

TỔNG HỢP SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONIT (THANH HÓA) VỚI ETYLTRIPHENYL PHOTPHONI BROMUA

Đến tòa soạn 30 - 8 - 2017

Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Giang Long

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

SUMMARY

SYNTHESIS ORGANOCLAYS FROM BENTONITE (THANH HOA) WITH ETHYLTRIPHENYL PHOSPHONIUM BROMIDE

Organoclay is synthesized from bentonite (Thanh Hoa) 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 (India) and MTPB: reaction temperature is 50 °C, the volume ratio ETPB/bentonite is 0.5, pH of the solution 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, IR, TGA, SEM. The d_{001} and organic content in the respective product is 17.957 Å, 11,67%. IR method showed that the ETPB is in the organoclay. SEM images showed that the organoclay synthesis has layer structure and high porosity.

Keywords: *Bentonite, ethyltriphenyl phosphonium bromide, organoclay, structure, basal spacing.*

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. Trước những hạn chế đó việc nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc của sét hữu cơ từ bentonit [7], [8] đã và đang được nghiên cứu. Đặc biệt sét hữu cơ tổng hợp từ bentonit với các muối photphoni bậc bốn đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu [3], [4], [5], [6], [9].

Ở Việt Nam việc tổng hợp sét hữu cơ từ muối photphoni bậc bốn: etyltriphenyl photphoni bromua cũng đã được nghiên cứu [1], [2], nhưng chưa được tổng hợp từ nguồn bentonit Thanh Hóa.

Vì vậy dựa trên các kết quả nghiên cứu của các tác giả [1], [2], chúng tôi lựa chọn điều kiện để tổng hợp sét hữu cơ từ bentonit Thanh Hóa (bent-TH) với etyltriphenyl photphoni bromua (ETPB). Các kết quả nghiên cứu hi vọng sẽ mở ra hướng ứng dụng xử lý nước thải trong công nghiệp từ nguồn tài nguyên sẵn có trong nước.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonit (Thanh Hóa) (bent-TH) đã qua sơ chế. Tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối photphoni bậc bốn: etyltriphenyl photphoni bromua (ETPB) $C_{20}H_{20}PBr$ ($M=371$ g/mol) (Sigma-Aldrich). Các hóa chất khác: NaOH 0,1 M, $AgNO_3$ 0,1 M (P.A).

Thiết bị: 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 ($K\alpha$) = 0,154056 nm, khoảng ghi $2\theta = 0,5^\circ \div 10^\circ$, tốc độ $0,01^\circ/s$. Phổ hồng ngoại của các mẫu được ghi trong vùng $400 \div 4000\text{ cm}^{-1}$ trên máy GX-PerkinElmer-USA, tại khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Giảm đồ phân tích nhiệt được ghi ở khoảng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 800°C , tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút , trong môi trường không khí tại khoa Hóa học, Trường Đại học Sư

phạm, Đại học Thái Nguyên và Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. 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.

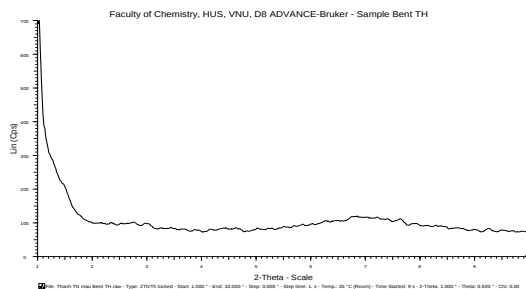
2.2. Tổng hợp sét hữu cơ

Sét hữu cơ được tổng hợp theo quy trình: cho 1,0 gam bent-TH vào 100 ml nước, khuấy trong $4 \div 5$ giờ, để yên trong 24 giờ cho trương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Cho 0,5 gam ETPB được khuấy tan hoàn toàn trong 50 ml nước ở nhiệt độ $40 \div 50^\circ\text{C}$. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối ETPB vào huyền phù bentonit 1%, điều chỉnh pH của dung dịch phản ứng bằng dung dịch NaOH 0,1M đến giá trị pH = 9, tiếp tục khuấy ở nhiệt độ 50°C , trong 4 giờ trên máy khuấy từ. Sau thời gian phản ứng, hỗn hợp được để ổn định trong 12 giờ tại nhiệt độ phòng. Sản phẩm được lọc, rửa với nước cất để loại bỏ ETPB, ion bromua dư, kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Sản phẩm được sấy khô ở 80°C trong 2 ngày, sau đó nghiền mịn thu được sét hữu cơ [1], [2], [4]. Đánh giá sản phẩm sét hữu cơ thu được bằng phương pháp 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).

