

ĐIỀU CHẾ MỘT SỐ MONTMORILLONITE VIỆT NAM

Võ Thị Mai Hoàng, Lê Ngọc Thạch

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 01 tháng 09 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 21 tháng 04 năm 2010)

TÓM TẮT: Trong bài báo này chúng tôi điều chế một số montmorillonite Việt Nam từ đất sét thu được tại Bình Thuận và Lâm Đồng. Khi xác định các tính chất của những sản phẩm này chúng tôi đều thực hiện song song trong cùng điều kiện trên hai mẫu montmorillonite K10 và KSF (Fluka) để so sánh. Kết quả cho thấy các sản phẩm montmorillonite này có tính chất tương tự như hai loại montmorillonite hiện nay đang sử dụng rộng rãi trên thế giới.

1. GIỚI THIỆU

Hầu như tất cả các phản ứng hóa học hữu cơ đều đòi hỏi phải có sự hiện diện của xúc tác. Trong Hóa học Xanh, một xúc tác “xanh” là một xúc tác an toàn khi thao tác, thân thiện với môi trường khi hoàn tất nhiệm vụ và xanh hơn nữa là nếu nó có nguồn gốc từ tự nhiên [1].

Montmorillonite là xúc tác và chất mang rắn “xanh” thông dụng. Trong nhiều phản ứng nó đóng vai trò như một acid rắn [2].

Có nhiều loại montmorillonite được bán rộng rãi trên thị trường hóa chất quốc tế như: KSF, K10 (Fluka) [3].

Cơ cấu của mỗi loại montmorillonite tùy thuộc rất nhiều vào cấu tạo địa chất đặc thù của nơi nó hiện diện. Hầu hết các montmorillonite đều được điều chế từ đất sét loại smectite [4,5] mà miền Nam Việt Nam lại có nhiều mỏ đất sét thuộc loại này [6,7,8,9].

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày việc điều chế một số montmorillonite bao gồm hai loại: biến tính (acid) [10] và trao đổi cation (Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}) [11] với nguyên liệu là đất sét thu được từ Bình Thuận và Lâm Đồng.

Khi xác định các tính chất của những sản phẩm này chúng tôi đều thực hiện song song trong cùng điều kiện thí nghiệm trên K10 và KSF nhập khẩu để so sánh nhằm xác định giá trị khoa học của các loại montmorillonite sản xuất tại Việt Nam.

2. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Mẫu đất sét được cung cấp từ các mỏ đất sét tại Bình Thuận và Lâm Đồng.

K10, KSF (Fluka).

2.2. Thiết bị

Cơ cấu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X trên máy Roentgen, Siemen, trong điều kiện ống phát tia bằng Cu, độ dài sóng $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng ống phát 35 mA, điện áp 40 KV, tốc độ quét $3^\circ/\text{phút}$, góc quét 2θ từ 2° - 30° , phim lọc Ni.

Phổ IR được đo trên máy EQUINOX55.

Diện tích bề mặt riêng (Special Surface Area, SSA) được xác định bằng phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Độ acid được xác định bằng phương pháp phenol-hipoclorit/nitroprusid natrium.

Khả năng trao đổi cation (Cation Exchange Capacity, CEC) được xác định bằng phương pháp sử dụng phức bisetilendiamin.

Thành phần hóa học được xác định trên máy XRF Xlab 3500 (Công ty Xi Măng Hà Tiên).

2.3. Quy trình tổng quát

2.3.1. Tinh chế đất sét

Dùng máy khuấy cơ trộn đều liên tục trong 1 giờ hỗn hợp đất sét và nước cất với tỉ lệ 1:20 [khối lượng (mg):thể tích (ml)] để tạo huyền phù. Hút lấy lớp trên (chiếm khoảng 10 % - 20 %). Lọc, phơi và sấy khô ở 120°C . Sau đó nghiền và thu lấy phần qua rây 100 mesh (0.150 mm).

Ký hiệu: đất sét Bình Thuận tinh chế (BTTC), đất sét Lâm Đồng tinh chế (LDTC).

2.3.2. Biến tính đất sét tinh chế

Đất sét tinh chế được biến tính bằng dung dịch H_2SO_4 2M theo tỉ lệ 1:20. Đun ở 70°C và khuấy đều trong 4 giờ. Lọc, rửa sản phẩm bằng nước cất đến khi hết ion SO_4^{2-} . Sấy khô ở 70°C ,

nghiền qua rây 100 mesh, thu được montmorillonite biến tính.

Ký hiệu: montmorillonite Bình Thuận biến tính (BTBT), montmorillonite Lâm Đồng biến tính (LDBT).

