

Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước

Bùi Văn Thắng*, Trần Việt Dũng, Trần Thị Xuân Mai

Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngày nhận bài 16/10/2018; ngày chuyển phân biện 19/10/2018; ngày nhận phân biện 19/11/2018; ngày chấp nhận đăng 23/11/2018

Tóm tắt:

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu phát triển vật liệu hấp phụ mới trên nền bentonite có khả năng loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và cation kim loại trong nước. Bentonite lai vô cơ/hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate lớp xen giữa của sét bentonite bằng tác nhân cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) và polyoxocation nhôm. Cấu trúc và đặc trưng tính chất của vật liệu bentonite và bentonite biến tính được xác định bằng phổ XRD, FTIR, BET, TG-DTG. Kết quả cho thấy, CTAB và polyoxocation nhôm đã chen với lớp giữa của bentonite. Kết quả đánh giá khả năng xử lý của vật liệu CTAB/Al-Bentonite bước đầu cho thấy chúng có khả năng xử lý đồng thời phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Từ khóa: bentonite, CTAB/Al-bentonite, Mn(II), phenol đỏ.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ đã thúc đẩy các ngành công nghiệp và nông nghiệp phát triển mạnh. Bên cạnh những thành quả đạt được, xã hội cũng đang đối mặt với thách thức lớn là vấn đề ô nhiễm môi trường do các ngành gây ra, đặc biệt là chất thải từ các nhà máy lọc dầu, dược phẩm, chất dẻo, sơn, mỹ phẩm, dệt nhuộm, thuốc bảo vệ thực vật... Hiện nay, nguồn nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ và các kim loại nặng đang là vấn đề cấp bách cần được giải quyết [1-3]. Trong các phương pháp xử lý nước thải chứa chất hữu cơ và kim loại thì hấp phụ được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [2-6]. Trong số các vật liệu hấp phụ hiệu quả, bền hóa lý, giá thành rẻ, hàm lượng phong phú trong tự nhiên thì khoáng bentonite được xem là loại vật liệu thiết thực, có khả năng xử lý tốt chất ô nhiễm và đã được nghiên cứu ứng dụng rộng rãi trong phục hồi môi trường ô nhiễm [1, 7-9]. Do sự thay thế đồng hình nguyên tử trong lớp bentonite bằng các cation có hóa trị thấp hơn dẫn đến lớp aluminosilicate có điện tích âm trên bề mặt và được bù đắp bởi các cation vô cơ hydrate (ví dụ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) nằm ở lớp xen giữa sét bentonite. Các cation vô cơ hydrate liên kết lỏng lẻo với lớp sét aluminosilicate có thể được thay thế bằng các cation hữu cơ kỵ nước thu được vật liệu bentonite hữu cơ có khả năng xử lý chất hữu cơ hiệu quả [1, 6] hoặc thay thế bằng polyoxocation kim loại kích thước lớn tạo ra loại vật liệu bentonite chông có khả năng xử lý các cation kim loại trong nước đạt hiệu quả cao [2, 7, 8, 10].

Với khả năng đó, bentonite biến tính đồng thời cation hoạt động bề mặt và polyoxocation vô cơ có thể loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và cation kim loại hoặc anion vô cơ trong nước. Trong nghiên cứu này, bentonite biến tính bởi tác nhân vô cơ/hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp sét bentonite bằng cả CTAB và polyoxocation nhôm. Vật liệu biến tính được đánh giá khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Di Linh (Lâm Đồng) đã qua tinh chế. Sau khi làm sạch, bentonite đạt được một số tiêu chí sau: hàm lượng montmorillonite (MMT) trong bentonite khoảng 40-50%, kích thước hạt nhỏ hơn 10 μm , dung lượng trao đổi cation là 57 mEq/100 gam bentonite khô. Thành phần hóa học (phần trăm khối lượng) chủ yếu gồm: SiO_2 (58,95%), Al_2O_3 (20,54%), MgO (3,27%), CaO (2,06%), Fe_2O_3 (7,78%), Na_2O (1,09%), K_2O (1,38%) và một số oxide khác [11].

Tác nhân biến tính được sử dụng trong nghiên cứu này là CTAB (Sigma-Aldrich). Đặc tính cơ bản của phân tử CTAB được chỉ ra trong bảng 1. Một số hóa chất khác gồm $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , HCl , NaOH , AgNO_3 , phenol đỏ, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Trung Quốc) đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung.

