



NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO SÉT HỮU CƠ TỪ BENTONITE BÌNH THUẬN VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ TÁCH ION Ni^{2+} TRONG NƯỚC

Nguyễn Trọng Nghĩa, Nguyễn Thị Thanh

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày nhận: 01/10/2016

Ngày sửa chữa: 31/10/2016

Ngày xét duyệt: 15/11/2016

Tóm tắt:

Nghiên cứu chế tạo sét hữu cơ từ bentonite Bình Thuận và cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) bằng phương pháp ướt, Sét hữu cơ điều chế được có cấu trúc lớp với giá trị $d_{(001)} \sim 4\text{nm}$ và lượng CTAB thâm nhập vào giữa các lớp sét đạt $\sim 40\%$ về khối lượng.

Thăm dò khả năng ứng dụng sét hữu cơ để xử lý các kim loại nặng trong nước, kết quả cho thấy: nhiệt độ phản ứng là 60°C ; thời gian phản ứng là 4 h; nồng độ ion kim loại là 1g/l ; $\text{pH} = 4$. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy sét hữu cơ là vật liệu rẻ tiền, phù hợp về mặt kỹ thuật để xử lý kim loại nặng trong nước.

Từ khóa: Sét hữu cơ; cấu trúc lớp; nước thải

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm nguồn nước do các kim loại nặng đã và đang là vấn đề được rất nhiều quốc gia và các nhà khoa học hết sức quan tâm [6,7,8]. Trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu sử dụng các vật liệu khác nhau để hấp phụ các kim loại nặng trong nước, trong đó có bentonite và sét hữu cơ [8-12].

Sét hữu cơ (organoclay) là sản phẩm được tạo thành bởi sự thay thế các cation vô cơ ở bề mặt khoáng sét có cấu trúc lớp thuộc nhóm smectit, đặc biệt là bentonit, bằng các cation hữu cơ. Cation hữu cơ được sử dụng phổ biến nhất để điều chế sét hữu cơ là các cation amoni bậc 4 dạng $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ hoặc $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_2]^+$, trong đó R là gốc ankyl mạch thẳng [1-6], mạch nhánh hoặc mạch hydrocarbon thơm [4]. Các cation hữu cơ liên kết với lớp aluminosilicat của bentonit tạo thành một tập hợp hữu cơ - vô cơ, làm cho khoảng cách giữa các lớp sét tăng lên rõ rệt [11, 13, 14].

Nước ta có nguồn tài nguyên bentonite phong phú, tiêu biểu như mỏ bentonite ở Tuy Phong - Bình Thuận với trữ lượng hàng triệu tấn. Nhưng lượng bentonite được khai thác chủ yếu để sử dụng vào các mục đích đơn thuần như làm khuôn đúc, vật liệu xây dựng, thức ăn gia súc... mà

ít có các nghiên cứu và ứng dụng bentonite để làm vật liệu nanocomposite hay vật liệu hấp phụ nhằm làm tăng hiệu quả kinh tế cũng như khả năng ứng dụng của nguồn tài nguyên dồi dào này [1-5]. Vì vậy, trong công trình này chúng tôi sẽ tiến hành điều chế sét hữu cơ từ bentonite Bình Thuận và cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) và sử dụng nó để khảo sát khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng trong nước.

2. Thực nghiệm

Chúng tôi sử dụng bentonite Bình Thuận được tinh chế, làm giàu và hoạt hóa bằng axit tại viện Công nghệ xạ hiếm, viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam. Bentonite đã tinh chế có hàm lượng bentonit $\geq 90\%$ có dung lượng hấp phụ ≥ 90 $\text{mđg}/100\text{g}$ sét khô. Hợp chất amoni hữu cơ có tên gọi cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) là hóa chất tinh khiết của hãng Merck (CHLB Đức), công thức phân tử $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, khối lượng phân tử 364,46 g/mol . Các hóa chất khác như FeCl_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, HCl , NaOH , ... là hóa chất tinh khiết của hãng Merck (CHLB Đức).