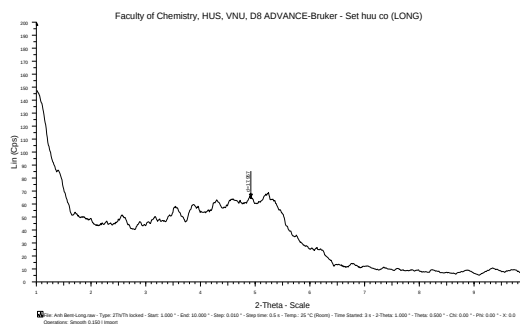
3. KẾT QUẢ

3.1. 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: Giảm đồ XRD của mẫu bent-TH (a) và sét hữu cơ điều chế (b)

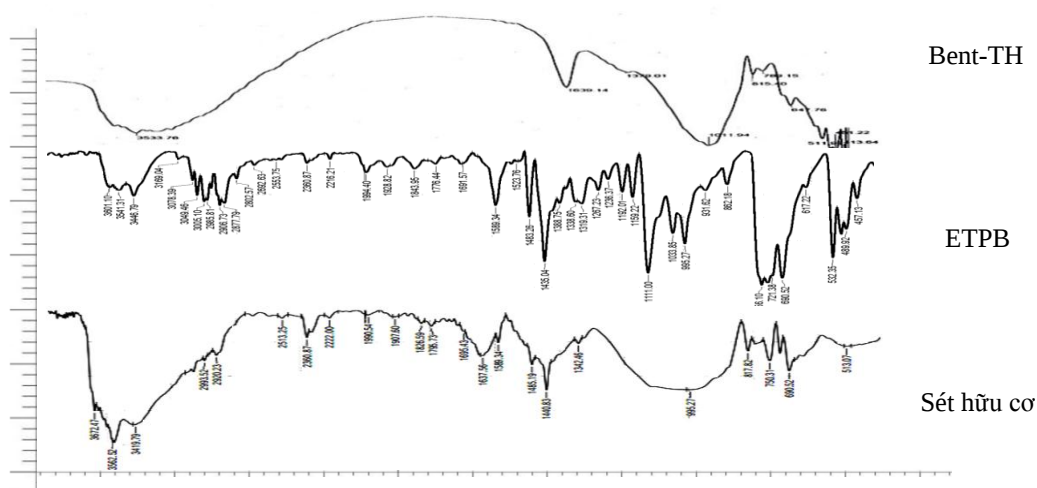
Kết quả cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã chuyển từ $6,5^\circ \div 7,8^\circ$ (trong bent-TH) về khoảng $4,6^\circ \div 5,4^\circ$ (trong sét hữu cơ). Sản phẩm sét hữu cơ điều chế được có cấu trúc lớp với khoảng cách $d_{001} = 17,957 \text{ \AA}$. Cùng tổng hợp sét hữu cơ với ETPB, tác giả [1] tổng hợp được mẫu vật liệu với giá trị $d_{001} = 19,089 \text{ \AA}$ (bentonit Ấn Độ), tác giả [2] tổng hợp được mẫu vật liệu với giá trị $d_{001} = 18,367 \text{ \AA}$ (bentonit Bình Thuận – Việt Nam).

Như vậy, qua giảm 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, các kết quả này hơi kém hơn so với kết quả nghiên cứu của các tác giả [1], [2]. Điều này có thể do nguồn bentonit Thanh Hóa mới qua sơ chế nên hàm lượng montmoriolit chưa cao.

3.2 Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của bent-TH, ETPB và sét hữu cơ điều chế được trình bày trên hình 2.



