

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.038

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐẤT SÉT BENTONITE KIẾN KHÊ, HÀ NAM THỎ ĐẠT CHUẨN USP TRONG MỸ PHẨM

Ngô Trương Ngọc Mai*, Trần Quang Hoàng Yên, Nguyễn Thị Ngọc Trâm, Tôn Thị Kiều Tiên, Cao Lưu Ngọc Hạnh và Đặng Huỳnh Giao

Trường Bách khoa, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Ngô Trương Ngọc Mai (email: ntnmai@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 26/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 22/11/2022

Ngày duyệt đăng: 28/11/2022

Title:

Study on the purification of raw Kien Khe bentonite clay, Ha Nam following USP standards for cosmetic applications

Từ khóa:

Đất sét, bentonite, đất sét mỹ phẩm, đất sét tinh chế, tiêu chuẩn USP

Keywords:

Clay, bentonite, cosmetic clay, purified clay, USP standards

ABSTRACT

For the first time, bentonite clay from Kien Khe, Ha Nam, Vietnam has been investigated for a purification process to meet USP standards as a material used in cosmetics. Raw clay was treated and then purified by depositing and centrifuging at 300 rpm. Fine particles were collected by centrifuging at 4,000 rpm for 25 min., then sterilized at 121°C for 30 min. Purified bentonite contains SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ with 53.82, 12.69, and 23.25%, respectively, without heavy metals like Pb or As. The scanning electron microscopic images and size distributions show that purified clay particles are more uniform and finer than those from raw clay, with an average size of 0.469 μm. Microbiological contamination was absent after pasteurization. With these results, bentonite clay Kien Khe, Ha Nam after purification and treatment can be applied in the field of cosmetics following the USP standards.

TÓM TẮT

Lần đầu tiên, đất sét bentonite có nguồn gốc Việt Nam, từ mỏ Kiến Khê, Hà Nam được khảo sát và tinh chế nhằm đạt tiêu chuẩn USP (Mỹ) như một nguyên liệu trong sản xuất mỹ phẩm. Đất sét thô được xử lý sơ bộ, sau đó tinh chế bằng lắng và ly tâm 300 vòng/phút. Đất sét mịn được thu bằng ly tâm 4.000 vòng/phút trong 25 phút, và được khử khuẩn ở 121°C trong 30 phút. Thành phần hóa học gồm SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ lần lượt chiếm 53,82%; 12,69% và 23,25% và không chứa kim loại nặng như chì và asen. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét và kết quả phân tích kích thước hạt cho thấy bentonite có kích thước nhỏ và đồng đều hơn sau khi tinh chế, với kích thước hạt trung bình 0,469 μm. Đất sét sau khi biến tính với NaOH đạt giá trị pH trong khoảng 9,0-9,6. Vi sinh vật cũng không tìm thấy sau khi khử nhiễm. Với những kết quả này, bentonite Kiến Khê, Hà Nam sau tinh chế đã đạt tiêu chuẩn USP để có thể sử dụng như một nguyên liệu trong mỹ phẩm.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, kinh tế ngày càng phát triển, thu nhập của người dân cũng dần được cải thiện. Ngoài nhu cầu cơ bản về ăn, mặc, vui chơi, nhu cầu chăm sóc bản thân đang được nhiều người

dân quan tâm. Con người bắt đầu thay đổi nhận thức về cái đẹp, nhu cầu làm đẹp tăng cao tạo điều kiện cho mỹ phẩm và các sản phẩm chăm sóc cá nhân trở nên quen thuộc và đóng vai trò thiết yếu trong cuộc sống. Tuy nhiên, con người không những chú trọng đến

việc làm đẹp mà còn quan tâm đến sức khỏe và môi trường (Pereira & Pereira, 2018). Vì thế, các sản phẩm mỹ phẩm có nguồn gốc từ tự nhiên vừa thân thiện với môi trường, vừa không làm tổn thương đến da được ưu tiên. Trong đó, các sản phẩm có nguồn gốc từ đất sét nhận được nhiều sự quan tâm (Viseras et al., 2021).

