

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU BENTONITE LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ, ỨNG DỤNG XỬ LÝ XANH METHYLEN VÀ PHOSPHAT TRONG NƯỚC

• Lê Tấn Tài^(*), Đường Thanh Luận^(*), Bùi Văn Thắng^(**)

Tóm tắt

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu phát triển vật liệu hấp phụ mới trên nền bentonite có khả năng loại bỏ đồng thời các chất hữu cơ và phosphat trong nước. Bentonite lai vô cơ-hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrat lớp xen giữa của sét bentonite bằng tác nhân cetyltrimethylamoni bromide (CTAB) và polyhydroxyl sắt. Cấu trúc và đặc trưng tính chất của vật liệu bentonite và bentonite biến tính được xác định bằng XRD, phổ FTIR, TG-DTG. Kết quả cho thấy, CTAB và polyhydroxyl sắt đã chèn với lớp giữa của bentonite. Kết quả đánh giá khả năng xử lý của vật liệu CTAB/Fe-Bent bước đầu cho thấy chúng có khả năng xử lý đồng thời xanh methylen và phosphat trong nước.

Từ khóa: bentonite, bentonite lai vô cơ - hữu cơ, xanh methylen, phosphat.

1. 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 những thách thức là vấn đề ô nhiễm môi trường do các ngành công nghiệp và nông nghiệp gây ra. Đặc biệt, chất thải từ các nhà máy sản xuất vải, sơn, mỹ phẩm, phân bón, thuốc trừ sâu, sản xuất da và giả da. Hậu quả là các nguồn nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học và một số anion vô cơ như phosphat, sulfat... Hơn nữa ở Việt Nam, nước thải xuất phát từ nhiều nguồn pha trộn vào nhau làm cho nước thải chứa cả hợp chất hữu cơ lẫn anion phosphat. Việc loại bỏ các hợp chất hữu cơ và phosphat trong nước bằng quá trình hấp phụ đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học hiện nay và nhiều loại vật liệu hấp phụ đã được điều chế để xử lý chúng [4], [8], [10].

Khoáng bentonite tự nhiên là loại aluminosilicate có cấu trúc lớp được hình thành từ quá trình phong hóa đá cổ. Thành phần chính của bentonite là khoáng chất montmorillonite (MMT), ngoài ra còn có một số khoáng chất khác như quartz, fenspate, kaolinite, calcite... Trong tự nhiên, MMT thường có sự thay thế đồng hình làm cho bề mặt của lớp sét mang điện tích âm và được cân bằng bởi các cation kim loại kiềm và kiềm thổ hydrat nằm giữa các lớp này

[5], [6]. Các cation vô cơ này có thể được thay thế bởi cation hoạt động bề mặt tạo ra loại vật liệu bentonite hữu cơ hoặc thay thế bằng cation vô cơ kích thước lớn tạo ra loại vật liệu bentonite trụ chống [8], [10].

Như đã biết, bentonite biến tính bằng tác nhân hữu cơ có khả năng xử lý chất hữu cơ hiệu quả và thường được sử dụng trong xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ ở nồng độ cao. Trong khi bentonite biến tính bằng cation vô cơ kích thước lớn có khả năng hấp phụ oxyanion trong nước đạt hiệu quả cao và lưu giữ trong cấu trúc không cho phát sinh trở lại môi trường nước. Với khả năng đó, bentonite biến tính chứa cả cation hoạt động bề mặt và cation vô cơ kích thước lớn có thể loại bỏ được đồng thời các chất hữu cơ và ion phosphat trong nước [4], [8], [10].

Trong nghiên cứu này, bentonite lai vô cơ - hữu cơ được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrat lớp giữa sét bentonite bằng cả CTAB và polyhydroxyl sắt. Vật liệu biến tính được đánh giá khả năng xử lý xanh methylen và phosphat trong nước.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

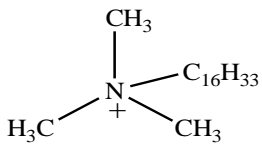
Bentonite nguyên liệu được sử dụng trong nghiên cứu này là bentonite Bình Thuận đã được sơ chế. Mẫu quặng sau khi làm giàu được nghiền mịn và sàng qua rây 100 mesh. Dung lượng trao đổi cation của bentonite là 75 meq/100 g. Tác nhân biến tính sử dụng trong nghiên cứu này là cetyltrimethylamoni bromide (Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Trung Quốc). Một số đặc tính

^(*) Sinh viên, Trường Đại học Đồng Tháp.

^(**) Trường Đại học Đồng Tháp.

cơ bản của phân tử CTAB được chỉ ra trong Bảng 1. Các hóa chất Na_2CO_3 , NaOH , HCl , AgNO_3 là những hóa chất sạch phân tích (Trung Quốc) và một số tác nhân cần thiết khác.

