



## Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và đánh giá khả năng xúc tác của hệ vật liệu nano Pt/cacbon sinh học cho phản ứng chuyển hóa curcumin

### Synthesis, characterization and evaluation catalytic ability of nano Pt / biochar for curcumin conversion

Giang Thị Phương Ly<sup>1\*</sup>, Phan Thị Chuyên<sup>1</sup>, Trần Thị Như Mai<sup>2</sup>, Nguyễn Quang Huy<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

<sup>2</sup>Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên, ĐHQGHN

<sup>3</sup>Trường Đại học Y Dược Thái Nguyên

Email: [ly.giangthiphuong@hust.edu.vn](mailto:ly.giangthiphuong@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 25/2/2020

Accepted: 28/3/2020

#### Keywords:

Biochar, nano Pt, hydrogenolysis/  
hydrogenation, curcumin,  
tetrahydrocurcumin.

#### ABSTRACT

Biochar and Pt/biochar were successfully synthesized. This catalysts were characterized by TPD-N<sub>2</sub>, EDX, SEM and TEM techniques. The results of adsorption-desorption nitrogen showed a decrease in average volume and capillary diameter, indicating the presence of Pt nano dispersed in the medium capillary. TEM image for the size of Pt nanoparticles were 3-4nm. Investigate catalytic potential for curcumin conversion in methanol and ethanol, after 6 hours with Pt/biochar, the corresponding efficiency were 57.87% and 40.61% respectively. The presence of a new peak at a wavelength range is likely to be of tetrahydrocurcumin..

#### Giới thiệu chung

Trong những năm gần đây, nhiều hệ xúc tác được nghiên cứu sử dụng các alcohol làm nguồn chuyển đổi hydrogen cho phản ứng hydro hóa (transfer hydrogenation from alcohol). Các chất xúc tác này thường là kim loại quý mang trên chất mang carbon khác nhau. Chẳng hạn như hệ xúc tác Pd /C, Pt /C và Rh /C đã được sử dụng để khử clo của các hợp chất cơ clo như dioxin và các hợp chất của dioxin. Các hệ xúc tác này vừa có vai trò xúc tác cho quá trình dehydro hóa vừa có vai trò hydro-declo hóa các chất cơ clo [1-3]. Ukisu và đồng nghiệp đã thực hiện nhiều nghiên cứu quan trọng bao gồm khử clo của các hợp chất di-, tri- và tetrachlorin của PCDD/Fs trong dung dịch 2-propanol [4]. Phương pháp này đã sử dụng 2-

propanol làm nguồn sinh hydro thay vì hydro phân tử. Mitoma và đồng nghiệp đã sử dụng canxi để thúc đẩy quá trình phân hủy xúc tác của PCDD/Fs và PCB trong dung môi ethanol và đạt được kết quả tốt [5, 6]. Mở rộng ra các hướng ứng dụng của dòng xúc tác kim loại quý trên cacbon có thể kể đến DAFC (Direct Alcohol Fuel Cell)- dòng pin nhiên liệu mới, được đánh giá là nguồn năng lượng sạch cho tương lai đang là một vấn đề thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học đến từ nhiều lĩnh vực khác nhau trên thế giới [7]. Dưới tác dụng của xúc tác nguồn Alcohol thường là methanol (pin DMFC) hoặc ethanol (pin DEFC) sẽ trở thành "nguồn cấp hydro" cho phản ứng điện hóa, phản ứng xảy ra êm dịu, an toàn cho người sử dụng. Khả năng phản ứng của kim loại được hỗ trợ bởi lớp nền cacbon có diện tích bề mặt riêng cao, đồng nhất, mao quản trung bình trật tự, bền nhiệt và bền hóa học

[8]. Nhiều nghiên cứu về pin nhiên liệu chỉ ra rằng xúc tác Pt là kim loại cho khả năng phản ứng chuyển hóa rất tốt, alcohol bị oxy hóa thành  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  không gây độc hại, trong đó ancol vừa là dung môi vừa là nguồn chứa  $\text{H}_2$  [9].

