

**KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ
BENTONIT (TRUNG QUỐC) VÀ TETRADECYLTRIMETYL AMONI
BROMUA**

Đến tòa soạn 5 – 8 – 2014

Phạm Thị Hà Thanh

Khoa Hóa học - Trường ĐH Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

Nguyễn Thị Thu Hương

Cao học K20 - Khoa Hóa học - Trường ĐH Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**INVESTIGATION ON THE PROCESS OF SYNTHESIS ORGANOCLAYS
FROM BENTONITE (CHINA) AND TETRADECYLTRIMETHYL
AMMONIUM BROMIDE**

Synthesize organoclay by wet method and study the influence of reactive conditions in the preparation of organoclay from bentonite (China) and tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TTAB) on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion TTAB into bentonite has been studied. By X-ray diffraction method, the direct method calcined sample was determined suitable conditions for preparing organoclays from bentonite (China) and TTAB were: reaction temperature of 50°C , the volume ratio TTAB/bentonite 0.5, $\text{pH} = 9.0$ solution, reaction time 4 h, the product was dried for 48 hours at 80°C .

1. MỞ ĐẦU

Bentonit là một loại khoáng sét tồn tại trong tự nhiên, có cấu trúc lớp, có diện tích bề mặt lớn nên có khả năng hấp phụ nhiều loại cation vô cơ và hữu cơ. Nhờ khả năng hấp phụ và khả năng trao đổi ion tốt của bentonit nên bằng các phương pháp xử lý khác nhau, người ta

có thể tạo ra các vật liệu có chức năng khác nhau. Vật liệu sét hữu cơ được tổng hợp từ pha nền là bentonit và chất tạo cấu trúc là các hợp chất muối amin (bậc 1, 2, 3 và 4 có mạch thẳng, mạch nhánh và mạch vòng). Mạch hiđrocacbon khi được chèn vào giữa các lớp của bentonit sẽ làm tăng khoảng

cách lớp, tăng tính kỵ nước, do đó làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu với các chất hữu cơ, đặc biệt là các chất hữu cơ mạch vòng, các chất có phân tử khối lớn, cấu trúc công kênh như phenol đỏ [1, 2, 4, 5].

Có nhiều phương pháp điều chế sét hữu cơ: phương pháp khuếch tán trong pha nước, phương pháp lò vi sóng, phương pháp thủy nhiệt... trong đó phương pháp tổng hợp trong pha nước được sử dụng phổ biến nhất [1, 2]. Tuy nhiên việc khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit (Trung Quốc) và tetradecyltrimetyl amoni bromua (TTAB) chưa được nghiên cứu đầy đủ [1- 5]. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi đặt vấn đề nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit (Trung Quốc) và TTAB, tìm điều kiện thích hợp để điều chế sét hữu cơ có d_{001} và hàm lượng (%) cation xâm nhập lớn nhất.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng sét bentonit (Trung Quốc) có hàm lượng MMT trên 90%, kích thước hạt dưới 10 micromet, dung lượng trao đổi ion trên 105 mdlg/100g, độ ẩm dưới 5%. Tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối amoni bậc bốn: $C_{17}H_{38}BrN$ ($M=336,4$ g/mol) tetradecyltrimetyl amoni bromua (TTAB) (Sigma-Aldrich). Các hóa chất khác: HCl, NaOH, $AgNO_3$ (P.A).

Thiết bị: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu sét hữu cơ được đo trên máy D8 Advanced Bruker (CHLB Đức) với anot

Cu có $\lambda (K\alpha) = 0,154056nm$, 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.

