

## SO SÁNH CÁC ĐẶC TRƯNG HÓA LÝ HAI LOẠI DIATOMITE PHÚ YÊN VÀ DIATOMITE MERCK

**Bùi Hải Đăng Sơn, Nguyễn Thị Ngọc Trinh,**

**Nguyễn Đăng Ngọc, Đinh Quang Khiếu**

*Trường Đại học Khoa học Huế*

### TÓM TẮT

*Trong bài báo này chúng tôi đã so sánh các đặc trưng hóa lý của hai vật liệu diatomite tự nhiên và diatomite của Merck. Các vật liệu này được đặc trưng bằng XRD, SEM, TEM, đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp khí nitơ. Khác với diatomite của Merck có độ kết tinh cao, diatomite tự nhiên chủ yếu ở dạng vô định hình với diện tích bề mặt riêng lớn hứa hẹn sẽ là vật liệu hấp dẫn trong việc ứng dụng vào lĩnh vực hấp phụ và xúc tác.*

**Từ khóa:** diatomite, vật liệu, đặc trưng

### 1. GIỚI THIỆU

Diatomite được tạo thành từ các mảnh vỏ tảo diatomeae, một loại thực vật đơn bào ưa sắt có cấu tạo từ oxit silic dạng opal vô định hình (Opal-A). Các giống tảo diatomeae tạo đá chủ yếu trong vùng là các tảo trôi nổi sống trong môi trường nước ngọt miền duyên hải, số lượng tảo bám đáy rất ít. Ngoài các mảnh vỏ tảo diatomeae, trong đá còn có thể có số lượng nhỏ gai xương bọt biển. Hàm lượng mảnh vỏ diatomeae trong diatomite chiếm từ 50% trở lên với số lượng mảnh vỏ từ 5-7 triệu đến 100 triệu mảnh vỏ/gam đá. Nguồn vật liệu oxit silic dạng opal vô định hình cấu tạo nên vỏ tảo có cấu trúc khung với nhiều lỗ mao quản kích thước nhỏ 0,5-3  $\mu\text{m}$ . Các mảnh vỏ tảo thường có dạng đốt trúc còn tồn tại dạng quần thể hoặc từng đốt đơn lẻ kích thước từ 3-5 đến 30  $\mu\text{m}$ , thậm chí bị vỡ vụn, đập nát [1,5]. Do tính xốp cao, khối lượng riêng bé và diện tích bề mặt lớn nên diatomite là chất hấp phụ tốt đối với các chất vô cơ hữu cơ.

Diatomite còn là chất lọc trong trợ lọc của nhiều ngành công nghiệp. Diatomite với thành phần chính là silic và tính chất xốp cao nên là một chất hấp phụ mạnh và là chất cách nhiệt lý tưởng. Do đó diatomite được sử dụng rộng rãi như là chất lọc, chất trợ lọc, chất mang xúc tác và là chất cách âm cách nhiệt [2,3]. Gần đây, một số công trình công bố ứng dụng diatomite làm chất mang sinh học, chất mang thuốc, chất mang xúc tác, cột sắc ký chức năng lọc được sự quan tâm rất lớn [4,5,6].

Phú Yên có trữ lượng lớn diatomite với khoảng 69 triệu tấn. Trong bài báo này, chúng tôi so sánh các đặc trưng hóa lý của diatomite Phú Yên và diatomite của Merck.

### 2. THỰC NGHIỆM

Mẫu diatomite được thu thập tại mỏ Tuy An (Tuy Hòa, Phú Yên). Sau khi loại bỏ phần tạp chất hữu cơ, được sấy khô, trộn đều, nghiền mịn. Mẫu bột trên được xử lý thêm một lần nữa bằng phương pháp sa lắng, sau khi loại bỏ các tạp chất hữu cơ,

