

**NGHIÊN CỨU CHỨC NĂNG HOÁ DIATOMITE  
BẰNG 3-MERCAPTOPROPYLMETHOXYSILANE**

*Đình Quang Khiếu, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế*

*Phạm Đình Dũ, Trường Cao đẳng Sư phạm Komtum*

*Mai Văn Bảy, Trường Đại học Sư phạm, Đà Nẵng*

*Nguyễn Thị Diễm Châu*

*Chi cục Nuôi trồng Thủy sản, tỉnh Quảng Nam*

*Đặng Xuân Dữ*

*Trường PTTH Vinh Xuân, Thừa Thiên Huế*

**TÓM TẮT**

*Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả chức năng hoá bề mặt diatomite bằng 3-mercaptopropylmethoxysilane (MPMS). Trước hết, diatomite được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ từ 100-700°C. Sau đó, diatomite đã xử lý nhiệt (phương pháp xử lý khô) được chức năng hoá bằng MPMS. Mặt khác, diatomite sau khi đã được xử lý nhiệt được đưa vào môi trường bão hoà hơi nước (phương pháp xử lý ẩm), tiếp theo cũng được chức năng hoá bằng MPMS. Mẫu thu được được đặc trưng bằng các phương pháp SEM, XRD, và TG-DSC. Kết quả cho thấy, khi nhiệt độ xử lý nhiệt càng cao càng làm giảm lượng MPMS gắn kết vào diatomite. Trong điều kiện diatomite được xử lý ẩm, việc gắn kết nhóm chức lên bề mặt là thích hợp hơn trong trường hợp diatomite xử lý khô.*

**1. Giới thiệu**

Diatomite là khoáng tự nhiên có thành phần hoá học chủ yếu là SiO<sub>2</sub> và một số tạp chất khác tùy thuộc vào điều kiện thổ nhưỡng hình thành nó. Diatomite được sử dụng làm vật liệu cách âm, cách nhiệt, chất lọc, vật liệu mài bóng và trong ngành công nghiệp rượu bia và xây dựng. Diatomite với hàm lượng sắt như tạp chất phân tán trên SiO<sub>2</sub> là hệ xúc tác Fenton rắn cho phản ứng hydroxyl hoá phenol và là chất xúc tác cho phản ứng Fischer-Tropsch [1]. Các nhóm silanol (...≡ Si-OH) trên bề mặt diatomite có thể kết hợp với các hợp chất silane như 3-mercaptopropylmethoxysilane (MPMS), 3-aminopropylmethoxysilane... tạo thành các chất xúc tác bazơ rắn, axit rắn và chất hấp phụ lai hữu cơ - vô cơ phong phú và đa dạng. Gần đây, Wang và cộng sự [2] đã nghiên cứu chức năng hoá bề mặt diatomite bằng MPMS. Kết quả cho thấy sản phẩm mercaptopropyl diatomite có khả năng hấp phụ cao thủy ngân trong dung dịch nước. Tuy nhiên, các tác giả này chưa đi sâu vào các yếu tố tổng hợp để tối ưu hoá điều kiện tổng hợp.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một số kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và điều kiện xử lý diatomite để gắn kết MPMS lên bề mặt tạo thành mercaptopropyl diatomite. Cơ chế gắn kết MPMS lên bề mặt diatomite cũng được đề nghị.

## 2. Thực nghiệm

Diatomite tự nhiên được lấy từ vùng mỏ trầm tích Tây An thuộc tỉnh Phú Yên. MPMS (độ tinh khiết > 99%, Merk) và  $\text{CHCl}_3$  (Quangzuo, Trung Quốc) theo thứ tự là chất được sử dụng để chức năng hoá bề mặt diatomite và dung môi.

