

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONITE BÌNH THUẬN VỚI HEPTYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

Đến tòa soạn 09-11-2022

Phạm Thị Hà Thanh¹, Nguyễn Chí Công²

¹Trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

²Trường THPT số 1 huyện Mường Khương – tỉnh Lào Cai

Email: thanhpth@tnue.edu.vn; chicongm1@gmail.com

SUMMARY

SYNTHESIS AND STRUCTURAL STUDY OF ORGANOCLOYS FROM BINH THUAN BENTONITE WITH HEPTYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDE

Organoclay is synthesized from bentonite Binh Thuan and heptyltriphenylphosphonium bromide (HTPB) by wet method. The influence of organoclay making process on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion HTPB 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 HTPB: reaction temperature is 50°C, the volume ratio HTPB/bentonite is 0.5, pH reactionis 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, IR, TGA, EDX. The d_{001} and organic content in the respective product is 19,455Å; 16,69%

Keywords: Synthesis, bentonite, heptyltriphenylphosphonium 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 bentonite 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 bentonite với các muối phosphonium đang được

hiều nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam nghiên cứu [2,3,5,6,7]. Tuy nhiên sét hữu cơ tổng hợp từ nguồn bentonite Bình Thuận với heptyl triphenyl phosphonium bromide (HTPB) chưa được nghiên cứu tại Việt Nam. Vì vậy chúng tôi đã đặt ra hướng nghiên cứu điều chế và nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ từ bentonite Bình Thuận với HTPB. Sét hữu cơ điều chế có thể được ứng dụng xử lý chất hữu cơ gây ô nhiễm môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonite Bình Thuận (bent-BT), 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 $C_{25}H_{30}PBr$ ($M = 441,4$ g/mol) heptyl triphenyl phosphonium bromide (HTPB). Các hóa chất khác: HCl 0,1N, NaOH 0,1N, $AgNO_3$ 0,1N.

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 $0,01^\circ$. Phổ hồng ngoại (IR) của các mẫu được đo trên máy FTIR Affinity – 1S (Nhật Bản) bằng cách ép viên với KBr. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy phân tích nhiệt Labsys TGDSC 1600, Setaram, Pháp, ở điều kiện: nhiệt độ phòng đến $900^\circ C$, tốc độ gia nhiệt $10^\circ C/phút$ trong chén platin 100 microlit, khí quyển không khí với lưu lượng 2,5 lit/h tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của các mẫu được đo trên máy S-4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2. Tổng hợp sét hữu cơ

Qua tham khảo một số tài liệu [1,2,3,4], chúng tôi đã tiến hành khảo sát yếu tố tỉ lệ khối lượng giữa HTPB/bentonite (HTPB/bent-BT) với các tỉ lệ: 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 trong quá trình tổng hợp sét hữu cơ. Quá trình khảo sát được tiến hành như sau: cho 1,0 gam bent-BT vào trong cốc

thủy tinh 250mL chứa 100mL nước, khuấy đều rồi ngâm trương nở trong khoảng 24 giờ, cho bentonite trương nở tối đa tạo huyền phù bentonite 1%. Muối HTPB được khuấy tan đều trong 50mL nước ở nhiệt độ thường theo tỉ lệ khối lượng khảo sát. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối HTPB vào dung dịch chứa huyền phù bentonite 1%, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH 0,1M đến giá trị pH = 9, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ $50^\circ C$ trong thời gian 4 giờ trên máy khuấy từ gia nhiệt. Sau 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 HTPB dư và ion Br^- , kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1N. Sản phẩm được làm khô trong 48 giờ ở $80^\circ C$, nghiền mịn, thu được sét hữu cơ.

