



Doctoral Thesis

Influence of organic ligands on the adsorption of copper, cadmium, and nickel on goethite

Author(s):

Weirich, Diane Annemarie

Publication Date:

2000

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004094387> →

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. 13917

Influence of Organic Ligands on the Adsorption of Copper, Cadmium, and Nickel on Goethite

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
DIANE ANNEMARIE WEIRICH
Dipl. Chem. Ing. ETH
born March 13, 1970
citizen of Luxembourg

accepted on the recommendation of
Prof. Laura Sigg, examiner
Prof. Philippe Behra, co-examiner
Prof. Bernhard Wehrli, co-examiner

Zürich 2000

Summary

Metal contaminations in groundwater systems may present a major environmental problem. If mobilised, metals may reach the groundwater, which represents an important source for drinking water, or they may become bioavailable and thus possibly toxic for plants and groundwater fauna. Therefore it is very important to understand under which conditions they are mobilised or immobilised.

In this work, the influence of organic ligands on heavy metal adsorption (copper, cadmium, and nickel) was studied in batch laboratory experiments using goethite as a solid phase. On the one hand, simple organic ligands (oxalate, pyromellitate (1,2,4,5-benzenetetracarboxylate), and salicylate), and on the other hand a natural unfractionated DOC from an infiltration groundwater of the river Glatt (Switzerland) were used.

Experiments were performed using untreated groundwater with DOC in its natural concentrations (1.5 – 2.3 mg/L), and metal concentrations close to environmental conditions. Complexation of the metals by natural ligands was determined by voltammetric methods and by an ion selective electrode and was described by a model defining the minimum necessary number of discrete ligands. Complexation of copper and cadmium was described by assuming the presence of a strong ligand with a low concentration and additional weaker ligands with higher concentrations, whereas complexation of nickel within a limited concentration range was described with only one strong ligand with low concentration. In the presence of the natural ligands, copper, cadmium, and nickel adsorption was decreased at high pH values. Metal adsorption at low total metal concentrations was suppressed, as could be shown by adsorption isotherms at pH 7.35.

The three synthetic ligands showed quite different results. Salicylate had no major effect on the adsorption of copper, and nickel, and only a slight enhancement of cadmium adsorption at $\text{pH} > 6$ could be observed. In the presence of oxalate, the pH adsorption edge of copper was shifted to higher pH, and nickel adsorption was decreased at pH values above 7. Cadmium adsorption in the oxalate system was weakly increased between pH 6 and 7. In the presence of pyromellitate, adsorption of copper, cadmium, and nickel was stronger than expected according to the complexation capacity of pyromellitate in solution.

Modelling of the metal-ligand-goethite systems was performed by a surface complexation model for metal adsorption, with a double layer model for the

electrostatic interactions, to which three modules were applied step by step. These modules take into account competition reactions between the surface functional groups and the aqueous ligands, electrostatic attraction of the metal by the adsorbed ligand, and formation of ternary surface complexes of type A (surface-metal-ligand) or B (surface-ligand-metal).

In the case of salicylate, a model including competition between surface and solution complexation was sufficient to describe the experimental data for cadmium and nickel, whereas ternary surface complexes of type A had to be defined for copper. In the case of oxalate, competition between surface and solution complexation was able to describe the cadmium data, but gave unsatisfactory results for copper and nickel. Ternary surface complexes of type B were assumed for the nickel-oxalate-goethite system. In the case of pyromellitate, formation of ternary surface complexes of type B had to be included to describe the copper and cadmium data, which is in agreement with the favourable pyromellitate structure.

Adsorption of copper, cadmium, and nickel in presence of the natural groundwater ligands was satisfactorily described by a model considering competition between surface adsorption and complexation by the ligands in solution and using independently determined adsorption and complexation parameters. No formation of ternary surface complexes with the natural ligands had to be invoked to explain the data. Inhibition of metal adsorption appeared to be mostly due to the presence of strong ligands at low concentrations.

Zusammenfassung

Metallkontaminationen im Grundwasser können ein grosses Umweltproblem darstellen. Werden die Metalle mobilisiert, so können sie ins tiefe Grundwasser gelangen, welches eine wichtige Trinkwasserressource ist, oder sie können bioverfügbar werden, und somit toxisch für die im Grundwasser lebende Organismen. Aus diesem Grund ist es sehr wichtig zu verstehen, unter welchen Bedingungen sie mobilisiert oder immobilisiert werden.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von organischen Liganden auf die Adsorption von Schwermetallen (Kupfer, Cadmium und Nickel) in Laborexperimenten untersucht. Als Festphase wurde Goethit eingesetzt. Die Experimente wurden sowohl in Gegenwart von einfachen organischen Liganden (Oxalat, Pyromellitat (1,2,4,5-Benzentetracarboxylat) und Salicylat), als auch in Gegenwart von unfraktioniertem organischem Material aus dem Infiltrationsgrundwasser des Flusses Glatt (Schweiz) durchgeführt.