Thành phần hoá học của diatomite được phân tích bằng hiển vi điện tử quét kết hợp tán xạ tia X –EDX/SEM đã công bố trong bài báo trước [3] chỉ ra ở bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần hoá học của diatomite (% khối lượng)

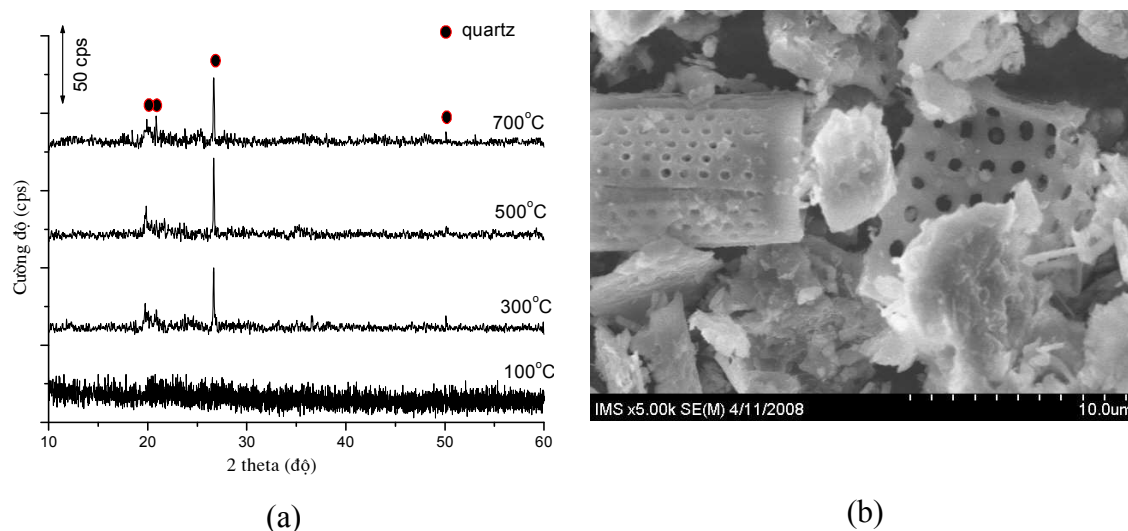
O (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Fe (%)	CCK* (%)
60,70	5,97	27,84	0,85	3,74	0,90

*CCK: thành phần hoá học khác*

Diatomite sau khi loại các tạp chất thô và sấy khô ở  $100^\circ\text{C}$  đem nung ở các nhiệt độ 100, 300, 500 và  $700^\circ\text{C}$  trong 3 h. Quá trình chức năng hóa diatomite được thực hiện theo hai phương pháp: phương pháp xử lý khô dựa trên tài liệu [2]. Tóm tắt như sau: cho vào bình tam giác có nút nhám 36 ml dung dịch cloroform + 2 ml silane + 2g diatomite đã xử lý nhiệt, khuấy từ liên tục trong 4 ngày. Sau đó, lọc thu lấy chất rắn trên giấy lọc băng vàng, rửa chất rắn bằng 15 ml dung dịch cloroform (chia thành 10 lần, mỗi lần rửa lấy 1,5 ml). Chất rắn thu được đem sấy ở  $70^\circ\text{C}$  trong 24 h, sau khi sấy để nguội đến nhiệt độ phòng trước khi cho vào bảo quản trong bình hút ẩm. Các mẫu được ký hiệu là 100D, 300D, 500D và 700D, trong đó các chữ số 100, 300, 500, 700 cho biết nhiệt độ xử lý diatomite. Phương pháp xử lý ẩm dựa trên tài liệu tham khảo [4]. Tóm tắt như sau: cân 2 g diatomite (đã xử lý nhiệt) đặt vào bình hút ẩm có chứa dung dịch NaCl bão hoà dưới đáy trong 2 h. Lần lượt cho 50 ml dung dịch toluen + 2 ml silane + 2 g diatomite ở trên vào bình cầu 250 ml, thực hiện phản ứng ở  $120^\circ\text{C}$  (nhiệt độ được giữ ổn định bằng dung dịch glyxerin) và khuấy từ trong bình cầu hồi lưu trong 2 h. Lọc thu lấy chất rắn trên giấy lọc băng vàng, chất rắn được chiết soxhlet bằng dung môi cloroform khoảng 4 – 5 lần. Chất rắn thu được đem sấy ở  $70^\circ\text{C}$  trong 24h, sau khi sấy để nguội đến nhiệt độ phòng trước khi cho vào bảo quản trong bình hút ẩm. Các mẫu được ký hiệu là 100H, 300H, 500H và 700H, trong đó các con số 100, 300, 500, 700 cho biết nhiệt độ xử lý diatomite trước khi tiến hành chức năng hoá.

