

NGHIÊN CỨU CHỨC HÓA BỀ MẶT VẬT LIỆU NANOSILICA, SỬ DỤNG ĐỂ HẤP THU DẦU

Hoàng Thị Phương¹, Nguyễn Khánh Diệu Hồng^{2,*}

¹Viện Dầu khí Việt Nam, Số 167, Trung Kính, Hà Nội

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: dieuhong_bk@yahoo.com

Đến Tòa soạn: 11/4/2016; Chấp nhận đăng: 30/9/2016

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đề cập đến quá trình chức năng hóa vật liệu nanosilica, sử dụng một hợp chất hữu cơ chứa silic. Bước đầu tiên của quá trình chức năng hóa là ngâm tẩm vật liệu nanosilica với polydimethylsiloxane. Quá trình chức năng hóa được hoàn thiện bằng cách sấy khô hỗn hợp ngâm tẩm và nung hỗn hợp tại 350 °C trong thời gian 4 giờ. Khả năng hấp phụ của hai loại vật liệu nanosilica và nanosilica chức năng hóa được kiểm chứng để minh chứng cho khả năng hấp phụ vượt trội của vật liệu nanosilica sau chức năng hóa. Các kết quả chỉ ra rằng vật liệu nanosilica chức năng hóa có dung lượng hấp phụ cao gấp nhiều lần so với nanosilica thông thường, với nguyên nhân đến từ sự thay đổi, biến tính bề mặt của nanosilica từ ưa nước sang kỵ nước. Các phương pháp phân tích hóa lí sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm phổ FT-IR, ảnh TEM và phương pháp TG-DTA.

Từ khóa: nanosilica, TEOS, nanomaterial, functionalization.

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, tiềm năng sử dụng của các vật liệu trên cơ sở silica, đặc biệt là nanosilica rất rộng rãi, bao gồm nhiều lĩnh vực như làm chất mang cho xúc tác, làm chất dẫn thuốc trong cơ thể, làm chất hấp phụ để xử lí nước thải, các ứng dụng trong khai thác và hấp phụ dầu mỏ, thu hồi và khắc phục dầu tràn... [1 - 4]. Nanosilica có dung lượng hấp phụ lớn đối với nhiều chất, có thể đưa về dạng có tỉ trọng rất nhỏ, và điều khiển dễ dàng giá trị này thông qua các quy trình tổng hợp có định hướng kích thước hạt hoặc cấu trúc mao quản.

Tuy vậy, về mặt bản chất hóa học bề mặt, vật liệu nanosilica có tính ưa nước do chứa khá nhiều nhóm silanol (Si-OH), điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng của nó, đặc biệt trong các ứng dụng hấp phụ các chất không phân cực, mà phổ biến nhất là sản phẩm dầu mỏ [5, 6]. Do đó, vật liệu nanosilica cần phải được biến tính bề mặt, chính xác hơn là hữu cơ hóa bề mặt để có thể đạt được các dung lượng hấp phụ dầu cao hơn, qua đó mở rộng khả năng ứng dụng của nó trong thực tế. Có nhiều phương pháp biến tính bề mặt của nanosilica đã được công bố, ví dụ như phương pháp nhúng nanosilica trong một dung dịch epoxy loãng, biến tính bằng chất hoạt động bề mặt cationic, chức năng hóa bằng các hợp chất closilan, tạo các hợp chất nanosilica – composit...

[7]. Trong đó, phương pháp biến tính vật liệu nanosilica theo quy trình chức hóa bề mặt bằng các chất có tính kỵ nước là đơn giản nhất, nhưng mang lại hiệu quả rất cao. Theo đó, với việc sử dụng một chất chức hóa thích hợp, có khả năng tạo ra một loại vật liệu nanosilica mới có cấu trúc, kích thước hạt tương tự như vật liệu ban đầu, nhưng thay đổi hoàn toàn về tương quan kỵ nước – ưa nước trước và sau khi chức hóa.

Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra kết quả chức hóa bề mặt vật liệu nanosilica chế tạo được, cùng với đó là thử nghiệm tính ứng dụng của vật liệu nanosilica chức hóa với khả năng hấp thu dầu thô Bạch Hồ của Việt Nam.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng để tổng hợp nanosilica bao gồm: tetraethylorthosilicate (TEOS), dung dịch NH_3 25 %, etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), và cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) mua của Merck.

Hóa chất để chức hóa bề mặt vật liệu nanosilica chế tạo được là polydimethylsiloxan, dung môi sử dụng cho quá trình chức hóa là n-hexan mua của Merck.

