NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC CỦA SÉT HỮU CƠ ĐIỀU CHẾ TỪ BENTONIT (THANH HÓA) VÀ TETRAĐECYLTRIMETYL AMONI BROMUA

Đến tòa soạn 24 - 12 - 2015

Phạm Thị Hà Thanh, Bùi Huy Quang, Lê Thị Hoàng Hương
Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

INVESTIGATION ON THE PROCESS OF SYNTHESIS ORGANOCLAYS FROM BENTONITE (THANH HÓA) AND TETRADECYLTRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE

Organoclay synthesis from bentonite (Thanh Hoa) and tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TĐTM) in water solvent is studied by the methods as XRD, IR, TGA, SEM. In optimal conditions examined: reaction temperature of 50^0C, the volume ratio of TĐTM/bentonite = 0.5, 4h reaction time and pH = 9. In these conditions, the d_{001} and organic content in the product respective is 37.967Å, 32.33%. IR method showed that the TĐTM had been in the organoclay. SEM images showed that the organoclay synthesis layer structure and high porosity.

Keywords: *Bentonite, tetrađecyltrimetyl amoni bromua, sét hữu cơ, cấu trúc.*

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, ô nhiễm môi trường đang là vấn đề quan tâm của toàn nhân loại, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước. Việc sử dụng than hoạt tính và zeolit làm chất hấp phụ bị hạn chế bởi kích thước mao quản nhỏ dẫn đến không phù hợp cho quá trình hấp phụ các chất có kích thước lớn hơn về cấu trúc.

Bentonit với các phương pháp xử lý khác nhau có thể thu được vật liệu có khả năng hấp phụ, trao đổi ion tốt hơn bentonit bằng cách biến tính bằng axit, bằng kiềm, bằng nhiệt hay làm thay đổi kích thước mạng của bentonit bằng các cation vô cơ, hữu cơ....

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát một số yếu tố: nhiệt độ, tỉ lệ khối lượng, pH, thời gian phản ứng của quá trình điều

chế sét hữu cơ từ bentonit (Thanh Hóa) (bent-TH) với tetrađecyltrimetyl amoni bromua (TĐTM) [1]. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng một số phương pháp (phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp phân tích nhiệt, ảnh hiển vi điện tử quét) để nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ điều chế ở điều kiện đã lựa chọn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonit (Thanh Hóa) đã qua sơ chế. Tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối amoni bậc bốn: $C_{17}H_{38}BrN$ (M=336,4 g/mol) tetrađecyltrimetyl amoni bromua (TĐTM) (Sigma-Aldrich). Các hóa chất khác: HCl, NaOH, $AgNO_3$ đều là loại PA.

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 (Kα) = 0,154056nm, khoảng ghi 2θ = $0,5^o \div 10^o$, tốc độ $0,01^o$ tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu sét hữu cơ được đo trên máy D8 Advanced Bruker (CHLB Đức) với anot Cu có λ (Kα) = 0,154056nm, khoảng ghi 2θ = $0,5^o \div 10^o$, tốc độ $0,01^o$; 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), khoảng nhiệt độ làm việc từ nhiệt độ phòng đến 800^oC, tốc độ nâng nhiệt 10^oC/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

Sét hữu cơ điều chế từ bent-TH và TĐTM theo quy trình [2]: cho bentonit vào nước, khuấy trong 2 giờ cho trương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Dung dịch muối TĐTM được khuấy tan đều trong 50ml nước nóng ở khoảng nhiệt độ $40^oC \div 50^oC$ theo tỉ lệ khối lượng TĐTM/bentonit là 0,5. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối TĐTM vào bình phản ứng chứa huyền phù bentonit 1%, điều chỉnh pH dung dịch bằng 9. Tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 50^oC và 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 ở nhiệt độ khoảng $40^oC \div 50^oC$ để loại bỏ TĐTM 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 sét hữu cơ.