Than sinh học được chế tạo từ sinh khối từ nhiều nguồn khác nhau: các cây thân gỗ cứng, thân gỗ mềm, vỏ lạc, vỏ trấu, phân gà, vỏ, lá cây thông... mang cấu trúc đồng nhất, bền nhiệt và giá thành thấp là một trong các vật liệu thích hợp làm chất mang cho xúc tác. Lê Quang Diễn và đồng nghiệp đã chế tạo than sinh học từ bã mía và dăm mảnh vụn gỗ keo dung cho tổng hợp xúc tác axit rắn, để tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ gỗ phế liệu. Trong quá trình chế tạo nhóm tác giả đã sử dụng acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  42% như là một chất hoạt hóa để tạo vật liệu có bề mặt riêng lớn, sau đó sunfo hóa bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc. [10, 11].

Trong nghiên cứu này, chế tạo cacbon sinh học từ nguồn sinh khối là mắt mía, sử dụng phương pháp hoạt hóa bằng acid  $\text{H}_3\text{PO}_4$  để có khả năng tạo ra vật liệu mao quản thích hợp ở vùng mesoporous nhằm tăng diện tích bề mặt, tạo ra hệ thống mao quản để phân tán Pt kích thước nano làm xúc tác cho phản ứng chuyển hóa curcumin. Ngoài ra, vật liệu cacbon sinh học này có khả năng tương hợp và hấp phụ mạnh các phân tử hợp chất hữu cơ có kích thước phù hợp mao quản, có khả năng làm tăng tốc độ phản ứng.

Phản ứng chuyển hóa Curcumin được thực hiện trong 2 dung môi là methanol và ethanol, chúng đóng vai trò vừa là dung môi, vừa là nguồn chuyển hydrogen tức là chất khử.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### *Quy trình chế tạo carbon sinh học (biochar) từ mắt mía*

Các mắt mía được cắt thành từng ô vuông 3-4 mm<sup>3</sup>, sau đó rửa sạch, nhiều lần bằng nước nóng, sấy khô ở 105°C đến khối lượng không đổi. Cho 20 g mắt mía khô vào bình cầu 100 ml, thêm vào đó 50ml axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  40%, lắp sinh hàn hồi lưu, khuấy và đun ở 50°C trong 60 phút, sau đó lọc rửa đến pH=7 bằng nước cất nóng. Vật liệu được sấy ở 105°C trong 24 giờ, rồi nhiệt phân bằng vi sóng với công suất 1000W trong 15 phút.

### *Quy trình phân tán Pt trên nền carbon sinh học*

Cho 1g chất mang biochar vào 100ml dung dịch  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  với nồng độ  $5 \cdot 10^{-3}$  và  $5 \cdot 10^{-4}$  được pha trong dung môi ethanol-nước ( $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 9/1(\text{v/v})$ ), khuấy

đều trong vòng 1 giờ. Thêm từ từ dung dịch  $\text{NaBH}_4$  0,1M vào huyền phù trên để khử Pt(IV) về Pt(0), tiếp tục khuấy trong 5 giờ. Toàn bộ quá trình được duy trì nhiệt độ phòng. Kết thúc quá trình, chất rắn được lọc rửa rồi sấy chân không ở 100°C trong vòng 5 giờ. Platin được mang trên biochar với hàm lượng khoảng 1% và 10% .

### *Đặc trưng xúc tác*

#### *Hấp phụ, giải hấp phụ nitơ*

Diện tích bề mặt BET và cấu trúc mao quản được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ  $\text{N}_2$  trên máy MicroActive TriStar III Plus Version 2.03-Viện hàn lâm khoa học việt nam (VAST)

#### *FE-SEM, EDX*

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được đo trên máy hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) tích hợp với phổ kế tán sắc năng lượng tia X: JEOL JSM-7600F ở phòng thí nghiệm Hiển vi điện tử và Vi phân tích (BKEMMA) thuộc Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST)-Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST)

#### *TEM*

Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HR-TEM): JEM2100 (Jeol, Nhật Bản)- viện Khoa học vật liệu- viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam.