Thành phần các pha được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), được ghi bằng máy 8D Advance Bucker, Germany, dùng tia bức xạ  $\text{CuK}_\alpha$  ở vùng quét góc  $2\theta$  từ  $10-60^\circ$ . Tổng lượng MPMS gắn kết lên diatomite được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng TG (Labsys TG/DSC SETARAM) trong môi trường không

khí. Hình thái của diatomite được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM, Jeole-3432).



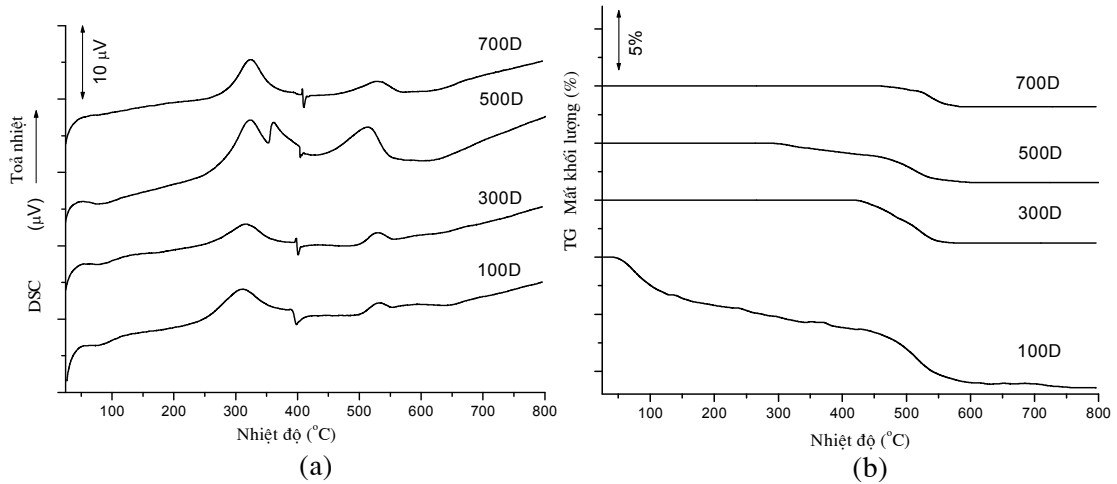
**Hình 1.** (a) *Giản đồ XRD của diatomite ở các nhiệt độ xử lý khác nhau;*  
(b) *Ảnh SEM của diatomite ban đầu*

### 3. Kết quả và thảo luận

Hình 1a trình bày giản đồ XRD của diatomite được nung ở 100, 300, 500, 700°C. Diatomite ban đầu (xử lý nhiệt ở 100°C) chủ yếu ở dạng cấu trúc vô định hình. Khi tăng nhiệt độ nung lên 300°C, các nhiễu xạ đặc trưng cho quartz đã bắt đầu xuất hiện do SiO<sub>2</sub> ở dạng vô định hình chuyển sang dạng tinh thể quartz. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung thì cường độ nhiễu xạ của pha tinh thể quartz càng gia tăng. Trong khoảng nhiệt độ nung từ 300-700°C, thành phần pha của diatomite chủ yếu là vô định hình và tinh thể quartz. Hình thái của diatomite trình bày ở hình 1b cho thấy nó cấu tạo từ những hình ống với chiều dài từ 10 – 20 μm với đường kính cỡ vài μm. Tường của ống có những mao quản nhỏ đường kính khoảng vài trăm nm. Với cấu trúc như vậy, diatomite sẽ là chất trợ lọc và chất mang tự nhiên lý tưởng trong lĩnh vực hấp phụ và xúc tác.