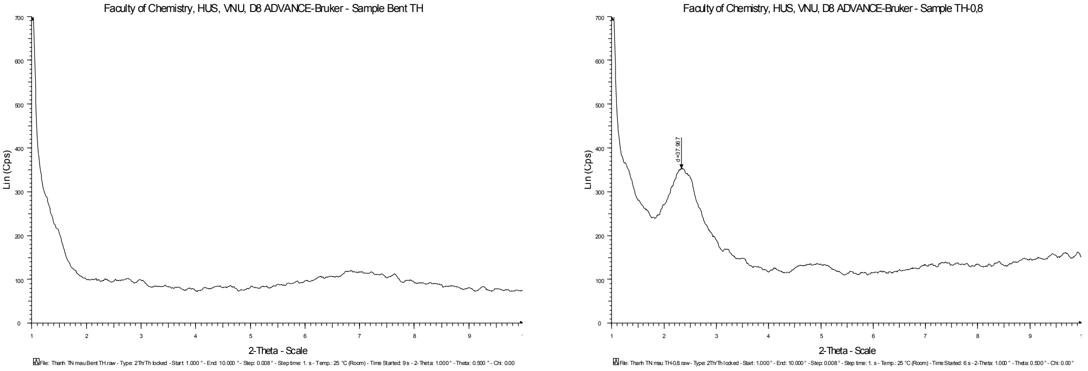
Nghiên cứu mẫu sét hữu cơ điều chế ở điều kiện đã khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ

hấp thụ hồng ngoại (IR), phương pháp phân tích nhiệt (TGA) và phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM).

3. KẾT QUẢ

3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Giản đồ XRD của bentonit và sét hữu cơ tương ứng được trình bày trên hình 1.



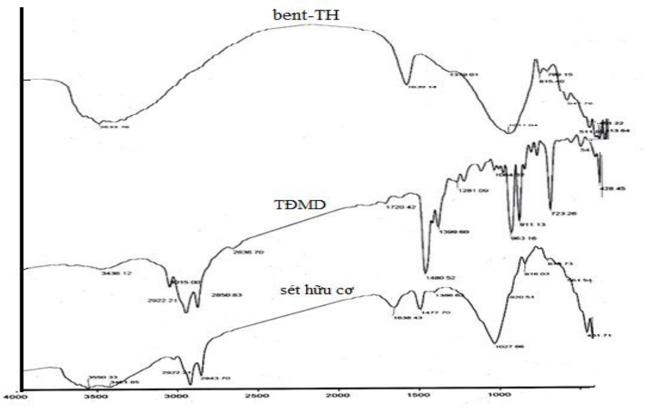
a) b)

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

Kết quả cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã dịch chuyển mạnh từ $6^o \div 7,4^o$ (trong bent-TH) về khoảng $2,3^o$ (trong sét hữu cơ). Giá trị d_{001} đã tăng mạnh lên 37,967Å (trong sét hữu cơ). Bằng giản đồ XRD chứng tỏ cation hữu cơ đã được chèn vào giữa các lớp của bent-TH làm cho khoảng cách cơ bản được tăng lên đáng kể.

3.2. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại

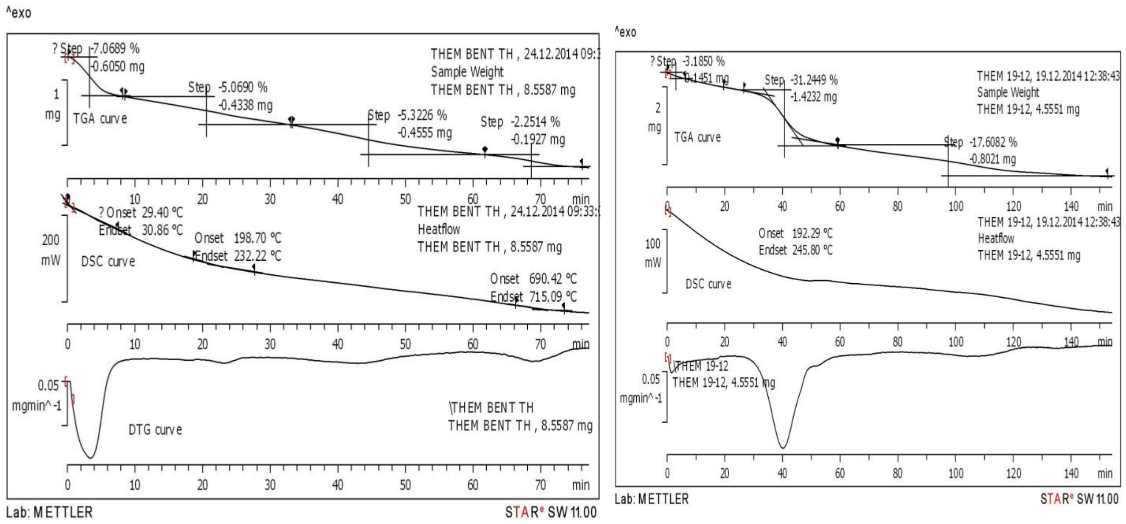
Phổ hấp thụ hồng ngoại của bent-TH, TĐTM và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được trình bày trên hình 2.