### *Đánh giá hoạt tính xúc tác bằng phản ứng chuyển hóa curcumin*

Sử dụng thiết bị đo UV-Vis Cary 100 series UV-vis spectrophotometer – Agilent Technologies tại khoa Hóa trường Đại học Khoa học tự nhiên để đánh giá sự biến thiên nồng độ của curcumin.

#### *Xây dựng đường chuẩn curcumin*

Tiến hành pha curcumin trong dung môi được nồng độ  $C_0$  (khoảng 11ppm). Để pha các dung dịch có nồng độ thấp hơn, sử dụng bình định mức 10ml, pha 3 dung dịch có nồng độ  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  tương ứng bằng 4/5, 3/5 và 2/5  $C_0$ . Đường chuẩn sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào nồng độ curcumin trong ethanol và methanol được xây dựng bằng cách đo 4 nồng độ khác nhau tại bước sóng max 426nm và 420nm, mỗi nồng độ lặp lại ít nhất 3 lần rồi lấy trung bình.

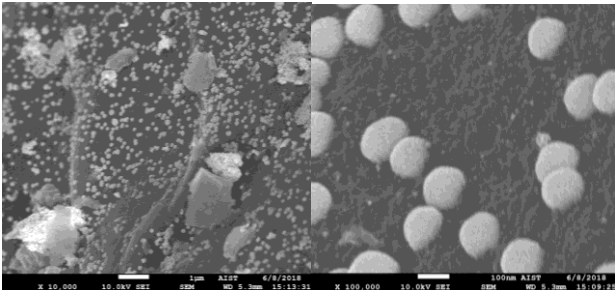
#### *Thực hiện phản ứng*

Curcumin 98% được pha trong 2 loại dung môi là ethanol và methanol được nồng độ khoảng 11 ppm. Cho 0,1 g xúc tác và 30 ml curcumin vào bình phản ứng dung tích 50ml, lắp sinh hàn hồi lưu, đặt trên máy khuấy từ. Thực hiện phản ứng trong 6 giờ, trong thời

gian phản ứng tiến hành lấy mẫu dung dịch tại các thời điểm 1 giờ, 4 giờ và 6 giờ để phân tích UV-vis.

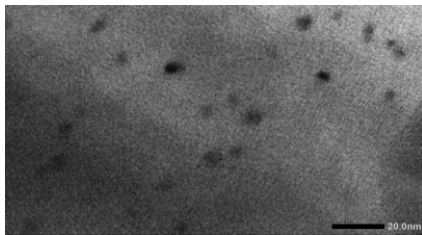
**Kết quả và thảo luận**

Ảnh FE-SEM, TEM



Hình 1: Hình ảnh Fe -SEM mẫu Pt/biochar khi phân tán 10% Pt phóng đại 10.000 lần (a) và 100.000 lần (b).

Hình 1 cho thấy sự phân bố của hạt Pt trên chất mang. Ở độ phóng đại 10000 lần, bề mặt của biochar được phủ đều các hạt Pt. Ở độ phóng đại 100.000 lần, các hạt Pt phân tán tương đối đều, mật độ dày, với kích thước lớn khoảng 100nm. Như vậy khi thực hiện phân tán Pt lên biochar ở nồng độ cao, Pt sẽ co cụm thành các hạt lớn và chỉ phân tán thành các hạt to trên bề mặt ngoài của than.



Hình 2: Hình ảnh TEM của mẫu 1% Pt/biochar

Hình ảnh TEM cho thấy có sự xuất hiện của các hạt Pt phân tán với kích thước nano trong khoảng từ 3-5nm trên bề mặt carbon sinh học được chế tạo từ mắt mía. Ảnh TEM cũng chỉ quan sát được những hạt nano ở phía bề mặt ngoài, không chỉ ra được sự có mặt của Pt trong mao quản.