Với những tính chất đặc trưng như làm sạch da, tẩy tế bào chết, cấp ẩm và bổ sung khoáng chất khiến da trở nên mạnh khỏe, đất sét trở thành một thành phần quan trọng của nhiều sản phẩm chăm sóc da và tóc. Các sản phẩm chăm sóc từ đất sét rất đa dạng trên thị trường, cả về nhãn hiệu lẫn loại sản phẩm. Ngoài ra, chúng được bổ sung những chất hỗ trợ chăm sóc da để hoàn thiện bộ sản phẩm.

Đất sét về cơ bản được coi là vật liệu không độc hại và không gây kích ứng ở mức độ được sử dụng trong các sản phẩm dược phẩm và mỹ phẩm. Đối với mục đích thẩm mỹ, đất sét được sử dụng cho các ứng dụng bên ngoài như da mặt và điều trị da (Ngomo et al., 2014; Pusch, 2014). Trong số các khoáng sét, kaolinite, talc, smectites, sepiolite, montmorillonite và palygorskite được sử dụng trong các công thức mỹ phẩm và dược phẩm (Park et al., 2008; Tateo et al., 2006; Viseras & Lopez, 1999). Các đặc tính cơ bản của đất sét được xem xét để sử dụng trong các công thức mỹ phẩm bao gồm kích thước hạt, cấu trúc tinh thể, thành phần khoáng chất, khả năng trương nở, diện tích bề mặt riêng cao, khả năng hấp phụ và khả năng hấp thụ mạnh (Karakaya et al., 2010; Motelib et al., 2011; Silva-Valenzuela et al., 2013).

Trong nhiều loại đất sét, bentonite được ứng dụng nhiều nhất trong các sản phẩm mỹ phẩm. Bentonite là một loại đất sét có màu trắng nhạt, thuộc họ smectite và có thành phần khoáng chính là montmorillonite, công thức hóa học $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, có cấu trúc lớp có khả năng hút nước cao (Thanh & Thung, 2020). Hai loại bentonite chính gồm bentonite kiềm (chứa ion kiềm Na^+ , K^+ , ...) và bentonite kiềm thổ (chứa các ion Ca^{2+}). Do đặc tính hút nước kèm trương nở cao lên đến 16-18 lần, bentonite có tính hấp phụ cao, thích hợp làm sạch bề mặt da. Đồng thời, với hàm lượng kiềm và kiềm thổ trong khoáng sét, bentonite được sử dụng để bổ sung khoáng chất cho làn da, giúp mang lại một làn da khỏe mạnh (Chu, 2018).

Ở Việt Nam, bentonite có trữ lượng lớn và được hình thành từ hai nguồn trầm tích và phong hóa (Thanh & Thung, 2020). Do đặc điểm cấu tạo và điều kiện địa chất tạo thành các mỏ khác nhau nên các quặng bentonite thường có hàm lượng

montmorillonite khác nhau. Các khu vực mỏ bentonite lớn như Bình Thuận, Lâm Đồng, Thanh Hóa, ... (Thắng & Liên, 2012; Thanh & Thung, 2020). Bentonite khai thác từ mỏ sét có kích cỡ hạt thô, lẫn nhiều tạp chất nên không đạt tiêu chuẩn sử dụng vào các sản phẩm mỹ phẩm. Vì thế, tinh chế Với những tính chất đặc trưng như làm sạch da, tẩy tế bào chết, cấp ẩm và bổ sung khoáng chất khiến da trở nên mạnh khỏe bentonite là cần thiết để thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn sử dụng trong mỹ phẩm và dược phẩm.

Trong nghiên cứu này, đất sét bentonite thô được lấy trực tiếp từ mỏ Kiện Khê, Hà Nam nên có lẫn nhiều tạp chất. Đất sét thô sẽ được xử lý sơ bộ bao gồm loại bỏ tạp chất, đập nghiền, rây, làm sạch và kiểm tra các đặc tính lý hóa để đề ra quy trình xử lý phù hợp để đạt chất lượng đáp ứng với tiêu chuẩn USP (US-Pharmacopeia, 2007). Đây là nghiên cứu lần đầu tiên sử dụng nguyên liệu đất sét có nguồn gốc từ Việt Nam để có thể ứng dụng vào mỹ phẩm. Nghiên cứu mở ra một hướng ứng dụng mới và nâng cao giá trị kinh tế cho đất sét bentonite Việt Nam.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Sodium hydroxide (NaOH, 96%) được mua tại Công ty TNHH xuất nhập khẩu Ngân Hương; nước cất, đất sét bentonite thô được lấy trực tiếp từ mỏ Kiện Khê, Hà Nam, Việt Nam. Mẫu được lấy ở các vị trí khác nhau, trộn đều lại và lấy mẫu đại diện cho toàn bộ mẫu đất sét bentonite.

