

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

Đến tòa soạn 3-2-2017

Phạm Thị Hà Thanh, Nguyễn Thị Hà

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

SUMMARY

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

Organoclay is synthesized from bentonite (india) and propyltriphenyl phosphonium bromide (PTPB) by wet method. The influence of organoclay making process on the distance of the organoclay layers (d_{001}) and the level of intrusion PTPB 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 PTPB: reaction temperature is 50°C , the volume ratio PTPB/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 19,456, 14,19%. IR method showed that the PTPB is in the organoclay. SEM images showed that the organoclay synthesis has layer structure and high porosity.

Keywords: *Bentonite, propyltriphenyl phosphonium bromide, organoclays, structure.*

1. MỞ ĐẦU

Bentonit với cấu trúc lớp nên có các tính chất đặc trưng: tính trương nở, khả năng hấp phụ, trao đổi ion, kết dính, nhót, dẻo và trơn, trong đó quan trọng nhất là khả năng trao đổi ion. Sét hữu cơ được tổng hợp trong dung môi nước từ pha nền là bentonit và chất tạo cấu trúc là các dẫn xuất tetraankylamoni đã được nghiên cứu

nhieu, tuy nhiên việc điều chế sét hữu cơ từ các dẫn xuất tetraankylphosphoni chưa được nghiên cứu một cách hệ thống, đặc biệt ở Việt Nam chưa được nghiên cứu nhiều. Do đó chúng tôi đã tiến hành khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình điều chế sét hữu cơ từ bentonit Ấn Độ (bent-A) và propyltriphenyl phosphoni bromua (PTPB).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Hóa chất: Sử dụng bentonit Ấn Độ (bent-A). Tác nhân hữu cơ hóa sử dụng là propyltriphenyl photphoni bromua (PTPB): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ ($M = 385,27 \text{ g/mol}$). Các hóa chất khác: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, AgNO_3 0,1M.

Thiết bị: Phổ nhiễu xạ tia X của bentonit và các mẫu sét hữu cơ được đo trên máy D8 Advanced Bruker (CHLB Đức), 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. Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy phân tích nhiệt TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Thụy Sĩ), tại khoa Hóa học, 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 theo tài liệu [1] như sau: cho 1,0 gam bent-A vào 100ml nước, khuấy trong 2 giờ, để yên trong 24 giờ cho sét trương nở tối đa tạo

huyền phù bentonit 1%. Dung dịch muối PTPB được hòa tan trong 40ml nước theo khối lượng nhất định. Cho từ từ từng giọt dung dịch muối PTPB vào huyền phù bentonit 1%, điều chỉnh pH 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 để loại bỏ PTPB dư và ion bromua, kiểm tra bằng dung dịch AgNO_3 0,1M. Sản phẩm được làm khô ở 80°C trong 2 ngày, nghiền mịn, thu được sản phẩm. Đánh giá các mẫu sản phẩm sét hữu cơ bằng giản đồ XRD. Mẫu sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu được nghiên cứu bằng phương pháp phổ 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 VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát một số yếu tố trong quá trình điều chế sét hữu cơ

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ phản ứng được khảo sát lần lượt ở 30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 70°C , 80°C . Kết quả trình bày trên bảng 1.

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 ($^\circ\text{C}$)	Bent-A	30	40	50	60	70	80
d_{001} (Å)	12,181	18,012	18,063	18,658	18,287	18,283	17,985
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,00	13,12	13,72	14,12	13,89	11,32	10,42

Kết quả cho thấy ở 50°C sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 18,658Å và hàm lượng (%) cation xâm nhập đạt cực đại

bằng 14,12%. 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 PTPB/bentonit

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ khối lượng PTPB/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 PTPB/bent-A	Bent-A	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
d_{001} (Å)	12,181	18,201	18,256	18,483	18,650	18,311	18,012
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,0	9,43	9,51	12,32	14,19	12,49	11,59

Khối lượng PTPB khảo sát lần lượt là 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 gam. Kết quả được trình bày trên bảng 2. Với tỉ lệ khối lượng PTPB/bent-B bằng 0,5, giá trị d_{001} bằng 18,650Å, hàm lượng (%) cation xâm nhập bằng 14,19% là lớn nhất. Vì vậy tỉ lệ khối lượng PTPB/bent-B được lựa chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 0,5.