MPMS thủy phân thành silanol nhờ sự hiện diện của lượng hơi nước ẩm trong toluen. MPMS kết gắn với diatomite do sự ngưng tụ của nhóm silanol của nó và nhóm silanol trên bề mặt diatomite. MPMS liên kết chặt chẽ trên bề mặt diatomite, vì vậy, silane không bị loại khỏi bề mặt do quá trình rửa bằng clorofom. Trong nghiên cứu này, lượng MPMS gắn kết với diatomite được định lượng bằng tổng mất khối lượng tính theo phương pháp phân tích khối lượng (thermal gravity-TG) ở nhiệt độ >110°C.

Hình 2 biểu diễn giản đồ DSC và TG của các mẫu chức năng hoá bề mặt diatomite ở điều kiện diatomite được xử lý khô. Giản đồ DSC và TG đối với các mẫu đều tương tự nhau. Các mẫu tại 300°C đều có peak toả nhiệt, tuy nhiên, không có sự mất khối lượng, điều này được giải thích là do sự chuyển pha của silica vô định hình sang dạng tinh thể quartz. Quan sát này cũng tương đồng với kết quả phân tích XRD mà tại đó khi diatomite được nung 300°C đã xuất hiện pha tinh thể quartz (xem hình 1a).

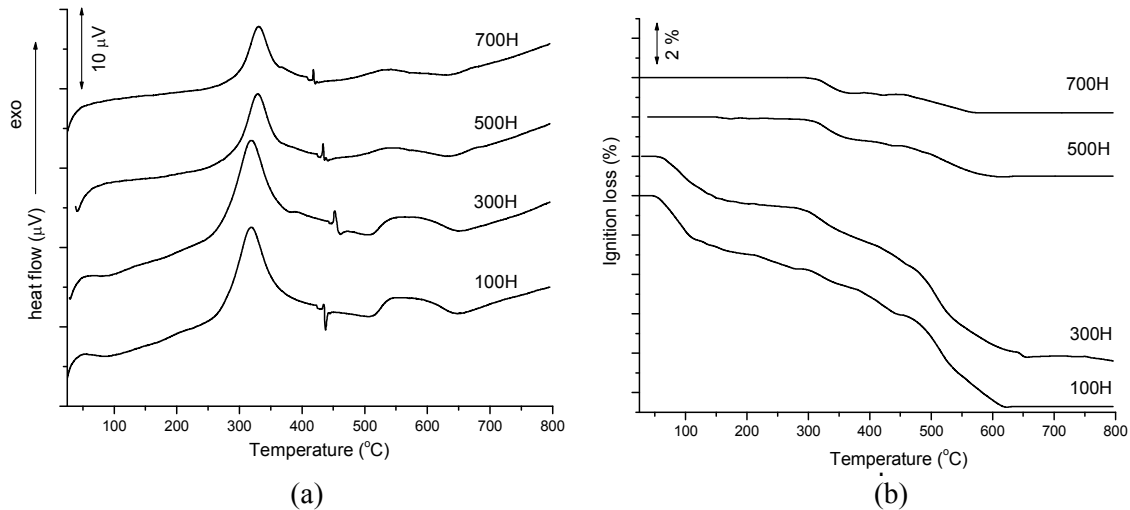


**Hình 2.** (a) *Giản đồ DSC*, (b) *Giản đồ TG của mercaptopropyl diatomite được điều chế theo phương pháp xử lý khô*

**Bảng 2.** *Lượng MPMS gắn kết vào diatomite được phân tích bằng TG*

Mẫu	Diatomite được xử lý khô				Diatomite được xử lý ẩm			
	100D	300D	500D	700D	100H	300H	500H	700H
Khối lượng mất tại 100°C, (%)	5,67	0,00	0,00	0,00	3,71	2,45	0,00	0,00
Khối lượng mất ~ 320°C, (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,02	1,31	0,80
Khối lượng mất ~ 520°C, (%)	5,44	3,76	2,55	1,82	6,99	5,69	1,70	0,99
Tổng khối lượng mất > 110°C, (%)	5,44	3,76	2,55	1,82	6,99	7,71	3,01	1,79

Một điều đáng chú ý là các mẫu 300D - 700D dù đã được nung trên 300°C trong 3 giờ trước khi chức năng hoá, peak này vẫn xuất hiện. Điều này được giải thích là có thể do sự phục hồi lại cấu trúc (reconstruction) dạng vô định hình của silica xảy ra trong quá trình chức năng hoá silan và chiết soxhlet. Peak toả nhiệt ứng với sự mất khối lượng tại 520°C là do sự phân huỷ / cháy của MPMS gắn kết vào diatomite. Lượng MPMS kết gắn vào diatomite được phân tích bằng phân tích nhiệt khối lượng (TG) trình bày ở bảng 2. Lượng MPMS dao động trong khoảng 5,44 – 3,76% đối với mẫu có diatomite xử lý nhiệt ở 100-300°C (D100 và D300) và giảm mạnh khi tăng nhiệt độ lên 500 và 700°C.