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

Ký hiệu	Công thức phân tử	Cấu tạo của ion CTA^+	Độ dài mạch anky (Å) [3]
CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{Br}$		25,3

2.2. Điều chế vật liệu bentonite biến tính

Dung dịch polyhydroxyl sắt được điều chế bằng phương pháp thủy phân nhiệt khi thêm từ từ dung dịch Na_2CO_3 0,5M vào dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,5M dưới điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ 60°C cho đến tỷ lệ mol $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ là 2,0 và dung dịch được già hóa 24 giờ ở nhiệt độ phòng thu được dung dịch polyhydroxyl sắt.

Quy trình điều chế CTAB/Fe-Bent được tiến hành như sau: lấy 3 g bentonite Bình Thuận (Bent BT) 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 hỗn hợp dung dịch polyhydroxyl sắt và dung dịch CTAB chậm vào huyền phù bentonite ở nhiệt độ 60°C . Hỗn hợp phản ứng 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 AgNO_3 0,1M) và sấy mẫu ở 110°C trong 10 giờ thu được vật liệu CTAB/Fe-Bent. Với mục đích so sánh, mẫu bentonite biến tính bằng polyhydroxyl sắt được điều chế theo cách tương tự mà không thêm CTAB và sản phẩm được ký hiệu là Fe-Bent. Mẫu bentonite hữu cơ cũng được điều chế bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrat lớp giữa 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{bentonite}$ là 10 mmol/g.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Xác định khoảng cách lớp cơ bản của bentonite và bentonit biến tính bằng nhiễu xạ tia X trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ $1-50^\circ$, 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 $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong môi trường không khí từ 30°C đến 900°C . Phổ hồng ngoại (FTIR) của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được xác định trên máy GX-PerkinElmer (Mỹ).

2.4. Khảo sát hấp phụ xanh methylen và phosphat trên vật liệu điều chế

Quá trình hấp phụ được tiến hành như sau: lấy 0,1 g vật liệu cho vào 100 mL dung dịch xanh methylen có nồng độ 20 mg/L (hoặc phosphat với nồng độ 20 mgP/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 xanh methylen còn lại bằng phổ UV-Vis UV2650 (Labomed, Hoa Kỳ) với bước sóng 665 nm và phân tích nồng độ phosphat còn lại bằng phổ ICP-MS trên máy iCAP Q (Thermo Scientific, Hoa Kỳ) 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).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Phân tích nhiễu xạ tia X

Giản đồ XRD của mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính bởi polyhydroxyl Fe, CTAB và hỗn hợp CTAB/Fe được chỉ ra trong Hình 1. Trong mẫu Bent-BT có chứa thành phần chính là montmorillonite với các pic đặc trưng ở $d = 13,57\text{Å}$; $4,49\text{Å}$ và $2,57\text{Å}$. Từ giá trị d_{001} cho

biết, bentonite Bình Thuận thuộc loại bentonite kiềm chứa chủ yếu cation vô cơ hydrat giữa lớp sét là Na^+ , K^+ ... còn chứa một số ít kim loại kiềm thổ là Ca^{2+} , Mg^{2+} ... kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Yan [8]. Bên cạnh các pic đặc trưng của MMT còn có một số pic của các tạp chất khác như quartz ($d = 4,25\text{Å}$ và $3,35\text{Å}$), calcite ($d = 3,03\text{Å}$), microline ($d = 3,23\text{Å}$) và albite ($d = 3,19\text{Å}$) [5].

Khi cation vô cơ hydrat ở lớp giữa của sét bentonite được thay thế bằng tác nhân CTAB làm tăng khoảng cách lớp giữa của bentonite hữu cơ. Sự tăng khoảng cách này có thể tính toán dễ dàng từ giản đồ XRD dựa theo định luật Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Theo nghiên cứu của He [2] cho biết, cấu trúc phân tử CTAB tồn tại ở 2 dạng cơ bản: (a) dạng cấu trúc zíc-zắc của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với độ rộng của đầu amin phân cực và chiều rộng của mạch alkyl đuôi lần lượt là $5,1\text{Å}$ và $4,6\text{Å}$; (b) dạng cấu trúc không phân cực của các nguyên tử carbon trong phân tử CTAB với chiều rộng của đầu amin phân cực và chiều rộng của mạch alkyl đuôi lần lượt là $6,7\text{Å}$ và $4,1\text{Å}$ như chỉ ra trong Hình 2.

