Tạp chí Hóa học, T. 48 (1), Tr. 40 - 45, 2010

ĐẶC TRƯNG SÉT CHỐNG Al, Ti BIẾN TÍNH VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ CỦA CHÚNG

Đến Tòa soạn 16-3-2009

TRƯƠNG ĐÌNH ĐỨC[1,3], NGUYỄN THỊ THU HƯƠNG[1], NGUYỄN VĂN BẰNG[2], HOA HỮU THU[1]

[1]*Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội*

[2]*Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2*

[3]*Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Hà Nội*

ABSTRACT

Natural clay minerals are well known and familiar to mankind from earliest day of civilization. Because of their low cost, abundance in most continents of the world, high adsorption properties and potential for ion-exchange, clay minerals are strong candidates as adsorption materials. In the present study, bentonite from Di Linh was used in pillared clay synthesis by use of single oxide pillars of aluminium and titannium and then modified with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The obtained materials were characterised by XRD, TG-DTA, FT-IR, SEM and BET methods. The basal spacing of montmorillonite and the specific surface area values were increased by pillaring. Nitrogen adsorption-desorption studies and scanning electron microscopy (SEM) images confirmed that the micropore and mesopore size distributions were not affected by synthesis conditions. Their adsorption capacity was investigated with orange β-naphthol from aqueous solution controlled at room temperature.

I - MỞ ĐẦU

Khoáng sét tự nhiên là nguyên liệu gần gũi với cuộc sống của con người. Được sử dụng nhiều nhất, đa dạng nhất trong nghiên cứu khoa học và trong công nghiệp là Bentonite (Bent). Bent được tìm thấy lần đầu tiên ở núi Bentox, vùng Rok-krik, bang Wyoming (Mỹ), đó là một loại sét dẻo, màu nâu hay xanh xám, trương nở mạnh trong nước. Bent có thành phần chính là Montmorillonite (Mont) công thức lý tưởng là $M_x(Al_{2-x}Mg_x)^O(Si_4)^T O_{10}(OH)_2$ (ở đây các chỉ số: O = bát diện, T = tứ diện) trong đó M là kim loại hóa trị 1 như Na^+, K^+. Thành phần của Mont luôn khác với thành phần biểu diễn lý thuyết do sự thay thế đồng hình của các ion kim loại Al^{3+}, Fe^{3+}... cho Si^{+4} trong tứ diện SiO_4 và Mg^{2+}, Fe^{2+} cho Al^{3+} ở bát diện AlO_6 làm xuất hiện điện tích âm trong mạng cấu trúc. Các điện tích âm này được bù trừ bằng các cation trong tự nhiên như: Na^+, Ca^{2+} hoặc Mg^{2+}. Các cation này có khả năng trao đổi mạnh hay yếu phụ thuộc vào lượng điện tích âm bề mặt và số lượng ion trao đổi [1 - 3]. Quá trình đi vào giữa các lớp sét của các phân tử nước là nguyên nhân gây ra tính trương nở của Bent khi tiếp xúc với nước. Do bề mặt của các lớp sét là phân cực nên khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ không ion hoà tan trong nước của Bent là tương đối yếu. Để tăng khả năng hấp phụ của Bent đối với các hợp chất này, người ta phải biến tính bề mặt của các lớp sét từ ưa nước chuyển thành ưa dầu [4 - 6].

Trong báo cáo này, chúng tôi đã tiến hành tinh chế Bent Di Linh và xử lý bằng dung dịch

NaCl để thu được Bent-Na. Sản phẩm sét thu được (Bent-Na) được chống bằng Al (Al-PILC) và chống bằng Ti (Ti-PILC). Sau đó, các vật liệu này được biến tính bề mặt bằng CTAB. Nghiên cứu cấu trúc của chúng bằng các phương pháp vật lý và khảo sát khả năng hấp phụ của chúng bằng β-naphthol da cam.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp vật liệu sét chống nhôm (Al-PICL) và sét chống Titan (Ti-PICL)

Nguyên liệu đầu là Bent Di Linh (tỉnh Lâm Đồng), có tính trương nở cao, thành phần chủ yếu là montmorillonit. Sét tự nhiên chứa nhiều khoáng khác và các hợp chất hữu cơ do vậy trước khi xử lý phải ngâm sét thô trong nước, để sét trương nở và tách lớp với các chất bẩn khác. Ngâm sét thô trong nước cất trong 24 giờ sau đó lọc gạn lấy huyền phù sét ở trên. Lọc gạn nhiều lần (4-5 lần), rồi lọc qua giấy lọc để thu được sét. Sét thu được được sấy khô ngoài không khí rồi nghiền nhỏ ra. Tiếp tục chuyển sét về dạng thuần natri bằng cách trao đổi với dung dịch NaCl 1M, trong thời gian 24 giờ. Sét thuần natri được lọc và rửa đến hết Cl^-. Để khô sét trong không khí rồi sấy ở 100ºC trong 4 giờ, được Bent-Na.

