

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP SÉT CHỐNG NHÔM HỮU CƠ VÀ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ PHẨM NHÔM ANION CỦA CHÚNG TRONG NƯỚC

Trương Đình Đức¹, Nguyễn Văn Bằng²

¹Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

Đến Tòa soạn 16-9-2010

Abstract

Clays have played a major role in human life. Clays are used and their value recognized in many economic branches, agriculture, civil engineering and environmental studies etc. This is largely because of their wide-ranging properties, high resistance to atmospheric conditions, geochemical purity, high surface area, easy access to their deposits near the earth's surface and low price [1]. In environmental treatment, clays were usually refined and then modified to improve their adsorption capacity [2 - 4]. In this research, bentonite clay from Di Linh (Lam Dong, Vietnam) was used for pillaring process after refining. Keggin ions were synthesized through chemical reaction of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ solutions. Aluminum pillared clay (Al-PILC) was prepared by contacting of Keggin ions and Na-montmorillonite (MONT-Na) aqueous suspension with different ratios. Al-PILCs were then modified by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The obtained materials were characterized by XRD, IR, DTA-TGA, SEM, TEM, BET and ^{27}Al -MAS-NMR methods. Their adsorption capacity was investigated with methyl orange (MO) from aqueous solution at pH 7.0 and controlled temperature 298 ± 0.20 K. The obtained results demonstrate that the adsorption capacity of 7.5 and 10.0 Al-PICL-CTAB samples were highest.

1. MỞ ĐẦU

Montmorillonite (MONT, thành phần chính của bentonite) là loại phyllosilicate quan trọng nhất và được sử dụng rộng rãi nhất trong vai trò là chất hấp phụ loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ ra khỏi môi trường. Để nhấn mạnh tầm quan trọng về khả năng vượt trội của các tính chất của đất cũng như sự sử dụng của khoáng sét như là những vật liệu thô có giá trị, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng nếu các cation vô cơ của MONT bị thay thế bằng các cation hữu cơ thì tính chất của sét thay đổi [1 - 7]. Các khoáng sét tự nhiên từ ưa nước được chuyển thành ưa hữu cơ. Các phân tử hữu cơ có khả năng biến đổi ví dụ như chiều dài của mạch ankyl được dùng để chống các lớp sét sau khi tiến hành trao đổi huyền phù sét với dung dịch cation hữu cơ [2, 3]. Nhiều nghiên cứu gần đây [2, 3, 5 - 7] đã chỉ ra sự cần thiết của vật liệu sét biến tính sử dụng cho quá trình loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ và thuốc bảo vệ thực vật ra khỏi môi trường nước.

Trong báo cáo này, chúng tôi đã tiến hành tinh chế bentonite Di Linh để thu được sản phẩm có hàm lượng MONT cao. Vì bentonite Di Linh có thành phần chính là MONT dạng kiềm thổ (Ca, Mg) nên để tiến hành xử lý tốt phải đưa về dạng MONT-Na. Xử lý MONT bằng dung dịch NaCl để thu được

MONT-Na. Sản phẩm sét thu được (MONT-Na) được chống bằng nhôm (Al Pillared Clay-Al-PILC). Al-PICL thu được được biến tính bằng CTAB để thu được sét chống ưa hữu cơ. Các sản phẩm thu được được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp vật lý và khảo sát khả năng hấp phụ metyl da cam (methyl orange, anion hữu cơ) trong môi trường nước.

2. THỰC NGHIỆM

Bentonite Di Linh sau khi qua tinh chế và xử lý bằng NaCl có tính trương nở cao và có thành phần chủ yếu là MONT-Na. Quá trình tổng hợp vật liệu xAl-PICL (với x = 2,5; 5,0; 7,5 và 10,0 mmol Al/1 gam sét) và xAl-PICL-CTAB (với tỷ lệ số mol CTAB/gam sét bằng 2 mmol/gam sét) theo các công trình được công bố của cùng nhóm tác giả [2, 3].

Khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp được với metyl da cam (methyl orange - MO). Chuẩn bị bình nón thể tích 250 ml, mỗi bình chứa 125 ml dung dịch MO 300 ppm. Cân 0,5 g sét mỗi loại vào từng bình trên. Khuấy đều hỗn hợp và bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Sau những khoảng thời gian xác định lấy 5 ml dung dịch ra ly tâm bỏ vật liệu hấp phụ. Dung dịch thu được được xác định nồng độ MO còn lại bằng phương pháp trắc quang UV-Vis.

Phương pháp nhiễu xạ tia X: Các vật liệu thu được được đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X tại Trung tâm Vật liệu, Khoa Vật lý Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội trên máy SIEMEN D5005.