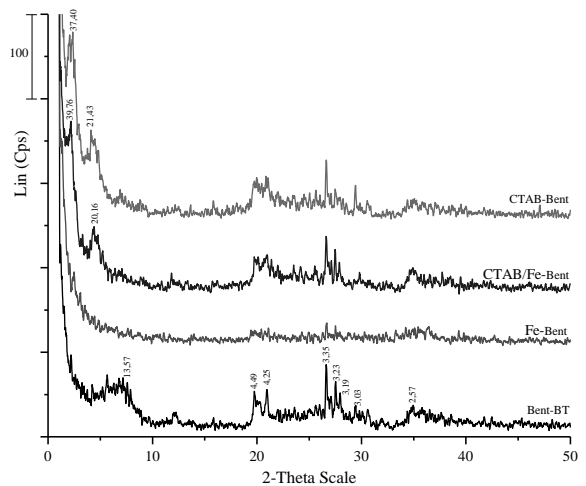
Mạch alkyl của phân tử CTAB nằm trong mẫu CTAB-Bent sắp xếp theo kiểu đơn lớp parafin như chỉ ra trong Hình 3c hoặc hai lớp parafin như trong Hình 3d và góc hợp giữa mạch

alkyl của phân tử CTAB với lớp sét bentonite, α , được tính từ phương trình (2) [3]:

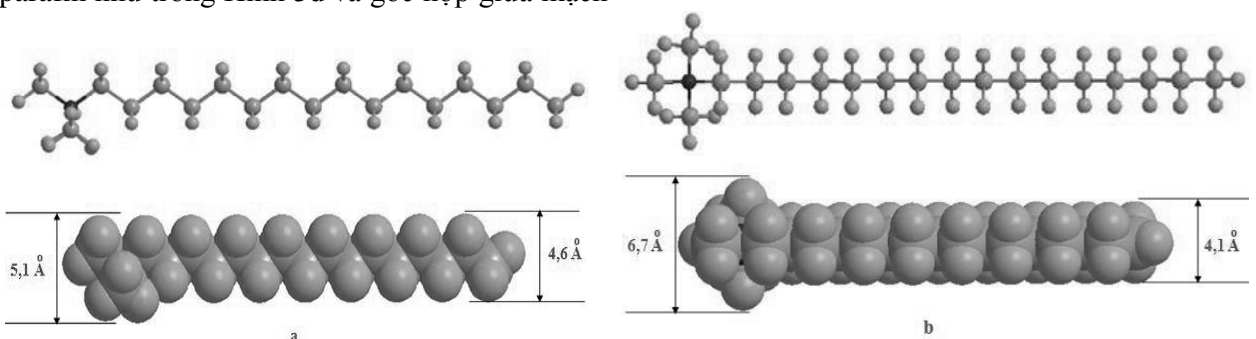
$$\sin \alpha = (d - h)/l \quad (2)$$

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

Áp dụng phương trình (2) tính được giá trị α của mẫu CTAB-Bent là 27° . Ngoài ra còn pic xuất hiện ở $37,40\text{Å}$ chỉ ra rằng, mạch alkyl có thể sắp xếp theo kiểu hai lớp parafin với góc α là 32° như chỉ ra trong Hình 3d. Kết quả này phù hợp với một số công trình đã công bố trước đây [2], [3], [6], [9].



