

ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ CETYL TRIMETYLAMONI BROMUA ĐẾN CẤU TRÚC VẬT LIỆU BENTONIT HỮU CƠ

• TS. Bùi Văn Thắng (*), SV. Nguyễn Thị Lệ Vân(*)

Tóm tắt

Sự thay đổi tính chất bề mặt của sét bentonit biến tính bởi cetyl trimetylamoni bromua được khảo sát bằng phương pháp XRD thể hiện qua sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản. Khoảng cách lớp cơ bản d tăng khi nồng độ tác nhân tăng, hai kiểu sắp xếp mạch ankyl ở lớp xen giữa của bentonit được đề xuất. Sự mất khối lượng của bentonit biến tính xảy ra trong 4 giai đoạn: (i) giai đoạn mất khối lượng đầu tiên là do mất nước hấp phụ và nước hydrat cation kim loại; (ii) giai đoạn mất khối lượng thứ hai là do sự phân hủy của tác nhân hoạt động bề mặt; (iii) giai đoạn mất khối lượng thứ ba quy gán cho sự mất nhóm OH của lớp sét bentonit và (iv) giai đoạn mất khối lượng thứ tư là do sự oxi hoá hợp chất còn dư sinh ra CO_2 .

Từ khoá: Bentonit, Cetyl trimetylamoni bromua, Bentonit biến tính, Bentonit hữu cơ.

1. Đặt vấn đề

Trong vài thập kỷ qua, khoáng sét được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như sử dụng làm chất xúc tác, chất hấp phụ, chất độn trong nanocomposit và làm tác nhân lưu biến [1], [2], [5], [10]. Các loại khoáng sét ngày càng được sử dụng nhiều trong nghiên cứu cũng như trong công nghiệp vì giá thành rẻ, hàm lượng phong phú trong tự nhiên, dung lượng hấp phụ và dung lượng trao đổi cation cao, bền nhiệt [9],... Trong đó, bentonit là loại khoáng sét thiên nhiên, thuộc nhóm smectit được sử dụng nhiều. Thành phần chính của bentonit là khoáng chất montmorillonit, ngoài ra còn có một số khoáng chất khác như quartz, cristobalit, fenspat, biotit, kaolinit, illit, pyroxene, zircon, canxit,... Đôi khi người ta còn gọi khoáng bentonit là montmorillonit. Bentonit được hình thành từ tro núi lửa bởi quá trình phong hoá hoặc thuỷ nhiệt cũng như các loại khoáng giàu nhôm khác. Mạng tinh thể của bentonit gồm có lớp hai chiều, trong đó tấm Al_2O_3 (hoặc MgO) bát diện ở trung tâm giữa hai tấm SiO_2 tứ diện nằm ở đầu nguyên tử O, vì thế nguyên tử O của tấm tứ diện cũng thuộc tấm bát diện. Nguyên tử Si trong tấm tứ diện thì phối trí với 4 nguyên tử O định vị ở 4 góc của tứ diện. Nguyên tử Al (hoặc Mg) trong tấm bát diện thì phối trí với 6 nguyên tử O hoặc nhóm hydroxyl (OH) định vị ở 6 góc của bát diện đều. Ba tấm này chồng lên nhau hình thành một lớp cơ sở của sét bentonit. Bề dày của lớp này có kích thước khoảng 0,96 nm (9,6Å),

chiều dài và chiều rộng của lớp thay đổi từ hàng trăm đến hàng nghìn nm [1], [5].

Trong tự nhiên, bentonit thường có sự thay thế đồng hình của các nguyên tử trong tám tứ diện và tám bát diện, dẫn đến sự thiếu hụt điện tích âm trên bề mặt lớp cơ sở và được cân bằng bởi các cation kim loại kiềm và kiềm thổ hydrat (chẳng hạn như Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,...) chiếm giữ khoảng không gian giữa các lớp này [5], [9]. Khoáng bentonit ưu nước trong tự nhiên bởi vì cation cân bằng lớp giữa của chúng dễ bị hydrat hoá, do vậy làm hạn chế ứng dụng trong hấp phụ các hợp chất hữu cơ và làm giảm sự phân tán trong pha polyme. Để làm thay đổi tính chất này của sét bentonit là chuyển từ dạng ưu nước sang kỵ nước (ưu hữu cơ) bằng cách trao đổi cation vô cơ hydrat lớp giữa bằng cation hữu cơ. Sét bentonit ưu nước biến tính bằng các cation hữu cơ được gọi là bentonit hữu cơ.

Cation hữu cơ thường được sử dụng để biến tính sét bentonit là cation amin bậc bốn với công thức chung $[(CH_3)_3NR^+]$ hoặc $[(CH_3)_2NR_2]^+$, trong đó R là gốc hidrocarbon vòng hoặc hidrocarbon béo [6]. Khi R là nhóm thế ankyl nhỏ ($-CH_3$, $-C_6H_5$) thì các cation hữu cơ trong vùng không gian lớp giữa liên kết yếu với bề mặt lớp sét. Do đó, bentonit hữu cơ có diện tích bề mặt cao và thể hiện tính chất hấp phụ bề mặt. Khi R là nhóm thế ankyl kích thước lớn ($-C_{16}H_{33}$) thì sản phẩm bentonit hữu cơ có diện tích bề mặt thấp và chia thành hai vùng hấp phụ rõ rệt là vùng ưu

(*) Khoa Sư phạm Hóa - Sinh - Kỹ thuật Nông nghiệp, Trường Đại học Đồng Tháp.

nước và vùng ưu hữu cơ. Muối amoni thường được sử dụng để điều chế bentonit hữu cơ là cetyl trimetylamoni bromua (CTAB) và được sử dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu trước đó [8], [9]. Dung lượng trao đổi cation (CEC) của bentonit thường dao động từ 70-110 meq/100 g [5] và nồng độ cation hữu cơ được sử dụng để biến tính có thể cao hơn CEC của sét bentonit [3], [4], [8].