Die Adsorptionsexperimente wurden beim natürlichen DOC-Gehalt (1.5 – 2.3 mg/L) im unbehandelten Grundwasser durchgeführt. Die Metallkonzentrationen waren ebenfalls im natürlichen Bereich. Die Komplexeigenschaften der organischen Liganden wurden mit voltammetrischen Methoden und ionenselektiven Elektroden untersucht und können durch ein Modell mit einer minimalen Anzahl einzelner Liganden beschrieben werden. Die Komplexierung von Kupfer und Cadmium durch DOC kann durch einen starken Liganden mit tiefer Konzentration und weiteren schwächeren Liganden dargestellt werden. Die Komplexierung von Nickel wurde in einem engen Konzentrationsbereich durch einen starken Liganden mit tiefer Konzentration beschrieben. In Gegenwart organischer Liganden wurde die Adsorption von Kupfer, Cadmium und Nickel erniedrigt. Bei niedrigen totalen Metallkonzentrationen wurde die Metalladsorption vollständig unterdrückt, wie anhand von Adsorptionsisothermen bei pH 7.35 gezeigt wurde.

Salicylat zeigt keinen grösseren Einfluss auf die Adsorptionen von Kupfer und Nickel, nur die Cadmiumadsorption war bei pH-Werten oberhalb 6 leicht erhöht. In Gegenwart von Oxalat wurde die Kupferadsorptionskante zu höheren pH-Werten verschoben; die Nickeladsorption bei pH-Werten oberhalb 7 wurde erniedrigt. Die Cadmiumadsorption in Gegenwart von Oxalat hingegen wurde schwach zwischen pH 6 und 7 erhöht. Die Adsorptionen von Kupfer, Cadmium und

Nickel in Gegenwart von Pyromellitat waren höher als aufgrund der Komplexbildungseigenschaften von Pyromellitat in Lösung zu erwarten war.

Die Modellierung der Metall-Ligand-Goethit Reaktionen erfolgte mit dem Oberflächenkomplexbildungsmodell, zusammen mit dem Doppelschichtmodell zur Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkungen, dem schrittweise verschiedene Module zugefügt wurden. Die 3 Module beinhalten die Konkurrenzreaktionen zwischen Oberflächenliganden und gelösten Liganden, die elektrostatische Anziehung von Metallen durch adsorbierte organische Liganden und die Bildung ternärer Oberflächenkomplexe des Typus A (Oberfläche-Metall-Ligand) oder Typus B (Oberfläche-Ligand-Metall).

Im Salicylatssystem genügte zur Beschreibung der Cadmium- und Nickeladsorption ein Modell, das die Konkurrenzreaktionen zwischen Oberflächen- und Lösungskomplexbildung berücksichtigt, während ternäre Komplexe des Typus A nötig waren, um die Kupferadsorption zu berechnen. Im Oxalatsystem, reichte es für die Darstellung der Cadmiumadsorption aus, Konkurrenzreaktionen zwischen Oberflächen- und Lösungskomplexbildung zu definieren. Dies ergab aber unbefriedigende Resultate im Kupfer- und Nickelsystem. Ternäre Komplexe des Typus B für das Nickel-Oxalat-Goethit-System wurden angenommen. In Gegenwart von Pyromellitat, das eine günstige Struktur zur Bildung von ternären Komplexen aufweist, musste die Bildung dieser Komplexe berücksichtigt werden, um die Kupfer- und Cadmiumadsorption beschreiben zu können.

Die Adsorption von Kupfer, Cadmium, und Nickel in Gegenwart natürlicher Grundwasserliganden wurde anhand eines Modells, das die Konkurrenzreaktionen zwischen Oberflächenliganden und gelösten Liganden berücksichtigt, zufriedenstellend beschrieben. Für die Berechnung wurden voneinander unabhängig geschätzte Parameter benutzt. Die Bildung von ternären Komplexen musste für die natürlichen Liganden nicht berücksichtigt werden. Die Metalladsorption wurde hauptsächlich durch die Gegenwart starker gelöster Liganden mit tiefen Konzentrationen unterdrückt.