BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

HUỲNH THANH SƠN

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP PHỤ MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ TRÊN VẬT LIỆU MCM-41

Chuyên ngành: HÓA HỮU CƠ

Mã số: 60.44.27

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC

Đà Nẵng - Năm 2011

Công trình được hoàn thành tại:

ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn khoa học**: PGS.TS. VÕ VIỄN**

Phản biện 1: **PGS.TS. LÊ THỊ LIÊN THANH**

Phản biện 2: **TS. BÙI XUÂN VỮNG**

Luận văn được bảo vệ tại Hội đồng chấm Luận văn tốt nghiệp thạc sĩ Khoa Học họp tại Đại học Đà Nẵng vào ngày 25 tháng 8 năm 2011

** Có thể tìm hiểu luận văn tại:*

- Trung tâm Thông tin - Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Thư viện trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng.

MỞ ĐẦU

1. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Trong vài thập niên gần đây, cùng với sự phát triển của khoa học, con người đã tận thu quá đáng mà làm khánh kiệt nguồn tài nguyên. Điều đó đã dẫn đến mất cân bằng sinh thái và làm biến đổi lớp vỏ bề mặt. Đặc biệt, sự phát triển của nền văn minh công nghiệp đã làm giảm độ đa dạng của sinh giới. Vì thế môi trường bị đe dọa là điều không tránh khỏi, một trong số đó là môi trường nước bị ô nhiễm nghiêm trọng. Nước bị ô nhiễm là do thải các chất hữu cơ độc hại ở các khu vực nước ngọt và các vùng ven biển. Do lượng muối khoáng và hàm lượng các chất hữu cơ dư thừa, đặc biệt là những chất có vòng thơm như phenol, phenol đỏ, axit benzoic, thuốc bảo vệ thực vật, phẩm nhuộm… làm cho các sinh vật trong nước không thể đồng hóa được và làm mất vẻ đẹp mĩ quan. Kết quả làm cho hàm lượng oxi trong nước giảm đột ngột, các khí CO_2, CH_4, H_2S tăng lên. Ô nhiễm nước có nguyên nhân từ các chất thải và nước thải công nghiệp được thải ra lưu vực các con sông mà chưa qua xử lí đúng mức, các loại phân bón hóa học và thuốc trừ sâu ngấm vào nguồn nước ngầm và nước mặn, nước thải sinh hoạt từ các khu dân cư ven sông. Ngày nay, sự phát triển như vũ bão của khoa học công nghệ làm cho đời sống con người càng được nâng cao, thúc đẩy các hoạt động kinh tế - kỹ thuật phát triển mạnh mẽ, nhưng mặt trái của chúng là đã thải vào vào môi trường nhiều chất thải độc hại. Chính điều này đã làm cho nhân loại phải đối mặt với sự biến đổi khí hậu, ô nhiễm môi trường, mất cân bằng sinh thái và tạo điều kiện cho bệnh tật phát triển. Mặc dầu vậy, loài người không thể không phát triển sản xuất. Đứng trước thử thách đó, người ta phải đi tìm các phương án xử lý việc ô nhiễm môi trường. Hiện nay đã có rất nhiều thành tựu trong ngành khoa học này. Thực tế cho thấy đối với mỗi một dạng ô nhiễm, chất thải cần được xử lý theo những phương pháp thích hợp hoặc cùng phối hợp nhiều nguyên tắc xử lý khác nhau sao cho hiệu quả và tiết kiệm như: xử lý nhiệt, xử lý hoá học và xử lý vi sinh.

Trong số các dạng ô nhiễm môi trường, ô nhiễm môi trường nước đang được đặt ra nóng bỏng hiện nay. Chất gây ô nhiễm nước có thể là các chất vô cơ hoặc hữu cơ. Trong số các hợp chất hữu cơ, các hợp chất của phenol, axit benzoic và thuốc bảo vệ thực vật thuộc loại phổ biến trong nước thải công nghiệp. Chất đơn giản nhất của các hợp chất của phenol là phenol. Phenol có độc tính rất cao đối với người và loài vật, bởi chúng khó bị phân huỷ tự nhiên, dễ hấp thụ qua da, đi vào cơ thể phát huy độc tính, tàn phá huỷ hoại tế bào sống. Axit benzoic làm ức chế quá trình hô hấp của tế bào, ức chế quá trình oxy hóa glucose và pyruvate, tác dụng vào màng tế bào làm hạn chế khả năng nhận cơ chất. Thuốc bảo vệ thực vật có độ độc cao đối với ong, ít độc đối với cá nhưng nó tiêu diệt những phiêu sinh vật sống trong nước mà cá có thể ăn được, do đó gián tiếp gây hại đến cá. Carbaryl là loại thuốc có tác động tiếp xúc và vị độc, giống như DDT, thuốc carbaryl có phổ phòng trị rộng, hiệu lực lâu dài và không có khả năng diệt nhện đỏ. Tính độc của thuốc đối với sâu hại tăng lên khi nhiệt độ môi trường tăng cao. Khi trộn carbaryl với piperonyl butoxide, tính độc của carbaryl đối với sâu hại tăng lên mạnh mẽ do có sự ức chế hoạt tính men phân giải carbaryl trong cơ thể côn trùng. Carbaryl thường được được dùng để trừ nhiều loài sâu hại lúa (rầy xanh, rầy nâu), hại cây ăn trái (sâu cuốn lá, rệp vải, rệp...).