Điều chế ion Keggin. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 0,2 M vào dung dịch $AlCl_3$ 0,1 M vừa nhỏ vừa khuấy mạnh (với tỷ lệ $OH^-/Al = 2$). Dung dịch thu được được khuấy bằng máy khuấy từ cho đến khi dung dịch trở nên trong suốt. Dung dịch này được già hóa trong 2 ngày ở 60□C.

Bent-Na được ngâm trong nước một ngày, tỷ lệ phần trăm khối lượng sét trong huyền phù sét là 1%. Nhỏ từ từ dung dịch ion Keggin vào huyền phù trên sao cho đạt được tỷ lệ Al/Bent-Na = 5 mmol/1 gam sét, vừa nhỏ vừa khuấy mạnh liên tục. Sau khi nhỏ xong khuấy tiếp 2 giờ. Dung dịch cuối cùng già hoá trong 24 giờ. Lọc rửa sản phẩm bằng nước cất. Sản phẩm rắn thu được được phơi khô ngoài trời là Al-PICL.

Huyền phù TiO_2 được điều chế bằng cách thủy phân $Ti(OC_3H_7)_4$ (Titanium tetraisopropoxide) với dung dịch CH_3COOH 80%. Dung dịch keo được khuấy mạnh ở 50ºC tạo sol TiO_2. Tạo huyền phù 2,5% Bent-Na trong nước bằng cách khuấy cơ học và tán nhỏ bằng siêu âm. Sau đó, cho sol TiO_2 vào dung dịch huyền phù sét đến tỷ lệ TiO_2/Bent-Na = 0,6 mmol/1g sét, khuấy mạnh trong 2 ngày ở nhiệt độ phòng. Sau đó rửa sạch axit, ly tâm lấy chất rắn rồi phơi khô ngoài trời thu được Ti-PICL.

2. Điều chế sét chống ưa dầu

Điều chế Al-PICL biến tính bởi CTAB (Al-PICL-CTAB). Điều chế huyền phù sét Al-PICL 0,5%. Dùng phễu nhỏ giọt nhỏ từ từ dung dịch CTAB (0,2%) vào huyền phù sét ở trên với tốc độ khoảng 9 ml/phút, vừa nhỏ vừa khuấy sao cho tỷ lệ CTAB/Al-PICL = 5 mmol/g. Sau đó, tiếp tục khuấy trong 3 giờ. Lọc kết tủa nhờ bơm chân không, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất đến khi hết CTAB ta thu được Al-PICL-CTAB.

Điều chế Ti-PICL biến tính bởi CTAB (Ti-PICL-CTAB). Tiến hành tương tự như Al-PICL-CTAB với tỷ lệ CTAB/Ti-PICL = 5 mmol/g.

3. Khảo sát khả năng hấp phụ β-naphthol da cam

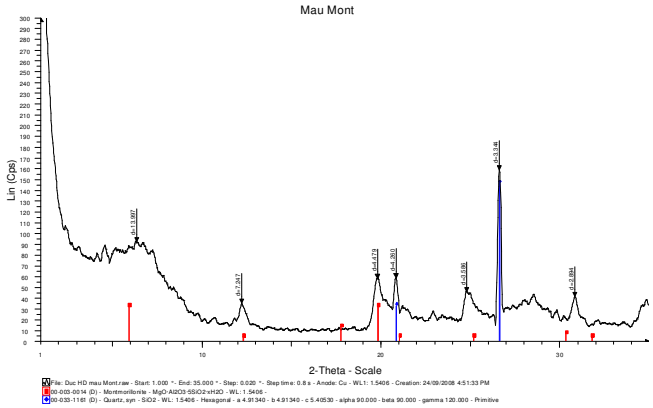
Khảo sát khả năng hấp phụ của Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB đối với hợp chất màu hữu cơ β-naphthol da cam. Chuẩn bị 2 cốc thuỷ tinh thể tích 1000 ml, mỗi cốc chứa 500 ml dung dịch 120 ppm màu β-naphthol da cam. Cân 0,5 g sét mỗi loại cho vào từng cốc trên. Khuấy đều hỗn hợp và bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Sau những khoảng thời gian xác định lấy 10 ml dung dịch ra ly tâm bỏ vật liệu hấp phụ. Dung dịch thu được được xác định nồng độ β-naphthol da cam còn lại nhờ phương pháp đo UV-VIS.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Qua giản đồ nhiễu xạ tia X của sét đã được xử lý (hình 1) ta thấy rằng thành phần chính của Bent là Montmorilonit. Các tạp khoáng Fe_2O_3 đã bị loại gần hết không thấy xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ.

