

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONIT (ẤN ĐỘ) VỚI BUTYLTRIPHENYLPHOTPHONI BROMUA VÀ BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC

Đến tòa soạn 9-9-2018

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

SUMMARY

INVESTIGATION ON THE PROCESS OF SYNTHESIS ORGANOCLAYS FROM BENTONITE (INDIA) WITH ETHYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE AND THE INITIAL RESEARCH INTO STRUCTURE

Organoclay is synthesized from bentonite (India) 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 18,912Å, 15,39%. 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, đất nước ta với sự phát triển mạnh của khoa học và công nghệ đã thúc đẩy 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...). Trước đây, các nhà khoa học đã sử dụng các vật liệu như than hoạt tính, zeolit làm chất hấp phụ trong môi trường nước, 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], [7]. 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 đã khắc phục được nhược điểm trên của than hoạt tính

và zeolit [3], [4], [5], [6].

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], [4], [5], [6]. Tuy nhiên sét hữu cơ tổng hợp từ bentonit 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 (Ấn Độ) 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 Ấn Độ (bent-A), tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối photphoni bậc bốn: $C_{22}H_{24}PBr$ ($M = 399,2312$

g/mol) butyltriphenylphosphoni bromua (BTPB) đã qua sơ chế. Các hóa chất khác: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, AgNO₃ 0,1M.

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 λ ($K\alpha$) = 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.

Giản 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-A 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 butyltriphenylphosphoni bromua (BTPB) được khuấy tan đều trong 40ml 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 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 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 AgNO₃ 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 giản 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-A 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 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 (°C)	Bent-A	30	40	50	60	70
d_{001} (Å)	12,745	18,451	18,592	18,650	18,621	18,367
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	14,65	14,88	15,24	15,02	14,38

Kết quả trình được bày trên bảng 1 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập tăng khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30°C ÷ 50°C, đạt cực đại ở 50°C với các giá trị lần lượt là 18,650Å và 15,24%. Các giá trị này lại giảm dần khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng từ 50°C ÷ 70°C.

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-A

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-A 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-A đến giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-A	Bent-A	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
d_{001} (Å)	12,745	18,287	18,423	18,853	18,765	18,423
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	14,34	14,88	15,36	15,12	14,82

Kết quả trình được bày trên bảng 2 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập tăng khi tăng khối lượng BTPB từ 0,3 - 0,5 gam, đạt cực đại ở 0,5 gam với các giá trị lần lượt là 18,853Å và

15,36%. Các giá trị này lại giảm nhẹ khi tiếp tục tăng khối lượng đến 0,7 gam.

Vì vậy tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-A 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

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 của dung dịch	Bent-A	7	8	9	10	11
d_{001} (Å)	12,745	18,479	18,507	18,565	18,535	18,367
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	14,42	14,75	15,23	14,88	14,21

Điều chế sét hữu cơ theo quy trình 2.2 với khối lượng bent-A là 1,0 gam, nhiệt độ phản ứng 50°C, khối lượng BTPB là 0,5, thời gian phản ứng 4 giờ, pH phản ứng thay đổi từ 7 - 11.

Kết quả trình được bày trên bảng 3 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập tăng khi tăng giá trị pH từ 7 - 9, đạt cực đại ở pH bằng 9 với các giá trị lần lượt là 18,565Å và 15,23%. Các giá trị này lại giảm nhẹ khi tiếp tục tăng pH lên 10,

11.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn điều chế sét hữu cơ trong môi trường có pH bằng 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-A là 1,0 gam, nhiệt độ phản ứng 50°C, khối lượng BTPB là 0,5 gam, pH phản ứng bằng 9, thời gian phản ứng lần lượt là 2, 3, 4, 5, 6 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 (giờ)	Bent-A	2	3	4	5	6
d_{001} (Å)	12,745	18,339	18,507	18,648	18,507	18,367
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	14,42	14,76	15,32	14,81	14,59

Kết quả trình được bày trên bảng 4 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập tăng khi tăng thời gian phản ứng từ 2 - 4 giờ, đạt cực đại ở 4 giờ, với các giá trị lần lượt là 18,648Å và 15,32%. Các giá trị này lại giảm nhẹ khi tiếp tục tăng thời gian lên 5, 6 giờ.

