

Effect of Phosphate on Mineralogical Properties and Reactivity of Iron Hydroxides towards Organic Contaminants

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dijie Liao Aus Tianjin, P.R. China

Tübingen 2013

Betreuer: Prof. Dr. Stefan Haderlein

Abstract

Iron is the 4th most common element in the earth's crust, and its minerals are wide spread in the environment. The Fe(II)/iron mineral system is known as a redox couple in which iron minerals can be reduced to Fe(II) by dissolution under anoxic condition or by microbial reduction. In this process, electrons can be transferred to adjacent contaminants, resulting in their reduction. Thus, the Fe(II)/iron mineral system plays an important role regarding the degradation and transportation of many organic and inorganic contaminants. Phosphate is a common and ubiquitous nutrient for both plants and microorganisms. Since phosphate and iron can form iron phosphate complexes, we want to investigate the role of phosphate regarding the potential of the iron phosphate complex to reduce contaminants. In these studies, the nitroaromatic compound 4-chloronitrobenzene was chosen as a model for a typical contaminant in nature. The process of electron transfer was studied by investigating the reduction of the 4- chloronitrobenzene. For the experiments, pure ferrihydrite and pure goethite as well as phosphate-coated ferrihydrite and goethite and also phosphate-doped ferrihydrite and goethite were synthesized and measured using electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET, and Mössbauer spectroscopy. The results show that phosphate stabilizes the iron minerals so that the transformation of ferrihydrite to goethite is hindered while the absence of phosphate results in generally smaller particle sizes of the iron minerals. All the synthesized iron minerals were prepared for subsequent batch experiments.

Different iron mineral suspensions were associated with Fe(II) in MOPS buffer at pH 7.3. 4-chloronitrobenzene was reduced in different phosphate treated iron mineral systems and measured together with its reduction products by HPLC. The results show that 4-chloronitrobenzene can be reduced completely by pure ferrihydrite and pure goethite associated with Fe(II) within a relatively short time span of 5 hours, while complete reduction was accomplished after 16 days when associated with phosphate-coated ferrihydrite. However, the reduction of the 4-chloronitrobenzene could not be completed during the time frame of this work when phosphate-doped ferrihydrite associated with Fe(II). This shows that phosphate has a great influence on the redox capacity of iron minerals due to its ability to form iron phosphate complexes that control electron transfer processes. Furthermore, the results show that the formation of secondary iron minerals is also influenced by the existence of phosphate.

Secondary iron minerals that formed during the reduction of 4-chloronitrobenzene were investigated by exploiting that Mössbauer spectroscopy is sensitive to the isotopes ⁵⁷Fe only and blind to ⁵⁶Fe. Mössbauer samples were collected before and after 4-chloronitrobenzene reduction by different phosphate treated ferrihydrites associated with Fe(II). The results show that after the reduction of 4-chloronitrobenzene by pure ferrihydrite, lepidocrocite was formed and all Fe(II) disappeared. However, the mineralogy of the iron minerals remained largely unchanged during the reduction process when conducted by phosphate-coated ferrihydrite. This confirms the stabilization of ferrihydrite by phosphate.

Elucidating electron transfer processes is important to better understand the mechanisms of 4- chloronitrobenzene reduction by different phosphate treated iron minerals. Therefore,

it was attempted to recover Fe(II) sorbed on goethite by acid before and after Mössbauer measurements. $^{56}\text{Fe(II)}$ and $^{57}\text{Fe(II)}$ stock solutions as well as $^{56}\text{Fe-goethite}$ and $^{57}\text{Fe-goethite}$ were prepared and used in the experiments. All Fe(II) sorbed on goethite surfaces can be recovered after 1 d by acid. After the Mössbauer measurement only 15% of the Fe(II) that was originally sorbed could be recovered. This amount matches the amount of Fe(II) measured with Mössbauer spectroscopy in an experiment where $^{57}\text{Fe(II)}$ was sorbed on $^{56}\text{Fe-goethite}$, i.e. where only the sorbed Fe was visible in the Mössbauer spectrum. The remaining 85% sorbed ^{57}Fe were oxidized and gave a goethite signal, the electrons must have been transferred to the bulk mineral. Mössbauer results showed, however, that no Fe(II) can be observed for $^{56}\text{Fe(II)}$ sorbed on $^{57}\text{Fe-goethite}$, i.e. when only the Fe in the original mineral was visible in the spectrum. One possible explanation is that the electrons behave charge-like after the electron transfer and do not lead to redox reactions, i.e. Fe(III) reduction in the bulk mineral. Charge-like electrons may be lost during sample handling for the Mössbauer measurement (discharge) and therefore cannot be recovered as Fe(II) upon desorption by acid after the measurement. These experiments provide further understanding on electron transfer and localization in Fe(II)/iron mineral system.

Zusammenfassung

Eisen ist das vierthäufigste Element in der Erdkruste, und dessen Minerale sind in der Natur weit verbreitet. Fe(II) bildet zusammen mit Eisenmineralen Redoxpaare, wobei die Eisenminerale unter anoxischen Bedingungen durch Lösung oder durch mikrobielle Reduktion zu Fe(II) reduziert werden können. Bei diesem Prozess können Elektronen an Schadstoffe abgegeben und diese dadurch reduziert werden. Komplexe aus Fe(II) und Eisenmineralen spielen daher eine wichtige Rolle bei dem Abbau und dem Transport von einer Vielzahl von organischen und anorganischen Schadstoffen. Phosphat ist ein weit verbreiteter und ubiquitär vorkommender Nährstoff für Pflanzen und Mikroorganismen. Da Phosphat und Eisen zusammen Eisen-Phosphat-Komplexe bilden können, wollen wir den Einfluss von Phosphat auf die Reduzierfähigkeit von Schadstoffen untersuchen. In dieser Studie wurde der nitroaromatische Stoff 4-Chlornitrobenzol als typischer Vertreter eines Schadstoffes gewählt. Der Prozess des Elektronentransfers wurde anhand dessen Reduzierung untersucht, wobei Messmethoden wie Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Röntgenbeugung (XRD), BET und Mößbauer-Spektroskopie zum Einsatz kamen.