*Tác giả liên hệ: bvthang@dthu.edu.vn

A study on synthesis of an inorganic/organic-modified bentonite materials to treat phenol red and Mn(II) in water

Van Thang Bui*, Viet Dung Tran, Thi Xuan Mai Tran
Faculty of Physics - Chemistry - Biology Teacher Education,
Dong Thap University

Received 16 October 2018; accepted 23 November 2018

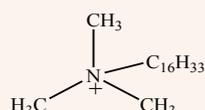
Abstract:

In this article, we studied to develop novel bentonite-based sorbents that could simultaneously remove both organic compounds and metal cations from water. These materials were prepared by the exchange between inorganic cations in the interlayer of bentonites using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and aluminium polyoxocation. The structures and characterisation of the materials were determined by XRD, FTIR, BET and TG-DTG methods. The results showed that CTAB and aluminium polyoxocation were inserted to the interlayer of bentonites. As a result, the obtained CTAB/Al-Bentonite could simultaneously remove the phenol red and Mn(II) in water.

Keywords: bentonite, CTAB/Al-bentonite, Mn(II), phenol red.

Classification number: 1.4

Bảng 1. Một số đặc tính cơ bản của phân tử CTAB.

Ký hiệu	Công thức phân tử	Cấu tạo ion CTA ⁺	Độ dài mạch ankyt (Å) [12]
CTAB	C ₁₉ H ₄₂ NBr		25,3

Phương pháp điều chế

Dung dịch polyoxocation nhôm được điều chế bằng phương pháp thủy phân nhiệt khi thêm từ từ dung dịch Na₂CO₃ 0,2M vào dung dịch Al(NO₃)₃ 0,2M dưới điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ 60°C cho đến khi tỷ lệ mol OH⁻/Al³⁺ là 2,4. Dung dịch sau phản ứng được già hóa 12 giờ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch polyoxocation nhôm. Cân một lượng xác định CTAB cho vào 100 ml nước ở nhiệt độ 60°C dưới điều kiện khuấy mạnh trong 1 giờ thu được dung dịch CTAB.

Quy trình điều chế CTAB/Al-Bent được tiến hành như sau:

lấy 3 g bentonite Di Linh (Bent-DL) phân tán trong 300 ml nước cất dưới điều kiện khuấy mạnh trên máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút trong 2 giờ thu được huyền phù bentonite. Thêm đồng thời dung dịch polyoxocation nhôm và dung dịch CTAB vào huyền phù bentonite, hỗn hợp được khuấy mạnh ở 60°C trong 5 giờ, sau đó giữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sản phẩm được lọc tách và rửa vài lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl⁻ dư (thử bằng dung dịch AgNO₃ 0,1M) và sấy mẫu ở 110°C trong 10 giờ thu được vật liệu CTAB/Al-Bent. Với mục đích so sánh, mẫu bentonite biến tính bằng polyoxocation nhôm được điều chế theo cách tương tự mà không thêm CTAB và sản phẩm được ký hiệu là Al-Bent. Mẫu bentonite hữu cơ cũng được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrate giữa lớp bằng CTAB và sản phẩm được ký hiệu là CTAB-Bent. Trong các trường hợp, nồng độ CTAB sử dụng là 1,0 lần so với CEC của sét bentonite và tỷ lệ mol Al³⁺/bentonite là 10 mmol/g.

Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu

Xác định khoảng cách lớp cơ bản của bentonite và bentonite biến tính bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ 1-50°, khoảng cách lớp được xác định qua mặt 001 của giản đồ XRD; sự mất khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt Labsys TG/DTG SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút trong môi trường không khí từ 30 đến 900°C. Phổ hồng ngoại (FTIR) của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được xác định trên máy GX-PerkinElmer (Mỹ). Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics TriStar 3000 (Mỹ).

Khảo sát hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) trên vật liệu điều chế

Lấy 0,1 g vật liệu cho vào 100 ml dung dịch phenol đỏ hoặc Mn(II) có nồng độ 100 mg/l đặt trên máy khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 120 phút. Mẫu được lấy trong khoảng thời gian xác định và ly tâm lấy dung dịch để phân tích nồng độ phenol đỏ còn lại bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Mỹ) với bước sóng 432 nm [13] và phân tích nồng độ Mn(II) còn lại bằng phổ ICP-MS trên máy iCAP Q (Thermo Scientific, Mỹ) với nguồn cảm ứng cao tần plasma (ICP).

Dung lượng hấp phụ (q_t) được tính từ công thức (1):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \quad (1)$$

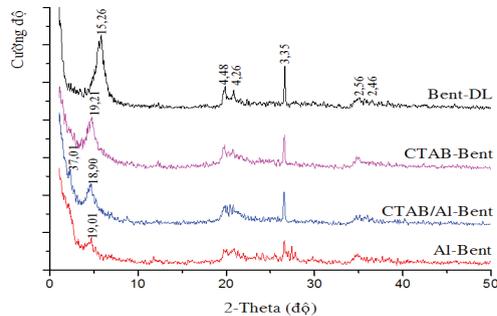
Trong đó C_0 và C_t (mg/l) là nồng độ ban đầu và ở thời điểm t (phút); V là thể tích dung dịch (l); m là khối lượng chất hấp phụ (g); q_t (mg/g) là dung lượng chất bị hấp phụ trên 1,0 g chất hấp phụ.