**Hấp phụ- giải hấp N<sub>2</sub>**

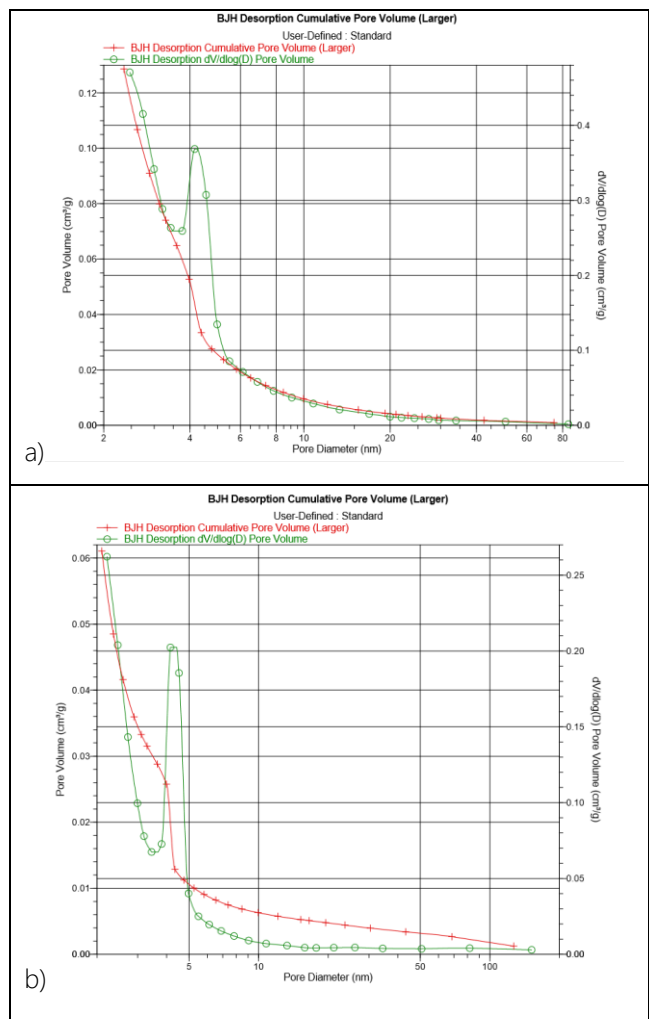
Từ đường cong hấp phụ-giải hấp N<sub>2</sub> cả mẫu trước và sau phân tán cho thấy sự xuất hiện của mao quản ở vùng mesoporous. Đặc biệt có thể thấy sự khác nhau giữa 2 mẫu thể hiện ở đường kính mao quản và thể tích mao quản tương ứng. Hình 3a là mẫu biochar chưa phân tán Pt, đường kính mao quản tập trung trong vùng 3,5-6nm. Hình 3b là mẫu biochar sau khi phân tán 1%Pt, cũng cho vùng mao quản tập trung trong vùng 3-5nm, thể tích mao quản cũng nhỏ hơn so với mẫu biochar ban đầu. Điều này minh chứng rõ

ràng khả năng các hạt Pt khi được phân tán kích thước nano nằm sâu trong mao quản vùng mesoporous, với kích thước nhỏ hơn 5nm. Khi được phân tán trong mao quản, ảnh TEM không quan sát được. Sự tương đồng trước và sau phân tán Pt của vật liệu biochar cũng có sự biến đổi rất nhỏ của diện tích bề mặt cũng như kích thước mao quản (bảng 1).

Bảng 1: Kết quả đo hấp phụ-giải hấp N<sub>2</sub>

Kết quả đo	biochar	Pt/biochar
BET (m <sup>2</sup> /g)	795,7125	795,0407
Kích thước mao quản trung bình hấp phụ theo BJH (nm)	2,7842	2,0775
Kích thước mao quản trung bình giải hấp theo BJH (nm)	3,6329	2.0861

Từ bảng kết quả đo hấp phụ- giải hấp N<sub>2</sub> cho thấy các thông số đều có sự giảm nhẹ sau khi phân tán Pt vào vật liệu. Điều này chứng tỏ sự có mặt của nano pt phân tán rất nhỏ trong phần mao quản trung bình.