Nghiên cứu để loại phenol, axit benzoic và thuốc bảo vệ thực vật ra khỏi môi trường nước, góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường là một trong những hướng nghiên cứu khoa học và có ý nghĩa thực tiễn. Vì thế việc sử dụng các chất hóa học thân thiện với môi trường để xử lí các chất độc hại trong môi trường nước đang là vấn đề cấp bách và thiết thực. Hiện nay, đang có nhiều hướng để xử lí môi trường nước,

trong số đó, sử dụng kỹ thuật hấp phụ bởi các vật vật liệu mao quản trung bình (MQTB) đang được quan tâm, bởi các vật liệu MQTB như: MCM-41, MCM-48,… có những ưu điểm và tính năng vượt trội như diện tích bề mặt lớn, hệ thống mao quản lớn, đồng nhất, bền nhiệt, thủy nhiệt. Xuất phát từ những ý tưởng đó, chúng tôi chọn đề tài ***"Nghiên cứu tính chất hấp phụ một số hợp chất hữu cơ trên vật liệu MCM-41"*** để làm nội dung cho luận văn. Chúng tôi chọn phenol, axit benzoic, thuốc bảo vệ thực vật như là các chất hữu cơ độc hại điển hình. Với sự hiểu biết của chúng tôi, công trình này thuộc những kết quả đầu tiên của việc sử dụng MCM-41 để xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước. Trong đề tài này, chúng tôi sẽ nghiên cứu những vấn đề chính sau đây:

1 - Tổng hợp và đặc trưng vật liệu MCM-41.

2 - Khảo sát tính chất hấp phụ phenol, axit benzoic, thuốc bảo vệ thực vật, xử lý nước thải của MCM-41điều chế được.

2. MỤC TIÊU CỦA ĐỀ TÀI

Sử dụng MCM-41 tổng hợp từ CTABr và TEOS để hấp phụ các chất hữu cơ độc hại như: phenol, axit benzoic và thuốc bảo vệ thực vật. Ngoài ra còn ứng dụng MCM-41 để xử lý một mẫu nước thải công nghiệp.

3. NHIỆM VỤ NGHIÊN CỨU

- Tổng hợp vật liệu MCM-41 có chất lượng tốt
- Nghiên cứu tính chất hấp phụ một số hợp chất hữu cơ độc hại điển hình có trong nước như phenol, axit benzoic, thuốc bảo vệ thực vật carbaryl trên MCM-41 tổng hợp được
- Ứng dụng MCM-41 để xử lý một mẫu nước thải công nghiệp

4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Phương pháp lý thuyết: thu thập và nghiên cứu và xử lí tài liệu, đưa ra các bước thực hiện khả thi.
- Phương pháp thực nghiệm: tiến hành tổng hợp vật liệu hấp phụ MCM-41 bằng phương pháp sol gel; nghiên cứu tính chất hấp phụ các chất hữu cơ độc hại như phenol, axit benzoic, thuốc bảo vệ thực vật, nước thải bằng vật liệu MCM-41.
- Phương pháp phân tích, đánh giá:

+ Phân tích nồng độ các hợp chất hữu cơ trước và sau hấp phụ bằng phương pháp phổ kích thích electron (UV-Vis). Phân tích hàm lượng COD của nước thải trước và sau hấp phụ bởi phương pháp theo tiêu chuẩn Việt Nam.

+ Đánh giá hoạt tính hấp phụ của MCM-41 đối với các hợp chất hữu cơ khác nhau.

5. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ Ý NGHĨA THỰC TIỄN

5.1. Ý NGHĨA KHOA HỌC

Hiện nay môi trường đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Để xử lý môi trường bị ô nhiễm, có rất nhiều phương pháp khác nhau. Trong đó phương pháp hấp phụ dùng vật liệu mao quản trung bình thân thiện với môi trường mà các nhà khoa học hiện đang quan tâm. Vật liệu MCM-41 đã được tổng hợp với nguồn cung cấp silic là TEOS và sử dụng CTABr như một cấu tạo cấu trúc. Một loại vật liệu có khả năng hấp phụ tốt, hiệu quả kinh tế cao và thân thiện với môi trường. Chính điều này đã làm cho nhiều nhà khoa học đang nghiên cứu và tổng hợp thật tốt loại vật liệu này.

Trên cơ sở đó, đề tài đã tiến hành tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình MCM-41. Từ vật liệu tổng hợp được đã tiến hành hấp phụ các chất độc hại có trong môi trường.

5.2. Ý NGHĨA THỰC TIỄN

Trên cơ sở nghiên cứu của đề tài, việc tổng hợp ra loại vật liệu MCM-41 có chất lượng tốt và được ứng dụng trong lĩnh vực hóa dầu, dược phẩm và một số ngành công nghiệp khác,… Khả năng ứng dụng của đề tài tốt, đề tài mang tính ứng dụng cao và có nhiều ý nghĩa thực tiễn trong cuộc sống.

6. CẤU TRÚC LUẬN VĂN

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan (18 trang)

Chương 2: Những nghiên cứu thực nghiệm (11 trang)

Chương 3: Kết quả nghiên cứu và thảo luận (43 trang)

Kết luận và kiến nghị (2 trang)

Tài liệu tham khảo (5 trang)

Quyết định giao đề tài luận văn

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. VẬT LIỆU MAO QUẢN

1.2. VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH (MESOPORER)

1.3. PHÂN LOẠI VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH

1.3.1. Phân loại theo cấu trúc

1.3.2. Phân loại theo thành phần

1.4. MỘT SỐ CƠ CHẾ TẠO THÀNH VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH

1.4.1. Cơ chế định hướng theo cấu trúc tinh thể lỏng

1.4.2. Cơ chế sắp xếp silicat ống

1.4.3. Cơ chế phù hợp mật độ điện tích

1.4.4. Cơ chế phối hợp tạo cấu trúc

1.5. GIỚI THIỆU VỀ VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH MCM-41

1.5.1. Tổng hợp

1.5.2. Ứng dụng

1.6. TÍNH CHẤT HẤP PHỤ

1.6.1. Hấp phụ và phân loại sự hấp phụ

1.6.2. Động học hấp phụ

1.6.3. Đẳng nhiệt hấp phụ

1.7. XỬ LÝ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ ĐỘC HẠI TRONG NƯỚC

1.7.1. Giới thiệu một số thành tựu xử lý các hợp chất hữu cơ

1.7.2. Xử lý phenol

1.7.3. Xử lý axit benzoic

1.7.4. Xử lý thuốc bảo vệ thực vật (Carbaryl)

CHƯƠNG 2

NHỮNG NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1. TỔNG HỢP MCM-41

2.1.1. Hóa chất

2.1.2. Tổng hợp

Cân 1,78 gam CTABr trong một cốc thủy tinh dung tích 250ml. Cho thêm vào cốc 130ml nước cất, 26ml dung dịch NaOH 1M. Sau đó khuấy trên máy khuấy từ cho đến khi thu được hỗn hợp đồng nhất. Nhỏ từ từ từng giọt dung dịch TEOS vào. Hỗn hợp phản ứng được khuấy liên tục ở nhiệt độ phòng trong 28 giờ, sau đó chuyển vào trong autoclave đặt trong tủ sấy ở 100^{o}C trong vòng 24h. Sau khi lọc, rửa dung dịch thu được ta thu được mẫu rắn, tiến hành sấy khô mẫu

này ở 100^{o}C. Ngoài ra, để khảo sát ảnh hưởng của pH đến sản phẩm tổng hợp, lượng NaOH còn được thay đổi so với quy trình trên.