2.2. Quy trình tinh chế đất sét bentonite

Đất sét bentonite thô được đập nhỏ, nghiền và sàng mịn, sau đó sấy khô trong 24 giờ thu được đất sét thô dạng mịn.

Tinh chế đất sét bentonite được dựa vào theo quy trình tinh chế của nhiều nghiên cứu cùng với một số thay đổi để phù hợp với mẫu bao gồm thời gian lắng, ly tâm, tốc độ ly tâm cũng như hoạt hóa điều chỉnh pH nếu chưa đạt yêu cầu (Gamoudi & Srasra, 2017; Modabberi et al., 2015; Shah et al., 2013).

Cho 1,33 g bentonite thô dạng mịn vào 40 mL nước cất khuấy trong 6 giờ ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp huyền phù được lắng trong 30 giây rồi gạn lấy phần huyền phù ở trên và loại bỏ xi thô. Sau đó, hỗn hợp được ly tâm với các tốc độ khác nhau và loại bỏ phần cặn lắng bên dưới. Phần huyền phù bên trên được ly tâm lần nữa với tốc độ 4000 vòng/phút trong 25 phút và tách phần sét lắng, sấy khô cho đến khối lượng không đổi. Sau đó, nghiền để thu được đất sét bentonite mịn.

Bentonite thô và mịn sau tinh chế được kiểm tra thành phần khoáng, thành phần hóa, biến đổi nhiệt khi nung, phân bố kích thước hạt, khả năng trương nở, độ pH và kiểm tra vi sinh vật. Nếu tính chất nào chưa đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn USP sẽ được tiếp tục xử lý và kiểm tra lại đến khi đạt chuẩn.

2.3. Hoạt hóa bentonite với kiềm

Nếu pH của bentonite không đạt yêu cầu, cần tiến hành nâng pH bằng cách ngâm đất sét trong dung dịch NaOH. 2 g đất sét bentonite được ngâm trong 20 ml dung dịch NaOH 0,01M trong 15, 30, 45 và 60 phút rồi lọc rửa hỗn hợp với nước cất nhiều lần. Phần sét trên lọc được sấy khô đến khối lượng không đổi thu được bentonite biến tính. Cuối cùng tiến hành đo lại giá trị pH của mẫu biến tính bằng cách cân 2 g đất sét bentonite biến tính cho vào 25 mL nước cất và dùng pH kế để xác định pH.

2.4. Khử khuẩn mẫu

Mẫu đất sét bentonite được kiểm tra trước và sau phương pháp khử nhiễm vi sinh vật. Phương pháp khử nhiễm bao gồm làm khô các mẫu, sau đó được bảo quản trong bọc kín rồi hấp ước tiệt trùng ở 121 °C trong 30 phút bằng nồi hấp ước tiệt trùng Hirayama HV-50, sản xuất ở Nhật Bản (Gamoudi & Srasra, 2017).

2.5. Phương pháp phân tích

2.5.1. Phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X (XRF)

Thành phần các oxide trong mẫu đất sét được xác định từ kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X (XRF). Thiết bị được sử dụng trong phương pháp này là máy phổ kế huỳnh quang tia X Vietspace 5006 (Mỹ) với đầu thu tia X loại FAST SDD với độ phân giải năng lượng 130 eV; đèn phát tia X max 50 W/50 kV (Mỹ); phần mềm xử lý phổ và tính hàm lượng XRS-FP (Mỹ) với chế độ đo điện áp cao 30 kC; cường độ dòng điện 50 uA, thời gian đo 150 giây trong môi trường chân không.

