



Nghiên cứu chế tạo vật liệu vermiculite giãn nở sử dụng vi sóng và tác nhân H₂O₂ ứng dụng làm vật liệu hấp phụ

Fabrication of expanded vermiculite using the mixed methods of microwave and H₂O₂ and their application for adsorption

Nguyễn Văn Huy¹, Khuất Hoàng Bình¹, Trần Văn Chinh¹, Nguyễn Thị Hoài Phương², Vũ Trí Thiện¹, Đặng Thu Trang¹, Nguyễn Thị Hồng Phương³, Vũ Thu Hằng³, Trương Viết Hoài^{4,*}, Lê Đức Dương^{1,*}

¹ Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

² Phân viện Hoá môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga

³ Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

⁴ Khoa cơ khí, Học viện Kỹ thuật quân sự

*Email: duc.duong.la@gmail.com, truongviethoai0409@gmail.com

ARTICLE INFO

Received: 14/4/2024

Accepted: 10/5/2024

Published: 30/6/2024

Keywords:

Vermiculite expanded; adsorption; H₂O₂

ABSTRACT

Vermiculite (VER) is a type of clay mineral abundant in reserves, with low cost and environmental friendliness. There are many chemicals used to expand VER such as HCl, H₂SO₄, etc. In this study, vermiculite was expanded using a mixed methods using microwave irradiation with H₂O₂. Factors affecting the expansion process of vermiculite minerals such as VER:H₂O₂ ratio, H₂O₂ concentration, drying temperature, drying time, microwave time, soaking time were investigated and optimized. VER material was determined to be optimally expanded at a VER:H₂O₂ ratio of 1:6, with 30% H₂O₂ concentration, soaking for 60 minutes, drying at 60°C for the first time, 60s/5 times of microwave irradiation, and drying at 120°C for the second time. By the volume measurement method, the expansion coefficient of VER significantly increased compared to its initial state before modification, with the expansion coefficient increasing by 14 times. The results on the absorption capacity of expanded VER for some solvents and chemicals showed that the synthesized material has good absorption capacity for some organic solvents and chemicals, with adsorption capacities ranging from 10 to 30 times.

1. Giới thiệu chung

Vermiculite (VER) là tên địa chất được đặt cho một nhóm khoáng vật lamina ngậm nước là silicat nhôm-sắt-magiê, trông giống như mica [1]. Vermiculite là một khoáng vật đất sét có cấu trúc tương tự như montmorillonit ((Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀ (OH)₂.nH₂O),

với xu hướng nở ra khi có nước và có khả năng trao đổi ion cao. VER có nguồn gốc từ phong hóa hóa học hoặc thủy nhiệt (nước và nhiệt độ tác động cùng nhau), được tạo ra từ sự thay đổi hoặc thay thế phlogopite, biotit và clorit, trong số các mica mafic khác (nguồn gốc núi lửa) trong các loại đá khác nhau [2]. Khoáng vật đất sét được hình thành chủ yếu trong

các mỏ tự nhiên, và nó có thể được tìm thấy trong bốn loại đá: (1) siêu mafic và mafic; (2) gneiss và đá phiến; (3) đá cacbonat; và (4) đá granit [3]. Vermiculite là một silicat đất sét với các hạt nhỏ hơn 2 μm và cấu trúc tinh thể được hình thành bởi các lớp loại 2:1. Các khoáng chất xen kẽ như mica và biotit có các nguyên tử kali trong cấu tạo của chúng nhưng trong vermiculite, lớp xen kẽ có các phân tử nước và magiê [4]. Trong nghiên cứu này, VER giãn nở đã được nghiên cứu thành công bằng quy trình: Vật liệu VER được xác định tối ưu khi ở tỉ lệ 1:6, nồng độ H_2O_2 30%, 60 phút ngâm tẩm, sấy 60 $^\circ\text{C}$, 90 phút lần 1, vi sóng 60s/5 lần, sấy 120 $^\circ\text{C}$ 1h lần 2. Việc giãn nở ở điều kiện tối ưu với hệ số giãn nở k bằng 14. VER giãn nở có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt riêng lớn hơn đáng kể so với vật liệu ban đầu. Hơn nữa, chúng còn được đánh giá về khả năng hấp thụ đối với một số dung môi hữu cơ và hoá chất độc hại. Vật liệu VER giãn nở cho thấy khả năng hấp thụ tăng đáng kể so với VER ban đầu. Tương lai, vermiculite biến tính sẽ là một vật liệu hấp phụ đa năng để loại bỏ thuốc nhuộm [5] và cation kim loại [6] trong dung dịch nước, cũng như dầu mỏ [7,8].