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

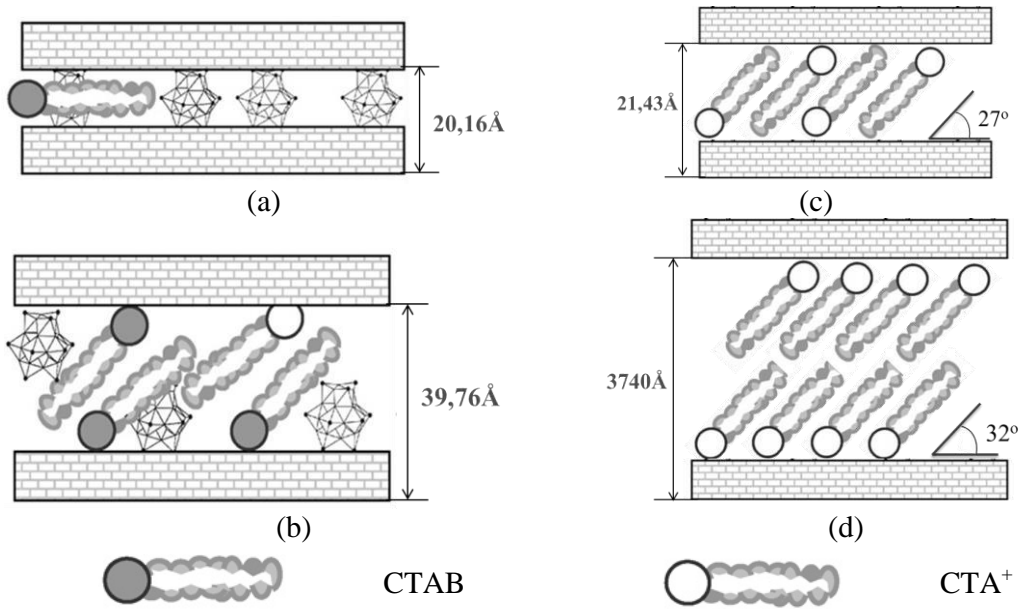


Hình 2. Cấu tạo phân tử của CTAB: a) dạng zíc zắc và b) dạng thẳng [3]

Từ Hình 1 cho thấy, khoảng cách lớp cơ bản của mẫu CTAB-Bent xuất hiện với 2 pic đặc trưng ở $21,43\text{Å}$ và $37,40\text{Å}$, còn mẫu CTAB/Fe-Bent xuất hiện ở $20,16\text{Å}$ và $39,16\text{Å}$. Các kiểu sắp xếp mạch alkyl của phân tử CTAB và polyhydroxyl sắt trong khoảng không giữa các lớp sét của bentonite biến

tính được chỉ ra trong Hình 3.

Giá trị khoảng cách lớp cơ bản của CTAB/Fe-Bent là $20,16\text{Å}$ (Hình 3a) và $39,76\text{Å}$ (Hình 3b) cho thấy sự xen giữa giữa các phân tử/ion CTAB với polyhydroxyl sắt trong khoảng không gian giữa lớp bentonite.

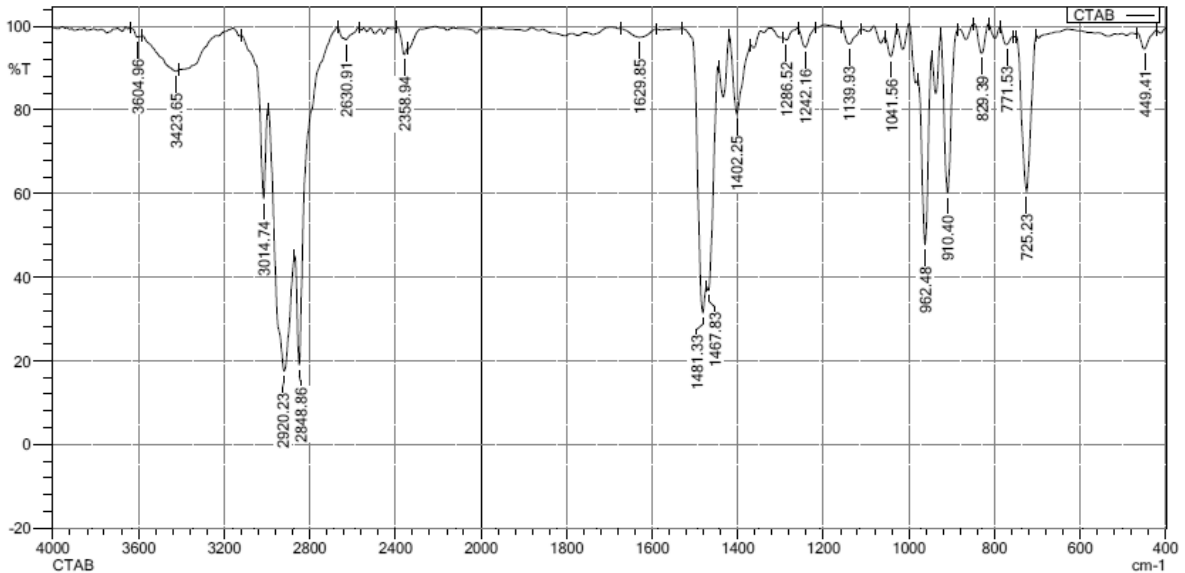


Hình 3. Sơ đồ mô tả sự sắp xếp của CTAB và polycation sắt trong bentonite biến tính

3.2. Phổ FTIR

Phổ dao động FTIR của mẫu CTAB chỉ ra trong Hình 4 và các mẫu bentonite biến tính chỉ ra trong Hình 5. Pic ở vị trí 3423 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -NH trong phân tử CTAB tinh khiết. Ba pic dao động có cường độ mạnh xuất hiện ở vị trí 3014 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} và 2848 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -CH_2 trong phân tử CTAB. Một số pic dao

động ở các vị trí 1630 cm^{-1} , 1481 cm^{-1} và 1467 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm -CN , dao động kéo của nhóm -CH_2 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 926 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 725 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm amin bậc 4 $[\text{RN}(\text{CH}_3)_3]^+$ và dao động của nhóm -CH_2 [1].



