

# TỔNG HỢP VẬT LIỆU MAO QUẢN TRUNG BÌNH SBA-16 ỨNG DỤNG LÀM CHẤT HẤP PHỤ

THS NGUYỄN THỊ HỒNG HOA, TS TRƯƠNG THỊ THẢO

Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên

Vật liệu SBA-16 được tổng hợp có thành phần mol của gel gồm 1 SiO<sub>2</sub>(TEOS): 0,035 P127: 0-2 BuOH: 0,9 HCl: 122 H<sub>2</sub>O. Vật liệu thu được được xác định các đặc trưng bằng nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét SEM. Kết quả cho thấy, SBA-16 có diện tích bề mặt cao và sắp xếp trật tự. Khả năng hấp phụ của vật liệu được khảo sát thông qua nghiên cứu sự hấp phụ khí n-hexan, toluen và dung dịch xanh methylen. Đặc trưng hấp phụ xanh methylen trong dung dịch xác định được là hấp phụ vật lý, tự phát, tuân theo mô hình Langmuir và Freundlich.

**Từ khóa:** hấp phụ, SBA-16, SiO<sub>2</sub>, vật liệu mao quản.

## SYNTHESIS OF SBA-16 MESOPOROUS MATERIAL USED AS ADSORBENT

Summary

SBA-16 material has been synthesized with the following mol composition of gel: 1 SiO<sub>2</sub> (TEOS): 0.035 P127: 0-2 BuOH: 0.9 HCl: 122 H<sub>2</sub>O. The obtained material was characterized by XRD and SEM. SBA-16 has large surface area and highly ordered structure. Adsorption capacity of the material has been examined by studying the adsorption of n-hexane gas, toluene gas and methylene blue solution. The characteristics of methylene blue adsorption process are: physical, spontaneous and in compliance with both Langmuir and Freundlich models.

**Key words:** adsorption, SBA-16, SiO<sub>2</sub>, mesoporous materials.

### Đặt vấn đề

SBA-16 là vật liệu xốp, mao quản trung bình hình chai với các hốc mao quản có kích thước 5-12 nm, trật tự, sắp xếp dạng lập phương 3 chiều, hệ thống kênh lớn, có cấu trúc đối xứng tâm thuộc nhóm không gian Im3m. Vật liệu SBA-16 có cấu trúc rất trật tự, tùy phương pháp điều chế mà có diện tích bề mặt rất cao, từ 600 đến 1000 m<sup>2</sup>/g, kích thước mao quản từ 0,8 đến 8 nm, đôi khi lên đến 30 nm. SBA-16 thường được ứng dụng làm chất hấp phụ các chất hữu cơ độc hại trong môi trường [1, 2, 3].

Trong nghiên cứu này, SBA-16 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, được đặc trưng cấu trúc và nghiên cứu hấp phụ một số chất hữu cơ ở dạng khí (hexan, toluen) và ở dạng dung dịch (xanh metylen).

### Nội dung và phương pháp nghiên cứu

#### Tổng hợp SBA-16

SBA-16 được tổng hợp theo quy trình: pha dung dịch axit HCl, thêm từ từ BuOH vừa thêm vừa khuấy sao cho dung dịch hoàn toàn đồng nhất; tiếp theo hoà tan chất hoạt động bề mặt P127 vào dung dịch này cho đến khi trong suốt, cuối cùng thêm từ từ TEOS vào dung dịch trên ở nhiệt độ 45°C trong điều kiện khuấy. Thành phần gel của hỗn hợp TEOS/P127/BuOH/HCl/H<sub>2</sub>O là 1/0,035/0-2/0,9/122. Hỗn hợp trên tiếp tục được khuấy ở 45°C trong 24h trước khi được xử lý thủy nhiệt ở 100°C. Kết tủa trắng thu được được lọc, rửa, sấy ở 100°C trong 24h, sau đó nung ở 550°C trong 5h để loại bỏ chất hoạt động bề mặt [4].

#### Các phương pháp đặc trưng mẫu

Phổ nhiễu xạ Ronghen ghi trên máy D8 Advance Brucker, sử dụng ống tia Ronghen bằng bức xạ Cu-K $\alpha$  tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Ảnh SEM chụp trên máy HITACHI-S4800 Scanning Electron Microscope (Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương).