Quá trình biến tính sét bentonit bằng cation hữu cơ làm tăng khả năng ứng dụng của chúng trong xử lý và phục hồi nguồn nước bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ độc hại [2]. Các ứng dụng của khoáng sét hữu cơ có liên quan chặt chẽ với cấu trúc của vật liệu, do vậy việc nghiên cứu cấu trúc của vật liệu điều chế là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này, bentonit hữu cơ được biến tính bằng tác nhân cetyl trimetylamoni bromua với

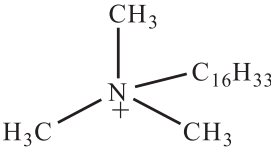
nồng độ khác nhau. Khoảng cách lớp cơ bản và độ bền nhiệt của sản phẩm bentonit hữu cơ được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích nhiệt trọng lượng.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Bentonit nguyên liệu sử dụng trong điều chế bentonit hữu cơ là bentonit kiềm (Bình Thuận) có hàm lượng montmorillonit $\geq 80\%$ (Bent). Mẫu quặng sau khi làm giàu, được nghiền mịn và sàng qua rây 100 mesh. Dung lượng trao đổi cation là 75 meq/100 g. Tác nhân biến tính sử dụng trong nghiên cứu này là cetyl trimetylamoni bromua (Sigma-Aldrich). Một số đặc tính cơ bản của phân tử CTAB được chỉ ra trong Bảng 1. Các hoá chất AgNO_3 , NaOH , HCl là những hoá 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. Phương pháp điều chế vật liệu bentonit hữu cơ

Quá trình điều chế bentonit hữu cơ được tiến hành như sau: lấy 4 gam bentonit Bình Thuận (Bent) phân tán trong 400 ml nước cất dưới điều kiện khuấy mạnh trên máy khuấy từ với tốc độ 600 vòng/phút trong 2 giờ. Dung dịch CTAB thêm chậm vào huyền phù sét bentonit ở 70°C . Nồng độ CTAB sử dụng lần lượt là 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 và 2,0 lần so với CEC của sét bentonit. Hỗn hợp phản ứng tiếp tục khuấy mạnh ở 70°C trong 4 giờ, sau đó giữ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau phản ứng huyền phù được lọc tách và rửa bằng nước cất vài lần để loại bỏ hết ion Cl^- dư (thử bằng dung dịch AgNO_3 0,01M) và sấy mẫu ở 110°C trong 10 giờ thu được vật liệu bentonit hữu cơ. Mẫu được ký hiệu theo nồng độ tác nhân CTAB, ví dụ, mẫu 0,25C-Bent được điều chế với nồng độ CTAB là 0,25CEC của bentonit.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Xác định khoảng cách lớp cơ bản của vật liệu bentonit biến tính bằng phổ XRD trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ $1-10^\circ$, khoảng cách lớp được xác định bởi XRD là đỉnh 001; 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 1000°C .

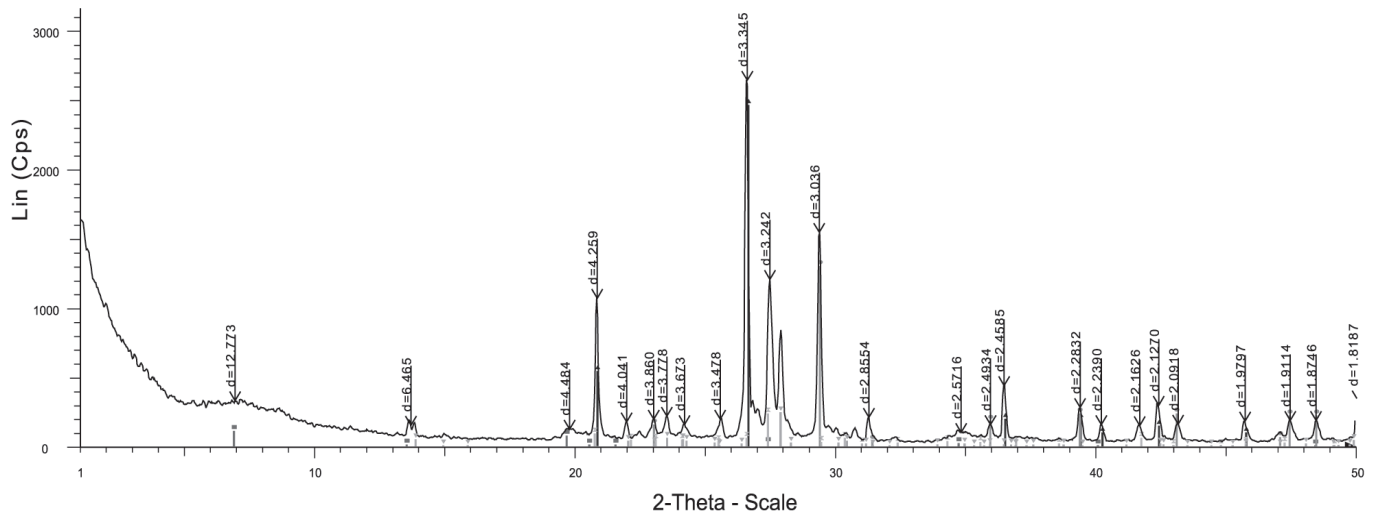
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nhiễu xạ tia X