- Quá trình điều chế sét hữu cơ được tiến hành như sau:

Cân 110mmol CTAB hòa tan trong 03 lít nước cất. Cân 100gam bentonite hòa tan vào 7 lít

nước cất rồi cho lên máy khuấy, khuấy trong 4h để thu được huyền phù bentonite trong nước với độ trương nở cao. Vừa khuấy vừa rót từ từ dung dịch muối amoni hữu cơ đã được chuẩn bị ở trên vào thiết bị chứa huyền phù bentonite, điều chỉnh pH của dung dịch đến pH = 9 nhờ các dung dịch HCl và NaOH loãng. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trên trong 5h ở nhiệt độ 60°C, sau đó lọc, rửa sản phẩm bằng nước để loại bỏ muối amoni hữu cơ dư trên bộ lọc chân không, sấy khô ở 80°C trong 12h, nghiền mịn, đánh giá chất lượng sản phẩm

- Quá trình hấp phụ kim loại nặng trên sét hữu cơ được tiến hành như sau:

Lấy 5 cốc thủy tinh 250ml cho vào cốc 1 gam sét hữu cơ, thêm vào cốc 100ml dung dịch muối kim loại có nồng độ xác định, điều chỉnh pH của dung dịch về giá trị pH thích hợp. Cho hỗn hợp lên máy khuấy từ, khuấy ở nhiệt độ và thời gian xác định. Ngừng khuấy, lọc lấy dung dịch sau khi hấp phụ, xác định lại nồng độ Ni bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Để khảo sát khả năng hấp phụ của sét hữu cơ, chúng tôi sử dụng dung dịch Ni²⁺ có nồng độ 1gam/l. Hấp phụ của bentonite được xác định theo công thức: $a = (C_0 - C).V/m$.

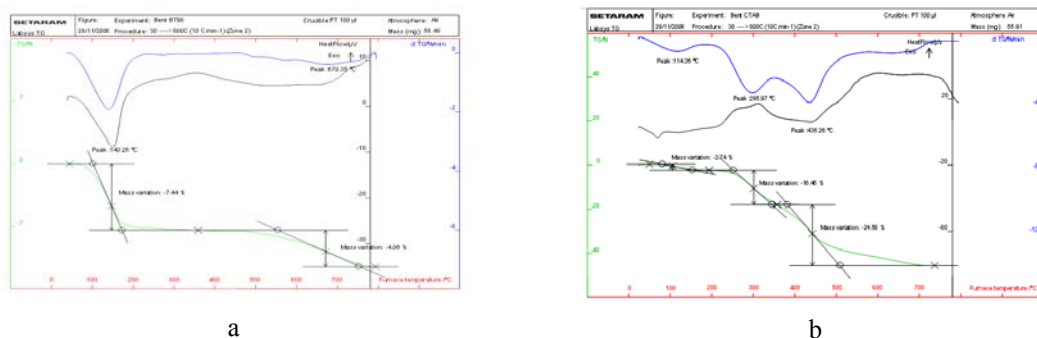
Trong đó:

- a là hấp phụ (mg/g)
- C₀ là nồng độ của dung dịch ban đầu trước khi khuấy (g/l)
- C là nồng độ dung dịch sau khi khuấy (g/l)
- m là khối lượng bentonite (g)
- V là thể tích dung dịch kim loại được hấp phụ (ml)

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Các kết quả điều chế sét hữu cơ

Áp dụng qui trình nêu ở trên để điều chế sét hữu cơ, với 100 gam bentonite ban đầu chúng tôi đã điều chế được 120 gam sản phẩm. Kết quả ghi giản đồ nhiễu xạ XRD, ghi DTA và ghi phổ hồng ngoại của mẫu bentonite và mẫu sản phẩm sét hữu cơ được trình bày ở dưới đây.

