

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VÀ CẤU TRÚC SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONIT BÌNH THUẬN VỚI BUTYLTRIPHENYLPHOTPHONI BROMUA

Đến tòa soạn 2-10-2019

Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Mạnh Cường
Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

SYNTHESIS AND STRUCTURE RESEARCH ORGANOCLEYS FROM BINH THUAN BENTONITE WITH BUTYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

Organoclay is synthesized from bentonite Binh Thuan and butyltriphenylphosphonium bromide (BTPB) by wet method. The influence of organoclay making process on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion BTPB into bentonite were studied. By X-ray diffraction method, the direct method calcined sample, we determined suitable conditions for preparing organoclays from bentonite (India) and BTPB: reaction temperature is 50°C, the volume ratio BTPB/bentonite is 0.5, pH reaction is 9, the reaction time is 4h. The product is dried for 48 hours at 80°C. Organoclay synthesis is studied by the methods as XRD, TGA, SEM. The d_{001} and organic content in the respective product is 19,535Å; 20,93%. SEM images showed that the organoclay synthesis has layer structure and high porosity.

Keywords: Synthesis, bentonite, butyltriphenylphosphonium bromide, organoclays, structure.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các ngành công nghiệp phát triển mạnh, bên cạnh những thành tựu đạt được, xã hội đang phải đối mặt với ô nhiễm môi trường bởi các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học (phenol và các dẫn xuất, thuốc nhuộm...). Có rất nhiều vật liệu đã được nghiên cứu sử dụng để xử lý, hấp phụ các hợp chất hữu cơ, nhưng các vật liệu này bị hạn chế bởi kích thước mao quản nhỏ dẫn đến không phát huy được tác dụng khi hấp phụ các phân tử phức tạp, cồng kềnh [1], [8]. Hiện nay, các nhà khoa học trên thế giới và trong nước đã nghiên cứu việc sử dụng bentonit biến tính có cấu trúc lớp và khoảng cách giữa các lớp lớn để khắc phục nhược điểm trên của than hoạt tính và zeolit [4], [5], [6], [7].

Vấn đề nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ từ bentonit với các muối photphoni đang được nhiều nhà khoa học và cộng sự trên thế giới và

Việt Nam nghiên cứu [2], [3], [5], [6], [7]. Tuy nhiên sét hữu cơ tổng hợp từ nguồn bentonit Bình Thuận với butyltriphenylphosphoni bromua (BTPB) chưa được nghiên cứu tại Việt Nam. Vì vậy chúng tôi đã đặt ra hướng nghiên cứu khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit Bình Thuận và BTPB. Sét hữu cơ điều chế có thể được ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonit Bình Thuận (bent-B), có thành phần chính là SiO₂ (68,40%), Al₂O₃ (9,26%), Fe₂O₃ (2,10%), MgO (1,51%), CaO (5,80%), K₂O (1,26%), Na₂O (1,87%), tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối photphoni bậc bốn: C₂₂H₂₄PBr (M= 399,2312 g/mol) butyltriphenylphosphoni bromua (BTPB). Các hóa chất khác: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, AgNO₃ 0,1M.

Thiết bị: Giàn đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu sét hữu cơ được đo trên máy D8 Advanced Bruker (CHLB Đức) với anot Cu có $\lambda (K\alpha) = 0,154056\text{nm}$, khoảng ghi $2\theta = 0,5^\circ \div 10^\circ$, tốc độ $0,01^\circ$ tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Giàn đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy phân tích nhiệt TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ), khoảng nhiệt độ làm việc từ nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ nâng nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, trong môi trường không khí tại Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu được chụp trên thiết bị JEOL.5300, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp sét hữu cơ