2.3.3. Trao đổi cation

Cho 100 ml các dung dịch ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 nồng độ 0.1 M vào 10 g montmorillonite biến tính. Đun khuấy từ ở 70°C trong 20 giờ. Lọc và rửa sản phẩm đến hết ion Cl^- bằng nước cất. Sấy ở 120°C , nghiền và rây. Thu được montmorillonite trao đổi cation.

Ký hiệu montmorillonite trao đổi cation: tên montmorillonite-cation. Ví dụ: montmorillonite Bình Thuận trao đổi cation Al^{3+} : BT- Al^{3+} .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất

Hiệu suất montmorillonite tinh chế, biến tính và trao đổi cation từ đất sét, montmorillonite tinh chế và biến tính được ghi trong Bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất điều chế các loại montmorillonite

Xúc tác	Hiệu suất (%)	Xúc tác	Hiệu suất (%)
BTTC	13.55	LDTC	61.65
BTBT	79.20	LDBT	82.51
BT- Al^{3+}	98.63	LD - Al^{3+}	94.40
BT- Fe^{3+}	99.01	LD - Fe^{3+}	97.60
BT- Zn^{2+}	99.35	LD- Zn^{2+}	98.47

Chúng tôi nhận thấy LDTC cho hiệu suất cao hơn rất nhiều (61.65 %) so với BTTC (13.55 %) có lẽ vì đất sét Lâm Đồng rất ít cát. Hiệu suất của các montmorillonite biến tính tương đối cao. Hiệu suất montmorillonite trao đổi cation Zn^{2+} là cao nhất, rồi đến cation Fe^{3+} và cation Al^{3+} .

3.2. Xác định

3.2.1. Thành phần hóa học

Thành phần hóa học của các loại montmorillonite tinh chế và biến tính được ghi trong Bảng 2 có so sánh với K10 và KSF.

Bảng 2. Thành phần hóa học

Stt	Thành phần	(%)					
		BTTC	BTBT	LDTC	LDBT	K-10	KSF
1	SiO_2	49.20	65.34	55.66	60.30	77.76	66.37
2	Al_2O_3	14.56	15.82	21.28	21.08	15.60	19.73
3	Fe_2O_3	5.33	3.56	6.81	5.46	2.10	6.46
4	MgO	1.81	1.54	2.25	1.07	1.27	3.32
5	Na_2O	7.05	0.15	0.20	0.15	0.40	0.50
6	K_2O	3.14	2.70	2.70	2.59	0.78	0.93
7	CaO	5.88	0.83	0.59	0.00	0.11	1.49
8	MnO_2	0.05	0.01	0.03	0.01	0.33	0.07
9	P_2O_5	0.06	0.01	0.03	0.03	-	-
10	TiO_2	0.49	0.58	0.73	0.79	0.07	0.61
11	Phần mất khi nung	12.35	8.09	9.25	8.09	-	-
Tổng cộng		99.92	98.63	99.53	99.57	98.42	99.48

Bảng 2 cho thấy thành phần hóa học của các loại montmorillonite tinh chế và biến tính gần như giống nhau, đều bao gồm bởi: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , CaO , MnO_2 , TiO_2 . Thành phần hóa học các loại montmorillonite có nguồn gốc từ Bình Thuận

và Lâm Đồng khác với K10 và KSF chủ yếu ở có và không có P_2O_5 và phần mất đi khi nung. Trong BTTC có nhiều Na_2O , CaO và K_2O nên tính trương nở của đất sét Bình Thuận cao hơn, còn LDTC thì có nhiều SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 và MgO hơn. Sau khi biến tính Fe_2O_3 , MgO , Na_2O ,

K_2O , CaO , MnO_2 , P_2O_5 , giảm hoặc biến mất làm cho cơ cấu của các montmorillonite biến tính được trông trải hơn.

3.2.2. Phổ nhiễu xạ tia X

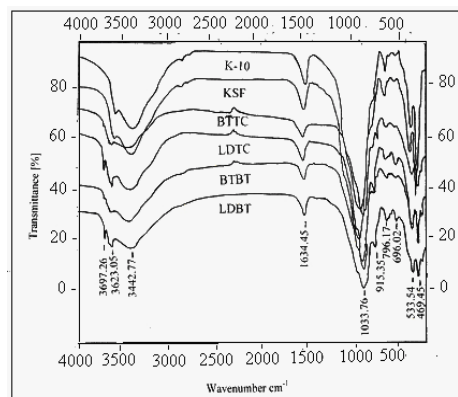
Kết quả sự nhiễu xạ tia X trên các loại montmorillonite được ghi trong Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả nhiễu xạ tia X

Điều kiện	BTTC	BTBT	LDTC	LDBT	K-10	KSF
$2\theta (^{\circ})$	6.38733	5.35269	6.38003	5.77566	5.53865	5.71658
$d_{001} (\text{\AA})$	13.82669	16.49675	13.82450	15.28955	15.94329	15.44743

Kết quả sự nhiễu xạ tia X trên các montmorillonite biến tính Việt Nam tương tự như của KSF, K-10 có lẽ do sau khi xử lý montmorillonite biến tính bằng acid kích thước giữa các lớp có thay đổi, các montmorillonite biến tính có kích thước các lớp (d_{001}) được nâng ra, lớn hơn nhiều so với các montmorillonite tinh chế.