2.2. Chế tạo vật liệu nanosilica chức hóa

Vật liệu nanosilica được chế tạo theo phương pháp được đưa ra trong bài báo trước đây [8], sử dụng tiền chất TEOS, dung môi nước kết hợp với etanol, xúc tác là dung dịch NH_3 , chất hoạt động bề mặt CTAB. Hỗn hợp tiền chất, dung môi, xúc tác và chất hoạt động bề mặt được tính toán và pha trộn theo lượng và quy trình đã tìm ra trong bài báo. Quy trình chức hóa vật liệu nanosilica được thực hiện theo các bước sau:

Cân chính xác 4 g vật liệu nanosilica cho vào cốc. Cân tiếp một lượng chính xác 1 g polydimethylsiloxan cho vào cốc chứa nanosilica. Hỗn hợp được phân tán trong 50 ml n-hexan, khuấy trộn đều.

Hỗn hợp tiếp tục được khuấy trộn tại nhiệt độ phòng cho đến khi n-hexan tự bay hơi hết. Sau đó đưa hỗn hợp vào tủ sấy tại nhiệt độ $100\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 5 giờ. Hỗn hợp sau khi sấy được nghiền mịn rồi đưa vào cốc nung, nung tại nhiệt độ $350\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 4 giờ trong lò nung, đặt tốc độ gia nhiệt là $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$. Thời gian nung tính từ khi nhiệt độ trong lò nung đạt $350\text{ }^\circ\text{C}$.

2.3. Thử nghiệm khả năng hấp phụ dầu của vật liệu nanosilica trước và sau quá trình chức hóa

Quá trình hấp phụ được thực hiện trong môi trường nước biển với thiết bị chứa nước làm bằng thủy tinh, có dạng hình hộp chữ nhật với kích thước dài \times rộng \times cao là $20\text{ cm} \times 50\text{ cm} \times 10\text{ cm}$. Thiết bị có thể được gia nhiệt bằng cách đặt trên bếp điện, kết hợp với nhiệt kế để duy trì nhiệt độ thích hợp cho quá trình hấp phụ dầu.

Dầu thô sử dụng cho quá trình hấp phụ là dầu thô lấy từ mỏ Bạch Hồ của Việt Nam. Quá trình hấp phụ được thực hiện như sau: cân một lượng dầu thô cố định cho mỗi lần thí nghiệm và cho vào thiết bị chứa nước, dầu thô sẽ loang khắp mặt thoáng; sau đó cân chính xác 0,1 g vật liệu hấp phụ rắc đều trên bề mặt nước nhiễm dầu; quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ $30\text{ }^\circ\text{C}$ trong các khoảng thời gian khác nhau; sau đó, chất hấp phụ được lọc khỏi nước nhiễm

dầu. Tổng lượng dầu hấp phụ trên chất hấp phụ được tính toán theo công thức đưa ra trong bài báo [8], qua đó tính được dung lượng hấp phụ của vật liệu thử nghiệm bằng tỉ số khối lượng dầu hấp phụ/khối lượng vật liệu sử dụng.

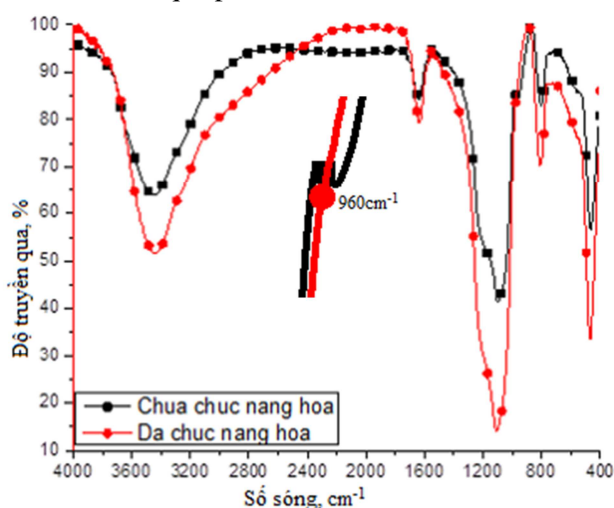
2.4. Các phương pháp đặc trưng vật liệu nanosilica trước và sau khi chức hóa

Ảnh TEM được chụp trên máy Field Emission JEOL 1100 tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Phổ hồng ngoại (FT-IR) đo trên máy Shimadzu IR Prestige-21 tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ FT-IR của nanosilica trước và sau chức hóa

Phổ FT-IR của vật liệu nanosilica trước và sau quá trình chức hóa bằng polydimetylsiloxan được thể hiện trong Hình 1. Các kết quả phân tích thể hiện như sau:



Hình 1. Phổ FT-IR của nanosilica trước và sau khi chức hóa.