2. Thục nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất sử dụng

Khoáng Vermiculite (4-8mm, Trung Quốc), H_2O_2 (30%). KOH, NaOH, Ethyl acetate, n-Hexane, Benzen, Toluene, Xylene, Cyclohexane (Trung Quốc).

Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu

Cân 1g Vermiculite (VER) cho vào đĩa petri (d=120mm) có chứa 6ml H_2O_2 . Sau đó để ngâm 1h, rồi đem đi sấy ở 60 $^\circ\text{C}$ trong 90 phút. Sau khi sấy xong vật liệu được đem đi vi sóng 60s/5 lần. Cuối cùng đem vật liệu sấy ở 120 $^\circ\text{C}$ trong 1h. Vật liệu thu được đem bảo quản và sử dụng trong các thí nghiệm sau đó.

Khả năng hấp thụ vật liệu

Khả năng hấp thụ của VER được thử nghiệm cho khoảng 10 loại hóa chất, dung môi hữu cơ độc hại. Quy trình thí nghiệm chi tiết như sau: Cân khoảng 0,1g vật liệu VER giãn nở, sau đó ngâm hoàn toàn vào lọ thủy tinh 15ml có chứa 5ml hoá chất và dung môi hữu cơ và để hấp thụ trong 1h. Ngay sau đó, trọng lượng của các mẫu hấp thụ (M_{abs}) được đem đi cân. Khối lượng khô (M_{dry}) được xác định sau khi sấy ở 120 $^\circ\text{C}$ trong 1h. Khả năng hấp thụ được tính theo công thức sau:

$$\text{Khả năng hấp thụ (g g}^{-1}\text{)} = \frac{M_{\text{abs}} - M_{\text{dry}}}{M_{\text{dry}}}$$

Hệ số giãn nở k

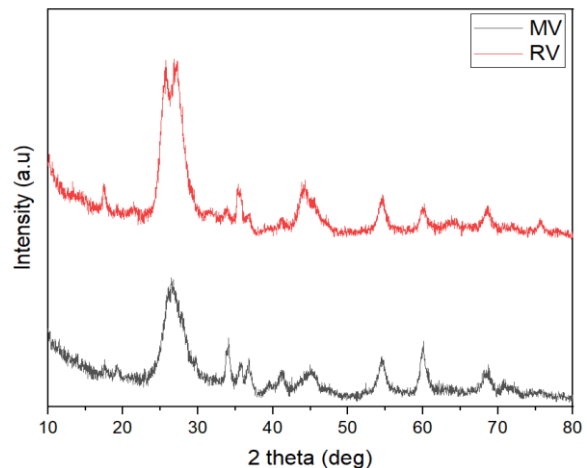
Mức độ giãn nở của VER được đánh giá bằng cách đo sự thay đổi thể tích. Để thu được thể tích mẫu ban đầu (V_0), 0,3172(g) VER thô đưa vào ống đong có vạch chia độ. Thể tích sau khi giãn nở (V) cũng được định lượng bằng ống đong. Hệ số giãn nở (k) được tính bằng $k = V/V_0$. Cách xác định cũng như cách tính tương tự hệ số giãn nở (k) với các khảo sát độ giãn nở vật liệu dưới đây.

3. Kết quả và thảo luận

Đánh giá hình thái, cấu trúc vật liệu Vermiculite giãn nở

Phân tích XRD

Cấu trúc vật liệu Vermiculite giãn nở được thể hiện trên phổ nhiễu xạ tia X (XRD) ở hình 1.



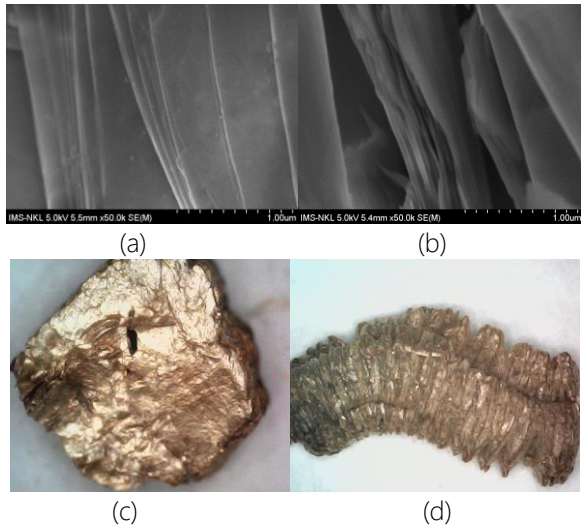
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của Vermiculite trước (RV) và sau giãn nở (MV)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X được trình bày ở Hình 1, đỉnh đặc trưng của VER ban đầu xuất hiện ở 25.02 $^\circ$, đỉnh nhọn, bên cạnh đó có một số đỉnh nhiễu xạ yếu khác mô tả cho các lượng nhỏ tạp chất khác trong khoáng VER thô. Sau khi giãn nở bằng H_2O_2 thì hầu như không có sự khác biệt đáng kể, vì vậy có thể thấy rằng cấu trúc tinh thể về cơ bản không thay đổi.

