

TKP4105/TKP4110

Kinetic studies using UV-VIS spectroscopy
Fenton reaction

Øyvind Eraker, Kjetil Sonerud and Ove Øyås
Group B04

Supervisor: Tom-Gøran Skog

6. oktober 2011

Innhold

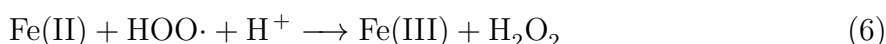
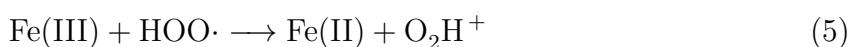
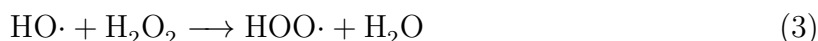
1	Spørsmål til veileder	3
2	Teoretisk bakgrunn	4
3	Eksperimentelt	5
3.1	Fremgangsmåte	5
3.2	Oppgaver	6
4	Resultater	6
A	Appendix	11
A.1	Framstilling av løsninger	11

1 Spørsmål til veileder

- Det er underlig at selv om hastigheten tilsynelatende øker jevnt med økende T (tid til $A \approx 0$ er nådd ser ut til å gå ned), stiger ikke k_{app} jevnt i det hele tatt - den går både opp og ned. Hva kan være forklaringen på dette?
- Ettersom k_{app} plottet som funksjon av T gir en høyst sporadisk sammenheng (jf. pkt. over), gir ikke Arrheniusplottet på langt nær en rett linje. Vi får en $R^2 \approx 0,65$, som ikke gir noen særlig god lineær korrelasjon. Kan vi stole på verdien for E_a da? Den ser ut til å stemme greit med en litteraturverdi vi fant for et liknende forsøk (annet stoff, men samme prosess og noenlunde samme betingelser) på $E_a \approx 54 \text{ kJ/mol}$.
- Vi har antatt at støyen i plottene betyr at apparaturen blir unøyaktig for verdier der $A \approx 0$. Er dette rimelig, eller er det en annen grunn til støyen?

2 Teoretisk bakgrunn

Fentonoksidasjon er en effektiv måte å oksidere avfallsstoffer i vann på, og på denne måten nøytralisere farlige avfallsstoffer. Det aktive oksidasjonsmiddelet er hydroksylradikaler katalysert av jernioner i løsningen. De viktigste reaksjonene som foregår er reaksjon (1)-(8).



Kinetikkstudiene av en Fentonoksidasjon er svært kompliserte, grunnet de mange stegene i oksidasjonen. Man kan imidlertid forenkle situasjonen ved å approksimere at konsentrasjonen av hydroksylradikalet er tilnærmet lik konstant, og på denne måten forenkle reaksjonshastighetsloven til et pseudo-førsteordens uttrykk, gitt ved likning (9). Dette kan antas å være rimelig, ettersom levetiden til det svært reaktive hydroksylradikalet er kort, og reaksjonsraten dermed kan antas å være tilnærmet null dersom PSSA tas i bruk (pseudo-steady state approximation).

Sjekk ut ref i Fogler

Det kan deretter sjekkes om dette er en grei approksimasjon ved å studere de faktiske resultatene fra forsøket. Her er konsentrasjonen av hydroksylradikalet inkludert i ratekonstanten k_{app} .

$$\ln c_{RH} = \ln c_{RH_0} - k_{app} \cdot t \quad (9)$$

Ved å bruke det organiske diazofargemiddelet “Naphtol blue black” (heretter omtalt som NBB) som det organiske stoffet i vannet som skal reduseres, får vi en mørk farget løsning. Absorbansen til denne løsningen kan derfor måles som funksjon av tiden etter at hydroksylradikalene har blitt tilsatt, og ratekonstanten kan på denne måten bestemmes ut fra likning (10).

$$\ln \left(\frac{A_{RH_0}}{A_{RH}} \right) = k_{app} \cdot t \quad (10)$$

Etter at ratekonstanten har blitt bestemt kan aktiveringsenergien, E_a , beregnes ut fra Arrhenius likning, likning (11).