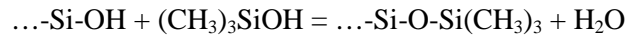
Với vật liệu nanosilica trước khi chức hóa, phổ FT-IR chứa nhiều pic đặc trưng cho các nhóm chức có trong vật liệu như: các pic tại các số sóng $3454,9\text{ cm}^{-1}$ và $1640,4\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho các nhóm -OH bề mặt, pic tại số sóng $1098,4\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết Si-O-Si , pic tại số sóng $961,7\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động của liên kết Si-OH (tức là các nhóm silanol), pic tại số sóng $802,6\text{ cm}^{-1}$ thuộc về dao động của các tứ diện SiO_4 và pic tại số sóng $485,9\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động uốn cong của hệ Si-O-Si [2, 4, 6].

Như vậy, có thể thấy, ngoài các nhóm -OH do nước hấp phụ luôn luôn xuất hiện trong vật liệu nanosilica (tại số sóng $3454,9\text{ cm}^{-1}$) do tính chất hấp phụ vật lí yếu, nanosilica trước khi chức hóa chứa một lượng các nhóm silanol tự do (Si-OH) được chứng minh qua phổ FT-IR. Đây là nguyên nhân chủ yếu gây ra tính ưa nước yếu (hoặc tính kỵ nước chưa mạnh) của nanosilica [2, 4, 6].

Sau khi chức hóa bằng polydimetylsiloxan, về cơ bản các nhóm chức xuất hiện trong vật liệu nanosilica biến tính đều khá tương đồng với nanosilica trước khi chức hóa, tức là vẫn chứa các nhóm chức đặc trưng cho nước hấp phụ vật lí, hệ silica bao gồm các liên kết Si-O-Si và tứ

diện SiO₄. Tuy nhiên, dao động đặc trưng cho nhóm silanol có trong nanosilica ban đầu đã biến mất. Đây chính là nguyên nhân quan trọng nhất làm tăng tính kỵ nước cho vật liệu nanosilica sau quá trình chức hóa bề mặt.

Polydimethylsiloxan là một polyme silic hữu cơ, với cấu tạo được hình thành từ các monome (CH₃)₃SiOH. Quá trình chức hóa chính là quá trình phân tán polydimethylsiloxan lên bề mặt của nanosilica. Kết hợp với quá trình nung tại 350°C, polydimethylsiloxan sẽ phân tách thành một phần các monome để tham gia vào quá trình khóa các nhóm silanol, đồng thời tự ngưng tụ một phần để hình thành một lớp màng kỵ nước bao phủ các hạt nanosilica. Phản ứng khóa nhóm Si-OH có thể được diễn tả như sau:



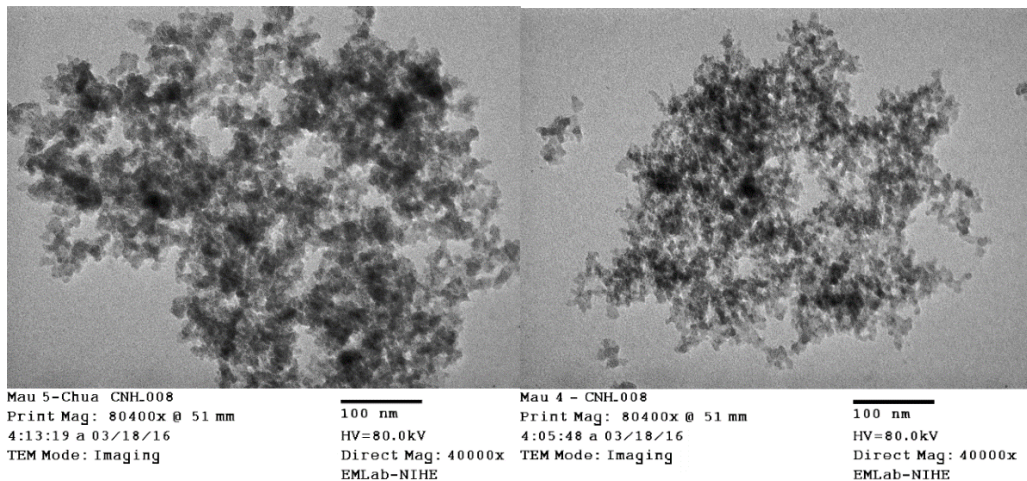
Chính nhờ cơ chế này, các nhóm silanol được loại bỏ khỏi bề mặt của nanosilica ban đầu, góp phần quan trọng trong việc làm tăng tính ưa hữu cơ của vật liệu sau khi chức hóa.