2.2. Tổng hợp sét hữu cơ

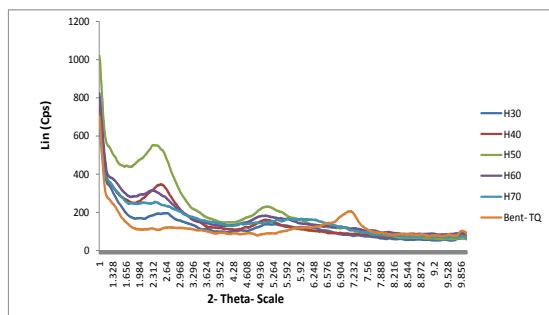
Quá trình khảo sát một số điều kiện điều chế sét hữu cơ được tiến hành như sau: cho 1 gam bentonit vào trong cốc thủy tinh 250ml chứa 100ml nước, khuấy tương nở trong 2 giờ cho sét tương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Dung dịch muối tetradecyltrimetyl amoni bromua (TTAB) được khuấy tan đều trong 50ml nước nóng ở khoảng nhiệt độ $40^\circ C \div 50^\circ C$ theo khối lượng nhất định. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối TTAB vào bình phản ứng chứa huyền phù bentonit 1%, điều chỉnh pH dung dịch 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 thời gian phản ứng, hỗn hợp được để ổn định trong 12 giờ tại nhiệt độ phòng, sau đó lọc rửa kết tủa với nước cất ở nhiệt độ khoảng $40^\circ C \div 50^\circ C$ để loại bỏ TTAB dư và ion bromua, kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Sản phẩm được làm khô ở $80^\circ C$ trong 2 ngày, nghiền mịn, thu được sản phẩm. Đánh giá các mẫu sản phẩm sét hữu cơ bằng giản đồ XRD [1, 2].

Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sản phẩm được tính bằng hiệu số giữa giá trị mất khối lượng của các mẫu bentonit được chế hóa khi có và không có TTAB.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình điều chế sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng bentonit 1 gam, tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit bằng 0,5; pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng



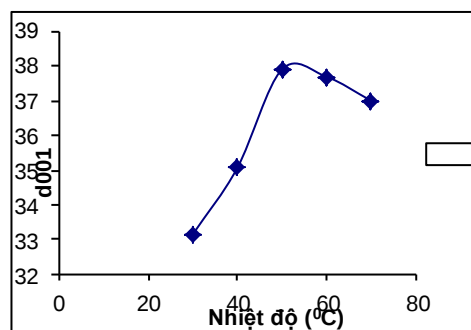
Hình 1.1: Giản đồ XRD của bent-TQ và các mẫu sét hữu cơ điều chế lần lượt ở các nhiệt độ 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C

Hình 1.1 cho thấy giản đồ XRD của các mẫu sét hữu cơ thu được có hình dạng giống nhau, góc 2 θ cực đại của bent-TQ từ 6° ÷ 7° đã bị dịch chuyển về khoảng 2,3° ÷ 2,6° trong các mẫu sét hữu cơ.

Hình 1.2 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} tăng lên từ 12,384Å (bent-TQ)

4 giờ, nhiệt độ phản ứng được khảo sát lần lượt là: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C.

Bentonit và các mẫu sét hữu cơ điều chế được đánh giá bằng giản đồ XRD, phân tích nhiệt bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp. Kết quả được trình bày trên hình 1.1, hình 1.2 và bảng 1.1.



Hình 1.2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị d_{001} theo nhiệt độ phản ứng của các mẫu sét hữu cơ điều chế đến khoảng giá trị 33,146Å ÷ 37,897Å (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} tăng lên khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30°C ÷ 50°C, đạt cực đại ở 50°C với d_{001} bằng 37,897Å nhưng giảm dần khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng từ 50°C ÷ 70°C.

Bảng 1.1: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Nhiệt độ (°C)	Bent-TQ	30	40	50	60	70
d_{001} (Å)	12,384	33,146	35,062	37,897	37,689	37,004
Tổng (%) mất khối lượng	13,20	34,56	35,97	36,12	36,04	35,75
Hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập	0,0	21,36	22,77	22,92	22,84	22,55

Đồng thời khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30°C ÷ 50°C hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ cũng tăng lên, đạt cực đại ở 50°C với hàm lượng

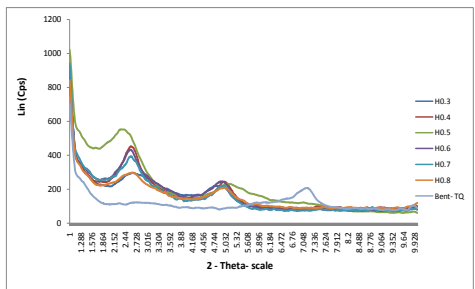
cation hữu cơ xâm nhập là 22,92% và khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 50°C ÷ 70°C thì hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập giảm nhẹ.