Phân tích SEM

Vật liệu được đánh giá hình thái thông qua phương pháp đo kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả phân tích SEM được thể hiện ở Hình 2a,b. Khoáng VER trước (2a) và sau khi giãn nở (2b) được phóng đại lên tới 50.000 lần kết quả cho thấy trước và sau khi giãn nở có sự thay đổi đáng kể. Có thể thấy khi giãn nở bằng H_2O_2 xuất hiện tương đối nhiều cấu trúc lát mỏng, đồng đều và có kết cấu chặt chẽ hơn so với VER thô. Cùng với kết quả phân tích Microscope thì có thể thấy

rõ được bề ngoài của vật liệu VER trước và sau khi giãn nở bằng H₂O₂ Hình (2c,d).



Hình 2: Ảnh phân tích SEM và Microscope của (a,c) Vermiculite ban đầu; (b,d) Vật liệu Vermiculite sau khi giãn nở

Ngoài ra, các thành phần hóa học được phân tích bởi XRF được đưa ra trong Bảng 1. Các thành phần thu được giống với các công bố trước đây.

Bảng 1. Các thành phần hoá học của VER được phân tích bởi XRF

| Thành phần | Tỉ lệ (%) |
|--------------------------------|-----------|
| MgO | 10.296 |
| Al ₂ O ₃ | 12.887 |
| SiO ₂ | 33.625 |
| K ₂ O | 10.949 |
| CaO | 2.210 |
| TiO ₂ | 4.234 |
| MnO | 0.230 |
| Fe ₂ O ₃ | 25.569 |

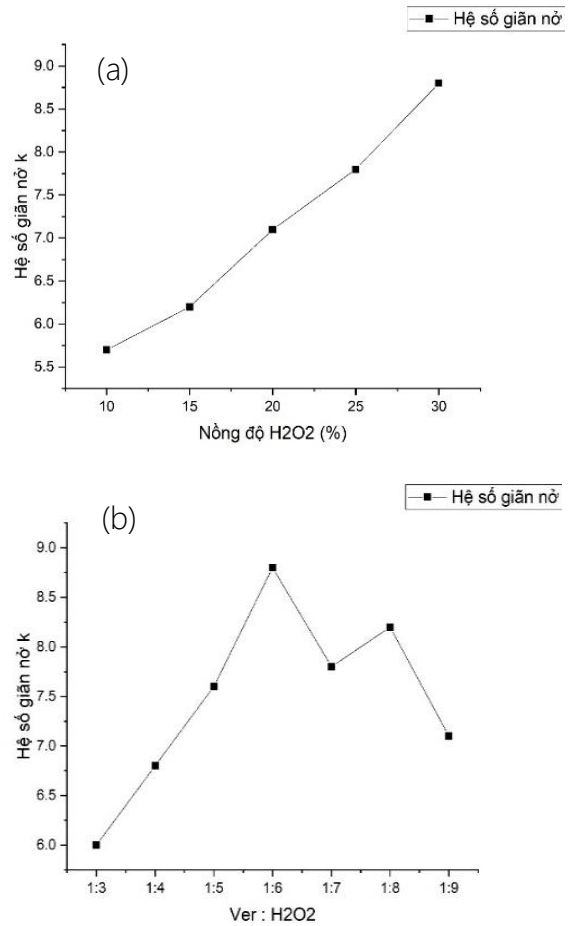
Phân tích BET

Mẫu Ver thô diện tích bề mặt BET là 10,9929 m²/g nhỏ hơn 42,5013 m²/g của VER giãn nở. Dựa vào những kết quả thu được có thể nói các đặc tính xốp của VER phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp giãn nở vật liệu: sử dụng H₂O₂ kết hợp với phương pháp vi sóng để tổng hợp vật liệu có đặc tính tốt hơn so với vật liệu ban đầu. Với diện tích bề mặt lớn thì VER giãn nở có nhiều lợi thế trong các ứng dụng liên quan tới hấp phụ bề mặt.

