TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU MCF BIẾN TÍNH SẮT TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA PHENOL

Nguyễn Thị Hồng Hoa*
Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Vật liệu MCF (Mesoporous cellular foam) được tổng hợp trong môi trường axit, sử dụng chất hoạt động bề mặt không ion Pluronic P123. Vật liệu Fe-MCF được tổng hợp bằng phương pháp tẩm. Vật liệu MCF, Fe-MCF có cấu trúc dạng lục lăng, hệ thống mao quản 3 chiều, là vật liệu mao quản trung bình với tính chất trật tự kém. Bản thân vật liệu MCF không có tác dụng xúc tác nhưng với bề mặt riêng lớn nên có thể biến tính để gắn chất xúc tác lên vật liệu. Do đó, việc đưa sắt từ dạng muối (xúc tác đồng thể) sang dạng biến tính trên vật liệu MCF. Kết quả thu được là một xúc tác dị thể có hoạt tính xúc tác cao với độ chuyển hóa phenol đạt 99,97% sau 90 phút. Fe-MCF có độ bền cao sau 2 lần xúc tác.

Từ khóa: *biến tính vật liệu, Fe-MCF, MCF, phenol, vật liệu mao quản trung bình*

MỞ ĐẦU

Phenol và các dẫn xuất của nó chiếm một vị trí quan trọng trong công nghiệp hóa học. Phenol được dùng để điều chế nhiều dược phẩm như aspirin, axit salicylic, metyl salicylate; phẩm nhuộm, chất dẻo (nhựa bakelite), thuốc diệt nấm mốc (ortho- và para-nitrophenol, o- và p-O_2N-C_6H_4OH…). Phenol có thể dùng trực tiếp làm chất sát trùng, tẩy uế…Đi đôi với quá trình sản xuất đó, hàng năm trên thế giới đã thải ra một lương đáng kể rác thải chứa phenol cũng như dẫn xuất của phenol.

Đối với con người, khi tiếp xúc với phenol trong không khí có thể bị kích ứng đường hô hấp, đau đầu, cay mắt. Nếu tiếp xúc trực tiếp với phenol ở nồng độ cao có thể gây bỏng da, tim đập loạn nhịp và có thể dẫn đến tử vong. Tình trạng bị kích ứng và ảnh hưởng cũng xảy ra tương tự đối với các loài động vật khi tiếp xúc với phenol.

Chính vì vậy, phenol có tác động rất lớn đến môi trường. Ô nhiễm nguồn nước do phenol và các hợp chất hữu cơ độc hại là mối quan tâm của các nhà khoa học và của toàn xã hội. Một trong những giải pháp tiềm năng để giải quyết vấn đề này là sử dụng quá trình Fenton. Quá trình này tạo ra gốc hydroxyl (·OH) và gốc pehydroxyl (·OOH) từ sự phân hủy hidro peoxit (H_2O_2) bởi ion Fe^{2+} hoặc Fe^{3+} [1]. Để có xúc tác dị thể phân hủy các hợp chất hữu cơ thì cần có vật liệu xốp, diện tích bề mặt lớn.

Vật liệu MCF là vật liệu SiO_2 mao quản trung bình (MQTB) có cấu trúc lục lăng với hệ thông mao quản hai chiều, có các hốc mao quản với đường kính lên đến 40 nm được liên kết với nhau qua các cửa sổ có kích thước khoảng 20 nm với độ trật tự thấp, diện tích bề mặt từ 500-1000 m^2/g [2], [3]. Vật liệu MCF có kích thước mao quản nano và tường mao quản dày nên được nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực xúc tác [4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp MCF, đặc trưng vật liệu, biến tính kim loại lên vật liệu để làm chất xúc tác xử lý môi trường có chứa phenol, đánh giá độ bền của xúc tác sau 2 lần xúc tác.

