KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONIT (BÌNH THUẬN) VỚI ETYLTRIPHENYL PHOTPHONI BROMUA VÀ BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC

Đến tòa soạn 3-2-2017

Phạm Thị Hà Thanh, Chu Thị Hoài Thu, Phan Thị Anh
Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

INVESTIGATION ON THE PROCESS OF SYNTHESIS ORGANOCLAYS FROM BENTONITE (BINH THUAN) WITH ETHYLTRIPHENYL PHOSPHONIUM BROMIDE AND THE INITIAL RESEARCH INTO STRUCTURE

Organoclay is synthesized from bentonite (Binh Thuan) and ethyltriphenyl phosphonium bromide (ETPB) by wet method. The influence of organoclay making process on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion ETPB into bentonite were studied. By X-ray diffraction method, the direct method calcined sample, we determined suitable conditions for preparing organoclays from bentonite (Binh Thuan) and ETPB: reaction temperature is 50^{o}C, the volume ratio ETPB/bentonite is 0.5, pH of the solition is 9, the reaction time is 4h. The product is dried for 48 hours at 80^{o}C. Organoclay synthesis is studied by the methods as XRD, IR, TGA, SEM. The d_{001} and organic content in the respective product is 18,367Å, 12,58%. IR method showed that the ETPB is in the organoclay. SEM images showed that the organoclay synthesis has layer structure and high porosity.
Keywords: *Synthesis, bentonite, ethyltriphenyl phosphonium bromide, organoclays, structure.*

1. MỞ ĐẦU

Sét hữu cơ là sản phẩm được tạo thành bởi quá trình thay thế các cation vô cơ trong lớp giữa của bentonit bằng cation hữu cơ có kích thước lớn. Cation hữu cơ thường được sử dụng là các cation amoni hữu cơ (bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4), các aminoaxit, gần đây các muối photphoni cũng bắt đầu được nghiên cứu. So với bentonit ban đầu, sét hữu cơ có khoảng cách giữa các lớp (d_{001}) và diện tích bề mặt lớn hơn, đặc biệt là ưa hữu cơ nên có thể sử dụng để xử lí nước ô nhiễm các chất hữu cơ như phenol,

ancol,... Các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy sét hữu cơ bền với nhiệt, có nhiệt độ phân hủy cao do đó có thể sử dụng để chế tạo vật liệu nanocompozit trên nền polime nhằm cải thiện tính chất cơ lí như: tính chống thấm, chống cháy, độ trong,... của polime.

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 nguồn bentonit (Bình Thuận) với muối photphoni chưa được nghiên cứu nhiều đặc biệt là với etyltriphenyl photphoni bromua (ETPB) chưa được nghiên cứu. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi đặt vấn đề khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điều chế sét hữu cơ để có d_{001} và hàm lượng (%) cation xâm nhập lớn nhất từ bentonit (Bình Thuận) và ETPB.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonit Bình Thuận (bent-B). Tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối photphoni bậc bốn: $C_{20}H_{20}PBr$ (M= 371,251 g/mol) etyltriphenyl photphoni bromua (ETPB). Các hóa chất khác: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, $AgNO_3$ 0,1M.

Thiết bị: Phổ nhiễu xạ tia X của bentonit và các mẫu sét hữu cơ được đo trên máy D8 Advanced Bruker (CHLB Đức), phổ hồng ngoại của các mẫu được ghi trong vùng 400 ÷ 4000 cm^{-1} trên máy GX-PerkinElmer-USA tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy phân tích nhiệt TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ), tại khoa Hóa học, 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 theo tài liệu [1] như sau: cho 1,0 gam bent-B vào 100ml nước, khuấy trong 2 giờ, để yên trong 24 giờ cho sét trương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Dung dịch ETPB được khuấy hòa tan trong 40ml nước theo khối lượng nhất định ở nhiệt độ thường. Cho từ từ từng giọt dung dịch ETPB vào 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 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 để loại bỏ ETPB dư và ion bromua, kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Sản phẩm được làm khô ở 80^oC trong 2 ngày, nghiền mịn, thu được sản phẩm. Đánh giá các mẫu sản phẩm sét hữu cơ bằng giản đồ XRD. Mẫu sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp phân tích nhiệt (TGA) và phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).