2.5.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Thành phần pha của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), với thiết bị X-Ray Diffraction Analyzer – EMPYREAN của hãng PANalytical, nguồn tia X từ Cu K α , cường độ dòng điện 20 mA, hiệu điện thế 40 kV. Quá trình quét được thực hiện trong phạm vi 2 θ từ 5° - 80° với tốc độ quét 0,01 độ.phút⁻¹.

2.5.3. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét

Hình thái bề mặt của vật liệu được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao Hitachi Field Emission Scanning Electron Microscope 6500F.

2.5.4. Phân tích nhiệt (TGA-DSC)

Mẫu đất sét được phân tích nhiệt trọng lượng bằng thiết bị Labsys Evo (TG-DSC 1600 °C) trong phạm vi từ nhiệt độ môi trường đến 1000°C trong môi trường khí trơ với tốc độ gia nhiệt không đổi là 10°C.phút⁻¹.

2.5.5. Phân tích thành phần hạt

Phân tích thành phần hạt được đo bởi máy đo kích thước hạt thế Zeta Zetasizer-nano ZS, Malvern Panalytical.

2.5.6. Kiểm tra vi sinh vật

Ban đầu, môi trường phân huy casein đậu tương dạng lỏng được thêm vào mỗi mẫu để có thể tích 100 mL và dung dịch được trộn và ủ ở 30 – 35°C trong 18 đến 72 giờ. Tiếp theo, các mẫu được kiểm tra vi khuẩn mọc ở môi trường sau đó cấy vào môi trường thạch cetrimide. Do được điển Mỹ chỉ quy định chỉ tiêu vi sinh vật trong mẫu, không quy định phương pháp kiểm tra nên trong nghiên cứu này, phương pháp kiểm tra được thực hiện theo phụ lục 13.6 của tiêu chuẩn Dược điển Việt Nam IV (*Bộ Y Tế, Dược điển Việt Nam IV, 2002*) dựa trên đặc điểm hình thái của các loài vi khuẩn tụ cầu (*Staphylococcus Aureus*) và trực khuẩn mũ xanh (*Pseudomonas Aeruginosa*); vi khuẩn ưa nhiệt và nấm mốc.

Các mẫu đất sét bentonite được kiểm tra trước và sau phương pháp khử nhiễm vi sinh vật. Phương pháp khử nhiễm bao gồm làm khô các mẫu, sau đó được bảo quản trong bọc kín rồi hấp ước tiệt trùng ở 12°C trong 30 phút bằng nồi hấp ước tiệt trùng Hirayama HV-50, Nhật Bản (US Pharmacopoeia, 2007).

2.5.7. Giá trị pH của đất sét bentonite

Các phép đo pH được thực hiện như mô tả trong hướng dẫn của Dược điển Mỹ (US-Pharmacopoeia, 2007). Cân 4,0 g của mỗi mẫu bentonite được phân tán trong 200 mL nước cất. Tiếp theo, khuấy liên tục mẫu đất sét trong 2 phút. Sau đó đo pH bằng pH kế.

2.5.8. Khả năng trương nở của đất sét bentonite

Khả năng trương nở của mẫu được xác định bằng cách đo thể tích trầm tích thu được sau 24 giờ từ các chất phân tán được chuẩn bị bằng cách đổ từ từ (0,1 g mỗi 10 phút) 2 g mẫu đất sét bột vào 100 mL nước cất. Phương pháp này được thực hiện dựa theo báo cáo của Dược điển Mỹ (US-Pharmacopoeia, 2007).

2.6. Tiêu chuẩn dược điển Mỹ (USP) về bentonite trong mỹ phẩm

Bentonite cũng như các vật liệu ứng dụng trong mỹ phẩm theo dược điển Mỹ (USP) có các yêu cầu được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tiêu chuẩn dược điển Mỹ USP về bentonite trong mỹ phẩm (US-Pharmacopeia, 2007).