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

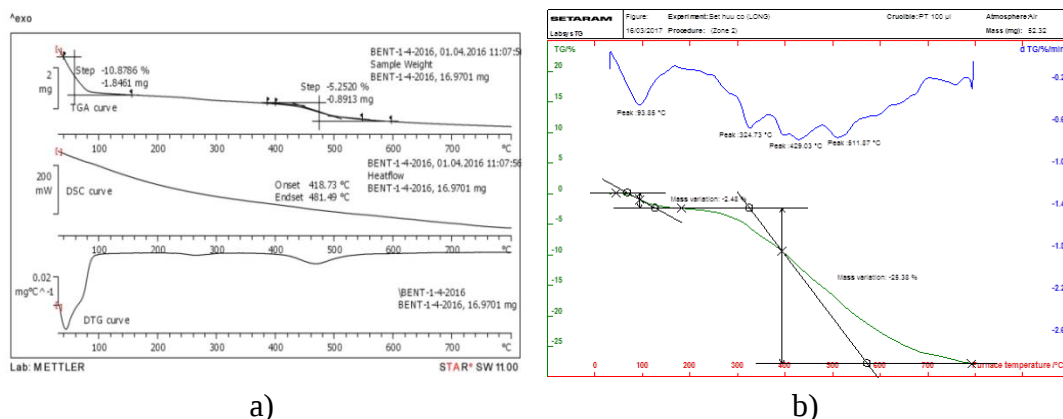
Kết quả cho thấy trên cả 2 phổ của bent-TH và sét hữu cơ điều chế đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho bent-TH như: vùng phổ từ $3419 \div 3672\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$, vùng phổ $815 \div 817\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Al-O trong bát diện.

Mặt khác trên phổ hồng ngoại của ETPB và sét hữu cơ điều chế đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho cation ETPB như: dao động hóa trị của nhóm

$-\text{CH}_3$, CH_2 (vùng $2966 \div 2993\text{cm}^{-1}$), vòng benzen (vùng $1619 \div 1637\text{cm}^{-1}$), liên kết P-phenyl (vùng 1589cm^{-1}). Điều này cho thấy đã có mặt của ETPB trong sét hữu cơ điều chế.

3.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

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. Giản đồ phân tích nhiệt của bent-TH (a) và sét hữu cơ điều chế (b)

Hình 3 (a) và bảng 1 cho thấy trên giản đồ phân tích nhiệt của mẫu bentonit có hai hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng nhiệt độ $50 \div 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ giảm 10,88% được quy cho quá trình mất nước ẩm và nước hấp phụ trong bentonit. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng nhiệt độ $400 \div 560\text{ }^{\circ}\text{C}$ giảm 5,25% được quy cho quá trình phân hủy OH liên kết với cation vô cơ trong bentonit.

Hình 3 (b) và bảng 1 cho thấy trên giản đồ phân tích nhiệt của sét hữu cơ

điều chế có hai hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng nhiệt độ $70 \div 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ giảm 2,48% được quy cho quá trình mất nước ẩm và nước hấp phụ trong sét hữu cơ điều chế. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng nhiệt độ $200 \div 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ giảm 25,32% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ, cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và quá trình phân hủy OH liên kết với cation vô cơ trong sét hữu cơ.

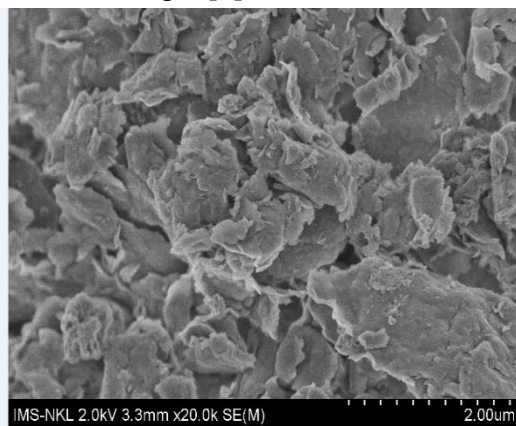
Bảng 1. Kết quả phân tích nhiệt của bent-TH và sét hữu cơ điều chế

