



## Doctoral Thesis

# Mechanism and environmental significance of electron donor acceptor interactions of nitroaromatic compounds with clay minerals

**Author(s):**

Weissmahr, Kenneth W.

**Publication Date:**

1996

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001630368> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 11631

# **Mechanism and Environmental Significance of Electron Donor Acceptor Interactions of Nitroaromatic Compounds with Clay Minerals**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, ZURICH  
for the degree of  
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by  
KENNETH W. WEISSMAHR  
Dipl. Chem. ETH  
born August 23, 1966  
Citizen of Zürich and Oberhallau

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner  
Prof. Dr. Hans Sticher, co-examiner  
Dr. Stefan B. Haderlein, co-examiner  
Dr. René Prost, co-examiner

Zürich 1996

## Summary

In a previous study, it was found that nitroaromatic compounds (NACs) adsorb strongly and specifically to homoionic kaolinites. An electron donor acceptor (EDA) complex between the siloxane surface of the clay and the NAC was postulated as adsorption mechanism.

In this work, the investigation was extended to other types of clay minerals including montmorillonites and illites, as well as complex natural soils and aquifer sediments. The major objectives were to assess whether the specific adsorption of NACs to mineral surfaces is a general phenomenon and to what extent the specific adsorption affects the adsorption behaviour of NACs in complex matrices. In addition, the specific adsorption of NACs to clay minerals was studied by in situ spectroscopic methods, to confirm the postulated adsorption mechanism and to gain additional information on the surface sites responsible for NAC adsorption.

Batch adsorption experiments showed that for all clay minerals studied, a similar specific and reversible adsorption behaviour of NACs occurred. Adsorption of NACs to clays was high when the exchangeable cations at the clays included weakly hydrated  $K^+$  or  $NH_4^+$ , but was negligibly small for homoionic  $Na^+$ - and  $Ca^{2+}$ -clays. High adsorption coefficients ( $K_d$ -values up to  $60000 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) were found for polynitroaromatic compounds including some important contaminants such as explosives (e.g., trinitrotoluol, trinitrobenzene, dinitrotoluidines) and dinitrophenol herbicides (e.g., DNOC, DINOSEB). Varying ionic strength and pH had no measurable effect on the adsorption of neutral NACs. However,  $K_d$  values of ionizable nitrophenols exhibited a strong pH dependence in the range of their  $pK_a$  value.

The relative tendency of a given NAC to adsorb to different clay minerals was independent of the structure of the clay minerals, indicating that similar sites (siloxane surfaces) and the same mechanism were responsible for the specific adsorption. The strength of the EDA complex formation depended strongly on the hydration of the siloxane surfaces, controlled by charge density and type of exchangeable cation. Clay minerals with lower charge density exhibited higher  $K_d$ s and higher surface coverage of NACs than clay minerals with high charge density. However, phyllosilicates with zero charge density, due to the lack of isomorphic substitution, exhibited lower  $K_d$  values than most clay minerals, indicating that the donor properties of the siloxane surfaces are enhanced by isomorphic substitution.

Spectroscopic evidence collected for the adsorption of NACs to clay minerals by in situ NMR, UV-vis, FTIR, and XRD supported the postulated EDA complex formation as the adsorption mechanism. It was shown that the adsorption takes place at external and

interlamellar siloxane surfaces. The adsorbed NACs were highly mobile and exhibited a coplanar orientation of the  $\pi$  system with the siloxane surface. No evidence for other adsorption mechanism such as H-bonding or direct coordination involving the  $\text{NO}_2$  groups was found.

Two QSARs between  $K_d$  values and molecular properties describing the  $e^-$ -acceptor properties of NACs were developed. Calculated LUMO energies and complex formation constants of EDA complexes of NACs with an  $e^-$ -donor in solution were used as molecular descriptors. Both relationships described the adsorption behaviour of NACs at clay minerals reasonably well and the general trends are consistent with the EDA complexation as adsorption mechanism. However, the predictive power of the two QSARs presented is limited due to significant scatter.

In order to identify the major matrix effects that may influence the EDA adsorption of NACs to clay minerals, the impact of exchangeable cation mixtures, organic surface coatings and complex matrix composition was studied. The detailed knowledge on the adsorption mechanism allowed the application of the concept of "molecular probing", where selected NACs were used to quantify the extent of EDA complexation.