Kết quả phân tích XRD của mẫu bentonit Bình Thuận (Bent) dùng làm nguyên liệu điều chế vật liệu bentonit hữu cơ được trình bày trong Hình 1. Đỉnh phổ đặc trưng quan sát thấy ở $2\theta = 6,92^\circ$, tương ứng với khoảng cách lớp cơ bản (d_{001}) là 12,77 Å. Từ giá trị d_{001} cho biết, sét bentonit Bình Thuận thuộc loại bentonit kiềm chứa chủ yếu cation hydrat bù ở lớp giữa là Na^+ và K^+ , kết

quả này phù hợp với nghiên cứu của Yan [7]. Bên cạnh các đỉnh phổ đặc trưng của montmorillonit

còn có một số đỉnh của các tạp chất khác như quartz với $d = 4,26 \text{ \AA}$ và $3,35 \text{ \AA}$; canxit với $d = 3,01 \text{ \AA}$; $2,49 \text{ \AA}$; $2,26 \text{ \AA}$ và $2,09 \text{ \AA}$ [8], [9].



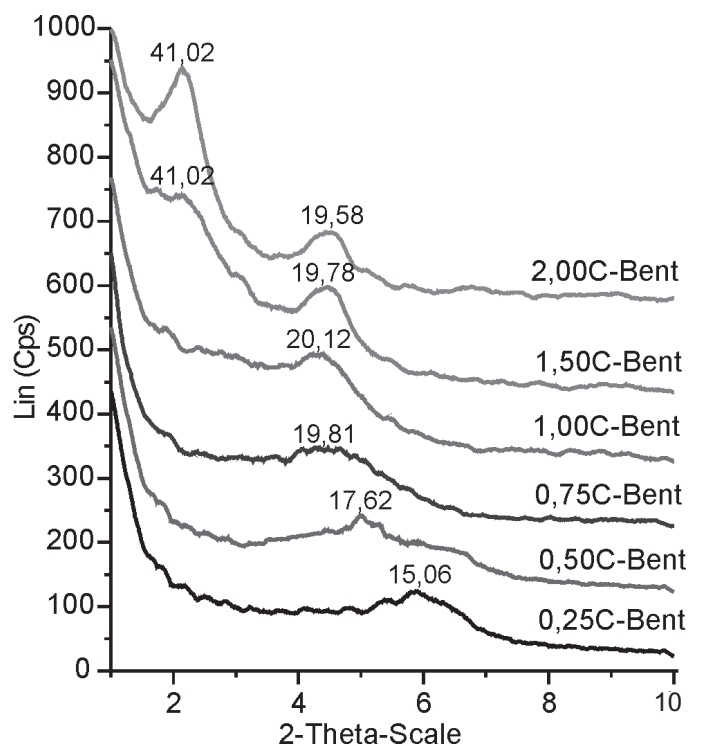
Hình 1. Giải đồ XRD của mẫu Bent

Khi cation vô cơ hydrat ở lớp giữa của sét bentonit được thay thế bằng tác nhân CTAB làm tăng khoảng cách lớp giữa của bentonit hữu cơ. Sự tăng khoảng cách này có thể tính toán dễ dàng và nhanh chóng từ giải đồ phổ XRD dựa theo định luật Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Giải đồ XRD của mẫu bentonit hữu cơ biến tính bằng tác nhân CTAB được chỉ ra trong Hình 2 và giá trị d_{001} của chúng trình bày trong Hình 3.