3. KẾT QUẢ

3.1. Khảo sát một số yếu tố trong quá trình điều chế sét hữu cơ

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ phản ứng được khảo sát lần lượt ở 20^oC, 30^oC, 40^oC, 50^oC, 60^oC, 70^oC. Kết quả trình được trình bày trên bảng 1.

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 (^oC)	Bent-B	20	30	40	**50**	60	70
d_{001} (Å)	12,855	18,311	18,038	18,479	**18,451**	18,311	18,201
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,000	11,662	11,921	12,224	**12,411**	12,301	12,101

Kết quả cho thấy ở 50^{o}C sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 18,451Å và hàm lượng (%) cation xâm nhập đạt cực đại bằng 12,411%. Vì vậy, nhiệt độ phù hợp được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 50^{o}C.

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

Khối lượng ETPB khảo sát lần lượt là 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 gam. Kết quả được trình bày trên bảng 2. Với tỉ lệ khối lượng ETPB/bent-B bằng 0,5, giá trị d_{001} bằng 18,455Å, hàm lượng (%) cation xâm nhập bằng 12,442% là lớn nhất.

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

Tỉ lệ khối lượng ETPB/bent-B	Bent-B	0,2	0,3	0,4	**0,5**	0,6	0,7
d_{001} (Å)	12,855	18,063	18,147	18,256	**18,455**	18,423	18,364
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,000	11,893	12,208	12,334	**12,442**	12,396	12,303

Vì vậy tỉ lệ khối lượng ETPB/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 dung dịch

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch ở các giá trị lần lượt là 6; 7; 8; 9; 10; 11. Kết quả được trình bày trên bảng 3 cho thấy ở pH dung dịch bằng 9 giá trị d_{001} bằng 18,311Å, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập bằng 12,343% là lớn nhất. Vì vậy, chúng tôi chọn pH dung dịch để điều chế sét hữu cơ bằng 9.

Bảng 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-B	6	7	8	**9**	10	11
d_{001} (Å)	12,855	17,799	18,038	18,121	**18,311**	18,119	18,095
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,000	11,567	11,824	12,201	**12,343**	12,116	12,061

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng được khảo sát lần lượt ở 2; 3; 4; 5; 6; 7 giờ. Kết quả trình bày trên bảng 4.

Bảng 4: Giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ khảo sát theo thời gian

Thời gian (giờ)	Bent-B	2	3	**4**	5	6	7
d_{001} (Å)	12,855	17,826	18,228	**18,367**	18,339	18,256	18,120
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,000	12,002	12,458	**12,5801**	12,311	12,220	11,986

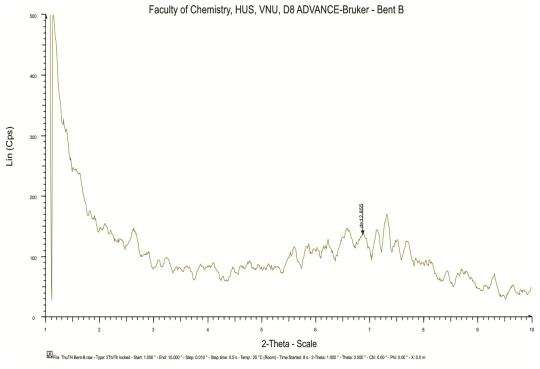
Kết quả cho thấy giá trị d_{001} bằng 18,367Å, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập bằng 12,5801% cực đại ở 4 giờ. Vì vậy, thời gian chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 4 giờ.