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu đã thu được: các pic đặc trưng ở góc $2\theta = 2 - 50^o$ cho khoảng cách không gian cơ sở giữa các lớp

là 12,55 Å. Khi xen kẽ các polioxocation nhôm và titan vào, khoảng không gian cơ sở giữa các lớp sét tăng lên rõ rệt (xem bảng 1). Như vậy, từ kết quả của giản đồ nhiễu xạ tia X, có thể kết luận rằng khoảng cách giữa các lớp sét tăng mạnh sau khi thực hiện quá trình chống.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Bent-Na Di Linh

Bảng 1: Các vùng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại và d_{001} của các vật liệu

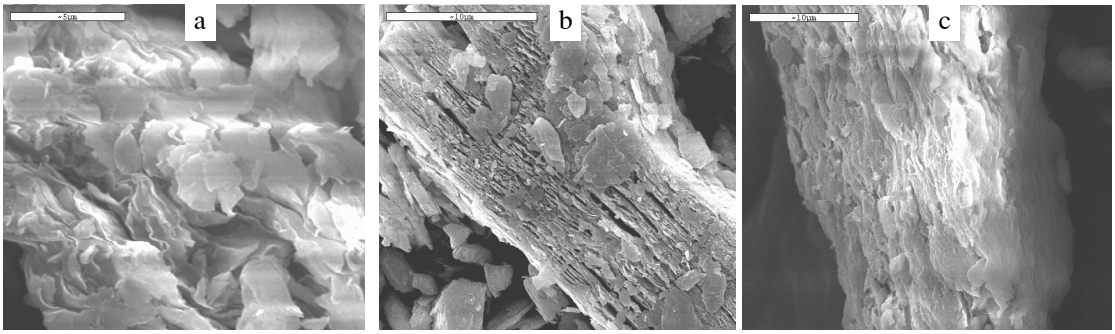
Vật liệu	Nhóm cấu trúc										d_{001}, Å
	H-OH	OH (CT)	Si-O	Si-O-Al^{bd}	Si-O-Mg^{bd}	Al^{bd}-OH	Mg^{bd}-OH	Ti-OH	$-CH_2-$	C-N	
Bent-Na	3622-3427	1639	1032	-	-	913,8	615	-	-	-	12,55
Al-PICL	3625-3421	1639	1034	527,5	468,6	918,5	693	-	-	-	20,89
Ti-PICL	3624-3443	1638	1036	528,3	468,7	918	-	769	-	-	18,70
Al-PICL-CTAB	3623-3448	1638	1033	527,7	468,8	919	695	-	2924-2852	1476	18,08
Ti-PICL-CTAB	3623-3429	1655	1037	524,1	467,0	914	695	728	2849	1479	19,52

Từ ảnh hiển vi điện tử quét SEM (hình 2), ta thấy được cấu trúc lớp của vật liệu sét. Các lớp nhôm silicat xếp chồng lên nhau phù hợp với Mont. Từ hình trên, có thể thấy rõ độ hạt của sét và tập hợp các lớp sét cách nhau rõ ràng sau khi chống bằng nhôm hình thành các hạt lớn. Từ các hình ảnh này, chúng ta thấy rõ tính chất lớp và hình học bề mặt của của hạt sét tự nhiên và sét chống bằng các oxit kim loại.