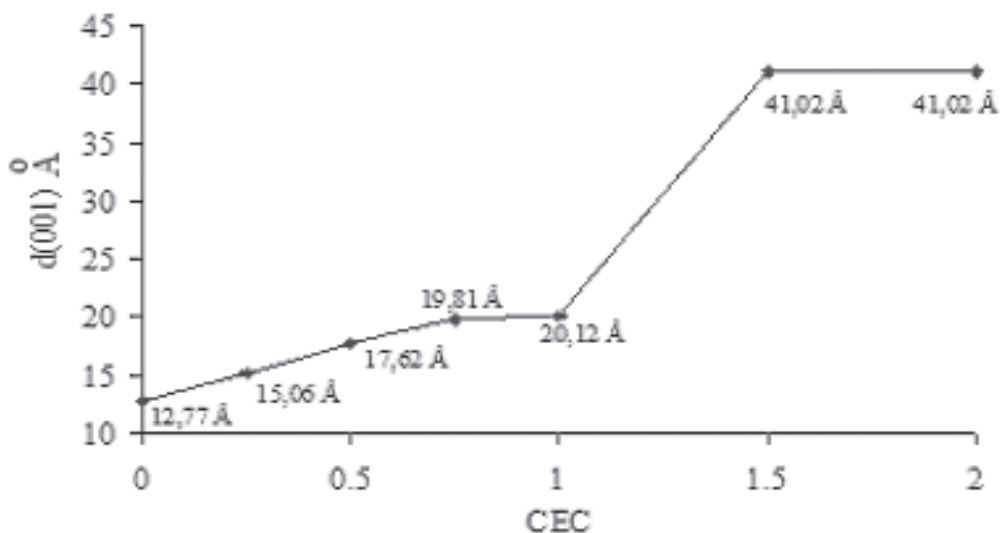
Từ Hình 2 và Hình 3 cho thấy, giá trị d_{001} của các mẫu bentonit hữu cơ điều chế với nồng độ CTAB là 0,25CEC của sét bentonit chỉ thu được 1 đỉnh phổ nằm ở $15,06 \text{ \AA}$. Khoảng cách lớp cơ bản của các mẫu 0,50C-Bent; 0,75C-Bent và 1,00C-Bent lần lượt là $17,62 \text{ \AA}$; $19,81 \text{ \AA}$ và $20,12 \text{ \AA}$. Khi nồng độ CTAB tăng lên $> 1,0\text{CEC}$ của sét bentonit thì xuất hiện 2 đỉnh phổ ở khoảng $19,6 \text{ \AA}$ và 41 \AA .

Để hiểu rõ hơn sự sắp xếp mạch ankyl của tác nhân CTAB biến tính trong bentonit hữu cơ cần xem xét cấu hình phân tử của chúng. Theo báo cáo của He [3] cho biết, cấu hình phân tử CTAB tồn tại ở 2 dạng cơ bản: (a) dạng cấu trúc zíc-zắc của các nguyên tử cacbon trong phân tử CTAB với chiều cao của đầu amin phân cực và chiều cao của mạch ankyl đuôi lần lượt là $5,1 \text{ \AA}$ và $4,6 \text{ \AA}$; (b) dạng cấu trúc thẳng của các nguyên tử cacbon trong phân tử CTAB với chiều cao của

đầu amin phân cực và chiều cao của mạch ankyl đuôi lần lượt là $6,7 \text{ \AA}$ và $4,1 \text{ \AA}$ như chỉ ra trong Hình 4. Các kiểu sắp xếp mạch ankyl của phân tử CTAB trong khoảng không gian giữa các lớp sét bentonit được chỉ ra trong Hình 5.



Hình 2. Giải đồ XRD của mẫu bentonit hữu cơ điều chế ở nồng độ CTAB khác nhau

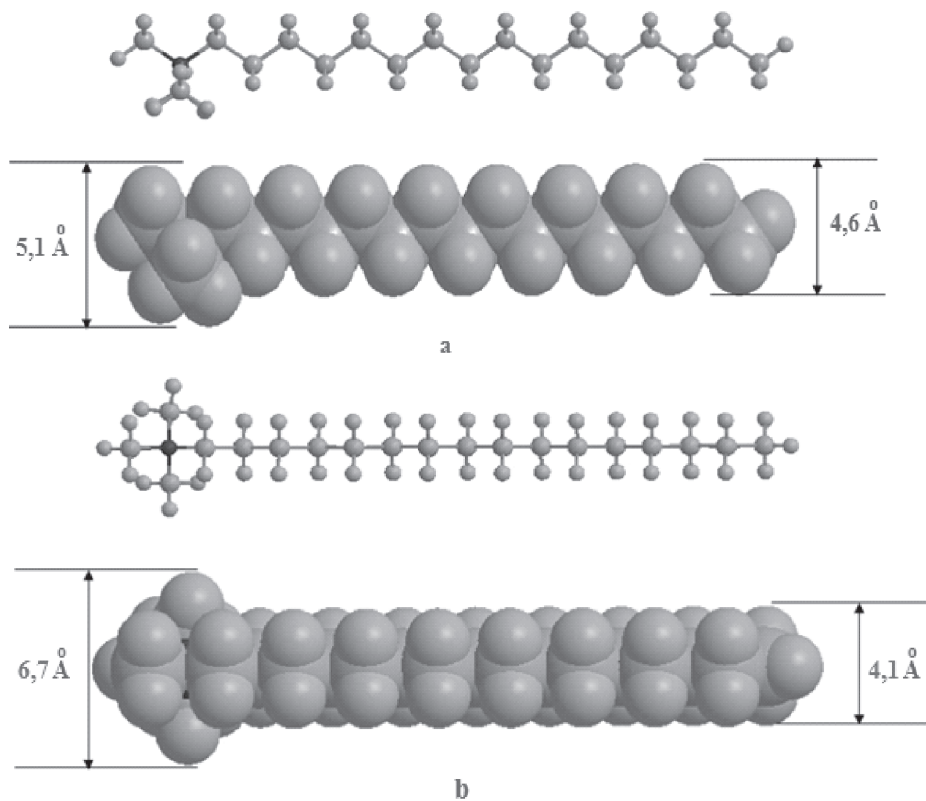


Hình 3. Giá trị khoảng cách lớp cơ bản (d_{001}) của mẫu bentonit và bentonit hữu cơ

Giá trị d_{001} của mẫu 0,25C-Bent là 15,06 Å gần với tổng chiều cao của đầu amin phân cực (5,1 Å, Hình 4a) và bề dày 1 lớp sét bentonit (9,6 Å) chỉ ra rằng, mạch ankyl sắp xếp kiểu đơn lớp trong khoảng không gian ở lớp xen giữa của sét bentonit và mặt phẳng zíc-zắc của nguyên tử C nằm song song với mặt phẳng lớp sét bentonit như chỉ ra trong Hình 5a.

