

**KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ SÉT HỮU CƠ
TỪ BENTONIT (THANH HÓA) VÀ TETRADECYLTRIMETHYL AMONI BROMUA**

Đến tòa soạn 16 - 6 - 2015

Phạm Thị Hà Thanh, Trần Anh Vũ, Lã Mạnh Cường
Khoa Hóa học - Trường ĐH Sư phạm – Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

**INVESTIGATION ON THE PROCESS OF SYNTHESIS ORGANOCLOYS FROM
BENTONITE (THANH HOA) AND TETRADECYLTRIMETHYL AMMONIUM BROMIDE**

Synthesize organoclay by wet method and study the influence of reactive conditions in the preparation of organoclay from bentonite (Thanh Hoa) and tetradecyltrimethyl ammonium bromide (TDTM) on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion TDTM into bentonite has been studied. By X-ray diffraction method, the direct method calcined sample was determined suitable conditions for preparing organoclays from bentonite (Thanh Hoa) and TDTM were: reaction temperature of 50°C , the volume ratio TDTM/bentonite 0.5, $\text{pH} = 9.0$ solution, reaction time 4 h, the product was dried for 48 hours at 80°C .

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. Trong suốt những thập kỷ qua, các vật liệu như than hoạt tính, zeolit với hệ thống vi mao quản đồng đều đang được áp dụng làm chất hấp phụ. Tuy nhiên ứng dụng của than hoạt tính và zeolit 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 hạn chế đó, nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước không ngừng nghiên cứu, tìm hiểu những vật liệu có tính năng vượt trội hơn nhằm đáp ứng nhu cầu cho việc xử lý nguồn nước. Bentonit có cấu trúc lớp, có diện tích bề mặt lớn nên có khả năng hấp phụ từ môi trường nhiều chất vô cơ và hữu cơ. Bằng các phương pháp xử lý khác nhau, người ta có thể thu được vật liệu có khả năng hấp phụ, trao đổi ion tốt hơn bằng cách biến tính bentonit bằng axit, bằng kiềm, bằng nhiệt hay làm thay đổi

kích thước mạng của bentonit bằng các cation vô cơ, hữu cơ...

Trong công trình này, chúng tôi đặt vấn đề nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit (Thanh Hóa) và TĐTM, tìm điều kiện thích hợp để điều chế sét hữu cơ có d_{001} và hàm lượng (%) cation xâm nhập lớn nhất.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng sét bentonit (Thanh Hóa) (bent-TH). Tác nhân hữu cơ hóa được sử dụng là muối amoni bậc bốn: $C_{17}H_{38}BrN$ ($M=336,4$ g/mol) tetradecyltrimetyl amoni bromua (TĐTM) (P.A). Các hóa chất khác: HCl, NaOH, $AgNO_3$ (P.A).

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 $\lambda (K\alpha) = 0,154056nm$, 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.

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 gam bentonit vào cốc thủy tinh 250ml chứa 100ml nước, khuấy 2 giờ cho sét trương nở tối đa tạo huyền phù bentonit 1%. Dung dịch muối tetradecyltrimetyl amoni bromua (TĐTM) được khuấy tan trong 50ml nước nóng $40^\circ C \div 50^\circ C$ theo khối lượng nhất định. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối TĐTM vào bình phản ứng 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 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 nóng $40^\circ C \div 50^\circ C$ để loại bỏ TĐTM dư và ion bromua, kiểm tra bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M. Sản phẩm được làm khô ở $80^\circ C$ trong 2 ngày, nghiền mịn, thu được sản phẩm. Đánh giá các mẫu sản phẩm sét hữu cơ bằng giản đồ XRD [1, 2].

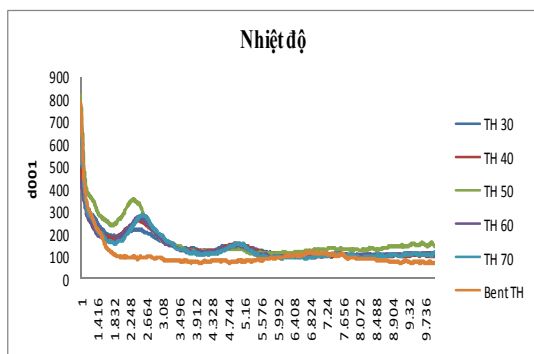
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sản phẩm được tính bằng hiệu số giữa giá trị mất khối lượng của các mẫu bentonit được chế hóa khi có và không có TĐTM bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

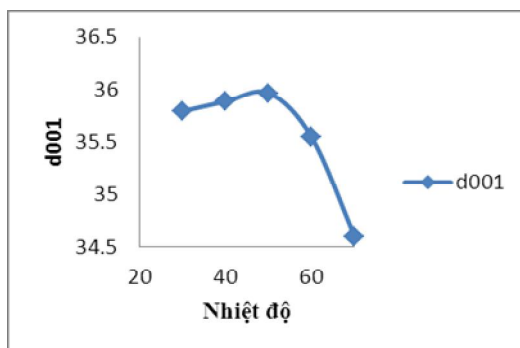
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình điều chế sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng bentonit 1 gam, tỉ lệ khối lượng TĐTM/bentonit bằng 0,5; pH dung dịch bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ; nhiệt độ phản ứng được khảo sát lần lượt là: $30^\circ C$, $40^\circ C$, $50^\circ C$, $60^\circ C$ và $70^\circ C$.