Chúng tôi đã ghi phổ hồng ngoại của các vật liệu thu được: Bent-Na, Ti-PICL, Al-PICL và Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB. Kết quả được tóm tắt trong bảng 1. Từ các kết quả được trình bày trong bảng 1 cho thấy các vật liệu Bent-Na, Ti-PICL, Al-PICL có khả năng hấp phụ nước tốt. Nhưng khi đưa CTAB vào Al-PICL và Ti-PICL sự hấp phụ nước bị giảm tương ứng với cường độ đặc trưng cho nhóm OH trong nước bị hấp phụ ở 3623 - 3448 cũng giảm đi. Tất cả các vật liệu đều chứa nhóm OH cấu trúc và liên kết Si-O của lớp sét với băng hấp thụ ở vùng ~1639 cm^{-1} và 1032 - 1036 cm^{-1} tương ứng. Một điều thú vị là băng dao động đặc trưng

cho Al^{bd}-OH ở 913 - 919 cm^{-1} đều thấy xuất hiện ở 4 mẫu. Tương tự, đối với nhóm cấu trúc Mg^{bd}-OH hấp thụ ở vùng 615 — 695 cm^{-1}. Đây là nhóm cấu trúc đặc trưng cho Montmorillonite của Bent. Đối với mẫu Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB, ngoài các băng đặc trưng cho các nhóm cấu trúc vô cơ đã trình bày ở trên, chúng tôi thấy các băng hấp thụ đặc trưng cho nhóm $-CH_2-$ ở 2852 cm^{-1} và C-N ở 1476 cm^{-1} của phân tử CTAB cũng xuất hiện. Tất cả các kết quả này chứng tỏ các vật liệu đã được tổng hợp thành công.

Trong báo cáo này, chúng tôi đã tiến hành ghi giản đồ phân tích nhiệt hai mẫu Ti-PICL và Al-PICL, kết quả cho thấy cả hai mẫu có các đường TG, DTA và DSC tương tự nhau gồm 3 pic chính: pic thứ nhất ở ~100ºC tương ứng với sự mất nước ~15 - 18%, pic thứ hai ở 510ºC tương ứng với mất nước cấu trúc ~3,5 - 4,5%, pic thứ 3 ở 700ºC phát nhiệt, có thể cho rằng đã xảy ra tương tác giữa cột chống (các cluster Al_2O_3 và TiO_2) với lớp sét.



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu Bent-Na (a), Al-PILC (b) và Ti-PILC (c)

Tính chất xốp của Bent-Na, Al-PICL và Ti-PICL được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp nitơ ở nhiệt độ thấp (-196ºC) tại Trung tâm Hoá dầu và Vật liệu Xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Các vật liệu có đường hấp phụ giải hấp thuộc dạng IV trong phân loại các dạng "vòng trễ" của IUPAC. Diện tích BET của Bent-Na, Al-PICL và Ti-PICL lần lượt là 50, 184 và 109$m^2.g^{-1}$. Các kết quả này chỉ ra rằng các lớp sét đã được chống lên tạo nên các lỗ xốp và diện tích bề mặt sét tăng lên rất nhiều so với sét không chống, Bent-Na có diện tích bề mặt riêng 50 m^2/g.

Chúng tôi đã tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ các chất hữu cơ của 2 mẫu Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB bằng β-naphthol da cam, một thành phần gây ô nhiễm trong nước thải của các nhà máy dệt. Kết quả được trình bày trên bảng 2.

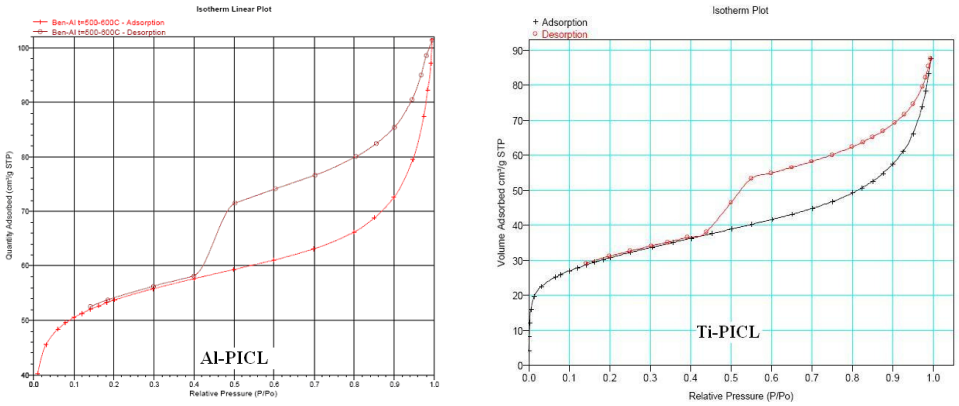
Bảng 2 trình bày ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ â-naphthol da cam của 2 mẫu Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB. Khả năng hấp phụ phẩm màu của hai loại vật liệu trên đều tăng theo thời gian xử lý. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ tăng rất nhanh trong 5 phút đầu, sau đó tăng chậm trong 175 phút tiếp theo và đạt đến trạng thái cân bằng. Hiện tượng này có thể được giải thích là do quá trình hấp phụ phụ thuộc chủ yếu vào quá trình khuếch tán của các phân tử β-naphthol da cam qua các lỗ xốp vào bề mặt trong của các vật liệu hấp phụ.