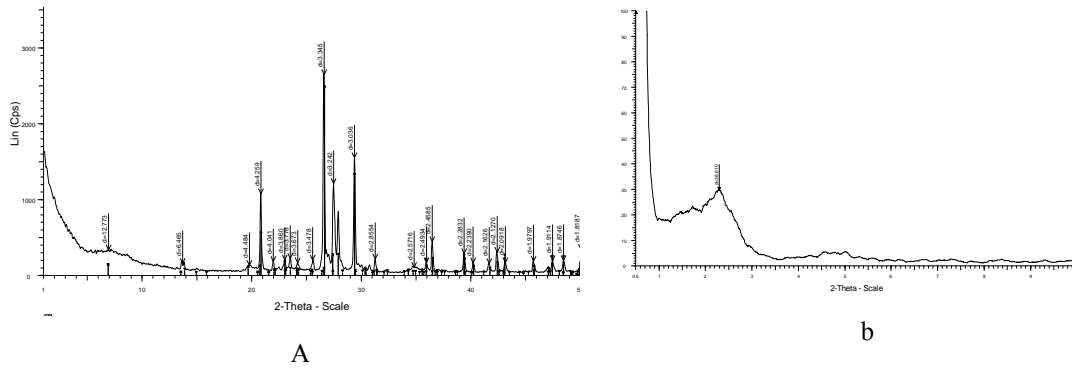


Hình 1. Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu bentonite Bình Thuận đã tinh chế (a) và của mẫu sét hữu cơ được điều chế từ bentonite với CTAB (b).

Trên giản đồ DTA của mẫu bentonite có xuất hiện hai hiệu ứng thu nhiệt đạt cực đại ở 140,22°C và 670,27°C, hai hiệu ứng trên tương ứng với quá trình tách nước hấp phụ vật lý của mẫu (-7,44% khối lượng) và quá trình mất nước cấu trúc (-4,06% khối lượng) trên giản đồ TG.

Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu sét hữu cơ cho thấy có các hiệu ứng mất khối lượng là -2,74%;-16,45% và -24,58% trên đường TG và được quy gán cho quá trình tách nước hấp phụ vật

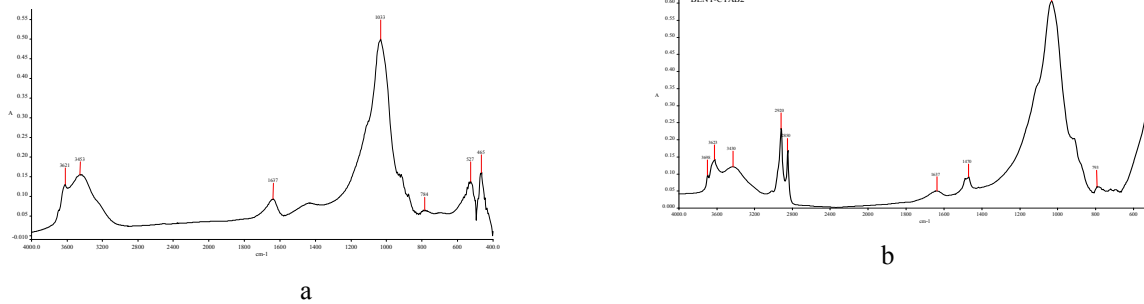
lí tại 114,36°C; quá trình cháy của cation amoni hữu cơ hấp phụ trên bề mặt các lớp sét tại 295,97°C; quá trình phân hủy của các cation amoni hữu cơ trao đổi giữa các lớp sét tại 436,26°C và lượng nước hấp phụ vật lý đã bị các cation amoni hữu cơ cạnh tranh nên hầu như không còn trên bề mặt sét vì vậy không còn hiệu ứng mất khối lượng tại khoảng nhiệt độ 670°C như của bentonite Bình Thuận. Lượng CTAB thâm nhập vào bên trong các lớp sét đạt khoảng 40%