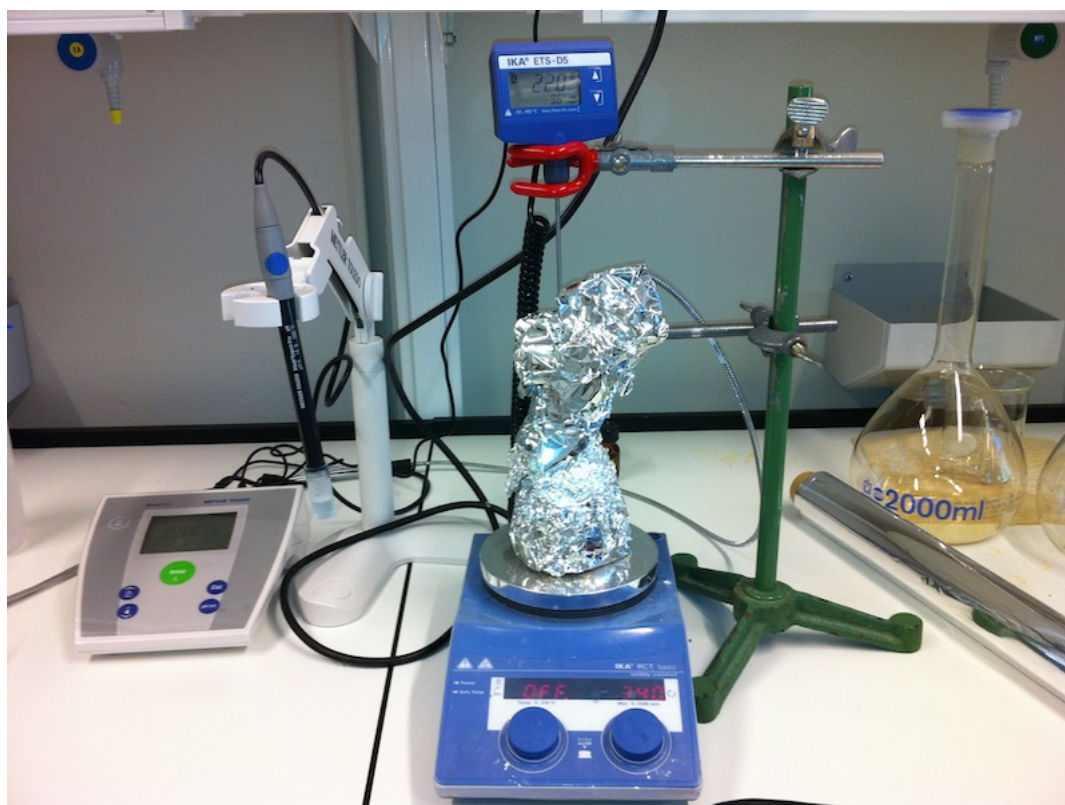
$$k_{app} = Ae^{-E_a/RT} \quad (11)$$

3 Eksperimentelt

3.1 Fremgangsmåte

Reaksjonen utføres i en sølvfolietildekket Erlenmeyerkolbe for å unngå at eksperimentet påvirkes av lysforurensning fra eksterne kilder. En probe for UV-VIS-spektroskopi (ultraviolet-visible spectroscopy) samt et pH-meter plasseres i kolben. En magnetrører anvendes for å sikre en kontinuerlig, god mixing av reaksjonsblandingen, og Erlenmeyerkolben plasseres på en varmeplate for å oppnå isoterme forhold. pH blir justert ved tilsats av svovelsyre, og kontrollert med pH-meter. Alle forbindelser unntatt hydrogenperoksid blandes i reaktoren og las stå til temperaturen er stabil. Reaksjonen igangsettes deretter ved tilsats av hydrogenperoksid med automatisk mikropipette. Løsningens temperatur overvåkes, og absorpsjon registreres kontinuerlig på en datamaskin. Alle absorpsjonsdata hentes ut ved eksperimentets slutt.