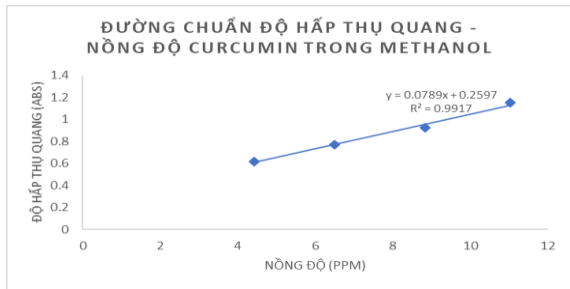
Hình 3: Đường cong giải hấp N<sub>2</sub> phân bố thể tích lỗ theo đường kính mao quản ở 77,350K trước (hình a) và sau (hình b) phân tán 1%Pt.

**Kết quả khảo sát khả năng phản ứng khử curcumin**

*Xây dựng đường chuẩn curcumin*

Bảng 2: Độ hấp thụ quang của curcumin/MeOH tại các nồng độ khác nhau

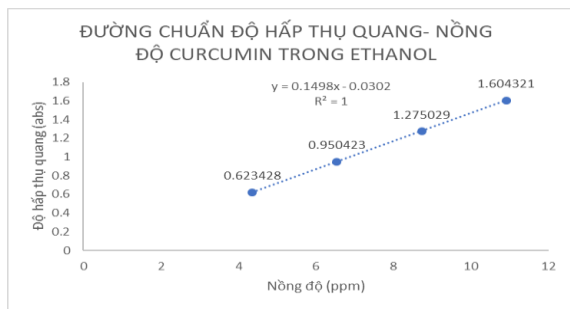
Nồng độ (ppm)	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
	11.0360	8.8288	6.5044	4.4144
Độ hấp thụ quang (abs)	1.1493	0.9272	0.7728	0.6174



Hình 5: Đồ thị đường chuẩn độ hấp thụ - nồng độ của curcumin trong từng loại dung môi methanol

Bảng 3: Độ hấp thụ quang của curcumin/EtOH tại các nồng độ khác nhau

Nồng độ (ppm)	C <sub>0</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
	10.9040	8.7232	6.5424	4.3616
Độ hấp thụ quang (abs)	1.6043	1.2750	0.9504	0.6234



Hình 6: Đồ thị đường chuẩn độ hấp thụ - nồng độ của curcumin trong từng loại dung môi ethanol

Từ đó ta có công thức sự phụ thuộc của độ hấp thụ của dung dịch vào nồng độ curcumin trong dung môi tương ứng và methanol như sau:

$$Y_{\text{methanol}} = 0,0789. C_{\text{methanol}} + 0,2597$$

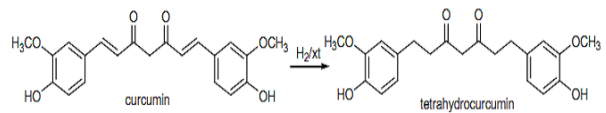
$$Y_{\text{ethanol}} = 0,1498. C_{\text{ethanol}} - 0,0302$$

Với Y là độ hấp thụ (Abs) của dung dịch và C là nồng độ (ppm) của curcumin trong dung môi tương ứng.

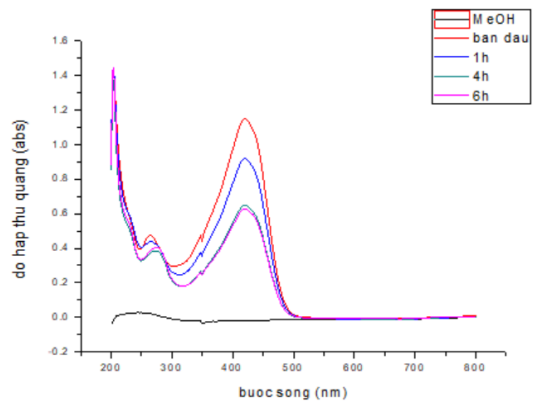
*Xác định sự biến thiên nồng độ curcumin*