Quá trình khảo sát một số điều kiện điều chế sét hữu cơ được tiến hành như sau: cho 1,0 gam bent-B vào trong cốc thủy tinh 250ml chứa 100ml nước, khuấy tan rồi ngâm trương nở trong 24 giờ, cho bentonit trương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Muối BTPB được khuấy tan đều trong 50ml nước ở nhiệt độ thường theo khối lượng nhất định. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối BTPB vào dung dịch chứa huyền phù bentonit 1%, điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl 0,1M hoặc NaOH 0,1M đến giá trị khảo

sát. Tiếp tục khuấy ở nhiệt độ và thời gian xác định trên máy khuấy từ gia nhiệt. Sau khi phản ứng, hỗn hợp được để ổn định trong 12 giờ tại nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa kết tủa với nước cất để loại bỏ BTPB dư và ion bromua, kiểm tra bằng dung dịch AgNO_3 0,1M. Sản phẩm được làm khô trong 48 giờ ở 80°C , nghiền mịn, thu được sét hữu cơ. Đánh giá các mẫu sản phẩm sét hữu cơ bằng giàn đồ XRD và phân tích nhiệt.

Nghiên cứu mẫu sét hữu cơ điều chế ở điều kiện đã khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phân tích nhiệt (TGA) và phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-B là 1,0 gam, khối lượng BTPB 0,5 gam; pH phản ứng bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ, nhiệt độ phản ứng lần lượt là 20°C , 30°C , 40°C , 50°C , 60°C và 70°C .

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng tới giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	bent-B	20	30	40	50	60	70
d_{001} (Å)	12,855	19,396	19,425	19,543	19,969	19,247	18,608
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	22,12	22,51	23,45	23,96	23,18	22,33

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} tăng lên từ 12,855 Å (bent-B) đến khoảng giá trị $18,608\text{Å} \div 19,969\text{Å}$ (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} và hàm lượng % cation xâm nhập tăng lên khi nhiệt độ phản ứng tăng từ $20^\circ\text{C} \div 50^\circ\text{C}$ đồng thời đạt cực đại ở giá trị nhiệt độ là 50°C với d_{001} bằng $19,969\text{Å}$ và (%) cation xâm nhập là 23,96%, nhưng khi tăng nhiệt độ phản ứng lên từ $60^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$ thì hai giá trị này lại giảm dần.

Vì vậy, nhiệt độ phù hợp được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 50°C .

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-B

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-B là 1,0 gam, nhiệt độ phản ứng 50°C , pH phản ứng bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ, khối lượng BTPB lần lượt là 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 gam.

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-B đến giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Tỷ lệ khối lượng BTPB/bent-B	bent-B	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
d_{001} (Å)	12,855	16,695	18,905	19,273	19,97	19,221	18,233
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	19,62	22,21	22,65	23,46	22,58	21,42

Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy sét hữu cơ điều chế được có giá trị d_{001} tăng lên từ 12,855Å (bent - B) đến khoảng giá trị 16,695Å ÷ 19,97Å (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} tăng lên khi tỉ lệ khối lượng tăng từ 0,2 ÷ 0,5 gam và đạt giá trị cực đại ở 0,5 với giá trị d_{001} là 19,97Å, tuy nhiên giá trị này lại giảm dần khi khối lượng tăng lên từ 0,5 ÷ 0,7 gam. Đồng thời hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ cũng tăng lên khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,2 ÷ 0,5, đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5

với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập là 23,46% nhưng khi tăng tỉ lệ khối lượng lên từ 0,5 ÷ 0,7 gam thì hàm lượng (%) cation xâm nhập lại giảm về giá trị 21,42%.

Vì vậy tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-B được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 0,5.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH phản ứng

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-B là 1,0 gam, nhiệt độ phản ứng 50°C, thời gian phản ứng 4 giờ, pH phản ứng lần lượt là 7, 8, 9, 10, 11.