Hình 2: Phổ hồng ngoại của bent-TH, TĐTM và sét hữu cơ điều chế

Từ hình 2 cho thấy trên cả 2 (ben TH và sét hữu cơ) phổ đều xuất hiện các nhóm phổ đặc trưng cho bentonit như: nhóm phổ ở vùng $3500cm^{-1} \div 3700cm^{-1}$ đặc

trưng 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 tiểu ở số sóng $3533cm^{-1} \div 3550cm^{-1}$. Nhóm phổ ở vùng $1638cm^{-1} \div 1639cm^{-1}$ đặc trưng cho dao động hoá trị và dao động biến dạng của nhóm OH trong phân tử nước tự do. Cả hai phổ có vùng phổ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-O trong tứ diện ở khoảng $1012cm^{-1} \div 1027cm^{-1}$.



a) *b)*

Hình 3: Giản đồ phân tích nhiệt của bent-TH (a) và của sét hữu cơ (b)

Hình 2 cũng cho thấy trên phổ hồng ngoại của TĐTM và sét hữu cơ đều xuất hiện các vùng phổ đặc trưng cho cation hữu cơ như: dao động hóa trị của nhóm CH_3 và CH_2 của gốc ankyl ở vùng tần số $2844cm^{-1} \div 2922cm^{-1}$, dao động hóa trị của liên kết C-N ở vùng $1478cm^{-1} \div 1480cm^{-1}$.

Điều này cho thấy đã có mặt của TĐTM trong sét hữu cơ điều chế.

3.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

Bảng 1: Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của bent-TH và sét hữu cơ điều chế

Mẫu	**Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất và thứ hai**			**Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba**			**Tổng (%) mất khối lượng**
	Nhiệt độ (^oC)	(%)	Quá trình	Nhiệt độ (^oC)	(%)	Quá trình	
Bent-TH	29,4÷30,86	7,07	Mất nước ẩm	250÷700	7,58	Phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	19,72
	198,7÷232,22	5,07	Mất nước hấp phụ				

Mẫu	**Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất và thứ hai**			**Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba**			**Tổng (%) mất khối lượng**
	Nhiệt độ (^oC)	(%)	Quá trình	Nhiệt độ (^oC)	(%)	Quá trình	
Sét hữu cơ	25÷31	3,19	Mất nước ẩm	250÷700	17,61	Phân hủy cháy của cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	52,05
	192,3÷245,8	31,25	Phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ				
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập							32,33

Giản đồ phân tích nhiệt của bent-TH, sét hữu cơ điều chế và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ được trình bày ở hình 3 và bảng 1.

Hình 3 và bảng 1 cho thấy trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu bentonit có ba hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng nhiệt độ $25^oC÷31^oC$ giảm 7,07% được quy cho quá trình mất nước ẩm của bentonit. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng nhiệt độ 198^oC ÷232 giảm 5,07% trên đường TG được quy cho quá trình mất nước hấp phụ trong bentonit. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba ở khoảng nhiệt độ $250^oC÷700^oC$ giảm 7,58% được quy cho quá trình phân hủy OH liên kết với cation vô cơ trong bentonit

