

NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG KHỬ P-NITROPHENOL BẰNG NaBH_4 XÚC TÁC NANO BẠC ĐƯỢC TẠO TỪ DỊCH CHIẾT NƯỚC CỦ NGHỆ VÀ DUNG DỊCH AgNO_3

Nhận bài:

13 – 09 – 2017

Chấp nhận đăng:

30 – 12 – 2017

<http://jshe.ued.udn.vn/>

Đinh Văn Tạc^{a*}, Vũ Thị Duyên^b

Tóm tắt: Từ dịch chiết nước củ nghệ và dung dịch AgNO_3 đã tổng hợp được hạt nano bạc có khả năng xúc tác cho phản ứng khử p-NP/ NaBH_4 . Chứng minh được nano bạc điều chế với điều kiện: tỉ lệ rắn / lỏng: 3g / 200mL; thời gian chiết: 2h30ph; nồng độ AgNO_3 : 1mM; tỉ lệ dịch chiết / AgNO_3 : 6mL / 20mL cho hiệu suất khử p-NP bằng NaBH_4 cao nhất, đạt 95% sau thời gian t = 60 phút.

Từ khóa: nano bạc; dịch chiết nước củ nghệ; tổng hợp xanh; xúc tác; p-nitrophenol.

1. Đặt vấn đề

Các hợp chất phenol và đặc biệt là các dẫn xuất nitro và clo của chúng đều thuộc loại các hợp chất hữu cơ bền vững và có độc tính cao với môi trường. Các nitrophenol là những chất gây ô nhiễm thường phát sinh từ phế thải trong sản xuất thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu và đạn dược. Chúng cũng có mặt trong khói thải của các động cơ diesel. Mỗi năm, các nước trên thế giới sản xuất hàng nghìn tấn các chất nitrophenol này. Chúng có độc tính cao đối với sinh vật sống dưới nước, có thể gây ra ngộ độc trực tiếp hệ thần kinh. Một số nghiên cứu cho thấy, chúng cũng có thể là những tác nhân gây rối loạn nội tiết. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu để phân hủy chúng như: phân hủy quang hóa [1], sử dụng than hoạt tính hấp phụ [2]...

Mặt khác, p-nitrophenol (p-NP) là một chất trung gian quan trọng trong sản xuất các thuốc giảm đau và các loại thuốc hạ sốt như paracetamol, giai đoạn khử p-nitrophenol bằng NaBH_4 tạo p-aminophenol (p-AP) cần xúc tác là các kim loại hoặc các oxit kim loại để giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng [5].

Sử dụng hạt nano bạc (AgNP) như một chất xúc tác đang được quan tâm nhiều do đặc tính xúc tác của nó

cho nhiều phản ứng hữu cơ. Xúc tác AgNP được ứng dụng trong việc khử các hợp chất hữu cơ, chuyển hóa ethylene thành ethylene oxide, dùng cho các phản ứng khử các hợp chất nitro, làm chất phụ gia cải tiến khả năng xử lý NO và CO của xúc tác FCC (cracking xúc tác). Ngoài ra, nano bạc còn dùng làm xúc tác trong phản ứng khử thuốc nhuộm bằng NaBH_4 [3].

Có nhiều phương pháp khác nhau để điều chế bạc nano, nhưng phương pháp hóa học xanh, sử dụng chất khử là dịch chiết thực vật được xem là rẻ tiền và ít rủi ro nhất. Quá trình điều chế hạt nano này là lành tính, không sử dụng hóa chất độc hại.

Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu khả năng xúc tác cho phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 của hạt nano bạc được tổng hợp từ dịch chiết nước củ nghệ và dung dịch AgNO_3 .

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Chiết nước củ nghệ

Củ nghệ tươi *Curcuma longa* sau thu hái được làm sạch, cắt lát, phơi khô rồi xay thành bột. Cân m g bột củ nghệ cho vào bình cầu 50mL, thêm 200mL nước cất vào chưng cất ở nhiệt độ 99°C trong khoảng thời gian t giờ. Lọc dung dịch sau khi chưng cất thu được dịch chiết nước củ nghệ.