2.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐẶC TRƯNG VẬT LIỆU

2.2.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD-X Ray Diffraction)

2.2.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

2.2.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

2.2.4. Phương pháp phân tích nhiệt (TGA – DTA)

2.2.5. Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng (BET)

2.2.6. Phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

2.3. KHẢO SÁT TÍNH CHẤT HẤP PHỤ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ

2.3.1. Khảo sát tính chất hấp phụ phenol

2.3.1.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

Cho vào 7 cốc, mỗi cốc lần lượt 0,1g mẫu MCM-41. Sau đó thêm vào mỗi cốc cùng lượng dung dịch phenol 10 mg/l. Khuấy đều các cốc trên máy khuấy từ. Dừng khuấy với thời gian tương ứng t = 2; 4; 6; 8; 10; 12; 24 giờ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ còn lại của phenol.

2.3.1.2. Nghiên cứu hấp phụ với nồng độ đầu khác nhau

Cho vào 9 cốc, mỗi cốc lần lượt 0,1g mẫu MCM-41. Sau đó thêm vào mỗi cốc cùng lượng dung dịch phenol với các nồng độ khác nhau: 2,5; 5; 10; 25; 50; 100; 250; 400; 500 mg/l . Khuấy đều các cốc trên máy khuấy từ trong 24 giờ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ còn lại của phenol.

2.3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Cho vào 5 cốc, mỗi cốc lần lượt 0,1g mẫu MCM-41. Sau đó thêm vào mỗi cốc cùng lượng dung dịch 20 ml phenol có nồng độ 10 mg/l. Điều chỉnh pH của 5 cốc với 5 giá trị khác nhau: 2,46; 4,47; 6,98;

8,41; 9,41. Khuấy đều các cốc trên máy khuấy từ trong 24 giờ, lọc lấy dung dịch và xác định nồng độ còn lại của phenol.

2.3.1.4. Khảo sát khả năng giải hấp thu hồi vật liệu

MCM-41 sau khi đã hấp phụ bão hòa phenol được tái sinh với 3 loại dung môi khác nhau: NaOH 0,01M, axeton, etanol. Chất hấp phụ sau tái sinh được đem đi hấp phụ trở lại.

2.3.1.5. Phân tích định lượng phenol

Phenol được phân tích định lượng bằng phương pháp phân tích quang trong vùng UV bằng cách đo trực tiếp ở bước sóng 269 nm, không sử dụng thuốc thử. Dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với phenol được tính theo công thức sau:

$$q = \frac{C_0 - C}{m}.V$$

Trong đó: q : dung lượng hấp phụ (mg/g)

m : khối lượng chất hấp phụ (g)

Co : nồng độ ban đầu của phenol (mg/l)

C : nồng ở trạng thái cân bằng của phenol (mg/l)

V : thể tích của phenol (l)

2.3.2. Khảo sát tính chất hấp phụ axit benzoic

2.3.2.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

2.3.2.2. Nghiên cứu hấp phụ với nồng độ đầu khác nhau

2.3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Quy trình khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, ảnh hưởng nồng độ đầu, pH được tiến hành như trong trường hợp hấp phụ phenol.

2.3.2.4. Khảo sát khả năng giải hấp thu hồi vật liệu

MCM-41 sau khi hấp phụ axit benzoic được giải hấp bởi các dung môi khác nhau: toluen, n-hexan, metanol, etanol. Sau đó, MCM-41 được nghiên cứu hấp phụ phenol trở lại.

2.3.2.5. Phân tích định lượng axit benzoic

Phân tích định lượng axit benzoic trong nước như trong trường hợp định lượng phenol, chỉ khác đo ở bước sóng 223 nm.

2.3.3. Khảo sát tính chất hấp phụ thuốc bảo vệ thực vật 1-Naphthyl-N-metylcarbamate (Carbaryl), $C_{12}H_{11}NO_2$

2.3.3.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

2.3.3.2. Nghiên cứu hấp phụ với nồng độ đầu khác nhau

2.3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Quy trình khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, ảnh hưởng nồng độ đầu, pH được tiến hành như trong trường hợp hấp phụ phenol.

2.3.3.4. Khảo sát khả năng giải hấp thu hồi vật liệu

Nghiên cứu giải hấp phụ được thử nghiệm với dung môi etanol.

2.3.3.5. Phân tích định lượng carbaryl

Phân tích định lượng axit benzoic trong nước như trong trường hợp định lượng phenol, chỉ khác đo ở bước sóng 279 nm.

2.3.4. Đánh giá khả năng xử lý mẫu nước thải

Hai mẫu nước thải, một của xí nghiệp luộc gỗ, một của xí nghiệp sơn của một nhà máy chế biến gỗ thuộc Công ty TNHH Bình Phú, Khu Công nghiệp Phú Tài cũng được sử dụng nghiên cứu xử lý bởi chất hấp phụ MCM-41. Để đánh giá khả năng xử lí, các mẫu nước thải trước và sau xử lí được phân tích chỉ tiêu COD. Phân tích COD dựa theo phương pháp tiêu chuẩn TCVN 6491:1999.