được sấy ở  $80^{\circ}\text{C}$  trong thời gian 24 giờ, bảo quản trong chai PE. Mẫu diatomite Merck được mua từ hãng Merck, sấy kỹ trước khi dùng không cần quá trình xử lý thêm. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD) ghi trên máy D8 Advance, Bruker – Germany, dùng tia bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  ở vùng quét 20 – 600. Ảnh SEM được đo trên máy JSM - 5300, Nhật Bản, ảnh TEM được ghi trên máy JEOL JEM-2100F, phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) được ghi trên máy JED-2300 JEOL.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày một số hình ảnh của vỉa quặng diatomite tự nhiên tại mỏ Tuy An. Kết quả cho thấy, vỉa được xếp theo lớp với kích thước khác nhau, dao động

khoảng từ vài centimet. Giữa các lớp vỉa có các lớp mỏng màu nâu nhạt xen lẫn với màu xám trắng của diatomite. Có thể đây là các lớp lắng đọng của các hợp chất sắt trong thực vật đơn bào ưa sắt. Diatomite tự nhiên có tính chất xốp, mềm, nhẹ được khai thác chủ yếu theo qui mô thủ công cách tầng đất canh tác khoảng 0,5-1m, tùy theo địa hình và phân bố của vỉa [7]. Ứng dụng chủ yếu của diatomite tự nhiên hiện nay để xử lý hồ nuôi tôm, trộn vào để làm chất độn cho phân bón vi sinh hữu cơ. Ngoài ra, diatomite còn được sử dụng làm bê tông, gạch nhẹ, các nghiên cứu cho các lĩnh vực hấp phụ và xúc tác chưa nhiều [5].



**Hình 1.** Một số hình ảnh của diatomite tự nhiên từ Mỏ Tuy An, Tuy Hòa, Phú Yên

Thành phần nguyên tố của diatomite tự nhiên chủ yếu là silic, nhôm và chứa một lượng lớn tạp chất sắt như trình bày ở bảng 1. So với diatomite tự nhiên, diatomite Merck có độ tinh khiết cao với hàm lượng silic cao hơn và hàm lượng sắt cũng nhỏ hơn. Điều này làm diatomite Merck có màu trắng sáng, diatomite tự nhiên có màu xám nâu (hình 3).

**Bảng 1.** Kết quả phân tích nguyên tố bằng phương pháp EDX của hai vật liệu

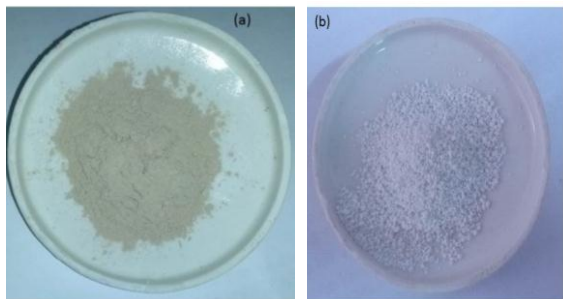
| Nguồn Diatomite | Al (%) | Si (%) | Ti (%) | Fe (%) | Na (%) | K (%) | CCK (*) |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|---------|
| Phú Yên         | 13,07  | 76,02  | 1,31   | 7,68   | -      | -     | 1,9     |
| Merck           | 3,81   | 84,79  | -      | 3,09   | 5,26   | 1,02  | 2,03    |

(\*) Các chất khác

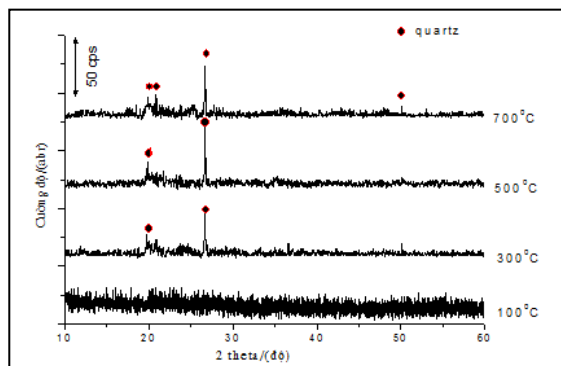
Hình 3 trình bày giản đồ XRD của hai mẫu vật liệu diatomite tự nhiên và diato-

mite Merck nung ở nhiệt độ từ  $100 - 700^{\circ}\text{C}$ , trong thời gian 3 giờ. Kết quả cho

thấy, diatomite tự nhiên có thành phần pha chủ yếu ở dạng vô định hình (mẫu nung ở 100<sup>o</sup>C). Ở nhiệt độ 300<sup>o</sup>C, bắt đầu xuất hiện các nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể quartz ở các góc nhiễu xạ 2 theta: 20, 26,8 và 50 độ. Khi tăng nhiệt độ các tinh thể quartz có xu hướng tinh thể hóa càng tăng và các peak nhiễu xạ cũng sắc nhọn hơn.