Kết quả và thảo luận

Phân tích nhiễu xạ tia X

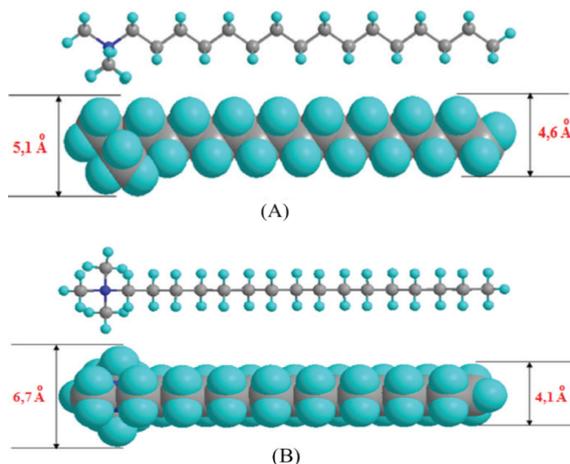
Giản đồ XRD của mẫu bentonite và bentonite biến tính bởi

polyoxocation nhôm, CTAB, hỗn hợp CTAB/Al được chỉ ra trong hình 1. Trong mẫu Bent-DL có chứa thành phần chính là MMT với các pic đặc trưng ở $d = 15,26\text{Å}$; $4,48\text{Å}$; $2,56\text{Å}$. Từ giá trị $d_{001} = 15,26\text{Å}$ cho thấy, bentonite Di Linh thuộc loại bentonite kiềm thổ chứa chủ yếu cation vô cơ hydrate giữa lớp là Ca^{2+} , Mg^{2+} ... Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của L.G. Yan [14]. Bên cạnh các pic phổ đặc trưng của MMT, còn một số pic của các tạp chất khác như quartz với $d = 4,26\text{Å}$ và $3,35\text{Å}$; calcite với $d = 2,46\text{Å}$.



Hình 1. Giải đồ XRD của các mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Khi cation vô cơ hydrate nằm ở giữa lớp sét bentonite được thay thế bằng tác nhân CTAB làm tăng khoảng cách lớp giữa của bentonite hữu cơ. Sự gia tăng khoảng cách này được tính toán từ giải đồ phổ XRD dựa theo định luật Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Để hiểu rõ hơn sự sắp xếp mạch alkyl của tác nhân CTAB trong bentonite biến tính cần xem xét cấu hình phân tử của chúng. Nghiên cứu của H. He [15] cho biết, phân tử CTAB tồn tại ở 2 dạng cấu hình cơ bản: (i) dạng cấu trúc zíc-zắc của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với chiều cao của đầu amin phân cực và chiều cao của mạch alkyl đuôi lần lượt là $5,1\text{Å}$ và $4,6\text{Å}$; (ii) dạng cấu trúc thẳng của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với chiều cao của đầu amin phân cực và chiều cao của mạch alkyl đuôi lần lượt là $6,7\text{Å}$ và $4,1\text{Å}$ như chỉ ra trong hình 2.



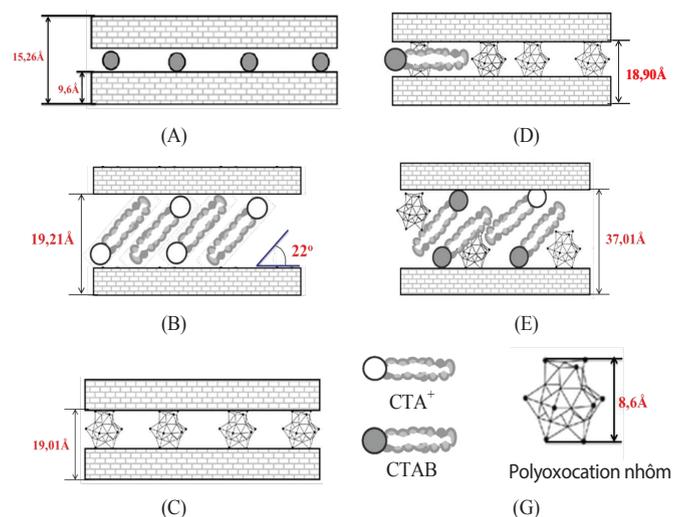
Hình 2. Cấu tạo phân tử của CTAB: (A) dạng zíc-zắc và (B) dạng thẳng [15].

