

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart Abschlussbericht
3a. Titel des Berichts Thermische Behandlung der Kompositmaterialien im Projekt ProCycle	
3b. Titel der Publikation Impact of nanocomposite combustion aerosols on A549 cells and a 3D airway model (geplant)	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Teuscher, Nadine Baumann, Werner	5. Abschlussdatum des Vorhabens September 2018
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) Hufnagel, Matthias; Teuscher, Nadine; Wingert, Nadja; Garcia-Käufer, Manuel; Hübner, Christof; Berger, Markus; Krebs, Tobias; Gminski, Richard; Stapf, Dieter; Hartwig, Andrea (geplant)	6. Veröffentlichungsdatum --
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen	7. Form der Publikation Geplant in Fachzeitschrift
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	9. Ber. Nr. Durchführende Institution --
	10. Förderkennzeichen ^{*)} 03XP0009F
	11a. Seitenzahl Bericht 46
	11b. Seitenzahl Publikation --
	12. Literaturangaben 28
	14. Tabellen 9
	15. Abbildungen 26
16. Zusätzliche Angaben --	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) --	
18. Kurzfassung In ProCycle wurde die Gesundheitsrelevanz von Stäuben beurteilt, die bei der werkstofflichen oder thermischen Verwertung von Nanokompositen entstehen. In diesem Bericht werden die Arbeiten vorgestellt, die hinsichtlich einer thermischen Verwertung von nanomaterialhaltigen Kunststoffen durchgeführt wurden. Das umfasst einen Überblick zur Kunststoffverwertung in Deutschland, Grundlagenuntersuchungen zu den eingesetzten Nanomaterialien (TiO ₂ , CuO, CNTs), sowie Abbranduntersuchungen der Kunststoff-Matrizes und Nanokomposite. Die Versuche wurden im Labormaßstab durchgeführt, was den Vorteil bietet, dass verschiedene Parameter flexibel geändert und an erhaltene Erkenntnisse angepasst werden konnten. Die eingesetzte Messtechnik umfasst Partikelanalytoren, wie Mobilitätsanalysator und elektrischer Niederdruckimpaktor, Mikroskopie, wie Trans- und Rasterelektronenmikroskopie und Filterproben zur offline Analyse. Zusätzlich zur umfassenden physiko-chemischen Charakterisierung der entstehenden Verbrennungsaerosole wurde ein Online Expositionssystem an den Versuchsaufbau angekoppelt, mit dem menschliche Lungenzellen an der Gas-Flüssigkeits-Grenzschicht gegenüber Aerosolen exponiert werden konnten. Dabei wird das Verbrennungsaerosol auf 37 °C und 85 % relative Feuchte konditioniert und anschließend über die Zellen geleitet, wo sich im Aerosol enthaltene Partikel abscheiden können. Die Dosis, die auf die Zellen aufgebracht wird, wurde mithilfe der Partikelanalytoren bestimmt.	
19. Schlagwörter Polymere Nanokomposite, Kunststoff-Komposite, thermische Verwertung, Nanopartikel, Aerosol, Air-Liquid Interface, Expositionssystem, Partikelmesstechnik	
20. Verlag --	21. Preis --

^{*)} Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Inhalt

I.	Kurzdarstellung	2
II.	Eingehende Darstellung	7
II.1	Kunststoffe und Komposite	7
II.1.1	Verwertungswege	8
II.1.2	Aktuelle Situation der Stoffströme	9
II.1.3	Polymere Nanocomposites	11
II.2	Aufbau, Material und Methoden	13
II.2.1	Eingesetzte Nanomaterialien	13
II.2.2	Eingesetzte Kunststoffe	14
II.2.3	Versuchsaufbau zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Nanopartikeln, Kunststoffen und Kunststoffkompositen	17
II.2.4	Expositionsuntersuchungen nach der Verbrennung	19
II.3	Ergebnisse	24
II.3.1	Grundlagenuntersuchungen der Nanopartikel	24
II.3.2	Ergebnisse der Verbrennungsversuche der Nanocomposites	29
II.3.3	Expositionsuntersuchungen nach der Verbrennung	35
II.4	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	39
II.5	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	39
II.6	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses	39
II.7	Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	39
II.8	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	41
II.9	Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse	41
II.10	Literaturverzeichnis	43

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Das Projekt ProCycle (Förderkennzeichen 03XP0009F) hatte zur Aufgabe zu erforschen, wie Feinstäube aus Recyclingprozessen oder bei der energetischen Verwertung von Nanokompositen (engl. Nanocomposites NC) entstehen und wie diese im unteren Mikrometerbereich toxikologisch zu bewerten sind. Hintergrund und Motivation dieser Aufgabenstellung war, dass es zwar bereits eine Vielzahl von Untersuchungen zu isolierten Nanopartikeln und deren toxikologischen Effekte gibt, es allerdings noch nicht betrachtet wurde, ob Nanopartikel, die in einer Kunststoffmatrix gebunden sind, weitere und unter Umständen andere Effekte bei der mechanischen oder thermischen Behandlung hervorrufen. Die Untersuchungen bezogen sich auf die zwei bedeutenden Verwertungswege: energetische und werkstoffliche Verwertung. Beide Prozessarten wurden im Labormaßstab nachgestellt und die entstehenden Produkte im unteren Mikrometerbereich separiert sowie den toxikologischen Untersuchungen zugeführt. Dabei wurden sowohl human- als auch ökotoxikologische Untersuchungen durchgeführt, die jeweils den einzelnen Schlussberichten zu entnehmen sind. Zur Darstellung der thermischen Verwertung wurde ein Verbrennungsprozess für gemahlene Nanokomposite beim KIT-ITC aufgebaut, der sowohl die Möglichkeit zur online Bestimmung der Partikelgrößenverteilung als auch zur Sammlung von Probenmaterial für offline Analysen bietet. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Ergebnissen während der Projektlaufzeit musste auch die Möglichkeit der partikelfreien Gasphasenbeprobung geschaffen werden. Ein weiteres Ziel bestand darin, die werkstoffliche Verwertung bei Vermahlung mithilfe einer Mühle der Firma Pallmann nachzustellen und durch geeignete Messstellen und Zugänge für Inline-Beprobung zu versehen. Dabei wurden die kritischen Punkte für Emissionen identifiziert und der Prozess in Bezug auf Arbeitsschutzmaßnahmen transparent gemacht. Im Zuge der Prozessbeurteilung unter dem Aspekt erforderlicher Arbeitsschutzbedingungen wurde durch die Firma Palas ein Konzept zur Bestimmung der Staubbelastung unter Aufklärung von Partikelgrößen und Partikelkonzentrationen erarbeitet, um Messungen während des Betriebs zeitaufgelöst darstellen zu können.

Zur Durchführung der toxikologischen Untersuchungen war es Aufgabe der Firma Vitrocell, ein automatisiertes Beprobungssystem aufzubauen und an die Verwertungsfahren gekoppelt inline zur Verfügung zu stellen, so dass die bei den Verwertungsprozessen entstehenden Feinstäube direkt auf Zellkultursysteme der wissenschaftlichen Arbeitsgruppen der Humantoxikologie deponiert werden konnten. Ziel der Beprobung war es, die anfallenden partikelhaltigen Ströme so aufzubereiten (durch Verdünnung zur Konzentrationseinstellung und Vorklassierung), dass die zur Beprobung vorgesehenen Gewebe und submersen

Testsysteme für die nachfolgende Bearbeitung und Analyse ohne weitere Aufbereitung kultiviert und ausgewertet werden konnten. Diese Arbeitsschritte zu entwickeln und methodisch zu manifestieren war Teil der toxikologischen Untersuchungen und unterlagen den Arbeitspaketen der Partner KIT-IAB und des Instituts für Umweltmedizin und Krankenhaushygiene der Uniklinik Freiburg. Für die ökotoxikologischen Untersuchungen der im Unterauftrag für das Fraunhofer ICT tätigen Firma nEcoTox wurde ebenfalls ein System zur Beprobung und zur Analyse etabliert, das entsprechend den OECD Standards eine Beurteilung des Einflusses der Feinstäube auf relevante Systeme der Umwelt erlaubt. Die Firma setzte die Arbeiten der Firma Laus fort, die zu Projektmitte aus dem Projekt ausgeschieden ist.

Begleitend durch die Firma Knöll wurden im Unterauftrag des Fraunhofer ICT Recherchen zur Relevanz der erhobenen toxikologischen Daten bezüglich REACH Konformität durchgeführt. Das Ziel war dabei zu untersuchen, ob die in REACH Prozessen relevanten human- und ökotoxikologischen Daten Konsequenzen in Bezug auf die Arbeitssicherheit besitzen. Dabei wurden im Detail Ergebnisse die DNEL/PNEC (DNEL: Derived No Effect Level, PNEC: Predicted No Effect Concentration) abgeleitet, eine Expositionsbeurteilung der beiden Verwertungsverfahren durchgeführt und Risikominimierungsmaßnahmen aufbereitet. Diese Maßnahmen wurden dann im Rahmen des Abschlussworkshops mit Experten aus dem Bereich der Arbeitssicherheit und des Gesundheitsschutzes diskutiert.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bei der Verwertung von Nanokomposit-Abfällen, die in Deutschland zu etwas mehr als der Hälfte thermisch erfolgt, können Feinstäube entstehen, deren toxikologische Wirkung bisher kaum untersucht wurde. Für die Wirtschaft sind die Fragen bezüglich der Sicherheit der Produkte während der Herstellung, des Gebrauchs und der Wiederverwertung von zentraler Bedeutung. Ein sicherer Umgang und ein fundiertes Prozess- und Produktverständnis hinsichtlich der NC sind zentrale Voraussetzungen für ihre weitere industrielle Nutzung. Das ProCycle-Projekt schließt Datenlücken bezüglich der Exposition durch Staub aus dem in Recyclingprozessen notwendigen Zerkleinerungsschritt und der Verbrennung und leitet aufgrund der ermittelten DNEL- und PNEC-Werte Schutzmaßnahmen ab. Um die Erfordernisse von Schutzmaßnahmen zu minimieren, werden durch Variation der Prozessparameter beim Herstellen der NC-Materialien, z.B. bei der Compoundierung, Einflüsse auf das Gefährdungspotenzial des entstehenden Staubes untersucht.

Die gesellschaftliche Relevanz des Themas liegt im sicheren Umgang mit NC und darin, dass eine allgemeine gesellschaftliche Akzeptanz dafür geschaffen wird. Hierbei sind die wichtigen Themen:

- das Vorsorgeprinzip

- der Arbeitsschutz und der Schutz der Bevölkerung
- die Umweltverträglichkeit
- Regulierungen im Umgang mit Nanomaterialien

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Projekt ProCycle wurden mehrere Entwicklungsziele formuliert, die zum übergeordneten Ziel des Projektes beitragen:

- Entwicklung eines kompakten und standardisierten Testsystems mit höherem Durchsatz für die Bestimmung der Exposition der Lunge
- Auslegung der Aerosolführung für die zu untersuchenden Materialien mit dem Ziel, eine homogene und reproduzierbare Exposition der Zellen zu erreichen
- Unter Nutzung der bereits vorhandenen Technologie zur Dosisbestimmung (Quartz Crystal Microbalance) sollen erstmals auch spezielle Inline-Photometer zum Monitoring der Aerosolkonzentration eingesetzt werden. Diese müssen so ausgelegt werden, dass die Partikel von diesen erfasst werden können.
- Das Expositionssystem war so zu entwickeln, dass sich auch für niedrige Aerosolkonzentrationen eine hohe Depositionseffizienz ergibt.
- Optimale Verknüpfung des Expositionssystems mit den Aerosolquellen/-generatoren
- Abdeckung von mindestens 2 Dosisbereiche in einem Experiment mithilfe des Expositionssystems
- Etablierung und Anwendung von umfassenden Testsystemen in Lungenzellen bzw. rekonstituierten Lungengewebe zur toxikologischen Untersuchung und Bewertung von NC (Zytotoxizität, oxidativer Stress, DNA-Schädigungen, Entzündungseffekte, Aktivierung von Signalwegen)
- Durchführung von Experimenten an einem Air-Liquid-Interface (ALI) Kultivierungs- und Expositionssystem. Dieses System erlaubt die Exposition mit dem nanoskaligen Aerosol direkt an der apikalen Oberfläche der Zellen bzw. des Gewebes und kann somit den Inhalationsvorgang besser simulieren als herkömmliche submerse Lungenzellsysteme.
- Einsatz eines neuartigen organotypischen Lungengewebe-modells (Mucil-Air™-HF) der Fa. Epithelix, Plan-Les-Ouates, Schweiz. Dieses Modell ermöglicht neue Einblicke in die Wechselwirkung zwischen Partikeln und den verschiedenen Typen von Zellen im Lungengewebe und den ihnen zugrunde liegenden molekularen Mechanismen, was mit bisherigen Zellmodellen nur sehr bedingt möglich war. Außerdem sind mit diesem neuartigen Lungengewebe-modell sowohl mehrstündige

Expositionen (z.B. 8 h) als auch wiederholte Expositionen (z.B. über eine Woche) möglich.

- Optimierung des Zerkleinerungsschrittes im Recyclingprozess zur Verringerung der Feinstaubemissionen unter Berücksichtigung der toxikologischen Parameter. Stand der Prozesstechnik heute ist: Beim Zerkleinern von Kunststoffen, die u. a. auch nanoskalige Partikel enthalten können, entsteht immer ein bestimmter Anteil an Feinstaub. Er wird branchenüblich als Fraktion kleiner 100 µm gemessen.
- Wissenszuwachs bezüglich der Freisetzung bzw. Erzeugung von Partikeln/Material Bruchstücken aus NC als Folge mechanischer Belastungen beim Mahlen von Kunststoffen und als Folge der thermischen Verwertung.
- Entwicklung eines standardisierten Messablaufs zur verlässlichen Abgrenzung der Hintergrundkonzentration vom emittierten NC-Staub.
- Kombination von Mobilitätsmessungen mit optischen Messungen mit dem Ziel die Partikelmerkmale besser abbilden zu können.
- Erfassen von Datenlücken bei REACH-Registrierungen und in Stoffsicherheitsberichten für nanoskalige/alveolengängige/einatembare Stäube
- Optimierung des Zerkleinerungsschrittes im Recyclingprozess zur Verringerung der Feinstaubemissionen unter Berücksichtigung der toxikologischen Parameter

Daraus leiteten sich folgende Arbeitspakete für die Projektstruktur ab:

- Arbeitspaket 1: Reproduzierbare Herstellung von Nanokompositen auf Basis einer Stoffstromanalyse
- Arbeitspaket 2: Werkstoffliches Recycling und thermische Verwertung
- Arbeitspaket 3: Toxikologische und ökotoxikologische Untersuchungen
- Arbeitspaket 4: Bewertung und Risikoabschätzungen
- Arbeitspaket 5: Management und Ergebnisverwertung

Im Projektverlauf kam es aufgrund von Kapazitätsengpässen bei der Firma Laus, die für den Bereich Ökotoxikologie verantwortlich war zu der Entscheidung das Konsortium zu verlassen. Die bis zu die-sem Zeitpunkt geleisteten Arbeiten wurden im Ergebnis dem Konsortium präsentiert und der Firma nEcoTox zur Verfügung gestellt, so dass diese die Arbeiten fortsetzen konnte.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Aufgrund der verwandten Themenstellung zur Toxikologie von Nanomaterialien wurden die relevanten abgeschlossenen Projekte aus dem Nanocare Programm mithilfe des DaNa2.0 Wissensclusters zur Basis genommen. Insbesondere die Projekte NanoGEM, NanoCare, CarboSafe, CarboLifeCycle, FRINano, NanoValid wurden betrachtet um komplementäre

Ansätze zu identifizieren und den Stand des Wissens auf den Bereich der Nanokomposite und deren staubförmigen Produkte bei Recycling-prozessen zu erweitern. Das Ergebnis lieferte vor allem in der Betrachtung der Stäube aus Kompositmaterial die Erkenntnis, dass das Zusammenwirken von Matrixmaterial eines Kompositen mit den an den Oberflächen (Bruchflächen) zugänglichen Nanopartikeln mit Zellsystemen oder Organismen der Ökotoxikologie bislang keine Berücksichtigung gefunden hat.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.

Während der Projektarbeit wurde mit dem Referat 3.1 Expositionsbewertung des Institutes für Arbeitssicherheit der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA) in Person von Herrn Schumacher intensiv über die Projektergebnisse und die Methodik diskutiert. Als Ergebnis wurde bei der Firma Pallmann in Zweibrücken ein sogenanntes Nanorama erstellt, mit dessen Hilfe der sichere Umgang beim Vermahlen von Nanokompositen in einer interaktiven Lernplattform dargestellt wird. Dieses Nanorama wird nach dessen Fertigstellung auf der Webseite der DGUV abrufbar sein.

