



Doctoral Thesis

## Electrochemical redox characterization of humic substances

**Author(s):**

Aeschbacher, Michael

**Publication Date:**

2011

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007143309> →

**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](#).

ETH DISS. NO.: 20017

# **Electrochemical Redox Characterization of Humic Substances**

A dissertation submitted to  
ETH Zurich  
for the degree of  
Doctor of Sciences

Presented by

**Michael Aeschbacher**

Master of Science, ETH Zurich  
Born January 30<sup>th</sup>, 1982  
Citizen of Radelfingen BE

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. René Schwarzenbach, examiner  
Prof. Dr. Andreas Kappler, co-examiner  
Dr. Michael Sander, co-examiner

2011

# Summary

Humic substances are redox active organic macromolecules and have been shown to play an important role in biogeochemical and pollutant redox reactions, both under oxic and anoxic conditions. Some key redox properties of HS remain incompletely characterized, including the reversibility of electron transfer to and from HS, the electron and proton transfer equilibria of the reducible moieties in HS, the electron donating properties of HS under oxic conditions.

The overall objective of this work was to characterize the electron accepting and electron donating properties of a diverse set of HS using electrochemical approaches. In order to meet this objective and to investigate the key redox properties specified above, a novel electrochemical approach was developed. This approach comprised the following methods: *Direct electrochemical reduction* (DER) of HS at carbon working electrodes can be used to generate large quantities of reduced HS. DER allows for continuous monitoring of electron and proton transfer to HS by chronocoulometry and automated acid titration, respectively. *Mediated electrochemical reduction and oxidation* (MEO and MER) directly quantify the number of electrons transferred to and from small HS samples at a given applied redox potential  $E_h$  and pH. *Mediated potentiometry*. In this methods electron transfer mediators are used to facilitate attainment of equilibria between redox electrodes and the electron accepting moieties in HS. These methods were applied to the redox characterization of HS.

The electron transfer to a model HS was largely reversible over three cycles of electrochemical reduction and  $O_2$  reoxidation. A large fraction of the reduced moieties was reoxidized within minutes. These results support that HS can act as electron acceptors for microorganisms under anoxic conditions and donate these electrons to  $O_2$  upon reaeration. The electron accepting capacities (EACs) of a chemically diverse set of HS, quantified by MER, showed a linear correlation with the aromaticities of the HS. This correlation was consistent with quinones as the major electron accepting moieties in HS.

Acid titration coupled DER showed that electron transfer to humic acids (HA) was coupled to proton uptake by HA. Consistently, mediated potentiometry showed that the  $E_h$  of the tested HA decreased with increasing solution pH. Reduction of selected HA resulted in a gradual decrease in reduction potential  $E_h$  over a wide potential range. Modeling of the decrease in  $E_h$  with the number of electrons

transferred to the HA revealed a wide distributions in the apparent standard reduction potentials of the reducible moieties in the HA. These findings are consistent with the multitude of environmental redox reactions involving HS. Moreover these results allow assessing the thermodynamics of electron transfer reactions to and from HS under reducing conditions.

Electrochemical oxidation of three model HAs was largely irreversible. The EDCs of the same HAs, quantified by MEO, continuously increased with increasing  $E_h$  and pH. These findings suggested that these HAs contain moieties that donate electrons over a wide potential range and that oxidation of these moieties is coupled to the release of protons. The EDCs of a diverse set of HS were linearly correlated with their titrated phenol contents. These findings are consistent with phenols as major electron donating moieties in HS. The EDCs of 15 HS were compared to their respective EACs. Aquatic HS had higher EDCs but lower EACs than terrestrial HS. Relating EDCs and EACs to HS aromaticities indicated that electron donating phenol moieties are depleted relative to the electron accepting quinone moieties during transformation of HS in the environment.