Các mẫu sét hữu cơ điều chế đã được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phương pháp phân tích nhiệt (TGA) và phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng HTPB/bent-BT

Sét hữu cơ được điều chế theo quy trình mục 2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng HTPB/bent-BT đến giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng HTPB/bent-BT đến giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Tỷ lệ khối lượng HTPB/bent-BT	bent-BT	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
d_{001} (Å)	12,018	18,138	18,554	18,771	19,455	19,413
Tổng (%) mất khối lượng	14,36	21,14	24,27	27,35	31,05	30,12
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	6,78	9,91	12,99	16,69	15,76

Từ kết quả ở Bảng 1 cho thấy sét hữu cơ điều chế được có giá trị d_{001} tăng lên từ 12,018Å (bent-BT) đến khoảng giá trị 18,138Å ÷ 19,455Å (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 19,455Å, tuy nhiên giá trị này lại giảm dần khi khối lượng tăng từ 0,5 ÷ 0,6 gam. Đồng thời hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ cũng tăng lên khi tăng tỉ lệ khối

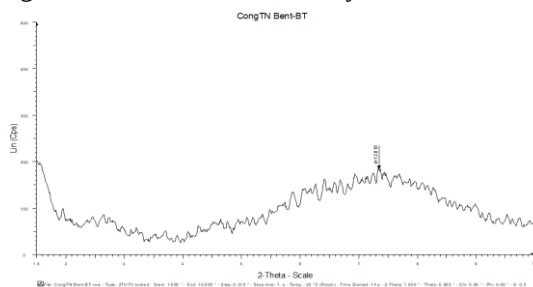
lượng từ 0,2 ÷ 0,5, đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5 với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập là 16,69% nhưng khi tăng tỉ lệ khối lượng lên từ 0,5 ÷ 0,6 gam thì hàm lượng (%) cation xâm nhập lại hơi giảm về giá trị 15,76%

Vì vậy chúng tôi chọn mẫu sét hữu cơ có tỉ lệ khối lượng HTPB/bent-BT là 0,5 để nghiên cứu cấu trúc và khảo sát khả năng hấp phụ metylen xanh trong môi trường nước

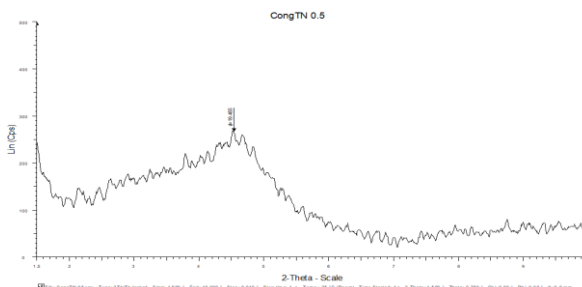
3.2. Nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ

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

Giản đồ XRD của bent-BT và sét hữu cơ điều chế được trình bày trên Hình 1. Kết quả cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã dịch chuyển từ $7,3^\circ \div 7,4^\circ$



a)



b)

Hình 1: Giản đồ XRD của bent-BT (a) và sét hữu cơ điều chế (b)

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

Phổ hồng ngoại của bent-BT, HTPB và sét hữu cơ được trình bày trên Hình 2a. Kết quả cho thấy phổ hồng ngoại của bent-BT và sét hữu cơ điều chế đều xuất hiện các nhóm phổ đặc trưng cho bentonite như: nhóm vân phổ có số sóng ở vùng $3500 \div 3700 \text{ cm}^{-1}$ được qui cho dao động hóa trị của nhóm OH liên kết với các cation Al^{3+} , Mg^{2+} trong bát diện, dao động này có cực đại ở số sóng 3624 cm^{-1} . Nhóm vân phổ có số sóng ở vùng $3200 \div 3500 \text{ cm}^{-1}$ được qui cho dao động hóa trị của nhóm OH trong phân tử nước tự do. Nhóm vân phổ có vùng phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O trong tứ diện ở khoảng số sóng $1036 \div 1115 \text{ cm}^{-1}$. Ngoài ra còn có dao động hóa trị của liên kết Al-O trong bát diện ở số sóng 914 cm^{-1} [1,9,10].

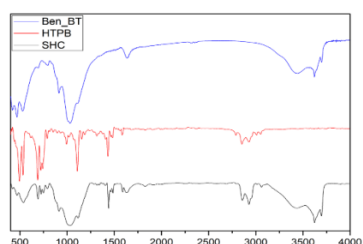
(trong bent-BT) về $4,6^\circ \div 4,7^\circ$ (trong sét hữu cơ). Giá trị d_{001} đã tăng từ $12,018 \text{ \AA}$ (trong bent-BT) lên giá trị $19,455 \text{ \AA}$ (trong sét hữu cơ).