Bentonit và các mẫu sét hữu cơ điều chế được đánh giá bằng giản đồ XRD, phân tích nhiệt bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp. Kết quả được trình bày trên hình 1, hình 2 và bảng 1.



Hình 1: Giảm đồ XRD của bent-TH và các mẫu sét hữu cơ điều chế lần lượt ở các nhiệt độ 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C



Hình 2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị d_{001} theo nhiệt độ phản ứng của các mẫu sét hữu cơ điều chế

Hình 1 cho thấy giảm đồ XRD của các mẫu sét hữu cơ thu được có hình dạng giống nhau, góc 2θ của bent-TH từ $6^\circ \div 7,4^\circ$ đã bị dịch chuyển về khoảng $2,1^\circ \div 2,5^\circ$ trong các mẫu sét hữu cơ. Điều đó khẳng định sự có mặt của cation hữu cơ giữa các lớp bentonit.

Hình 2 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} trong khoảng $34,597\text{Å} \div 37,967\text{Å}$ (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} tăng lên khi tăng nhiệt độ phản ứng từ $30^\circ\text{C} \div 50^\circ\text{C}$, đạt cực đại ở 50°C với d_{001} bằng $37,967\text{Å}$ nhưng giảm dần khi tiếp tục tăng nhiệt độ phản ứng từ $50^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$

Bảng 1: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

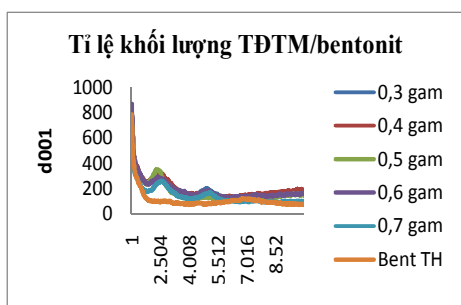
Nhiệt độ (°C)	Bent-TH	30	40	50	60	70
d_{001} (Å)	-	35,793	35,888	37,967	35,543	34,597
Tổng (%) mất khối lượng	19,72	50,95	52,00	54,04	52,02	50,01
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	31,23	32,28	34,32	32,30	30,29

Vì vậy nhiệt độ phù hợp được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 50°C .

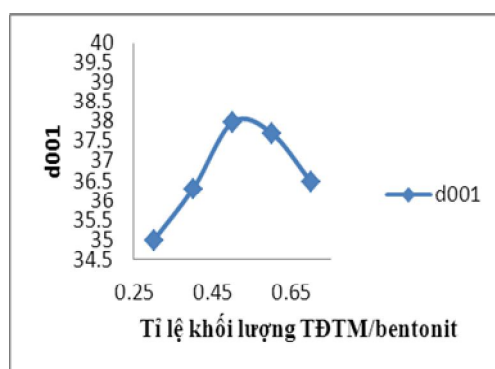
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TĐTM/bentonit

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng TĐTM/bentonit được tiến hành theo quy trình mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng của bentonit 1 gam, nhiệt độ phản ứng 50°C , pH dung dịch bằng 9, thời gian phản

ứng là 4 giờ, khối lượng TĐTM thay đổi lần lượt là 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 gam. Sản phẩm sét hữu cơ được đánh giá bằng giảm đồ XRD, phân tích nhiệt bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp. Kết quả được trình bày trên hình 3, hình 4 và bảng 2.



Hình 3: Giản đồ XRD của bent-TH và các mẫu sét hữu cơ được điều chế ở các tỉ lệ TDTM/bentonit lần lượt là: 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7



Hình 4: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị d_{001} theo tỉ lệ TDTM/bentonit của các mẫu sét hữu cơ điều chế

Từ bảng 2 và hình 3 cho thấy sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} nằm trong khoảng $34,974\text{Å} \div 37,967\text{Å}$ (trong các mẫu sét hữu cơ). Giá trị d_{001} tăng lên khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,3 ÷ 0,5 giá trị đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5 với d_{001} bằng $37,967\text{Å}$ nhưng giảm dần khi tiếp tục tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,5 ÷

0,7. Đồng thời hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ cũng tăng lên khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,3 ÷ 0,5, đạt cực đại ở tỉ lệ 0,5 với hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập là 34,83% và khi tăng tỉ lệ khối lượng từ 0,5 ÷ 0,7 thì hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập hơi giảm xuống.