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH phản ứng đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

pH	bent-B	6	7	8	9	10	11
d_{001} (Å)	12,855	19,107	19,250	19,455	20,982	19,425	19,193
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	22,92	23,09	23,34	25,17	23,30	23,02

Từ kết quả ở bảng 3 cho thấy giá trị d_{001} tăng lên từ 19,107Å ÷ 20,982Å khi giá trị pH tăng từ 6 ÷ 9, giá trị d_{001} này đạt giá trị cực đại tại pH bằng 9 là 20,982 Å, khi tiếp tục tăng giá trị pH lên 10; 11 thì giá trị d_{001} này lại giảm xuống. Đồng thời khi xác định hàm lượng (%) cation xâm nhập nhận thấy khi giá trị pH tăng từ 6 ÷ 9 thì hàm lượng (%) cation xâm nhập cũng tăng từ 22,92% ÷ 25,17%, sau đó đạt cực đại ở giá trị pH bằng 9 (25,17%), khi giá trị pH tăng lên 10; 11 thì hàm lượng (%) cation xâm nhập lại giảm xuống còn 23,02%. Mặt khác, trong quá trình làm thực nghiệm chúng tôi đã

tiến hành đo pH của bent-B khoảng 10,03, của muối BTPB khoảng 7,0 và của hỗn hợp hai chất trên ngay sau khi trộn vào nhau có pH khoảng 8,8.

Từ kết quả trên tôi lựa chọn pH tối ưu cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 9.

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-B là 1,0 gam, nhiệt độ phản ứng là 50°C, tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-B là 0,5; pH huyền phù bằng 9; thời gian phản ứng lần lượt là 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ, 6 giờ, 7 giờ.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Thời gian	bent-B	2h	3h	4h	5h	6h	7h
d_{001} (Å)	12,855	18,966	19,135	19,514	19,221	19,079	18,854
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	22,39	22,59	23,04	22,69	22,53	22,26

Từ kết quả ở bảng 4 cho thấy giá trị d_{001} tăng lên từ 18,966 Å lên 19,514 Å khi thời gian phản ứng thay đổi từ 2 ÷ 4 giờ, sau đó giá trị d_{001} này giảm dần khi thời gian phản ứng tăng lên 5 ÷ 7 giờ. Đồng thời (%) cation xâm nhập cũng biến đổi tương tự khi thời gian phản ứng tăng từ 2 ÷ 4 giờ thì hàm lượng (%) cation xâm nhập cũng tăng lên từ 22,39 % ÷ 23,04% và khi tăng thời gian lên các giá trị 5 ÷ 7 giờ thì hàm lượng (%) cation xâm nhập lại giảm.

Như vậy, thời gian thích hợp để điều chế sét hữu cơ là 4 giờ.

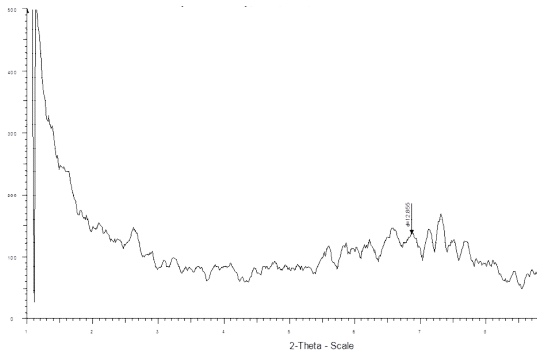
3.2. Nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu

Sét hữu cơ điều chế (ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 50°C, tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-B là 0,5, pH phản ứng bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ,

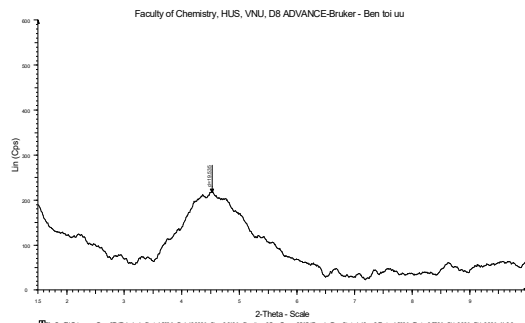
theo quy trình 2.2) được nghiên cứu bằng các phương pháp XRD, TGA và SEM.