DER was used to reduce a model HA, which was subsequently used in sorption experiments to assess whether HS reduction affects its sorbent properties for apolar naphthalene, the monopolar acetophenone and quinoline, the bipolar 2-naphthol and the organocation paraquat. The redox states of both the unreduced and the reduced HAs did not change during the sorption experiments as demonstrated by a spectrophotometric assay based on the reductive decolorization of 2,6-dichlorophenol indophenol. There were no significant differences in sorption to reduced and unreduced HA for all organic pollutants tested. This implies that HA reduction did not result in detectable changes in its cohesive energy, its H-donor and H-acceptor properties, and its number of anionic binding sites. The work suggests that models describing organic pollutant sorption to oxidized natural organic matter are also valid for sorption to reduced organic matter.

This work contributes to a better understanding of the redox properties of HS and the reactions they are involved in. Beyond the redox characterization of HS these methods are also applicable to other redox active organic and mineral phases.

# Zusammenfassung

Huminstoffe sind redox-aktive organische Makromoleküle, die sowohl unter oxidischen als auch unter anoxischen Bedingungen eine wichtige Rolle in biogeochemischen Redoxprozessen und in Redoxreaktionen von Schadstoffen spielen. Einige der wichtigsten Redox Eigenschaften von Huminstoffen sind bisher unzureichend charakterisiert. Diese Eigenschaften beinhalten die Reversibilität des Elektronentransfers auf und von Huminstoffen, die Protonen- und Elektronentransfergleichgewichte der reduzierbaren Gruppen in Huminstoffen und die Elektronendonorkapazitäten von Huminstoffen unter oxidischen Bedingungen.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit war eine Charakterisierung der Elektronakzeptor- und Elektronendonoreigenschaften einer Auswahl von chemisch diversen Huminstoffen. Um dieses Ziel zu erreichen und um die oben genannten Redox Eigenschaften genauer zu charakterisieren wurde ein neuartiger elektrochemischer Ansatz entwickelt. Dieser Ansatz umfasst die folgenden Methoden: *Direkte elektrochemische Reduktion* (DER) von Huminstoffen an Glascarbonatelektroden erlaubt es, grosse Mengen von Huminstoffen sauber zu reduzieren. Die bei der Reduktion übertragenen Elektronen und Protonen können durch Chronocoulometrie beziehungsweise automatische Säuretitration bestimmt werden. *Mediierte elektrochemische Oxidation und Reduktion* (MEO und MER) erlauben es, die Anzahl an Elektronen zu quantifizieren, die bei einem gegebenen Potential und pH Wert von beziehungsweise auf Huminstoffe transferiert werden. In der *medierten Potentiometrie* werden organische Elektronentransfermediatoren verwendet, um das Einstellen von Gleichgewichten zwischen Redoxelektroden und elektronenakzeptierenden Gruppen in den Huminstoffen zu beschleunigen. Diese Methoden wurden im Weiteren für die Redoxcharakterisierung von Huminstoffen angewendet.

Das Übertragen von Elektronen auf eine Modellhuminsäure war grösstenteils reversibel über drei aufeinanderfolgende elektrochemische Reduktions- und O<sub>2</sub> Reoxidationsschritte. Ein grosser Anteil der reduzierten Gruppen wurde innerhalb weniger Minuten rückoxidiert. Diese Ergebnisse bestätigen, dass Huminstoffe unter anoxischen Bedingungen als Elektronenakzeptoren für Mikroorganismen fungieren können und dass die

reduzierten Huminstoffe diese Elektronen bei Wiederbelüftung auf  $O_2$  übertragen können. Die mittels MER quantifizierten Elektronenakzeptorkapazitäten (EAKs) einer Auswahl chemisch unterschiedlicher Huminstoffe waren linear mit der Aromatizität der Huminstoffe korreliert. Diese Korrelation weist auf Quinone als prädominante elektronenakzeptierende Gruppen in Huminstoffen hin.