II. Eingehende Darstellung

II.1 Kunststoffe und Komposite

In Deutschland ist seit Jahren eine kontinuierliche Steigerung von ca. 3,5 % pro Jahr bezüglich der anfallenden Menge an Kunststoffabfällen festzustellen, wobei das Gesamtaufkommen an Altkunststoff in 2017 ca. 6,2 Mio. t betragen hat (Conversio Market & Strategy GmbH (2018)). Diese Steigerungen sind fast ausschließlich auf den Post-Consumer-Bereich zurückzuführen. Seit 1994 hat sich die Abfallmenge in diesem Bereich von 1,95 Mio. t auf etwa 5,20 Mio. t im Jahre 2017 erhöht. Im Bereich der Produktions- und Verarbeitungsabfälle ist dagegen trotz deutlich gestiegener Kunststoffproduktion nur ein leichter Anstieg von 0,85 Mio. t (1994) auf 0,95 Mio. t (2017) zu verzeichnen, da Produktions- und Verarbeitungsprozesse optimiert wurden.

Die anteilmäßige Zusammensetzung der Post-Consumer-Kunststoffabfälle nach Anwendungsgebieten ist in Abb. 1 dargestellt. Der größte Anteil fällt dabei auf den Verpackungsbereich mit 59 %.

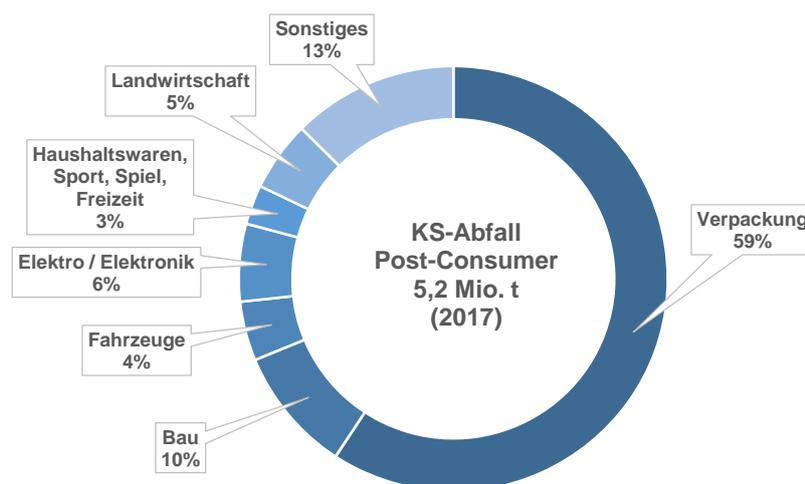


Abb. 1 Post-Consumer-Kunststoffabfälle nach Anwendungsgebieten, D 2017 (nach Conversio Market & Strategy GmbH (2018)).

Das Verpackungsaufkommen dominiert auch deshalb, da in diesem Bereich die Produktlebensdauer selten mehr als 1 Jahr beträgt (Huckestein et al. (2014)). Im Elektronik- und Fahrzeugbereich und vor allem im Baubereich sind dagegen Nutzungszeiten von mehreren Jahren oder sogar Jahrzehnten üblich. Hier übersteigt der Kunststoffverbrauch das Abfallaufkommen deutlich.

Verpackungen tragen aufgrund ihrer „Kurzlebigkeit“ überdurchschnittlich stark zum jährlichen Gesamtabfallaufkommen von Kunststoffabfällen bei. Dies erklärt auch, weshalb Hausmüll (Restmüll), Gewerbe- und private Verkaufsverpackungsabfälle die mengenmäßig bedeutendsten Kunststoffabfallströme in Deutschland sind.

II.1.1 Verwertungswege

In Deutschland ist durch das Kreislaufwirtschaftsgesetz die Abfallhierarchie definiert. In diesem fünfstufigen System ist neben der Vermeidung von Abfällen, deren Vorbereitung für eine direkte Wiederverwertung anzustreben. Sollte dies nicht möglich sein, so gibt die dritte Stufe der Abfallhierarchie das Recycling des Abfalls vor. An vierter Stelle der Hierarchie steht die sonstige Abfallverwertung, inklusive der thermischen Verwertung und Verfüllung. Eine Beseitigung des Abfalls stellt die fünfte Stufe dar.

Kunststoffhaltige Abfälle werden in Deutschland maßgeblich neben dem Recycling energetisch verwertet. Welcher dieser Verwertungswege letztendlich beschritten wird, hängt sowohl von der Art und vom Zustand der Altkunststoffe, der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, technischen Restriktionen, sowie gesetzlichen Rahmenbedingungen ab. So müssen Verpackungskunststoffe zu mindestens 90 Ma.-% verwertet werden, davon seit 01.01.2019 mindestens 65 Ma.-% werkstofflich. Der verwertbare Anteil ist bei Produktionsabfällen höher, da diese im Gegensatz zu den Post-Consumer-Abfällen oft sortenrein und weniger verunreinigt vorliegen (Stapf et al. (2019)).

Werkstoffliche Verwertung

Hier wird unter werkstofflicher Verwertung die physikalische Aufarbeitung von Kunststoffen verstanden, wobei das Polymer zurückgewonnen wird. Bei der werkstofflichen Verwertung werden die Altkunststoffe nach der Sammlung und Sortierung mechanisch zerkleinert und teilweise unter Zugabe von Zusatz- oder Hilfsstoffen zu Granulat verarbeitet. Dieses sog. Rezyklat kann entweder in neue Produkte überführt oder als Füllstoff für Neuware verwendet werden¹.

Die Wirtschaftlichkeit und der ökologische Nutzen der werkstofflichen Verwertung hängen stark von der Beschaffenheit des Inputmaterials ab. Nur bei sauberen und sortenreinen Kunststoffabfällen halten sich die Aufbereitungskosten und die beim Recyclingprozess unvermeidlich auftretenden Eigenschaftsverluste der Rezyklate in Grenzen. In der Praxis sind diese Bedingungen jedoch meist nur bei Produktions- und Verarbeitungsabfällen aus der Industrie gegeben, wohingegen im Post-Consumer-Bereich die Kunststoffabfälle stark verschmutzt sind und zahlreiche Zusatzstoffe enthalten. Weitere Hemmnisse sind Verbundwerkstoffe und komplexe Gemische, bei denen die Trennung nur mit hohen Kosten zur Sicherstellung einer ausreichenden Qualität der Sekundärrohstoffe zu erzielen ist.

¹ Duroplast- und Elastomer-Rezyklate lassen sich aufgrund ihrer vernetzten Molekülstruktur nicht umformen und werden daher ausschließlich als Füllstoffe eingesetzt.

Rohstoffliche Verwertung

Die rohstoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen beinhaltet die Spaltung der Polymerketten in kleinere Bruchstücke in chemischen Reaktionen. Die daraus resultierenden Produkte sind Öle, Gase oder Monomere, die vergleichsweise einfach zu reinigen sind² und als hochwertige Grundstoffe für organische Synthesen verwendet werden. Somit wird beim chemischen Recycling wieder qualitativ hochwertiges Neumaterial erzeugt.

Die rohstoffliche Verwertung ist eine Ergänzung zum werkstofflichen Recycling, insbesondere dann, wenn sich gesetzlich vorgeschriebene Recyclingquoten mit einer rein werkstofflichen Verwertung³ nicht wirtschaftlich erreichen lassen (Huckestein et al. (2014)) oder mittels rein physikalischer Trennverfahren nicht möglich sind. Zu den wichtigsten Verfahren der rohstofflichen Verwertung zählen Solvolyse, Pyrolyse und Vergasung. Auch ein Einsatz von Altkunststoff als Reduktionsmittel im Hochofenprozess wird der rohstofflichen Verwertung zugeordnet (Thomé-Kozmiensky und Goldmann (2013)).

Energetische Verwertung

Bei der energetischen Verwertung steht die Rückgewinnung der in den Altkunststoffen enthaltenen chemischen Bindungsenergie im Vordergrund. Hierzu werden die Inputstoffe verbrannt und die freiwerdende Wärme zur Erzeugung von Strom und / oder Dampf bzw. zur Bereitstellung von Prozesswärme eingesetzt.

Die energetische Verwertung beinhaltet dabei sowohl die Verbrennung von Kunststoffabfällen in Müllverbrennungsanlagen (MVA), als auch die Verwendung als Primärenergieträger-Substitut in Kraftwerken und Zementdrehrohröfen. In letzterem Fall werden die Altkunststoffe zunächst mechanisch aufbereitet und anschließend gezielt mit anderen Abfallstoffen zu einem Ersatzbrennstoff (EBS) kombiniert; wohingegen bei der „klassischen“ Hausmüllverbrennung die Kunststoffe grundsätzlich grobstückig und unbehandelt in einer komplexen Matrix aus verschiedensten Materialien verbrannt werden können.

II.1.2 Aktuelle Situation der Stoffströme

Seit Inkrafttreten der Abfallablagerungsverordnung im Juni 2005 und dem damit verbundenen Verbot der Deponierung von Abfällen mit mehr als 5 % Kohlenstoff-Gehalt ist in Deutschland ein starker Anstieg bzgl. der Verwertungsrate von Kunststoffabfällen festzustellen. So wurden nach aktuellen Zahlen im Jahre 2017 insgesamt 99,4 % aller anfallenden Post-Consumer-

² Typische Reinigungsverfahren sind Filtration, Gaswäsche oder Destillation.

³ z.B. aufgrund stark verunreinigter Inputmaterialien.

Kunststoffabfälle verwertet. Die anteilmäßige Aufteilung auf die verschiedenen Verwertungsverfahren ist in Abb. 2 dargestellt.

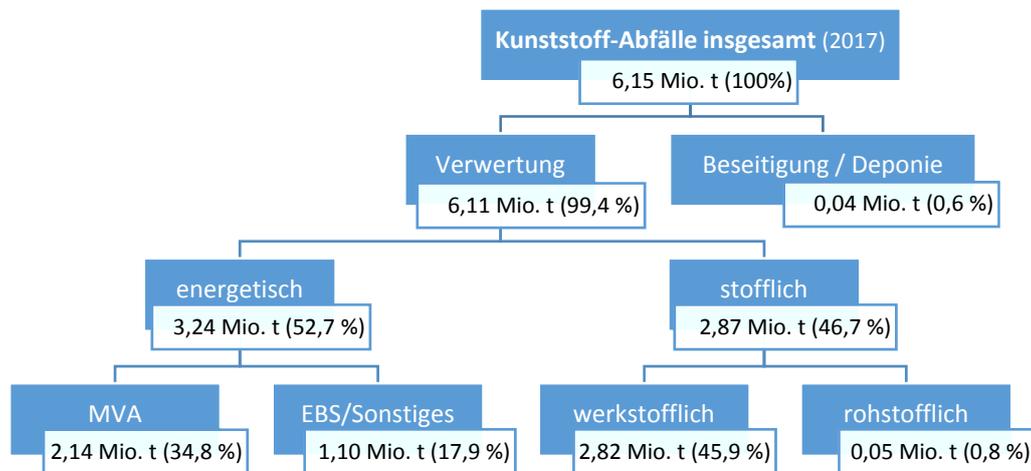


Abb. 2: Anteile der Verwertungsverfahren an der Kunststoffverwertung, D 2017 (nach Conversio Market & Strategy GmbH (2018)).

Bezogen auf die Jahresgesamtenge an Kunststoffabfällen von 6,15 Mio. t wurden 2017 etwa 47 % werkstofflich, 53 % energetisch und 1 % rohstofflich verwertet. Zusätzlich gelangte ca. 1 % der Altkunststoffe – hauptsächlich als Bestandteil mineralischer Bauschuttabfälle – auf Deponien (Beseitigung) (Conversio Market & Strategy GmbH (2018)). Bei der stofflichen Verwertung werden von den 2,87 Mio. t (46,7 %) 0,59 Mio. t exportiert, 0,35 Mio. t als Prozessverluste bei der Aufbereitung der energetischen Verwertung zugeführt und 1,76 Mio. t zu Rezyklat verarbeitet. Während die Kunststoffabfallmengen weiter wachsen, stagniert die stoffliche Recyclingquote in Deutschland auf einem Wert um circa 40%. Vor dem Hintergrund des wachsenden Verpackungsabfallaufkommens hat die EU-Kommission im Januar 2018 die Kunststoffabfallstrategie veröffentlicht, um den Umgang mit Kunststoffen neu zu regeln (European Commission (2018)). Kritisch ist auch der weitgehende Importstopp Chinas für Kunststoffabfälle, da Deutschland vor dieser Importbegrenzung bis zu 1,5 Mio. t Altkunststoffe pro Jahr exportiert hat. Die ambitionierten Recyclingziele der EU sind mit etablierten Erfassungssystemen und physikalischen Trennverfahren nur schwierig erreichbar, so dass künftig alternative Verfahren, wie thermochemische Recyclingtechnologien verstärkt zu beachten sind.

Eine differenzierte Betrachtung der einzelnen Verwertungswege nach Anwendungsbereich zeigt, dass der Hauptteil des stofflichen Recyclings auf der Verwertung von Verpackungen basiert, wobei die Recyclingmengen sich auf in Deutschland angefallene Kunststoffabfälle beziehen, unabhängig ob diese in Deutschland selbst oder in anderen Ländern recycelt wurden (Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH (2016)). Aus Flaschen aus Polyethylenterephthalat (PET), die über Einweg- und Mehrwegpfandsysteme Sammelquoten von 96 bis 99 % erreichen (Lindner und Hoffmann (2015)), wird vollständig Rezyklat

gewonnen, wobei etwa 80 % des PET-Recyclings innerhalb Deutschlands stattfindet. Etwa ein Drittel der PET-Rezyklate wird für die Produktion neuer PET-Getränkeflaschen verwendet und weitere Abnehmer sind die Textilfaser-Industrie (29 %), sowie die Folien-Industrie (27 %).

Die energetische Verwertung setzt sich wie bereits erwähnt aus der Verwertung in Müllverbrennungsanlagen und der Verwendung als EBS in speziellen Kraftwerken bzw. im Rahmen einer Mitverbrennung zusammen und ist somit derzeit die mengenmäßig bedeutendste Verwertungsart.

Die Studie von Conversio Market & Strategy GmbH (2018) zeigt, dass wirtschaftliche Anreize für eine stoffliche Verwertung vor allem bei sortenreinen und wenig verschmutzten Produktions- und Verarbeitungsabfällen vorliegen.

Bei der energetischen Verwertung liegt entsprechend der verschiedenen Anfallorte dagegen eher ein breites Spektrum an verschiedenen Kunststoffsorten vor. Davon abzugrenzen ist jedoch die Verwendung als EBS für EBS-Kraftwerke und Zementwerke. Auch hier werden aufgrund der erforderlichen Aufbereitung und der allgemein hohen Heizwerte überwiegend sortierte Verpackungskunststoffe wie PE und PP als Brennstoff-Komponenten verwendet.

II.1.3 Polymere Nanocomposites

Kunststoffprodukte sind in der Regel Multikomponentensysteme, deren polymere Matrix im Rahmen der Compoundierung mit verschiedenen Füll- oder Verstärkungstoffen versetzt wird. Die Eigenschaften der Kunststoffe können dadurch (in gewissen Grenzen) verbessert und somit an den jeweiligen Produkt-Einsatzbereich angepasst werden.

Obwohl der Begriff „Nanocomposite“ (NC) eine gewisse Neuheit suggeriert, werden Nanofüllstoffe in der Polymerverarbeitung bereits seit sehr vielen Jahren als klassische Additive eingesetzt. Das bekannteste Beispiel ist hierbei sicherlich Ruß, welcher zur Erhöhung der UV-Stabilität und elektrischen Leitfähigkeit breite Anwendung findet (Baur et al. (2013)).

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt scheint der Großteil der derzeitigen Einsatzbereiche nanoskaliger Zuschlagstoffe im Polymerbereich eher auf Additiv-Anwendungen abzielen. Genaue Zahlen in welchem Umfang Nanofüllstoffe heute bereits genutzt werden, liegen bisher kaum vor, was sicherlich auch auf eine fehlende Deklarierungspflicht für nanomaterialhaltige Stoffe zurückgeführt werden kann (Struwe und Schindler (2013)). Es wird jedoch berichtet, dass nanopartikuläre Stoffe bereits heute in großem Umfang in der Kunststofftechnik verwendet werden. Zur Herstellung von Kunststoffen, aber auch Lacken, Farben, Lebensmitteln, Kosmetikprodukten und Arzneimitteln werden weltweit jedes Jahr mehrere Millionen Tonnen Titandioxid (TiO_2) verarbeitet (Conversio Market & Strategy GmbH (2019)). In Deutschland wurden 2017 circa 0,142 Mio. t TiO_2 in 14,4 Mio. t Kunststoffprodukte verarbeitet. Bezogen auf alle Kunststoffapplikationen ergibt sich ein durchschnittlicher TiO_2 -

Gehalt von 1 % und über 60 % der gesamten TiO_2 -Menge sind in Kunststoffanwendungen der Bau- und Verpackungsbranche verarbeitet.

Nano-Schichtsilikate werden zur Senkung der Gasdurchlässigkeit in Aromaverpackungen und PET-Getränkeflaschen, sowie zur Verbesserung der Flammschutzwirkung von Thermoplasten eingesetzt (Hussain et al. (2006); Wautelet und Hoppe (2008)). Letztere Eigenschaft ist hierbei insbesondere auch für Kunststoffgläser wie PMMA interessant, da durch die Nanoskaligkeit des „Füllstoffes“ die Transparenz erhalten bleibt.