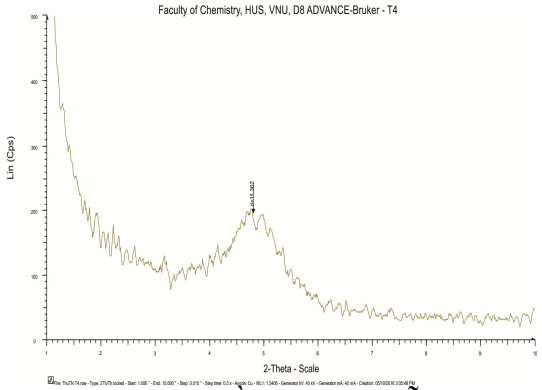
3.2. Nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu

Sét hữu cơ được điều chế ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 50^{o}C, tỉ lệ khối lượng ETPB/bent-B là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ theo quy trình mục 2.2.

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

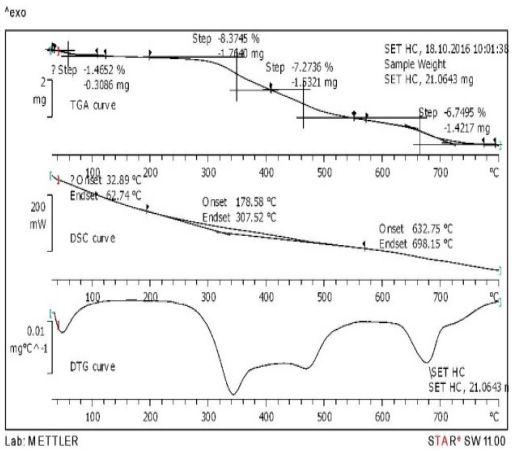
Giản đồ XRD của bent-B và sét hữu cơ tương ứng được trình bày trên hình 3.1. Kết quả cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã dịch chuyển từ 6,8^o (trong bent-B) về 4,8^o (trong sét hữu cơ). Giá trị d_{001} đã tăng từ 12,855Å (trong bent-B) lên 18,367Å (trong sét hữu cơ).

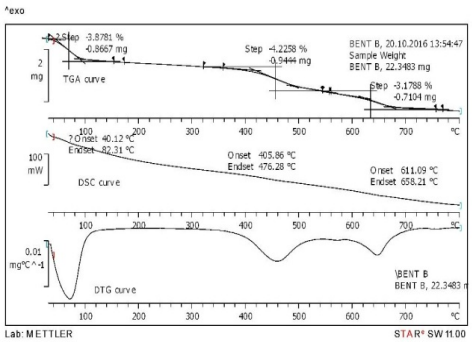




Hình 3.1: Giản đồ XRD của mẫu bent-B (a), sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu (b)3.2.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của bent-B và sét hữu cơ điều chế được trình bày trong hình 3.2.





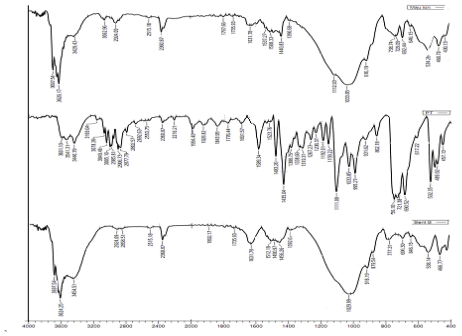
Hình 3.2. Giản đồ phân tích nhiệt của bent-BT (a) và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu (b)

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy cho thấy bent-BT có ba hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng 50 ÷ 160^{o}C giảm 3,89% được quy cho quá trình mất nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở 380 ÷ 540^{o}C giảm 4,23%, hiệu ứng thứ ba ở khoảng 620 ÷ 740^{o}C được quy cho quá trình phân hủy, cháy của nhóm –OH.