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình giãn nở vật liệu

Tỉ lệ VER : H₂O₂, nồng độ H₂O₂

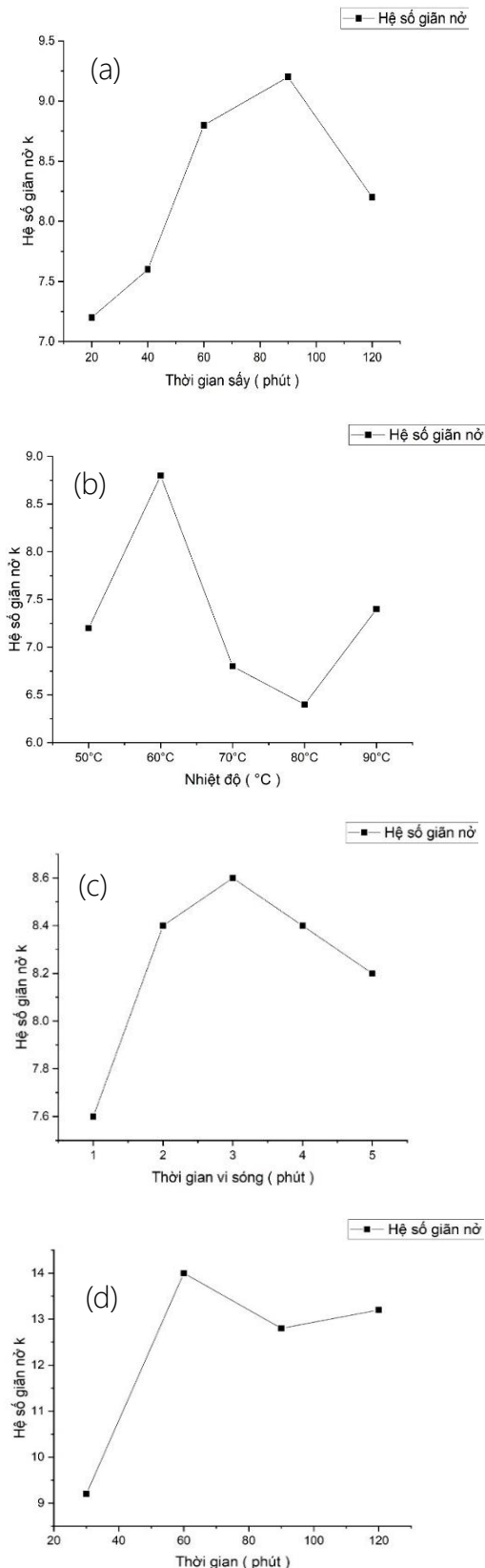
Dựa vào đồ thị Hình 3a,b sau khi khảo sát lần lượt các tỉ lệ khác nhau (1:3 ; 1:4 ; 1:5 ; 1:6 ; 1:7 ; 1:8 ; 1:9) thì có thể thấy rõ được ở tỉ lệ 1:6 , hệ số giãn nở (k) ở tỉ lệ 1:6 và H₂O₂ 30% là tối ưu nhất (Hình 3).



Hình 3. Hệ số giãn nở (k) ở các tỉ lệ (a); nồng độ (b) khác nhau và tối ưu

Thời gian, nhiệt độ sấy

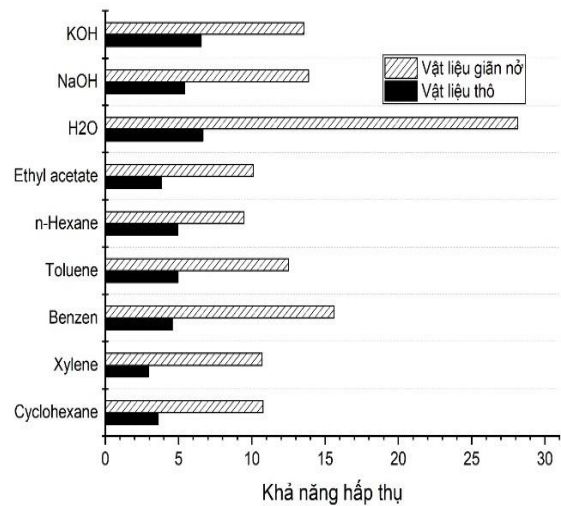
Nhiệt độ, thời gian sấy là yếu tố cực kì quan trọng và ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình giãn nở vật liệu. Nếu nhiệt độ quá thấp hoặc quá cao thì hệ số giãn nở (k) sẽ không được tối ưu. Trong nghiên cứu này, với các nhiệt độ, thời gian khác nhau thì hệ số giãn nở (k) ở 60°C và 90 phút là cao nhất. Mục đích của vi sóng là làm bay hơi H₂O₂, vì thế nếu thời gian vi sóng quá lâu thì H₂O₂ sẽ bị nhiệt phân và sản phẩm có H₂O sẽ làm ảnh hưởng tới quá trình giãn nở của vật liệu. Với các khoảng thời gian vi sóng, ngâm tẩm khác nhau thì ở 3 phút vi sóng và 60 phút ngâm tẩm chỉ ra rằng hệ số (k) là tối ưu nhất (Hình 4c,d).