Khoảng cách lớp cơ bản của mẫu 0,50C-Bent

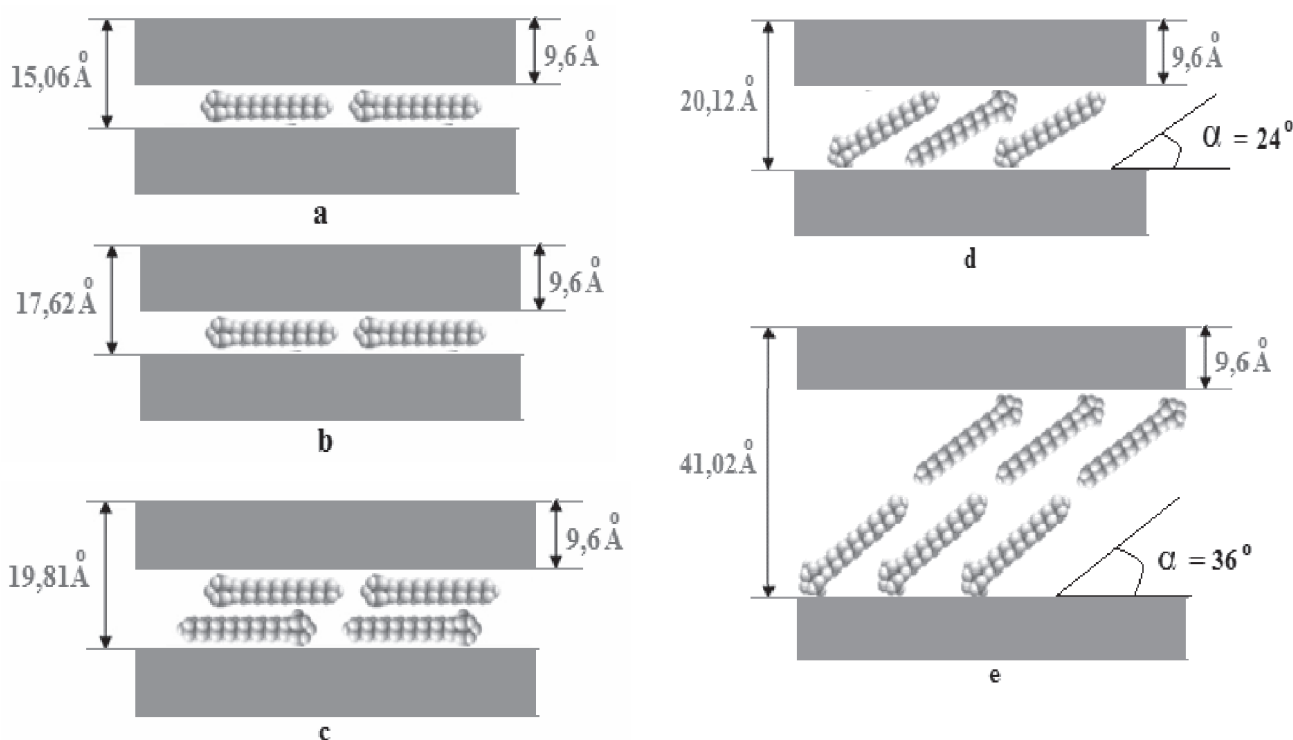
là 17,62 Å gần với tổng chiều cao của đầu amin phân cực (6,7 Å, Hình 4b) và bề dày 1 lớp sét bentonit (9,6 Å) cho thấy rằng, mạch ankyl sắp xếp kiểu đơn lớp trong khoảng không gian lớp xen giữa của sét bentonit và mặt phẳng thẳng của nguyên tử C trong phân tử CTAB nằm song song với mặt phẳng của lớp sét bentonit như chỉ ra trong Hình 5b.



Hình 4. Cấu tạo phân tử của CTAB: a) dạng zíc-zắc và b) dạng thẳng [4]

Giá trị d_{001} của mẫu 0,75C-Bent là 19,81 Å gần với tổng chiều cao của đầu amin phân cực (5,1 Å, Hình 4a) và bề dày 1 lớp sét bentonit (9,6 Å) và chiều cao của đuôi ankyl (4,6 Å) chỉ ra rằng, mạch ankyl sắp xếp kiểu hai lớp trong khoảng không gian lớp xen giữa của bentonit hữu cơ như chỉ ra trong Hình 5c. Mạch ankyl của phân tử CTAB sắp xếp kiểu đơn lớp parafin như chỉ ra trong Hình 5d và góc hợp giữa mạch ankyl của phân tử CTAB với lớp sét bentonit, α , được tính toán từ phương trình sau [4]:

$$\sin \alpha = (d - h)/l \quad (1)$$



Hình 5. Mô hình sắp xếp mạch ankyl trong khoảng không gian giữa lớp sét bentonit: a) và b) kiểu đơn lớp; c) kiểu hai lớp; d) kiểu đơn lớp parafin và e) kiểu hai lớp parafin [4]