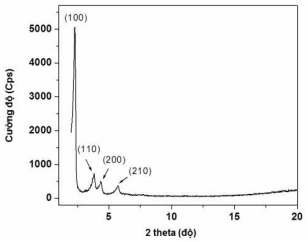
CHƯƠNG 3
KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. TỔNG HỢP MCM-41

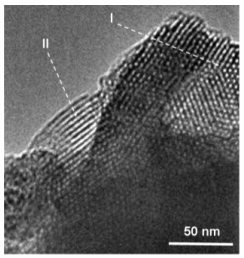
3.1.1. Các đặc trưng MCM-41

Giản đồ XRD của MCM-41 chưa loại chất ĐHCT được trình bày ở hình 3.1 cho thấy đối với MCM-41 tổng hợp ở pH = 10 xuất hiện pic có cường độ lớn và nhọn ở góc $2\theta = 2,5^o$, tương ứng với mặt (100) của đối xứng lục lăng (*p6mm*). Sự hiện diện của các pic có cường độ yếu hơn

tương ứng với các mặt (110), (200), (210) chứng tỏ loại vật liệu này có tính chất xốp đồng nhất và độ trật tự cao.



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của MCM-41 được tổng hợp ở pH bằng 10



Hình 3.2. Hình ảnh TEM của MCM-41 tổng hợp

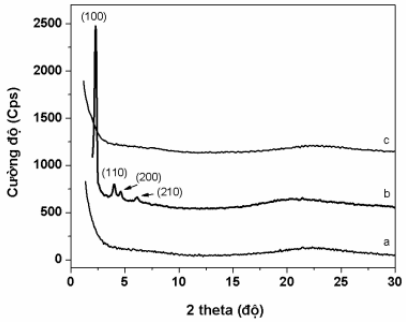
Để có thêm thông tin về cấu trúc, MCM-41 dạng tổng hợp cũng được đặc trưng TEM. Hình 3.2 cho thấy vùng I là hình ảnh mặt cắt ngang của mao quản trung bình, vùng II tương ứng với mặt cắt dọc theo mao quản. Những điểm sáng đều đặn ở vùng I và các ống song song đều đặn ở vùng II trên ảnh TEM này cho thấy sự sắp xếp mao quản lục lăng trong cấu trúc của MCM-41 khá đồng đều.

Phổ IR của MCM-41 xuất hiện 2 pic đặc trưng: pic ở vùng có số sóng 793 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-OH và pic ứng với số sóng 1062 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Si-O-Si. Hầu như các pic trong phổ của CTABr đều xuất hiện trong phổ của MCM-41. Điển hình nhất là hai pic ở 2845 cm^{-1} và 2902 cm^{-1} đặc trưng cho dao động đối xứng và bất đối xứng của nhóm CH_2 của đuôi ankyl xuất hiện rõ ràng trong phổ của MCM-41 tổng hợp. Các kết quả minh chứng về sự tồn tại của chất ĐHCT CTA^+ trong sản phẩm tổng hợp. MCM-41 dạng tổng hợp còn được đặc trưng bởi phân tích nhiệt trọng lượng và kết quả chỉ ra rằng có sự tồn tại chất ĐHCT có trong vật liệu. Tính chất xốp và cấu trúc mao quản của MCM-41 còn được nghiên cứu thêm bằng phép đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải

hấp phụ nitơ ở 77K. Kết quả chỉ ra rằng hình dạng của đường cong hấp phụ-giải hấp phụ thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC. Điều này chứng tỏ MCM-41 tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình. Diện tích bề mặt S_{BET} cũng được tính từ phép đo là 400 m^2/g. Đường phân bố kích thước mao quản hẹp và có cường độ lớn chứng tỏ có hệ thống mao quản đồng đều với kích thước 2,1 nm.

3.1.2. Ảnh hưởng của pH đến tổng hợp MCM-41

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp vật liệu, chúng tôi tiến hành tổng hợp trong các điều kiện pH khác nhau: pH = 9, 10, 12. Ba mẫu thu được đem đi đặc trưng bằng XRD, kết quả thu được được biểu diễn ở hình 3.8. Quan sát thấy đối với mẫu thu được từ giá trị pH thấp nhất (pH = 9) cũng như mẫu được tổng hợp ở pH cao nhất (pH = 12) không có pic nào đặc trưng cho pha MQTB. Chỉ có mẫu ở pH = 10 thì xuất hiện các dấu hiệu là các pic (100), (110), (200), (210) đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Điều này cho thấy pH của hỗn hợp phản ứng đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành pha MCM-41. Giá trị pH thích hợp để tổng hợp thành công MCM-41 nằm trong khoảng từ 10 đến 11.



Hình 3.8. Giản đồ nhiễu xạ tia X của sản phẩm tương ứng với hỗn hợp phản ứng có pH bằng 9 (a), 10 (b) và bằng 12 (c).

3.2. TÍNH CHẤT HẤP PHỤ PHENOL

3.2.1. Phương pháp xác định nồng độ phenol

Mối quan hệ giữa cường độ hấp thụ với nồng độ phenol trong dung dịch nước đã được khảo sát và chỉ ra rằng có một mối quan hệ tuyến tính trong vùng có nồng độ nhỏ hơn 100 mg/l.

3.2.2. Xác định thời gian cân bằng và quy luật động học hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ chỉ ra rằng có một sự hấp phụ mạnh ở 3 giờ đầu tiên, sau đó sự hấp phụ gần như không đổi. Cân bằng hấp phụ đạt được khoảng 10 giờ.

Động học hấp phụ phenol trên MCM-41 được khảo theo 3 mô hình đó là phương trình biểu kiến bậc 1 ($\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1.t$), phương trình biểu kiến bậc hai loại 1 ($\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2.t$) và phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 ($\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$). Các số liệu thu được ở trên được tổng kết trong bảng 3.2. Các kết quả cho thấy quy luật động học của sự hấp phụ phenol trên MCM-41 tuân theo khá tốt mô hình động học biểu kiến bậc 2 loại 2.