THỰC NGHIỆM

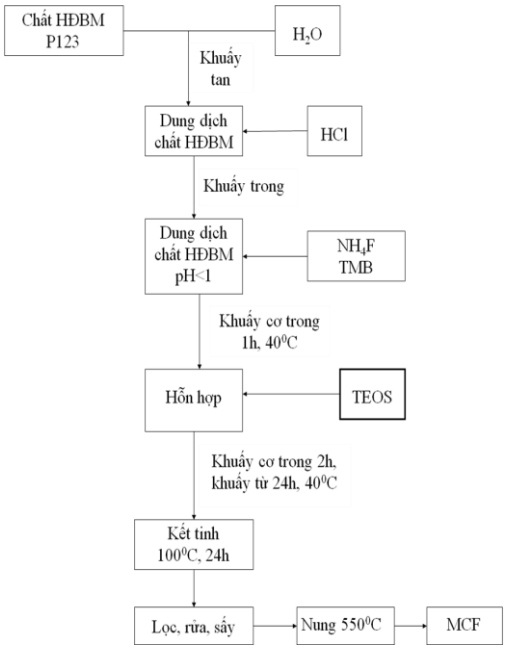
Tổng hợp vật liệu

Vật liệu MCF được tổng hợp từ các nguyên liệu sau: Nguồn silic tetraethylorthosilicat (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$, (Đức); Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) P_{123} (EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}) (Đức); Dung dịch axit HCl 4M; H_2O; Chất phụ gia NH_4F và TMB (1,3,5-trimethylbenzen). Thành phần mol của gel là: 1TEOS : 0,0172P_{123} : 6,08HCl : 0,489TMB :

* *Tel: 0914 833436, Email: honghoakhtn@gmail.com*

201,8H_2O. Quy trình tổng hợp được mô tả ở sơ đồ 1.

Vật liệu MCF biến tính sắt được tổng hợp theo quy trình sau: 1 g MCF cho vào dung dịch chứa 0,1459 g $FeCl_3.6H_2O$ để tạo thành dạng quánh, để khô tự nhiên trong 1 ngày đêm, sấy ở 115^oC trong 2 giờ, được Fe-MCF.



Sơ đồ 1. *Quy trình tổng hợp MCF*

Các phương pháp đặc trưng mẫu

Phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) được ghi trên máy Siemens D5000, ống phát tia bằng CuKα, bước sóng λ = 1,5406 Å, ghi ở nhiệt độ phòng, góc quét 0,03 độ, bước quét 0,7 s; Ảnh SEM được đo trên máy SEM JSM-5300LV; Ảnh TEM được đo trên máy Philips Tecnai-10 microscope, độ phân giải kích thước nguyên tử, điện áp 100 KV.

Đánh giá khả năng xúc tác xử lý phenol trong môi trường nước của vật liệu MCF

100 ml dung dịch phenol nồng độ 1 g/L cho vào bình cầu 250 mL được nối với ống sinh hàn hồi lưu. Dung dịch được khuấy đều bằng máy khuấy từ ở 70 ^oC. Sau đó 2 ml dung dịch H_2O_2 (30%, d = 1,11 g/ml) và tiếp theo 0,1 g vật liệu (MCF hoặc Fe-MCF) được cho vào bình cầu, tiếp tục khuấy. Sau một khoảng thời gian, mẫu được lấy ra một lần, mỗi lần lấy 5 ml, lọc và tách chất xúc tác, xác định nồng độ phenol.

Độ chuyển hóa (%) được tính theo công thức sau:

$$\text{Độ chuyển hóa } (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0}.100$$

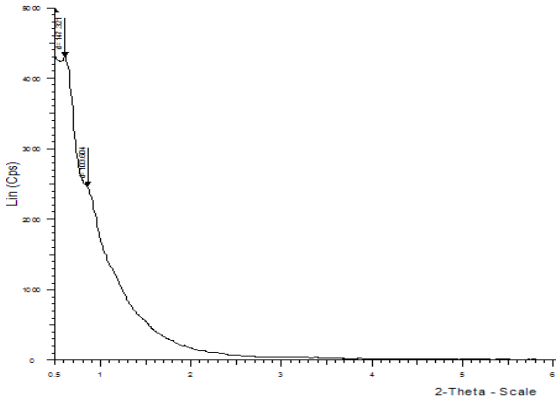
Trong đó:

C_0 là nồng độ ban đầu của phenol (g/L);

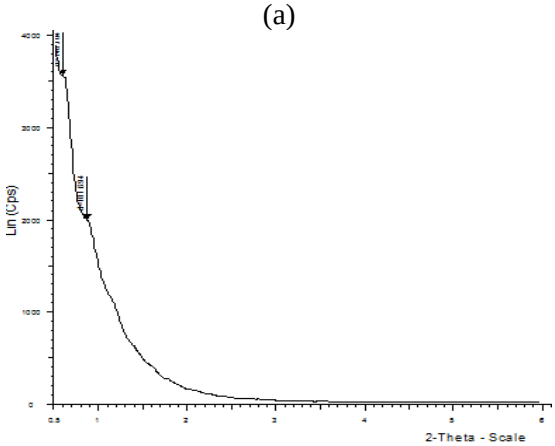
C là nồng độ của phenol ở thời điểm nghiên cứu (g/L).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ XRD của các mẫu ở hình 1 cho thấy thấy khoảng cách d của pic nhiễu xạ chính ở góc 2θ < 1, chứng tỏ sự có mặt của cấu trúc mao quản trung bình với tính chất kém trật tự của vật liệu MCF điển hình [2], [5]. Vật liệu MCF được biến tính sắt không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu.



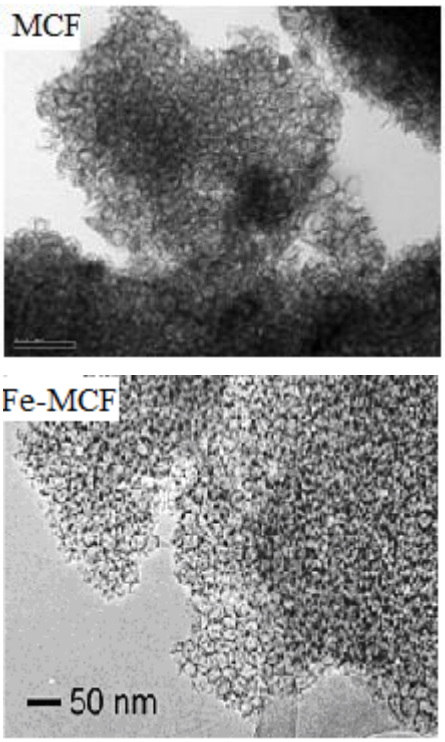
(a)



(b)

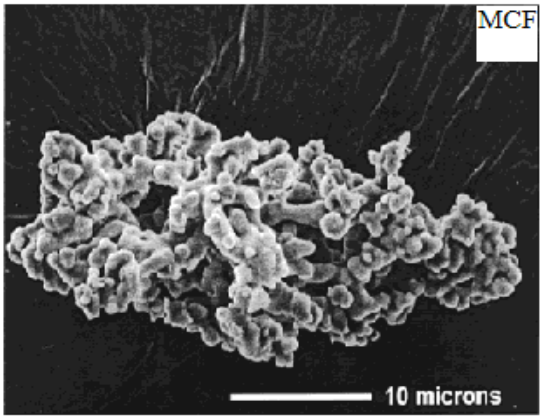
Hình 1. *Phổ XRD của mẫu MCF (a) và Fe-MCF (b)*

Ảnh TEM của mẫu MCF, Fe-MCF (hình 2) cho thấy vật liệu có kích thước hốc mao quản khoảng 20 nm với độ trật tự thấp đặc trưng của vật liệu MCF. Vật liệu có các kênh mao quản dạng hình chai, trong đó các hốc mao quản lớn liên kết với nhau qua các cửa sổ có kích thước nhỏ hơn. Sắt được biến tính vào vật liệu MCF không làm bị thay đổi cấu trúc của MCF.



