ETH zürich

ETH Library

Transformations of Silver Nanoparticles in Urban Wastewater and Water Systems

Doctoral Thesis

Author(s):
Thalmann, Basilius Adam Daniel

Publication date:
2015

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-010579189

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 NO. 23086

Transformations of Silver Nanoparticles in Urban Wastewater and Water Systems

A dissertation submitted to

ETH Zürich

to obtain the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Basilius Adam Daniel Thalmann

Msc. ETH in Interdisciplinary Sciences

born on 14.03.1986

citizen of Küsnacht (ZH), Switzerland

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Eberhard Morgenroth, examiner

Dr. Ralf Kägi, co-examiner

Dr. Andreas Voegelin, co-examiner

Prof. Dr. Greg Lowry, co-examiner

Zürich, 2015

Abstract

Metallic silver nanoparticles (AgNP) are increasingly applied in consumer products from which they are probably released to the urban wastewater and water system. Due to the antimicrobial activity of AgNP, they are of high ecotoxicological concern and an engineered nanomaterial of priority for environmental risk assessment. Transformations of AgNP can have large effects on their toxicity toward aquatic organism. Most importantly, the sulfidation of AgNP is known to reduce the toxicity of Ag by several orders of magnitude. Thus, a proper understanding of the sulfidation of AgNP in the urban wastewater and water system is crucial for in-depth environmental risk assessments. Furthermore, the ozonation of the effluent of wastewater treatment plant (WWTP) to mitigate micropollutants is likely to further change the Ag speciation. The first objective of this thesis was to understand the sulfidation kinetics of AgNP with bisulfide (HS^-) and metal sulfides. The second objective was to study the impact of ozone treatment on sulfidized AgNP.

The sulfidation with HS^- was best described by a diffusion limited solid-state kinetic model. The rate increased with increasing humic acid concentrations and half-life times were between one to twelve minutes. Analytical transmission electron microscopy revealed a change from asymmetrical to concentric sulfidation of AgNP with increasing humic acid concentrations. In addition, the formation of hollow sphere nanoparticles through the Kirkendall effect was observed. The sulfidation with copper and zinc sulfides followed pseudo-first order kinetics with increasing rates for decreasing AgNP diameters and increasing metal sulfide concentrations. Furthermore, the rate was dependent on the metal sulfide type. The half-life times were a few hours to days. Furthermore, complex sulfidation patterns were observed possibly due to the polycrystallinity of the AgNP. While the sulfidation of AgNP with HS^- is likely to occur in urban wastewater systems due to the presence of elevated HS^- concentrations, the reaction with metal sulfides is more likely in oxic surface waters, as HS^- is oxidized by oxygen within a couple of hours, whereas metal sulfides are persistent for weeks to months.

To address the second objective, the reaction of nano-Ag_2S with ozone was assessed. Oxidation of the sulfide in Ag_2S requires 2.91 mol Ozone per Ag_2S and the second-order rate constant was comparable to the rate constant of fast reacting organic micropollutants. Furthermore, the Ag speciation in the WWTP effluent changed from Ag_2S to AgCl. The short-term toxicity of Ag toward the green algae *Chlamydomonas reinhardtii* increased from not detectable to ionic Ag^+ in effluent.

In conclusion, the sulfidation of AgNP in urban wastewater and water systems is estimated to be completed within minutes up to a few days. The ozone treatment of WWTP effluent containing nano-Ag_2S leads to the formation of new Ag species which show an increased short-term toxicity towards algae.

Zusammenfassung

Silber Nanopartikel (AgNP) werden vermehrt in Konsumgütern angewandt, von welchen die Partikel durch den Gebrauch in das urbane Abwasser und Wasser ausgewaschen werden können. Aufgrund ihrer antimikrobieller Wirkung stellen sie ein potentielles Risiko für die Umwelt dar, welches abgeschätzt werden sollte. Durch Umwandlung in der Umwelt ändert sich die Speziierung der AgNP was die Toxizität gegenüber aquatischen Organismen und Pflanzen beeinflusst. Die Reaktion von AgNP mit Sulfiden, genannt Sulfidierung, zum Beispiel reduziert die Ag Toxizität um mehrere Grössenordnungen. Deshalb ist es für eine Risikoeinschätzung der AgNP in der Umwelt wichtig die Sulfidierung im urbanen Abwasser und Wasser zu verstehen. Im Abwasser ist die dominante Sulfid Quelle Bisulfid (HS^-), welches in erhöhten Konzentrationen zu finden ist. Für das Oberflächengewässer hingegen ist die Sulfidierung mit Metallsulfiden wahrscheinlicher, da sie persistenter gegen die Oxidation mit Sauerstoff sind. Das erste Ziel dieser Dissertation war deshalb die Sulfidierung von AgNP mit HS^- und Metallsulfiden zu verstehen.

Mit HS^- war die Reaktion diffusionslimitiert und hatte Halbwertszeiten zwischen einer und zwölf Minuten. Wobei die Rate mit abnehmender AgNP Grösse und zunehmender Konzentration an Huminsäuren schneller wurde. Mittels analytischer Elektronenmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Huminsäure zu einer Änderung des Reaktionsverlauf von asymmetrischer zu konzentrischer Sulfidierung führte. Die Sulfidierung mit Metallsulfiden war mit Halbwertszeiten von einigen Stunden bis Tagen signifikant langsamer als mit HS^-. Die Reaktion war schneller mit kleineren AgNP und zunehmender Metallsulfid Konzentration. Zusätzlich war die Geschwindigkeitsrate von der Metallsulfid Art abhängig.

Zur Reduktion von Mikroverunreinigungen im Abwasser werden in der nächsten Jahren bis zu 100 Schweizer Kläranlagen mit einer zusätzlichen Ozonung des Ablaufs ausgerüstet. Dies könnte zu einer weiteren Änderung der Speziierung von AgNP führen. Deshalb wurde als zweites Forschungsziel der Einfluss der Ozonung auf sulfidierte AgNP untersucht. Das Sulfid wurde dabei durch das Ozon zu Sulfat oxidiert und es bildete sich vorwiegend Silberchlorid. Die Reaktionsgeschwindigkeit war vergleichbar mit schnell oxidierenden Mikroverunreinigungen. Die Änderung der Speziierung führte zu einer Erhöhung der kurzzeitigen, toxischen Wirkung auf Grünalgen von unter der Nachweisgrenze auf Werte vergleichbar mit ionischem Ag^+.

Zusammenfassend, AgNP sind im urbanen Abwasser und Wasser innerhalb von Minuten bis Tagen vollständig sulfidiert. Überdies führt die Ozonung von sulfidierten AgNP zur Bildung von neuen Silberspezien und Erhöhung der Toxizität.