Sự sắp xếp của lớp xen giữa trong bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 3. Mẫu Bent-DL với bề dày lớp sét bentonite là $9,6\text{Å}$ (hình 3A), nên lớp cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa là $5,66\text{Å}$. Từ hình 1 cho thấy, giá trị d_{001} của mẫu CTAB-Bent xuất hiện với pic đặc trưng ở $19,21\text{Å}$; gần với tổng chiều cao của đầu amin phân cực ($5,1\text{Å}$, hình 2A), bề dày 1 lớp sét bentonite ($9,6\text{Å}$, hình 3A) và chiều cao của đuôi alkyl ($4,6\text{Å}$, hình 2A) chỉ ra rằng, mạch alkyl sắp xếp kiểu 1 lớp parafin trong khoảng không gian lớp giữa của bentonite hữu cơ như chỉ ra trong hình 3B, góc hợp bởi mạch alkyl của phân tử CTAB và lớp sét bentonite (α) được tính từ phương trình (2) [12]:

$$\sin \frac{d}{h} \quad (2)$$

Trong đó: d là khoảng cách lớp, h là bề dày của lớp sét bentonite ($9,6\text{Å}$) và l là chiều dài của phân tử CTAB (bảng 1) là $25,3\text{Å}$.

Áp dụng phương trình (2) tính được giá trị α của mẫu CTAB-Bent là 22° , kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây [3, 4]. Giá trị d_{001} của mẫu Al-Bent (hình 1) là $19,01\text{Å}$, gần với tổng bề dày của lớp bentonite ($9,6\text{Å}$, hình 3A) và chiều cao của polyoxocation nhôm (khoảng $8,6\text{Å}$, hình 3G) chỉ ra rằng, lớp polyoxocation nhôm đã được đưa vào trong vật liệu (hình 3C) [4, 8]. Mẫu CTAB/Al-Bent với khoảng cách lớp cơ bản là $18,90\text{Å}$, điều này cho thấy có một lượng hạn chế CTAB được chèn vào trong mẫu CTAB/Al-Bent và lượng CTAB không đủ để mở rộng lớp xen giữa (hình 3D). Mặt khác, mẫu CTAB/Al-Bent còn có 1 pic phổ nằm ở góc 2θ nhỏ ($d = 37,01\text{Å}$) cho thấy rằng trong khoảng giữa lớp có chứa cả CTAB và polyoxocation nhôm (hình 3E).

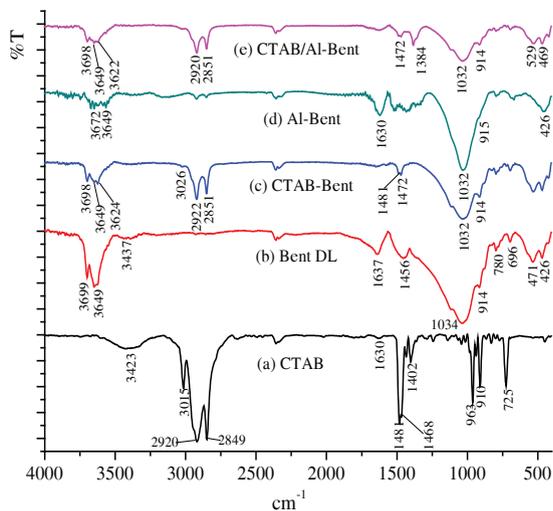


Hình 3. Sơ đồ mô tả sự sắp xếp của CTAB và polyoxocation nhôm trong bentonite biến tính.

Phổ FTIR

Phổ FTIR của mẫu CTAB, Bent-DL, CTAB-Bent, Al-Bent và CTAB/Al-Bent được chỉ ra trong hình 4. Pic ở vị trí 3423

cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -NH trong phân tử CTAB tinh khiết (hình 4a). Ba pic dao động có cường độ mạnh xuất hiện ở vị trí 3015, 2920 và 2849 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -CH₂ trong phân tử CTAB. Một số pic dao động ở các vị trí 1630, 1481 và 1468 cm⁻¹ được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm -CN, dao động kéo của nhóm -CH₂ và dao động biến dạng nhóm -OH của phân tử nước. Một số pic yếu xuất hiện trong vùng từ 600-1000 cm⁻¹, đặc biệt là pic ở 963, 910, 725 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm amin bậc 4 [RN(CH₃)₃]⁺ và dao động của nhóm -CH₂ [16].



Hình 4. Phổ FTIR của mẫu CTAB và các mẫu bentonite biến tính.

Trong mẫu Bent-DL (hình 4b) xuất hiện các pic phổ đặc trưng ở 3699 và 3649 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH liên kết với các kim loại bất diện (Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺....) trong lớp sét. Dao động hóa trị và dao động biến dạng nhóm -OH của phân tử nước tự do, nước hấp phụ trên bề mặt ngoài hoặc nước nằm giữa lớp sét xuất hiện ở vị trí 3437 và 1637 cm⁻¹. Pic ở 1034 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị Si-O trong tứ diện. Dao động biến dạng của Si-O xuất hiện ở vị trí 471 cm⁻¹. Pic phổ ở 780 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của Al-Fe-OH. Phổ FTIR của Al-Bent (hình 4d) cho thấy sự thay đổi của các pic hấp phụ tương ứng của dao động biến dạng của phân tử nước hấp phụ trên bentonite. Vị trí của pic phổ này chuyển dịch nhẹ từ 1637 cm⁻¹ (Bent-DL) đến 1630 cm⁻¹ (Al-Bent). Điều này có thể giải thích là do hàm lượng nước giảm bởi sự thay thế polyoxocation nhôm nằm giữa các lớp sét.