3.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch ở các giá trị lần lượt là 6; 7; 8; 9; 10; 11. Kết quả được trình bày trên bảng 3 cho thấy ở pH dung dịch bằng 9 giá trị d_{001} bằng 19,060Å, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập bằng 14,29% là lớn nhất. Vì vậy, chúng tôi chọn pH dung dịch để điều chế sét hữu cơ bằng 9.

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-A	6	7	8	9	10	11
d_{001} (Å)	12,181	18,339	18,535	18,650	19,060	18,451	18,092
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,0	10,92	12,05	14,12	14,29	13,84	13,70

3.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng được khảo sát lần lượt ở 2; 3; 4; 5; 6; 7 giờ. Kết quả trình bày trên bảng 4.

Bảng 4: Giá trị d_{001} và hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập của các mẫu sét hữu cơ khảo sát theo thời gian

Thời gian (giờ)	Bent-A	2	3	4	5	6	7
d_{001} (Å)	12,181	18,343	18,424	18,943	18,479	18,423	18,065
Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập	0,0	11,24	12,53	14,26	12,93	12,87	11,68

Kết quả cho thấy giá trị d_{001} bằng 18,943Å, hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập bằng 14,26% cực đại ở 4 giờ. Vì vậy, thời gian chọn cho quá trình điều chế sét hữu cơ là 4 giờ.

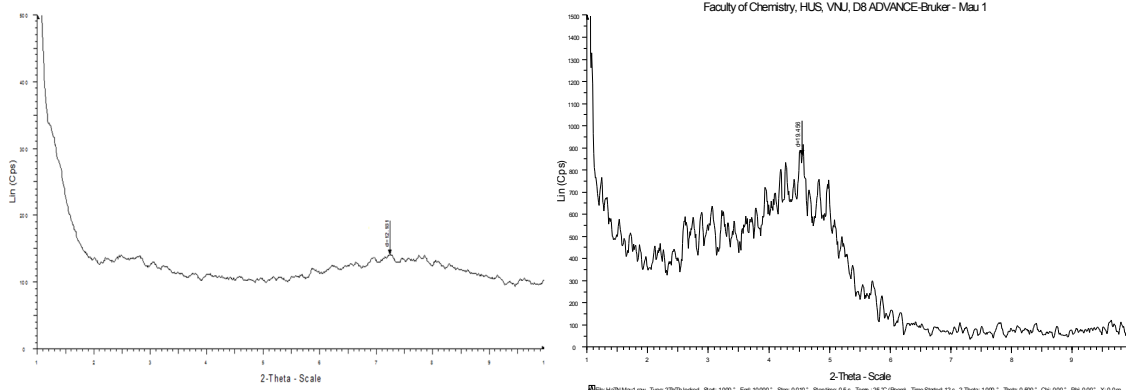
3.2. Nghiên cứu cấu trúc của sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu

Sét hữu cơ được điều chế ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 50°C, tỉ lệ khối lượng

PTPB/bent-B là 0,5, pH dung dịch bằng 9, thời gian phản ứng 4 giờ theo quy trình mục 2.2.