Für die Versuche wurden reiner Ferrihydrit und reiner Goethit, phosphat-beschichteter Ferrihydrit und Goethit sowie phosphat-dotierter Ferrihydrit und Goethit synthetisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass Phosphat die Eisenminerale stabilisiert, so dass die Umwandlung von Ferrihydrit zu Goethit gehemmt wird. Im Gegensatz dazu weisen die Eisenminerale bei Abwesenheit von Phosphat kleinere Teilchengrößen auf. Alle synthetisierten Minerale wurden für spätere Batchversuche vorbereitet.

Unterschiedliche Eisenmineral-Suspensionen wurden mit Fe(II) versetzt und auf einen pH von 7,3 mittels eines MOPS-Puffers eingestellt. 4-Chlornitrobenzol wurde in verschiedenen phosphat-behandelten Eisenmineralsystemen reduziert und zusammen mit dessen Reduktionsprodukten anhand von chromatographischen Methoden (HPLC) gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass 4-Chlornitrobenzol vollständig durch reinen Ferrihydrit und reinen Goethit mit Fe(II) innerhalb einer relativ kurzen Zeit von 5 Stunden reduziert werden kann, wobei eine vollständige Reduktion durch Phosphat-beschichteten Ferrihydrit erst nach 16 Tagen erreicht wurde. Die Reduktion von 4-Chlornitrobenzol mittels phosphat-dotiertem Ferrihydrit wurde innerhalb des Zeitrahmens dieser Arbeit nicht abgeschlossen. Dies zeigt, dass Phosphat wegen seiner Eigenschaft als Komplexbildner eine wichtige Rolle bezüglich der Redox-Kapazität von Eisenmineralen spielt. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass auch die Bildung sekundärer Eisenminerale durch das Vorliegen von Phosphat beeinflusst werden.

Sekundäre Eisenminerale, die während der 4-Chlornitrobenzol Reduktion gebildet wurden, wurden mittels Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde ausgenutzt, dass Mößbauer-Spektroskopie nur das Isotop ^{57}Fe sieht und blind gegenüber ^{56}Fe ist. Mößbauer-Proben wurden vor und nach der Reduktion des 4-Chlornitrobenzols durch verschiedene phosphat-behandelte und mit Fe(II) verbundene Ferrihydrite gesammelt. Die Ergebnisse zeigen, dass nach der Reduktion von 4-Chlornitrobenzol mit reinem Ferrihydrit Lepidokrokit gebildet wird und kein verbleibendes Fe(II) mehr nachgewiesen werden kann. Obwohl 4-Chlornitrobenzol unter Anwesenheit von phosphat-dotiertem Ferrihydrit

vollständig reduziert wurde, blieb die Zusammensetzung der Eisenminerale weitestgehend unverändert. Dies bestätigt die Stabilisierung des Ferrihydrits durch Phosphat.

Eine Aufklärung der Elektronentransferprozesse ist wichtig, um die Abläufe während der Reduktion von 4-Chlornitrobenzol durch die verschiedenen phosphat-behandelten Eisenminerale besser zu verstehen. Es wurde daher versucht, an Goethit sorbiertes Fe(II) mit Hilfe von Säure vor und nach einer Mößbauer-messung wieder zu gewinnen. Für dieses Experiment wurden $^{56}\text{Fe(II)}$ and $^{57}\text{Fe(II)}$ Lösungen vorbereitet sowie ^{56}Fe -Goethit und ^{57}Fe -Goethit synthetisiert. Es zeigt sich, dass alles an Goethit sorbierte Fe(II) nach einem Tag mit Hilfe von Säure wiedergewonnen werden kann. Nach der Mößbauer-Messung können jedoch nur noch 15% des ursprünglich sorbierten Fe(II) wiedergewonnen werden. Das entspricht genau der Menge Fe(II), die im Mößbauer-Spektrum von an ^{56}Fe -Goethit sorbierten $^{57}\text{Fe(II)}$ gemessen wird, d.h. wenn nur das sorbierte Fe im Mößbauer-Spektrum sichtbar ist. Die restlichen 85% sorbiertes ^{57}Fe wurden oxidiert und ergaben ein Goethit-Signal. Dabei müssen Elektronen auf das ursprüngliche Mineral übertragen worden sein. Es konnte jedoch kein Fe(II) im Spektrum von an ^{57}Fe -Goethit sorbiertem $^{56}\text{Fe(II)}$ nachgewiesen werden, d.h. wenn nur das ursprüngliche Mineral im Spektrum sichtbar war. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Elektronen sich nach dem Transfer wie Ladungen verhalten anstatt zu Redoxreaktionen beizutragen, d.h. Reduktion von Fe(III) innerhalb des Minerals. Ladungsähnliche Elektronen könnten bei der Probenpräparation für eine Mößbauer-Messung verloren gehen (Entladung) und könnten so nach der Messung nicht als Fe(II) wiedergewonnen werden. Diese Experimente gewähren zusätzliche Einsicht in Elektronentransferprozesse und die Lokalisierung von Elektronen im Fe(II)/Eisenmineralsystem.