Một đặc điểm khác cần phải chú ý, đó là sự chuyển dịch xanh của các tín hiệu FT-IR đặc trưng cho sự dao động của các nhóm chức Si-O-Si trong nanosilica trước và sau quá trình chức hóa. Sự chuyển dịch xanh này giúp khẳng định chắc chắn hơn việc đã có sự liên kết giữa polydimethylsiloxan với vật liệu nanosilica, đặc biệt là sự hình thành liên kết mới Si-O-Si- thay cho các liên kết Si-OH, làm giảm độ chênh lệch năng lượng giữa các liên kết này trong hệ.

3.2. Ảnh TEM của vật liệu nanosilica trước và sau chức hóa

Hình thái học của nanosilica trước và sau quá trình chức hóa được thể hiện qua ảnh TEM (Hình 2).

Có thể thấy, việc chức hóa vật liệu nanosilica hầu như không làm thay đổi hình thái học của nó, thể hiện qua việc các hạt nanosilica trước và sau chức hóa đều phân tán rất tốt, có kích thước đồng đều khoảng 16-22 nm. Đây là kích thước hạt rất lí tưởng cho các ứng dụng hấp phụ vì hạt nhỏ sẽ làm tăng bề mặt riêng của vật liệu, đồng thời tăng ái lực của chính các hạt đó với chất bị hấp phụ.



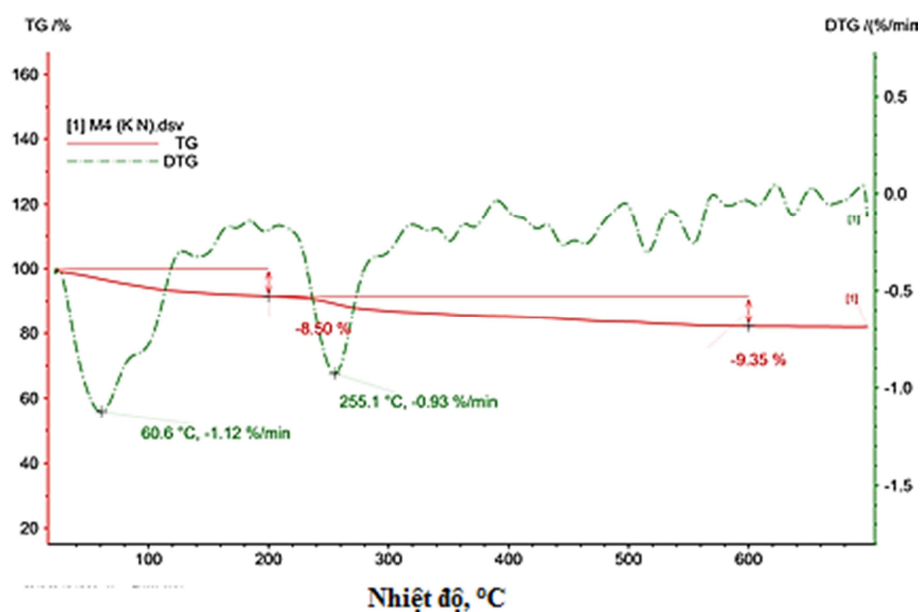
Hình 2. Ảnh TEM của nanosilica trước (trái) và sau (phải) chức hóa.

3.3. Kết quả phân tích nhiệt TG-DTG của nanosilica sau khi chức hóa nhưng chưa nung

Đã nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu qua phương pháp phân tích nhiệt TG-DTG của nanosilica (sử dụng mẫu đã chức hóa nhúng chưa nung), kết quả được đưa ra trong Hình 3.

Giải đồ cho biết, có hai khoảng mất khối lượng chính: từ nhiệt độ bắt đầu nung đến khoảng 200°C, đây chính là khoảng nhiệt độ tách nước hấp phụ vật lý có trong vật liệu. Đỉnh mất khối lượng trên đường DTG xuất hiện ở khoảng 60 - 100 °C, tức là phù hợp với sự bốc hơi mạnh mẽ của nước tại nhiệt độ sôi.