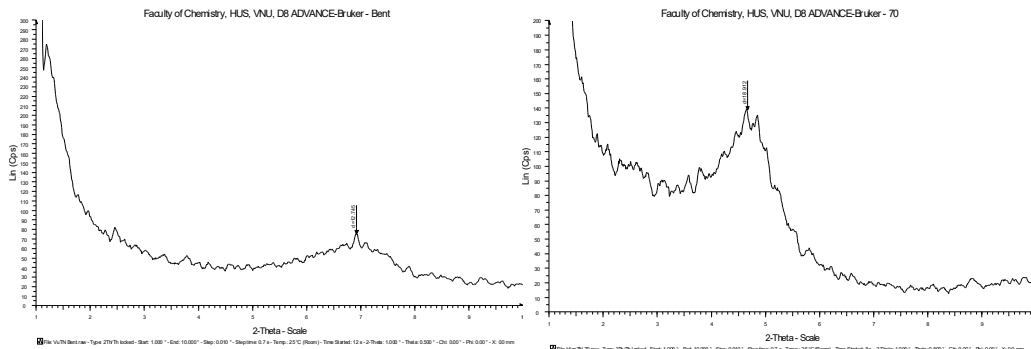
Vì vậy, thời gian để lựa chọn cho quá trình

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 điều chế (ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 50°C, tỉ lệ khối lượng BTPB/bent-A 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)

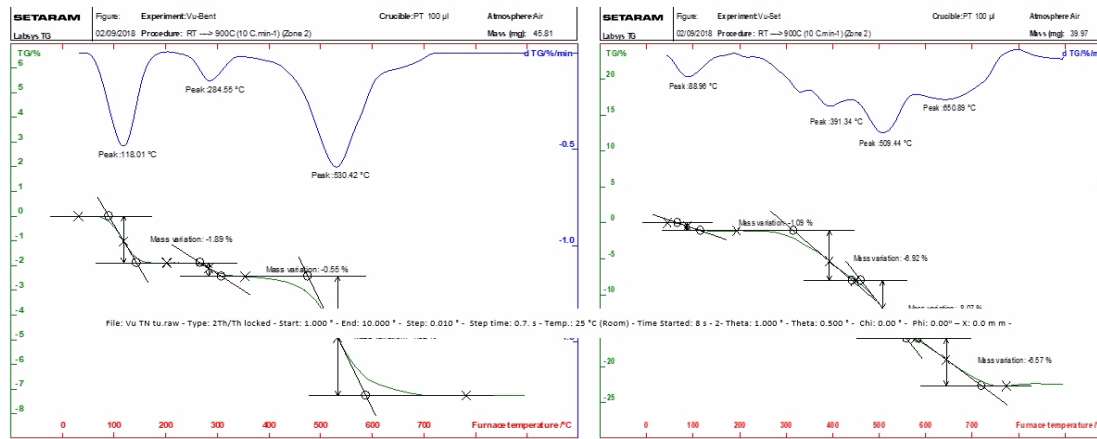


Hình 1: Giản đồ XRD của bent-A và sét hữu cơ điều chế

Giản đồ XRD của bentonit 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 $6,8^\circ$ (trong bent-A) về $4,7^\circ$ (trong sét hữu cơ). Sản phẩm sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} tăng đáng kể từ $12,745\text{\AA}$ (trong bentonit) lên $18,912\text{\AA}$ (trong sét hữu cơ). Như vậy, qua giản đồ XRD chứng tỏ cation hữu cơ đã được chen vào giữa các lớp của bent-A, các kết quả này khá tốt so với các kết quả nghiên cứu của tác giả [4] là $17,957\text{\AA}$.

3.2.2. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

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



Hình 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 chất	Hiệu ứng mất khối lượng			Tổng (%) mất khối lượng
	Nhiệt độ (°C)	(%) mất khối lượng	Quá trình	
Bent-A	50÷150	1,89	Mất nước hấp phụ và nước ẩm	7,26
	250÷350	0,55	Phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	

Mẫu chất	Hiệu ứng mất khối lượng			Tổng (%) mất khối lượng
	Nhiệt độ (°C)	(%) mất khối lượng	Quá trình	
	350÷720	4,82		
Sét hữu cơ	50÷120	1,09	Mất nước hấp phụ và nước ẩm	22,65
	250÷450	6,92	Phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ	
	450÷590	8,07	Phân hủy cháy của cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
	590÷780	6,57		
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập				15,39

Hình 3.2 và bảng 5 cho thấy bent-A có ba hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng 50 - 150°C giảm 1,89% được quy cho quá trình mất nước ẩm của bentonit. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở 250 - 350°C giảm 0,55% trên đường TG được quy cho quá trình mất nước hấp phụ trong bentonit, hiệu ứng thứ ba ở khoảng 350 - 720°C giảm 4,82% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của nhóm –OH.