2.2. Tổng hợp nano bạc

^{a,b}Trường Đại học Sư phạm – Đại học Đà Nẵng

* Liên hệ tác giả

Đinh Văn Tạc

Email: dvtac@ued.udn.vn

Lấy V mL dịch chiết nước củ nghệ cho vào bình tam giác chứa 20mL dung dịch AgNO_3 1mM, khuấy bằng máy khuấy từ với điều kiện tạo nano như sau: Thời gian tạo nano: 6-11h; Nhiệt độ tạo nano: 40-80°C; pH: 5-8; Tỷ lệ dịch chiết và AgNO_3 : 1-7mL/ 20mL. Sau khi tổng hợp xong, tiến hành li tâm trong thời gian 15 phút thu được bạc nano [4].

2.3. Khử p-nitrophenol bằng NaBH_4 dùng xúc tác nano bạc

Cho 50mL dung dịch p-NP 3mM vào cốc thủy tinh, thêm 50mL dung dịch NaBH_4 0,3M vào thì thấy màu vàng của p-NP chuyển sang màu vàng đậm. Thêm vào 10mL dung dịch xúc tác và khuấy nhẹ, thời gian phản ứng thay đổi từ 1 đến 60 phút. Tại mỗi thời điểm xác định lấy ra 1mL hỗn hợp cho vào 9mL nước lạnh và đem đo phổ hấp phụ phân tử trên máy UV-VIS Lambda PerkinElmer để xác định nồng độ p-NP còn lại dựa vào mật độ quang tại bước sóng 401nm. Hiệu suất phản ứng

$$\text{được tính theo công thức: } H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%, (1)$$

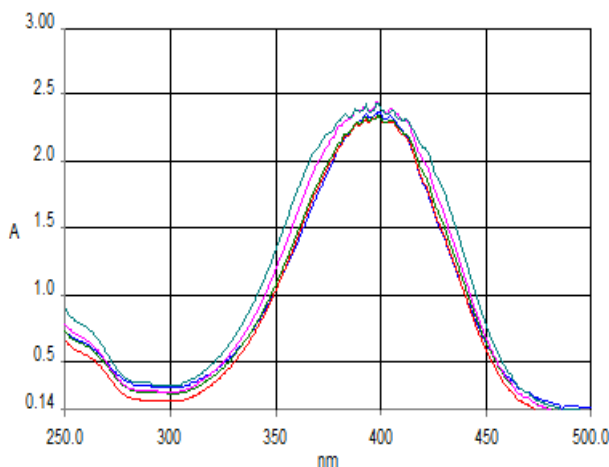
trong đó C_o , C_t là nồng độ p-NP ban đầu và còn lại tại thời điểm t.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát khả năng xúc tác cho phản ứng khử p-NP / NaBH_4 của nano bạc

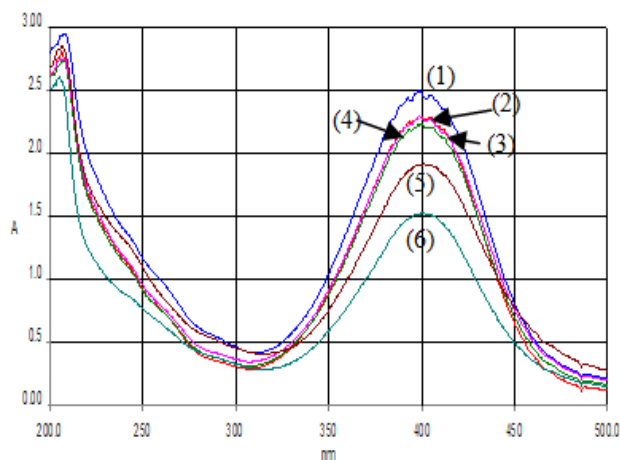
Phản ứng khử p-NP / NaBH_4 không xúc tác được tiến hành ở $T = 25^\circ\text{C}$. Phổ hấp phụ UV-Vis của dung dịch phản ứng ở các thời điểm khác nhau được đưa ra trên Hình 1.