Phổ FTIR của CTAB-Bent (hình 4c) và CTAB/Al-Bent (hình 4e) cho thấy rằng pic phổ đặc trưng của bentonite ban đầu bị ảnh hưởng không đáng kể. Các pic đặc trưng cho dao động của tấm tứ diện/bất diện nằm ở vùng 3700-3100 cm⁻¹ và 1630 cm⁻¹ liên quan đến phân tử nước. Pic phổ ở vị trí 2922, 2851 cm⁻¹ (CTAB-Bent) và 2920, 2851 cm⁻¹ (CTAB/Al-Bent) đặc trưng cho các dao động bất đối xứng và đối xứng của nhóm -CH₂ của amin. Khi biến tính bentonite bằng CTAB thì các cation CTA⁺ hoặc

phân tử CTAB đã trao đổi với các cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa của sét bentonite; do đó, pic dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm -CH₂ từ 2849 cm⁻¹ (CTAB) chuyển dịch về vị trí 2851 cm⁻¹ (trong mẫu CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent). Điều này cho thấy rằng, CTAB ở lớp giữa của vật liệu bentonite biến tính có liên kết yếu với bề mặt sét và xuất hiện một số biến dạng của mạch alkyl [17, 18].

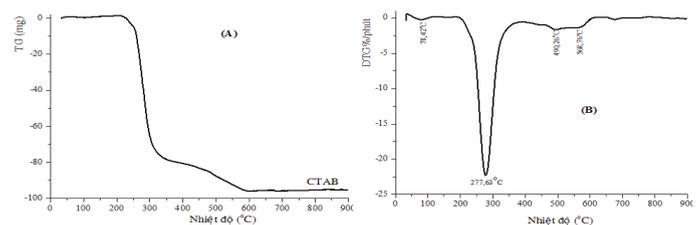
Phân tích trọng lượng nhiệt

Đường TG-DTG của mẫu CTAB, mẫu bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 5 và hình 6. Sự mất khối lượng và điểm nhiệt độ của các mẫu bentonite, bentonite biến tính và CTAB chia thành ba giai đoạn và được tóm tắt trong bảng 2.

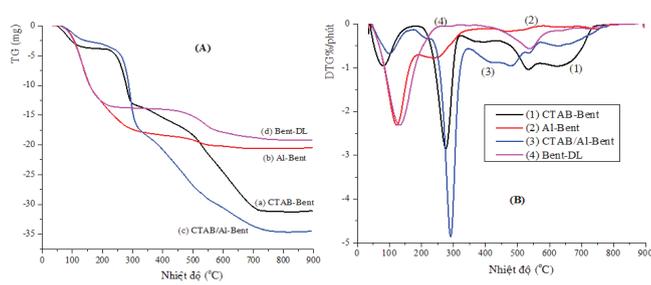
Vùng I, giai đoạn mất khối lượng đầu tiên trong vùng từ 30-200°C được quy gán cho sự mất nước hấp phụ, nước hydrate. Trong khoảng nhiệt độ này, lượng nước mất lớn trong mẫu Bent-DL và Al-Bent cho thấy có một lượng lớn nước trong các mẫu với khối lượng giảm lần lượt là 14,03 và 11,09%. Nước hấp phụ và nước tham gia liên kết yếu bị mất trong khoảng nhiệt độ thấp, nước hydrate các cation của lớp giữa liên kết chặt chẽ bị mất ở nhiệt độ cao hơn (~125°C). Mặc dù bentonite hữu cơ được xen giữa bằng tác nhân ưa hữu cơ như CTAB, nước hấp phụ vẫn xuất hiện ở bề mặt ngoài tinh thể và dọc bề mặt của lớp sét và phụ thuộc vào độ ẩm của không khí [5, 12]. Trong mẫu Al/CTAB-Bent với khối lượng bị mất (4,21%) so với CTAB-Bent (3,92%).

Vùng II, giai đoạn mất khối lượng xuất hiện từ 200-500°C. Đối với mẫu CTAB tinh khiết có một pic rộng mất khối lượng xuất hiện ở 277,63°C (hình 5B), mẫu Bent-DL có khối lượng mất không đáng kể. Phần trăm khối lượng giảm trong giai đoạn này là do mất chất hoạt động bề mặt xen giữa lớp sét thay đổi từ 15,46% (pic ở 294,2°C) và 8,11% (pic ở 484,8°C) đối với mẫu CTAB/Al-Bent; đối với mẫu CTAB-Bent thay đổi từ 9,08% (pic ở 275,7°C) và 4,92% (pic ở 488,7°C). Khi biến tính bentonite đồng thời bằng tác nhân CTAB và polyoxocation nhôm xuất hiện pic đặc trưng ở 294,2°C, trong khi biến tính bằng tác nhân CTAB, pic xuất hiện ở 275,7°C, gần với pic của CTAB tinh khiết là 277,63°C. Đặc biệt đối với CTAB/Al-Bent có nhiều pic xuất hiện trong vùng này cho thấy rằng, quá trình biến tính bentonite bằng hỗn hợp polyoxocation nhôm và CTAB đã thành công. Kết quả này phù hợp với các công trình đã công bố trước đó [5].