Phương pháp hồng ngoại IR: Các đặc trưng nhóm cấu trúc của các sản phẩm trong phổ hồng ngoại được xác định trên thiết bị FT-IR 8101 SHIMADZU, tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Phương pháp chụp ảnh SEM: Đặc trưng hình thái bề mặt của các vật liệu rắn được nghiên cứu bằng chụp ảnh SEM, tại Trung tâm Vật liệu, Khoa Vật lý, trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội trên thiết bị JEOS JSM-5410LV.

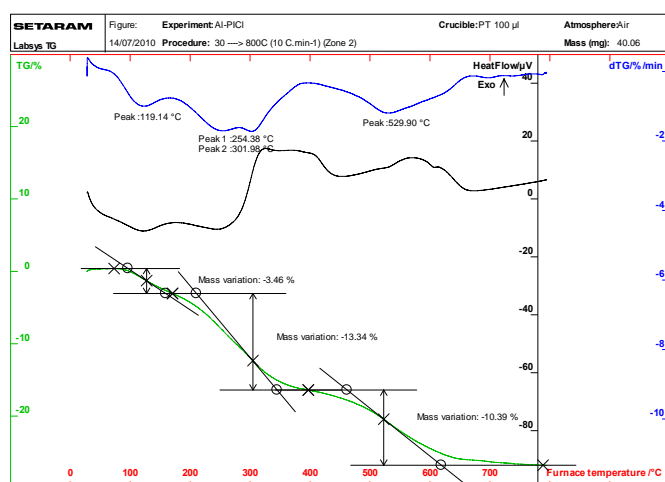
Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng và tính chất bề mặt của chất rắn. Phương pháp được sử dụng là phương pháp BET, được thực hiện trên máy Autochem II, tại Trung tâm Vật liệu xúc tác và lọc hóa học dầu, Khoa Công nghệ Hóa học Trường Đại

học Bách khoa Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

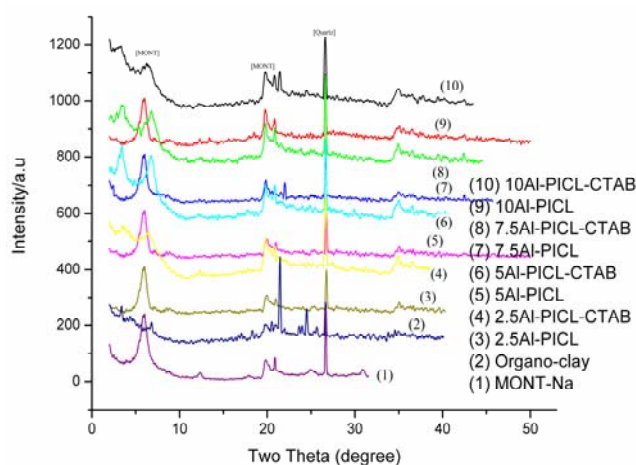
Chúng tôi đã nghiên cứu tính chất nhiệt của Al-PICL-CTAB. Kết quả được trình bày trong hình 1. Đối với sét chống ưa dầu, tính chất nhiệt của chúng khác với sét chống kim loại tương ứng. Đối với Al-PICL-CTAB khi nâng nhiệt độ xuất hiện pic thu nhiệt đầu tiên ở 119,14°C giảm đi 3,46% trọng lượng mẫu tương ứng với sự mất nước bị hấp thụ. Pic thứ hai trả nhiệt ở khoảng 254,38 đến 301,98°C là do CTAB bị cháy. Quá trình cháy này đã làm giảm 13,34% về khối lượng mẫu.

Quá trình cháy CTAB kéo dài làm gần như triệt tiêu hiệu ứng thu nhiệt do mất nước cấu trúc ở 529,9°C, với sự mất khối lượng khoảng 10,39%. Đây một khoảng nhiệt độ đặc trưng cho nghiên cứu tính chất nhiệt của các cấu tử hữu cơ xen kẽ giữa các lớp sét.