Fig. 1 og fig. 2 viser det eksperimentelle oppsettet.



Figur 1: Eksperimentelt oppsett - tildekket Erlenmeyerkolbe, termometer, varmeplate og pH-meter.



Figur 2: Eksperimentelt oppsett - registreringsenhet og datamaskin.

3.2 Oppgaver

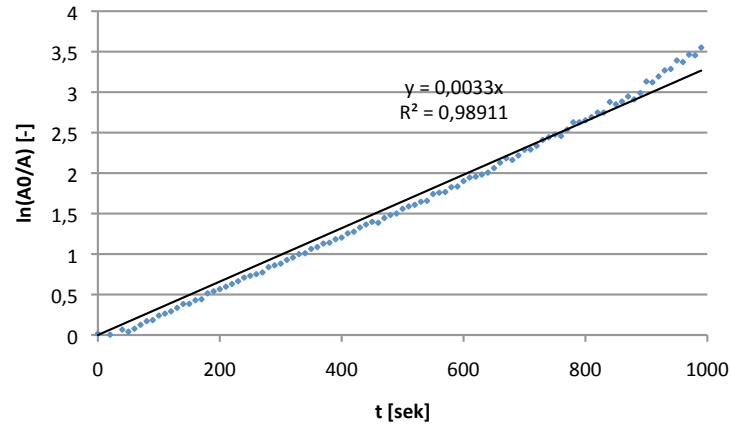
Versjon 2 av eksperimentet utføres som angitt i eksperimentbeskrivelsen. Innvirkningen av konsentrasjonen av hydrogenperoksid på avfargingen hos NBB skal studeres ved å sammenligne omsetningsgraden ved et spesifikt tidspunkt for minst fire ulike $[\text{H}_2\text{O}_2]$ -verdier i området $1 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$. Det skal videre diskuteres hvorvidt reaksjonsordenen kan sies å være pseudo-first order i hele det valgte intervallet. Avfargingshastigheten (omsetningsgraden) skal sammenlignes med hastigheten for fjerning av aromatgrupper ved en valgt hydrogenperoksid-konsentrasjon.

Aktiveringsenergien, E_a , for avfarging ved $pH = 3$ finnes ved å anvende data fra målinger av absorpsjon ved eksperimentets start ($t = 0$, $A_{RH} = A_{RH_0}$) og ved en valgt tid t . Dette settes inn i ligning (11) som kan omformes til et uttrykk for E_a . Dette gjentas fire ganger ved ulike konsentrasjoner av hydrogenperoksid.

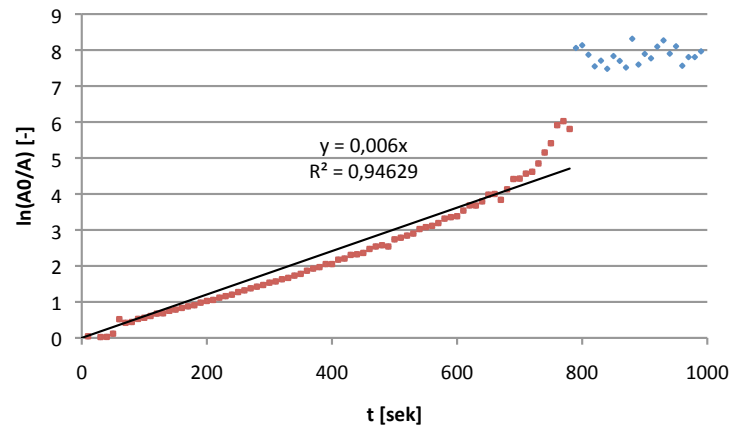
4 Resultater

Som fig. 8 tydelig viser gir plottet en tilnærmet rett linje, noe som tyder på at bruken av PSSA er rettferdiggjort i dette tilfellet. Stigningstallet fra den lineære regresjonen muliggjør bestemmelsen av k_{app} .