Như vậy qua giản đồ XRD cho thấy đã có cation hữu cơ chèn vào giữa các lớp của bent-BT làm khoảng cách d_{001} tăng lên.

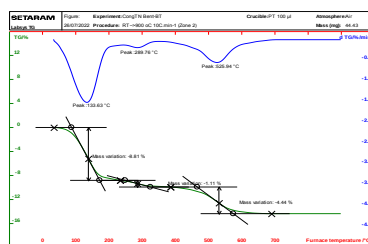
Hình 2a cũng cho thấy trên phổ hồng ngoại của HTPB và sét hữu cơ đều xuất hiện các vùng phổ đặc trưng cho cation hữu cơ như: Các vân phổ ứng với số sóng từ $3045 \div 3080 \text{ cm}^{-1}$ được qui cho dao động hóa trị của các liên kết C-H vòng thơm. Các vân phổ ứng với số sóng từ $2793 \div 2968 \text{ cm}^{-1}$ được qui cho dao động hóa trị của nhóm CH_3 và CH_2 trong gốc ankyl. Vân phổ ứng với số sóng 1437 cm^{-1} được qui cho dao động hóa trị của liên kết P-phenyl trong phổ hồng ngoại của HTPB và dịch chuyển về 1440 cm^{-1} trong phổ hồng ngoại của sét hữu cơ điều chế [1]. Điều này cho thấy đã có mặt của HTPB trong sét hữu cơ điều chế.

3.2.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

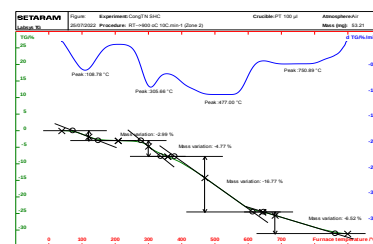
Kết quả phân tích nhiệt của mẫu bent-BT và sét hữu cơ điều chế được trình bày trong Hình 2(b,c) và Bảng 2.



(a)



(b)



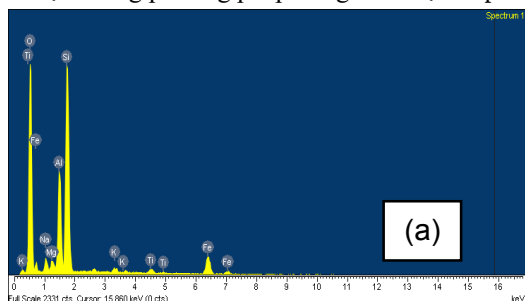
(c)

Hình 2: Phổ hồng ngoại của bent-BT, HTPB và sét hữu cơ (a) và giản đồ phân tích nhiệt của bent-BT và sét hữu cơ (b, c)

Bảng 2: Kết quả phân tích gián đồ nhiệt của bent-BT và sét hữu cơ

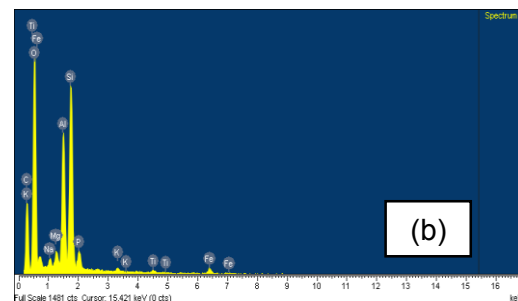
Mẫu khảo sát	Hiệu ứng mất khối lượng			Tổng (%) mất khối lượng
	Nhiệt độ (°C)	(%) mất khối lượng	Quy kết cho quá trình	
Bent-BT	80 ÷ 140	8,81	Mất nước ẩm và nước hấp phụ	14,36
	250 ÷ 350	1,11	Phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
	450 ÷ 570	4,44		
Sét hữu cơ	80 ÷ 150	2,99	Mất nước ẩm và nước hấp phụ	31,05
	290 ÷ 350	4,77	Phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ	
	390 ÷ 630	16,77	Phân hủy cháy của cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
	650 ÷ 800	6,52		
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập				16,69

Kết quả phân tích nhiệt cho thấy với sét hữu cơ điều chế có hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập là khoảng 16,69%. Kết quả này khá phù hợp với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập xác định bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp.