Kết quả cho thấy, ở 25°C phổ hấp phụ phân tử của dung dịch hỗn hợp p-NP và NaBH_4 gần như không đổi theo thời gian. Cực đại ứng với sự có mặt của p-NP ($\lambda_{\text{max}} = 401\text{nm}$) có độ cao thay đổi không đáng kể sau khoảng thời gian $t = 60$ phút. Hay nói cách khác ở điều kiện thường phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 không xúc tác gần như không xảy ra. Trong thực tế phản ứng chuyển p-NP thành p-AP diễn ra trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao hoặc dưới sự có mặt của các chất xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa, từ đó làm tăng tốc độ của phản ứng.



Hình 1. Phổ UV-Vis của dung dịch p-NP $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + NaBH_4 0,15 M ở $T = 25^\circ\text{C}$ tại $t = 1$ phút, 5 phút, 10 phút, 20 phút, 30 phút và 60 phút

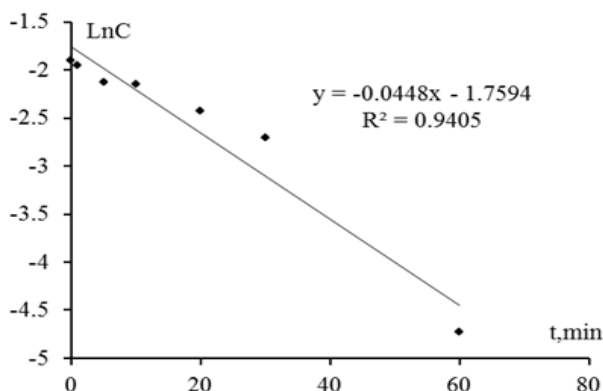
Thêm 10mL dung dịch nano bạc được tạo thành từ dung dịch AgNO_3 và dịch chiết nước củ nghệ vào hỗn hợp p-NP và NaBH_4 . Kết quả đo UV-Vis của dung dịch phản ứng theo thời gian cho thấy, sự có mặt của nano bạc làm giảm đáng kể mật độ quang trong vùng bước sóng 350÷450nm (Hình 2).



Hình 2. Phổ UV-Vis của dung dịch p-NP $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ + NaBH_4 0,15 M có mặt xúc tác nano bạc ở $T = 25^\circ\text{C}$ tại $t = 1$ phút (1), 5 phút (2), 10 phút (3), 20 phút (4), 30 phút (5) và 60 phút (6)

Từ giá trị mật độ quang ở bước sóng 401nm thay vào phương trình đường chuẩn thu được dữ liệu nồng độ p-NP. Vẽ đồ thị phụ thuộc của $\ln C$ vào t thu được kết quả: phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 khi có mặt xúc tác nano

bạc tuân theo phương trình động học của phản ứng bậc một với hằng số tốc độ $k = 0,0448 \text{ phút}^{-1}$ (Hình 3).



Hình 3. Đồ thị phụ thuộc LnC theo thời gian t

Như vậy có thể thấy, sự có mặt của nano bạc làm tăng đáng kể tốc độ phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 . Điều này có thể được giải thích là do khả năng giảm năng lượng hoạt hóa của nano bạc [5].

3.2. Ảnh hưởng của quá trình chiết nước củ nghệ đến khả năng xúc tác của nano bạc

Để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố tới khả năng xúc tác của nano bạc, thời gian khử p-NP được giữ cố định $t = 60$ phút. Dựa vào số liệu mật độ quang cực đại đo ở $\lambda_{\text{max}} = 401 \text{ nm}$, thay vào phương trình đường chuẩn xác định nồng độ p-NP, từ đó xác định hiệu suất khử p-NP theo phương trình (1).

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ rắn / lỏng được tiến hành trong điều kiện:

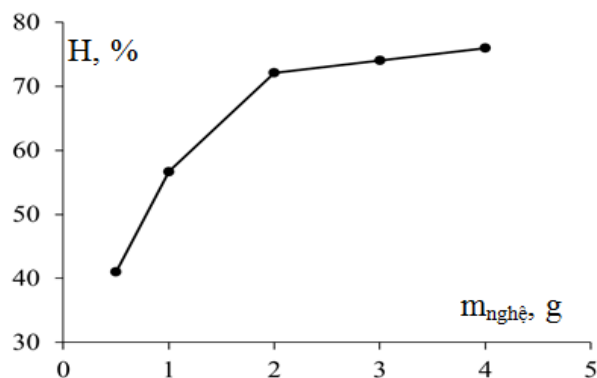
- Quá trình chiết: Thể tích nước 200mL; Khối lượng bột nghệ: 0,5g; 1g; 2g; 3g; 4g; Thời gian chiết: 2h30.