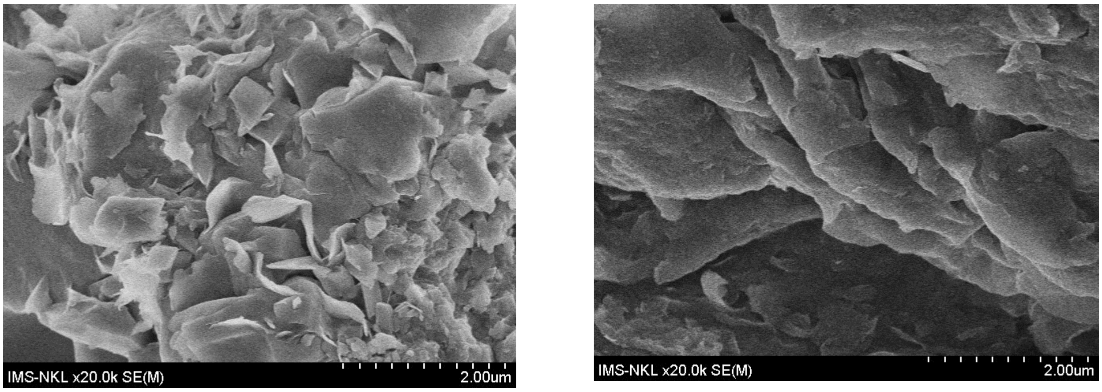
Bên cạnh đó trên giản đồ phân tích nhiệt của sét hữu cơ điều chế cũng có ba hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng nhiệt độ $25^oC÷31^oC$ giảm 3,19% được quy cho quá trình mất nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng nhiệt độ 200^oC ÷ 250^oC giảm 31,25% được quy cho quá trình phân hủy - cháy của các cation hữu cơ hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba ở khoảng nhiệt độ $250^oC÷700^oC$ giảm 17,61% được quy cho quá trình phân hủy - cháy của các cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và quá trình phân hủy OH liên kết với cation vô cơ trong bentonit

Kết qủa 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 32,33÷36,21%.

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

Ảnh SEM của bent-TH và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được trình bày trên hình 4.

Qua ảnh SEM của bent-TH và sét hữu cơ nhận thấy có sự khác nhau rõ rệt, sét hữu cơ điều chế có cấu trúc lớp và có độ xốp khá cao. Điều này chứng tỏ đã có cation hữu cơ chèn vào giữa các lớp sét.



a) *b)*

Hình 4: Ảnh SEM của bent–TH (a); Ảnh SEM của sét hữu cơ điều chế (b)

4. KẾT LUẬN

Sét hữu cơ được điều chế ở nhiệt độ $40^oC \div 50^oC$, theo tỉ lệ khối lượng TĐTM/bentonit là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ đã được nghiên cứu bằng các phương pháp: phương pháp nhiễu xạ tia X, phương pháp phổ hồng ngoại, phương pháp phân tích nhiệt, phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM*)* cho thấy đã điều chế được sét hữu cơ có cấu trúc lớp, giá trị d_{001} là 37,967Å, hàm lượng cation xâm nhập là 32,33%. Với cấu trúc như vậy sét hữu cơ điều chế có thể ứng dụng hấp phụ hợp chất hữu cơ có kích thước lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thị Hà Thanh, Trần Anh Vũ, Lã Mạnh Cường (2015), *Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit (Thanh Hóa) và tetređecyltrimetyl amoni bromua*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 20, số 3, tr.338-343.

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. Quách Đăng Triều (2003*), Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng vật liệu nano-polyme-composite,* Báo cáo tổng kết đề

tài cấp Nhà nước mã số KC.02.07, Hà Nội.
4. Boulet P., Greenwell H.C., Stackhouse S., Coveney P.V.(2006),"*Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations*", Journal of Molecular Structure: Theochem, 762, pp. 33 - 48.
5. 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.
6. Breen C. (1999), *The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites*, Applied Clay Science, 15, pp. 187-219.
7. Boulet P., Greenwell H.C., Stackhouse S., Coveney P.V. (2006), *Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations,* Journal of Molecular Structure: Theochem, 762, pp. 33-48.
8. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morales, Francisco R.Valenzuela Diaz (2008), *Organoclays: Properties, preparation and application*, Applied clay science, clay- 01421 **17.**
9. Feng X., Hu G., Meng X., Ding Y., Zhang S., Yang M. (2009), *"Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyltrimethylammonium bromide*", Applied Clay Science, 45, pp. 239-243.
10. 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.
11. Kozak M., Domba L. (2004), *"Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite"*, J. Phys. Chem. Solids*.,* 65, pp. 441–445.
12. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morale, Francisco R. Valenzuela Díaz (2008), *"Organoclays: Properties, preparation and applications*", Applied Clay Science, 42, pp. 8–24.
13. Michael Alexandre, Philippe Dubois (2000), "*Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials*", Materials Science and Engineering, 28, pp. 1-63.
14. Yilmaz N., Yapar S. (2004), *"Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites"*, Appl. Clay Sci*.,* 27, pp. 223–228.
15. *Yunfei Xi (2006), Synthesis, Characterisation and Application of Organoclays,* Doctor of philosophy, Polymer Chemical Engineering, China.