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng TTAB/bentonit đến giá trị d_{001} và hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ

Tỉ lệ khối lượng TDTM/bentonit	Bent-TH	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
d_{001} (Å)	-	34,974	36,285	37,967	37,689	36,462
Tổng (%) mất khối lượng	19,72	49,39	50,01	54,55	52,03	52,84
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	29,67	30,29	34,83	32,31	32,12

Vì vậy tỉ lệ khối lượng TDTM/bentonit được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 0,5.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đến giá trị d_{001} trong quá trình điều chế sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình mô tả ở

mục 2.2 với các điều kiện: khối lượng bentonit 1gam, nhiệt độ phản ứng 50°C , tỷ lệ khối lượng TDTM/bentonit là 0,5, thời gian phản ứng 4 giờ, giá trị pH dung dịch thay đổi từ 7 ÷ 11. Kết quả được trình bày trên bảng 3.

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-TH	7	8	9	10	11
d_{001} (Å)	-	34,468	35,360	37,967	35,101	33,237
Tổng (%) mất khối lượng	19,74	49,99	51,12	52,06	51,66	51,82
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	30,25	31,38	34,68	31,92	32,08

Các kết quả ghi trên bảng 3 cho thấy khi giá trị pH tăng từ 6 ÷ 9 giá trị d_{001} tăng lên 33,237Å ÷ 37,967Å và đạt cực đại ở pH dung dịch bằng 9 với d_{001} bằng 37,967Å, tiếp tục tăng pH dung dịch lên 10; 11 giá trị d_{001} giảm xuống. Kết quả này khá phù hợp với kết quả xác định hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập. Với pH dung dịch từ 6 ÷ 9 hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập là 34,68%, với pH dung dịch tăng lên 10; 11 hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập thay đổi không nhiều.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn điều chế sét hữu cơ trong dung dịch có pH bằng 9.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến giá trị d_{001} trong sét hữu cơ được tiến hành theo quy trình mô tả ở mục 2.2 với các

điều kiện: khối lượng bentonit 1gam, nhiệt độ phản ứng là 50°C, tỷ lệ khối lượng TĐTM/bentonit là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng lần lượt là 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ, 5 giờ, 6 giờ. Kết quả được trình bày trên bảng 4.

Từ kết quả bảng 4 cho thấy giá trị d_{001} tăng lên từ 35,074Å ÷ 37,967Å khi thay đổi thời gian phản ứng từ 1 giờ ÷ 4 giờ và đạt giá trị cực đại d_{001} bằng 37,967Å ở 4 giờ, sau đó giá trị d_{001} khá ổn định khi tăng thời gian. Bên cạnh đó hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập cũng có sự biến đổi tương tự, khi tăng thời gian phản ứng từ 2 giờ ÷ 4 giờ thì hàm lượng cation hữu cơ xâm nhập tăng lên từ 28,36% ÷ 35,02%, đạt cực đại ở 4 giờ (35,02%) và khá ổn định khi tăng thời gian phản ứng lên 5 giờ, 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-TH	2	3	4	5	6
d_{001} (Å)	-	35,076	35,688	37,967	36,558	34,567
Tổng (%) mất khối lượng	19,75	48,11	51,08	52,10	54,58	54,66
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	28,36	31,33	35,02	34,83	34,91

Sự biến đổi này là do thời gian đầu TĐTM trao đổi với các cation vô cơ trong bentonit, phản ứng trao đổi xảy ra khá nhanh, nhưng vì TĐTM có cấu trúc phân tử cồng kềnh nên để ổn định các cation hữu cơ trên bề mặt phiến sét cần phải giữ mẫu phản ứng thêm một thời gian. Còn thời gian sau 4 giờ quá trình trao đổi hấp phụ đã ổn định.

Vì vậy thời gian lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 4 giờ.

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 (Thanh Hóa) và tetradecyltrimethyl ammonium bromua trong môi trường nước là: nhiệt độ phản ứng 50°C; tỷ lệ khối lượng TĐTM/bentonit là 0,5; pH dung dịch bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trọng Nghĩa, (2011) Điều chế sét hữu cơ từ khoáng bentonite Bình Thuận và khảo sát khả năng ứng dụng của chúng, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2. Phạm Thị Hà Thanh, (2012) Nghiên cứu điều chế nanocomposit polyme/bentonit-DMDOA, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. 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.

4. Lucilene Betega de Paiva, Ana Rita Morales, Francisco R.Valenzuela Diaz - (2008) Organoclays: Properties, preparation and application, *Applied clay science*, clay-01421 17.

5. 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.