3.2.3. Phổ hồng ngoại (IR)



Hình 1. Phổ IR các loại montmorillonite

Giải thích kết quả:

Độ dài sóng λ (cm^{-1}):

3697.26

3623.05; 3442.77

1634.45

1033.76

915.35

769.17; 696.02

533.53; 469.45

Dạng mũi:

Mũi OH

Mũi OH của nước hấp phụ vật lý hay hidrat

Mũi dao động δ_{OH} của nước hấp phụ vật lý hay hidrat

Mũi $\nu_{Si-O-Si}$

Mũi ν_{Al-O} trong Al-O-Al

Mũi $\nu_{Si-O-Si}$ của SiO_2 vô định hình

Mũi δ_{Si-O} hoặc $\delta_{Si-Al-O}$.

3.2.4. Diện tích bề mặt riêng (SSA)

Diện tích bề mặt riêng của các loại montmorillonite được ghi trong Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả diện tích bề mặt của các loại montmorillonite

Montmorillonite	SSA (m^2/g)	Montmorillonite	SSA (m^2/g)
BTTC	23.48	LDTC	30.12
BTBT	189.97	LDBT	281.58
BT- Zn^{2+}	168.38	LD- Zn^{2+}	173.27
BT- Fe^{3+}	154.45	LD- Fe^{3+}	156.64
BT- Al^{3+}	132.83	LD- Al^{3+}	140.22
K-10	213.86	KSF	57.58

Sau khi biến tính bằng acid H_2SO_4 2M thì diện tích bề mặt riêng của montmorillonite tăng,

nguyên nhân do sự loại bỏ bớt các nguyên tố kim loại (Na, Fe, Mg, Ca, Mn, P) trong cơ cấu

montmorillonite. Diện tích bề mặt riêng của LDBT cao nhất, cao hơn cả K-10, còn diện tích bề mặt riêng của KSF thì chỉ cao hơn các loại montmorillonite tinh chế.

3.2.5. Độ acid

Độ acid của các loại montmorillonite được xác định, kết quả ghi trong Bảng 5.

Bảng 5. Độ acid của các loại montmorillonite

Montmorillonite	Độ acid (mmol NH ₃ /g)	Montmorillonite	Độ acid (mmol NH ₃ /g)
BTTC	0.067	LDTC	0.086
BTBT	0.370	LDBT	0.386
BT-Zn ²⁺	0.403	LD-Zn ²⁺	0.444
BT-Fe ³⁺	0.457	LD-Fe ³⁺	0.490
BT-Al ³⁺	0.504	LD-Al ³⁺	0.553
K-10	0.362	KSF	0.230

Montmorillonite tinh chế sau khi xử lý bằng dung dịch H₂SO₄ 2M thành montmorillonite biến tính thì độ acid tăng lên do có sự trao đổi ion H⁺ với các ion Na⁺, K⁺ trong cơ cấu tinh thể, tạo nên các tâm acid Bronsted. K-10 có độ acid tương đương với các loại montmorillonite biến tính, còn độ acid của KSF thì chỉ hơn được các loại montmorillonite tinh chế. Hầu hết các loại montmorillonite trao đổi cation đều có độ acid cao hơn biến tính các cation kim loại có mặt trong cơ cấu làm tăng tâm acid Bronsted, và tính phân cực trong cơ cấu cũng tăng lên.

3.2.6. Khả năng trao đổi cation (CEC)

Bảng 6. Kết quả CEC của các loại montmorillonite

Montmorillonite	CEC (meq/100 ml)	Montmorillonite	CEC (meq/100 ml)
BTTC	103.780	LDTC	98.267
BTBT	112.600	LDBT	99.370
BT-Al ³⁺	101.063	LD-Al ³⁺	98.855
BT-Fe ³⁺	97.899	LD-Fe ³⁺	92.240
BT-Zn ²⁺	89.301	LD-Zn ²⁺	87.243
K-10	46.451	KSF	50.346

Khả năng trao đổi cation của hai loại K-10 và KSF thấp hơn nhiều so với các montmorillonite Việt Nam. Các cation kim loại có bán kính nhỏ thường dễ trao đổi hơn các cation có bán kính lớn.