DER mit gekoppelter automatischer Säuretitation zeigte, dass der Elektronentransfer auf Huminsäuren auch zu einer Aufnahme von Protonen führt. Diese Beobachtung war im Einklang mit mediierten Potentiometriemessungen, die eine Abnahme des Reduktionspotentials der getesteten Huminsäuren mit zunehmenden pH Werten zeigten. Die Reduktion ausgewählter Huminstoffe führte zu einer graduellen Abnahme des Reduktionspotentials über einen weiten Potentialbereich. Das Modellieren der Potentialabnahme mit zunehmender Anzahl übertragener Elektronen verdeutlichte, dass die reduzierbaren Gruppen in den Huminsäuren einen weiten Bereich an Standardreduktionspotentialen abdecken. Diese Resultate sind im Einklang mit der grossen Anzahl von Redoxreaktionen in der Umwelt, an denen Huminstoffe beteiligt sind. Diese Ergebnisse ermöglichen zudem die Thermodynamik von Elektrontransferreaktionen auf und von Huminstoffen unter reduzierenden Bedingungen abzuschätzen.

Es konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Oxidation von drei Huminsäuren, im Gegensatz zu deren Reduktion, grösstenteils irreversibel war. Die mittels MEO quantifizierte Elektronendonorkapazitäten (EDKs) der gleichen Huminsäuren nahmen kontinuierlich zu mit zunehmendem Reduktionspotential und mit zunehmendem pH Wert. Diese Ergebnisse weisen auf funktionelle Gruppen hin, die über einen weiten Potentialbereich Elektronen abgeben. Die Oxidation dieser Gruppen ist an eine Protonenübertragung gekoppelt. Die EDKs einer grossen Anzahl chemisch diverser Huminstoffe war linear mit deren titrierten Phenolgehalten korreliert. Diese Ergebnisse weisen auf Phenole als prädominante elektronenabgebende Gruppen in Huminstoffen hin. Die EDKs von 15 Huminstoffen wurde mit ihren jeweiligen EAKs verglichen. Aquatische Huminstoffe zeigten grössere EDKs aber kleinere EAKs als terrestrische Huminstoffe. Werden diese EDCs und EAKs mit den Aromatizitäten der jeweiligen Huminstoffe in Verbindung gesetzt, so deutet

sich an, dass die elektronenabgebenden Gruppen während der Umwandlung der Huminstoffe in der Umwelt präferentiell abgereichert werden.

Mittels DER wurde eine Modellhuminsäure reduziert. Diese reduzierte Huminsäure wurde anschliessend verwendet, um in Sorptionsexperimenten den Einfluss des Redoxstatus der Huminsäure auf deren Eigenschaften als Sorbens für organische Schadstoffe zu untersuchen. Die ausgewählten Schadstoffe umfassten die apolare Substanz Naphthalene, die monopolaren Verbindungen Acetophenone und Quinoline, die bipolare Substanz 2-Naphthol sowie das organische Kation Paraquat. Ein spektroskopischer Test, der auf der reduktiven Entfärbung von 2,6-Dichlorophenol Indophenol beruht, zeigte, dass sich der Redoxstatus sowohl der unreduzierten als auch der reduzierten Huminsäure über den Verlauf des Sorptionsexperimentes nicht änderte. Keiner der getesteten Schadstoffe zeigte einen erkennbaren Unterschied in ihrer Sorption an die unreduzierte und an die reduzierte Huminsäure. Dieses Ergebnis bedeutet, dass die Reduktion von Huminsäure zu keiner nachweisbaren Änderung der kohäsiven Energie, der H-Donor- und Akzeptoreigenschaften und der Anzahl an Kationenbindungsplätzen führte. Diese Studie deutet darauf hin, dass Modelle, die basierend auf der Schadstoffsorption an oxidierte natürliche organische Substanz entwickelt worden sind, auch zur Beschreibung der Sorption an reduzierte organische Substanz angewendet werden können.

Diese Arbeit trägt unmittelbar zu einem besseren Verständnis der Redox Eigenschaften von Huminstoffen und ihrer Reaktionen in der Umwelt bei. Darüber hinaus leistet diese Arbeit auch einen Beitrag dazu, weitere redoxaktive organische und mineralische Umweltphasen mittels der entwickelten elektrochemischen Methoden zu charakterisieren.