**Hình 2.** Hình ảnh của diatomite tự nhiên (a) và diatomite merck (b).

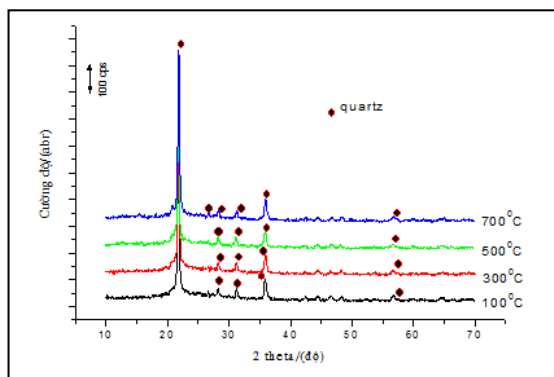


**Hình 3.** Biểu đồ XRD của diatomite tự nhiên được nung ở các nhiệt độ khác nhau

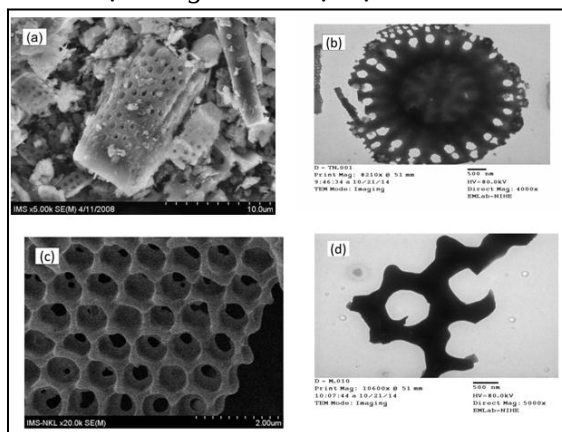
Khác với diatomite tự nhiên, kết quả phân tích XRD của diatomite Merck có thành phần pha của tinh thể quartz với độ kết tinh cao (hình 4). Khi tăng nhiệt độ nung hầu như cường độ nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể quartz không thay đổi. Điều này cho thấy, thành phần pha của diatomite merck chủ yếu là quartz với độ kết tinh và ổn định cao.

Hình thái của diatomite tự nhiên và diatomite Merck được đặc trưng bằng SEM

và TEM như trình bày ở hình 5. Kết quả ảnh SEM cho thấy diatomite được hình thành bởi các ống có đường kính cỡ vài trăm micromet. Kết quả phân tích TEM ở độ phân giải cao cho thấy, trên thành ống có chứa các mao quản với đường kính trong khoảng vài chục đến vài trăm nanomet, nhưng nhìn chung cấu trúc mao quản của diatomite Merck phân bố đều đặn hơn.



**Hình 4.** Biểu đồ XRD của diatomite Merck được nung ở các nhiệt độ khác nhau

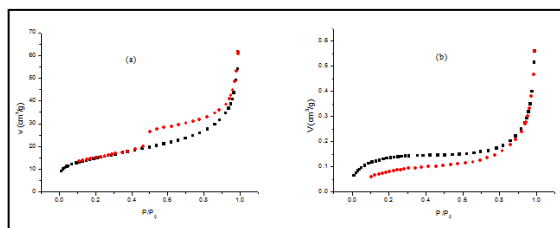


**Hình 5.** Ảnh TEM và SEM lần lượt của diatomite tự nhiên (a,b) và diatomite Merck (c,d)

Như vậy, loại vật liệu này có hệ thống mao quản và vi mao quản đan xen lẫn nhau tạo nên một cấu trúc xốp, hứa hẹn sẽ là vật liệu hấp phụ và chất mang xúc tác lý tưởng.

Tính chất xốp của hai loại vật liệu này được đặc trưng bằng phương pháp đo đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Kết quả

ở hình 6 cho thấy các đường đẳng nhiệt này thuộc loại III theo phân loại của IUPAC [8].