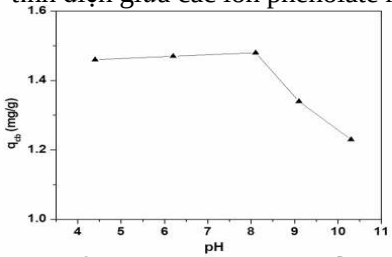
Bảng 3.2. Các tham số của phương trình động học ở nồng độ 10g/l và 30 ^{0}C

Phương trình	q_e (mg/g)	R^2	K
Bậc 1	0,102	0,84	0,384
Bậc 2 loại 1	0,004	0,96	179,68
Bậc 2 loại 2	1,497	0,998	11,396

3.2.3. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ

Các kết quả trên hình 3.15 chỉ ra rằng hấp phụ phenol trên MCM-41 gần như không đổi trong khoảng từ 4 đến 8 và sau đó giảm ở những pH cao hơn. Trong trường hợp vật liệu MCM-41 chưa loại chất định hướng cấu trúc, hệ thống mao quản của chúng được làm đầy bởi các

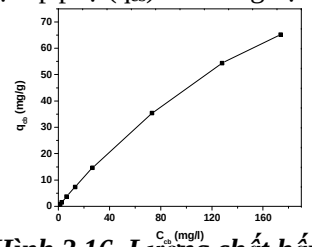
chuỗi không phân cực (đuôi ankyl) của các chất hoạt động bề mặt. Vì thế, các phân tử không phân cực có thể được hòa tan vào trong các lõi hydrophobic đó, nơi mà các đuôi hydrocarbon có thể đóng vai trò như một dung môi. Như một kết quả tất yếu, khi pH thấp, phenol ở dạng không phân li và một dung lượng hấp phụ cao hơn đã đạt được do các phân tử phenol không phân li dễ phân tán vào trong các lõi hydrophobic được tạo thành từ các chất hoạt động bề mặt. Ngược lại, ở những pH cao hơn, sự hấp phụ giảm do các phân tử phenol bị ion hóa. Ở các giá trị pH bazơ này, mức độ ion hóa phenol tăng, vì thế sự khuếch tán phenolate vào trong các lõi hydrophobic bị cản trở. Mặt khác, lực đẩy tĩnh điện giữa các ion phenolate mang điện tích âm tăng.



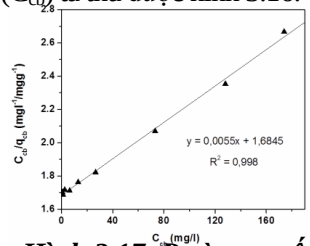
Hình 3.15. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ phenol trên MCM-41 với nồng độ đầu của phenol là 10 mg/l

3.2.4. Đẳng nhiệt hấp phụ

Từ kết quả thu được, nếu biểu diễn sự phụ thuộc của lượng phenol bị hấp phụ (q_{cb}) vào nồng độ cân bằng (C_{cb}) ta thu được hình 3.16.



Hình 3.16. Lượng chất hấp phụ trên MCM-41ở các nồng độ cân bằng khác nhau của phenol



Hình 3.17. Đường tuyến tính Langmuir của C_{cb}/q_{cb} theo C_{cb} đối với MCM-41

Qua khảo sát sơ bộ, chúng tôi nhận thấy số liệu thu được phù hợp với đẳng nhiệt Langmuir. Phương trình Langmuir được dùng có dạng sau:

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{q_{max}} + \frac{1}{k.q_{max}}$$

Hồi quy tuyến tính các giá trị thực nghiệm C_{cb}/q_{cb} theo C_{cb} ta thu được hình 3.17. Từ đây, một dung lượng hấp phụ cực đại được tính là 181,8 mg/g.

3.2.5. Giải hấp phụ và tái sử dụng vật liệu

3.2.5.1. Sử dụng dung môi etanol

MCM-41 đã hấp phụ phenol sau khi được giải hấp bởi etanol có dung lượng hấp phụ đạt 80,7% so với hấp phụ lần đầu.

3.2.5.2. Sử dụng dung dịch NaOH 0,01M

Đối với chất giải hấp là dung dịch NaOH 0,01M, dung lượng hấp phụ đạt 35,5% so với lần đầu.

3.2.5.3. Sử dụng dung môi axeton

Axeton cũng được sử dụng để làm chất rửa và cho một hiệu suất hấp phụ so với lần đầu là 90,8%. Điều này có nghĩa axeton là dung môi tốt nhất trong số các chất khảo sát để giải hấp phụ phenol từ MCM-41.

Nói tóm lại, vật liệu MCM-41 được điều chế từ CTABr có thể dùng làm chất hấp phụ phenol, một chất hữu cơ độc hại có trong nước. Vật liệu hấp phụ này có thể được sử dụng trở lại nhờ áp dụng các biện pháp giải hấp phenol ra khỏi bề mặt vật liệu MCM-41 bằng phương pháp dùng các dung môi hữu cơ hay các chất vô cơ khác nhau.

3.3. TÍNH CHẤT HẤP PHỤ AXIT BENZOIC

3.3.1. Phương pháp xác định nồng độ axit benzoic

Quan hệ giữa cường độ hấp thụ với nồng độ axit benzoic trong dung dịch nước đã được khảo sát và chỉ ra rằng có một mối quan hệ tuyến tính trong vùng có nồng độ nhỏ hơn 50 mg/l.

3.3.2. Xác định thời gian cân bằng và quy luật động học hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ của MCM-41 cho thấy sự hấp phụ xảy ra nhanh trong khoảng 6 giờ đầu tiên, sau đó tốc độ hấp phụ chậm lại và đạt cân bằng tại thời điểm 15 giờ.

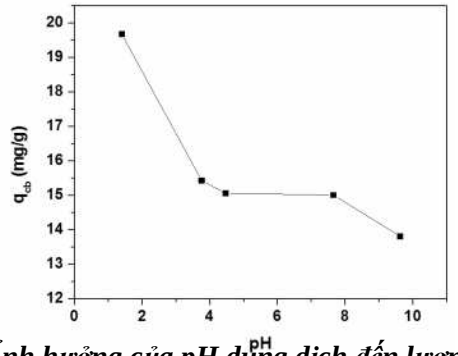
Kết quả khảo sát các mô hình động học được trình bày trong bảng 3.10.