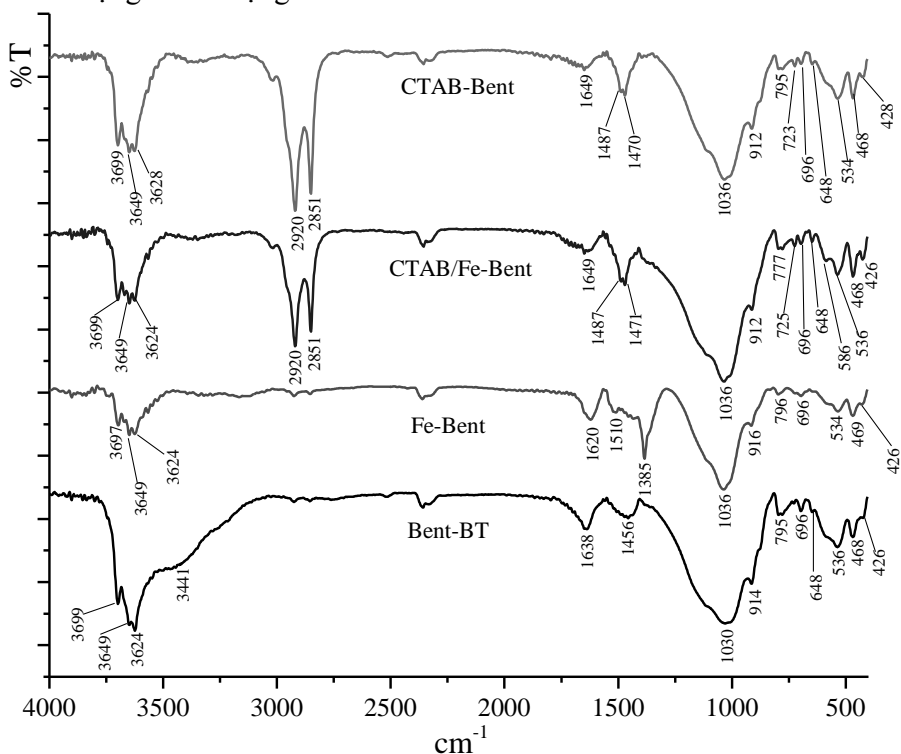
Hình 4. Phổ FTIR của CTAB

Trong mẫu Bent-BT xuất hiện các pic ở vị trí 3624 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị nhóm -OH liên kết với các cation kim loại trong

lớp sét (Al^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...) trong bát diện. Dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm -OH trong phân tử nước tự do hoặc nước hấp

phụ ở lớp giữa xuất hiện ở vị trí 3441 cm^{-1} và 1638 cm^{-1} . Dao động hóa trị của nhóm Si-O xuất hiện ở 1030 cm^{-1} và chuyển dịch về tần số cao hơn trong mẫu Fe-Bent, CTAB/Fe-Bent, CTAB-Bent. Dao động biến dạng của nhóm

Si-O xuất hiện ở vị trí 536 cm^{-1} . Trong đó dao động biến dạng của nhóm Al-O và Fe-O xuất hiện ở 468 cm^{-1} (Bent-BT, CTAB/Fe-Bent), 469 cm^{-1} (Fe-Bent, CTAB-Bent).



Hình 5. Phổ FTIR của các mẫu bentonite biến tính

Bảng 2. Tần số và tín hiệu phổ FTIR của mẫu bentonite biến tính

Tín hiệu phổ	Tần số (cm^{-1})			
	Bent-BT	Fe-Bent	CTAB/Fe-Bent	CTAB-Bent
$\nu_{\text{HO-Al}^{\text{VI}}} / \nu_{\text{HO-Mg}^{\text{VI}}}$	3624	3624	3624	3628
$\nu_{\text{HO-H}}$ (H_2O hấp phụ)	3445	-	-	-
$\delta_{\text{-OH}}$ (H_2O hấp phụ)	1638	-	1649	1649
$\nu_{\text{-SiO}}$	1030	1036	1036	1036
$\delta_{\text{HO-Al}^{\text{VI}}}$	914	916	912	912
$\nu_{\text{Si-O-Si}} / \nu_{\text{Si-O-Al}}$	696	696	696	696
$\delta_{\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}}$	536	534	536	534
$\delta_{\text{Si-O-Si}} / \nu_{\text{Fe-O}}$	468	469	468	468
$\delta_{\text{Fe-O-Fe}} / \delta_{\text{Al-O-Al}}$	426	426	426	428