- Quá trình tạo nano bạc: Nồng độ dung dịch AgNO_3 : 1mM; Tỉ lệ dịch chiết/dung dịch $\text{AgNO}_3 = 5 \text{ mL} / 20 \text{ mL}$; pH = 7,5; Nhiệt độ tạo nano: $T = 25^\circ\text{C}$; Thời gian tạo nano bạc: 9h.

Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng khử p-NP / NaBH_4 vào tỉ lệ rắn lỏng được biểu diễn trên Hình 4.

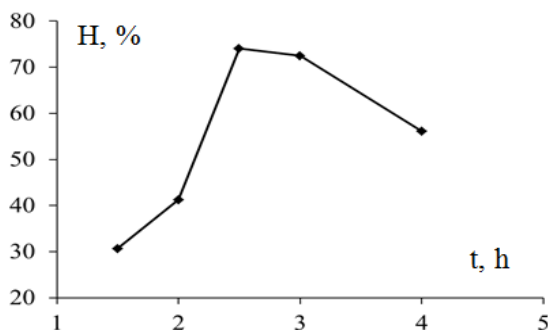
Thực nghiệm cho thấy, tăng khối lượng bột nghệ từ 0,5g đến 4g hiệu quả xúc tác của nano bạc tạo thành lúc đầu tăng mạnh, sau tăng chậm. Với tỉ lệ 0,5g bột nghệ / 200 mL nước, thời gian chiết 2h30, hiệu suất khử p-NP ở $t = 60$ phút khoảng 41%, tăng khối lượng bột nghệ hiệu suất phản ứng tăng mạnh và đạt 72% khi khối

lượng bột nghệ được dùng là 2g. Tăng tỉ lệ rắn / lỏng lớn hơn 2 g bột nghệ/ 200mL nước hiệu suất phản ứng khử p-NP tiếp tục tăng nhưng không nhiều, đạt 76% ở tỉ lệ 4g bột nghệ / 200mL nước. Điều này có thể được giải thích là do khi tăng khối lượng bột nghệ lượng chất khử đi vào trong dung môi tăng nên lượng nano bạc được tạo thành nhiều hơn, đồng thời kích thước hạt nano bạc có thể cũng tăng do tốc độ tạo thành nano lớn. Ở tỉ lệ 0,5g bột nghệ/ 200mL nước lượng chất chiết được không nhiều nên lượng nano bạc tạo thành ít, do vậy hiệu quả xúc tác không cao. Tăng khối lượng bột nghệ đồng nghĩa với việc tăng khối lượng xúc tác nên hiệu suất khử p-NP tại $t = 60$ phút tăng mạnh. Tuy nhiên tiếp tục tăng tỉ lệ rắn/lỏng, kích thước hạt nano tăng làm giảm hiệu quả xúc tác, đó có thể là nguyên nhân dẫn đến sự tăng chậm của hiệu suất khử khi tỉ lệ bột nghệ/ nước lớn hơn 2g/ 200mL.



Hình 4. Sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng khử p-NP/ NaBH_4 , xúc tác nano Ag, được tổng hợp từ dịch chiết nước củ nghệ và AgNO_3 , vào khối lượng bột nghệ/ 200mL nước

Ảnh hưởng của thời gian chiết nước củ nghệ tới hiệu suất khử p-NP / NaBH_4 , xúc tác nano Ag, được thể hiện trên Hình 5. Kết quả cho thấy, tăng thời gian chiết hiệu suất của phản ứng xúc tác nano bạc tăng sau đó giảm dần. Nano bạc được tạo thành từ 3g bột nghệ / 200mL nước, thời gian chiết khoảng 2h30 đến 3h, cho hiệu suất khử p-NP cao nhất. Thời gian chiết $t = 1\text{h}30$, hiệu suất phản ứng khử chỉ đạt khoảng 30% thấp hơn so với phản ứng sử dụng xúc tác nano bạc được tạo thành từ 0,5g bột nghệ / 200mL nước, thời gian chiết là 2h30 (Hình 4). Tăng thời gian chiết lên $t = 4\text{h}$, hiệu suất phản ứng khử giảm đáng kể.