Vùng III, trong khoảng nhiệt độ từ 500-800°C, được quy cho sự mất nước do tách đơn vị cấu trúc -OH trên tinh thể aluminosilicate.



Hình 5. Giảm độ TG-DTG của tác nhân CTAB biến tính.



Hình 6. Giải đồ TG-DTG của các mẫu bentonite và bentonite biến tính.

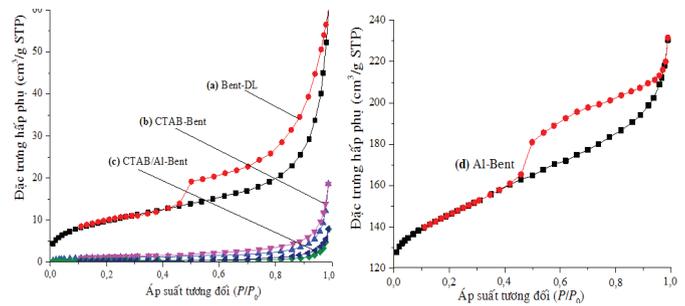
Bảng 2. Phần trăm khối lượng bị mất phụ thuộc vào nhiệt độ của bentonite và bentonite biến tính.

Mẫu	Mất nước hấp phụ và nước hydrate		Mất chất hoạt động bề mặt		Mất nước cấu trúc	
	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)
	Vùng I: 30-200°C		Vùng II: 200-500°C		Vùng III: 500-800°C	
CTAB	3,85	127,8	81,27	277,63	14,88	490,3; 568,7
CTAB-Bent	3,92	80,5	9,08 4,92	275,7 488,7	12,91	528,8
Al-Bent	11,09	121,4	6,16	472,2	1,67	745,6
CTAB/Al-Bent	4,21	102,14	15,46 8,11	294,2 484,8	6,76	537,2 627,4
Bent-DL	14,03	130,8	-	-	6,29	537,2

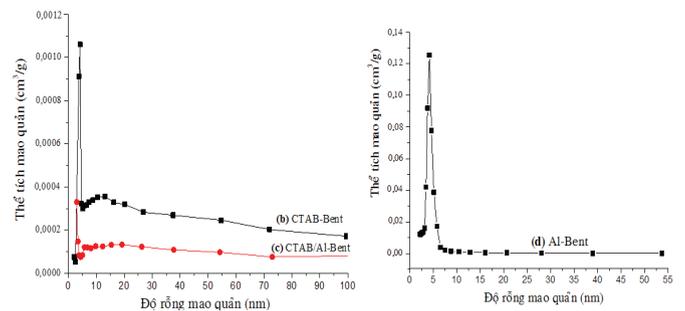
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của mẫu bentonite và bentonite biến tính như chỉ ra trong hình 7 và phân bố kích thước lỗ xốp được trình bày trong hình 8. Bảng 3 tóm tắt một số thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt của vật liệu. Hình 7 cho thấy các đường đẳng nhiệt hấp phụ đối với các mẫu Bent-DL, CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent, Al-Bent đều thuộc loại IV theo phân loại của IUPAC [19], hình dáng của chúng đặc trưng bởi sự hấp phụ đa lớp cùng với sự ngưng tụ mao quản trung bình trong vùng áp suất P/P₀ > 0,42.

Diện tích bề mặt của Al-Bent là 182,67 m²/g, lớn hơn diện tích bề mặt của Bent-DL là 45,74 m²/g. Điều này cho thấy mẫu Al-Bent có sự đóng góp của polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét bentonite và diện tích bề mặt đó có sự hấp phụ lượng lớn phân tử N₂. Trong khi đó, mẫu CTAB-Bent và CTAB/Al-Bent có diện tích bề mặt nhỏ hơn so với Bent-DL và Al-Bent. Điều này có thể giải thích dựa vào thể tích của tác nhân CTAB biến tính có kích thước lớn hơn rất nhiều so với ion Ca²⁺ hydrate và polyoxocation nhôm nằm trong lớp xen giữa của sét [4, 17, 20]. Do vậy, phân tử CTAB hoặc ion CTA⁺ có thể khóa chặt vào lớp sét [17]. Các kết quả tương tự cũng quan sát thấy với thể tích lỗ xốp nhỏ đối với các mẫu này và bentonite biến tính bởi CTAB/Al có thể tích lỗ xốp micro rất nhỏ như chỉ ra trong bảng 3 [4].