Như trong trường hợp của phenol, sự hấp phụ axit benzoic trên MCM-41 tuân theo khá tốt mô hình động học biểu kiến bậc 2 loại 2.

Bảng 3.10. Các tham số của phương trình động học ở nồng độ 100g/l và 30 ^{0}C

Phương trình	q_e (mg/g)	R^2	K
Bậc 1	19,82	0,968	0,484
Bậc 2 loại 1	-0,073	0,874	6,903
Bậc 2 loại 2	16,393	0,998	0,03

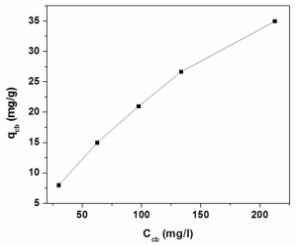
3.3.3. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ



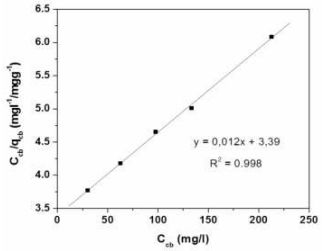
Hình 3.24. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến lượng hấp phụ axit benzoic đối với chất hấp phụ MCM-41. Nồng độ đầu của axit benzoic là 100 mg/l

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ axit benzoic của MCM-41 (hình 3.24) cho thấy dung lượng hấp phụ giảm khi pH tăng trong khoảng từ 1 đến 4, sau đó không đổi trong khoảng 4 đến 8 và giảm ở những giá trị pH lớn hơn.

3.3.4. Đẳng nhiệt hấp phụ



Hình.3.25. Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến sự hấp phụ axit benzoic trên MCM-41



Hình 3.26. Đồ thị Langmuir đối với sự hấp phụ axit benzoic trên MCM-41

Sử dụng lý thuyết đẳng nhiệt Langmuir ở trên và từ số liệu thực nghiệm thu được, hồi quy tuyến tính các giá trị thực nghiệm C_{cb}/q_{cb} theo C_{cb} ta thu được các đường được trình bày ở các hình 3.26.

Kết quả ở trên chứng tỏ rằng quá trình hấp phụ trong thí nghiệm này tuân theo định luật Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại được tính bằng 83,33 mg/g. Kết quả thu được cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại axit benzoic bé hơn phenol đối với chất hấp phụ MCM-41 dạng tổng hợp chưa loại chất định hướng cấu trúc. Điều này có thể giải thích là do bản chất lực hấp phụ là tương tác hydrophobic, nên khả năng phân cực mạnh hơn của axit benzoic có thể đã làm giảm khả năng hấp phụ của hợp chất này so với phenol.

3.3.5. Giải hấp phụ và tái sử dụng vật liệu

Loại bỏ chất hữu cơ axit benzoictrên bề mặt MCM-41 được tiến hành bằng cách sử dụng nhiều dung môi hữu cơ khác nhau:

etanol, metanol, toluen, n-hexan. Hiệu suất tái sinh, được định nghĩa là dung lượng hấp phụ sau tái sinh so với lần đầu, bằng 95,3%; 93,7%, 91,2% và 80,5% tương ứng với các dung môi etanol, metanol, toluen và n-hexan.

Các kết quả thực nghiệm cho thấy khả năng chiết axit benzoic tăng dần theo thứ tự n-hexan, toluen, metanol và mạnh nhất là etanol. Điều này có thể được giải thích do lực tương tác giữa axit benzoic với các dung môi hữu cơ. Axit benzoic là một chất hữu cơ phân cực. Vì thế hai dung môi không phân cực là toluen và n-hexan tương tác kém hơn so với hai dung môi phân cực metanol và etanol. Mặc dù vậy, khi so sánh giữa metanol và etanol, thì etanol chiết tốt hơn. Điều này có thể ngoài tương tác tĩnh điện còn có tương tác hydrophobic.

Nói tóm lại, MCM-41 có thể dùng làm chất hấp phụ axit benzoic, một chất hữu cơ độc hại có trong nước, và MCM-41 cũng có thể được tái sinh tốt bởi các dung môi hữu cơ.

3.4. TÍNH CHẤT HẤP PHỤ CARBARYL

3.4.1. Phương pháp xác định nồng độ carbaryl

Kết quả cho thấy có một mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ hấp thụ với nồng độ carbaryl trong dung dịch nước ở vùng có nồng độ dưới 100 mg/l.

3.4.2. Xác định thời gian cân bằng và quy luật động học hấp phụ

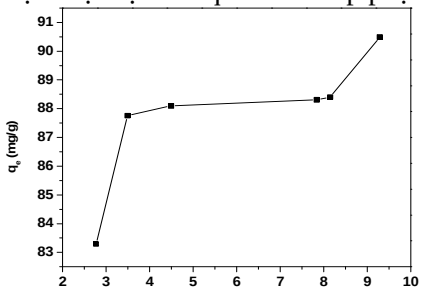
Kết quả xác định thời gian cân bằng hấp phụ cho thấy rằng quá trình hấp phụ xảy ra nhanh trong 2 giờ đầu, sau đó chậm lại và cân bằng đạt được tại thời điểm khoảng 10 giờ. Việc áp dụng các quy luật động cho kết quả trong bảng 3.20.

Bảng 3.20. Các tham số của phương trình động học đối với sự hấp phụ carbaryl trên MCM-41 ở nồng độ 100g/l và 30 ^{0}C

Phương trình	q_e (mg/g)	R^2	K
Bậc 1	381,5	0,9	1,418
Bậc 2 loại 1	-3,279	0,95	0,481
Bậc 2 loại 2	90,91	1	5,785

3.4.3. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ

Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ cũng được khảo sát và các kết quả được trình bày trên hình 3.34. Chúng ta dễ dàng nhận thấy rằng dung lượng hấp phụ tăng theo pH. Khi pH có giá trị 3 đến 4, dung lượng hấp phụ tăng mạnh. Trong lúc đó, dung lượng tăng nhẹ trong khoảng pH từ 4 đến 8. Sau đó, dung lượng lại tăng mạnh theo pH. Điều này có thể giải thích từ công thức phân tử carbaryl $C_{10}H_8OCONH_2CH_3$ như sau. Khi pH giảm, nồng độ H^+ tăng, phân tử carbaryl nhận một proton và trở nên mang điện tích dương. Điều này có thể làm cản trở sự hấp phụ theo cơ chế tương tác hydrophobic. Ngược lại, ở những pH cao hơn, phân tử trở nên trung hòa điện và điều này dẫn đến sự thuận lợi cho quá trình hấp phụ hơn.