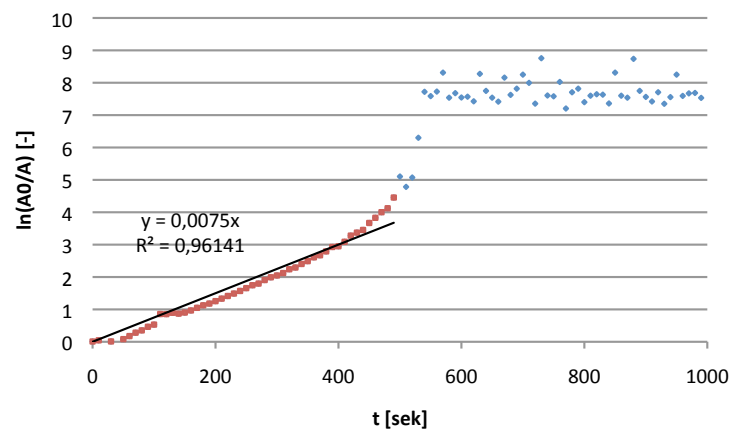
Det vises tydelig i fig. 4, fig. 5 og fig. 6 at degraderingsraten av NBB øker ettersom



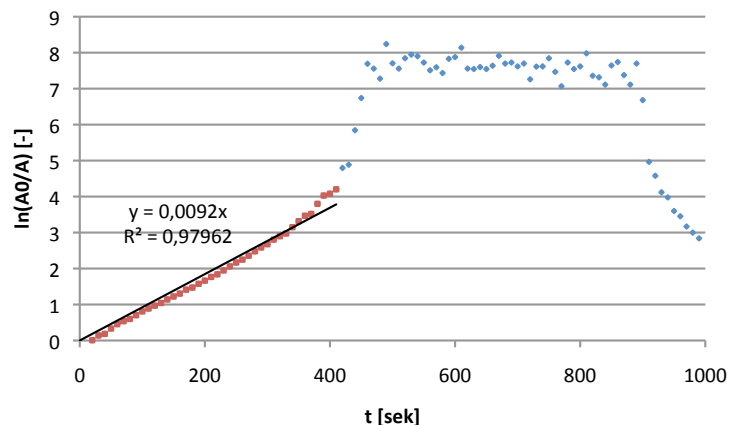
Figur 3: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 22,1^\circ\text{C}$, $pH = 2,99$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,2199\text{g}$



Figur 4: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 22,1^\circ\text{C}$, $pH = 2,98$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5169\text{g}$

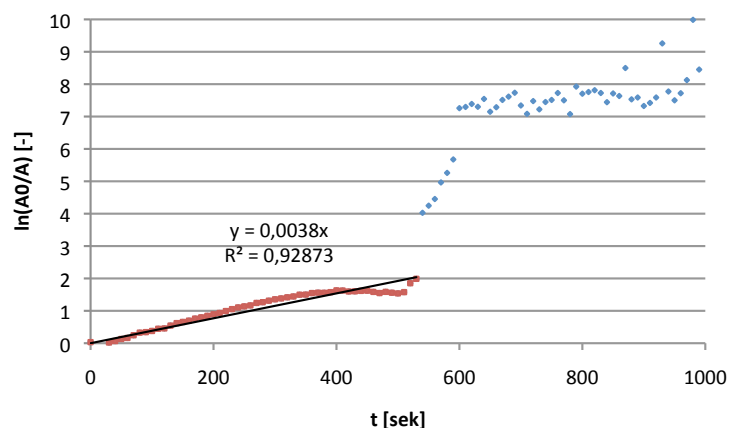


Figur 5: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 22,1^\circ\text{C}$, $pH = 2,99$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,6475\text{g}$



Figur 6: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 22,3^\circ\text{C}$, $pH = 3,00$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,1269\text{g}$