Hình 7. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂ của (a) Bent-DL, (b) CTAB-Bent, (c) CTAB/Al-Bent và (d) Al-Bent.



Hình 8. Đường phân bố kích thước lỗ xốp của (b) CTAB-Bent, (c) CTAB/Al-Bent và (d) Al-Bent.

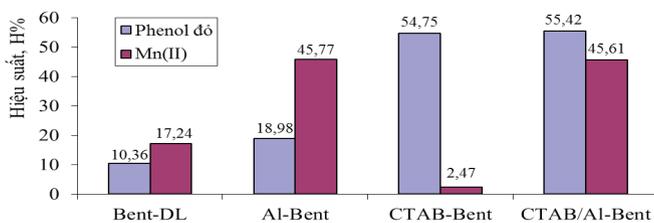
Kết quả tính toán ở trên chỉ ra rằng, khi mẫu CTAB/Al-Bent điều chế bằng cách trao đổi đồng thời bởi tác nhân polyoxocation nhôm và CTAB thì CTAB có thể trao đổi với cation vô cơ hydrate nằm ở lớp giữa sét ở dạng cation CTA⁺ hoặc phân tử CTAB trước khi bị “khóa” chặt bởi polyoxocation nhôm, bởi vậy CTAB và polyoxocation nhôm có thể chen vào trong mẫu CTAB/Al-Bent [4].

Bảng 3. Một số thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của bentonite và bentonite biến tính.

Mẫu	S _{BET} (m ² /g)	S _{mic} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _p (cm ³ /g)	D _{max} ² PB (nm)
Bent DL	45,74	25,32	20,42	-	0,091	3,9
Bent-DL [6]	40,09	-	-	-	-	-
CTAB-Bent	3,90	1,45	1,45	0,0006	0,028	14,4
CTAB/Al-Bent	1,05	0,67	0,38	0,0003	0,012	22,9
Al-Bent	182,67	26,31	156,36	0,0030	0,169	1,85

Đánh giá khả năng xử lý phenol đỏ và Mn(II) của vật liệu

Hiệu suất xử lý phenol đỏ và Mn(II) của bentonite và bentonite biến tính được chỉ ra trong hình 9 cho thấy rằng, Bent-DL hấp phụ phenol đỏ và Mn(II) rất thấp, Al-Bent xử lý phenol đỏ thấp, cũng như CTAB-Bent xử lý Mn(II) rất thấp. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu tác giả của R. Zhu [4] cho thấy, Al-Bent hấp phụ rất kém naphthalene, còn CTAB-Bent hấp phụ rất kém phosphate.



Hình 9. Hiệu suất xử lý phenol đỏ và Mn(II) của các loại vật liệu điều chế.

Kết quả ở hình 9 cho thấy, hiệu suất xử lý phenol đỏ của CTAB-Bent, CTAB/Al-Bent cao hơn Bent-DL, Al-Bent. Theo nghiên cứu của một số tác giả [3, 4, 17, 20] thì sự hấp phụ các hợp chất hữu cơ lên trên bề mặt chất hấp phụ là quá trình hấp phụ từng phần. Tức là, các chất hữu cơ được phân chia thành từng phần hữu cơ bởi mạch alkyl. Điều đó có nghĩa là dung lượng hấp phụ đối với phenol đỏ gây ra bởi hợp phần hữu cơ của CTAB. Bên cạnh đó, hiệu suất xử lý Mn(II) tăng theo thứ tự: CTAB-Bent < Bent-DL < CTAB/Al-Bent ≈ Al-Bent. Kết quả xử lý này cho thấy không có mối liên hệ với diện tích bề mặt của các mẫu bentonite biến tính chỉ ra trong bảng 3. Mẫu Al-Bent và Bent-DL có diện tích bề mặt cao nhưng khả năng hấp phụ của chúng vẫn thấp hơn mẫu CTAB/Al-Bent. Chất hấp phụ biến tính bởi polyoxocation nhôm [3-5, 17] có khả năng hấp phụ hiệu quả đối với oxoanion và ion kim loại có liên quan phản ứng trao đổi và tạo phức của nhóm chức Al-OH trên bề mặt chất hấp phụ. Nhóm Al-OH có thể tạo phức đa nhân với các ion kim loại trong dung dịch [8]. Kết quả ở hình 9 cho thấy, các mẫu Al-Bent, CTAB/Al-Bent đều có chứa nhóm Al-OH nên khả năng xử lý Mn(II) gần như tương đương nhau. Do vậy, mẫu CTAB/Al-Bent có khả năng xử lý đồng thời phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

