter anderem zeigten sich verschiedene Bewegungsmuster der Organismen in der Nähe der Oberfläche beziehungsweise auf ihr, die von den Oberflächeneigenschaften abhängen. Foulingminimierung kann auf dreierlei Weisen geschehen: durch eine toxische Beschichtung, die den Organismus beim Auftreffen auf die Oberfläche abtötet, und/oder durch eine Oberfläche, an der die Haftkräfte so gering sind, dass angelagerte Organismen durch Strömungskräfte (die Fortbewegung eines Schiffes) sofort wieder abgelöst werden. Bei letzterem spricht man von selbstreinigenden Oberflächen. Nano- und Mikrostrukturen können sowohl die Ansiedlung von Organismen verhindern als auch deren Ablösung erleichtern. Dünne Filme mit solchen Oberflächen wurden durch schichtweises Aufsprühen von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten (Polyacrylsäure und Polyethylenimin) erreicht (s. /7/). Durch Variation des pH-Wertes wurden die Strukturen variiert, und durch chemische Modifikation mit Polyethylenglycol und Tridecafluoroctyl-

PASSAVANT KAMMER- & MEMBRANFILTERPRESSEN

IN DEN FORMATEN 470 x 470 MM BIS 2500 x 2500 MM
 IN SEITENHOLM- ODER BRÜCKENAUSFÜHRUNG.

Für die oben benannten Baureihen stehen Ihnen verschiedene Automatisierungseinrichtungen zur Verfügung:

- Motor- oder Handhydraulik
- Plattenverschiebeeinrichtung
- Tropfbleche (manuell oder automatisch)
- Filtertuchreinigungseinrichtungen
- Automatische Kuchenlösesysteme
- Filterkuchenwäsche
- Tropfdichte Plattenpakete

BILFINGER PASSAVANT WATER TECHNOLOGIES
www.water-bilfinger.com

Passavant-Geiger-Straße 1 · 65326 Aarbergen



Passavant-Geiger heißt jetzt
 Bilfinger Passavant
 Water Technologies





Abb. 2: Pilotanlage zur kombinierten Wasserfiltration mit photokatalytischem Schadstoffabbau (Bild: EnviroChemie GmbH)

triethoxysilan wird die Benetzbarkeit verändert. Die Strukturen, die man auf diesem Weg erzeugt, ähneln denen der Haut von Walfischen. Es zeigte sich, dass die Ansiedlung durch Strukturen besonders erschwert wird, deren Abmessungen knapp unter denen des siedelnden Organismus' liegen, während eine besonders leichte Ablösung durch Nanostrukturen hervorgerufen wird. Letztere werden auch hervorgerufen durch so genannte Hydrogele, die eine mikrometerdünne Schicht zwischen der zu schützenden Oberfläche und Seewasser ausbilden.

4. Risikobewertung und Toxizitätsanalyse

Das Umweltbundesamt in Dessau ist in verschiedenen Fachbereichen mit der Analyse und Bewertung von nanotechnischen Verfahren und Produkten befasst. Dr. Wolfgang Dubbert zeigte Auszüge aus jüngeren nationalen und internationalen Forschungsvorhaben, in denen die Nachhaltigkeit der Nanotechnologie untersucht wird beziehungsweise gefördert werden soll. Im jüngst abgeschlossenen Projekt NachhaltigkeitsCheck (Details s. /8/) wurde ein Instrument erarbeitet, mit dem im Rahmen einer betriebsinternen Selbstevaluierung frühzeitig Risiken und Herausforderungen für die Markteinführung von Nanoprodukten identifiziert werden können. Dabei werden für bestimmte Fallbeispiele eine Vielzahl von Schlüsselfaktoren, zu denen beispielsweise der CO₂-Fußabdruck, die Lebenszykluskosten, eine Risikoabschätzung, aber auch gesellschaftliche Faktoren wie die Möglichkeit der Forschungsförderung zählen, in eine SWOT-Matrix eingetragen. Auf internationaler Ebene hat sich eine OECD Working Party on Nanomanufactured Materials gebildet, die ebenfalls bekannte Anwendungen von Nanomaterialien nach ähnlichem Muster untersucht und bewertet.