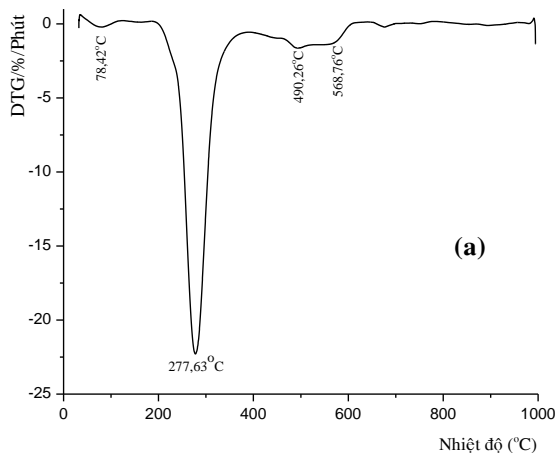
Tần số và tín hiệu phổ của các mẫu bentonite và bentonite biến tính chỉ ra trong Bảng 2. Trong các mẫu CTAB/Fe-Bent, CTAB-Bent có pic dao động hóa trị đối xứng và bất đối

xứng của nhóm $-\text{CH}_2$ tương tự như mẫu CTAB tinh khiết. Điều này cho thấy là quá trình biến tính bentonite bằng tác nhân CTAB đã đưa cation CTA^+ hoặc phân tử CTAB vào trong cấu

trúc lớp của sét bentonite. Đặc biệt trong mẫu CTAB/Fe-Bent, CTAB-Bent có pic dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-CH_2$ từ 2848 cm^{-1} (CTAB) chuyển dịch về vị trí 2851 cm^{-1} , điều này cho thấy CTAB ở lớp giữa của bentonite biến tính liên kết yếu với bề mặt sét và xuất hiện một số biến dạng của mạch alkyl [1], [6].

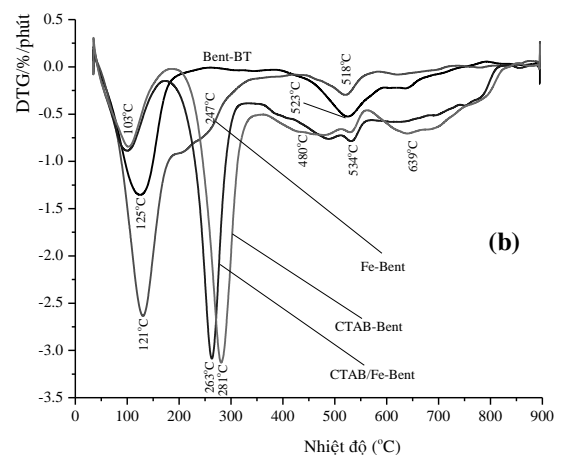
3.3. Phân tích trọng lượng nhiệt

Kết quả phân tích trọng lượng nhiệt của mẫu bentonite, bentonite biến tính và CTAB dùng làm tác nhân biến tính chỉ ra trong Hình 6. Sự phân hủy nhiệt của mẫu bentonite tương tự như báo cáo của Xi [7], nước hấp phụ trên bề mặt các lớp tinh thể bentonite, nước hấp phụ nằm ở lớp xen giữa và nước hydrat các cation vô cơ trao đổi lớp giữa bị mất trong khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 200°C . Độ giảm khối lượng khoảng nhiệt độ từ $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ là sự mất nước từ mạng tinh thể aluminosilicate. Đối với độ giảm khối lượng lớn nhất ($81,27\%$) ở nhiệt độ $277,63^\circ\text{C}$ được quy gán cho sự phân hủy tác nhân CTAB và một số đỉnh nhỏ ở $490,26^\circ\text{C}$; $568,76^\circ\text{C}$ với



khối lượng mất không đáng kể [6]. Sự mất khối lượng và điểm nhiệt độ của các mẫu bentonite, bentonite biến tính và CTAB được chia thành ba giai đoạn và được tóm tắt trong Bảng 3.

Vùng I, giai đoạn mất nước khối lượng đầu tiên trong vùng từ $30\text{--}200^\circ\text{C}$ được quy gán cho sự mất nước hấp phụ, nước hydrat. Trong khoảng nhiệt độ này, lượng nước mất lớn trong mẫu Bent và Fe-Bent cho thấy có một lượng lớn nước trong các mẫu. Nước hấp phụ và nước tham gia liên kết yếu bị mất trong khoảng nhiệt độ này, trong đó nước hydrat các cation lớp giữa liên kết chặt chẽ bị mất ở nhiệt độ cao hơn ($\sim 125^\circ\text{C}$). Mặc dù bentonite hữu cơ được xen giữa bằng tác nhân ưu hữu cơ như CTAB, khi thêm cation alkylamoni vào giữa lớp sét, 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 [6]. Trong mẫu CTAB/Fe-Bent với khối lượng bị mất ($4,14\%$) nhiều hơn CTAB/Bent ($3,58\%$) vì có sự tồn tại của polyhydroxyl sắt giữa lớp sét bentonite.