Mẫu khảo sát	Hiệu ứng mất khối lượng			Tổng (%) mất khối lượng
	Nhiệt độ (°C)	(%) mất khối lượng	Quy kết cho quá trình	
Bent-TH	50 ÷ 160	10,88	Mất nước ẩm và nước hấp phụ	16,13
	400 ÷ 560	5,25	Phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
Sét hữu cơ	70 ÷ 150	2,48	Mất nước hấp phụ và nước ẩm	27,80
	200 ÷ 800	25,32	Phân hủy, cháy của cation hữu cơ hấp phụ, cation hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét và phân hủy OH liên kết với cation vô cơ	
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập				11,67

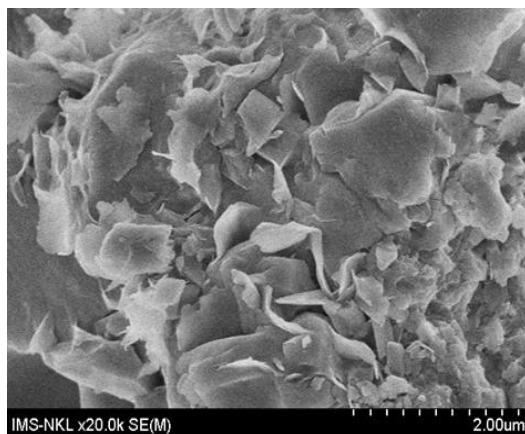
Kết quả cho thấy hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ tổng hợp là 11,67% hơi kém hơn so với kết quả của tác giả [1]: 14,22%; tác giả [2]: 12,58% .

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

Ảnh SEM của bent-TH và sét hữu cơ tổng hợp được trình bày trên hình 4.



a)



b)

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

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 độ xốp khá cao. Điều này chứng tỏ đã có muối cation hữu cơ chèn vào giữa các lớp sét. Kết quả này khá tương ứng so với kết quả của tác giả [1], [2].

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được sét hữu cơ ở các

điều kiện: nhiệt độ 50 °C, theo tỉ lệ khối lượng ETPB/bentonit là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ. Bằng các phương pháp nghiên cứu: 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 17,957Å, hàm lượng cation xâm nhập là 11,67%.

Với cấu trúc thu được của sét hữu cơ điều chế có thể ứng dụng hấp phụ hợp chất hữu cơ có kích thước lớn. Như vậy nếu nguồn bentonit Thanh Hóa được tinh chế để tăng hàm lượng montmorillonit thì có thể sử dụng để thay thế nguồn bentonit của nước ngoài. Hướng nghiên cứu tiếp theo chúng tôi sẽ khảo sát khả năng ứng dụng của sét hữu cơ tổng hợp vào khả năng hấp phụ một số chất hữu cơ có kích thước phân tử lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. 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.
- [2]. Phạm Thị Hà Thanh, Chu Thị Hoài Thu, Phan Thị Anh (2017), Khảo sát quá trình điều chế sét hữu cơ điều chế từ bentonit (Bình Thuận) với etyltriphenyl phosphoni bromua và bước đầu nghiên cứu cấu trúc, *Tạp chí phân tích Hóa, lý và sinh học*, Tập 22 (3), tr. 80-85.
- [3]. Benamar Makhoukhi, Mohamed Amine Didi, Didier Villemin (2008), “Modification of bentonite with diphosphonium salts: Synthesis and characterization”, *Materials Letters*, 62, pp.2493-2496.
- [4]. Calderon J.U., Lennox B., Kamal M.R. (2008), “Thermally Stable Phosphonium-Montmorillonite Organoclays”, *Applied Clay Science*, 40, pp.90- 98.
- [5]. Chureerat Prahsarn, Nanjaporn Roungpaisan, Nattaphop Suwannamek, Wattana Klinasukhon, Hiromichi Hayashi, Kazunori Kawasaki and Takeo Ebina (2014), “Influence of molecular structure of quaternary phosphonium salts on Thai bentonite intercalation”, *Clays and Clay Minerals*, V.62, pp.13-19.
- [6]. 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, Issues 3-4, pp.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.
- [8]. 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.
- [9]. Wissam Abdallah, Ulku Yilmazer (2011), “Novel thermally stable organo-montmorillonites from phosphonium and imidazolium surfactants”, *Thermochimica Acta*, 525(1), pp.129-140.