**Nghiên cứu khả năng hấp phụ của SBA-16**

*Khảo sát khả năng hấp phụ n-hexan, toluen của SBA-16:*

Đặt từng cốc thủy tinh đựng  $g_0$  (g) vật liệu SBA-16 vào bình hút ẩm đã bão hòa toluen (hoặc n-hexan) sau mỗi khoảng thời gian đem cân lại xác định khối lượng vật liệu và chất bị hấp phụ (g). Từ đó tính hiệu suất hấp phụ (H) theo công thức:

$$H = \frac{(g - g_0)}{g_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Trong đó:  $g_0$  là khối lượng vật liệu trước hấp phụ (g);  $g$  là khối lượng vật liệu sau hấp phụ (vật liệu và chất bị hấp phụ) tại thời điểm khảo sát (g); H là hiệu suất hấp phụ tại thời điểm khảo sát (%).

*Khảo sát khả năng hấp phụ xanh methylen của SBA-16:*

Lấy 100 ml dung dịch xanh methylen nồng độ xác định  $C_0$  (mg/l) cho vào cốc 250 ml (đậy kín), đặt trên máy khuấy từ gia nhiệt đến 40°C. Tiếp theo, thêm chính xác  $m$  (g) SBA-16, tiếp tục khuấy trên máy khuấy từ. Sau 30 phút lấy ra  $V$  ml dung dịch, lọc và tách chất rồi cho vào từng lọ nhỏ có nút cao su đậy kín, bảo quản ở nhiệt độ phòng. Nồng độ dung dịch sau hấp phụ  $C$  (mg/l) được xác định bằng đo độ hấp thụ quang trên máy đo UV-Vis (Light ware II, Biochrom, Anh) bước sóng 664 nm tại Trường Đại học Khoa học (Đại học Thái Nguyên). Dung lượng hấp phụ ( $q$ ) được tính theo công thức:

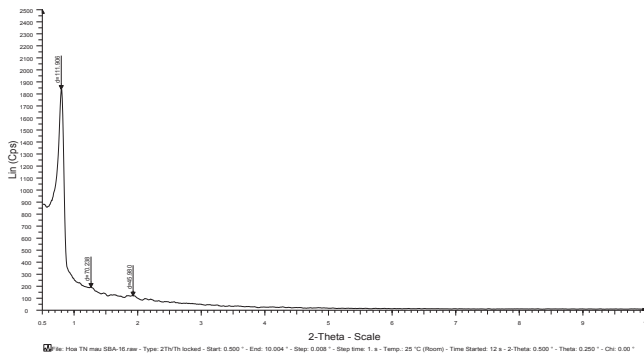
$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (2)$$

Trong đó:  $q$  là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g);  $V$  là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l);  $m$  là khối lượng chất hấp phụ (g);  $C_0$  là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/l);  $C$  là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l).

**Kết quả và thảo luận**

**Đặc trưng vật liệu SBA-16**

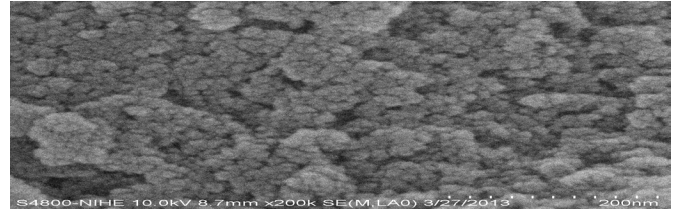
Hình 1 là phổ XRD của vật liệu SBA-16 thu được.



Hình 1: phổ XRD của SBA-16

Hình 1 cho thấy xuất hiện pic nhiễu xạ chính ở góc  $2\theta < 1$ , điều này chứng tỏ vật liệu tổng hợp được có cấu trúc mao quản trung bình; hai pic phụ ở các góc  $1,27^\circ$  và  $1,91^\circ$  đặc trưng cho vật liệu có kích thước đồng đều và có độ trật tự cao [5, 6].