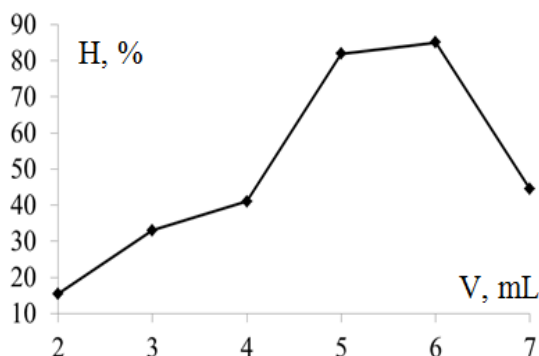


Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian chiết củ nghệ đến khả năng xúc tác của bạc nano cho phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4

Như đã biết, thời gian chiết là một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới lượng chất khử thu được trong dịch chiết, từ đó quyết định lượng xúc tác nano bạc tạo thành. Thời gian chiết ngắn, nhiều chất khử chưa kịp đi vào dung môi, do đó lượng bạc nano tạo thành ít. Tăng thời gian chiết lượng chất trong dịch chiết tăng dần sẽ khử ion Ag^+ thành nano bạc, do vậy hiệu suất của phản ứng xúc tác tăng. Tuy nhiên khi thời gian chiết lớn hơn 3h, có thể một phần chất khử đã bị phân hủy, bay hơi hoặc trong dịch chiết lúc này có thể xuất hiện thêm các chất oxy hóa có khả năng phản ứng với nano bạc mới sinh, do đó làm giảm hiệu suất của phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 .

3.3. Ảnh hưởng của quá trình tạo nano đến khả năng xúc tác của nano bạc

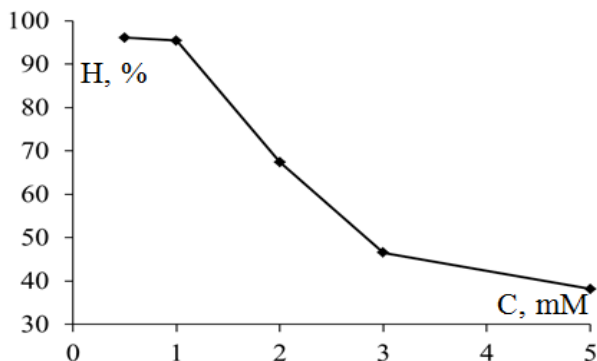
Kết quả khảo sát sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4 , xúc tác nano Ag, vào thể tích dịch chiết/ 20mL dung dịch AgNO_3 được biểu diễn ở Hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng thể tích dịch chiết / 20mL dung dịch AgNO_3 1mM đến khả năng xúc tác của bạc nano cho phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4

Thực nghiệm cho thấy, hiệu suất phản ứng khử tăng nhanh khi thể tích dịch chiết tăng từ 2mL đến 5mL và cao nhất nằm trong khoảng thể tích dịch chiết là 5-6mL/ 20mL AgNO_3 , đạt trên 85%. Ở thể tích dịch chiết khoảng 6-7mL hiệu suất phản ứng giảm dần. Điều này có thể giải thích do khi tăng thể tích dịch chiết nồng độ hạt nano tạo thành trong dung dịch tăng lên nên hiệu quả xúc tác tăng, tuy nhiên khi nồng độ lớn thì hạt nano tạo ra có kích thước lớn, dễ bị keo tụ làm giảm khả năng xúc tác của hạt nano dẫn đến giảm mạnh hiệu suất phản ứng khử.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch AgNO_3 đến hiệu quả xúc tác của nano bạc được thể hiện trên Hình 7. Kết quả thực nghiệm cho thấy, tăng nồng độ dung dịch AgNO_3 từ 0,5mM đến 5mM hiệu suất phản ứng khử p-NP lúc đầu gần như không thay đổi, sau giảm mạnh (Hình 7). Hiệu suất cao nhất đạt trên 95% tương ứng với nồng độ dung dịch AgNO_3 từ 0,5-1mM; ở nồng độ 5mM hiệu suất giảm chỉ còn dưới 40%.