Thử nghiệm	Dược điển Mỹ USP
pH	9,5-10,5
Độ ẩm	≤ 15%
Độ trương nở	≥ 24 mL
Vi khuẩn ưa nhiệt và nấm mốc	≤ 5 × 10 ³ (CFU.g ⁻¹)
Trực khuẩn mũ xanh (<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>)	Không được tồn tại
Vi khuẩn tụ cầu (<i>Staphylococcus Aureus</i>)	Không được tồn tại
Thành phần hạt	≤ 0,47 μm
Asen	≤ 5 ppm
Chì	≤ 40 ppm
Kim loại nặng khác	≤ 50 ppm

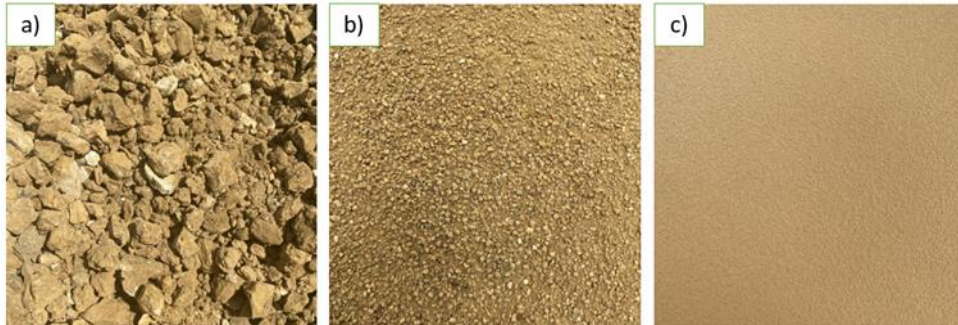
CFU = Colony forming units

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát đặc tính của đất sét bentonite thô

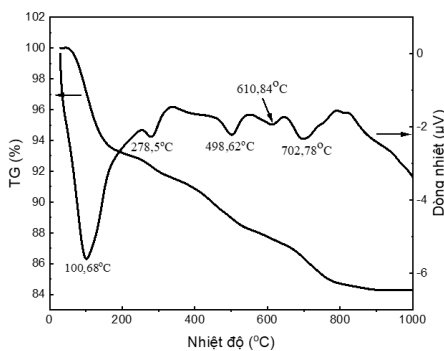
3.1.1. Cảm quan

Mẫu đất sét bentonite thô được quan sát bằng mắt thường có màu vàng nâu như trong Hình 1. Khi



Hình 1 Mẫu đất sét bentonite sau quá trình xử lý sơ bộ

a) Đất sét bentonite thô; b) Đất sét bentonite đã được đập nhỏ; c) Đất sét bentonite sau khi xử lý sơ bộ.



Hình 2 Biểu đồ TGA của đất sét bentonite

nghiên, các thành phần đá bị vỡ ra dẫn đến mẫu đất sét bị lẫn tạp chất, làm cho đất sét có màu sẫm hơn so với đất sét cùng loại khi được ứng dụng trong mỹ phẩm.

3.1.2. Tính chất nhiệt

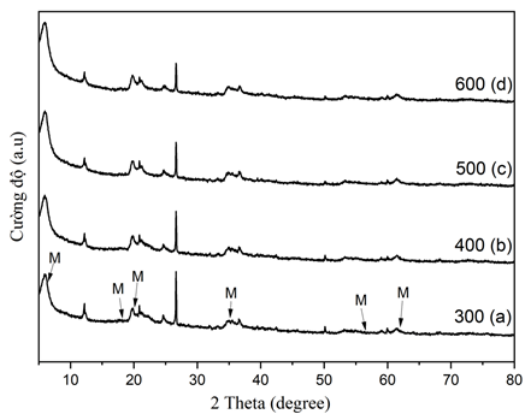
Các đường cong của dòng nhiệt (DTA) của đất sét thô cho thấy năm đỉnh thu nhiệt tại các nhiệt độ 100,68°C; 287,5°C; 498,62°C; 610,84°C và 770,79°C (Hình 2). Đỉnh thứ nhất và thứ hai tại 100,68 °C và 287,5°C có thể là do đất sét bị mất nước vật lý và chất hữu cơ với tổng khối lượng mất đi là 8,429 wt%. Đỉnh thứ ba ở 498,62°C tương ứng với sự khử cacbon trong mẫu với khối lượng hao hụt 3,434 wt%. Đỉnh bốn ở 610,84°C liên quan đến sự mất nước liên kết của aluminosilicat với khối lượng hao hụt 1,18 wt% và đỉnh thứ năm tại 702,78°C mất 2,58 wt%. Khối lượng hao hụt này là thấp hơn nhiều nghiên cứu khác có thể là do thành phần carbon thấp hơn và lượng nước hóa học ít hơn (Gamoudi & Srasra, 2017; Shah et al., 2013).