Zur Betrachtung der Toxizität von Nanopartikeln wurden schon vielfache Untersuchungen zur Aufnahme über die Atemwege durchgeführt, und zwar sowohl in vivo, d.h. an Lebewesen (sehr oft

Ratten, s. auch /9/) als auch in vitro, nämlich an Makrophagen. Makrophagen sind die Zellen im Atemtrakt, die diese Nanopartikel aufnehmen. Die IBE R&D GmbH in Münster, vertreten durch Prof. Martin Wiemann, beschäftigt sich mit der biologisch-toxikologischen Bewertung von mikro- und nanoskaligen Partikeln, und zwar sowohl mit luftgetragenen als auch mit Nanopartikeln in der aquatischen Umwelt. Für die Untersuchung der Toxizität von Wasserverunreinigungen existiert eine Reihe von Tests an Algen, Daphnien (Wasserflöhe), Wasserlinsen, Fischen und Fischeiern, deren Eignung für Untersuchungen mit Nanopartikeln betrachtet wurde. So sinken die Überlebensraten von Daphnien und Zebrafischen bei steigender Konzentration an Nanosilber, Nanokupfer und Ceroxid steil ab. Bei Daphnien beobachtet man eine Behinderung der Häutung bei den Jungtieren in Gegenwart von Nano-TiO₂, weil sich die Nanopartikel auf der Außenhaut der Tierchen anlagern /10/.

6. Nanotechnisch optimierte Komponenten

„Membranen mit Poren wie Perlen auf einer Schnur“, so lautete die vielversprechende Charakterisierung von Mikrosieben auf einer Membrantagung vor einigen Jahren. Die extrem enge Porengrößenverteilung in Verbindung mit geringer Materialstärke und geringem Durchflusswiderstand verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten und eine drastische Reduzierung von Energie- und Platzbedarf gegenüber herkömmlichen Membrananlagen. In der Praxis haben sich Mikrosiebe aber nur in wenigen Anwendungen durchgesetzt. Das liegt zum einen daran, dass ihre Poren immer noch über einem Mikrometer liegen, und dass die Fabrikation durch Abformung oder ein photolithografisches Verfahren relativ aufwändig ist. Prof. Werner Goedel von der TU Chemnitz zeigte, wie man Mikrosiebe aus einem aushärtbaren Öl mit submikronen Porendurchmessern herstellt. Der Ablauf während der Herstellung, über die hier in der Zeitschrift schon berichtet

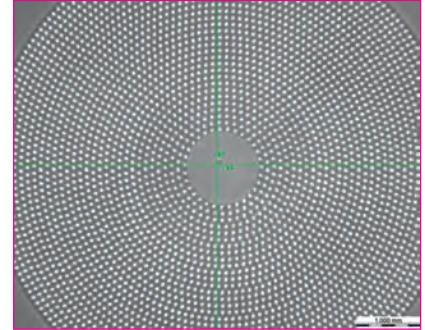


Abb. 3: Durch Ultrakurzpulslasern hergestelltes Mikrosieb (Foto: Fraunhofer UMSICHT)

wurde /11/, ist in Abb. 4 schematisch dargestellt. Als Partikel wurden Kieselgelperlen verwendet. Während der Vorteil der auf diese Weise hergestellten Siebe in den sehr dicht nebeneinanderliegenden, submikronen Poren liegt, besteht der Nachteil der nur rund 300 nm dicken Schicht in der geringen mechanischen Stabilität. Zur Lösung dieses Problems wurden die nach dem in Abb. 4 dargestellten Prinzip hergestellten Mikrosiebe auf gröbere Mikrosiebe aufgebracht, so dass dieser Verbund für die weitere Handhabung stabil genug ist /13/.

Am Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik werden Mikro- und Nanosensoren für eine Vielzahl von Messaufgaben in Natur- und Umweltschutz, in der Gas- und Flüssigkeitsanalytik und für die medizinische Diagnostik entwickelt. Björn Albrecht stellte schmalbandige UV-Detektoren zur Überwachung von UV-Strahlern auf der Basis von Aluminiumgalliumnitrid (AlGaN) vor. Diese Halbleiterdetektoren sind hochempfindlich im UV-Spektralbereich, und die Bandlücke, d.h. der Wellenlängenbereich, in dem Licht absorbiert wird, lässt sich über den Aluminiumanteil einstellen. Solche Sensoren werden beispielsweise eingesetzt zur spektral aufgelösten Überwachung von UV-Strahlern zur Wasserentkeimung.