**Hình 3.** a. *Giản đồ DSC*; b. *Giản đồ TG của mecaptopropyl diatomite điều chế bằng phương pháp xử lý ẩm*

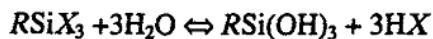
Hình 3 chỉ ra giản đồ TG-DSC chức năng hoá bề mặt diatomite trong điều kiện diatomite được xử lý ẩm. Các dạng đường cong của các mẫu tương tự nhau. Điều đáng chú ý là ngoài sự mất khối lượng ở  $\sim 520^{\circ}\text{C}$  như trong trường hợp diatomite xử lý trong điều kiện khô còn xuất hiện sự mất khối lượng ở  $\sim 320^{\circ}\text{C}$  trong các mẫu 300H, 500H và 700H. Kết quả phân tích lượng MPMS gắn kết vào diatomite được trình bày ở bảng 2. Từ bảng 2 cho thấy, lượng MPMS gắn kết vào diatomite được xử lý ẩm cao hơn diatomite được xử lý khô. Tổng lượng MPMS gắn kết cao do có sự đóng góp đáng kể của lượng MPMS phân huỷ  $\sim 320^{\circ}\text{C}$  và trong cả hai trường hợp nhiệt độ từ  $100^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$  thích hợp cho việc chức năng hoá diatomite bằng MPMS.

Yuan và cộng sự [5] đã công bố các dạng liên kết của nhóm OH trên bề mặt diatomite. Họ chỉ ra rằng có 2 kiểu liên kết silanol trên bề mặt diatomite: silanol liên phân lập (isolated silanols) và silanol liên kết với nước qua liên kết hydro (H-bonded silanol). Ở nhiệt độ phòng, cả 2 kiểu liên kết silanol đều là liên kết hydro với nước. Khi tăng nhiệt độ, quá trình khử nước xảy ra. Đầu tiên, nước bay hơi và làm phơi bày càng nhiều liên kết silanol phân lập, thích hợp cho việc silanol của silane hấp phụ lên bề mặt diatomite. Điều này giải thích trong trường hợp lượng lớn MPMS gắn kết trên bề mặt diatomite khi nung ở nhiệt độ  $100$ - $300^{\circ}\text{C}$ . Diatomite sau khi nung đặt trong môi trường ẩm làm tạo ra nhiều nhóm silanol. Giải thích cho sự kiện diatomite hấp phụ MPMS trong điều kiện ẩm mạnh hơn trong điều kiện khô. Ở nhiệt độ cao hơn  $300^{\circ}\text{C}$ , silanol bắt đầu ngưng tụ thành cầu nối siloxane, vì vậy, không thích hợp cho phản ứng ngưng tụ các nhóm silanol. Theo kết quả phân tích nhiệt TG-DSC, trong trường hợp diatomite được xử lý trong điều kiện ẩm, có 2 quá trình silane ngưng tụ để gắn kết lên bề mặt diatomite tương ứng với hai quá trình phân huỷ MPMS ở hai nhiệt độ  $320$  và  $520^{\circ}\text{C}$ . Để hiểu rõ điều này cần có nghiên cứu sâu hơn sau này. Dựa vào kết quả của Johansson

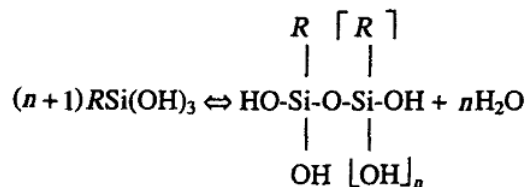
cùng cộng sự [6] về sự hấp phụ của tác nhân xúc tác gắn kết silane lên bề mặt cao lanh, chúng tôi đưa ra 2 cơ chế để giải thích MPMS gắn kết lên bề mặt diatomite như sau:

Cơ chế 1 bao gồm 4 bước:

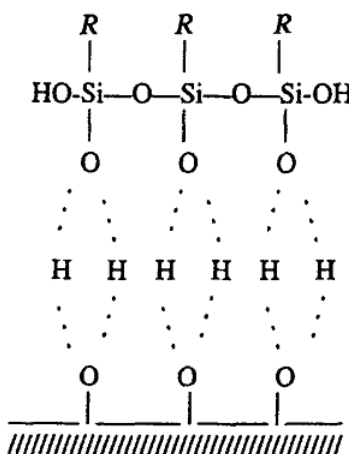
1. MPMS được chuyển thành dạng silanol hoạt động nhờ phản ứng thủy phân (R: CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SH; X: OCH<sub>3</sub>)



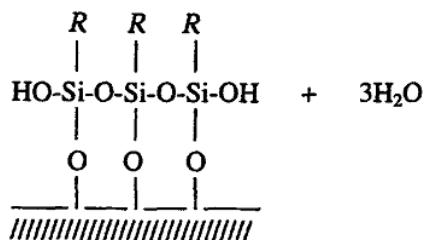
2. Sự ngưng tụ của organosilane thành oligomer



3. Hình thành liên kết hydro giữa các oligomer và nhóm OH lên bề mặt diatomite

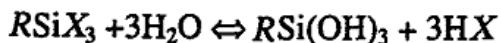


4. Hình thành các liên kết cộng hoá trị

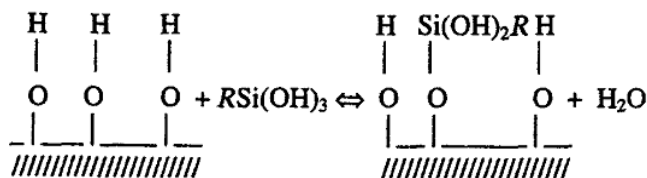


Cơ chế 2 bao gồm 2 bước:

1. MPMS được chuyển thành dạng silanol hoạt động nhờ phản ứng thủy phân



## 2. Nhóm silanol phản ứng trực tiếp với nhóm hydroxyl trên bề mặt diatomite



Do silane gắn kết lên bề mặt diatomite theo cơ chế 1 bằng nhiều liên kết Si-O-Si hơn là theo cơ chế 2 nên có thể giả thiết rằng silane gắn trên bề mặt diatomite theo cơ chế 1 bền vững hơn so với cơ chế 2, do đó, nhiệt độ phân huỷ của nó phải cao hơn. Hai dạng liên kết của MPMS trên bề mặt diatomite có thể được hình thành theo hai cơ chế trên. Trong điều kiện xử lý khô, có thể MPMS gắn kết vào diatomite theo cơ chế 1 và sự phân huỷ mercaptopropyl diatomite chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao  $\sim 520^\circ\text{C}$ . Trong khi đó, diatomite được xử lý trong môi trường ẩm, việc gắn kết MPMS có thể xảy ra theo cả hai cơ chế. Do đó có hai dạng MPMS gắn kết vào diatomite, kết quả là sự phân huỷ mercaptopropyl diatomite xảy ra ở hai nhiệt độ khác nhau  $\sim 320^\circ\text{C}$  và  $\sim 520^\circ\text{C}$ .

Ảnh hưởng của thời gian xử lý ẩm cũng được khảo sát. Nung diatomite trong 3 giờ ở  $100^\circ\text{C}$ , sau đó đưa vào bình hút ẩm có chứa dung dịch NaCl bão hoà trong 0, 1, 3, 6, 8, 10 giờ. Quá trình chức năng hoá bề mặt diatomite cũng giống trường hợp xử lý ẩm. Kết quả lượng MPMS gắn kết vào diatomite từ phân tích TG được trình bày ở bảng 3.