The influence of adsorbed humic acids on the adsorption of NACs to clay minerals was small. In the presence of humic acids  $K_d$  values for kaolinite were slightly decreased, whereas in the case of montmorillonite, there was no change in  $K_d$ s compared to the "clean" clay minerals. With  $\text{Na}^+$  as the exchangeable cation, a slight enhancement in  $K_d$  was found, but only for very hydrophobic NACs ( $\log K_{ow} > 3.5$ ). No evidence for EDA interactions or H-bonding between humic acids and NACs was found.

At clay minerals with mixed exchangeable cation composition the hydration of the siloxane surface, and thus the adsorption of NACs was dominated by the strongly hydrated (bivalent) cations. An empirical relationship describing the measured  $K_d$  values as function of exchangeable  $\text{K}^+$  fraction on the clay is presented.

Adsorption of NACs to natural aquifer sediments with low  $f_{oc}$  was also investigated. Fast and reversible adsorption was found. In accordance with the results of adsorption to clay minerals  $K_d$  were high in the presence of weakly hydrated  $\text{K}^+$  cations, but small in the presence of  $\text{Ca}^{2+}$ . The results demonstrate that the strength of adsorption depends on the structure of the NACs (i.e., type of substituents). Thus, EDA adsorption of NACs to clay minerals, depending on their abundance and degree of  $\text{K}^+$ - (or  $\text{NH}_4^+$ ) saturation, may control the phase distribution and thus the mobility and (bio)availability of NACs in soils and aquifers. Implications of the results with respect to remediation measures at contaminated sites are discussed.

## Zusammenfassung

In einer früheren Studie wurde die spezifische und reversible Adsorption von nitroaromatischen Substanzen (NAS) an homoionischen Kaoliniten entdeckt. Als Adsorptionsmechanismus wurde ein Elektron Donor Akzeptor (EDA) Komplex zwischen der Siloxanoberfläche des Tonminerals und den NAS postuliert.

In dieser Arbeit wurden die Untersuchungen auf andere Tonmineralarten wie z.B. Montmorillonite und Illite, sowie natürliche Böden und Aquifersedimente ausgeweitet. Hauptziele der Arbeit waren, zu prüfen ob die spezifische Adsorption der NAS ein verallgemeinerbares Phänomen ist und inwiefern sie das Adsorptionsverhalten von NAS in komplexen Matrices beeinflusst. Ausserdem wurde die spezifische Adsorption von NAS mit in situ spektroskopischen Methoden untersucht, um den postulierten EDA Mechanismus zu bestätigen und um zusätzliche Hinweise über die verantwortlichen Adsorptionsstellen zu gewinnen.

In Batch Adsorptionsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die NAS an allen untersuchten Tonmineralien gleichartig, spezifisch und reversibel adsorbierten. Die Adsorption der NAS an Tonminerale hing stark vom Kationenbelag ab: Sie war stark in Gegenwart von schwach hydratisierten  $K^+$  und  $NH_4^+$ , aber sehr schwach für homoionische  $Na^+$  und  $Ca^{2+}$ -Tone. Hohe Adsorptionskoeffizienten ( $K_d$  Werte bis zu  $60'000 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) wurden für polynitroaromatische Schadstoffe wie die Explosivstoffe Trinitrotoluol, Trinitrobenzol oder Dinitrotoluidine erhalten, aber auch für Dinitrophenol Herbizide (DNOC, DINOSEB). Unterschiedliche Ionenstärken und pH Werte in den Suspensionen hatten keinen messbaren Effekt auf die Adsorption von neutralen NAS. Die  $K_d$  Werte der Nitrophenole hingegen zeigten eine starke Abhängigkeit vom pH Wert im Bereich ihrer  $pK_a$  Werte.

Die Struktur der Tonminerale hatte keinen Einfluss auf die relative Tendenz einer gegebenen NAS an verschiedene Tonminerale zu adsorbieren. Dies ist ein Hinweis, dass an allen Tonmineralen ähnliche Oberflächen und der gleiche Mechanismus für die Adsorption verantwortlich sind. Die Stärke der EDA Komplexierung war stark abhängig von der Hydratation der Siloxanoberflächen, die durch die Art der austauschbaren Kationen und der Ladungsdichte bestimmt wird. Tonminerale mit niedriger Ladungsdichte zeigten höhere  $K_d$  Werte und höhere maximale Oberflächenbelegungen von NAS als Tonminerale mit hoher Ladungsdichte. Phyllosilikate mit einer Ladungsdichte von null aufgrund des fehlenden isomorphen Ersatzes, zeigten tiefere  $K_d$  Werte als die meisten anderen Tonminerale. Dies zeigt, dass die Donoreigenschaften der Siloxanflächen durch isomorphen Ersatz erhöht werden.