3.2.1. Nghiên cứu sét hữu cơ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

So sánh kết quả giản đồ XRD của bent- B và sét hữu cơ được điều chế ở điều kiện tối ưu cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã dịch chuyển từ $6^\circ - 7^\circ$ (trong bent-B) về $4,0^\circ - 5,0^\circ$ (trong sét hữu cơ). Giá trị d_{001} đã tăng từ 12,855Å (trong bent-B) lên giá trị 19,535Å (trong sét hữu cơ). Như vậy qua giản đồ XRD cho thấy đã có cation hữu cơ chèn vào giữa các lớp của bent-B làm khoảng cách mạng tăng lên.



a)

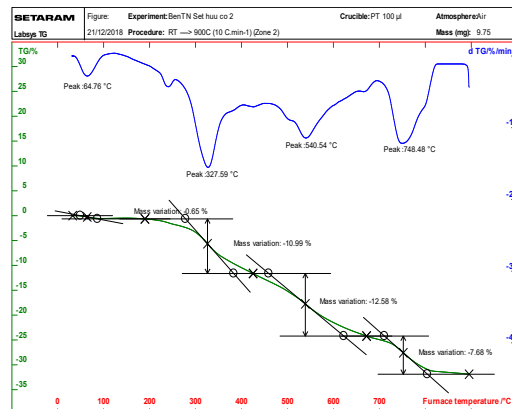
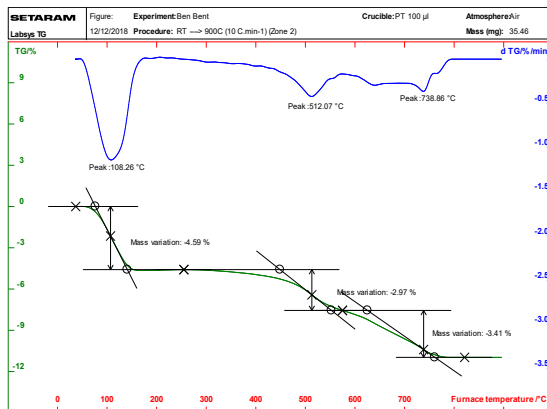


b)

Hình 3.1: Giản đồ XRD của bent-B (a) và sét hữu cơ điều chế (b)

3.2.2. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu bent-B và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được trình bày trong hình 3.2 và bảng 5.



Hình 3.2: Giản đồ phân tích nhiệt của bent-A và sét hữu cơ điều chế

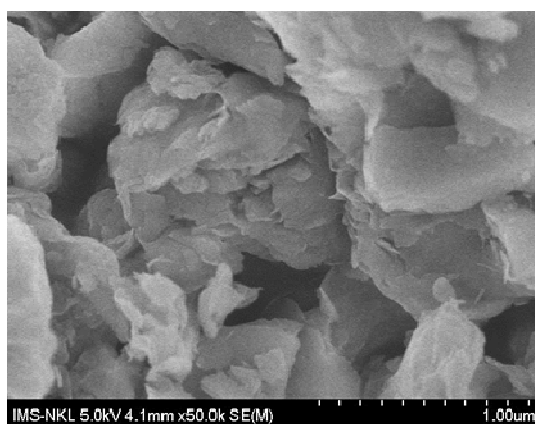
Bảng 5: Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của bent-A và sét hữu cơ điều chế

Mẫu khảo sát	Hiệu ứng mất khối lượng			Tổng (%) mất khối lượng
	Nhiệt độ (°C)	(%) mất khối lượng	Quy kết cho quá trình	
Bent-B	80 ÷ 140	4,59	Mất nước ẩm và nước hấp phụ	10,97
	440 ÷ 550	2,97	Phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
	620 ÷ 760	3,41		
Sét hữu cơ	60 ÷ 100	0,65	Mất nước ẩm và nước hấp phụ	31,9
	280 ÷ 380	10,99	Phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ	
	460 ÷ 620	12,58	Phân hủy cháy của cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
	720 ÷ 800	7,68		
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập				20,93