Im Verstärkungsbereich, d.h. im klassischen Füllstoffbereich sind nanoskalige Zuschlagstoffe bisher nur verhältnismäßig schwach vertreten, wobei auch hier die bereits erwähnten Nano-Schichtsilikate eine übergeordnete Rolle spielen und beispielsweise zur Erhöhung der Kratzfestigkeit von Kunststoffoberflächen jeglicher Art verwendet werden (Wautelet und Hoppe (2008); Rehahn et al. (2009)).

Neben den schon genannten bereits marktgängigen Nanocomposites wird derzeit an einer Reihe weiterer vielversprechender Nanocomposite-Varianten geforscht. Im Fokus stehen hierbei vor allem Carbon-Nanotubes (CNT), die aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit und Verstärkungseigenschaft für eine Vielzahl an High-Tech- und Leichtbau-Anwendungen auf Duroplastbasis (wie z.B. Automobilbau, Elektronikgeräte, Luft- und Raumfahrt) in Frage kommen (Winey und Vaia (2007)). Ein weiteres vielversprechendes Anwendungsgebiet ist der Einsatz hochbrechender anorganischer Nanopartikel wie z.B. nano- TiO_2 zur Anpassung des Brechungsindex von Kunststoffgläsern (Rehahn et al. (2009)). Neuere Publikationen befassen sich zudem zusehends mit NCs auf Graphen-Basis.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Bedeutung von Nanocomposites in Zukunft deutlich zunehmen wird. Schätzungen zufolge soll der Anteil der Nanocomposites unter den Kunststoffen in den USA im Jahr 2020 bereits 7 % betragen (Roes et al. (2012)). In neueren Studien wird für Nanocomposites vor allem die thermische Verwertung als End-of-Life Szenario betrachtet (Sotiriou et al. (2015); Adam und Nowack (2017); Singh et al. (2016); Pourchez et al. (2018)).

Aus diesem Grund wurde in ProCycle die Gesundheitsrelevanz der Stäube untersucht, die bei der werkstofflichen (Vermahlung) und thermischen Verwertung (Verbrennung) von Nanocomposites entstehen. Am KIT-ITC wurde dabei der Pfad der thermischen Verwertung betrachtet und die zugehörigen Versuchsaufbauten und Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

II.2 Aufbau, Material und Methoden

II.2.1 Eingesetzte Nanomaterialien

Wie bereits beschrieben, ist Titandioxid (TiO_2) ein wichtiger Vertreter der Additive für NCs und wird häufig in Lebensmittelverpackungen eingesetzt. Aus diesem Grund wurde dieses Material für die Untersuchungen in ProCycle ausgewählt und die Herstellerspezifikation des verwendeten nanopartikulären TiO_2 ist in Tab. 1 dargestellt.

Tab. 1: Physiko-chemische Daten des verwendeten TiO_2 (Aeroxide® P25 von Evonik).

Eigenschaft (Testmethode)	Einheit	Wert
Spezifische Oberfläche (BET)	m^2/g	35 – 65
pH-Wert (in 4 % Dispersion)	-	3,5 – 4,5
Titandioxid-Gehalt	%	$\geq 99,50$
Al_2O_3 -Gehalt	%	$\leq 0,300$
SiO_2 -Gehalt	%	$\leq 0,200$
Fe_2O_3 -Gehalt	%	$\leq 0,010$
HCl-Gehalt	%	$\leq 0,300$

Als weiteres nanopartikuläres Material wurden CNTs ausgewählt, da sie vor allem in High-Tech-Anwendungen zunehmend an Bedeutung gewinnen und deren biologische Wirkung immer wieder kontrovers diskutiert wird. Die Herstellerspezifikation des verwendeten Materials ist Tab. 2 zu entnehmen.

Tab. 2: Physiko-chemische Daten der verwendeten MW-CNTs (NC7000™ von Nanocyl®).

Eigenschaft (Testmethode)	Einheit	Wert
Spezifische Oberfläche (BET)	m^2/g	250 - 300
Mittlerer Durchmesser (TEM)	nm	9,5
Mittlere Länge (TEM)	μm	1,5
Kohlenstoff-Gehalt (TGA)	%	90

Als drittes Nanomaterial wurde Kupferoxid (CuO) gewählt, da es sich in der Toxikologie als Positivkontrolle etabliert hat und sich damit Versuchsergebnisse leichter einordnen lassen. Die Herstellerspezifikation ist Tab. 3 zu entnehmen.

Tab. 3: Physiko-chemische Daten des verwendeten CuO (Produktnummer 544868 von Sigma-Aldrich®)

Eigenschaft (Testmethode)	Einheit	Wert
Spezifische Oberfläche (BET)	m ² /g	29
Mittlere Partikelgröße (TEM)	nm	< 50
Kupfer-Gehalt	%	77,5

II.2.2 Eingesetzte Kunststoffe

Die Kunststoffproduktion in Deutschland ist in Abb. 3 aufgeschlüsselt nach Kunststoff-Sorte dargestellt. Die gesamt produzierte Kunststoffmenge betrug 2017 ca. 11 Mio. t, wobei die verschiedenen Polyethylen-basierten Materialien mit 27 % den Hauptteil darstellen. Aus diesem Grund wurde in ProCycle Polyethylen (PE) als eines der Kunststoff-Matrixmaterialien gewählt, neben Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS).

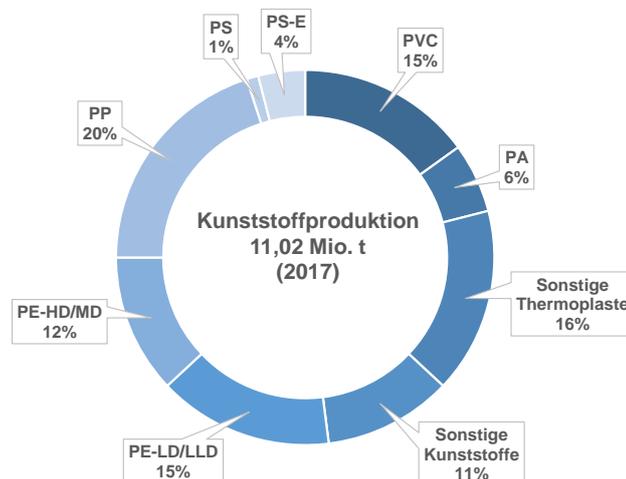


Abb. 3: Kunststoffproduktion nach Kunststoffart (nach Conversio Market & Strategy GmbH (2018)).

PMMA wurde ausgewählt, da seine Fließtemperatur nahe an der Zersetzungstemperatur liegt (vgl. Abb. 4), sodass der Kunststoff bei thermischer Belastung kaum schmilzt und quasi direkt in die Gasphase übergeht und dieses Verhalten aufgrund versuchstechnischer Randbedingungen wünschenswert ist.

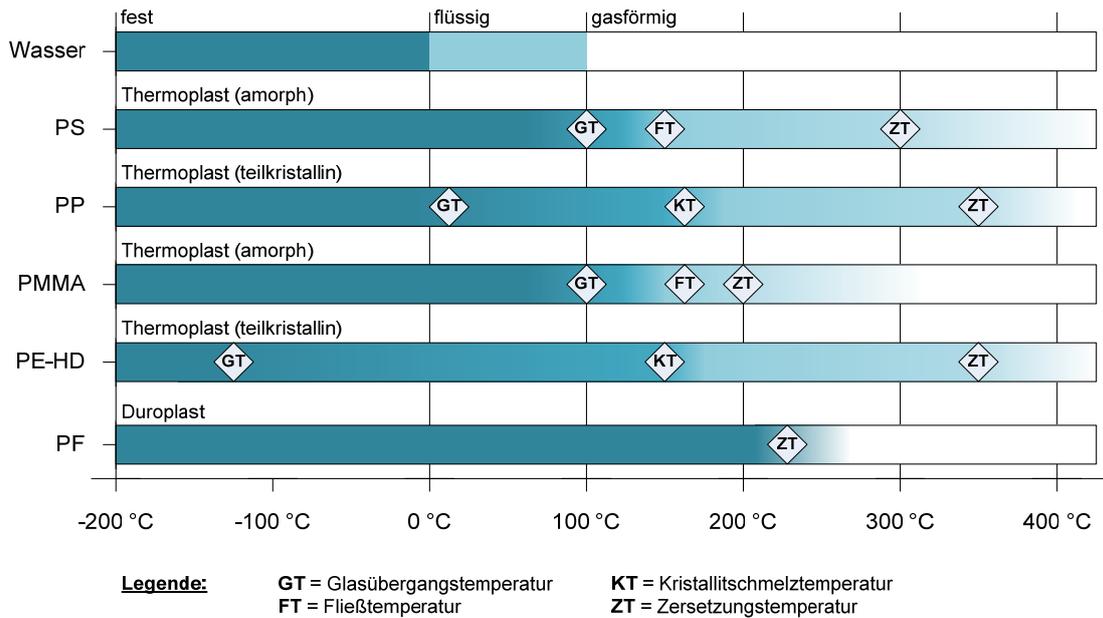


Abb. 4: Zustands- und Übergangsbereiche ausgewählter Polymere.

PS wurde gewählt, da sich der Kunststoff bei thermischer Behandlung zum großen Teil zum Monomer zersetzt, sodass eine erhöhte biologische Wirkung der Gasphase zu erwarten ist. Voraussetzung für die Zündung bzw. Verbrennung eines Stoffes ist die Generierung eines zünd- bzw. brennfähigen Brennstoff-Luft-Gemisches. Bei Polymeren ist hierzu eine Aufspaltung der makromolekularen Grundstruktur in kleine, leichtflüchtige Molekülfragmente durch thermische Zersetzung erforderlich. Der Beginn der Zersetzung eines Kunststoffes wird allgemein durch die Zersetzungstemperatur (ZT) festgelegt und die hierbei ablaufenden Prozesse sind nachfolgend anhand eines vereinfachten, eindimensionalen Modells in Abb. 5 dargestellt.

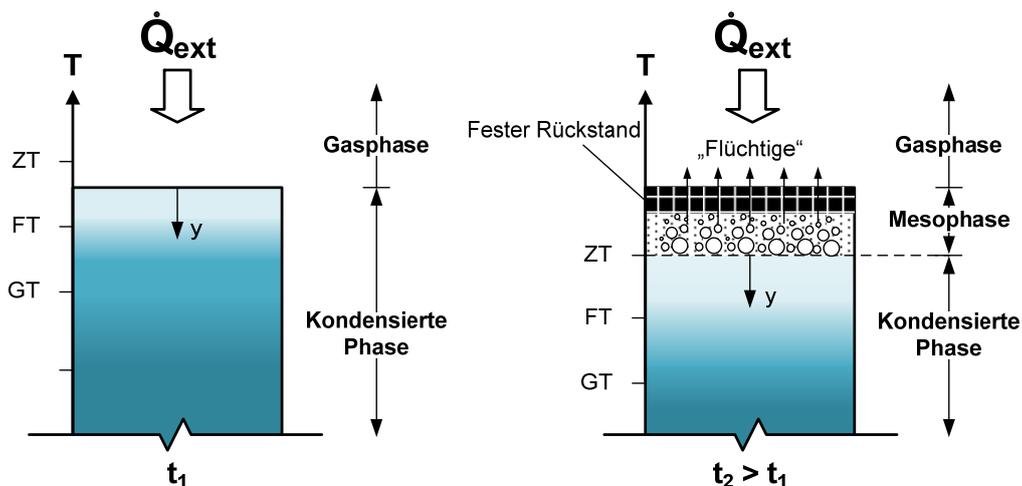


Abb. 5: Vereinfachte Darstellung der thermischen Zersetzung von Polymeren.

Betrachtet wird ein in vertikaler Richtung näherungsweise unendlich ausgedehnter amorpher Thermoplast, der kontinuierlich von einer externen Wärmequelle bestrahlt wird. Zum Zeitpunkt

t_1 wird in den oberflächennahen Bereichen die charakteristische Fließtemperatur überschritten, wodurch es zur Ausbildung einer schmelzflüssigen Zone kommt. Ein Übergang von der kondensierten Phase⁴ in die Gasphase findet zu diesem Zeitpunkt aufgrund des hohen Molekulargewichts der zugrundeliegenden Makromoleküle noch nicht statt. Mit weiter steigender Temperatur wird zum Zeitpunkt t_2 die Zersetzungstemperatur erreicht und zwischen der kondensierten Phase und der Gasphase bildet sich eine kontinuierlich nach unten wandernde Zersetzungszone („Mesophase“) aus, innerhalb derer es durch endotherme Radikalkettenreaktionen zu einer Aufspaltung der makromolekularen Grundstruktur unter Bildung von gasförmigen, flüssigen und/oder festen Zersetzungsprodukten kommt. Je nach Art des zugrundeliegenden Polymers wird zwischen vier verschiedenen, teilweise simultan ablaufenden Mechanismen unterschieden (vgl. Abb. 6).



Abb. 6: Zersetzungsmechanismen von Polymeren (Übersicht).

Wie bereits erwähnt, werden bedingt durch die thermische Polymerbelastung und die daraus resultierende Zersetzung kontinuierlich flüchtige und größtenteils brennbare Verbindungen in die Gasphase freigesetzt. In Anwesenheit von Verbrennungsluft bildet sich dadurch oberhalb des Kunststoffes ein zündfähiges Brennstoff-Luft-Gemisch, das bei Erreichen der entsprechenden Zündtemperatur zündet und eine Verbrennungszone ausbildet.

⁴ Die kondensierte Phase umfasst hierbei sowohl die flüssige Schmelze an der Oberfläche, als auch die weiter unten liegenden nicht erweichten Zonen des Polymers.

II.2.3 Versuchsaufbau zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Nanopartikeln, Kunststoffen und Kunststoffkompositen

Für die Untersuchungen wurden Nanopartikel-Suspensionen sowie der Nanocomposite-Pulver verwendet, die in einen Rohrbrenner dosiert wurden. Der Rohrbrenner besteht aus einem 70 cm langen Rohr, das einen Innendurchmesser von 10 mm besitzt. Im oberen Bereich ist ein äußeres Kühlrohr angeordnet und darüber ein Teller, auf dem ein Glaszylinder installiert werden kann. Der Glaszylinder besitzt 5 Kleinflanschstutzen (NW16KF), die im Abstand von 90 mm angeordnet sind und über die Probenahmesonden installiert werden können (siehe Abb. 7). Die möglichen Probenahmestellen über dem Brenner sind somit bei 70, 160, 250, 340 und 430 mm Höhe (HüB).

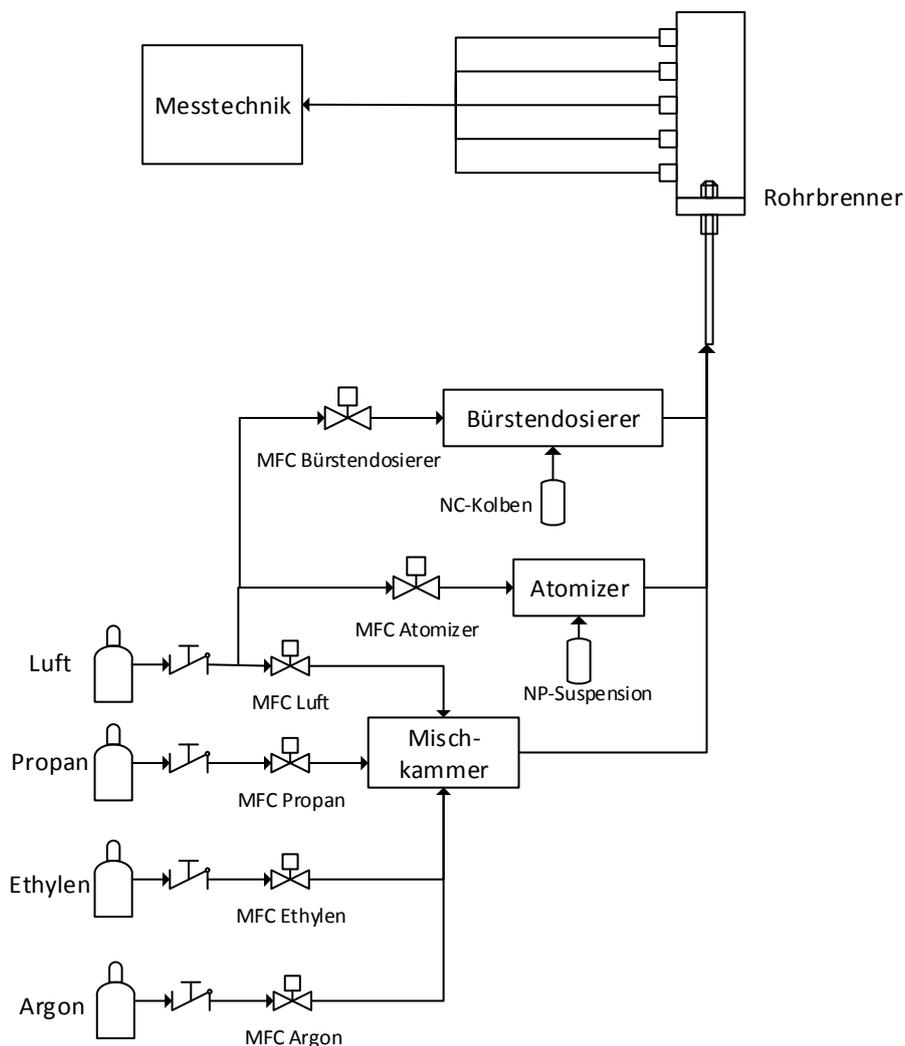


Abb. 7: Fließbild des Rohrbrenner-Versuchsstandes mit wahlweise Nanopartikel- oder Nanocomposite-Zugabe.