Hình 7 minh họa phản ứng khử curcumin thành tetrahydrocurcumin, sử dụng H<sub>2</sub>. Với nguồn H<sub>2</sub> từ khí, phản ứng này yêu cầu điều kiện áp suất và nhiệt độ cao. Trong nghiên cứu này sử dụng xúc tác nano Pt/biochar này làm cho phản ứng hydro hóa curcumin với tác nhân khử là alcohol- nguồn sinh hydro trong điều kiện phản ứng êm dịu- nhiệt độ thường và áp suất thường. Sản phẩm chuyển hóa là tetrahydrocurcumin, một hoạt chất thể hiện hoạt động sinh lý và dược lý tương tự curcumin nhưng khả năng chống oxi hóa và độ bền lớn hơn curcumin.

Curcumin được pha trong methanol và ethanol tuyệt đối, các ancol này có vai trò dung môi, vừa có khả năng làm nguồn cấp hydro cho phản ứng như phần tổng quan đã đề cập.



Hình 7: Phản ứng khử curcumin thành tetrahydrocurcumin

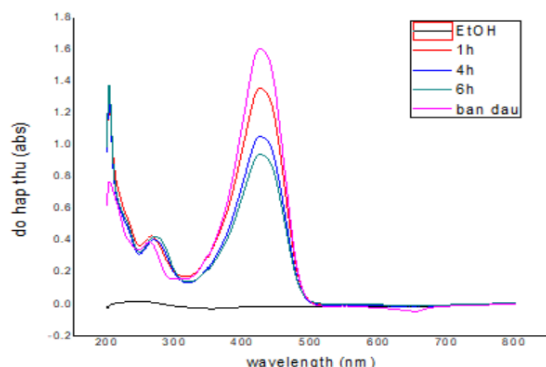


Hình 8: Biến thiên độ hấp thụ quang của dung dịch phản ứng trong dung môi methanol theo thời gian.

Trong dung dịch sau phản ứng, kết quả đo trên UV-vis chỉ ra rằng: cùng với sự sụt giảm độ hấp thụ của curcumin tại đỉnh 420nm (trong methanol) và 426nm (trong ethanol) so với dung dịch ban đầu còn có thêm đỉnh hấp thụ mới ở bước sóng khoảng 278nm của tetrahydrocurcumin hình thành sau phản ứng.

Bảng 4: Giá trị Curcumin/methanol theo thời gian phản ứng

Thời gian	Bước sóng (nm)	Độ hấp thụ quang (abs)	C <sub>curcumin/methanol</sub> (ppm)
Bắt đầu	420	1.149314	11.0360
1 giờ	420	0.91817	8.3456
4 giờ	420	0.647708	4.9177
6 giờ	419	0.626977	4.6500



Hình 9: Biến thiên độ hấp thụ quang của dung dịch phản ứng trong dung môi ethanol theo thời gian

Với kết quả này cho thấy xúc tác nano Pt/biochar vừa có khả năng xúc tác cho phản ứng tách hydro từ ethanol, đồng thời cũng xúc tác cho phản ứng hydro hóa nối đôi của curcumin để thành tetrahydrocurcumin. Sau 6h phản ứng, độ chuyển hóa trong methanol đạt 57,87% và ethanol đạt 40,61%. Khả năng phản ứng trong cả 2 hệ dung môi gần tương tự nhau, trong đó dung môi methanol cho khả năng chuyển hóa tốt hơn.

### Kết luận

Đã tổng hợp thành công cacbon sinh học (biochar) từ mạt mía, hoạt hóa bằng  $H_3PO_4$ , nhiệt phân bằng phương pháp vi sóng. Vật liệu cho kích thước bề mặt riêng lớn  $795.7125 \text{ m}^2/\text{g}$ , đường kính mao quản phân bố tập trung trong vùng mesoporous 3,5-6nm.