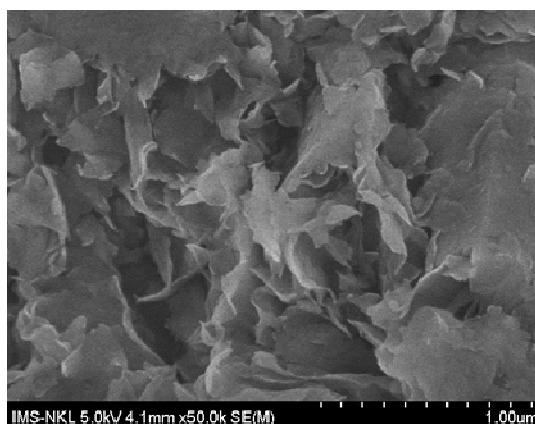
Hình 3.2 và bảng 5 kết quả phân tích nhiệt cho thấy với sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu có hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập là khoảng 20,93%. Kết quả này khá phù hợp với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập xác định bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp.

3.2.3. Nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Ảnh SEM của bent-B và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được trình bày trên hình 3.3.



a) bent-B



b) Sét hữu cơ

Hình 3.3. Ảnh SEM của bent-B (a), của sét hữu cơ điều chế (b)

Qua ảnh SEM của bent-B và sét hữu cơ nhận thấy có sự khác nhau rõ rệt, từ cấu trúc lớp ít và độ xốp nhỏ đến cấu trúc lớp nhiều và có độ xốp cao, chứng tỏ đã có cation hữu cơ tương tác và chèn vào giữa các lớp bentonit nên sét

hữu cơ điều chế có thể ứng dụng làm vật liệu hấp phụ các hợp chất hữu cơ có kích thước lớn.

4. KẾT LUẬN

Sau một thời gian nghiên cứu, chúng tôi đã xác định được điều kiện thích hợp cho quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit Bình

Thuận và BTPB trong môi trường nước là nhiệt độ phản ứng 50°C; tỷ lệ khối lượng BTPB/bent-B là 0,5; pH huyền phù bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

Sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 19,535Å, góc 2 θ cực đại ở khoảng 4,7°, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ khoảng 20,93%. Sét hữu cơ có cấu trúc lớp và độ xốp cao. Các kết quả này đều tương đương hoặc hơn so với [2], [3], [4].

Trong hướng nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ của sét hữu cơ điều chế với các hợp chất hữu cơ ứng dụng vào xử lý chất thải công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hoàng Hương (2016), Nghiên cứu điều chế sét hữu cơ từ bentonit Ấn Độ với etyltriphenylphosphoni bromua và bước đầu thăm dò ứng dụng, *Luận văn Thạc sĩ, Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên*.
2. Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Giang Long (2017), Tổng hợp sét hữu cơ từ bentonit (Thanh Hóa) với etyltriphenylphosphoni bromua, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học, Tập 22 (4), tr. 121-126*.
3. Phạm Thị Hà Thanh, “So sánh cấu trúc của sét hữu cơ tổng hợp từ etyltriphenyl phosphoni bromua với bentonit (Ấn Độ) và bentonit (Bình Thuận)”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học, Tập 23(1), 2018, tr. 100-106*.
4. Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Thúy, Lê Văn Thuận, Nguyễn Mạnh Cường (2019), “Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ điều chế từ bentonit (Ấn Độ) với butyltriphenyl phosphoni bromua và bước đầu nghiên cứu cấu trúc”, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học, Tập 24 (1), tr. 169-174*.
5. Patel H. A., Rajesh S. Somani and Hari C. Bajaj (2007), "Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability", *Applied Clay Science*, Vol. 35(3-4), pp.194-200.
6. Patel H. A., Rajesh S. Somani, Hari C. Bajaj and Raksh V. Jasra (2007), "Synthesis and characterization of organic bentonit using Gujarat and Rajasthan clays", *Current Science*, Vol. 92, pp. 1004-1008.
7. Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. and Jasra, R.V.(2007), Preparation and Characterization of Phosphonium Montmorillonite with Enhanced Thermal Stability, *Appl. Clay. Sci.*, 35, pp 194–200.
8. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morale, Francisco R. Valenzuela Díaz (2008), “Organoclays: Properties, preparation and applications”, *Applied Clay Science*, 42, pp. 8–24.