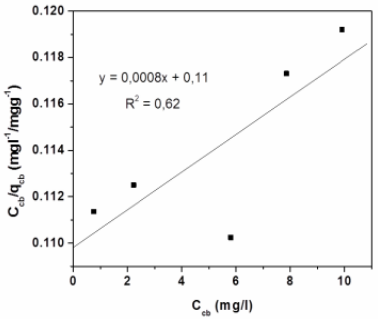


Hình 3.34. Ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ carbaryl trên MCM-41

3.4.4. Đẳng nhiệt hấp phụ

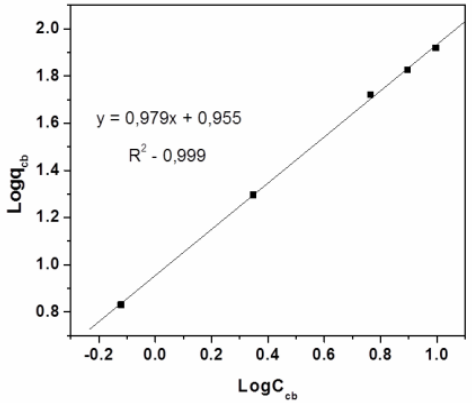
Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng MCM-41 hấp phụ rất mạnh carbaryl, nồng độ carbaryl còn lại trong dung dịch khá thấp. Ở nồng độ đầu gần 100 mg/l, dung lượng hấp phụ của MCM-41 có thể lên đến 83,163 mg/g. Sự thay đổi dung lượng hấp phụ theo nồng độ cân bằng cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ gần như tăng tuyến tính theo nồng độ cân bằng trong khoảng xét.

Để khảo sát quy luật đẳng nhiệt hấp phụ, trước hết chúng tôi thử nghiệm với đẳng nhiệt Langmuir và kết quả được trình bày trong hình 3.36. Hồi quy tuyến tính các số liệu thu được cho thấy sự hấp phụ ít phù hợp với quy luật đẳng nhiệt Langmuir. Điều này thể hiện hệ số $R^2 = 0,62$ là khá thấp.



Hình 3.36. Đồ thị Langmuir đối với sự hấp phụ carbaryl trên MCM-41

Sau đó, chúng tôi thử nghiệm với quy luật đẳng nhiệt Fruendlich: $\log q_e = \log K_f + (1/n)\log C_e$, trong đó q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ cân bằng, C_e là nồng độ chất bị hấp phụ cân bằng trong dung dịch, K_f là hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Fruendlich và độ dốc 1/n biểu diễn sự không tuyến tính giữa nồng độ dung dịch và sự hấp phụ. Kết quả thu được phù hợp khá tốt với quy luật đẳng nhiệt Fruendlich và được biểu diễn trên hình 3.37. Từ đó, hằng số đẳng nhiệt K_f và 1/n được tính bằng 9,02 (mg/g) và 0,979 (mg/l) tương ứng.



Hình 3.37. Đồ thị Fruendlich đối với sự hấp phụ carbaryl trên MCM-41

3.4.5. Giải hấp phụ và tái sử dụng vật liệu

Để nghiên cứu khả năng giải hấp phụ để tái sinh vật liệu, chúng tôi thử nghiệm etanol như một chất giải hấp. Etanol được chọn để thử nghiệm trong trường hợp này do đã khảo sát sơ bộ khi so sánh với các dung môi thông dụng khác. Điều này cũng hoàn toàn trùng hợp với các kết quả ở trên. Trong thí nghiệm này, MCM-41 được hấp phụ bão hòa, sau đó được rửa giải bằng etanol. Vật liệu sau giải hấp được sử dụng để hấp phụ trở lại. Tỉ lệ giữa dung lượng hấp phụ sau tái sinh và lần đầu được xem như khả năng tái sinh vật liệu, và khả năng này bằng khoảng 98% khi sử dụng dung môi etanol. Điều này chứng tỏ rằng MCM-41 có khả năng tái sinh để sử dụng trở lại với chất bị hấp phụ là carbaryl bằng việc sử dụng etanol như một chất giải hấp.

Như vậy, ngoài khả năng hấp phụ phenol, axit benzoic, MCM-41 còn có khả năng hấp phụ tốt carbaryl, một hoạt chất thuốc bảo vệ thực vật thường có trong nước thải. Carbaryl bị hấp phụ trên MCM-41 cũng có thể được rửa giải bởi dung môi etanol.

3.5. TÍNH CHẤT HẤP PHỤ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI

Với khả năng hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ trong nước như đã khảo sát ở trên, chúng tôi tiến hành thử nghiệm khả năng xử lý nước thải công nghiệp với hy vọng rằng chúng có thể hấp phụ một số hợp chất hữu cơ bền, khó phân hủy sinh học có trong nước. Hai mẫu nước thải, một của xí nghiệp luộc gỗ và một của xí nghiệp sơn gỗ, cũng được sử dụng thử nghiệm để xử lí. Chỉ số COD được đo trước và sau khi tiến hành hấp phụ được trình bày trong bảng 3.24. Các kết quả này chỉ ra rằng MCM-41 đã hấp phụ một phần các hợp chất hữu cơ. Các chất bị hấp phụ này có thể là các hợp chất vòng có ái lực hydrophobic mạnh với các đuôi ankyl trong MCM-41 dạng tổng hợp. Thường các chất này lại khó xử lý, thậm chí làm cản trở phương pháp vi. Một kết quả khác có thể nhận thấy rõ ràng là khả năng xử lí màu của MCM-41 đối với hai loại nước thải này. Sau khi được hấp phụ trong khoảng 30 phút, màu của hai mẫu nước thải mất hẳn. Điều này có thể được minh chứng trong hình 3.39.