3.2.4. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) của mẫu bent-BT và sét hữu cơ được trình bày trong Hình 3.



Hình 3: Hình ảnh EDX của bent-BT (a) và sét hữu cơ (b)

Đối với bent-BT, hàm lượng % các nguyên tố O (69,95%), Na(1,75%), Mg(1,07%), Al(7,62%), Si(16,44%), P(0%), C(0%), K(0,35%), Ti(0,45%), Fe(2,36%).

Đối với sét hữu cơ, hàm lượng % các nguyên tố O (42,68%), Na(0,27%), Mg(0,42%), Al(4,04%), Si(7,14%), P(0,74%), C(43,31%), K(0,31%), Ti(0,13%), Fe(0,95%).

Từ kết quả trên cho thấy trong các mẫu bent-BT và sét hữu cơ đều xuất hiện các pic đặc trưng của O, Si, Al, Fe, Na, K...

Trong mẫu sét hữu cơ còn có các pic đặc trưng của P, C. Điều này chứng tỏ trong sét hữu cơ điều chế có mặt của hợp chất hữu cơ. Thành phần phần trăm của các nguyên tố trong mẫu sét hữu cơ thu được tương đối phù hợp với lý thuyết.

3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ của sét hữu cơ

3.3.1. Xây dựng đường chuẩn của metylen xanh

Đường chuẩn của metylen xanh được trình bày trên Hình 4a. Kết quả cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát độ hấp thụ quang phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ metylen xanh. Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh có dạng:

$$y = 0,0775x - 0,0551 \text{ với } R^2 = 0,9985$$

3.3.2. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của bent-BT và sét hữu cơ được trình bày trên Hình 4b.

Kết quả cho thấy trong khoảng thời gian khảo sát từ 15 ÷ 100 phút, dung lượng hấp phụ metylen

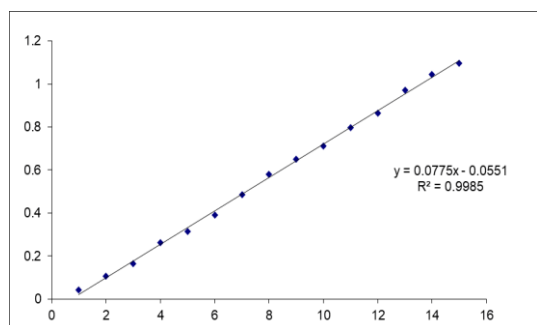
xanh của bent-BT và sét hữu cơ đều tăng theo thời gian. Dung lượng hấp phụ metylen xanh đối với sét hữu cơ (tăng từ 12,5 ÷ 43,1mg/g) cao hơn nhiều so với bent-BT (từ 4,8 ÷ 10,95 mg/g).

Đối với sét hữu cơ sau 75 phút dung lượng hấp phụ đã dần ổn định nhưng đối với bent-BT sau 90 phút dung lượng hấp phụ mới dần ổn định. Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ metylen xanh của sét hữu cơ là 75 phút và của bent-BT là 90 phút.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng của bent- BT và sét hữu cơ được trình bày trên Hình 4c.

Kết quả cho thấy trong khoảng khối lượng khảo sát, khi tăng khối lượng vật liệu thì hiệu suất hấp phụ metylen xanh tăng và dung lượng hấp phụ giảm. Điều này có thể giải thích là khi tăng khối



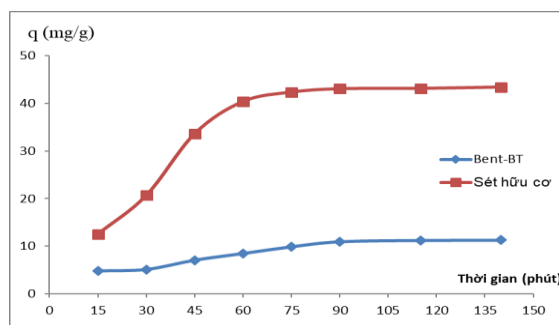
a) Đường chuẩn của metylen xanh

lượng vật liệu hấp phụ, sẽ làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ do đó dung lượng hấp phụ giảm và hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng từ 0,02 gam ÷ 0,05 gam thì hiệu suất hấp phụ tăng mạnh nhưng khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,06 gam ÷ 0,10 gam thì hiệu suất hấp phụ thay đổi không nhiều và tương đối ổn định (quá trình hấp phụ đã đạt cân bằng). Do vậy chúng tôi lựa chọn khối lượng của bent-BT, sét hữu cơ là 0,05 gam để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