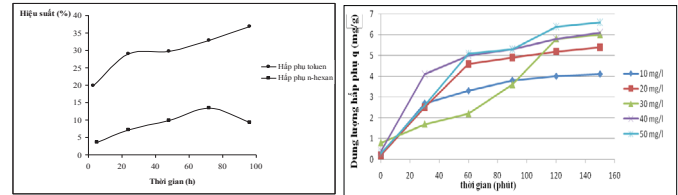
Ảnh SEM (hình 2) cho thấy, SBA-16 có độ xốp cao và phân bố đồng đều.



Hình 2: ảnh SEM của vật liệu SBA-16

**Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số chất hữu cơ độc hại của SBA-16**

Kết quả khảo sát sự hấp phụ một số hợp chất hữu cơ độc hại ở 40°C thể hiện trên đồ thị 1 và đồ thị 2.



Đồ thị 1: khả năng hấp phụ n-hexan, toluen của SBA-16 theo thời gian

Đồ thị 2: dung lượng hấp phụ xanh methylen trên SBA-16 ở các nồng độ khác nhau

Đồ thị 1 cho thấy: hiệu suất hấp phụ n-hexan, toluen của SBA-16 đều tăng theo thời gian, khả năng hấp phụ toluen cao hơn n-hexan. Điều này có thể là do toluen có momen lưỡng cực lớn hơn n-hexan, tức là có tính phân cực cao hơn, dễ bị hấp phụ hơn n-hexan. Như vậy, chúng tỏ bề mặt vật liệu tổng hợp được có tính phân cực.

Đồ thị 2 cho thấy: nồng độ xanh methylen càng lớn thì dung lượng hấp phụ càng cao. Dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong 30 phút đầu ở tất cả các nồng độ khi mà diện tích bề mặt vật liệu hấp phụ còn lớn. Sau đó, dung lượng hấp phụ tăng chậm dần, sau 150 phút dung lượng hấp phụ ít thay đổi. Như vậy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với dung dịch xanh methylen là khoảng 150 phút.

**Nghiên cứu nhiệt động học quá trình hấp phụ rắn - dung dịch**

Hiện nay có nhiều mô hình đẳng nhiệt hấp phụ, với cấu trúc mao quản xốp thì có hai mô hình phù hợp hơn cả là mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich [7].

Phương trình toán theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là:

$$q_e = q_0 \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

Hoặc ở dạng tuyến tính:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0} + \frac{1}{q_0 \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

Trong đó:  $q_0$  là dung lượng chất bị hấp phụ cực đại (mg/g);  $q_e$  là dung lượng cân bằng hấp phụ (mg/g);  $C_e$  là nồng độ dung dịch chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l);  $K_L$  là hằng số hấp phụ Langmuir.

Phương trình toán theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich là:

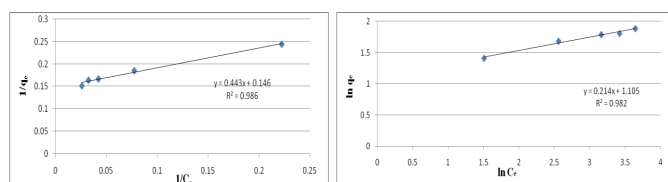
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Hoặc ở dạng tuyến tính:

$$\ln q_e = \ln \beta_F + 1/n \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Trong đó:  $q_e$  là dung lượng cân bằng hấp phụ (mg/g);  $\beta_F$  và  $n$  là hằng số.

Để kiểm chứng sự tuân theo mô hình Langmuir, ta dựng đồ thị sự phụ thuộc của  $1/q_e$  vào  $1/C_e$  (theo phương trình 4, đồ thị 3a). Tương tự, ta dựng đồ thị sự phụ thuộc giữa  $\ln q_e$  và  $\ln C_e$  (theo phương trình 6, đồ thị 3b) kiểm chứng sự tuân theo mô hình Freundlich. Các số liệu lấy từ kết quả phần nghiên cứu khả năng hấp phụ một số chất hữu cơ độc hại của SBA-16.



a. Mô hình Langmuir

b. Mô hình Freundlich

Đồ thị 3: Các đường đẳng nhiệt hấp phụ thực nghiệm đối với sự hấp phụ xanh methylen của SBA-16

Các đồ thị dựng được đều có  $R^2$  xấp xỉ bằng 1 ( $=0,986$  đối với mô hình Langmuir,  $=0,982$  (đối với mô hình Freundlich) chứng tỏ các kết quả thực nghiệm khá phù hợp với lý thuyết, quá trình hấp phụ xanh methylen trong dung dịch bởi vật liệu tổng hợp được tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich và mô hình Langmuir.