Der Brenner wird mit Propan oder Ethylen bei stöchiometrischen Bedingungen (bezogen auf die reine Gasflamme) betrieben und die Flamme des Rohrbrenners ist nur dann stabil, wenn die Strömungsbedingungen im Rohr vor der Verbrennung laminar sind. Es hat sich gezeigt,

dass für eine stöchiometrische Ethylen/Luft-Flamme bei einer Kaltgasgeschwindigkeit von 160 cm/s bis 230 cm/s stabile Flammen vorliegen. Für diese Einstellungen sind 7 bis 10 l/min Luft, sowie 0,5 bis 0,7 l/min Ethylen notwendig. Zusätzlich ist es möglich die Flamme durch Argon-Zugabe zu kühlen. Dabei wird der Gesamtvolumenstrom konstant gehalten und maximaler Argon-Anteil am Gesamtstrom von bis zu 22,5 % ist möglich bevor die Flamme erlischt. Die zu untersuchenden Nanopartikel liegen als Pulver vor und werden in Form einer Suspension in den Brenner dosiert. Die Nanocomposites liegen aus dem Vermahlungsprozess gleichfalls pulverförmig vor und werden mittels eines Bürstendosierers partikelförmig zugegeben.

Die Stöchiometrie wird immer auf die reine Gasflamme bezogen angegeben. Für die Verbrennung der Kunststoffe wird ebenfalls Luft benötigt, wodurch die Luftzahl abgesenkt wird und die Verbrennung leicht unterstöchiometrisch verläuft. Bei einer Zugabe von ca. 1 g/h an Kunststoff ergibt sich eine Absenkung der Luftzahl von max. 2 % (siehe Tab. 4).

Tab. 4: Änderung der Luftzahl bei Zugabe von 1 g/h Kunststoff.

Einstellungen: $v = 210 \text{ cm/s}$; $0,69 \text{ l}_N/\text{min}$ Ethylen; $9,21 \text{ l}_N/\text{min}$ Luft; 1 g/h Kunststoff		
Kunststoff-Matrix	Luftzahl λ der reinen Gasflamme	Luftzahl λ der Verbrennung mit Kunststoff-Zugabe
PE	1,000	0,980
PMMA	1,000	0,989
PS	1,000	0,982

II.2.3.1 Dosierung des gemahlene Nanocomposites

Zur Dosierung des NC-Mahlgutes wird ein Bürstendosierer der Firma Palas verwendet (siehe Abb. 8). Dieser besteht im Wesentlichen aus einem Kolben, der mit Mahlgut befüllt wird, einer rotierenden Bürste, gegen die der Kolben gedrückt und einer Gaszufuhr, durch die das Material in Form eines Aerosols ausgetragen wird. Das verwendete Partikelmaterial soll laut Hersteller nicht größer als $100 \mu\text{m}$ sein, da es sonst Dosierprobleme geben könnte. Der Vorschub des Kolbens kann zwischen 0 und 700 mm/h und die Drehzahl der Bürste zwischen 600 und 1200 U/min variiert werden. Der Kolben hat bauartbedingt eine maximale Länge von 72 mm und ist mit Innendurchmessern von 7, 14 und 28 mm erhältlich. Für die Expositionsversuche wurde der 14 mm Kolben verwendet, der mit ca. 4 g NC-Mahlgut befüllt werden kann. Bei einer Vorschubeinstellung von 72 mm/h ergibt sich eine Dosierzeit von 4 Stunden und beim verwendeten Versuchsaufbau wird die Luft, die zum Dispergieren des NC-Mahlgutes erforderlich ist, mit dem Brenngas in entsprechendem Verhältnis gemischt.

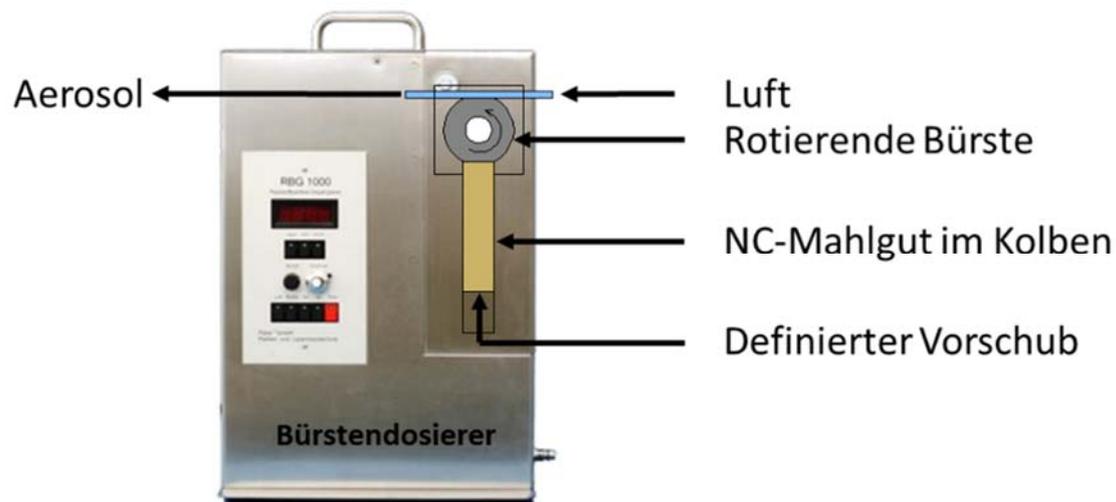


Abb. 8: Funktionsprinzip des Bürstendosierers RBG1000 von Palas.

II.2.4 Expositionsuntersuchungen nach der Verbrennung

Die Charakterisierung der Verbrennungsabgase findet mithilfe verschiedener Messtechniken statt. Die Partikelgrößenverteilungen werden mittels Mobilitätsanalysator (SMPS) und elektrischem Niederdruckimpaktor (ELPI) bestimmt und die im ELPI abgetrennten Partikel können nachträglich noch mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht werden. Des Weiteren ist bei jedem Versuch ein Absolutfilter installiert, der anschließend auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) untersucht werden kann. Zusätzlich werden Tenax-Röhrchen verwendet, dessen Analyse Auskunft über flüchtige organische Komponenten (VOCs) geben. Eine Waschflasche wird mit dem Abgas durchströmt und im Anschluss in ökotoxikologischen Systemen untersucht.

II.2.4.1 Inbetriebnahme Expositionssystem

Für die Air / Liquid Interface - Exposition von Lungenzellen wurde vom Partner Vitrocell® Systems ein Expositionssystem gebaut, dem ein Probenstrom aus dem Abgas des Rohrbrenners zugeführt wird (siehe Abb. 9).

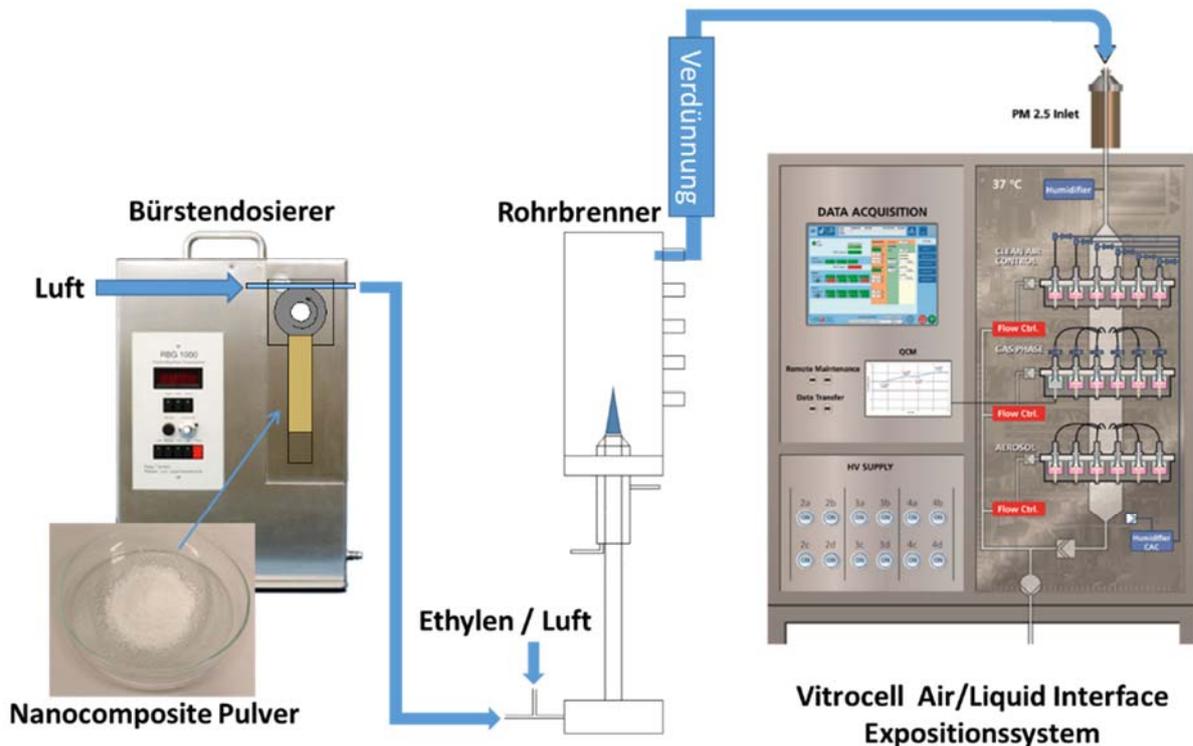


Abb. 9: Darstellung des Gesamtaufbaus zur Exposition von Lungenzellen nach der Verbrennung von NC.

Das Aerosol wird dabei über einen PM2.5-Vorabscheider ins Expositionssystem geleitet, wo es in einem Reaktor auf 37 °C und 85 % relative Luftfeuchte konditioniert wird. Das Aerosol darf am Eintritt in das Expositionssystem nicht stark von diesen Werten abweichen, wobei vor allem die Temperatur zu berücksichtigen ist. Aus diesem Grund wird eine Verdünnungsstufe zwischen Rohrbrenner und Expositionssystem installiert, die das Abgas sowohl kühlt, als auch den verfügbaren Volumenstrom erhöht. Somit kann das Expositionssystem, als auch diverse Messtechnik mit ausreichend Aerosol parallel versorgt werden. Von der Verdünnungsstufe werden 5 l_N/min des Brenner-Abgases angesaugt und um Faktor 10 verdünnt, sodass 50 l_N/min insgesamt zur Verfügung stehen. Im Expositionssystem befinden sich 3 Module (A, B und C), wobei das Modul A als „Clean Air Control“ verwendet wird. Die darin befindlichen Lungenzellen werden während eines Experiments mit feuchter, partikelfreier Luft versorgt und dienen als Negativkontrolle. Die Module B und C werden mit dem zu testenden Aerosol beaufschlagt und bieten Platz für jeweils 4 Transwellmembranen. Optional können vor einzelne Expositionsplätze Filter vorgeschaltet werden, die die Partikelphase abtrennen, sodass Effekte, die ausschließlich auf die Gasphase zurückzuführen sind, untersucht werden können. Zudem ist es möglich eine Hochspannung an einzelnen Expositionsplätzen anzulegen, wodurch sich die deponierte Partikeldosis erhöhen lässt.

Zur Charakterisierung des Expositionssystems wird die am KIT entwickelte Fluoreszei-Natrium-Aerosol-Dosimetrie (FNA-Dosimetrie) verwendet (Mülhopt et al. (2016)). Die Partikel scheiden sich diffusiv auf den Transwell-Membranen ab, wobei mit dieser Methode eine

Abscheideeffizienz von 2 % ermittelt wurde. Da die Partikel geladen sind, kann die Depositionseffizienz durch Anlegen eines elektrischen Feldes gesteigert werden. Beide Abscheide-Mechanismen wurden bei der Inbetriebnahme untersucht, wobei sich durch Anlegen einer Hochspannung die Deposition um etwa Faktor 5 steigern lässt.

Zur Überprüfung der befeuchteten Verdünnungsluft in Modul C auf Zellverträglichkeit wird ein 4h-Reinluft-Experiment durchgeführt. Hierbei werden A549-Zellkulturen über die Dauer von 4 h mit einem sauberen, befeuchteten Luftstrom exponiert. Direkt nach dem Experiment wird die akute Zytotoxizität mittels LDH-Messung im Nährmedium ermittelt. Die Zellkulturen werden über weitere 20 h nachinkubiert und dann sowohl auf Zytotoxizität mittels LDH als auch auf Vitalitätsverlust mittels AlamarBlue-Assay getestet. Die LDH-Ausschüttung (siehe Abb. 10) zeigt sowohl innerhalb aller Kammern, als auch über die beiden Module hinweg, keine erhöhte Zytotoxizität im Vergleich zu den Kontrollen.

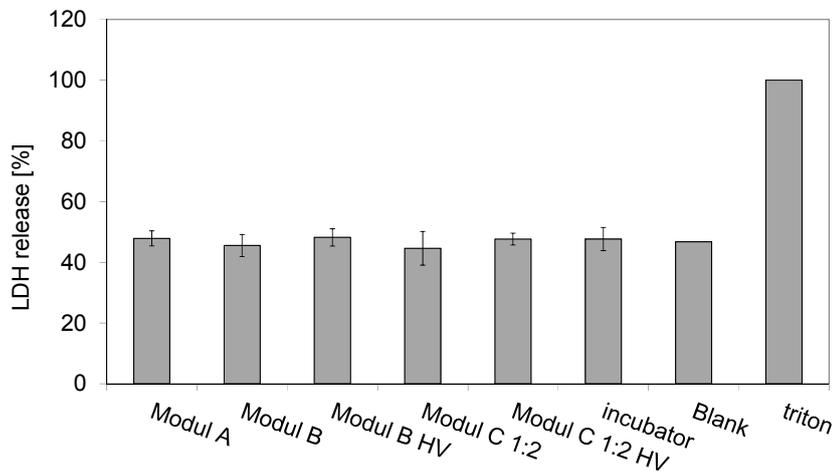


Abb. 10: Akute Zytotoxizität in A549-Zellen nach 4 h Exposition mit sauberer Luft: LDH-Ausschüttung relativ zur Positivkontrolle mit Triton und im Vergleich zur Inkubator- bzw. zur Negativkontrolle (Blank).

Auch die interne Verdünnung im Expositionssystem zeigt keinen negativen Einfluss auf die biologische Verträglichkeit. Alle Werte liegen im Bereich der Inkubator-Kontrolle und sind somit unkritisch. Das gleiche Bild ergibt sich nach 24 Stunden, sowohl für den LDH-Test als auch für den AlamarBlue-Assay⁵.

II.2.4.2 Dosisbestimmung

Die Bestimmung der applizierten Partikeldosis ist essentiell, um eine Dosis-Wirkungs-Beziehung aufstellen zu können. Dies ist jedoch nicht trivial und jede Methode birgt Ungenauigkeiten. Es gibt die Möglichkeit über partikelzählende online Messgeräte, wie z.B. den Elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI) oder den Mobilitätsanalysator (SMPS) die Dosis

⁵ Hierbei handelt es sich um einen Zytotox-Assay, mit dem die Zellviabilität gemessen werden kann.

zu bestimmen, eine Quarzmikrowaage (QCM) zu verwenden, einen Filter gravimetrisch auszuwerten oder TEM-Grids zu beproben und die Dosis mittels entsprechender Bildauswertung zu ermitteln. Die jeweiligen Vor- und Nachteile dieser Methoden sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5: Vergleich der verwendeten Methoden zur Dosis-Bestimmung

Methoden	Vorteile	Nachteile
ELPI	<ul style="list-style-type: none"> • Online Messung mit vielen Datensätzen und guter Statistik 	<ul style="list-style-type: none"> • Messung der Anzahldichteverteilung • effektive Dichte für Umrechnung in Masse ist unbekannt
Gravimetrie	<ul style="list-style-type: none"> • Direkte Messung der Masse • keine Kenntnis der Dichte erforderlich 	<ul style="list-style-type: none"> • Bei sehr geringen Massenbeladungen des Filters sind die Ergebnisse zu ungenau
TEM	<ul style="list-style-type: none"> • Visuelle Bestätigung der Beladung • Zusatzinformationen zu Morphologie 	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr zeitaufwändige Auswerterroutine • fehlerhafte Statistik bei inhomogener Grid-Beladung
QCM	<ul style="list-style-type: none"> • Online Messung der Flächenbeladung 	<ul style="list-style-type: none"> • Für sehr kleine Partikel aufgrund zu geringer Massen nicht einsetzbar

Eine Bestimmung der Dosis mittels QCM war nicht möglich, da die Beladung bzw. die Partikelgröße und Anzahl zu gering war, sodass kein Messsignal an der Mikrowaage erzeugt wurde. Eine Dosis-Bestimmung über die SMPS-Messungen war ebenfalls nicht möglich, da das SMPS mit dem Aerosol aus dem Reaktor versorgt wird, das 85 % relative Feuchte enthält und das verwendete SMPS mit einer im Kreis geführten Verdünnungsluft arbeitet, sodass sich die Feuchte im Gerät während dem Versuch anreichert, was zu Kondensation und schwer interpretierbaren Ergebnissen führt. Der ELPI wurde jedoch direkt mit dem Brennerabgas versorgt, wodurch es hier keine Probleme mit zu hoher Feuchte gab. Im Folgenden wird daher die Dosis-Bestimmung über ELPI genauer erläutert.