Khoảng mất khối lượng thứ hai của vật liệu xảy ra từ 200 °C cho đến khoảng 700 °C (khoảng nhiệt độ đạt cao nhất).



Hình 3. Kết quả TG-DTG của vật liệu nanosilica đã chức hóa.

Đây là khoảng mất khối lượng chủ yếu do quá trình ngưng tụ các nhóm -OH bề mặt – tức là quá trình ngưng tụ tách nước với polydimethylsiloxan để khóa các nhóm silanol. Quá trình này làm tăng tính kỵ nước cho sản phẩm. Đỉnh mất khối lượng tập trung ở nhiệt độ khoảng 255 °C, tức là tại đó tốc độ ngưng tụ các nhóm -OH là mạnh nhất. Chúng tôi chọn nhiệt độ nung cho vật liệu nanosilica sau biến tính tại 350 °C nhằm thực hiện triệt để việc ngưng tụ các nhóm silanol có trong vật liệu.

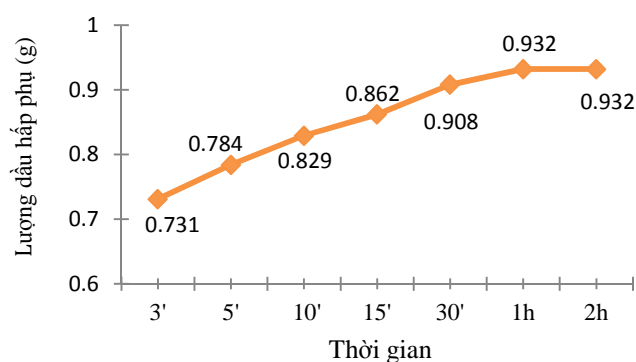
3.4. Thử nghiệm xác định dung lượng hấp phụ dầu của nanosilica trước và sau quá trình chức hóa

Quá trình thử nghiệm hoạt tính hấp phụ của vật liệu nanosilica trước và sau quá trình chức hóa được tóm lược trong các Hình 4 và Hình 5. Một số tính chất hóa lý của dầu thô Bạch Hồ cũng được tổng hợp trong Bảng 1.

Bảng 1. Một số tính chất hóa lí của dầu thô Bạch Hổ.

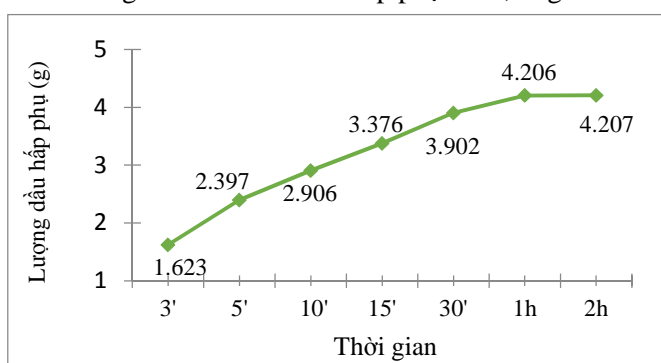
TT	Tính chất	Đơn vị	Phương pháp thử (hoặc tài liệu)	Giá trị
1	Tỉ trọng ở 20 °C	-	D 3505	0,8467
2	Nhiệt độ đông đặc	°C	D 87	23,5
3	Trọng lượng phân tử	g/mol	D 6579	252,1
4	Độ nhớt tại 50 °C	cSt	D 445	11,21
5	Hàm lượng S	%	D 4294	0,0358
6	Hàm lượng parafin	%	D 5443	24,8
7	Hàm lượng nhựa và asphalten	%	D 6560	4,38

Số liệu khảo sát cho thấy, dầu thô mỏ Bạch Hổ là loại dầu ngọt, chứa rất ít lưu huỳnh, nhẹ (tỉ trọng thấp), có nhiều parafinic, ít nhựa và asphalten. Tuy vậy, dầu mỏ Bạch Hổ có nhược điểm là do có nhiệt độ đông đặc cao nên điểm đông đặc cao (23,5 °C); vì thế, quá trình kiểm tra dung lượng hấp phụ dầu thô Bạch Hổ cần tiến hành cao hơn nhiệt độ 23,5 °C, chúng tôi chọn nhiệt độ thử nghiệm là 30 °C[8].



Hình 4. Lượng dầu hấp phụ theo thời gian sử dụng vật liệu nanosilica chưa chức hóa.

Có thể thấy, đối với vật liệu nanosilica chưa chức hóa, dung lượng hấp phụ đạt cao nhất là 0,932/0,1 g vật liệu – tức là 1 g nanosilica có thể hấp phụ tới 9,32 g dầu thô.