Bảng 3.24. Chỉ số COD của các mẫu nước thải trước và sau xử lí

Mẫu nước thải	**COD trước xử lí** (mg/l)	**COD sau xử lí** (mg/l)
Nước thải luộc gỗ	644,5	304,1
Nước thải sơn gỗ	357,2	161,3

Hình 3.39. a: Mẫu nước thải nước luộc gỗ trước xử lí (trái) và sau xử lí (phải) b: Mẫu nước thải nước sơn gỗ trước xử lí (phải) và sau xử lí (trái)

3.6. CƠ CHẾ HẤP PHỤ

Qua việc sử dụng các chất hấp phụ khác nhau như trên, một cơ chế hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên MCM-41 chưa loại chất định hướng cấu trúc có thể thảo luận như sau. MCM-41 dạng tổng hợp chứa một hệ thống mao quản đồng nhất có độ trật tự cao. Các mao quản này có tường (wall) vời thành phần là oxit silic và khoảng trống được chiếm giữ bởi các chất tạo cấu trúc CTA^+ ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+$), trong đó đầu mang điện tích dương liên kết với tường oxit silic, còn đuôi alkyl hướng vào trong lòng mao quản. Chính các đuôi alkyl này đã tạo cho hệ thống mao quản có một bề mặt ưa hữu cơ. Thậm chí, nếu ở mật độ lớn, các đuôi alkyl này khuếch tán vào nhau và đóng vai trò như một chất lỏng. Như vậy, khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ của MCM-41 dạng tổng hợp chưa loại chất định hướng cấu trúc có thể do bề mặt ưa hữu cơ này, và lực tương tác tương ứng có thể là tương tác hydrophobic. Để minh chứng cho giả thuyết này, chúng tôi đã loại chất định hướng cấu trúc bằng cách nung ở 550 ^oC và sau đó đem đi thử nghiệm tính chất hấp phụ. Một kết quả thu được là dung lượng hấp phụ không đáng kể. Cơ chế được đề nghị ở đây hoàn toàn phù hợp với kết quả của chúng tôi đạt được. Để nghiên cứu bản chất của sự hấp phụ, ba chất khác nhau được chọn. Kết quả thu được là MCM-41 có khả năng hấp phụ phenol và carbaryl tốt hơn axit benzoic. Điều này phù hợp với khả năng tương tác hydrophobic của chúng.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu của đề tài, chúng tôi rút ra một số kết luận như sau:

1. Vật liệu MCM-41 đã được tổng hợp với nguồn cung cấp silic là TEOS và sử dụng CTABr như một cấu tạo cấu trúc. Chất lượng sản phẩm được đặc trưng bởi XRD, SEM,TEM, phổ IR, đẳng nhiệt hấp phụ N_2 ở 77K, hồng ngoại và phân tích nhiệt. Việc tổng hợp MCM-41 được khảo sát ở các giá trị pH khác nhau, và kết quả chỉ ra rằng ở pH từ 10 đến 11 là thích hợp nhất cho sự tạo thành pha mao quản trung bình MCM-41.

2. Việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phenol trên MCM-41 đã được tiến hành. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ phụ thuộc vào thời gian, pH của môi trường và nồng độ đầu của phenol. Các kết quả thu được như sau. Dung lượng hấp phụ phenol tăng mạnh trong 3 giờ đầu tiên và đạt cân bằng tại 10 giờ. Động học quá trình hấp phụ tuân theo phương trình biểu kiến bậc hai loại hai và hằng số tốc độ tính được là 11,396 g/mg.h. Dung lượng hấp phụ không đổi trong khoảng pH = 4-8 và giảm ở những giá trị cao hơn. Phenol bị hấp phụ có thể được giải hấp bởi các dung môi hữu cơ như etanol, axeton hay dung dịch NaOH. Trong đó dung môi axeton là tốt nhất.

3. Vật liệu MCM-41 còn được sử dụng để hấp phụ axit benzoic. Các kết quả chỉ ra rằng quá trình hấp phụ tăng mạnh ở 6 giờ đầu tiên và đạt cân bằng tại thời điểm 15 giờ. Quy luật động học cũng

tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 và hằng số hấp phụ tính được là 0,03 g/mg.h. Trong khoảng pH = 1-10, dung lượng hấp phụ nói chung giảm khi pH tăng. Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt tuân theo phương trình đẳng Langmuir và dung lượng hấp phụ cực đại thu được là 83,33 mg/g. Sự giải hấp phụ axit benzoic trên MCM-41 cũng được thử nghiệm bởi các dung môi khác nhau như etanol, metanol, toluen và axeton. Trong đó etanol có khả năng giải hấp phụ tốt nhất.

4.Việc khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thuốc bảo vệ thực vật carbaryl trên MCM-41 cũng được tiến hành. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ tăng mạnh trong 2 giờ đầu tiên và đạt cân bằng sau 10 giờ. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 loại 2 và hằng số k tính được là 5,785 g/mg.h. Dung lượng hấp phụ phụ thuộc vào pH của dung dịch, dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Carbaryl cũng được giải hấp bởi etanol và MCM-41 sau giải hấp có khả năng hấp phụ trở lại với hiệu suất khá cao, có thể đạt đến 98% so với lần đầu.

5. MCM-41 dạng tổng hợp còn được khảo sát để xử lý hai mẫu nước thải công nghiệp. Kết quả chỉ ra rằng lượng COD có thể giảm đi một nửa. Ngoài ra, cơ chế của sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ trên MCM-41 cũng được thảo luận.

2. KIẾN NGHỊ

Nếu có điều kiện, chúng tôi sẽ tiến hành nghiên cứu ứng dụng hấp phụ thêm một số hợp chất hữu cơ độc hại khác trong môi trường nước. Ngoài ra đề tài còn phát triển theo hướng chức năng hóa bề mặt MCM-41 để tạo liên kết hydro nhằm hấp phụ các đối tượng không phù hợp với cơ chế hydrophobic.