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

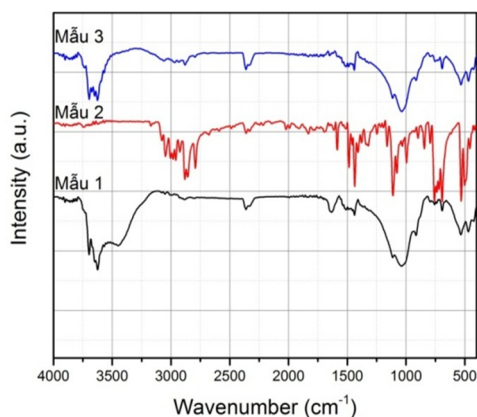
Giản đồ XRD của bent-A và sét hữu cơ tương ứng được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Giảm đồ XRD của mẫu bent-A (a), sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu (b) Kết quả cho thấy góc nhiễu xạ 2θ đã dịch chuyển từ $6,8^\circ$ (trong bent-A) về $4,6^\circ$ (trong sét hữu cơ). Giá trị d_{001} đã tăng từ $12,181\text{Å}$ (trong bent-A) lên $19,456\text{Å}$ (trong sét hữu cơ). Các kết quả này khá tốt so với các kết quả nghiên cứu của tác giả [3], [6].

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

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



Mẫu 1- Phổ hồng ngoại của bent-A;

Mẫu 2- Phổ hồng ngoại của PTPB;

Mẫu 3- Phổ hồng ngoại của sét hữu cơ ở điều kiện tối ưu

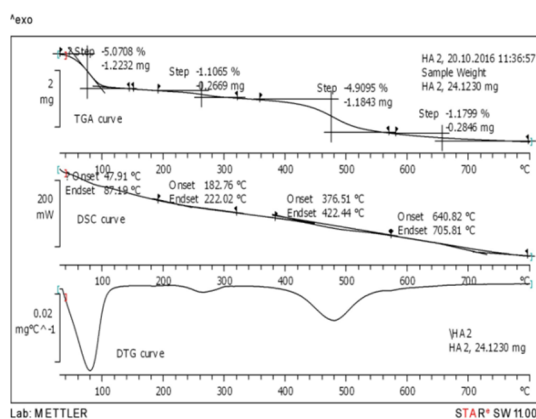
Hình 2: Phổ hồng ngoại của: bent-A, PTPB và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu .

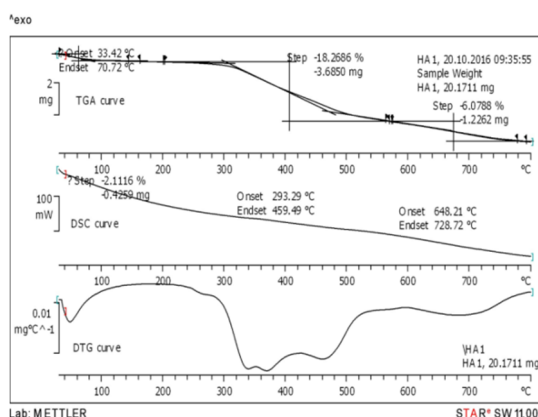
Từ hình 2 cho thấy trên cả mẫu 1 và mẫu 3 đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho bent-A như: vùng phổ từ $3396 \div 3700\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$, cực

đại ở tần số 3624cm^{-1} , vùng phổ $880 \div 1030\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết Al-O trong bát diện. Trên phổ hồng ngoại của PTPB và sét hữu cơ đều xuất hiện các vùng dao động đặc trưng cho cation PTPB như: dao động hóa trị của nhóm $-\text{CH}_3$ (vùng 3076cm^{-1}), vòng benzen (vùng từ $1600 \div 1500\text{cm}^{-1}$), liên kết P-phenyl (vùng 1436cm^{-1}). Điều này cho thấy đã có mặt của PTPB trong sét hữu cơ điều chế [1].

3.2.3. Nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt

Kết quả phân tích nhiệt của bent-B và sét hữu cơ điều chế được trình bày trong hình 3.