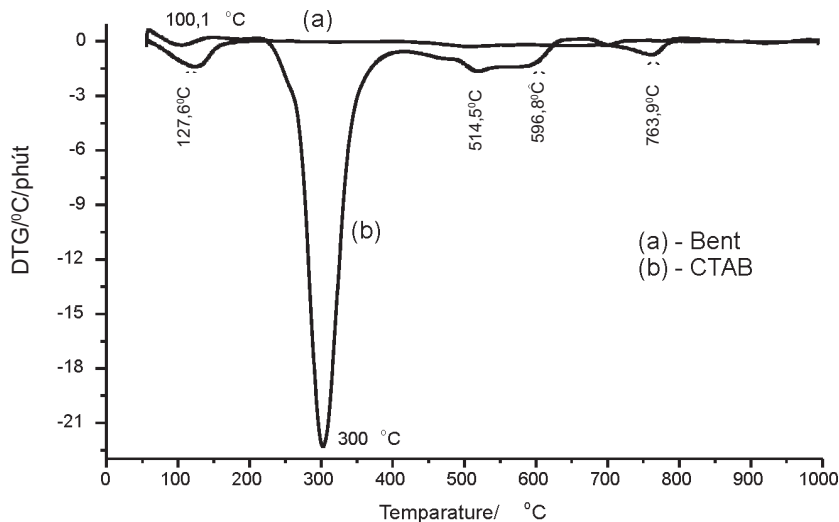
3.2. Phân tích trọng lượng nhiệt

Kết quả phân tích trọng lượng nhiệt và nhiệt vi phân của mẫu bentonit và CTAB dùng làm tác nhân để điều chế bentonit hữu cơ được chỉ ra trong Hình 6. Sự phân hủy nhiệt của mẫu bentonit tương tự như báo cáo của Xi [6], nước tự do (nước hấp phụ) trên bề mặt các lớp tinh thể bentonit, nước hấp phụ nằm ở lớp xen giữa và nước hydrat

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

Áp dụng phương trình (1) tính được giá trị α của mẫu 1,00C-Bent là 24°. Khoảng cách lớp cơ bản của các mẫu điều chế với nồng độ CTAB > 1,0CEC của sét bentonit thì xuất hiện thêm đỉnh phổ ở khoảng 41 Å chỉ ra trong Hình 2 và áp dụng công thức (1) tính được giá trị α của mẫu 1,50C-Bent là 36°. Kết quả này cho thấy, mạch ankyl có thể sắp xếp kiểu hai lớp parafin chỉ ra trong Hình 5e. Kết quả này cũng phù hợp với một số thông báo cáo đã công bố trước đây [3], [4], [6].

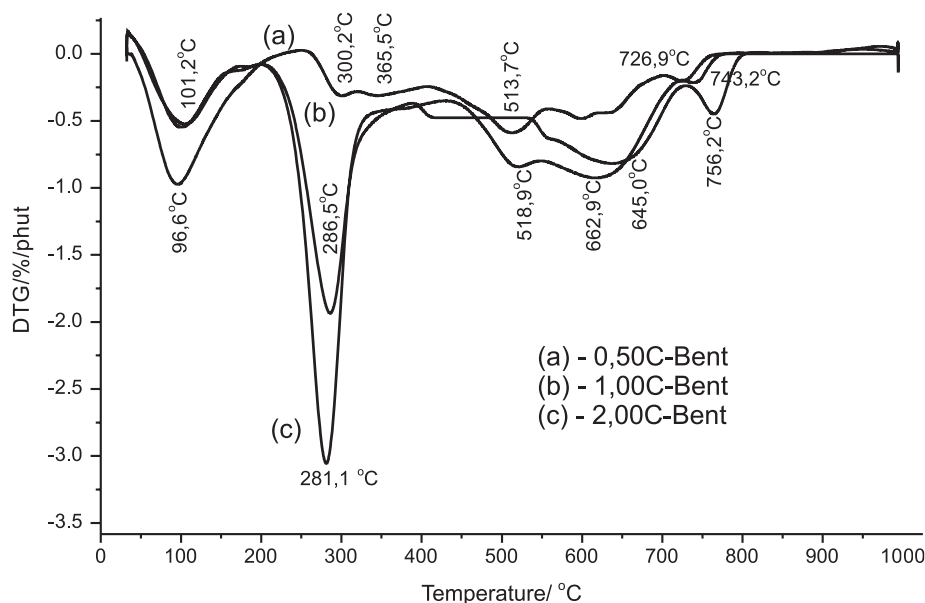
các cation vô cơ trao đổi lớp giữa bị mất trong khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 200°C. Trong khoảng nhiệt độ từ 500-1000°C là sự mất nước từ mạng tinh thể nhôm silicat. Đối với tác nhân CTAB cho thấy, đỉnh phổ mất khối lượng lớn nhất ở 300°C và một số đỉnh nhỏ ở 514,5°C, 596,8°C và 763,9°C với khối lượng mất không đáng kể.



Hình 6. Giải đồ phân tích nhiệt trọng lượng của mẫu bentonit và CTAB

Kết quả phân tích nhiệt của mẫu bentonit hữu cơ ở nồng độ CTAB là 0,5CEC; 1,0CEC và 2,0CEC của sét bentonit được chỉ ra trong Hình 7 và phần

trăm khối lượng bị mất theo nhiệt độ trình bày trong Bảng 2. Sự mất khối lượng của mẫu bentonit hữu cơ có thể được chia thành 4 vùng.