3.1.3. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Giải đồ XRD ở Hình 3 cho thấy mẫu bentonite thô có chứa chủ yếu các khoáng chủ yếu như là quartz, kaolinite, spentite, calcite và vermiculite. Khoáng quartz SiO₂ tự do chiếm chủ yếu với cường độ cao và thể hiện đỉnh đặc trưng cao nhất tại góc 2θ ~ 26,65° và nhiều vị trí khác với cường độ thấp hơn phân bố từ 21° đến 80° phù hợp với các công bố khác (Gamoudi & Srasra, 2017; Juliana et al., 2019; Shah et al., 2013). Có thể thấy rằng do tồn tại nhiều loại khoáng tạp chất khác nhau nên bentonite nghiên cứu có độ tinh khiết không cao, có sự tương đồng với các loại đất sét bentonite có nguồn gốc khác tại Việt Nam (Bùi et al., 2019; Linh, 2016).

3.2.2. Nhiễu xạ tia X (XRD)

Hình 6 trình bày ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến thành phần cấu trúc đất sét bentonite. Tại tốc độ ly tâm 300 vòng/phút¹ các đỉnh tinh thể tồn tại trong mẫu đã giảm đáng kể so với cường độ ban đầu (hình 3) do hầu hết các khoáng cát, đá qua quá trình lắng và ly tâm bị lắng xuống và được tách bỏ. Một số khoáng tuy vẫn còn hiện diện nhưng chỉ tồn tại ở cường độ thấp cho thấy sự hiệu quả của quá trình lắng và ly tâm. Khi tăng dần ở các tốc độ 400; 500; 600 vòng/phút thành phần quartz kết tinh (SiO₂ tự do như hạt cát) giảm đáng kể khi cường độ peak tại 2θ ~ 26,65° giảm liên tục. Quá trình lắng và ly tâm khiến đất sét bentonite trở nên tinh khiết hơn.



Hình 6 Nhiễu xạ tia X của mẫu đất sét bentonite ở các tốc độ ly tâm

a) 300 vòng/phút b) 400 vòng/phút c) 500 vòng/phút
d) 600 vòng/phút

Các thành phần tạp chất tồn tại trong đất sét làm ảnh hưởng đến khối lượng thực của đất sét, do đó khi thực hiện quá trình xử lý mẫu đã loại bỏ được đa phần lượng tạp chất. Qua kết quả nhiễu xạ tia X ở Hình 6, dù ly tâm ở tốc độ 600 vòng/phút cho bentonite tinh khiết hơn, nhưng hiệu suất thu hồi quá thấp, chỉ khoảng 15 wt%.

3.2.3. Thành phần hóa học từ phân tích XRF

Bảng 3 trình bày thành phần hóa học của các mẫu sau khi ly tâm ở tốc độ từ 300 đến 600 vòng/phút tính từ kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp XRF. Kết quả cho thấy không có sự khác biệt quá lớn và cũng không có sự có mặt của bất kì kim loại nặng nào như Asen hay Chì với nồng độ lớn hơn 5 ppm. Quá trình lắng và ly tâm giúp thu được hạt sét bentonite có kích thước mịn hơn, loại bỏ các hạt sỏi lớn làm cải thiện khả năng hút nước và trương nở do hạt sét mịn có diện tích bề mặt lớn hơn. Từ đó tính thấm hút được cải thiện khiến khả năng hấp phụ bụi bẩn tốt hơn khi bentonite được sử dụng trong các sản phẩm mỹ phẩm (Silva-Valenzuela et al., 2013).

Qua các kết quả phân tích trên, để tối ưu hiệu suất thu hồi bentonite, đáp ứng được kích thước hạt phù hợp, tốc độ ly tâm cố định được lựa chọn để tinh chế mẫu là 300 vòng/phút, đạt yêu cầu USP (US-Pharmacopeia, 2007). Như vậy, các mẫu đất sét bentonite này có thể được ứng dụng vào mỹ phẩm.