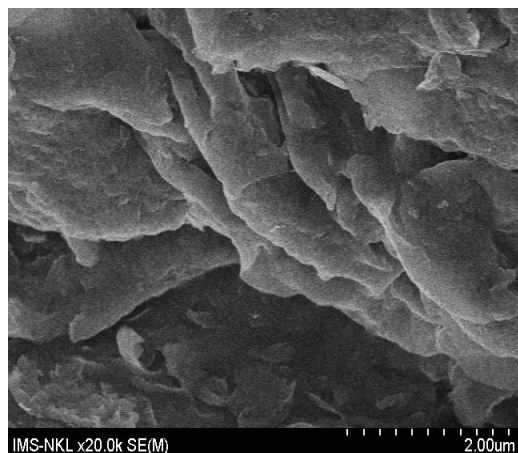
Sét hữu cơ có bốn hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng 50 - 120°C giảm 1,09% được quy cho mất nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng 250 - 450°C giảm 6,92% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của cation

hữu cơ trong các lớp giữa. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba và tư ở 450 - 780°C được quy cho quá trình phân hủy, cháy của nhóm - OH liên kết với cation vô cơ.

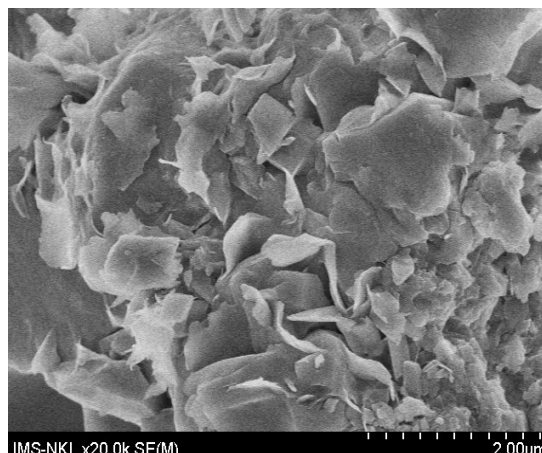
Kết quả phân tích nhiệt cho thấy đối với sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu có hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập khoảng 15,39%. Kết quả này tốt hơn so với kết quả nghiên cứu của tác giả [2]: 14,22% , tác giả [3]: 11,67% và khá phù hợp với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập xác định bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp (15,32%).

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

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



(a)



(b)

Hình 3: Ảnh SEM của bent-A (a) và sét hữu cơ điều chế (b)

Qua ảnh SEM của bent-A và sét hữu cơ nhận thấy có sự khác nhau rõ rệt, từ cấu trúc lớp ít và độ xấp nhỏ đến cấu trúc lớp nhiều và có độ xấp cao, chứng tỏ đã có cation hữu cơ đã tương tác và chèn vào giữa các lớp sét 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 (Ấn Độ) và BTPB trong môi trường nước là nhiệt độ phản ứng 50°C; tỷ lệ khối lượng BTPB/bentonit là 0,5; pH phản ứng bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

Sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 18,912Å, góc 2 θ cực đại ở khoảng 4,7°, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ khoảng 15,39%. Sét hữu cơ có cấu trúc lớp và độ xấp cao.

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. Nguyễn Thị Diệu Cẩm (2011), "Nghiên cứu biến tính bentonit và ứng dụng để hấp phụ, xúc tác phân huỷ các hợp chất phenol trong nước bị ô nhiễm", *Luận án tiến sĩ hoá học, Trường ĐH Khoa học tự nhiên, ĐH Quốc gia Hà Nội*.

2. 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*.

3. 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*.

4. 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.

5. 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.

6. Patel, H.A., Somani, R.S., Bajaj, H.C. and Jasra, R.V. Preparation and Characterization of Phosphonium Montmorillonite with Enhanced Thermal Stability, *Appl. Clay. Sci.*, 2007b: 35: 194–200.

7. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morale, Francisco R. Valenzuela Díaz (2008), "Organoclays: Properties, preparation and applications", *Applied Clay Science*, 42, pp. 8–24.