Hình 6. Giải đồ phân tích nhiệt: (a) CTAB và (b) bentonite và bentonite biến tính.

Vùng II, giai đoạn mất khối lượng xuất hiện từ $200\text{--}500^\circ\text{C}$. Đối với mẫu CTAB tinh khiết có một pic rộng mất khối lượng xuất hiện ở $277,63^\circ\text{C}$, mẫu Bent-BT có khối lượng mất không đáng kể. Phần trăm khối lượng giảm là do mất chất hoạt động bề mặt xen giữa lớp sét thay đổi từ $11,21\%$ (CTAB/Fe-Bent) đến $21,41\%$ (CTAB-Bent). Khi biến tính bentonite đồng thời bằng tác nhân CTAB và polyhydroxyl sắt xuất hiện ở pic ở 263°C trong khi biến tính bằng tác

nhân CTAB pic xuất hiện ở 281°C , gần với pic của CTAB tinh khiết là $277,63^\circ\text{C}$. Kết quả này phù hợp với các công trình đã công bố trước đó [6], [7].

Vùng III, trong khoảng nhiệt độ từ $500\text{--}800^\circ\text{C}$, được quy cho sự mất nước do sự tách đơn vị cấu trúc $-OH$ trên tinh thể bentonite. Trong mẫu CTAB/Fe-Bent có khối lượng mất nhiều nhất trong gian đoạn này vì sắt ở đây tồn tại dạng polyhydroxyl sắt.

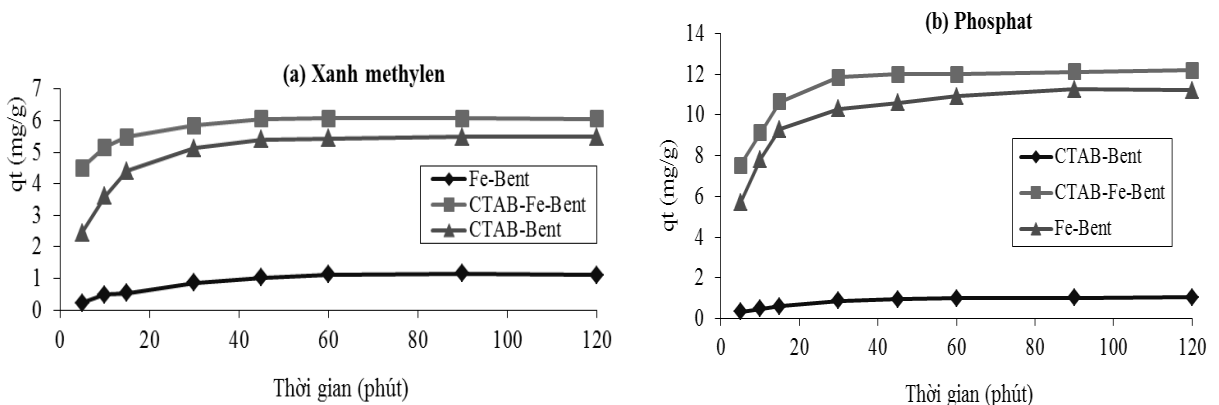
Bảng 3. Phần trăm khối lượng bị mất phụ thuộc vào nhiệt độ của bentonit hữu cơ

Mẫu	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)	Khối lượng mất (%)	Nhiệt độ (°C)
	Mất nước hấp phụ và nước hydrat		Mất chất hoạt động bề mặt		Mất nước cấu trúc	
	Vùng I: <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
Bent-BT	7,13	124,7			6,22	527,4
Fe-Bent	18,44	129,3			2,27	520,8
CTAB/Fe-Bent	4,14	98,77	11,21	263,4	9,16; 7,26	534,2
CTAB-Bent	3,58	102,7	12,62; 8,81	280,1; 479,9	8,67	639,1

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ xanh methylen và phosphat của vật liệu

Mối quan hệ giữa thời gian và dung lượng hấp phụ xanh methylen và phosphat trên mẫu bentonite biến tính được chỉ ra trong Hình 7 cho thấy, giai đoạn xảy ra nhanh ở 30 phút đầu do sự tấn công của xanh methylen và phosphat lên bề mặt lớp sét. Giai đoạn hấp phụ xảy ra chậm hơn trong khoảng từ 30 đến 60 phút là do sự hấp phụ của các ion trong dung dịch trên lớp xen giữa của vật liệu. Giai đoạn từ 60 đến 120 phút là giai đoạn cân bằng giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ trong dung dịch. Trong Hình 7a cho biết, mẫu CTAB-Bent có khả năng xử lý xanh methylen tốt hơn các mẫu còn lại, trong đó mẫu