II.2.4.2.1 Dosis-Bestimmung mittels ELPI

Der ELPI ist ein Niederdruck-Kaskadenimpaktor, an den pro Impaktorstufe ein Elektrometer angeschlossen ist, das den abfließenden Strom der abgeschiedenen, geladenen Partikel erfasst (Keskinen et al. (1992)). Die Partikel werden hierzu vor Eintritt in den Kaskadenimpaktor mit einer Corona aufgeladen, anschließend entsprechend ihrer Trägheit klassiert und über den abfließenden Strom deren Anzahl bestimmt. Die einzelnen Impaktorstufen, auf denen sich die Partikel abscheiden, sind z.B. mit Alu-Scheibchen belegt, die nach der Messung auch für eine bildgebende Analyse genutzt werden können. Auf welcher

Stufe ein Partikel abgeschieden wird, hängt von seinem aerodynamischen Durchmesser ab, der wiederum proportional zu Partikeldurchmesser und –dichte ist. Das Messergebnis des ELPI ist eine anzahlbasierte Anzahlgrößenverteilung.

Für die Dosis-Bestimmung ist nicht die Anzahl, sondern die Masse der Partikel von Interesse. Da der Partikeldurchmesser bekannt ist, kann die Anzahl mithilfe der Partikeldichte in eine Masse umgerechnet werden, wobei von kugelförmigen Partikeln ausgegangen wird, was häufig nicht der Realität entspricht. Zudem ist die Angabe einer Partikeldichte nicht trivial, da sich diese deutlich vom Dichte-Wert des makroskopischen Materials (Bulk) unterscheiden kann. Partikel liegen häufig nicht einzeln, sondern als Agglomerat vor. Dabei liegen innerhalb der Agglomerate Hohlräumen vor, wodurch das Agglomerat zwar ein großes Volumen einnimmt, aber nur eine geringe Masse aufweist. Bekanntlich ist die Dichte definiert als Masse pro Volumen, womit ersichtlich ist, dass die Dichte von Agglomeraten meist geringer ist als die des Bulk-Materials. Die Bestimmung der effektiven Dichte ist trivial, weshalb hier auf Annahmen zurückgegriffen werden muss. Für die Metalloxid-Partikeln ist auf den TEM-Bildern zu sehen, dass sie im Wesentlichen einzeln und nahezu sphärisch vorliegen, es wird daher mit den jeweiligen Bulk-Werten gerechnet ($6,48 \text{ g/cm}^3$ für CuO bzw. $4,24 \text{ g/cm}^3$ für TiO_2). Bei den Versuchen mit Kompositen ist es schwieriger, zumal nicht bekannt ist, welche Stoffe tatsächlich nach der Verbrennung vorliegen. Es kann sich um eine ganze Reihe verschiedener Abbauprodukte des Kunststoffes handeln, die jeweils verschiedene Dichten aufweisen. Ruß wird häufig mit einer Dichte um 2 g/cm^3 angegeben, während der unverbrannte Kunststoff eine Dichte um 1 g/cm^3 besitzt. Deshalb wurde mit einer Dichte von 1 g/cm^3 für alle Kunststoffe, deren Komposite, CNTs und Gummi arabicum gerechnet.

Die Gesamtmasse aller Impaktorstufen wird addiert und auf den Probenstrom bezogen, wodurch eine Massenkonzentration (c_M) vorliegt. Dieser Wert wird mit der Dauer des Experiments ($t = 240$ Minuten), der Fläche der Transwell-Membran ($A_T = \frac{\pi}{4} d_T^2$, $d_T = 24$ mm für A549 und $d_T = 12$ mm für MucilAir), der Depositionseffizienz ($\varepsilon_D = 2 \%$), dem Volumenstrom, der über die Membran geleitet wird (\dot{V}_{Exp}) und, je nach Versuchsbedingung, mit dem Steigerungsfaktor ($f = 5$) bei angelegter Hochspannung verrechnet. Das Ergebnis ist die Flächenbeladung B (siehe Gl. 1).

$$B = c_M \cdot \dot{V}_{Exp} \cdot t \cdot \frac{4}{\pi \cdot d_T^2} \cdot \varepsilon_D \cdot f \quad \text{Gl. 1}$$

Die Depositionseffizienz und der Steigerungsfaktor wurden in vorherigen Versuchen ermittelt, indem Transwell-Membranen mit einem Fluoreszein-Natrium-Aerosol (FNA) beaufschlagt, im Anschluss abgewaschen und mittels Fluoreszenz-Spektroskopie die FNA-Konzentration bestimmt wurde. Theoretisch kann sich das Depositionsverhalten mit der Partikelgröße ändern, was nicht berücksichtigt wurde. Ebenso kann sich der Steigerungsfaktor mit dem

Aerosol bzw. dem betrachteten Prozess ändern, da dieser vom Ladungszustand der Partikel abhängt, der nicht bekannt ist.

II.3 Ergebnisse

II.3.1 Grundlagenuntersuchungen der Nanopartikel

Die Nanopartikel wurden jeweils als Suspension in den Brenner dosiert, wobei im Fall von TiO_2 und CuO mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) eine stabile Suspension hergestellt wurde. VE-Wasser hat den Vorteil, dass es keine biologische Wirksamkeit aufweist und daher kein Abgleich mit dem Dispergiermittel erforderlich ist. Im Fall von CNTs konnte keine stabile Suspension mit vollentsalztem Wasser hergestellt werden, weshalb in Vorversuchen ein geeigneter Stabilisator ermittelt wurde. Die am häufigsten eingesetzten Stabilisatoren für CNTs sind SDS (Natriumdodecylsulfat), SDBS (Natriumdodecylbenzolsulfonat), Gummi arabicum, Pluronic F-127 und TritonX. SDS und SDBS werden als Detergenzien in Reinigungsmitteln und Zahnpasta verwendet, Gummi arabicum dient als Lebensmittelzusatzstoff und wird für die Gummierung von Papier verwendet. Pluronic F-127 wird Kosmetika, Pflegeprodukten und Arzneimitteln beigemischt. TritonX wird standardmäßig in der Biologie zum Lysieren von Zellen verwendet und scheidet aus diesem Grund aus. Allgemein ist nicht bekannt, wie sich die biologische Wirkung der Stabilisatoren nach einem Flammendurchgang ändert. Die Bildung von Zersetzungsprodukten kann beim Einsatz eines Stabilisators zu Problemen führen, der ohne thermische Behandlung biologisch unbedenklich war. SDS, Gummi arabicum und Pluronic F-127 wurden als Stabilisatoren ausgewählt und getestet. Als geeignet erwiesen hat sich eine Suspension bestehend aus 4 g/l CNTs mit 10 g/l Gummi arabicum in VE-Wasser nach einer einstündigen Behandlung mit einem Ultraschallfinger. Um biologische Effekte des Stabilisators auszuschließen wurde dieser in Expositionsversuchen als eigenständiger Versuchsparameter untersucht.

Die Untersuchungen zum thermischen Verhalten der reinen Nanopartikel erfolgten sowohl online als auch bildgebend. Zunächst wird die Suspension in den Brenner dosiert und der Ausgangszustand des Partikelmaterials erfasst. Anschließend wird Brenngas zugegeben und die Veränderung des Aerosols durch die Flamme bestimmt. Zur Absenkung der Flammentemperatur kann Argon der Brenngasmischung zugegeben werden, das nicht an der Verbrennung beteiligt ist.

Im Folgenden werden beispielhaft die Ergebnisse der Untersuchungen von TiO_2 vorgestellt. Der Ausgangszustand des verwendeten Titandioxids ist in der TEM-Aufnahme in Abb. 11 dargestellt. Zu erkennen ist ein großes Agglomerat, das aus kleineren Primärpartikeln besteht.

Der Agglomeratdurchmesser liegt zwischen 150 und 200 nm und die Primärpartikelgröße im Bereich von 25 nm.

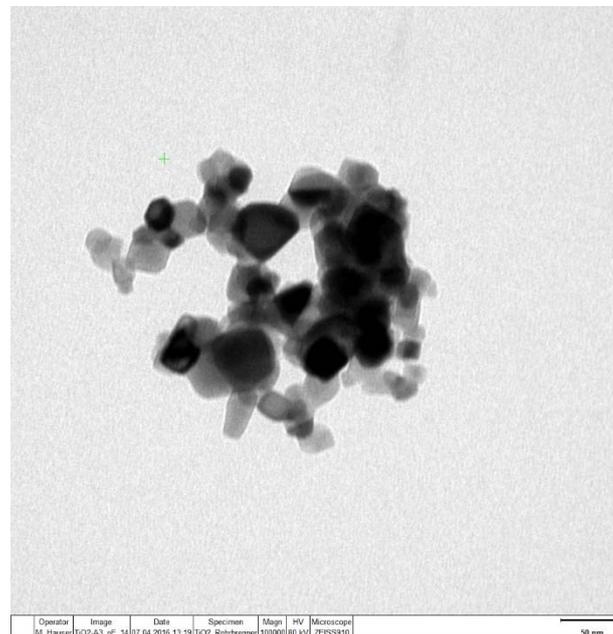


Abb. 11: TEM-Aufnahme einer verdünnten TiO_2 -Suspension.

In Abb. 12 ist die zugehörige SMPS-Messung dargestellt, wobei der Mobilitätsanalysator Auskunft über die Agglomerat-Größe liefert, die laut SMPS-Messung bei ca. 140 nm liegt.

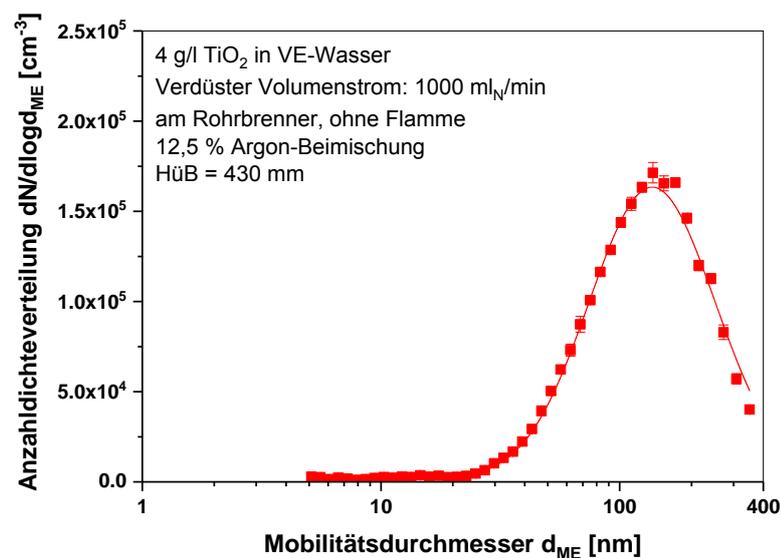


Abb. 12: Partikelgrößenverteilung der verdünnten TiO_2 -Suspension ohne Flamme.

Abb. 13 zeigt bei gezündeter Ethylen/Luft-Flamme die Anzahldichteverteilung bei Variation der Argon-Beimischung. Der Modalwert liegt bei etwa 10 nm und die Gesamtanzahlkonzentration

liegt bei $2,67 \cdot 10^6$ $1/\text{cm}^3$. Durch Argon-Zugabe sinkt die Flammentemperatur und die Kurve verschiebt sich zu kleineren Durchmessern, während die Anzahlkonzentration sinkt.

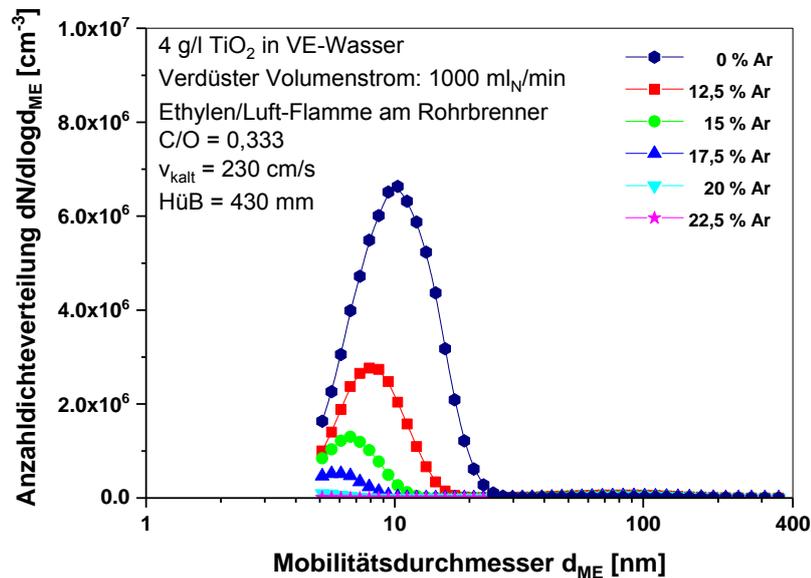


Abb. 13: Partikelgrößenverteilung der verdünnten TiO_2 -Suspension bei gezündeter Flamme und verschiedenen Argon-Beimischungen.

In Abb. 14 ist dieselbe Verteilung mit angepasster Skalierung dargestellt, damit der Peak bei ca. 100 nm (Peak 1) zu erkennen ist, der in der Anzahl etwa um Faktor 100 unter dem Peak bei ca. 10 nm (Peak 2) liegt.

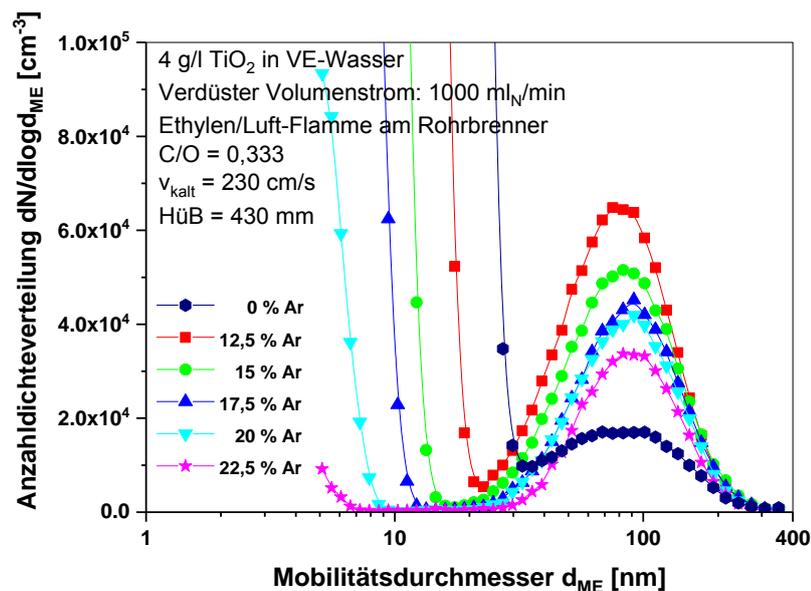


Abb. 14: Partikelgrößenverteilung aus Abb. 13 mit angepasster Skalierung, um den Peak bei ca. 100 nm sichtbar zu machen.

In Tab. 6 sind die Lageparameter der Lognormal-Fits der Kurven aus Abb. 13 und Abb. 14 aufgeführt und zusätzlich bestimmten Massenanteile der jeweiligen Peaks. Betrachtet man die Modalwerte des Peaks 1, so fällt auf, dass diese mit dem Argon-Anteil kleiner werden. Je heißer die Flamme wird, desto weiter verschiebt sich Peak 1 nach links, was dem Sinterprozess der Agglomerate entspricht.

Bei Peak 2 ist die Temperaturabhängigkeit umgekehrt und je heißer die Flamme wird, desto größer wird der Modalwert von Peak 2, was sich durch eine erhöhte Bildung dieser Partikel mit steigender Temperatur begründet, die verstärkt koagulieren.

Oberhalb der Flamme wurden TEM-Grids beprobt, wobei in Abb. 15 eine Aufnahme einer solchen Probe dargestellt ist. Vergleicht man diese Aufnahme mit dem Ausgangszustand des Partikelmaterials (siehe Abb. 11) so fällt auf, dass sich die Struktur erheblich geändert hat. Die ursprünglich verzweigten Agglomerate sind zu sphärischen Partikeln gesintert und zusätzlich sind viele sehr kleine Partikel zu erkennen, die im Größenbereich unter 20 nm liegen.

Tab. 6: Verteilungsparameter der Kurven aus Abb. 13 und Massenanteile in den verschiedenen Peaks.