Hình 7. Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu bentonit hữu cơ: (a) 0,25C-Bent; (b) 1,00C-Bent và (c) 2,00C-Bent

Vùng I, giai đoạn mất khối lượng đầu tiên nằm trong khoảng nhiệt độ từ 30-200°C được quy gán cho sự mất nước hấp phụ, nước hydrat và khối lượng mất trong vùng này thay đổi từ 2,38% (2,00C-Bent) đến 5,15% (0,25C-Bent). Đối với mẫu Bent (Hình 6), sự mất nước bắt đầu ở 40°C và đỉnh phổ tại đó giảm khối lượng mạnh nhất trong khoảng 90-100°C, tiếp tục giảm đến 200°C. Khoảng nhiệt độ mất nước rộng do có số lượng lớn nước trong tinh thể bentonit. Nước hấp phụ

và nước tham gia liên kết yếu bị mất trong khoảng nhiệt độ thấp này, trong đó nước nằm giữa các lớp liên kết chặt chẽ bị mất ở nhiệt độ cao hơn (nước hydrat ion Na⁺). Tương tự, sự mất nước hấp phụ và khí hấp phụ trong bentonit hữu cơ nói chung mất hoàn toàn trong khoảng từ 96 đến 110°C. Mặc dù, bentonit hữu cơ được xem là ưu hữu cơ (kỵ nước), vì khi thêm cation ankylamoni xen giữa lớp sét, nước hấp phụ vẫn còn xuất hiện ở phía ngoài tinh thể và dọc theo những lớp ưa

nước và phụ thuộc vào điều kiện ngoại cảnh, cũng như độ ẩm không khí [6].

Vùng II, giai đoạn mất khối lượng xuất hiện từ 200 đến 500°C. Đối với mẫu CTAB tinh khiết thì có một đỉnh rộng mất khối lượng khoảng 300°C, các mẫu 1,00C-Bent và 2,00C-Bent có một đỉnh phổ lớn ở khoảng nhiệt độ gần 280°C. Phần trăm khối lượng giảm trong suốt quá trình thực nghiệm mất chất hoạt động bề mặt thay đổi từ 3,79% (0,50C-Bent) đến 15,61% (2,00C-Bent). Nồng độ tác nhân biến tính tăng lên có một đỉnh mới xuất hiện (đỉnh trung tâm vào khoảng 285°C) và cường độ đỉnh phổ tăng lên với sự tăng lên của lượng chất bề mặt được sử

dụng. Sự xuất hiện nhiều đỉnh và cường độ mạnh hơn khi nồng độ tác nhân tăng lên có thể giải thích như sau: khi nồng độ tác nhân thấp (mẫu 0,50C-Bent), cation hữu cơ trao đổi với ion Na⁺ và chủ yếu bám vào vị trí bề mặt sét bentonit do tương tác tĩnh điện. Khi tăng nồng độ tác nhân, phân tử chất hoạt động bề mặt lúc đó tấn công vào bề mặt lớp bentonit (1,00C-Bent và 2,00C-Bent), kết quả làm xuất hiện đỉnh thứ hai. Nếu nồng độ tác nhân lớn, chất hoạt động bề mặt vượt quá dung lượng trao đổi cation của sét bentonit, phân tử chất hoạt động bề mặt xen vào khoảng không gian giữa lớp, sau đó bám vào bề mặt cation chất hoạt động bề mặt đã hấp phụ trước đó bằng lực van de Waals [4], [6].

Bảng 2. 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 (nước hấp phụ và nước hydrat)		mất chất hoạt động bề mặt		mất nước (nước cấu trúc)	
	Vùng I: <200°C		Vùng II: 200-500°C		Vùng III: 500-800°C	
Bent	5,35	127,6			6,51	763,9
CTAB			81,27	300,0	14,88	514,5 596,8
0,50C-Bent	5,15	96,6	3,79	300,2 365,5	7,14	513,7 600,9 726,9
1,00C-Bent	2,40	101,2	12,95	286,5	10,75	645,0 765,2
2,00C-Bent	2,38	100,5	15,61	281,1	11,49	518,9 662,9 743,2

Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt tăng thì tính chất của cation hữu cơ hấp phụ sau tương tự với chất hoạt động bề mặt. Vì thế đỉnh thứ hai xuất hiện vào khoảng 390 đến 420°C so với đỉnh của chất hoạt động bề mặt khoảng 450°C, với sự tăng lên nồng độ chất hoạt động bề mặt, nhiệt độ của đỉnh thứ hai tăng chậm (trở nên tiến gần đến với đỉnh đặc trưng của chất hoạt động bề mặt tinh khiết). Đồng thời, có sự sai khác nhau giữa nhiệt độ của chất hoạt động bề mặt tinh khiết và bentonit hữu cơ. Điều này đưa đến một số phân tử chất bề mặt tấn công mạnh hơn đến sét bentonit làm tăng nhiệt độ phân huỷ.

Vùng III, trong khoảng nhiệt độ từ 500-

800°C, được quy cho sự mất nước do sự tách đơn vị cấu trúc -OH trên tinh thể bentonit. Đồng thời cũng làm gãy mạng lưới tinh thể của chúng.