Kết luận

Phép phân tích XRD đã được sử dụng để khảo sát sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản của sét bentonite và bentonite biến tính bằng tác nhân polyoxocation nhôm, CTAB và hỗn hợp CTAB/Al cho thấy, mẫu CTAB-Bent có kiểu sắp xếp đơn lớp parafin với góc $\alpha = 22^\circ$, còn mẫu CTAB/Al-Bent với cấu trúc sắp xếp lớp giữa hỗn tạp dạng polyoxocation nhôm và CTAB. Kết quả phân tích FTIR, BET và TG-DTG cũng cho thấy quá trình biến tính bentonite bằng tác nhân CTAB và polyoxocation nhôm thành công với các pic phổ dao động đặc trưng của các nhóm có trong tác nhân biến tính. Bước đầu thử nghiệm xử lý phenol đỏ và Mn(II) cho thấy, mẫu CTAB/Al-Bent có khả năng xử lý đồng thời được cả phenol đỏ và Mn(II) trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Thị Diệu Cẩm (2010), *Nghiên cứu biến tính bentonite và ứng dụng để hấp phụ và xúc tác phân hủy các hợp chất phenol trong nước bị ô nhiễm*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[2] S.M. Dal Bosco, R.S. Jimenez, C. Vignado, J. Fontana, B. Geraldo, F.C.A. Figueiredo, D. Mandelli, and W.A. Carvalho (2006), "Removal of Mn(II) and Cd(II) from wastewaters by natural and modified clays", *Adsorption*, **12**(133-146), p.133.

[3] L. Ma, J. Zhu, Y. Xi, R. Zhu, H. He, X. Liang, and G.A. Ayoko

(2016), "Adsorption of phenol, phosphate and Cd(II) by inorganic-organic montmorillonites: A comparative study of single and multiple solute", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **497**, pp.63-71.

[4] R. Zhu, L. Zhu, J. Zhao, F. Ge, and T. Wang (2009), "Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB-Al₁₃ intercalated bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **168**, pp.1590-1594.

[5] S.I. Rathnayake, Y. Xi, R.L. Frost, and G.A. Ayoko (2015), "Structural and thermal properties of inorganic-organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, **459**, pp.17-28.

[6] Lê Thị Mỹ Linh (2016), *Nghiên cứu biến tính bentonit Cổ Định và ứng dụng trong xúc tác - hấp phụ*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

[7] Trương Đình Đức (2011), *Nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng cấu trúc của bentonite Di Linh chống bằng một số oxit kim loại (Al, Fe, Ti) được hữu cơ hóa bởi xetyl trimetyl amoni bromua ứng dụng làm vật liệu hấp phụ đa năng*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

[8] Bùi Văn Thắng (2012), *Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ photphat trong nước*, Luận án Tiến sỹ Hóa học, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.

[9] J. Wang, H. Ma, W. Yuan, W. He, S. Wang, and J. You (2014), "Synthesis and characterization of an inorganic/organic-modified bentonite and its application in methyl orange water treatment", *Desalination and Water Treatment*, **52**(40-42), pp.7660-7672.

[10] M. Altunlu and S. Yapar (2007), "Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratios on the adsorption properties of Al-pillared bentonites", *Clays and Clay Minerals*, **42**(5), pp.518-525.

[11] Trần Việt Dũng (2018), *Điều chế vật liệu bentonite Di Linh bằng hỗn hợp Al/CTAB và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn(II) trong nước*, Luận văn Thạc sỹ Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp.

[12] Z. Hu, G. He, Y. Liu, C. Dong, X. Wu, and W. Wei (2013), "Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite", *Applied Clay Science*, **75-76**, pp.134-140.

[13] H.S. Wahab and A.A. Hussain (2016), "Photocatalytic oxidation of phenol red onto nanocrystalline TiO₂ particles", *J. Nanostruct. Chem.*, **6**, pp.261-274.

[14] L.G. Yan, Y.Y. Xu, H.Q. Yu, X.D. Xin, Q. Wei, and B. Du (2010), "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **179**, pp.244-250.

[15] H. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, and J.T. Klopogge (2006), "Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading", *Applied Clay Science*, **277**, pp.116-120.

[16] A.G. Becerra, M.B. Soto, V. Soto, J.A. Ceja, N. Casillas, S. Prévost, L. Noirez, M. Gradzielski, and J. Escalante (2012), "Structure of reverse microemulsion-templated metal hexacyanoferrate nanoparticles", *Nanoscale Research Letters*, **7**(83), pp.1-12.

[17] L. Zhu and R. Zhu (2007), "Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water", *Separation and Purification Technology*, **54**, pp.71-76.

[18] H. Guo, X. Jing, L. Zhang, and J. Wang (2007), "Preparation of inorganic-organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment", *Journal of Materials Science*, **45**, pp.6951-6955.

[19] Trần Đại Lâm, Nguyễn Tuấn Dung, Nguyễn Lê Huy, Lê Việt Hải (2017), *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*, Nxb Khoa học tự nhiên và Công nghệ.

[20] L. Zhu and R. Zhu (2008), "Surface structure of CTMA⁺ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **320**(1-3), pp.19-24.