Ar-Anteil [%]	Gesamt		Peak 1			Peak 2		
	c_M [mg/m ³]	c_N [cm ⁻³]	d_{modal} [nm]	σ_{geo}	Anteil c_M [%]	d_{modal} [nm]	σ_{geo}	Anteil c_M [%]
0	$5,35 \cdot 10^{-2}$	$2,67 \cdot 10^6$	78	1,8	82,93	11,6	1,49	17,07
12,5	$9,13 \cdot 10^{-2}$	$9,20 \cdot 10^5$	79	1,66	98,37	8	1,35	1,63
15	$8,87 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^5$	82	1,67	99,68	6,5	1,3	0,32
17,5	$7,66 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^5$	86	1,6	99,91	5,8	1,27	0,09
20	$6,83 \cdot 10^{-2}$	$3,29 \cdot 10^4$	87	1,63	99,99	5	1,23	0,01
22,5	$5,43 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^4$	89	1,58	100	4,7	1,2	0

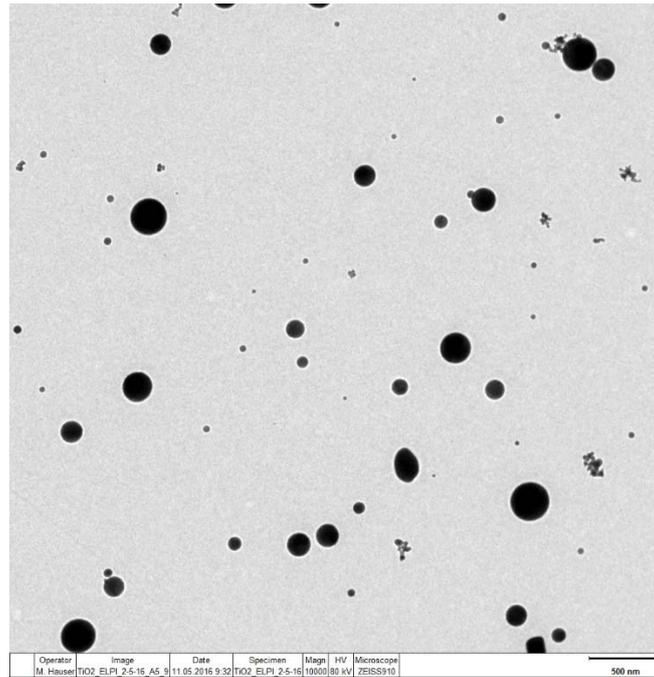


Abb. 15: TEM-Aufnahme der verdünnten TiO₂-Suspension nach Flammendurchgang ohne Argon-Beimischung.

Der Ausgangszustand des Aerosols hat sich in mehrfacher Hinsicht geändert. Einerseits sintern die Agglomerate zu sphärischen Partikeln, sodass sich mit steigender Temperatur ein kleiner werdender Modalwert für Peak 1 ergibt. Andererseits entsteht ab einer bestimmten Temperatur ein neuer Peak 2, der mit der Temperatur in der Anzahl und im Modalwert zunimmt, wobei die maximale Temperatur ohne Argon-Beimischung erreicht wird und hier der Modalwert bei ca. 10 nm liegt.

Die absolute Temperatur der Ethylen/Luft-Flamme kann nicht mit ausreichender Genauigkeit angegeben werden, da in diesem Bereich nur noch optische Messmethoden in Frage kommen. Jedoch ist die Flamme (0% Ar) heißer als 1700 °C, da hier das Messbereichs-Ende des eingesetzten Thermoelements liegt. Die Temperatur-Obergrenze bildet die adiabate Verbrennungstemperatur, die für stöchiometrische Ethylen/Luft-Flammen bei 2200 °C liegt.

Das gezeigte Verhalten bei hohen Temperaturen wurde für mehrere Metall-Oxide (SiO₂, CeO₂, TiO₂ und CuO) beobachtet, einzig der Temperaturbereich ist hierbei verschieden, in dem sich diese Partikelneubildung zeigt. Vergleichende Untersuchungen in einem Rohrofen bei inerter Atmosphäre zeigen keine Peakneubildung bei vergleichbaren Temperaturen. Erst durch Zugabe von Wasserdampf kann diese Partikelneubildung beobachtet werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich um eine Reaktion der Metalloxide mit Wasserdampf handelt (vgl. Courcot et al. (2010); Nguyen et al. (2017)).

In Abb. 16 und Abb. 17 sind die Anzahlgrößenverteilungen von CuO- bzw. CNT-Suspensionen nach Flammendurchgang dargestellt. Bei allen verwendeten Nanopartikel-Materialien zeigt sich, dass nach der Verbrennung hauptsächlich sehr kleine Partikel von < 20 nm vorliegen.

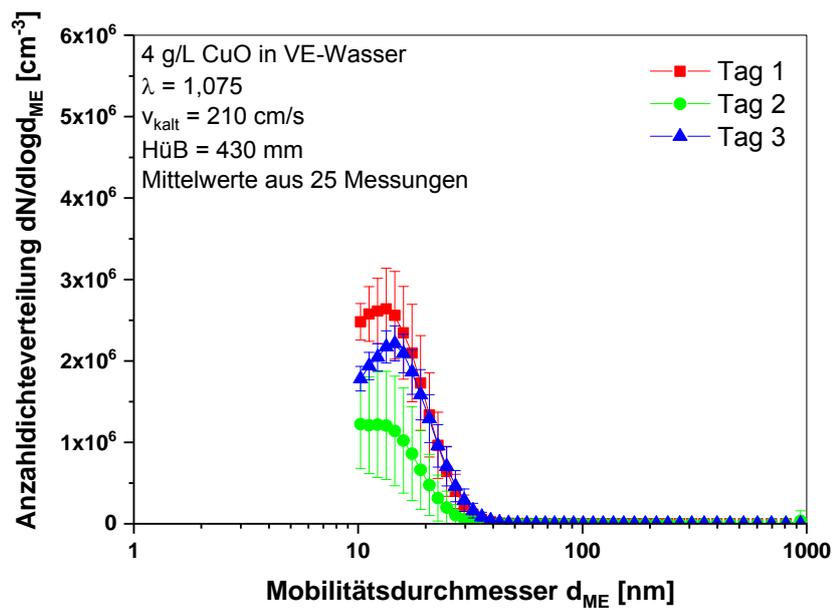


Abb. 16: Anzahlgrößenverteilung von CuO-Suspensionen nach Flammendurchgang an 3 verschiedenen Versuchstagen.

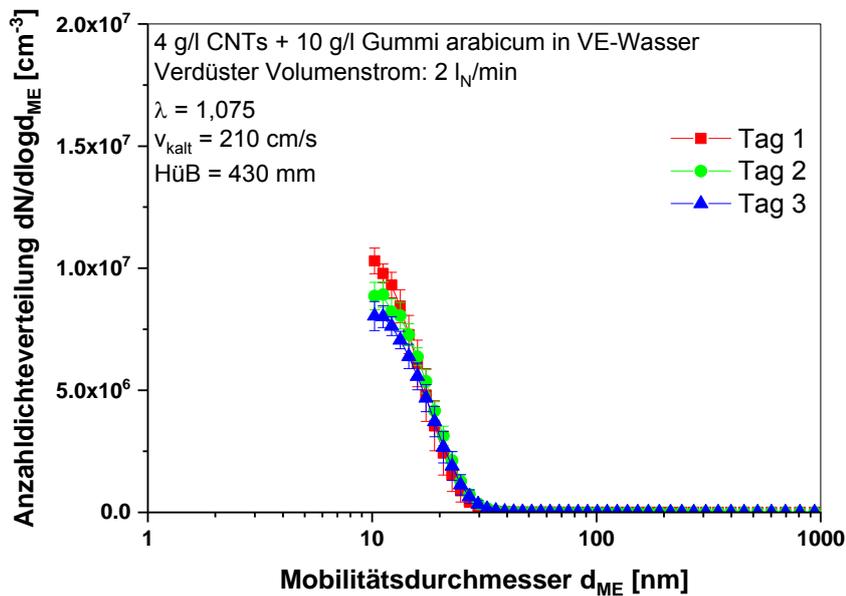


Abb. 17: Anzahlgrößenverteilung von CNT-Suspensionen nach Flammendurchgang an 3 verschiedenen Versuchstagen.

II.3.2 Ergebnisse der Verbrennungsversuche der Nanocomposites

Über der Flamme des Rohrbrenners können die Verbrennungsprodukte der Nanocomposites mittels elektrischem Niederdruckimpaktor (ELPI+, Dekati Ltd.) gemessen werden. Als stabile

Einstellung am Rohrbrenner hat sich für die NC-Verbrennung eine Kaltgasgeschwindigkeit von 210 cm/s und eine Luftzahl von 1 (ohne Berücksichtigung der Kunststoffe) bewährt. Die ELPI-Messungen erfolgen mit 10facher Verdünnung, um Koagulationsprozesse zu unterbinden und die Temperatur abzusenken. Die Messergebnisse der NC mit TiO₂-Beimischung sind im Folgenden dargestellt (siehe Abb. 18, Abb. 20 und Abb. 22), wobei jeweils links die Anzahlkonzentration und rechts die Massenkonzentration dargestellt sind. Die effektive Dichte der gemessenen Partikel bzw. Agglomerate ist nicht bekannt, die jedoch für eine Umrechnung von Anzahl- in Massenverteilungen benötigt wird. Handelt es sich um Agglomerate, die innere Hohlräume aufweisen, so weicht deren Dichte vom Tabellenwert der Materialdichte deutlich ab. So werden z.B. für TiO₂-Agglomerate Werte von kleiner 1 g/cm³ berichtet, obwohl die Dichte des reinen Materials bei 4,2 g/cm³ liegt (Ihalainen et al. (2013)). Bei der Verbrennung von Nanocomposite ist es noch komplizierter, da das gemessene Aerosol aus einem komplexen Gemisch von Verbrennungsprodukten der Kunststoffe besteht und daher die Angabe einer Dichte nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurden für Versuche, bei denen reine Kunststoffe oder Nanocomposites verbrannt wurden, eine Dichte von 1 g/cm³ angenommen und eine Betrachtung von absoluten Massewerten ist deshalb nicht sinnvoll, ein Vergleich der verschiedenen Untersuchungen jedoch möglich.

In Abb. 18 fällt auf, dass eine sehr hohe Anzahlkonzentration vorliegt, selbst wenn reiner Kunststoff verbrannt wird, was dafür spricht, dass der Kunststoff teilweise verdampft und rekondensiert.

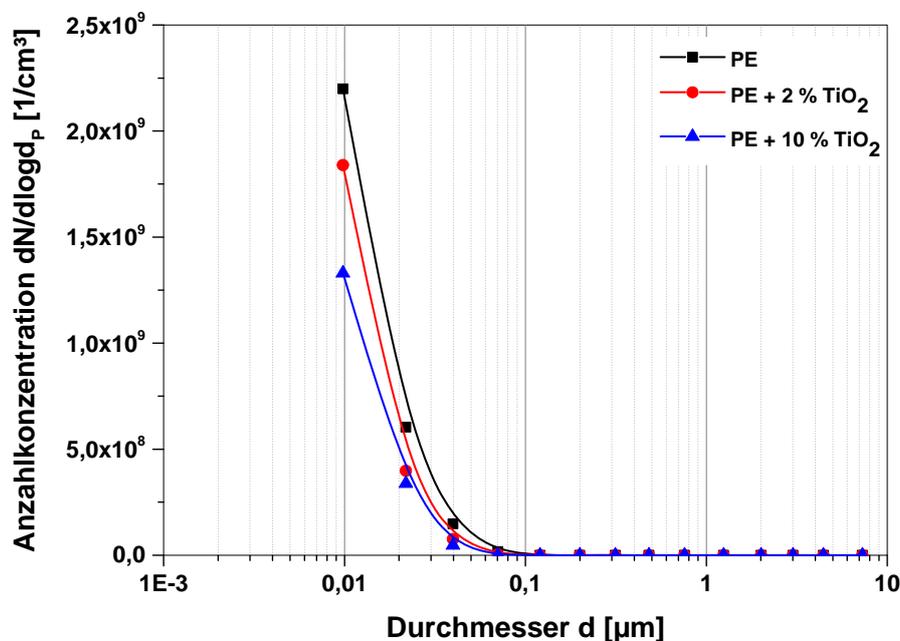


Abb. 18: Anzahlkonzentration der ELPI-Messungen der PE-basierten NC nach der Verbrennung.

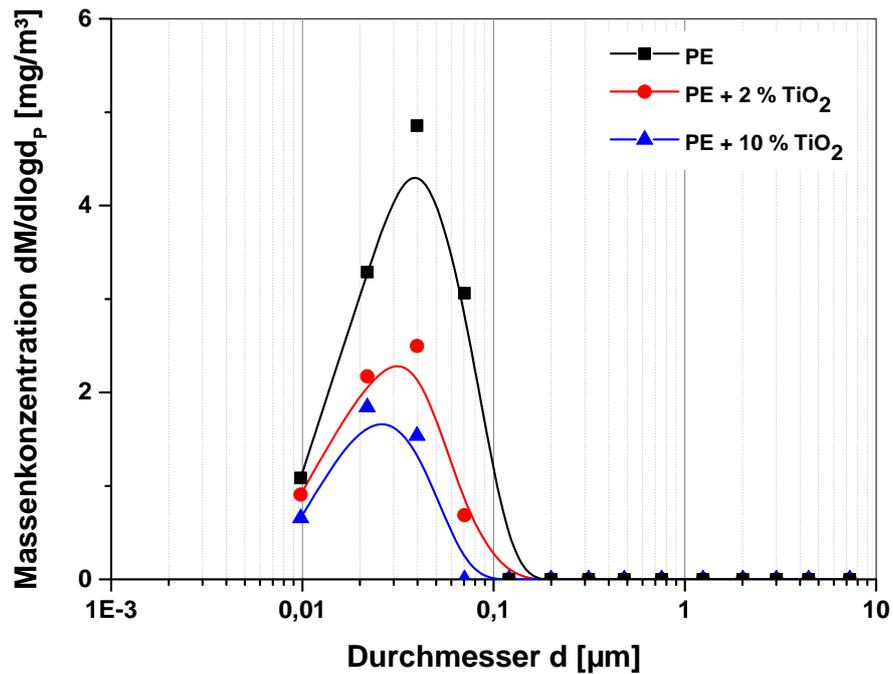


Abb. 19: Massenkonzentrationen der ELPI-Messungen der PE-basierten NC nach der Verbrennung.

Der Modalwert der Anzahlgrößenverteilungen liegt unterhalb des ELPI-Messbereichs, sodass nur die rechten Ausläufer der Verteilungen über 10 nm zu sehen sind. Beim Peak der Massenverteilung fällt auf, dass er bei PE-basierten NC bei 20 bis 40 nm liegt, während er für PS und PMMA-basierte NC in der Regel bei 200 bis 300 nm liegt.

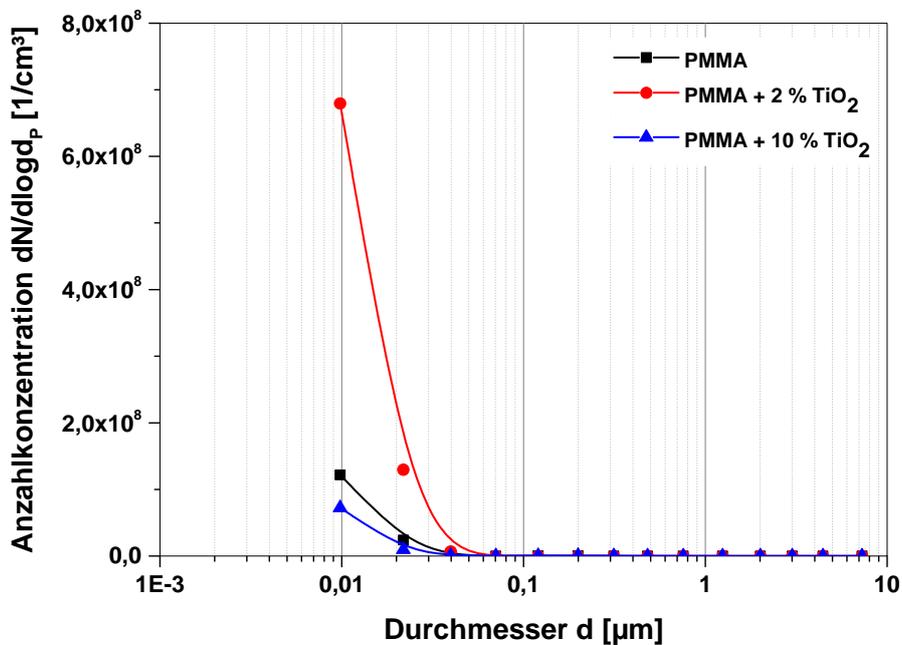


Abb. 20: Anzahlkonzentrationen der ELPI-Messungen der PMMA-basierten NC nach der Verbrennung.