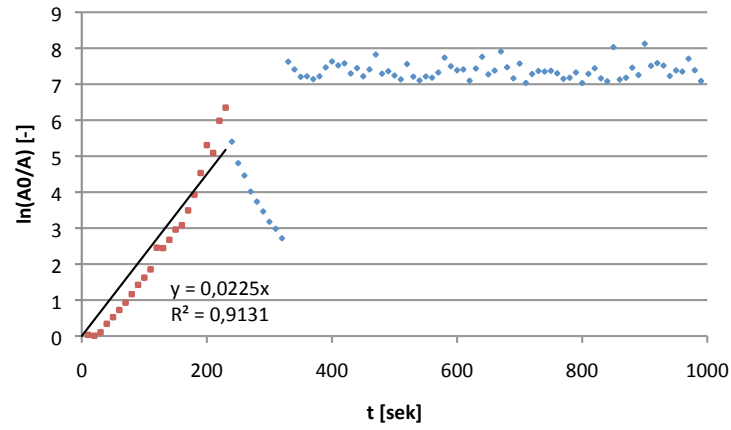
mengden tilsatt hydrogenperoksid, $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$, økes. Det oppstår mye støy når absorpsjonen nærmer seg null for den gitte bølgelengden, etter alt og dømme fordi apparaturen er kalibrert for å måle en høyere absorpsjon. Vi har derfor sett bort fra disse punktene (vist i blått i figurene), og kun tatt utgangspunkt i de punktene som faktisk ser ut til å måles godt av utstyret (vist i rødt i figurene).



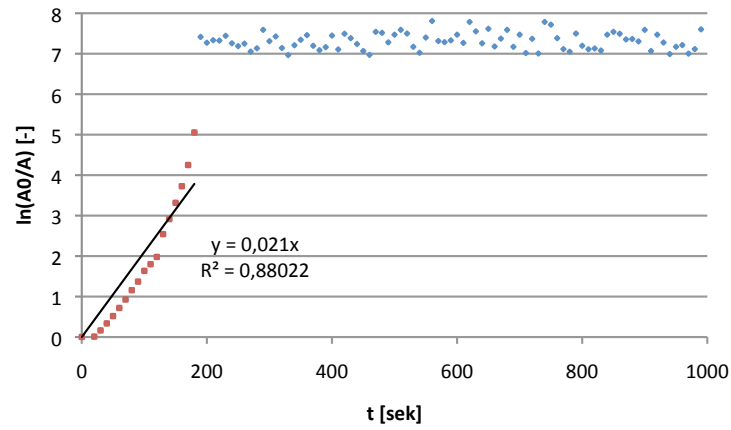
Figur 7: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 29,5 - 30,5^\circ\text{C}$, $pH = 2,97$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 0,51\text{g}$

Fra fig. 10 observeres det at avfargingen (som kjennetegnes av reduksjon i absorbans rundt 618 nm) er langt hurtigere enn fjerningen av aromatiske grupper (som kjennetegnes av reduksjon i absorbans rundt 320 nm).

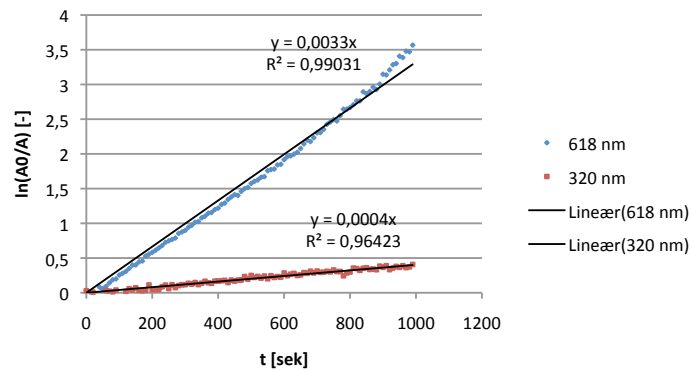
Fra Arrheniusplottet i fig. 11, der $\ln k_{app}$ er plottet mot $-\frac{1}{T}$, er det tydelig at de eksperimentelle verdiene ikke har noen spesielt god lineær korrelasjon. Dette vises også i R^2 -verdien fra den lineære regresjonen, der $R^2 \approx 0,66$. Dette betyr at den beregnede verdien for aktiveringsenergien, E_a , etter alt å dømme vil inneholde en betydelig feil som følge av den dårlige overenstemmelsen.