Die Ergebnisse der in situ spektroskopischen Untersuchung der Adsorption von NAS an Tonminerale bestätigten die postulierte EDA Komplexbildung als Adsorptionsmechanismus. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption sowohl an äusseren als auch an Zwischenschicht Siloxanflächen stattfindet. Die adsorbierten NAS waren äusserst mobil und zeigten eine koplanare Ausrichtung des  $\pi$ -Systems zur Oberfläche. Es wurden keine Hinweise gefunden, die auf einen anderen Adsorptionsmechanismus wie z.B. Wasserstoffbrückenbindung oder direkte Koordination der  $\text{NO}_2$  Gruppe schliessen lassen.

Zwei quantitative Struktur Adsorptivitäts Beziehungen zwischen den  $K_d$  Werten und Deskriptoren, die die Elektron Akzeptor Eigenschaften der NAS beschreiben, wurden entwickelt. Als molekulare Deskriptoren wurden berechnete LUMO Energien sowie Komplexbildungskonstanten für EDA Komplexe in Lösung zwischen NAS und einem Donormolekül benutzt. Beide Ansätze beschreiben das Adsorptionsverhalten der NAS einigermassen gut und die generellen Trends waren konsistent mit einer EDA Komplexbildung als Adsorptionsmechanismus. Aufgrund der starken Streuung ist die Aussagekraft allerdings stark eingeschränkt.

Um die wichtigsten Matrixeffekte, die die Adsorption von NAS an Tonminerale beeinflussen könnten, zu identifizieren, wurde der Einfluss von organischen Oberflächencoatings, gemischtionischem Kationenbelag und einer komplexen Matrixzusammensetzung studiert. Die detaillierte Kenntnis des Adsorptionsmechanismus liess die Anwendung des Konzeptes der "molekularen Probe" zu, bei dem ausgewählte NAS benutzt wurden, um das Ausmass der EDA Interaktion zu quantifizieren. Der Einfluss adsorbierter Huminsäuren auf die Adsorption von NAS an Tonminerale war klein.  $K_d$  Werte an Kaolinit waren leicht erniedrigt, während an Montmorillonit gar kein Einfluss festzustellen war gegenüber den "sauberen" Tonen. An  $\text{Na}^+$ -homoionischen Tonen wurde in Gegenwart von Huminsäuren nur für sehr hydrophobe NAS ( $\log K_{ow} > 3.5$ ) ein leicht erhöhter  $K_d$  Wert beobachtet. Es wurden keine Hinweise für EDA Interaktionen oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NAS und Huminsäuren gefunden. Die stark hydratisierten Kationen bestimmten die Hydratation der Siloxanflächen und damit auch die Adsorption der NAS an Tonminerale mit gemischtionischem Kationenbelag. Eine empirische Beziehung wird vorgestellt, die den Zusammenhang zwischen gemessenen  $K_d$  und der  $\text{K}^+$ -Fraktion am Ton beschreibt. Schliesslich wurde die Adsorption von NAS an natürliche Aquifersedimente mit tiefem  $f_{om}$  untersucht. In Übereinstimmung mit den Resultaten der Adsorption von NAS an Tonminerale wurde eine schnelle und reversible Adsorption an die Sedimente gefunden. Zudem waren  $K_d$  Werte in Anwesenheit von schwach hydratisiertem  $\text{K}^+$  hoch, in Anwesenheit von stark hydratisiertem  $\text{Ca}^{2+}$  aber sehr klein. Die Resultate zeigen weiter, dass die Adsorptionsstärke von der Art der Substituenten der NAS abhängig ist. Daraus

kann gefolgert werden, dass die EDA Interaktion der NAS an Tonminerale das Verteilungsverhalten und damit die Mobilität und (Bio)verfügbarkeit von NAS in Böden und Aquiferen bestimmen in Abhängigkeit der  $K^+$  oder  $NH_4^+$  Sättigung.

Die Bedeutung dieser Resultate in Bezug auf Sanierungsmassnahmen an kontaminierten Standorten wird diskutiert.