Hình 2. *Giản đồ XRD của mẫu bentonite Bình Thuận đã tinh chế (a) và của mẫu sét hữu cơ được điều chế từ bentonite với CTAB (b).*

Trên giản đồ XRD của mẫu bentonite Bình Thuận đã tinh chế có pic đặc trưng cho MMT ở giá trị góc $2\theta \approx 7^\circ$ với giá trị $d_{001} = 12,770\text{Å}$, còn mẫu sét hữu cơ thu được có giá trị $d_{001} = 3,86\text{nm}$, chứng

tỏ các cation amoni hữu cơ đã xâm nhập vào giữa các lớp sét làm khoảng cách giữa chúng tăng lên đáng kể.



Hình 3. *Phổ hồng ngoại của mẫu bentonite Bình Thuận đã tinh chế (a) và mẫu sét hữu cơ được điều chế từ bentonite với CTAB (b).*

Trên hình (a) ta thấy xuất hiện đám phổ ở vùng $3500 - 3700\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH liên kết với các cation Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} trong bát diện, dao động này có cực đại nằm ở tần số 3621 cm^{-1} . Đám phổ ở vùng $3200\div 3500\text{ cm}^{-1}$ và 1637 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm OH trong phân tử nước tự do (cực đại nằm ở tần số 3453 cm^{-1}). Đám phổ lớn nhất trên phổ hồng ngoại của mẫu bentonite là 1033 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si - O trong tứ diện, còn dao động biến dạng của liên kết này xuất hiện ở đám phổ có tần số 465 cm^{-1} , đám phổ có tần số 784 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết Si - O trong thạch anh,

đám phổ ở tần số 527 cm^{-1} đặc trưng cho sự thay thế của Al^{3+} bằng Mg^{2+} trong bát diện.

Các đám phổ nằm trong vùng $1450 - 1550\text{ cm}^{-1}$, $850 - 890\text{ cm}^{-1}$ thường được qui gán cho dao động của liên kết ion CO_3^{2-} trong bentonite, nhưng trên giản đồ hầu như không thấy xuất hiện, chứng tỏ độ sạch của bentonite sau khi làm giàu rất cao.

Đối với phổ hồng ngoại của sét hữu cơ chứa CTAB ta thấy xuất hiện đầy đủ các đám phổ đặc trưng cho bentonite, ngoài ra, trên giản đồ còn thấy xuất hiện đám phổ ở vùng 1470 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết C - N và đám phổ ở vùng tần số 2919 cm^{-1} đặc trưng dao động của nhóm CH_3 của gốc anky.

Như vậy, bằng việc xác định phổ XRD, phổ hồng ngoại và ghi giản đồ phân tích nhiệt của bentonite và của sản phẩm sét hữu cơ chúng tôi đã chứng minh được sự hình thành của sét hữu cơ từ phản ứng giữa bentonite và CTAB.

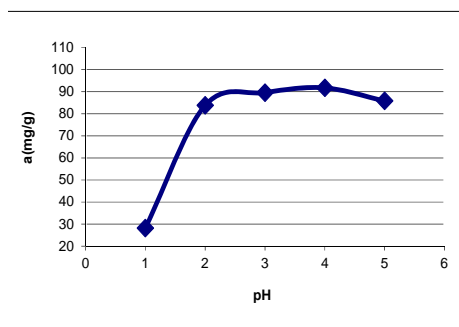
3.2. Các kết quả hấp phụ kim loại Ni^{2+} trên sét hữu cơ

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ các ion kim loại Ni^{2+} trong nước trên sét hữu cơ. Kết quả như sau:

+ Ảnh hưởng của pH

Kết quả thực nghiệm được đưa ra trong bảng và hình 4 dưới đây

TT	1	2	3	4	5
pH	1	2	3	4	5
C (g/l)	0.7185	0.1627	0.1043	0.083	0.1424
a (mg/g)	28.15	83.73	89.57	91.7	85.76