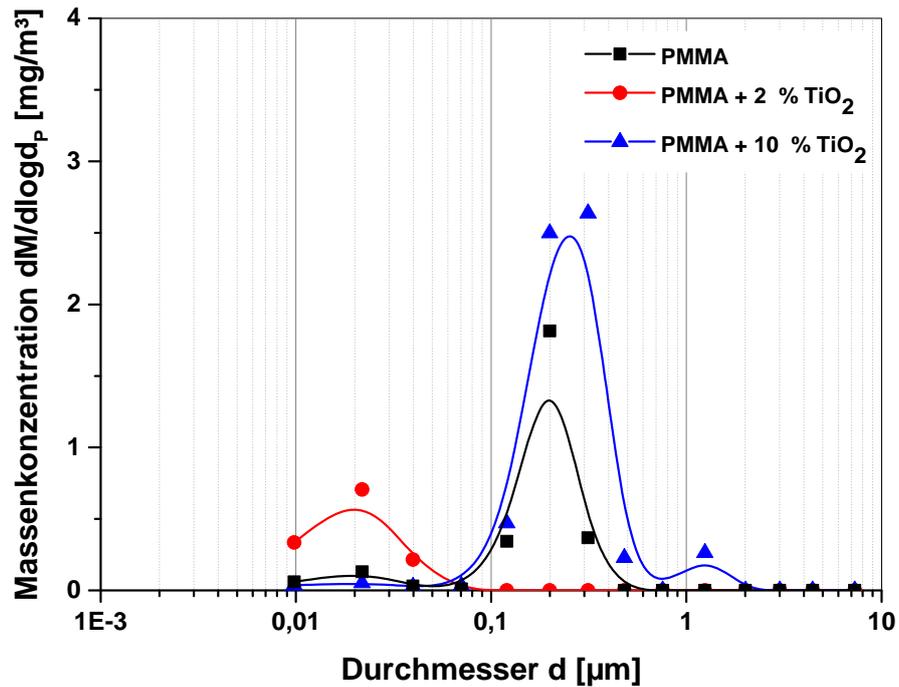


Abb. 21: Massenkonzentrationen der ELPI-Messungen der PMMA-basierten NC nach der Verbrennung.

Bei der Verbrennung von PS-basierten NC ist eine Rußbildung im Glaszylinder über der Flamme ersichtlich und die Massenkonzentration ist bei diesen Versuchen deutlich höher als bei den anderen NC unter gleichen Versuchsbedingungen.

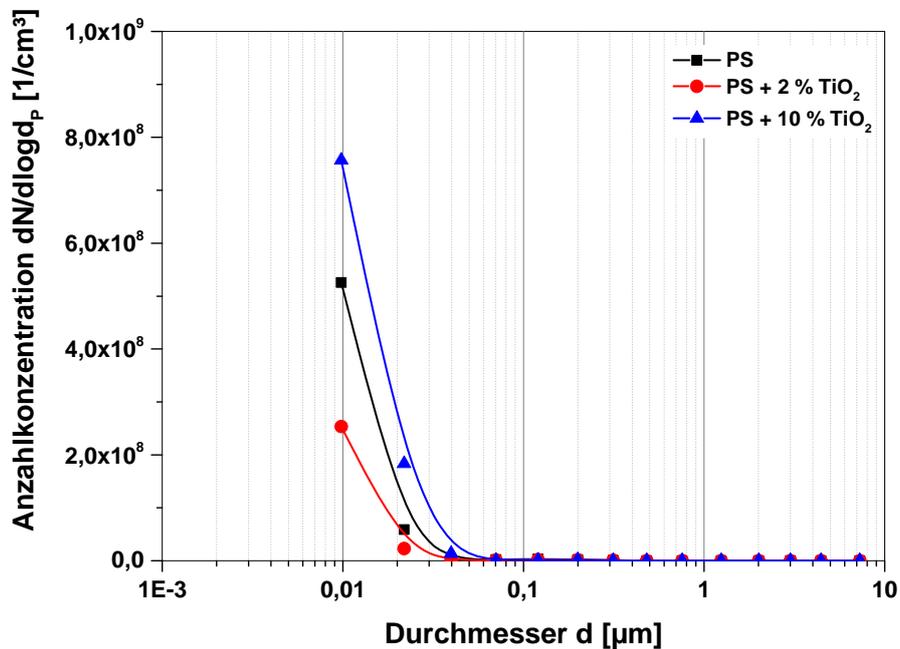


Abb. 22: Anzahlkonzentrationen der ELPI-Messungen der PS-basierten NC nach der Verbrennung.

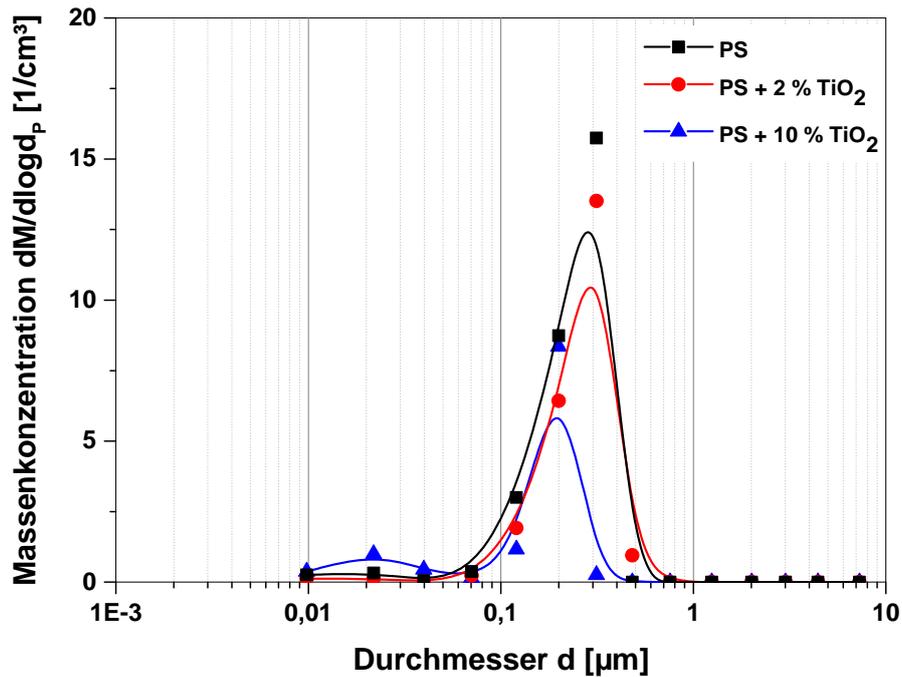


Abb. 23: Massenkonzentrationen der ELPI-Messungen der PS-basierten NC nach der Verbrennung.

In Tab. 7 sind die Gesamtkonzentrationen für Anzahl und Masse der ELPI-Messungen dargestellt. Insgesamt kann keine Beziehung zwischen Füllstoff-Anteil und emittierter Anzahlkonzentration bzw. Massenkonzentration aufgestellt werden. Ersichtlich ist, dass die Massenkonzentration bei PS-basierten Nanocomposites am größten ist.

Von allen NC mit 10 % TiO₂-Beimischung wurden REM-Aufnahmen angefertigt, die im Folgenden dargestellt sind (siehe Abb. 24, Abb. 25 und Abb. 26). Die Probensammlung erfolgte auf Quarzfaserfiltern, deren Fasern als Untergrund in den REM-Aufnahmen zu erkennen sind. Eine Ausnahme bildet dabei das Nanocomposite mit Polystyrol-Matrix, da hier eine geschlossene Ruß-Schicht zu sehen ist, die die Quarzfasern überdeckt (siehe Abb. 25). Im Falle von PE + 10 % TiO₂ sind weiße annähernd kugelförmige Strukturen erkennbar, wobei es sich laut EDX-Analyse um TiO₂ handelt. Weiterhin sind amorphe Strukturen zu erkennen, bei denen es sich voraussichtlich um NC- oder reine Matrix-Reste handelt.

Tab. 7: Gesamtanzahl- und Gesamtmassenkonzentration in den Verbrennungsabgasen gemäß der oben dargestellten ELPI-Verteilungen.

Matrix	Füllstoff	Anzahlkonzentration [1/cm ³]	Massenkonzentration [mg/m ³]
PE	-	1,14·10 ⁹	3
PE	2 % TiO ₂	9,11·10 ⁸	1,77
PE	10 % TiO ₂	6,70·10 ⁸	1,16
PMMA	-	5,87·10 ⁷	0,61
PMMA	2 % TiO ₂	3,26·10 ⁸	0,39
PMMA	10 % TiO ₂	3,39·10 ⁷	1,26
PS	-	2,42·10 ⁸	5,61
PS	2 % TiO ₂	1,15·10 ⁸	4,51
PS	10 % TiO ₂	3,76·10 ⁸	2,71



Abb. 24: REM-Aufnahme einer Probe nach der Verbrennung von PE + 10 % TiO₂.

In Abb. 25 ist die Probe nach der Verbrennung von Polystyrol + 10 % TiO₂ dargestellt, wo eine geschlossene Rußschicht vorliegt. Die EDX-Analyse des rechten Bildes ergibt einen Kohlenstoffanteil von 94 %. Es ist zu bemerken, dass die EDX-Analyse nicht zwischen elementarem Kohlenstoff, wie Ruß und im Kunststoff gebundenem Kohlenstoff unterscheiden kann.

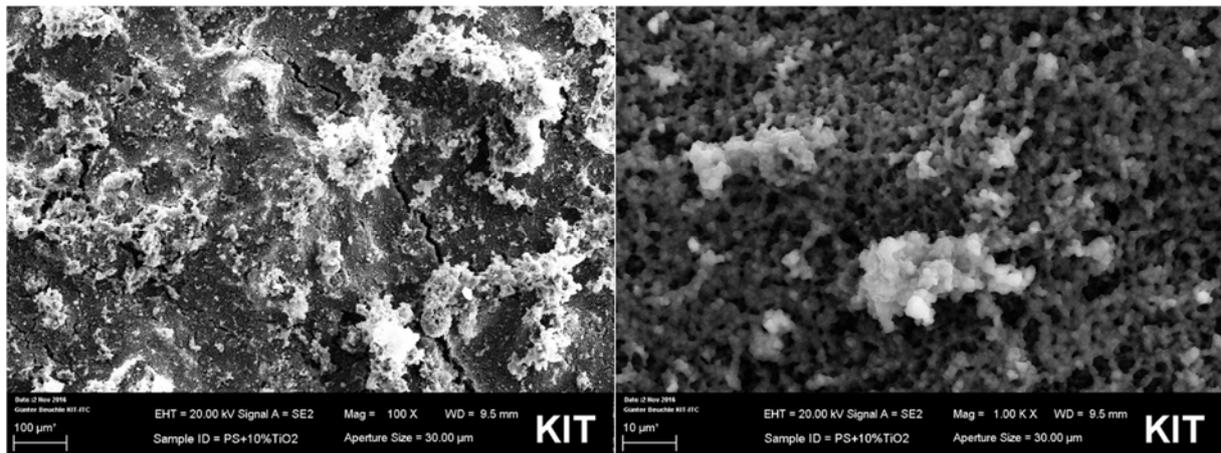


Abb. 25: REM-Aufnahmen einer Probe nach der Verbrennung von PS + 10 % TiO₂.

Im Falle von PMMA + 10 % TiO₂ sind relativ grobe Strukturen im Größenbereich von 30 µm auf dem Filter zu sehen. Diese Größe kann vom ELPI nicht erfasst werden, was die geringe Massenkonzentration erklären könnte.

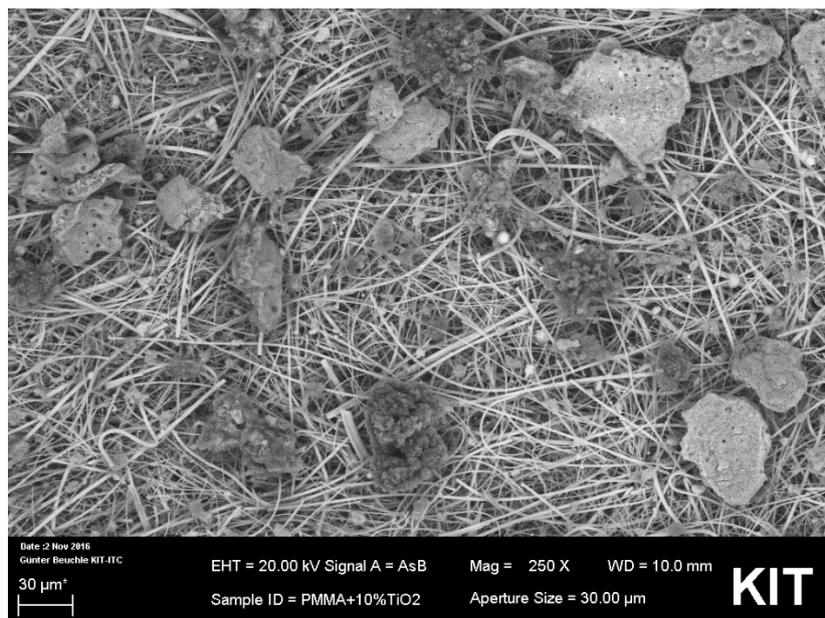


Abb. 26: REM-Aufnahme einer Probe nach der Verbrennung von PMMA + 10 % TiO₂.

II.3.3 Expositionsuntersuchungen nach der Verbrennung

In Tab. 8 sind die Massenkonzentrationen dargestellt, die mittels ELPI und Gravimetrie ermittelt wurden. Die Dosis wurde anhand der Massenkonzentration des ELPI nach Gl. 1 berechnet. Dabei wurde für die Versuche mit Kunststoffen bzw. Kunststoffkompositen, sowie für die Versuche mit CNTs und Gummi arabicum eine Dichte von 1 g/cm³ angenommen und für die Versuche mit Nanopartikeln die jeweilige Materialdichte.

Für die Dosissteigerung mit Hochspannung wurde in Vorversuchen experimentell ein Steigerungsfaktor von 5 ermittelt, der angewendet wurde.

Die Unterschiede der ermittelten Massenkonzentrationen von ELPI und Gravimetrie lassen sich damit erklären, dass der Messbereich des ELPI nach oben begrenzt ist, sodass große Partikel, die viel zur Gesamtmasse beitragen, nicht erfasst werden. Zudem ist die Massenkonzentrationsbestimmung über Gravimetrie fehlerbehaftet, wenn die Filterbeladung nur wenige Milligramm beträgt, was bei den Versuchen meist der Fall war.

Allgemein ist die Dosis sehr gering, die geringe Standardabweichung zeigt aber, dass die Versuchsbedingungen stabil waren. Die Anwesenheit von NP im Kunststoff vermindert tendenziell die PM_{2,5}-Emissionen gegenüber dem reinen Kunststoff.

Tab. 8: Zusammenfassung der Massenkonzentration und damit durchgeführten Dosis-Bestimmungen aller durchgeführten Verbrennungsversuche.

Versuch	Material	Massenkonzentration am ELPI [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Dosis Ohne HV [ng/cm^2]	Dosis Mit HV [ng/cm^2]	Massenkonzentration über Gravimetrie [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Bemerkung
7 – 9	PE	505 +/- 8	54 +/- 1	268 +/- 4	810 +/- 124	ohne
10 – 12	TiO ₂	137 +/- 20	15 +/- 2	73 +/- 11	280 +/- 132	ohne
13 – 15	CuO	256 +/- 151	27 +/- 16	136 +/- 80	157 +/- 89	ohne
16 – 18	PE + TiO ₂	527 +/- 317	56 +/- 34	280 +/- 168	218 +/- 123	Kleiner Denuder
19 – 21	PE + CuO	235 +/- 18	25 +/- 2	125 +/- 10	155 +/- 133	ohne
22 – 24	PE + CuO	187 +/- 36	20 +/- 4	99 +/- 19	426 +/- 91	Mittlerer Denuder
25 – 27	PE + TiO ₂	92 +/- 2	10 +/- 2	49 +/- 11	572 +/- 199	Mittlerer Denuder
28 - 30	PE	162 +/- 8	17 +/- 1	86 +/- 4	394 +/- 69	Mittlerer Denuder
32 - 34	PE	263 +/- 9	28 +/- 1	139 +/- 5	558 +/- 92	Großer Denuder
35 - 37	PE + CNTs	106 +/- 16	11 +/- 2	54 +/- 8	124 +/- 58	ohne

38 - 40	CNT (+ Gummi arabicum)	44 +/- 7	5 +/- 1	23 +/- 4	513 +/- 466	ohne
41 - 43	Gummi arabicum	34 +/- 4	4 +/- 0,4	18 +/- 2	78 +/- 44	ohne
44 - 46	PE + CNTs	98 +/- 10	10 +/- 1	51 +/- 6	139 ⁶	Mittlerer Denuder
47 - 49	PE	465 +/- 120	48 +/- 12	238 +/- 58	233 +/- 174	MucilAir
50 - 52	PE + TiO ₂	209 +/- 27	22 +/- 3	111 +/- 14	93 +/- 38	MucilAir
53 - 55	TiO ₂	20610 +/- 801	2186 +/- 361	10932 +/- 1803	-	MucilAir

⁶ Nur bei V46 konnte die Massenkonzentration über die Filterprobe bestimmt werden, da bei den anderen beiden Versuchen keine wägbare Masse abgeschieden wurde.

II.4 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises stellen die Personalkosten dar, die höher ausgefallen sind als ursprünglich geplant, da der Versuchsplan im Laufe des Projektes erheblich erweitert wurde.

II.5 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Durch die Veröffentlichung der Ergebnisse in Form von Vorträgen und Poster-Beiträgen auf wissenschaftlichen Konferenzen wurde durch das Feedback der internationalen Community klar, dass ein großes Interesse an den durchgeführten Arbeiten besteht.