Từ phương trình Langmuir thực nghiệm tính được hằng số cân bằng hấp phụ  $K_L = 0,33$ . Từ hằng số cân bằng  $K_L$  dễ dàng tính được năng lượng tự do Gibbs tiêu chuẩn ( $\Delta G^\circ$ ) theo phương trình [8]:

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log (55,5 \times K_L) = -7,2 \text{ kJ/mol.}$$

Với  $R$  là hằng số khí,  $T$  là nhiệt độ thực nghiệm,  $55,5$  là nồng độ mol/l của dung môi nước,  $K_L$  là hằng số cân bằng hấp phụ.

Giá trị  $\Delta G^\circ$  cho thấy, quá trình hấp phụ này là hoàn toàn tự phát và thuộc loại hấp phụ vật lý.

### Kết luận

- Đã tổng hợp thành công vật liệu mao quản trung bình SBA-16 bằng phương pháp thủy nhiệt. Từ các phương pháp XRD và SEM cho thấy, SBA-16 có độ xốp cao, kích thước nhỏ, đồng đều, thuộc nhóm cấu trúc lập phương tâm khối  $Im3m$  với kênh mao quản 3 chiều.

- Đã tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ chất khí (toluen, n-hexan) của vật liệu SBA-16 ở nhiệt độ phòng theo thời gian, kết quả cho thấy: SBA-16 có khả năng hấp phụ toluen tốt hơn n-hexan. Điều đó chứng tỏ bề mặt vật liệu có tính phân cực.

- Nghiên cứu sự hấp phụ xanh methylen của vật liệu SBA-16 trong dung dịch ở  $40^\circ\text{C}$  cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng theo nồng độ xanh methylen, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút.

- Xem xét nhiệt động học quá trình hấp phụ xanh methylen của SBA-16 cho thấy, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và mô hình đẳng nhiệt Freundlich; các quá trình đều tự xảy ra và thuộc loại hấp phụ vật lý.

### Tài liệu tham khảo

[1] Đinh Cao Thắng, Bùi Hải Linh, Hoàng Yến, Đặng Tuyết Phương, Vũ Anh Tuấn, Trần Thị Kim Hoa, *Tổng hợp, đặc trưng và tính chất xúc tác của Vanadi oxit trên chất mang SBA-16*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 45, 92-96, 2007.

[2] Oliver C. Gobin, Ying Wan, Dong Yuan Zhao, Freddy Kleitz and Serge Kaliaguine, *Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization*, J. Phys. Chem. C, Vol 111, 3053-3058, 2007.

[3] Hae Woong Park, Jueun Jung and Taihyun Chang, *New Characterization Methods for Block Copolymers and their Phase Behaviors*, Macromolecular Research, Vol 17 (6), pages 365-377, 2009.

[4] Nguyễn Thị Hồng Hoa, *Nghiên cứu tổng hợp và đặc trưng vật liệu mao quản nano sử dụng làm chất mang cố định enzim*, Luận văn thạc sỹ, Hà Nội, 2010.

[5] Chi Feng Cheng, Yi Chum Lin, Hsu Hsuan Cheng, Shr Mian Liu and Hwo Shuonn Sheu, *Rapid crystallization of high quality cubic silica SBA-16 Nanoporous material*, Chemistry letter Vol. 33, No 3, 262-264, 2004.

[6] Mesa M, Serirra L, Guth J.L, *Contributio to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solution*, Microporous and mesoporous materials, Volume 112, Issues 1-3, pages 338-350, 2008.

[7] Hồ Văn Thành, Vũ Anh Tuấn, Nguyễn Hữu Phú, *Nghiên cứu động học hấp phụ phenol trong pha lỏng trên vật liệu Si-MCM-41 tổng hợp từ vỏ trấu*, Tạp chí Hóa học, T.45 (6A), tr. 76-82, 2007.

[8] Mesa M, Sierra L, Guth J.L, *Contributio to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions*, Microporous and mesoporous materials, Vol 112, Issues 1-3, pages 338-350, 2008.