3.3. Phân tích tính chất đặc trưng của đất sét bentonite sau khi tinh chế

3.3.1. Kết quả SEM

Ảnh chụp SEM trên mẫu đất sét bentonite thô và sau khi tinh chế được thể hiện ở Hình 7. Ở độ phóng đại lần lượt là 5.000 lần (Hình 7a, 7b) và 100.000 lần (Hình 7c, 7d) các tinh thể bentonite có hình dạng đặc thù, rõ nét tinh thể dạng vảy lớp đặc trưng của bentonite.

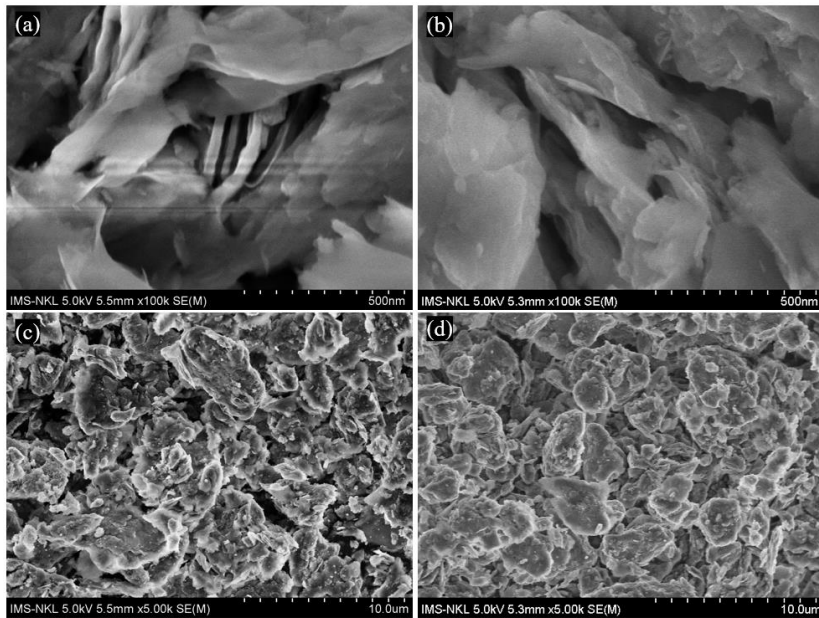
Ban đầu, đất sét bentonite bao gồm các tập hợp hạt giả hình cầu lớn, sần sùi và không đồng đều về kích thước (Hình 7a,c). Hầu hết các hạt không liên kết với nhau. Tuy nhiên, các hạt sét cũng cho thấy rõ cấu trúc lớp của đất sét bentonite thô và đất sét bentonite đã qua xử lý (Hình 7a và 7b). Các hạt sét bentonite thô có các tinh thể lạ bám dính lên tinh thể sét bentonite, nguyên nhân có thể do các tạp chất nhiều khiến cho hình thái bề mặt của đất sét bentonite có nhiều hạt tinh thể không xác định (Hình 7c).

Bảng 3 Ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến thành phần hóa học

Mẫu	Thành phần (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Oxit khác
Mẫu thô	52,7	10,8	24,1	7,1	2,70
Mẫu 300 vòng/phút	53,82	12,69	23,25	5,85	2,16
Mẫu 400 vòng/phút	51,03	12,55	26,42	5,46	2,37
Mẫu 500 vòng/phút	51,12	12,60	26,64	5,19	2,38
Mẫu 600 vòng/phút	51,17	12,93	26,59	4,91	2,29

Sau khi tinh chế, hình thái bề mặt cũng như phân bố kích thước hạt đã thay đổi đáng kể. Các hạt sét được đồng nhất hơn về kích thước và được phân bố

đồng đều hơn. Các tinh thể không xác định của mẫu đất sét bentonite thô đã biến mất sau khi qua quá trình tinh chế (Hình 7d).