Da es bisher kaum Untersuchungen zur toxikologischen Wirkung von Stäuben aus werkstofflicher oder thermischer Verwertung von Nanokompositen gibt, sind die Arbeiten und erhaltenen Ergebnisse notwendig, um eine Einstufung des Gefährdungspotentials vornehmen zu können.

Das KIT-ITC hat hierbei die Produkte nach der Verbrennung von Nanokompositen umfangreich charakterisiert und Proben für toxikologische Untersuchungen beigestellt bzw. die online Beprobung der Lungenzellen ermöglicht und technisch begleitet. Die dazu geleisteten Arbeiten waren im Umfang und Inhalt notwendig als auch angemessen.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses

Das in ProCycle erworbene Know-How kann in Folgeprojekten eingesetzt werden, wie z.B. CFC – Carbon Fiber Cycle (FK03XP0195, BMBF), bei dem es darum geht, die Gesundheitsrelevanz lungengängiger Stäube bei der stofflichen bzw. thermischen Verwertung von carbonfaserverstärkten Kunststoffen zu ermitteln. Die zunehmende Notwendigkeit der Verwertung von Altkunststoffen und somit von Nanocomposites eröffnet die Möglichkeit für zukünftige Projekte auf diesem Gebiet.

II.7 Während des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Da ein maßgeblicher Anteil der Kunststoffabfälle thermisch verwertet wird, sind insbesondere neuere Studien, Projekte und Untersuchungen auf dem Gebiet „Nano-Waste“ von Interesse, deren wichtigsten Ergebnisse im Folgenden dargestellt sind:

In einer aktuellen Studie von Conversio Market & Strategy GmbH (2019) beschreiben die Autoren, dass sich durchschnittlich bereits 1 % an Titandioxid in produzierten Kunststoffen

befinden. Je nach Anwendungsbereich unterscheiden sich die Titandioxid-Anteile im Kunststoff, wobei im Baubereich mit 1,5 % höhere Anteile an Titandioxid beigemischt werden. Die EU-Kommission prüft, ob Titandioxid in Anhang VI der CLP-Verordnung als Krebsverdachtsstoff einzustufen ist. Eine solch strengere Einstufung hat erhebliche Auswirkungen auf die gesamten Prozessketten von der Kunststoffverarbeitung bis zum werkstofflichen Recycling und der thermischen Verwertung von Kunststoffabfällen.

Pourchez et al. (2018) betonen, dass der Markt an Nanocomposites weiter wächst und die enthaltenen Nano-Füllstoffe zwangsläufig in den Abfallströmen landen, wobei das wahrscheinlichste End-of-Life Szenario die thermische Verwertung ist. Die Autoren haben ermittelt, dass Nano-Füllstoffe unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung (Al_2O_3 , SiO_2 und Böhmit wurden untersucht) in den Schlacken / Aschen der Verbrennungsanlagen enden. Der Umwelt-Einfluss über Emissionen am Kamin wird für nicht signifikant erachtet, da der Gehalt an Nanopartikeln im Abgas sehr gering ist und MVAs mit hocheffizienten Abscheidern ausgerüstet sind. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass man im Umgang mit den Aschen vorsichtig sein sollte, da diese den Großteil der Nanopartikel enthalten. Auch Singh et al. (2016) und Sotiriou et al. (2016) betonen diesen Punkt und empfehlen genauere Untersuchungen zu NP-haltigen Aschen, da sie meist auf Deponien abgelagert werden, und der weitere Verbleib der NP nicht geklärt ist.

Dieser Punkt wird aktuell in einem UFOPLAN-Vorhaben (FKZ 3716 34 319 0) im Auftrag des Umweltbundesamtes untersucht, jedoch liegt der Abschlussbericht noch nicht vor.

Eigene Untersuchungen an Verbrennungsanlagen im Pilot- und Großanlagen-Maßstab bestätigt ebenfalls, dass Nanopartikel hauptsächlich in den Aschen und Schlacken enden. Hierbei wurden Tracer-Nanopartikel in die Verbrennungszone einer Sonderabfallverbrennungsanlage dosiert und Proben an verschiedenen Stellen der Anlage entnommen. Es hat sich gezeigt, dass es zu keiner Freisetzung über den Abgaspfad kommt und dass die Hauptsenke für Nanopartikel die im Abgasstrom installierten Abscheider sind. Der Gesamtabscheidegrad bei einer großtechnischen Untersuchung an einer industriellen Sonderabfallverbrennungsanlage für nanopartikulär zudosiertes CeO_2 -Tracermaterial lag bei über 99,99 % (Paur et al. (2017); Baumann et al. (2017); Hölemann et al. (2019)).

Sotiriou et al. (2016) haben gezeigt, dass für NC, die Fe_2O_3 enthalten, das Komposit schneller thermisch abgebaut wird, was dem Befund in ProCycle entspricht, dass die $\text{PM}_{2,5}$ -Emissionen geringer werden, wenn Nanopartikel im Kunststoff sind.

II.8 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung von Kunststoffkompositen wurden in folgenden Formen veröffentlicht:

- Poster-Beitrag auf der „European Aerosol Conference“ 2017 in Zürich
- Vortrag auf dem „ProcessNet Jahrestreffen“ im Bereich Abfallbehandlung und Wertstoffrückgewinnung 2017 in Frankfurt
- Vortrag auf der „Ultrafine Particles“ 2017 in Brüssel
- Poster beim „Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft“ 2017 Aachen
- Poster-Beitrag auf der „NanoTox“ 2018 in Neuss
- Poster-Beiträge bei den NanoCare Clustertreffen 2015 bis 2018

Zusammenfassend ist eine Veröffentlichung in einem Peer-Reviewed Journal unter Federführung von KIT-IAB und KIT-ITC in Vorbereitung.

II.9 Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse

Die eingesetzten Nanomaterialien, Kunststoffe und Nanocomposites wurden umfangreich charakterisiert. Aufgrund des Beschlusses des Konsortiums wurden deutlich mehr Materialien untersucht als ursprünglich geplant, weshalb die vorgesehene Versuchszeit zur Exposition von Lungenzellen auf 18 Wochen erweitert werden musste. Dennoch wurden alle Meilensteine termingerecht erreicht und Abweichungen vom Antrag bei den regelmäßigen Projekttreffen mit dem Projektträger besprochen und in den Zwischenberichten ausführlich dargestellt.

Die Untersuchungen in einem Laborbrenner zeigen für reine Nanopartikel im Fall von Metalloxiden und unter Anwesenheit von Wasserdampf eine Peakneubildung bei sehr kleinen Partikelgrößen. Dabei ändert sich die Morphologie der anfänglich verzweigten Agglomerate hin zu annähernd sphärischen Partikeln. Die Verbrennungsversuche der Kunststoffe bzw. Nanocomposites zeigen sehr unterschiedliche Emissionen, abhängig vom eingesetzten Kunststoff. Die Untersuchungen in der Laborflamme zeigen, dass Nanocomposites im Vergleich zur reinen Kunststoff-Matrix weniger PM_{2,5} emittieren. Die abgeleitete Dosis aus den ELPI-Messungen der Anzahlgrößenverteilungen ist mit Unsicherheiten behaftet, die sich daraus ergeben, dass die effektive Dichte der emittierten Aerosole nicht bekannt ist. Allgemein ist die Dosis sehr gering, da der eingesetzte Brenner mit einer sehr hohen Temperatur arbeitet, wodurch der organische Anteil der Nanocomposites fast vollständig umgesetzt wird. Eine Übertragbarkeit der Verweilzeit und Temperatur vom eingesetzten Laborbrenner auf reale Prozesse der thermischen Abfallbehandlung ist nicht unmittelbar möglich, hier müssten weitere Untersuchungen folgen. Jedoch hat der flexible und leicht zugängliche Laboraufbau die notwendige Methodenentwicklung im Bereich der Toxikologie von Verbrennungsabgasen erst ermöglicht. Aus eigenen Untersuchungen, zum Verhalten und Verbleib von Nanopartikeln

in Verbrennungsanlagen, und Untersuchungen anderer Autoren ist bekannt, dass es über den Abgaspfad zu keiner Freisetzung von Nanopartikeln kommt. Die Hauptsenke für Nanopartikel in technischen Prozessen sind die Partikelabscheider im Abgaspfad, die je nach Anlage elektrostatisch oder als Gewebefilter ausgeführt sind. Künftig sollten jedoch andere Freisetzungspfade, z.B. ein Austrag von NP über Schlacken und Aschen aus Verbrennungsanlagen, genauer untersucht werden.

II.10 Literaturverzeichnis

- Adam, Véronique; Nowack, Bernd (2017): European country-specific probabilistic assessment of nanomaterial flows towards landfilling, incineration and recycling. In: *Environ. Sci.: Nano* 4 (10), S. 1961–1973. DOI: 10.1039/c7en00487g.
- Baumann, W.; Teuscher, N.; Hauser, M.; Gehrman, J.; Paur, H.-R.; Stapf, D. (2017): Behaviour of engineered nanoparticles in a lab-scale flame and combustion chamber. In: *Energy Procedia* 120, S. 705–712. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.07.194.
- Baur, Erwin; Brinkmann, Sigrid; Osswald, Tim A.; Schmachtenberg, Ernst (2013): Saechtling Kunststoff Taschenbuch. 31., [komplett überarb., aktualisierte] Auflage. München: Hanser (Hanser eLibrary).
- Consultic Marketing & Industrierberatung GmbH (2016): Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2015. Kurzfassung. Online verfügbar unter https://www.bvse.de/images/pdf/kunststoff/2016/161020_Consultic_Endbericht_2015_19_09_2016_Kurzfassung.pdf, zuletzt geprüft am 12.03.2019.
- Conversio Market & Strategy GmbH (2018): Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2017. Online verfügbar unter https://www.bvse.de/images/news/Kunststoff/2018/181011_Kurzfassung_Stoffstrombild_2017.pdf, zuletzt geprüft am 06.03.2019.
- Conversio Market & Strategy GmbH (2019): Titandioxid in Kunststoffen. Kurzfassung der Ergebnisse aus der Analyse der Kunststoffverarbeitung, der Kunststoffabfallmengen und der Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland 2017. Online verfügbar unter https://www.bkv-gmbh.de/fileadmin/documents/Studien/Kurzfassung_Titandioxid_in_Kunststoffen_210219.pdf, zuletzt geprüft am 12.03.2019.
- Courcot, Emilie; Rebillat, Francis; Teyssandier, Francis; Louchet-Pouillier, Caroline (2010): Stability of rare earth oxides in a moist environment at high temperatures—Experimental and thermodynamic studies. Part I: The way to assess thermodynamic parameters from volatilisation rates. In: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (9), S. 1903–1909. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.011.
- European Commission (2018): COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. Brussels. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52018DC0028&qid=1553082224743>, zuletzt geprüft am 20.03.2019.

- Hölemann, Karl; Daumann, Björn; Baumann, Werner; Teuscher, Nadine (2019): Untersuchungen zum Verhalten und zur Rückhaltung synthetischer Nanopartikel in einer Rückstandsverbrennungsanlage. In: Alexander Gosten, Peter Quicker, Stephanie Thiel und Elisabeth Thomé-Kozmiensky (Hg.): Energie aus Abfall. Neuruppin: TK (16), S. 681–692.
- Huckestein, B.; Grutke, S.; Wittstock, K. (2014): Verwertung von Kunststoffen. In: M. D. Lechner, Klaus Gehrke und Eckhard H. Nordmeier (Hg.): Makromolekulare Chemie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 491–514.
- Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. (2006): Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. In: *Journal of Composite Materials* 40 (17), S. 1511–1575. DOI: 10.1177/0021998306067321.
- Ihalainen, M.; Lind, T.; Arffman, A.; Torvela, T.; Jokiniemi, J. (2013): Break-Up and Bounce of TiO₂ Agglomerates by Impaction. In: *Aerosol Sci. Technol.* 48 (1), S. 31–41. DOI: 10.1080/02786826.2013.852155.
- Keskinen, J.; Pietarinen, K.; Lehtimäki, M. (1992): Electrical low pressure impactor. In: *Journal of Aerosol Science* 23 (4), S. 353–360. DOI: 10.1016/0021-8502(92)90004-F.
- Lindner, Christoph; Hoffmann, Oliver (2015): Analyse/Beschreibung der derzeitigen Situation der stofflichen und energetischen Verwertung von Kunststoffabfällen in Deutschland. Studie im Auftrag der Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e. V. (ITAD). Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH. Online verfügbar unter <https://www.itad.de/information/studien/ITADConsulticKunststoffstudieApril2015.pdf>.
- Mülhopt, Sonja; Dilger, Marco; Diabaté, Silvia; Schlager, Christoph; Krebs, Tobias; Zimmermann, Ralf et al. (2016): Toxicity testing of combustion aerosols at the air–liquid interface with a self-contained and easy-to-use exposure system. In: *Journal of Aerosol Science* 96, S. 38–55. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2016.02.005.
- Nguyen, Q. N.; Bauschlicher, C. W.; Myers, D. L.; Jacobson, N. S.; Opila, E. J. (2017): Computational and Experimental Study of Thermodynamics of the Reaction of Titania and Water at High Temperatures. In: *The journal of physical chemistry. A* 121 (49), S. 9508–9517. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b08614.
- Paur, H.-R.; Baumann, W.; Hauser, M.; Lang, I.; Teuscher, N.; Seifert, H.; Stapf, D. (2017): Thermal Stability and Material Balance of Nanomaterials in Waste Incineration. In: *J. Phys.: Conf. Ser.* 838, S. 12012. DOI: 10.1088/1742-6596/838/1/012012.
- Pourchez, J.; Chivas-Joly, C.; Longuet, C.; Leclerc, L.; Sarry, G.; Lopez-Cuesta, J.-M. (2018): End-of-life incineration of nanocomposites. New insights into nanofiller partitioning

into by-products and biological outcomes of airborne emission and residual ash. In: *Environ. Sci.: Nano* 5 (8), S. 1951–1964. DOI: 10.1039/C8EN00420J.

Rehahn, Matthias; Wäber, Roy; Wunderlich, Winfried (2009): Nanotechnologie in Kunststoff. Innovationsmotor für Kunststoffe, ihre Verarbeitung und Anwendung. Hg. v. HA Hessen Agentur GmbH (Schriftenreihe der Aktionslinie Hessen-Nanotech des Hessischen Ministeriums für Wirtschaft, Verkehr und Landesentwicklung, 15). Online verfügbar unter https://www.technologieland-hessen.de/mm/NanoKunststoff_Nanotechnologie_Kunststoff_Innovationsmotor_Verarbeitung_Anwendung.pdf, zuletzt geprüft am 07.03.2019.

Roes, Lex; Patel, Martin K.; Worrell, Ernst; Ludwig, Christian (2012): Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites. In: *The Science of the total environment* 417-418, S. 76–86. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.12.030.

Singh, Dilpreet; Sotiriou, Georgios A.; Zhang, Fang; Mead, Joey; Bello, Dhimiter; Wohlleben, Wendel; Demokritou, Philip (2016): End-of-life thermal decomposition of nano-enabled polymers. Effect of nanofiller loading and polymer matrix on by-products. In: *Environ. Sci.: Nano* 3 (6), S. 1293–1305. DOI: 10.1039/C6EN00252H.

Sotiriou, Georgios A.; Singh, Dilpreet; Zhang, Fang; Chalbot, Marie-Cecile G.; Spielman-Sun, Eleanor; Hoering, Lutz et al. (2016): Thermal decomposition of nano-enabled thermoplastics: Possible environmental health and safety implications. In: *Journal of hazardous materials* 305, S. 87–95. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.11.001.

Sotiriou, Georgios A.; Singh, Dilpreet; Zhang, Fang; Wohlleben, Wendel; Chalbot, Marie-Cecile G.; Kavouras, Ilias G.; Demokritou, Philip (2015): An integrated methodology for the assessment of environmental health implications during thermal decomposition of nano-enabled products. In: *Environmental science. Nano* 2 (3), S. 262–272. DOI: 10.1039/C4EN00210E.

Stapf, Dieter; Seifert, Helmut; Wexler, Manuela (2019): Thermische Verfahren zur rohstofflichen Verwertung kunststoffhaltiger Abfälle. In: Alexander Gosten, Peter Quicker, Stephanie Thiel und Elisabeth Thomé-Kozmiensky (Hg.): Energie aus Abfall. Neuruppin: TK (16), S. 357–376.

Struwe, Jutta; Schindler, Eva (2013): Nanopartikel in End-of-life-Produkten wie PET-Flaschen, Kunststoffen und Reifen. Herausforderungen für die Recyclingbranche. In: Karl J. Thomé-Kozmiensky und Daniel Goldmann (Hg.): Recycling und Rohstoffe. Neuruppin: TK-Verl. (6).

Thomé-Kozmiensky, Karl J.; Goldmann, Daniel (Hg.) (2013): Recycling und Rohstoffe. Berliner Recycling- und Rohstoffkonferenz. Neuruppin: TK-Verl. (6). Online verfügbar unter <http://vivis.de/fachbuecher/recycling-und-rohstoffe/197-rur6>.

Wautelet, Michel; Hoppe, Bernhard (2008): Nanotechnologie. München: Oldenbourg.

Winey, Karen I.; Vaia, Richard A. (2007): Polymer Nanocomposites. In: *MRS Bull.* 32 (04), S. 314–322. DOI: 10.1557/mrs2007.229.