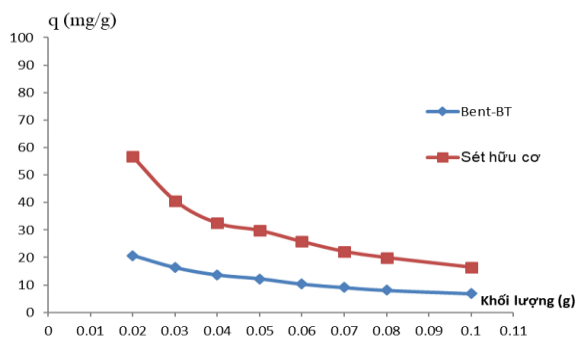
3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ metylen xanh

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ của bent- BT và sét hữu cơ được trình bày trên Hình 4d.

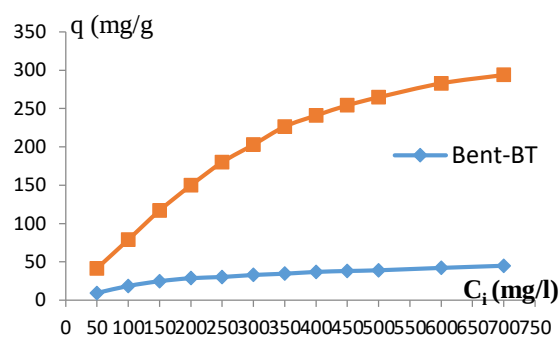
Kết quả khảo sát cho thấy trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của metylen xanh thì dung lượng hấp phụ tăng, còn hiệu suất hấp phụ giảm. Điều này phù hợp với lý thuyết.



b) Sự phụ thuộc của dung lượng và hiệu suất hấp phụ vào thời gian



c) Ảnh hưởng của khối lượng bent-BT, sét hữu cơ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ metylen xanh

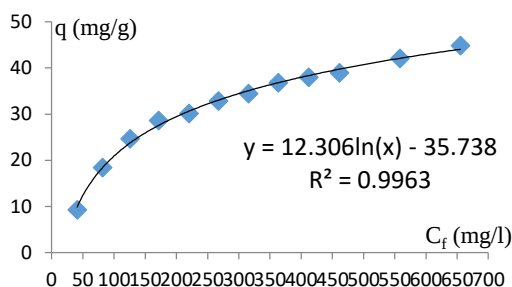


d) Ảnh hưởng nồng độ đầu của metylen xanh đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ của sét hữu cơ

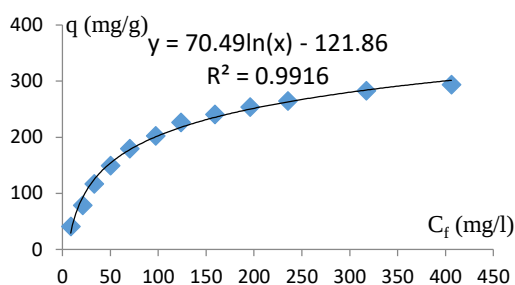
Hình 4: Kết quả khảo sát hấp phụ của sét hữu cơ

3.3.5. Khảo sát dung lượng hấp phụ metylen xanh theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

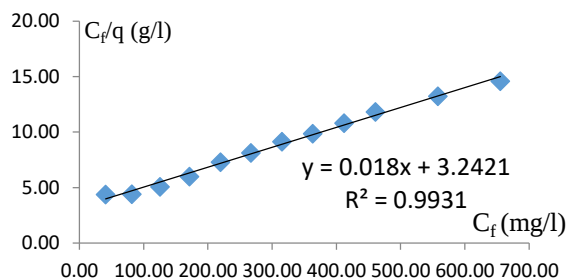
Từ kết quả ở Hình 4d đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của bent-BT và sét hữu cơ được chỉ ra trên hình 5:



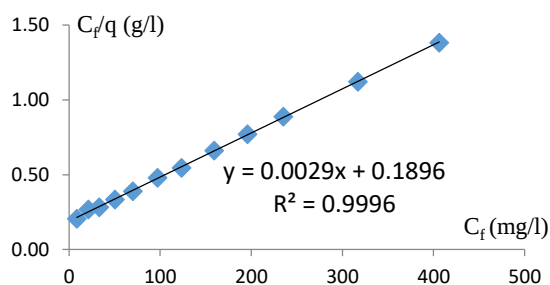
a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của bent-BT đối với metylen xanh



c) Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của sét hữu cơ đối với metylen xanh



b) Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với sự hấp phụ metylen xanh của bent-BT



d) Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với sự hấp phụ metylen xanh của sét hữu cơ

Hình 5: Khảo sát dung lượng hấp phụ metylen xanh theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Từ phương trình tuyến tính Langmuir hình 5b và hình 5d chúng tôi tính được các thông số cân bằng hấp phụ như sau: Đối với mẫu bent-BT dung lượng hấp phụ cực đại là 55,56 (mg/g) và hằng số Langmuir(b) là 0,0056. Còn với mẫu sét hữu cơ dung lượng hấp phụ cực đại là 344,83 mg/g và hằng số Langmuir(b) là 0,015. Các kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả khá tốt sự hấp phụ của bent-BT và sét hữu cơ đối với metylen xanh, điều này được thể hiện qua hệ số hồi quy của các phương trình khá cao đều lớn hơn 0,99.

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 bentonite Bình Thuận (bent-BT) và HTPB trong môi trường nước là nhiệt độ phản ứng 50°C; tỷ lệ khối lượng HTPB/bent-BT 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 19,455Å, góc 2 θ cực đại ở khoảng 4,6°, hàm

lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ khoảng 16,69%.

Bent-BT sau khi được biến tính bằng muối photphoni bậc bốn tạo sét hữu cơ có khả năng hấp phụ metylen xanh tốt hơn nhiều so với bent-BT khi chưa biến tính. Điều đó được thể hiện qua dung lượng hấp phụ cực đại của sét hữu cơ rất cao ($q_{\max} = 344,83$ mg/g), còn của bent-BT thấp ($q_{\max} = 55,56$ mg/g). Từ giá trị b tính được cho thấy quá trình hấp phụ của sét hữu cơ đối với metylen xanh là thuận lợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Hoàng Hương, (2016). Nghiên cứu điều chế sét hữu cơ từ bentonit Ấn Độ với etyltriphenylphotphoni 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 etyltriphenylphotphoni bromua.

Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, **22(4)**, 121-126.

[3] Phạm Thị Hà Thanh, (2018). So sánh cấu trúc của sét hữu cơ tổng hợp từ etyltriphenyl photphoni bromua với bentonit (Ấn Độ) và bentonit (Bình Thuận). *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học*, **23(1)**, 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 photphoni bromua và bước đầu nghiên cứu cấu trúc. *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học*, **24(1)**, 169-174.

[5] Keiji Saitoh, Kenji Ohashi, Kiichi Hasegawa, Joji Kadota, Hiroshi Hirano, (2014). Effect of Organo-bentonites Modified with Novel Quaternary Phosphonium Salt on the Properties of Acid Anhydride-cured Epoxy Resin/Clay Nanocomposites. *Clays and Clay Minerals*, **62**,13-19.

[6] Kenan Cinku, Bruak Baysal, (2014). Investigation of adsorption behavior of

phosphonium salts onto Na-Montmorillonite. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **50(2)**, 417-432.

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

[8] Patel H. A., Rajesh S. Somani and Hari C. Bajaj, (2007). Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Applied Clay Science*, **35(3-4)**,194-200.

[9] 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*, **92**, 1004-1008.

[10] 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(3-4)**, 194-200.