Vùng IV, sự oxi hoá hợp chất hữu cơ và vô cơ chưa phân huỷ hết sinh ra CO₂ trong khoảng nhiệt độ 800-1000°C dưới xúc tác là các oxit kim loại do sự phá vỡ cấu trúc tinh thể bentonit, một số sản phẩm phân huỷ của chất hoạt động bề mặt phân huỷ thành ankan, anken mạch ngắn hấp phụ trên bề mặt nhôm silicat. Kết quả, các kim loại trong bentonit có thể làm chất xúc tác cho quá trình phân huỷ nhôm silicat thành CO₂, nghĩa là ở nhiệt độ này cacbon trong chất hữu cơ phản ứng với oxi trong cấu trúc tinh thể của bentonit.

4. Kết luận

Phổ XRD được sử dụng để khảo sát sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản của sét bentonit và bentonit biến tính bằng tác nhân hoạt động bề mặt (CTAB). Một số mô hình sắp xếp mạch ankyr của phân tử CTAB ở lớp xen giữa của bentonit hữu cơ được đề xuất dựa trên sự thay đổi khoảng cách lớp cơ bản phụ thuộc vào nồng độ tác nhân biến tính. Đối với mẫu 0,25C-Bent và 0,50C-Bent có cấu trúc sắp xếp kiểu đơn lớp trong khoảng không gian lớp xen giữa bentonit hữu cơ. Mô hình sắp xếp của mẫu 0,75C-Bent phù hợp với kiểu hai lớp, còn mẫu 1,00C-Bent thì mô hình sắp xếp kiểu đơn lớp parafin với góc $\alpha = 24^\circ$ và mẫu bentonit hữu

cơ biến tính với nồng độ CTAB $> 1,0$ CEC của sét bentonit phù hợp với mô hình sắp xếp kiểu hai lớp parafin với góc $\alpha = 36^\circ$. Phân tích nhiệt được sử dụng để phân biệt các mẫu sét bentonit hữu cơ biến tính với nồng độ CTAB khác nhau và cung cấp thêm các thông tin về cấu hình và sự thay đổi cấu trúc trong bentonit hữu cơ. Điều này cho thấy có bốn giai đoạn mất khối lượng được quy gán cho mất khối lượng nước hấp phụ và nước hydrat cation Na^+ lớp giữa (Vùng I); phân huỷ tác nhân bề mặt biến tính (Vùng II); tách đơn vị cấu trúc $-\text{OH}$ trên bề mặt lớp sét bentonit (Vùng III) và sự oxi hoá các hợp chất dư sinh ra CO_2 dưới tác dụng xúc tác của các oxit kim loại (Vùng IV)./.

Tài liệu tham khảo

- [1] C. Bilgiç, D.T. Yazıcı, N. Karakehya, H. Çetinkaya, A. Singh, M.M. Chehimi (2014), “Surface and interface physicochemical aspects of intercalated organo-bentonite”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, (50), p. 204-210.
- [2] A. Cabrera, C. Trigo, L. Cox, R. Celis, M.C. Hermosin, J. Cornejo and W.C. Koskinen (2012), “Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals”, *European Journal of Soil Science*, 63(5), p. 694-700.
- [3] H. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J.T. Kloprogge (2006), “Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺”, *Applied Clay Science*, (31), p. 262-271.
- [4] Z. Hu, G. He, Y. Liu, C. Dong, X. Wu, W. Zhao (2013), “Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite”, *Applied Clay Science*, (75-76), p. 134-140.
- [5] Thân Văn Liên và cộng sự (2006), *Nghiên cứu qui trình xử lý, hoạt hoá bentonite Việt Nam để sản xuất bentonite xốp dùng cho xử lý nước thải có chứa kim loại nặng*, Viện Công nghệ Xạ - Hiếm, Hà Nội.
- [6] 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.
- [7] 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-ion and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites”, *Journal of Hazardous Materials*, (179), p. 244-250.
- [8] W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang (2014), “Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism and swelling behavior in xylene”, *Applied Clay Science*, (97-98), p. 222-234.
- [9] M.F. Zawrah, R.M. Khatib, E.M. Saad, R.A. Gado (2014), “Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (122), p. 616-623.
- [10] L. Zhou, X. Qi, X. Jiang, Y. Zhou, H. Fu, H. Chen (2013), “Organophilic worm-like ruthenium nanoparticles catalysts by the modification of CTAB on montmorillonite supports”, *Journal of Colloid and Interface Science*, (392), p. 201-205.

THE EFFECTS OF CETYL TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE CONCENTRATION ON ORGANO-BENTONITE STRUCTURE

Summary

The change of modified bentonite clay surface by cetyltrimethylammonium bromide is studied by X-ray diffraction through basic d-spacing changes. The d-spacing first increases with an increase in the amount of added surfactants, and two kinds of novel arrangement of alkyl chains in interlayer of bentonite are proposed. Weight loss of modified bentonite takes place in four phases: (i) the first loss is attributed to water loss on surface and dehydration of hydrated metal cations; (ii) the second loss is due to surfactant decomposition; (iii) the third one is caused by the loss of OH functional group on bentonite layers, and (iv) the fourth is the oxidation of residual compounds, yielding CO_2 .

Keywords: Bentonite, Cetyltrimethylammonium bromua, modified bentonite, organo-bentonite.