**Bảng 3.** Lượng MPMS gắn kết vào diatomite trong điều kiện xử lý ẩm ở  $100^\circ\text{C}$

Thời gian hydrat (giờ)	0	1	2	3	6	8	10
Khối lượng mất $>110^\circ\text{C}$ , (%)	7,10	7,91	6,99	9,88	8,04	8,90	6,59

Ta thấy lượng MPMS gắn kết vào diatomite cao nhất khi thời gian xử lý ẩm trong 3 giờ và giảm dần khi thời gian xử lý ẩm tăng. Điều này có thể do khi kéo dài thời gian xử lý ẩm đồng nghĩa lượng nước vào trong lỗ xốp diatomite tăng nhiều, dẫn đến các phân tử MPMS bị hydrat hoá càng mạnh, và ngưng tụ kết hợp lại với nhau thay vì phải kết hợp với thành mao quản và MPMS không gắn kết sẽ bị loại bỏ trong quá trình rửa bằng dung môi chloroform. Vì vậy, lượng MPMS gắn kết bị giảm.

## 4. Kết luận

Diatomite Phú Yên có cấu trúc chủ yếu là vô định hình. Quá trình chuyển pha từ dạng vô định hình sang dạng tinh thể xảy ra ở nhiệt độ lớn hơn  $300^\circ\text{C}$ . Xử lý nhiệt diatomite trong khoảng nhiệt độ từ  $100-300^\circ\text{C}$  là thích hợp cho việc chức năng hoá. Trong điều kiện diatomite được xử lý ẩm thì chức năng hóa bề mặt tăng lên đáng kể. MPMS gắn kết đạt kết quả tốt nhất 9,88 % khi diatomite được làm ẩm trong thời gian 3 giờ.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Jia, W. Han, G. Xiong, W. Wang, Diatomite as high performance and environmental friendly catalysts for phenol hydroxylation with  $H_2O_2$ , *Sci. Technol. Adv. Mat.* 8, (2007) 106-109.
2. B. Wang, T. R. Smith, *Performance of diatomite-based sorbent in removing mercury from aqueous and oil matrices*, *J. Environ. Eng. Sci.* 6, (2007), 469-476.
3. Dinh Quang Khieu and Nguyen Van Hieu, *Một số đặc trưng hóa lý của khoáng diatomite Phú Yên và hoạt tính xúc tác cho phản ứng hydroxyl hóa phenol*, *Vietnamese Journal of Chemistry*, Vol. 47, (2009), 342-346.
4. C. Yang, X. Jia, Y. Cao and N. He, *Proc. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxylane*, 8<sup>th</sup> International Conference on Electronic Materials, Xi'an, China, (2002), 556-569.
5. P. Yuan, D. Q. Wu, H. P. He, Z. Y. Lin, *Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy*, *Appl. Surf. Sci.*, 237,(2004), 30-37.
6. U. Johansson, A. Holmgren, W. Forsling and R. L. Frost, *Adsorption of silane coupling agents onto kaolinite surfaces*, *Clay Minerals*, 34, (1999) 239-248.

## STUDY IN THE SYNTHESIS OF MERCAPTOPROPYL-FUNCTIONALIZED DIATOMITE

*Dinh Quang Khieu, College of Sciences, Hue University*  
*Pham Dinh Du, KomTum Junior College of Pedagogy*  
*Mai Dinh Bay, College of Pedagogy, Danang University*  
*Nguyen Thi Diem Chau,*  
*Department of Aquaculture, Quang Nam Province*  
*Dang Xuan Du*  
*Vinh Xuan High School, Thua Thien Hue Province*

### SUMMARY

*The synthesis of mercaptopropyl-functionalized diatomite is presented. Functionalized diatomite was prepared by the grafting of 3-mercaptopropylmethoxysilane (MPMS). The diatomites with thermal treatment from 100-700°C were functionalized by MPMS under dried and humidity conditions. The obtained samples were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermal gravity-differential calorimeter (TG-DSC). The results show that the increase in the treatment temperature seems to reduce the loading of MPMS into diatomite. The humidity of diatomite are favorable to the grafting of functional groups on the surface. The possible mechanisms of MPMS loading to diatomite were also proposed in both case.*