Sự hấp phụ các phân tử hữu cơ trong nước của hai vật liệu hấp phụ sét chống ưa dầu kéo dài khoảng 3 giờ mới đạt được cân bằng hấp phụ và hiệu quả hấp phụ rất cao, 99% lượng màu đã bị tách ra khỏi pha nước. Hơn nữa, khả năng hấp phụ của Al-PICL-CTAB cao hơn khả năng hấp phụ của Ti-PICL-CTAB. Kết quả này mở ra hướng sử dụng sét chống ưa dầu làm vật liệu xử lý nước bị ô nhiễm các chất màu hữu cơ.

IV - KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tiến hành xử lý sét tự nhiên Di

Linh để nâng cao hàm lượng montmorillonit bằng phương pháp hóa học. Đã chống các lớp sét Bent-Na bằng hai polyoxocation nhôm và titan thu được hai loại sét chống Al-PICL và Ti-PICL. Từ hai loại sét chống nhôm và titan này chúng tôi đã tổng hợp sét chống ưa dầu Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB. Các vật liệu thu được được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp vật lý như: SEM, XRD, IR, BET. Các kết quả thu được đã khẳng định sự thành công của quá trình tổng hợp sét chống và sét chống ưa dầu.



Hình 3: Đường hấp phụ - giải hấp phụ của Al-PICL và Ti-PICL

Bảng 2: Lượng β-naphthol da cam đã bị hấp phụ từ dung dịch nước (nồng độ ban đầu là 120 ppm/l) và phần trăm màu đã bị hấp phụ trên hai mẫu sét chống ưa dầu

Thời gian, phút / Mẫu	0	5	10	15	20	25	30	90	150	180	240
Al-PICL-CTAB (ppm)	0	70,89	79,11	84,42	89,66	94,28	98,41	117,9	118,5	118,8	118,8
% hấp phụ	0	59,08	65,93	70,35	74,72	78,57	82,01	98,25	98,75	99	99
Ti-PICL-CTAB (ppm)	0	62,10	69,77	78,10	85,79	87,76	91,91	103,4	111,2	115,7	115,7
% hấp phụ	0	51,75	58,14	65,08	71,49	73,13	76,60	86,17	92,67	96,42	96,42

Bước đầu đã nghiên cứu và so sánh khả năng hấp phụ β-naphthol da cam của Al-PICL-CTAB và Ti-PICL-CTAB chúng tôi thấy rằng khả năng hấp phụ phẩm màu của Al-PICL-CTAB cao hơn so với khả năng hấp phụ phẩm của Ti-PICL-CTAB. Kết quả này mở ra hướng có thể dùng vật liệu sét chống ưa dầu xử lý nước bị ô nhiễm các hợp chất hữu cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. Shichi, K. Takagi. J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev., 1, 113 (2000).
2. L. Zhu, X. Ren and S. Yu. Environ. Sci. Technol., 32, 3374 - 3378 (1998).
3. S. A. Boyd, M. M. Mortland, C. T. Chiou.

Soil Sci. Soc. Am. J., 52, 652 (1988).

4. H. Y. Zhu, W. H. Gao, E. P. Vasant. J. Colloid Interface Sci., 171, 377 - 385 (1995).
5. C. G. Marta, C. Rafael, H. M. Carmen, C. K. William, and C. Juan. J. Agric. Food Chem., 2005, 53, 7502-7511.
6. P. B. Bernard, H. C. John, and P. W. Catherine. Langmuir, 21, 5307 - 5316 (2005).