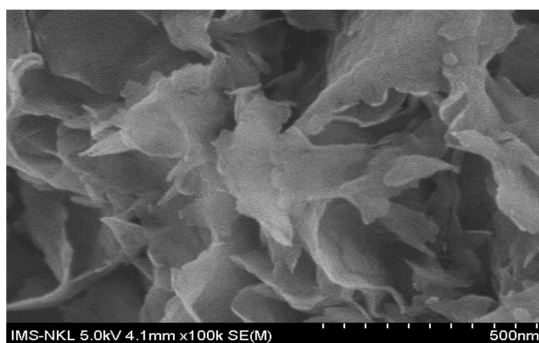
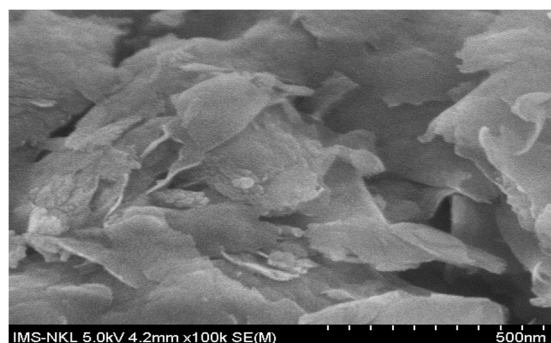
Hình 3: Giảm đồ phân tích nhiệt của bent-A (a)

và sét hữu cơ điều chế ở điều kiện tối ưu (b)

Kết quả cho thấy bent-A có bốn hiệu ứng mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất và thứ hai ở khoảng $48 \div 225^\circ\text{C}$ giảm 6,18% được quy cho quá trình mất nước ẩm và nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba và thứ tư ở $377 \div 706^\circ\text{C}$ giảm 5,28% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của nhóm -OH. Sét hữu cơ có ba hiệu ứng

mất khối lượng. Hiệu ứng mất khối lượng thứ nhất ở khoảng $60 \div 100^\circ\text{C}$ giảm 2,11% được quy cho mất nước ẩm và nước hấp phụ. Hiệu ứng mất khối lượng thứ hai ở khoảng $293 \div 459^\circ\text{C}$ giảm 18,27% được quy cho quá trình phân hủy, cháy của cation hữu cơ trong các lớp giữa. Hiệu ứng mất khối lượng thứ ba ở $649 \div 729^\circ\text{C}$ 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 là 14,19%. Kết quả này khá phù hợp với hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập xác định bằng phương pháp nung mẫu trực tiếp (14,22%).

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



Hình 4: Ảnh SEM của bent-A và sét hữu cơ điều chế

Qua ảnh SEM của bent-A 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, 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 PTPB trong môi trường nước là: nhiệt độ phản ứng 50°C; tỉ lệ khối lượng PTPB/bentonit là 0,5; pH dung dịch bằng 9; thời gian phản ứng 4 giờ.

Sét hữu cơ điều chế có giá trị d_{001} bằng 19,456 Å, góc 2 θ cực đại khoảng 4,6°. Hàm lượng (%) cation hữu cơ xâm nhập trong sét hữu cơ là 14,19%. Sét hữu cơ có cấu trúc lớp và độ xốp cao.

Phần sau chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ của sét hữu cơ điều chế với các hợp chất hữu cơ khác và ứng dụng vào xử lý chất thải công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Thị Hà Thanh (2012), Nghiên cứu điều chế nano composít polime/bentonit - DMDOA, *Luận án Tiến sĩ Hóa học*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
2. 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*, V. 62, pp. 13-19.
3. Arroyo, Miguel, Suárez, Rufino V., López-Manchado, Miguel A., Fernández, José F., “*Relevant features*

of bentonite modification with a phosphonium salt”, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, Volume 6, Number 7, July 2006, pp. 2151-2154.

4. Ben Alexis A. Oswald, Mountainside, N.J., (1973), “*Tetraalkyl Phosphonium Aluminosilicates*”, Exxon Research & Engineering Co., Linden, NJ, pp. 462-465.
5. Chureerat Prahsarn, Nanjaporn Roungpaisan, Nattaphop Suwannamek, Wattana Klinsukhon, 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. Önal, M. (2006), “*Physicochemical properties of bentonites: an overview*”, *Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara Series B52*, pp.7-21.
8. Yunfei Xi (2006), “*Synthesis, Characterisation and Application of Organoclays*”, *Applied Chemistry*, Nankai University, China, pp. 30-44.