Hình 7. Ảnh hưởng nồng độ dung dịch AgNO_3 đến khả năng xúc tác của bạc nano cho phản ứng khử p-NP bằng NaBH_4

Sự thay đổi không đáng kể hiệu suất khử p-NP khi tăng nồng độ dung dịch AgNO_3 từ 0,5 đến 1mM có thể giải thích là do sự bù trừ của tác động ngược chiều giữa nồng độ và kích thước hạt nano. Tăng nồng độ AgNO_3 nồng độ hạt nano tăng đồng thời kích thước hạt nano cũng tăng. Khi nồng độ AgNO_3 từ 2 đến 5mM các hạt nano bạc được tạo thành phân bố dày đặc trong dung dịch, chúng có xu hướng kết khối lại với nhau để làm giảm năng lượng bề mặt, ngoài ra một phần các hạt nano bạc tạo ra có thể bị oxy hóa thành Ag_2O làm cho nồng độ các hạt nano trong dung dịch giảm đi một cách đáng kể, do vậy hiệu suất phản ứng khử giảm.

4. Kết luận

Nano bạc tổng hợp từ dịch chiết nước củ nghệ và dung dịch AgNO_3 có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng khử p-NP / NaBH_4 .

Khả năng xúc tác của vật liệu phụ thuộc vào các thông số của quá trình điều chế bao gồm quá trình chiết và quá trình tổng hợp nano.

Nano bạc điều chế với điều kiện: Tỷ lệ rắn/ lỏng: 3g/ 200mL; Thời gian chiết: 2h30ph; Nồng độ AgNO_3 : 1mM; Tỷ lệ dịch chiết / AgNO_3 = 6mL/ 20mL cho hiệu suất khử p-NP cao nhất, đạt 95% ở $t = 60$ phút.

Tài liệu tham khảo

[1] Lâm Hoa Hùng, Ngô Thanh An, Đoàn Văn Hồng Thiện và Nguyễn Quang Long (2017). Phân hủy p-Nitrophenol bằng kỹ thuật fenton điện hóa sử dụng

điện cực graphit dạng thanh. *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 49, 27-33.

[2] Phan Ngọc Hòa, Nguyễn Thanh Hồng, Nguyễn Văn Phong (2007). Nghiên cứu sử dụng than hoạt tính dạng sợi từ xơ đay để hấp phụ phenol và p-Nitrophenol trong nước. *Tạp chí Hóa học*, 45, 52-56.

[3] Yasmeen Junejo (2014). Ultrarapid catalytic reduction of some dyes by reusable novel erythromycin-derived silver nanoparticles. *Turkish Journal of Chemistry*, 38, 765-774.

[4] Kamyar Shameli (2012). Green biosynthesis of silver nanoparticles using Curcuma longa tuber powder. *International Journal of Nanomedicine*, 7, 5603-5610.

[5] Maolin Li and Guofang Chen (2013). Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/ NaBH_4 using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres. *Nanoscale*, 5, 11919-11927.

RESEARCHING ELIMINATION OF P-NITROPHENOL VIA NaBH_4 WITH SILVER NANOPARTICLES AS CATALYSTS SYNTHESIZED FROM LIQUID EXTRACT OF TURMERIC AND AgNO_3 SOLUTION

Abstract: Liquid extract of turmeric and AgNO_3 solution was used to synthesize silver nanoparticles, which are capable of functioning as catalysts for the elimination of NaBH_4 . The research proves that the silver nanoparticles can be formed via the following conditions: the ratio of solid to liquid is 3g / 200mL; extraction time is 2 hours and 30 minutes; the concentration of AgNO_3 solution is 1mM; the ratio of the extract to AgNO_3 is 6mL / 20mL. All these result in the highest yield for the elimination of p-NP using NaBH_4 : 95% after the time $t = 60$ minutes.

Key words: silver nanoparticles; liquid extract of turmeric; green synthesis; catalyst; p-nitrophenol.