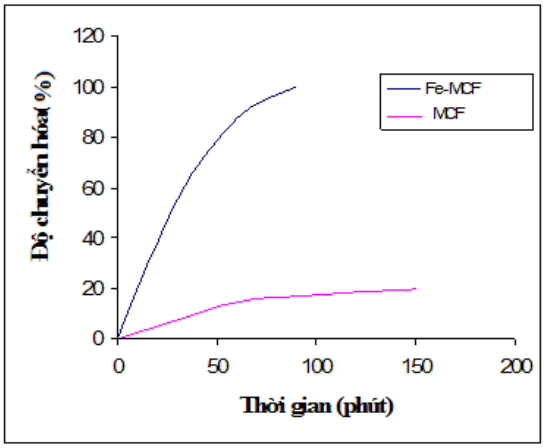
Hình 2. *Ảnh TEM của MCF và Fe-MCF*

Ảnh SEM (hình 3) của MCF dạng san hô [4]. Hình 3 cho thấy MCF có kích thước hạt nằm trong khoảng 1 – 3,5 µ.



Hình 3. *Ảnh SEM của MCF*

Như vậy, vật liệu MCF tổng hợp được là vật liệu mao quản trung bình, xốp thuận lợi cho phân tán sắt trên bề mặt để tạo ra vật liệu Fe-MCF có khả năng xúc tác oxi hóa các chất hữu cơ độc hại. Vật liệu Fe-MCF tổng hợp được là vật liệu mao quản trung bình, việc biến tính sắt lên vật liệu MCF không làm thay đổi cấu trúc của vật liệu.



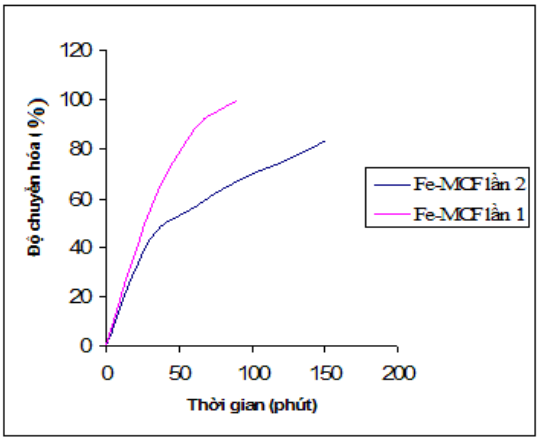
Hình 4. *Biểu diễn độ chuyển hóa phenol với xúc tác Fe-MCF và không có xúc tác*

Từ hình 4 cho thấy khi không sử dụng xúc tác thì độ chuyển hóa của phenol rất thấp (độ chuyển hóa sau 150 phút cũng chưa đến 20 % - tương đương với lượng phenol còn lại sau 150 phút là 0,8039 g/l). Khi có thêm chất xúc tác là Fe được mang trên chất mang MCF thì độ chuyển hóa của phenol cao hơn hẳn (99,97 % - tương đương với lượng phenol còn lại sau 90 phút là 0,0003 g/l). Việc xúc tác Fe được mang trên chất mang MCF có tác dụng làm tăng khả năng tiếp xúc của xúc tác với chất tham gia phản ứng do diện tích bề mặt của MCF lớn; mặt khác, xúc tác thu được là xúc tác dị thể nên có thể tách chất sản phẩm và chất xúc tác sau khi phản ứng kết thúc một cách dễ dàng.

Việc đánh giá độ bền của xúc tác là một yếu tố quan trọng trong bất cứ xúc tác nào. Xúc tác càng bền nghĩa là càng có thể sử dụng xúc tác nhiều lần, điều này có ý nghĩa quan trọng về mặt kinh tế cũng như môi trường.

Xúc tác Fe-MCF sau khi thực hiện vai trò xúc tác xong thì được thu hồi để thực hiện lần thứ

hai với tiến trình tương tự ở trên. Kết quả thu được như hình 5.