Hình 4. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hấp phụ vào pH của dung dịch

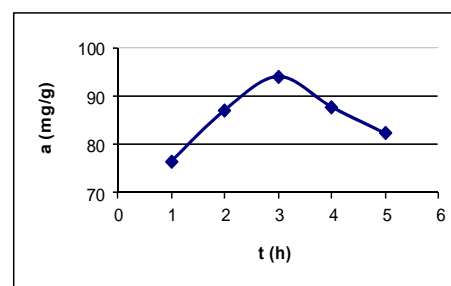
Từ kết quả trình bày trên hình 4 ta thấy như sau: khi pH dung dịch thay đổi từ 1,0 đến 5,0 thì nồng độ dung dịch còn lại sau hấp phụ giảm dần ở pH bằng 4,0 thì nồng độ dung dịch còn lại sau hấp phụ chỉ còn là 0,083 (mg/l) từ đó tính được hấp phụ đạt cực đại tại pH này là 91,7 mg/l, sau đó khi pH tăng lên 5 thì nồng độ dung dịch lại tăng. Nguyên nhân có thể giải thích là do ở pH thấp các ion kim loại bị cạnh tranh bởi các ion H^+ nên quá trình trao đổi và hấp phụ của chúng giữa các lớp

sét không được thuận lợi, còn khi pH tăng cao thì ion kim loại lại bị chuyển sang dạng hydroxit và có thể tập hợp thành mixen làm giảm khả năng trao đổi và hấp phụ của chúng. Như vậy pH thích hợp cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} trên sét hữu cơ là pH = 4.

+ Ảnh hưởng của thời gian khuấy:

Kết quả thực nghiệm được đưa ra trong bảng và hình 5 dưới đây.

STT	1	2	3	4	5
Thời gian (h)	1	2	3	4	5
C (g/l)	0.2345	0.1283	0.0584	0.1217	0.1764
a (mg/g)	76.55	87.17	94.31	87.83	82.36



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hấp phụ vào thời gian khuấy

Từ kết quả trình bày trên hình 5 ta có thể thấy rằng tại các thời gian khuấy khác nhau thì

nồng độ dung dịch còn lại cũng khác nhau. Dung lượng hấp phụ đạt cực đại tại thời gian khuấy là 3 giờ. Có thể giải thích như sau:

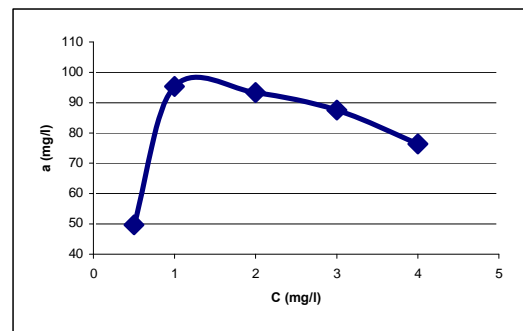
Sự chênh lệch hóa thế của các ion ngoài dung dịch và trong các khe xốp của bentonite là động lực thúc đẩy quá trình trao đổi ion xảy ra. Lúc đầu khi nồng độ ion kim loại trong dung dịch cao, cân bằng chuyển dịch sang phải. Đến một thời gian nào đó (3 giờ) khi thế hóa của các ion (H^+ , Ni^{2+}) trong và ngoài bentonite bằng nhau, phản ứng đạt đến giá trị cân bằng, khi đó lượng ion kim loại trao đổi là cực đại ở nhiệt độ và nồng độ khảo sát.