7. Nanotechnologie aus der Sicht des Investors

Die Nanotechnologie ist ein Wirtschaftszweig mit einem enormen Marktsteigerungspotenzial. Nach den Analysen verschiedener Institute hat sich das Marktvolumen von nanotechnologisch hergestellten Produkten von etwa 40 Milliarden US\$ in 2000 bis etwa 250 Milliarden US\$ in 2010 erhöht, und für das Jahr 2020 erwartet man eine Steigerung auf etwa 3 Billionen US\$. Diese Entwicklung ist Grund genug für einen spezialisierten Kapitalgeber wie die Nanostart AG, in junge Unternehmen zu investieren, die solche Technologien nutzen und weiter entwickeln. Dr. Hans Joachim Dürr erläuterte, welche Vorteile

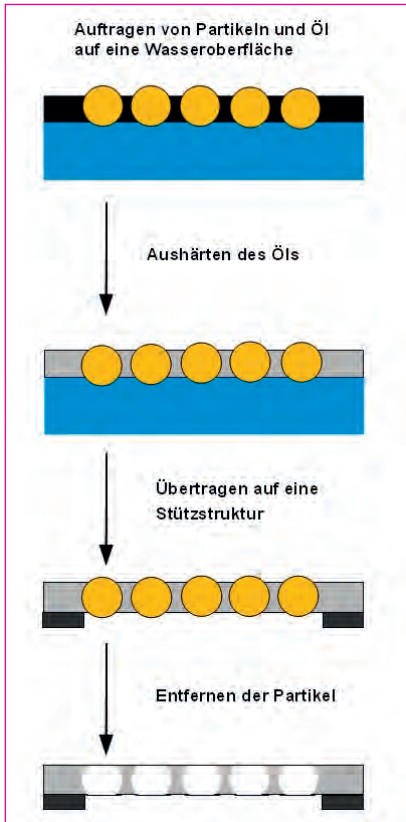


Abb. 4: Schema der Herstellung von porösen Membranen über partikelassistierte Benetzung, Aushärten des Öls, Übertragen der Komposit-schicht und Entfernen der Partikel (nach /12/)

die Finanzierung junger Unternehmen mit Venture-Kapital im Gegensatz zu Krediten hat, und welche Risiken für den Investor noch bestehen. Venture Kapital ist Eigenkapital, d.h. der Kapitalgeber wird Miteigentümer des Unternehmens. Damit besteht ein dringendes Interesse am wirtschaftlichen Erfolg des Unternehmens. Der Venture-Kapital-Investor beurteilt deshalb vor einer Investitionsentscheidung nicht nur die Technologie und den zu erschließenden Markt, sondern vor allem auch das Management des zu unterstützenden Unternehmens. Zum Portfolio der Nanostart AG gehört unter anderem auch der Spezialist für nanokeramische Flachmembransysteme, die ItN Nanovation AG.

Literatur:

/1/ Peinemann, K.-V.; Abetz, V.; Simon, P.F.: Asymmetric superstructure formed in a block copolymer via phase separation; *nature materials* Vol. 6 (2007), 992 – 996; DOI: 10.1038/nmat2038
 /2/ Seo, M.; Hillmyer, M.A.: Reticulated Nanoporous Polymers by Controlled Polymerization-Induced Microphase Separation; *Science* 336 (2012), 1422 – 1425. DOI: 10.1126/science.1221383
 /3/ Kim, E.-S.; Hwang, G.; El-Din, M.G.; Liu, Y.: Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment; *Journal of Membrane Science* 394-395 (2012), 37 – 48. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.11041
 /4/ Kurth, C.J.; Burk, R.L.; Green, J.: Improving Seawater Desalination with Nanocomposite Membranes; *IDA Journal*, 3rd quarter 2010, 26 -31

/5/ Lyko, H.: Nanotechnologie in der Wassertechnik – Bericht vom III. Symposium „nano meets water“ bei Fraunhofer UMSICHT; *F&S Filtrieren und Separieren* 26 (2012) Nr. 1, S. 11- 15