Hình 5. *Biểu diễn độ chuyển hóa phenol với xúc tác Fe-MCF lần một, lần hai*

Xúc tác Fe-MCF dùng lần hai có hoạt tính xúc tác kém hơn so với dùng lần hai. Điều này có thể giải thích là xúc tác Fe-MCF bị thất thoát trong quá trình thu hồi, mặt khác trong lần xúc tác thứ nhất có thể một lượng Fe bị thoát ra khỏi vật liệu MCF. Tuy nhiên, xúc tác Fe-MCF dùng lần hai có hoạt tính xúc tác vẫn cao, độ chuyển hóa đạt 83,32 % ở 150 phút - tương đương với lượng phenol còn lại sau 150 phút là 0,1668 g/l.

KẾT LUẬN

Tổng hợp, nghiên cứu và thu được các kết quả sau đây:

- Đã tổng hợp thành công vật liệu MCF, Fe-MCF. Bằng các phương pháp phân tích lý hóa hiện đại như: XRD, SEM, TEM… đã khẳng định các vật liệu này đã đáp ứng yêu cầu về cấu trúc và các tính chất hóa lý.

- Fe được mang trên vật liệu MCF có hoạt tính xúc tác cho quá trình phân hủy phenol cao và khá ổn định sau hai lần xúc tác.

Vật liệu tổng hợp được có ý nghĩa lớn góp phần nghiên cứu xúc tác và góp phần vào công cuộc tìm ra chất xúc tác để xử lý môi trường có chứa các chất hữu cơ độc hại nói chung và phenol nói riêng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nur Azimah Jamalluddin, Ahmad Zuhairi Abdullah, *Fe incorporated mesocellular foam as an effective and stable catalyst: Effect of Fe concentration on the characteristics and activity in Fenton-like oxidation of acid red B*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 414 (2016) 94–107.

2. Đặng Tuyết Phương, Hoàng Yến, Bùi Hải Linh,Trần Thị Kim Hoa, Vũ Anh Tuấn, *Tổng hợp vật liệu lai mao quản nano MCF amin hóa,* Tạp chí Hóa học, 47, 6B (2009) 84 – 87.

3. Patrick Schmidt-Winkel, Wayne W. Lukens, Jr.,Dongyuan Zhao, Peidong Yang, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky. *Mesocellular Siliceous Foams with Uniformly Sized Cells and Windows.* J. Am. Chem. Soc, 121 (1999) 254-255.

4. Patrick Schmidt-Winkel, Wayne W. Lukens, Peidong Yang, David I. Margolese, John S. Lettow, Jackie Y. Ying, and Galen D. Stucky, *Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores,* Chem. Mater. 12 (2000) 686 – 696.

5. Mozaffar Shakeri, Karin Engstrçm, Anders G. Sandstrçm, and Jan-E. Bäckvall, *Highly Enantioselective Resolution of b-Amino Esters by Candida antarctica Lipase A Immobilized in Mesocellular Foam: Application to Dynamic Kinetic Resolution,* ChemCatChem 2 (2010) 534 – 538.

SUMMARY

SYNTHESIS AND STUDY THE CATALYTIC POSSIBILITY OF MODIFIED MATERIAL MCF IN PHENOL OXI DATION REACTION

Nguyen Thi Hong Hoa*

University of Science – TNU

Mesoporous cellular foam (MCF) material is synthesized in an acidic environment using Pluronic P123 nonionic surfactant. Fe-MCF material is synthesized by impregnation method. MCF, Fe-MCF materials have hexagonal structures, a 3-dimensional capillary systems. They are mesoporous materials with less order properties. MCF material itself does not have a catalytic effect, but with a large specific surface can be modified to attach to the catalyst material. Therefore, the introduction of iron salts (homogeneous catalysis) into a material modification of the MCF. The result was a highly heterogeneous catalyst with a phenolic degradation of 99.97% after 90 minutes. Fe-MCF exhibited long term stability after it was used for two consecutive degradation cycles.

Key words: *modified materials, Fe-MCF, MCF, phenol, mesoporous materials.*

Ngày nhận bài: 24/8/2018; Ngày phản biện: 30/8/2018; Ngày duyệt đăng: 31/8/2018

* *Tel: 0914 833436, Email: honghoakhtn@gmail.com*