Figur 8: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 40,0 - 40,9^\circ\text{C}$, $pH = 3,01$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5169\text{g}$



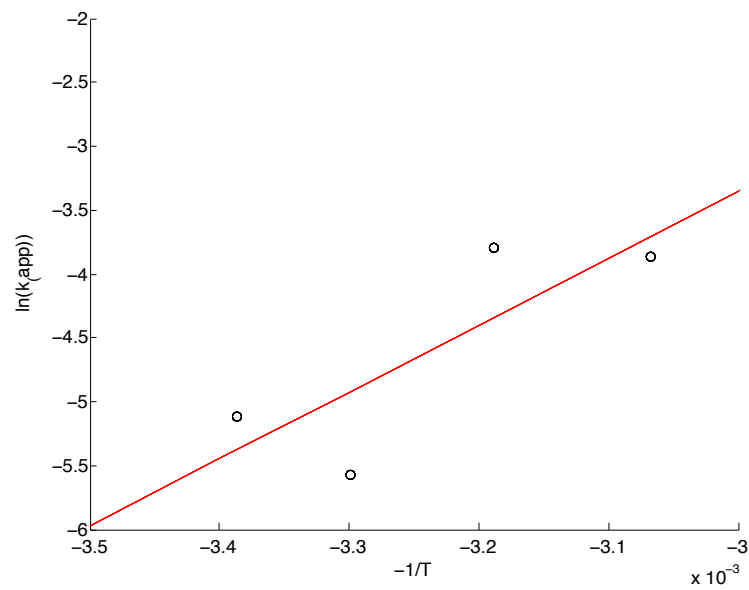
Figur 9: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tiden t ved 618 nm. Forsøket ble utført ved $T = 52,6 - 53,1^\circ\text{C}$, $pH = 3,02$ og $m_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,5103\text{g}$



Figur 10: $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ mot tid ved 320 nm og 618 nm

Tabell 1: Sammenheng mellom k_{app} , $m_{\text{H}_2\text{O}_2}$ og T

$k_{app} [s^{-1}]$	$\Psi [^{\circ}\text{C}]$	$m_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{g}]$
0,0033	22,1	0,21992
0,0060	22,1	0,5169
0,0075	22,1	0,6475
0,0092	22,3	1,1269
5	189	201,0



Figur 11: Arrheniusplot; $\ln k_{app}$ plottet mot $-\frac{1}{T}$

A Appendix

A.1 Framstilling av løsninger

Tabell 2: Start- og ønskede sluttkonsentrasjoner for løsninger som skal framstilles for bruk i eksperimentet.

Forbindelse	Startkonsentrasjon	Ønsket konsentrasjon
NBB	Ren forbindelse	20 mg/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Ren forbindelse	$C \text{ FeSO}_4$
H_2SO_4	4M H_2SO_4	1M H_2SO_4
NaOH	Ren forbindelse	1M NaOH
H_2O_2	$C_0 \text{ H}_2\text{O}_2$	$C \text{ H}_2\text{O}_2$

Det er ikke kjent hvor stort volum som trengs av hver løsning. I beregningene nedenfor tas det utgangspunkt i framstilling av 100 mL løsning som et eksempel.

- NBB
 - $20 \text{ mg/L} \cdot 0,100 \text{ L} = 2 \text{ g}$ fast stoff tilsettes 100 mL vann.
- $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
 - Kjenner ikke ønsket konsentrasjon.
- H_2SO_4
 - Startvolum $V_0 = \frac{0,1 \text{ L} \cdot 1 \text{ M}}{4 \text{ M}} = 0,025 \text{ L}$ tilsettes vann inntil totalt volum er 100 mL.
- NaOH
 - Trenger $0,1 \text{ L} \cdot 1 \text{ M} = 0,1 \text{ mol}$ fast NaOH. $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g/mol} \implies 0,1 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 4 \text{ g}$ fast NaOH tilsettes vann inntil totalt volum er 100 mL.
- H_2O_2
 - Kjenner verken start- eller ønsket sluttkonsentrasjon.