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

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit

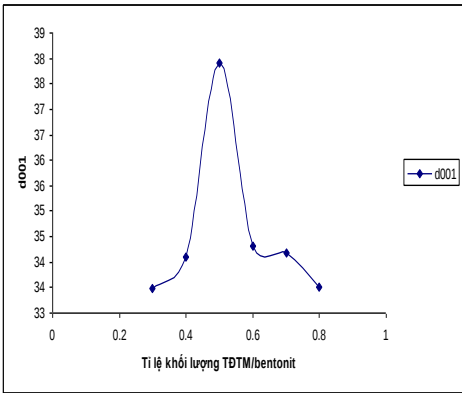
Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit được tiến hành theo quy trình mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng của bentonit 1 gam, nhiệt độ phản

ứng 50°C, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng là 4 giờ, khối lượng TTAB thay đổi lần lượt là 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 gam. Sản phẩm sét hữu cơ được đánh giá bằng giản đồ XRD, phân tích nhiệt bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp. Kết quả được trình bày trên hình 3.3, hình 3.4 và bảng 3.2.



Hình 1.3: Giản đồ XRD của bent-TQ và các mẫu sét hữu cơ được điều chế ở các tỉ lệ TTAB/ bentonit lần lượt là 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8

Từ bảng 1.2 và hình 1.4 kết quả cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} tăng lên từ 12,384Å (bent-TQ) đến khoảng giá trị 33,493Å ÷ 37,897Å (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} tăng lên khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,3 ÷ 0,5, đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5 với d_{001} bằng 37,897Å nhưng giảm dần khi tiếp tục tăng tỉ lệ



Hình 1.4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị d_{001} theo tỉ lệ TTAB/ bentonit của các mẫu sét hữu cơ điều chế

khối lượng từ 0,5 ÷ 0,8. Đồng thời hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ cũng tăng lên khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,3 ÷ 0,5, đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5 với hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập là 22,92% và khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,5 ÷ 0,8 thì hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập giảm xuống.

Bảng 1.2: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit	Bent-TQ	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
d_{001} (Å)	12,384	33,493	34,09	37,897	34,327	34,180	33,514
Tổng (%) mất khối lượng	13,20	32,83	34,18	36,12	35,13	35,03	34,63
Hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập	0,0	19,63	20,98	22,92	21,93	21,83	21,43

Vì vậy tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 0,5.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đến giá trị d_{001} trong quá trình điều chế sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình

mô tả ở mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng bentonit 1gam, nhiệt độ phản ứng 50°C , tỷ lệ khối lượng TTAB/bentonit là 0,5, thời gian phản ứng 4 giờ, giá trị pH dung dịch thay đổi từ 6 ÷ 11. Kết quả được trình bày trên bảng 3.3.

Bảng 1.3: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

pH dung dịch	Bent-TQ	6	7	8	9	10	11
d_{001} (Å)	12,384	33,691	33,901	35,282	37,897	34,26	34,506
Tổng (%) mất khối lượng	13,20	34,57	34,83	35,98	36,12	36,09	36,00
Hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập	0,0	21,37	21,63	22,78	22,92	22,89	22,80

Bảng 1.3 cho thấy khi giá trị pH tăng từ 6 ÷ 9 giá trị d_{001} tăng lên 33,691Å ÷ 37,897Å và đạt cực đại ở pH dung dịch bằng 9 với d_{001} bằng 37,897Å, tiếp tục tăng pH dung dịch lên 10, 11 giá trị d_{001} giảm xuống.