STT	1	2	3	4	5
C_0 (mg/l)	0.5	1	2	3	4
C (mg/l)	0.0027	0.0465	1.067	2.1247	3.2358
a (mg/g)	49.73	95.35	93.3	87.53	76.42

Ngoài ra các ion kim loại còn bị hấp phụ vật lý trong những khe xốp trung hòa điện trên bề mặt bentonite. Quá trình này là sự khuếch tán ion từ dung dịch vào trong lỗ xốp chứa nước, lượng ion kim loại có thể khuếch tán vào những lỗ xốp này là những hằng số ở điều kiện nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Như vậy, với thời gian khuấy 3 giờ là điều kiện thích hợp cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} trên bentonite.

+ Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ

Kết quả khảo sát được trình bày như trong bảng và hình 6 dưới đây.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hấp dung vào nồng độ dung dịch Ni^{2+}

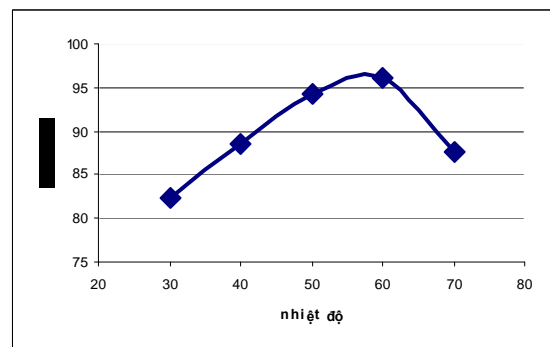
Từ kết quả trình bày trong hình 6 ta thấy khi nồng độ dung dịch thay đổi từ 0.5 đến 5 mg/l thì hấp dung a của sét hữu cơ đối với Ni^{2+} cũng thay đổi, tại nồng độ dung dịch là 1g/l thì hấp dung là 95,53mg/g, sau đó khi nồng độ dung dịch tăng thì hấp dung a lại có xu hướng giảm. Nguyên nhân có thể do ở nồng độ thấp các ion kim loại dễ dàng thâm nhập vào giữa các lớp sét để tham gia quá

trình trao đổi và quá trình hấp phụ trên bề mặt sét, còn ở nồng độ cao một phần các ion bị hydrat hóa có thể tạo các mixen nên khả năng thâm nhập và trao đổi, hấp phụ đều giảm.

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ khuấy khác nhau

Kết quả khảo sát được trình bày như trong bảng và hình 7 dưới đây.

STT	1	2	3	4	5
Nhiệt độ ($^{\circ}C$)	30	40	50	60	70
C (mg/l)	0.1763	0.1152	0.0576	0.0397	0.125
a (mg/g)	82.37	88.48	94.24	96.03	87.5



Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của hấp dung vào nhiệt độ

Từ kết quả trình bày trong hình 7 ta thấy khi nhiệt độ dung dịch thay đổi thì hấp dung a cũng thay đổi và đạt giá trị lớn nhất ở 60°C, sau đó khi nhiệt độ tiếp tục tăng thì hấp dung lại có xu hướng giảm. Nguyên nhân là do ở nhiệt độ thấp các ion kim loại kém linh động, khó thâm nhập vào giữa các lớp sét, nhưng ở nhiệt độ quá cao lại ảnh hưởng đến độ bền liên kết của các ion kim loại với các trung tâm tích điện âm cũng như khả năng hấp phụ của chúng trên bề mặt các lớp sét. Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho quá trình hấp phụ Ni²⁺ trên sét hữu cơ là 60°C

4. Kết luận

Đã chế tạo được sản phẩm sét hữu cơ từ ben tonite Bình Thuận và CTAB, sản phẩm có giá

trị $d_{001} = 3,86\text{nm}$ và lượng cation amoni hữu cơ thâm nhập vào giữa các lớp sét đạt 40%.

Đã khảo sát khả năng hấp phụ ion Ni²⁺ trên sét hữu cơ chế tạo được, kết quả cho thấy nhiệt độ thích hợp là 60°C, thời gian thích hợp là 4h, nồng độ dung dịch là 1mg/l, và pH thích hợp là pH=4. Ở các điều kiện trên 1 gam sét hữu cơ cho dung lượng hấp phụ đạt 96.03 mg/g, đây là một kết quả đáng khích lệ và cần có sự nghiên cứu sâu hơn để có thể phát huy được những ứng dụng của nguồn tài nguyên phong phú này ở nước ta.