/6/ Rosenhahn, A.; Sendra, G.H.: Surface Sensing and Settlement Strategies of Marine Biofouling Organisms; *Biointerphases* (2012) Vol.7, 63; DOI 10.1007/s13758-012-0063-5

/7/ Cao, X.; Pettitt, M.E.; Wode, F.; Arpa Sancet, M.P. Fu, J.; Ji, J.; Callow, M.E.; Callow, J.A.; Rosenhahn, A.; Grunze, M.: Interaction of Zoospores of the Green Alga *Ulva* with Bioinspired Micro- and Nanostructured Surfaces Prepared by Polyelectrolyte Layer-by-Layer Self-Assembly; *Advanced Functional Materials* 2010, 20, 1984-1993. DOI 10.1002/adfm.201000242

/8/ Möller, M.; Groß, R.; Moch, K.; Prakash, Pistner, C.; Küppers, P.; Spieth-Achtnich, A.; Hermann: Analyse und strategisches Management der Nachhaltigkeitspotenziale von Nanoprodukten – NachhaltigkeitsCheck von Nanoprodukten, *Endbericht Ökoinstitut Texte 15/2012*, als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4276.html> verfügbar

/9/ Lyko, H.: Nanomaterialien am Arbeitsplatz: Herausforderung für den Arbeitsschutz?; *F&S Filtrieren und Separieren* 25(2011) Nr.4, S. 230 – 232

/10/ Dabrunz, A.; Duester, L.; Prasse, C.; Seitz, F.; Rosenfeldt, R.; Schilde, C.; Schaumann, G.E.; Schulz, R.: Biological Surface Coating and Molting Inhibition as mechanisms of TiO2 Nanoparticle Toxicity in *Daphnia magna*; *PLoS ONE* 6(5) 2011, e20112. DOI: 10.1371/journal.pone.0020112

/11/ Goedel, W.: Neue Art von Mikrosieben; *F&S Filtrieren und Separieren* 26 (2012) Nr. 4, 253

/12/ Goedel, W.: Von partikelassistierter Benetzung zu porösen Membranen; *Nachrichten aus der Chemie* 54 Juli/August 2006

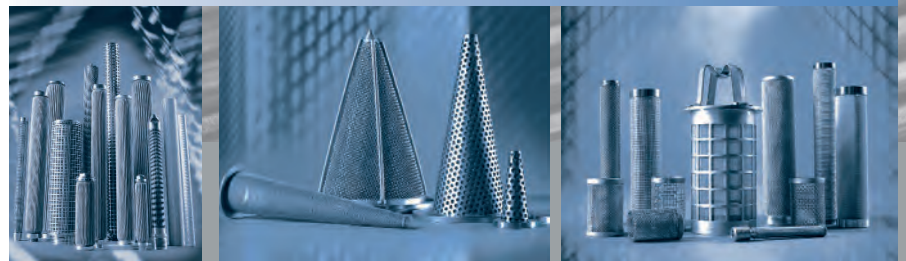
/13/ Yan, F.; Ding, A.; Gironès, M.; Lammerding, R.G.H.; Wessling, M.; Böger, L.; Vilsmeier, K.; Goedel, W.: Hierarchically Structured Assembly of Polymer Microsieves, Made by a Combination of Phase Separation Micromoulding and Float-Casting; *adv. Materias* 24 (2012), 1551 – 1557. DOI: 10.1002/adma.201104642



High Filtration

Nur das Beste kommt durch

PACO Spinpack-Siebe



In der Filtertechnik ist es wie überall im Business: Nur die Besten kommen durch. PACO zählt bereits seit 5 Jahrzehnten zum Feinsten, was die Filter-Technik mit Elementen und Komponenten aus Metalldrahtgeweben,

Metallfaservliesen, Spaltrohren, Lochblechen, u. v. a. zu bieten hat. Ganz gleich, wie Ihr Bedarf aussieht: PACO garantiert Ihnen immer Highest Filtration Value – ganz individuell.

Info anfordern:
www.paco-online.de
 eMail: info@paco-online.de
 Tel.: +49-66 63-978-0
 Fax: +49-66 63-91 91 16

PACO
 Paul GmbH & Co.
 P.O. Box 1220
 36396 Steinau a.d. Straße
 Germany