Hình 4: Hệ số giãn nở (k) ở thời gian sấy (a); nhiệt độ (b); thời gian vi sóng (c); thời gian ngâm tẩm (d)

Khảo sát khả năng hấp thụ với một số dung môi và hoá chất

Khả năng hấp thụ của VER giãn nở được thử nghiệm cho một số hợp chất dung môi hữu cơ có hại, hoá chất với các tính chất hóa học khác nhau bao gồm : KOH, NaOH, Ethyl acetate, n-Hexane, Toluene, Benzen, Xylene, Cyclohexane. Hình 5 cho thấy khả năng hấp thụ tốt của VER biến tính so với vật liệu ban đầu. Mẫu vật liệu VER giãn nở với khả năng hấp thụ , dao động từ 8,7 g g⁻¹ đến 28,8 g g⁻¹ lớn hơn vượt trội so với VER ban đầu với khả năng hấp thụ dao động từ 3,4 g g⁻¹ đến 7,5 g g⁻¹.



Hình 5: Khả năng hấp thụ của vật liệu trước và sau khi giãn nở

4. Kết luận

Vật liệu VER giãn nở bằng H₂O₂ kết hợp phương pháp vi sóng đã được nghiên cứu thành công ở tỉ lệ tối ưu 1:6 với nồng độ H₂O₂ 30%, ngâm 60p, sấy 60°C trong 90 phút, vi sóng 60s/ 5 lần, sấy 120°C trong 1h. Khi so sánh với VER ban đầu, VER giãn nở có khả năng hấp thụ tốt đối với dung môi hữu cơ và hoá chất độc hại vì có diện tích bề mặt lớn hơn so với VER ban đầu. Những kết quả này chỉ ra rằng VER được nghiên cứu theo phương pháp giãn nở bằng H₂O₂ kết hợp với vi sóng sẽ là một chất hấp phụ đầy tiềm năng, và đầy hứa hẹn để khắc phục sự cố tràn hoá chất nguy hiểm trên quy mô lớn do chi phí thấp, ổn định nhiệt, trơ hóa học và độ bền cơ học.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn sự tài trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ TNMT.2024.05.09

Tài liệu tham khảo

<https://doi.org/10.62239/jca.2024.038>

1. França, S.C.A.; Braga, P.F.A.; Couto, H.J.B.; Gonçalves, C.C. Vermiculite, mais que um mineral termo acústico. In Proceedings of the IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, João Pessoa, PB, Brazil, (2016). <https://doi.org/10.3390/buildings13030823>
2. Navarro, G.R.B.; Zanardo, A.; Montibeller, C.C.; Leme, T.G. Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Filossilicatos, 1st ed.; Museu de Minerais, Minérios e Rochas Prof. Dr. Heinz Ebert: Rio Claro, Brazil (2017) pp.1–11 <https://doi.org/10.3390/buildings13030823>
3. Basset, W.A. The Geology of vermiculite occurrences. Buildings. (2023) <https://doi.org/10.1346/CCMN.1961.0100106>
4. Schulze, D.G. Clay Minerals. In Encycl. Soils Environ, 1st ed.; Hillel, D., Ed.; Buildings (2005) Volume 1, pp.246–254. <https://doi.org/10.3390/buildings13030823>
5. Duman, O.; Tunç, S.; Polat, T.G., Appl. Clay Sci. (2015), 109,22–32. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.003>
6. Marcos, C.; Rodríguez, I., Appl. Clay Sci. (2016) 132–133,685–693. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.024>
7. Da Silva, U.G.; Melo, M.A.D.F.; da Silva, A.F.; de Farias, R.F. Journal of Colloid and Interface Science. (2003), 260, 302–304. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00160-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00160-1)
8. Purceno, A.D.; Barrioni, B.R.; Dias, A.; da Costa, G.M.; Lago, R.M.; Moura, F.C., Appl. Clay Sci. (2011), 54, 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.06.012>