Hình 5. Lượng dầu hấp phụ theo thời gian sử dụng vật liệu nanosilica đã chức hóa.

Theo kết quả trên Hình 5, so sánh với số liệu của hình 4 thấy rằng, rõ ràng việc chức hóa đã tăng mạnh khả năng hấp phụ dầu của vật liệu nanosilica. Kết quả cho biết dung lượng hấp thụ tối đa mà vật liệu nanosilica chức hóa lên tới 4,207/0,1g vật liệu – tức là 1 g nanosilica chức hóa bề mặt có thể hấp phụ tới 42,07 g dầu thô Bạch Hồ. Đây là một kết quả rất khả quan cho một chất hấp phụ với mục đích sử dụng để thu hồi dầu, mà dự kiến sẽ áp dụng đối với dầu tràn.

Các kết quả khảo sát chi tiết quá trình hấp thụ dầu bằng vật liệu nanosilica chức hóa sẽ được đưa ra ở các bài báo tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

Chức hóa thành công vật liệu nanosilica, sử dụng polydimethylsiloxan làm chất chức hóa. Vật liệu nanosilica chức hóa không chứa các nhóm silanol Si-OH trên bề mặt nên có tính kỵ nước rất mạnh. Các hạt nanosilica phân tán đồng đều, kích thước nhỏ;

Xác định được một số đặc điểm của dầu thô mỏ Bạch Hồ làm cơ sở cho quá trình nghiên cứu hấp phụ. Đồng thời, hai loại vật liệu nanosilica trước và sau quá trình chức hóa cũng được kiểm tra dung lượng hấp phụ dầu. Kết quả cho thấy, vật liệu nanosilica chức hóa có khả năng vượt trội so với nanosilica ban đầu (chưa chức hóa) về khả năng hấp phụ dầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stober W., Fink A., Bohn E. - Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science* **26** (1968) 62-69.
2. Chrusciel J., Slusarski L. - Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers, *Materials Science* **21** (4) (2003) 461-469.
3. Venkatathri N. - Synthesis of silica nanosphere from homogeneous and heterogeneous systems, *Bulletin of Materials Science* **30** (6) (2007) 615-617.
4. Gorji B., Allahgholi Ghasri M. R., Fazaeli R., Niksirat N. - Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new sol-gel method, *Journal of Applied Chemical Research* **6** (2012) 22-26.
5. KhorsandH., Kiayee N., Masoomparast A. H. - Optimization of amorphous silica nanoparticles synthesis from rice straw ash using design of experiments technique, *Particulate Science and Technology: An International Journal* **31** (2013) 366-371.
6. Giri S. - Synthesis and Characterization of Zirconia Coated Silica Nanoparticles for Catalytic Reactions, M.Sc. Chemistry thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India (2008).
7. Changhong Su, Jun Li, Hongbin Geng, Qingjun Wang, Qingmin Chen, Fabrication of an optically transparent super-hydrophobic surface via embedding nano-silica, *Applied Surface Science* **253** (2006) 2633–2636.
8. 8. Hoàng Thị Phương, Nguyễn Trung Thành, Đinh Thị Ngọc. Nghiên cứu quá trình hấp phụ dầu thô trên vật liệu nanosilica. *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ* **5** (1) (2016) 75-80.

ABSTRACT

STUDY ON THE SURFACE FUNCTIONALIZATION OF NANOSILICA FOR OIL ADSORPTION

Hoang Thi Phuong¹, Nguyen Khanh Dieu Hong²

¹*Viet Nam Petroleum Institute, No. 173, Trung Kinh street, Hanoi city*

²*Hanoi University of Science and Technology, No. 1, Dai Co Viet street, Hanoi city*

*Email: dieuhong_bk@yahoo.com

This study covered functionalization of the nanosilica with an organo – silico compound. The functionalization was established at 350 °C for 4 hours after totally impregnating polydimethylsiloxane onto the beginning nanosilica. The adsorption ability of the two kinds of material was also tested for illustrating the great potential of the functionalized nanosilica. The results showed that the functionalized nanosilica material had a much higher adsorption ability than that of the normal nanosilica because of changing in its surface hydrophobic property. Some techniques were required including FT-IR, TEM and TG-DTG for characterizing the nanosilica samples.

Keywords: nanosilica, TEOS, nanomaterial, functionalization.

TBT:

Soạn lại hàng 'Từ khóa' cho các chữ liền nhau