4. KẾT LUẬN

- Montmorillonite lấy từ đất sét Bình Thuận, qua quá trình sơ chế cho hiệu suất thấp hơn lấy từ đất sét Lâm Đồng.

- Các tính chất (thành phần hóa học, phổ nhiễu xạ tia X, phổ IR, diện tích bề mặt riêng, độ acid, khả năng trao đổi cation) của các loại montmorillonite Việt Nam không khác nhiều với K-10 và KSF.

- Hai loại BTBT và LDBT đã được thử nghiệm hoạt tính xúc tác trên hai phản ứng đồng phân hóa limonen [12] và ester hóa sucroz [13], hai phản ứng đều có thực hiện song song trong cùng điều kiện với KSF và K10 để so sánh.

PREPARATION OF SOME VIETNAMESE MONTMORILLONITES

Vo Thi Mai Hoang, Le Ngoc Thach

University of Sciences, VNU-HCM

ABSTRACT: Montmorillonite is a "green" solid catalyst and support used in many organic reactions. In this paper, we describe the method to prepare two acid-activated montmorillonites from Binh Thuan and Lam Dong clays. We still prepared some cation exchanged montmorillonites as Fe^{3+} , Zn^{2+} and Al^{3+} . The Vietnamese montmorillonites and K-10, KSF (two commercial Fluka montmorillonites) were determined simultaneously on some physicochemical properties such as crystalline structure, chemical composition, cation exchange capacity, adsorption capacity, porosity, surface area and acidity. The results shows that the quality of Vietnamese montmorillonites are equivalent with K-10 and KSF.

Key words: Vietnamese montmorillonite, acid-activated montmorillonite, cation-exchanged montmorillonite

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. James Clark, Duncan Macquarrie, *Handbook of Green Chemistry & Technology*, Blackwell, Corwall (2002).
- [2]. K. Smith, *Solid Supports and Catalysts in Organic Synthesis*, Ellis Horwood, Chichester (1992).
- [3]. Aayesha Nasreen, Montmorillonites, *Synlett* 8, 1341-1342 (2001).
- [4]. Rajencer S. Varma, Clay and clay-supported reagents in organic synthesis, *Tetrahedron* 58, 1235-1255 (2002).
- [5]. Haydn H. Murray, *Applied Clay Mineralogy*, Elsevier, Amsterdam (2007).
- [6]. Nguyễn Đức Châu, Trương Minh Lương, Ngô Thị Thuận, Phản ứng ankyl hóa toluen bằng isopropyl bromua trên xúc tác bentonit Thuận Hải biến tính, *Tạp chí Hóa học*, 35, 70-74 (1997).
- [7]. Ngô Thị Thuận, Hoa Hữu Thu, Nguyễn Văn Bình, Trần Thị Thuý Nga, Tổng hợp và đặc trưng của đất sét Thuận Hải được chống bằng các polioxocation kim loại, *Tạp chí Hóa học*, 35, 29-33 (1997).
- [8]. Trần Thị Việt Hoa, Hồ Sơn Lâm, Trần Bội Châu, Huỳnh Khánh Duy, Trần Thanh Vũ, Nghiên cứu phản ứng oxi hóa 1-phenyletanol với muối nitrat kim loại và KMnO_4 trên bentonit hoạt hóa, *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ* 9(5), 41-46 (2006).
- [9]. Phan Thanh Sơn Nam, Vương Quang Thọ, Nghiên cứu sử dụng bentonite Bình Thuận biến tính làm xúc tác cho phản ứng ghép đôi Heck giữa iodotoluene và styrene, *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ* 11, 19-27 (2008).
- [10]. Müşerref Önal, Yüksel Sarıkaya, Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders, *Powder Technology* 172, 14-18 (2007).
- [11]. Loretta Storaro, Maurizio Lenarda, Renzo Ganzerla, Athos Rinaldi, Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions, *Microporous Materials* 6, 55-63 (1996).
- [12]. Nguyễn Thị Thanh Vân, Nguyễn Thị Thảo Trân, Lê Ngọc Thạch, Đồng phân hóa limonen, cô lập từ tinh dầu vỏ cam mật, xúc tác montmorillonit, *Tuyển tập công trình*, Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa học Hữu cơ Toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, 20/10/2007, 253-256 (2007).
- [13]. Trương Nhật Bình, Lê Ngọc Thạch, Điều chế octaacetat sucrozơ với xúc tác montmorillonit, *Tuyển tập công trình*, Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa học Hữu cơ Toàn quốc lần thứ 4, Hà Nội, 20/10/2007, 726-730 (2007).