5. Tài liệu tham khảo

1. Thân Văn Liên và cộng sự (2009), "Nghiên cứu công nghệ chế tạo montmorillonite (MMT) từ nguồn khoáng thiên nhiên làm nguyên liệu cho nanoclay", Báo cáo kết quả nghiên cứu đề tài KHCN cấp Nhà nước mã số KC02-06/06/10.
2. Cao Anh Dũng và cộng sự, Một số kết quả nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ từ sét Bình Thuận để sử dụng cho ngành dầu khí, Tuyển tập báo cáo Hội nghị KHCN "30 năm dầu khí Việt Nam", Hà Nội 2005.
3. Quách Đăng Triều, 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, tháng 12/2003.
4. Nguyễn Đức Nghĩa, Hóa học nano công nghệ nền và vật liệu nguồn, Nhà xuất bản Khoa Học Tự nhiên và Công nghệ Hà Nội, 2007
5. Đặng Tuyết Phương, Nghiên cứu cấu trúc, tính chất hoá lý và một số ứng dụng của bentonite Thuận Hải Việt Nam, Luận án tiến sĩ, Trung tâm khoa học Tự nhiên và Công nghệ quốc gia, Hà Nội, 1995
6. K.Bhattacharyya and S.Gupta, " Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review," Advance in colloid and interface science, vol. 140, 2008, pp. 114131.
7. S.Veli and B. Alyuz, "Adsorption of copper and zinc from aqueous solution by using natural clay," Journal of Hazardous Materials, vol. 149, 2007, pp. 226-233.
8. A. Mansri, K.Benabadji, J. Desbrières and J. François, "Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) bentonite salts," Desalination, vol. 245, 2009, pp. 95–107.
9. L.Yun, S. Xing, X. Qiming, C. Haidong, Z. Huixian and G. Shixiang, "Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4-methylbenzo-15-crown-5," Journal of Hazardous Materials, vol. B137, 2006, pp. 1149–1155.
10. Naseem, R. and Tahir, S.S. (2001) Removal of Pb(II) from Aqueous/acidic Solutions by using Bentonite as An Adsorbent, Water Res., 35: 3982-3986.
11. Önal, M. (2007) Swelling and Cation Exchange Capacity Relationship for the Samples Obtained from A Bentonite by Acid Activations and Heat Treatments, Applied Clay Science, 37: 74-80.

12. Barbier, F., Duc, G. and Petit-Ramel, M. (2000) Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution to the Montmorillonite/water Interface, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 166: 153-159.
13. F.Kooli & P.C.M.M Magusin (2004), Adsorption of cetyltrimethylammonium ion on an acid - activated smectite and their thermal stability, clay mineral 40 (2005) 233- 243.
14. Charles Kausch. Flame retardant polyolefin compositions containing organically modified clay.. USP 6, 414, 070 B1. Jul. 2, 2002.

PREPARATION OF ORGANOCCLAY FROM BENTONITE BINH THUAN AND SURVEY OF ITS APPLICABILITIES TO REMOVAL OF Ni^{2+} FROM AQUEOUS SOLUTION

Abstract

Preparation of organoclay from bentonite Binh Thuan and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in aqueous solutions have been studied. prepared organoclay are in layered structure with $d(001) \sim 4\text{nm}$ and CTAB intercalated into bentonite in $\sim 40\%$ (in mass).

Survey of Organoclay Applicabilities to Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. The study showed that: appropriate reaction temperature: 600C ; appropriate reaction time: 4 hours; appropriate concentration: 1mg/l ; $\text{pH} = 4$. The results indicate that the use of organoclay could provide a cheap and technically viable option for heavy metals removal from polluted water.

Keywords: organoclay; layered structure; polluted water