Sét hữu cơ có bốn hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng 60 ÷ 110^{o}C giảm 1,47% được quy cho mất nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng 200 ÷ 550^{o}C giảm 15,64% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của cation hữu cơ trong các lớp giữa. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba và bốn ở 640 ÷ 720^{o}C được quy cho quá trình phân hủy, cháy của nhóm -OH liên kết với cation vô cơ. Với sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu có hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập là 12,56%. Kết quả này phù hợp với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập xác định bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp (12,5%).

3.2.2. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR)

Phổ hồng ngoại của bent-B, ETPB và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được trình bày trên hình 3.3.



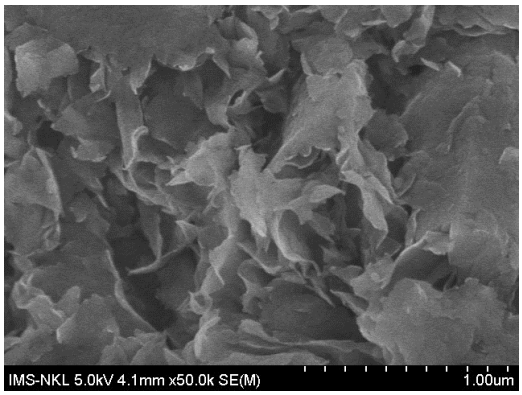
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của bent-B, ETPB và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu

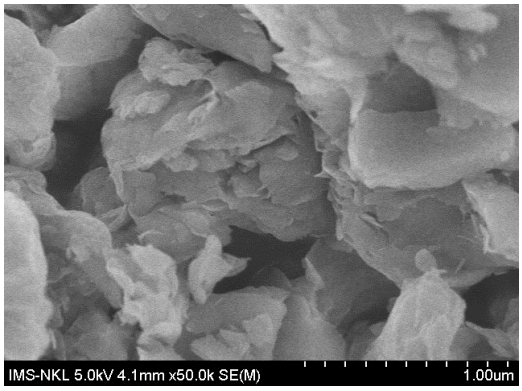
Kết quả cho thấy trên cả 2 phổ đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho bent-B như: vùng phổ từ 3450 ÷ 3690cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm –OH, vùng phổ 880 ÷ 1030cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Al-O trong bát diện.

Mặt khác trên phổ hồng ngoại của ETPB và sét hữu cơ đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho cation ETPB như: dao động hóa trị của nhóm -CH_3 (vùng 3062 cm^{-1}), vòng benzen (vùng 1508 ÷ 1537 cm^{-1}), liên kết P-phenyl (vùng 1440 cm^{-1}). Điều này cho thấy đã có mặt của ETPB trong sét hữu cơ điều chế.

3.2.4. 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.





Hình 3.3. Ảnh SEM của bent-B và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu

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 ETPB trong môi trường nước là: nhiệt độ phản ứng 50^{o}C; tỷ lệ khối lượng ETPB/bentonit là 0,5; pH dung dịch bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

Sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 18,367Å, góc 2θ cực đại khoảng 4,8^{o}, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ là 12,56%. Sét hữu cơ có cấu trúc lớp và độ xốp cao.

Phần sau 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 lí chất thải công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. 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.

2. Chureerat Prahsarn, Nanjaporn Roungpaisan, Nattaphop Suwannamek, Wattana Klinsukhon, Hiromichi Hayashi, Kazunori Kawasaki and Takeo Ebina (2014), *"Influence of molecular structure of quanternary phosphonium salts on Thai bentonite intercalation",* Clays and Clay Minerals, V.62, pp.13-19.

3. Ben Alexis A. Oswald, Mountainside,N,J. (1973), "*Tetraankyl Phosphonium Aluminosilicates*", Exxon Research & Engineering Co., Linden, NJ, pp. 462-465.

4. Hasmukh A. Patel, Rajesh S. Somani, Hari C. Bajaj (2007), *"Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability",* Applied Clay Science, V.35, pp.194-200.

5. Yunfei Xi (2006), *"Synthesis, Characterisation and Application of Organoclays"*, Applied Chemistry, Nankai University,China, pp. 30-44.