Đã phân tán Pt trên biochar, hình ảnh TEM cho thấy Pt phân tán với kích thước nano trong khoảng từ 3-5nm trên bề mặt. Khi phân tán Pt các thông số đều có sự giảm nhẹ: bề mặt riêng là  $795,0407 \text{ m}^2/\text{g}$ , đường kính mao quản tập trung vùng 3-5nm. Điều này chứng tỏ sự có mặt của nano Pt phân tán rất nhỏ trong phần mao quản trung bình.

Khảo sát khả năng xúc tác cho phản ứng chuyển hóa curcumin, theo dõi tiến trình phản ứng bằng UV-vis, trong cả 2 dung môi-chất khử là methanol và ethanol xúc tác đã có hiệu quả chuyển hóa, với hiệu suất sau 6 giờ phản ứng đạt tương ứng là 57,87% và 40,61%. Sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ mới ở bước sóng khoảng 278 nm là của tetrahydrocurcumin hình thành sau phản ứng.

### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài mã số B2018- BKA60.

### Tài liệu tham khảo

1. Yuji Ukisu , Tatsuo Miyadera, "Dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins catalyzed by noble metal catalysts under mild conditions", *Chemosphere* 46 (2002) 507–510.
2. Feng Zhang, Jiping Chen, Haijun Zhang, Yuwen Ni, Qing Zhang, Xinmiao Liang, "Dechlorination of dioxins with Pd/C in ethanol-water", *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 164–168
3. Chuanhai Xia, Jie Xu, Wenzhong Wu, Qian Luo, Jiping Chen, Qing Zhang, Xinmiao Liang, "Catalytic hydrodechlorination of 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenylether under mild conditions", *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 281–292.
4. UYuji Ukisu, "Highly enhanced hydrogen-transfer hydrodechlorination and hydrogenation reactions in alkaline 2-propanol/methanol over supported palladium catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 349 (2008), 229-232.
5. Yoshiharu MitomaNorie TasakaMaki TakaseTaizo MasudaHideki TashiroNaoyoshi EgashiraTakashi Oki, "Calcium-promoted Catalytic Degradation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar PCBs under a Mild Wet Process", *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 6, 1849-1854.
6. Yoshiharu Mitoma, Hideaki Miyata, Naoyoshi Egashira, Alina Marieta Simion, Mitsunori Kakeda, Cristian Simion, "Mechanochemical degradation of chlorinated contaminants in fly ash with a calcium-based degradation reagent", *Chemosphere*, Volume 83, Issue 10, May 2011, Pages 1326-1330.
7. Haitao Zhenga, Mphoma S. Matseke, Tshimangadzo S. Munonde, "The unique Pd@Pt/C core-shell nanoparticles as methanol-tolerant catalysts using sonochemical synthesis", *Ultrasonics – Sonochemistry* 57 (2019) 166-171.
8. Chanho Pak, Sang Hoon Joo, Dae Jong You, Hyung Ik Lee, Ji Man Kim, Hyuk Chang, Doyoung Seung, "Ordered mesoporous carbon as new support for direct methanol fuel cell: controlling of microporosity and graphitic character", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 165, 2007, Pages 397-400.
9. M.A.F. Akhairi, S.K.Kamarudin, "Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview", *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 41, Issue 7, 23 February 2016, Pages 4214-4228.
10. Lê Quang Diễn , Nguyễn Trung Thành, Nguyễn Thành Long, Nguyễn Thị Nhi, Nguyễn Minh Châu, Nguyễn Hoàng Chung, Chế tạo than sinh học từ bã mía và rơm mảnh vụn gỗ keo dùng cho tổng hợp xúc tác axit rắn, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 7 – issue 2 (2018) 98-104.
11. Nguyễn Trung Thành, Giang Thị Phương Ly, Lê Quang Diễn, Nguyễn Thị Tuyết, Nguyễn Ngọc Thiện, Bùi Thị Hải, Nguyễn Thị Huệ "Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from wood-derived glucose using carbonaceous sulfonated catalyst at a low temperature in water-isopropanol medium", *tạp chí xúc tác hấp phụ*, vol 8, 98-104 (2019).