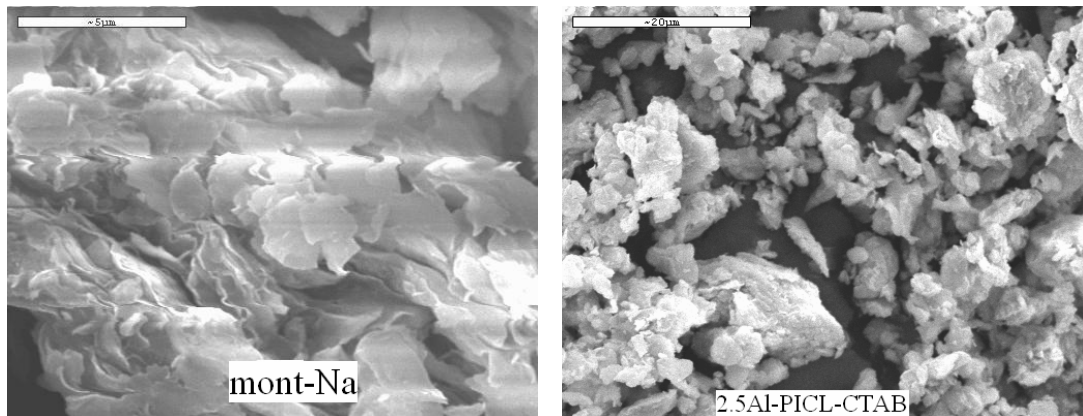
Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của vật liệu 5.0 Al-PICL-CTAB

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X, ta thấy rằng thành phần chính của sét Di Linh sau khi tinh chế là MONT. Các tạp khoáng Fe_2O_3 đã bị loại gần hết không thấy xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ. Chỉ còn xuất hiện nhiễu xạ của quartz khá lớn trên giản đồ nhiễu xạ tia X. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu thu được: Các đỉnh pic đặc trưng ở góc $2\theta = 2 - 40^\circ$ của vật liệu MONT-Na cho thấy khoảng cách không gian cơ sở giữa các lớp của vật liệu MONT-Na là 12,99 Å. Khi các polyoxocation nhôm đi vào khoảng không gian giữa các lớp sét làm cho các giá trị d_{001} của các vật liệu thu được tăng lên rõ rệt từ 12,99 Å (MONT-Na) lên 18,25 Å (2,5 Al-PICL) và đạt đến độ cao tối đa ~ 19,1 Å (5,0 Al-PICL) sau đó giá trị d_{001} hầu như không thay đổi. Sau khi được biến tính bằng CTAB, d_{001} của các vật liệu tăng lên 25,65 Å (hình 2).



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu tổng hợp được

Ảnh SEM của vật liệu Mont-Na và 2.5Al-PICL-CTAB được trình bày trên hình 3. Kết quả cho thấy các hạt Al-PICL-CTAB rất nhỏ và đến kích thước nhỏ hơn 2 μm .

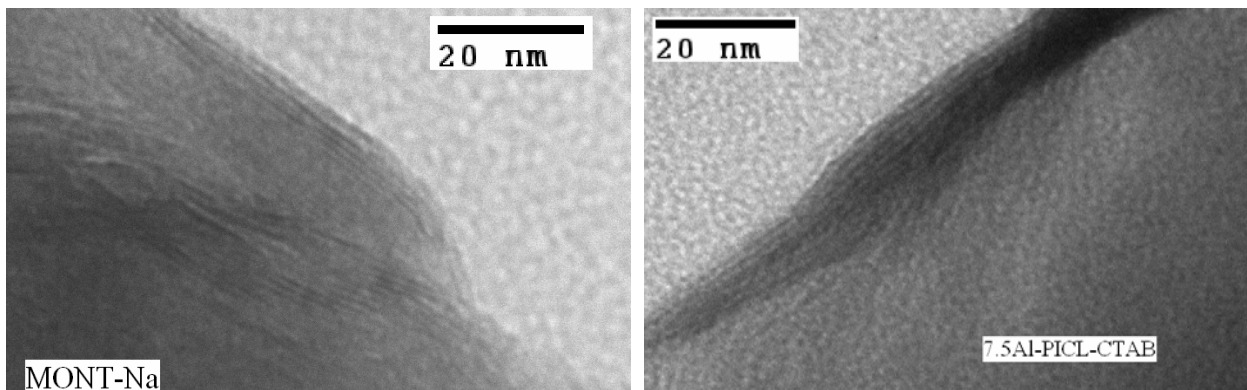


Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu MONT-Na và vật liệu 2.5 Al-PILC-CTAB

Từ ảnh hiển vi điện tử quét SEM (hình 3), ta thấy được cấu trúc lớp của vật liệu sét. Các lớp nhôm silicat xếp chồng lên nhau phù hợp với cấu trúc của vật liệu MONT. Từ hình 3, có thể thấy rõ tập hợp các lớp sét cách nhau rõ ràng hơn sau khi chống bằng polyoxocation nhôm, hình thành các hạt lớn có cấu trúc trật tự hơn. 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 ưa dầu.

Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua TEM của

mẫu MONT-Na và vật liệu 7,5Al-PICL-CTAB thu được trên máy JEM-1010 thực hiện dưới điện thế 80 kV (hình 4). Từ hình 4, chúng tôi thấy rằng vật liệu sét có cấu trúc lớp 2 chiều với các lớp sét cách nhau một khoảng nhỏ. Sau khi được chống bởi các ion Keggin, khoảng cách giữa các lớp giãn ra rộng hơn so với trước khi chống. Hơn nữa, có thể thấy được các chấm nhỏ ở khoảng không gian giữa các lớp trong các vật liệu Al-PICL có thể được giải thích là do các cluster Al_2O_3 . Khi tẩm CTAB lên, chúng ta thấy độ rộng lỗ lớn hơn vật liệu Al-PICL ban đầu.



Hình 4: Ảnh TEM của MONT-Na và các vật liệu 7.5 Al-PILC-CTAB

Sau khi đặc trưng các vật liệu tổng hợp được bằng các phương pháp vật lý hiện đại, chúng tôi đã tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp được với metyl da cam (methyl orange - MO). Kết quả được chỉ ra trong hình 5.

Tính chất hấp phụ của MO trên các vật liệu được thực hiện tại pH = 7. Do bề mặt sét mang điện tích âm nên các vật liệu điều chế được được biến tính bằng CTAB để cải thiện khả năng hấp phụ của chúng. Sau khi được biến tính bằng CTAB, khả năng hấp phụ của sét hữu cơ (organo-clay) đối với

MO cải thiện không đáng kể trong khi khả năng hấp phụ của các vật liệu x Al-PICL-CTAB (với x = 5, 7,5 và 10) tăng lên rất nhanh. Trong đó, khả năng hấp phụ của vật liệu 7,5Al-PICL-CTAB và 10Al-PICL-CTAB là cao nhất. Điều này có thể có là do trong các vật liệu 7,5Al-PICL-CTAB và 10Al-PICL-CTAB, sự có mặt của các cột chống (Al_2O_3) ảnh hưởng đáng kể đến sự hấp phụ MO. Sự có mặt của CTAB ảnh hưởng yếu hơn đến tính chất hấp phụ của vật liệu.



Hình 5: Sự thay đổi hàm lượng hấp phụ của MO trên 1 đơn vị vật liệu hấp phụ theo thời gian

4. KẾT LUẬN

1. Đã chống các lớp sét MONT-Na bằng các polyoxocation nhôm (ion Keggin) với các tỷ lệ khác nhau và thu được các vật liệu x Al-PICL (với x = 2,5; 5,0; 7,5 và 10,0 mmol Al/1 gam sét). Sau đó, biến tính các vật liệu thu được bằng CTAB để cải thiện khả năng hấp phụ của chúng đối với các chất hữu cơ anion.

2. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu thu được bằng các phương pháp vật lý: XRD, SEM, IR và BET. Các kết quả vật lý cho thấy rằng trong quá trình tổng hợp, các ion Keggin đã đi vào giữa các lớp sét, làm tăng các giá trị d_{001} đến giá trị tổng cộng của chiều cao ion Keggin và khoảng cách lớp sét do đó làm tăng diện tích bề mặt của sét ban đầu.

3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu tổng hợp được với MO tại pH = 7. Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy vật liệu 7,5 Al-PICL-CTAB và 10 Al-PICL-CTAB có khả năng hấp phụ MO tốt nhất. Kết quả này cho thấy rằng có thể sử dụng các nguồn nguyên liệu bentonite rẻ tiền, phổ biến ở Việt Nam biến tính để xử lý hiệu quả nước

thải có chứa các anion hữu cơ trước khi thải trở lại môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J. Konta, Appl. Clay Sci., 10, 275 - 335 (1995).
2. Hoa Hữu Thu, Trương Đình Đức, Đặng Văn Long, Lê Nguyên Giáp, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Nguyễn Thị Thùy Khuê, Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 25(2S), 305 - 311 (2009).
3. Hoa Hữu Thu, Trương Đình Đức, Phạm Thị Mai Phương, Nguyễn Thị Thu Hương, Nguyễn Văn Bằng, Bùi Đức Mạnh. Tạp chí Hóa học, T. 47(6A), 295 - 302 (2009).
4. C. Weng, Y. Pan. J. Hazard. Mater., 144, 355 - 362 (2007).
5. L. P. Meier, R. Nuesch and F. T. Madsen. J. Colloid Interface Sci., 238, 24 - 32 (2001).
6. S. Richards, A. Bouazza. Appl. Clay Sci., 37, 133 - 142 (2007).
7. R. Zhu, T. Wang, F. Ge, W. Chen, Z. You. J. Colloid Interface Sci., 335, 77 - 83 (2009).

Liên hệ: **Trương Đình Đức**

Trường Đại học Kinh tế quốc dân
207 đường Giải Phóng, Hai Bà Trưng, Hà Nội
Email: ductd@neu.edu.vn
Điện thoại: 0912.420.352.