**Hình 6.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của diatomite tự nhiên (a) và diatomite Merck (b)

Đường đẳng nhiệt của diatomite tự nhiên có đường trễ ở áp suất tương đối cao (từ 0,4-1) và không có bước ngưng tụ nên mao quản trung bình được hình thành chủ yếu là mao quản giữa các hạt với nhau. Diện tích bề mặt của diatomite tự nhiên đo được 51,8 g/m<sup>2</sup>, cao hơn so với các loại diatomite khác [2,9]. Trong khi đó, diatomite Merck có diện tích bề mặt khá nhỏ, xấp xỉ bằng 0. Kết quả này

phù hợp với kết quả phân tích XRD, diatomite có cấu trúc vô định hình, ngược lại diatomite Merck có thành phần pha chủ yếu là tinh thể quartz với độ kết tinh cao.

#### 4. Kết luận

Diatomite tự nhiên có thành phần hóa học chủ yếu là silic, nhôm và một lượng khá lớn tạp chất sắt. Trong khi đó, diatomite Merck có độ tinh khiết cao hơn với hàm lượng silic cao và tạp chất sắt nhỏ. Diatomite tự nhiên có cấu trúc vô định hình với diện tích bề mặt riêng lớn và dễ bị chuyển thành tinh thể quartz, ngược lại, diatomite Merck có cấu trúc tinh thể, diện tích bề mặt riêng rất bé. Điều này cần lưu ý khi sử dụng diatomite tự nhiên vào lĩnh vực vật liệu xây dựng, có thể kết. Với tính chất xốp cao, diatomite tự nhiên có thể ứng dụng vào lĩnh vực hấp phụ và xúc tác.

\*

### A COMPARISON ABOUT PHYSICAL CHEMISTRY PROPERTIES OF PHU YEN DIATOMITE TO MERCK DIATOMITE

Bui Hai Dang Son, Nguyen Thi Ngoc Trinh,

Nguyen Dang Ngoc, Dinh Quang Khieu

Hue University of Sciences

#### ABSTRACT

*In the present paper, a comparison about physical chemistry properties of Phu yen diatomite to Merck diatomite was demonstrated. The samples were characterized by XRD, SEM, TEM, EDX and nitrogen adsorption/desorption isotherms. The results showed that Phu yen diatomite with amorphous structure possesses high surface area in comparison with Merck diatomite. Merck diatomite consisted of quartz with high crystallinity while amorphous phase of Phu yen diatomite transferred significantly to quartz at the temperature of 300°C.*

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Guilong Zhang, Dongqing Cai, Min Wang, Caili Zhang, Jing Zhang, Zhengyan Wu, *Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound*, Microporous and Mesoporous Materials 165 (2013), p. 106–112
- [2] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*, Journal of Environmental Management 69 (2003), p. 229–238.

- [3] E. Gala'n, I. Gonza'lez, E. Mayoral, A. Miras, *Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain*, Appl. Clay Sci., vol. 8, (1993), p.1-18.
- [4] B. Erdogan, S. Demirci, Y. Akay, *Treatment of sugar beet juice with bentonite*, Appl. Clay Sci. 11 (1996), p. 55.
- [5] P.V. Vasconcelos, J.A. Labrincha, J.M.F. Ferreira, *Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques*, J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), p. 201.
- [6] Angela F. Danil de Namor, Abdelaziz El Gamouz, Sofia Frangie, Vanina Martinez, Liliana Valiente, Oliver A. Webb, *Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water*, Journal of Hazardous Materials 241-241 (2012), p.14-31.
- [7] X. Li, C. Bian, W. Chen, J. He, *Polyaniline on surface modification of diatomite: A novel way to obtain conducting diatomite fillers*, Appl. Surf. Sci. 207, 378–383Appl. Surf. Sci. 207 (2003), p. 378.
- [8] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KgaA, 2007, p. 41-44.
- [9] B.A. Manning, S. Goldberg, *Adsorption and stability of As (III) at the clay mineral-water interface*, Environ. Sci. Technol. 31 (1997), p. 2005-2011.