Kết quả này khá phù hợp với kết quả xác định hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập. Với pH dung dịch từ 6÷9 hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập tăng từ 21,37% ÷ 22,92% và cũng đạt cực đại tại pH bằng 9 có giá trị là 22,92%, với pH dung dịch tăng lên 10, 11 hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập giảm nhẹ từ 22,89% ÷ 22,80%.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn điều chế sét hữu cơ trong dung dịch có pH bằng 9.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến giá trị d_{001} trong sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình mô tả ở mục 2.2

với các điều kiện: khối lượng bentonit 1gam, nhiệt độ phản ứng là 50°C , tỷ lệ khối lượng TTAB/bentonit là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng lần lượt là 1giờ, 2giờ, 3giờ, 4giờ, 5giờ, 6giờ. Kết quả được trình bày trên bảng 1.4.

Từ kết quả ở bảng 1.4 cho thấy giá trị d_{001} tăng lên từ 35,353Å ÷ 37,897Å khi thay đổi thời gian phản ứng từ 1 giờ ÷ 4 giờ và đạt giá trị cực đại d_{001} bằng 37,897Å ở 4 giờ, sau đó giá trị d_{001} khá ổn định khi tăng thời gian lên 5 giờ, 6 giờ.

Bên cạnh đó hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập cũng có sự biến đổi tương tự, khi tăng thời gian phản ứng từ 1giờ ÷ 4giờ thì hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập tăng lên từ 21,94% ÷ 22,92%, đạt cực đại ở 4 giờ (22,92%) và khá ổn định khi tăng thời gian phản ứng lên 5 giờ, 6 giờ.

Bảng 1.4: 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 (giờ)	Bent-TQ	1	2	3	4	5	6
d_{001} (Å)	12,384	35,353	35,457	35,936	37,897	34,531	34,101
Tổng (%) mất khối lượng	13,20	35,14	35,48	35,84	36,12	36,07	36,04
Hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập	0,0	21,94	22,28	22,64	22,92	22,87	22,84

Sự biến đổi này là do thời gian đầu TTAB trao đổi với các cation vô cơ trong bentonit, phản ứng trao đổi xảy ra khá nhanh, nhưng vì TTAB có cấu trúc phân tử cồng kềnh nên để ổn định các cation hữu cơ trên bề mặt phiến sét cần phải giữ mẫu phản ứng thêm một thời gian. Còn thời gian sau 4 giờ quá trình trao đổi hấp phụ đã ổn định.

Vì vậy thời gian để lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 4 giờ.

4. KẾT LUẬN

Như vậy 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 (Trung Quốc) và tetradexyltrimetyl amoni bromua trong môi trường nước là: nhiệt độ phản ứng 50°C; tỷ lệ khối lượng TTAB/bentonit là 0,5; pH dung dịch bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

Phần sau, chúng tôi sẽ nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu bằng một số phương pháp hiện đại (XRD, IR, DTA, SEM).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Nghĩa, (2011) Điều chế sét hữu cơ từ khoáng bentonite Bình

Thuận và khảo sát khả năng ứng dụng của chúng, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2. Phạm Thị Hà Thanh, (2012) Nghiên cứu điều chế nanocompozit polyme/bentonit-DMDOA, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. Breakwell K.I., Homer J., Lawrence M.A.M., McWhinnie W.R.(1995) “Studies of organophilic clays: the distribution of quaternary ammonium compounds on clay surfaces and the role of impurities”, *Polyedron*, 14, pp. 2511–2518.

4. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morales, Francisco R.Valenzuela Diaz – (2008) Organoclays: Properties, preparation and application, *Applied clay science*, clay- 01421 **17**.

5. Fethi Kooli, Yan Liu, Solhe F. Alshahateet, Mouslim Messali, and Faiza Bergaya (2009) Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyl trimethylammonium bromide solution, *Applied clay science* **43** 357-363,