Fe-Bent gần như hấp thụ xanh methylen rất ít vì bản chất của vật liệu này là ưa nước nên khả năng hấp phụ các hợp chất hữu cơ rất thấp. Trong Hình 7b, khả năng xử lý phosphat của CTAB/Fe-Bent là cao hơn Fe-Bent, điều này do vật liệu CTAB/Fe có khoảng cách lớp lớn nên các ion phosphat có thể chèn vào lớp xen giữa của sét bentonite. Từ kết quả chỉ ra rằng, vật liệu bentonite biến tính đồng thời bằng CTAB và polyhydroxyl sắt có khả năng xử lý hiệu quả cả xanh methylen và phosphat trong dung dịch so với loại vật liệu bentonite chỉ biến tính bằng tác nhân đơn lẻ. Kết quả này tương tự như các nghiên cứu trước đó [8], [10].



Hình 7. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ (a) xanh methylen và (b) phosphat của bentonite biến tính theo thời gian

4. Kết luận

Phép phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để khảo sát sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản của sét bentonite và bentonite biến tính bằng tác nhân polyhydroxyl sắt, CTAB và hỗn hợp CTAB/Fe cho thấy, mẫu CTAB-Bent có

kiểu sắp xếp đơn lớp parafin với góc $\alpha = 27^\circ$ và kiểu sắp xếp 2 lớp parafin với góc $\alpha = 32^\circ$, còn mẫu CTAB/Fe-Bent với cấu trúc sắp xếp lớp giữa hỗn tạp giữa dạng polyhydroxyl sắt và CTAB. Kết quả phân tích FTIR và TG-DTG cũng cho thấy là quá trình biến tính bentonite

bằng tác nhân CTAB và polyhydroxyl sắt 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 xanh methylen và phosphat cho thấy, mẫu CTAB/Fe-Bent có khả năng xử lý

đồng thời được cả xanh methylen và phosphat trong nước.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi đề tài Mã số SPD2017.02.32 của Trường Đại học Đồng Tháp./.

Tài liệu tham khảo

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

[2]. H. He, R. L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J. T. Klopogge (2006), “Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading”, *Applied Clay Science*, (31), p. 262-271.

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

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

[5]. Bùi Văn Thắng, Trần Thị Xuân Mai (2017), “Khảo sát hấp phụ *p*-nitrophenol trên cetyl trimethylamoni bromua biến tính bentonit”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Đồng Nai*, (số 04), tr. 112-120.

[6]. Bùi Văn Thắng, Nguyễn Thị Lệ Vân (2015), “Ảnh hưởng của nồng độ cetyl trimethylamoni bromua đến cấu trúc vật liệu bentonit hữu cơ”, *Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp*, (số 12), tr. 88-85.

[7]. Y. Xi, Z. Ding, H. He, R. L. Frost (2004), “Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (277), p. 116-120.

[8]. L. G. Yan, Y. Y. Xu, H. Q. Yu, X. D. Xin, Q. Wei, 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), p. 244-250.

[9]. J. Zhu, H. He, J. Guo, D. Yang, X. Xie (2003), “Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites”, *Chinese Science Bulletin*, 48 (4), p. 368-372.

[10]. R. Zhu, L. Zhu, J. Zhao, F. Ge, T. Wong (2009), “Sorption of naphthalene and phosphate to the CTMAB–Al₁₃ intercalated bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, (168), p. 1590-1594.

STUDYING SYNTHESIS AND PROPERTIES OF INORGANIC–ORGANIC MODIFIED BENTONITE MATERIALS TO TREAT BLUE METHYLENE AND PHOSPHATE IN WATER

Summary

In this paper, we studied synthesis inorganic-organic modified bentonite materials, which can remove both organic and phosphate in water. These materials were made by an exchange between inorganic cationic in interlayer of bentonite and two substances, including cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and polyhydroxyl iron. The structure and properties of these materials were determined by XRD, FTIR and TG-DTG methods. The obtained results show that CTAB and polyhydroxyl iron were inserted to the interlayer of bentonite. It is initially found that the obtained CTAB/Fe-Bent could remove both the blue methylene and phosphate from water.

Keywords: bentonite, inorganic-organic bentonite, methylene blue, phosphate.

Ngày nhận bài: 12/12/2017; Ngày nhận lại: 02/3/2018; Ngày duyệt đăng: 10/4/2018.