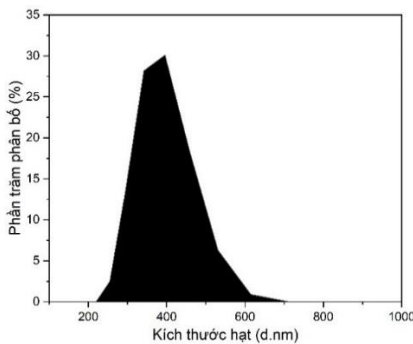


Hình 7 Ảnh SEM của đất sét bentonite thô (a,c) và đất sét sau khi tinh chế (b,d)

(a,b) Độ phóng đại 100.000x và (c,d) Độ phóng đại 5.000x

3.3.2. Phân tích thành phần hạt (DLS)

Hình 8 miêu tả sự phân bố kích thước hạt của đất sét sau tinh chế. Kết quả cho thấy rõ kích thước hạt tập trung trong khoảng 250 – 600 nm còn kích thước > 700 nm không phát hiện. Kích thước hạt trung bình là 469 nm. Trong đó, phân bố cao nhất ở 450 nm với khoảng 30%. Các hạt tập trung chủ yếu trong khoảng kích thước từ 340 đến 460 nm. Tinh chế làm cho đất sét có cỡ hạt mịn hơn, đồng đều hơn, phù hợp với kết quả chụp SEM ở mục 3.3.1.



Hình 8 Phân bố kích thước hạt mẫu đất sét bentonite tinh chế

Kích thước hạt đồng đều và mịn của là yêu cầu cần thiết cho các ứng dụng trong các sản phẩm mỹ

phẩm và dược phẩm. Bột mịn hơn có độ bám trên da cao hơn và mang lại sự mềm mại tốt hơn khi thoa trên da. Trên 85% hạt sét bentonite có kích thước ≤ 0,47 μm. Như vậy, với phạm vi kích thước hạt này, đất sét bentonite tinh chế có thể sử dụng trong mỹ phẩm theo chuẩn USP (US Pharmacopeia, 2007).

3.3.3. Kết quả đo vi sinh vật

Các loài vi sinh vật cần được kiểm tra trong mẫu đất sét đều đạt tiêu chuẩn USP sau khi khử nhiễm. Loài *Staphylococcus aureus* không còn xuất hiện trong đất sét và tổng số nấm men, nấm mốc sau khi tinh chế đã đạt được tiêu chuẩn. Như vậy, mẫu đất sét đã đạt được tiêu chuẩn USP về vi sinh vật sau quá trình tinh chế và khử nhiễm.

3.3.4. Giá trị pH

Sau khi tinh chế, giá trị pH của đất sét tăng từ 6,8 đến 7,4. Tuy nhiên, với giá trị pH này thì mẫu đất sét vẫn chưa đạt được tiêu chuẩn USP. Vì vậy cần biến tính trong kiềm để tăng pH của bentonite.

Bảng 4 Ảnh hưởng của thời gian biến tính đến pH của đất sét bentonite

Thời gian (phút)	0	15	30	45	60
Giá trị pH	7,4	9,0	9,1	9,5	9,6

Bảng 4 trình bày ảnh hưởng của thời gian biến tính với NaOH đến pH của đất sét. Giá trị pH đã tăng từ 7,4 ban đầu lên 9,0 khi ngâm trong NaOH với thời gian 15 phút. pH đất sét tăng chậm ở thời gian 30, 45 và 60 phút đạt lần lượt là 9,1; 9,5 và 9,6. Quá trình biến tính bentonite xảy ra do sự thay thế ion Ca^{2+} bằng ion Na^+ (Linh, 2016). Như vậy, đất sét bentonite đã đạt tiêu chuẩn USP với giá trị pH yêu cầu trong khoảng 9,0 – 10,5 (US Pharmacopeia, 2007) khi xử lý với dung dịch NaOH 0,01 M từ 15 đến 60 phút.

3.3.5. Khả năng trương nở

Dùng đất sét bentonite tinh chế với NaOH 0,01 M trong thời gian 60 phút rồi thực hiện phép đo khả năng trương nở. Sau 24 giờ để lắng yên với nước, đất sét bentonite đạt khả năng trương nở hơn 24 mL, kết quả trên cho thấy rằng đất sét bentonite sau khi tinh chế với NaOH 0,01M trong thời gian 60 phút đã đạt được khả năng trương nở với kết quả mà tiêu chuẩn USP yêu cầu độ trương nở tối thiểu 24 mL. Khả năng trương nở thể hiện đặc tính hút nước của đất sét. Khi ngâm trong dung dịch NaOH, các ion Ca^{2+} trong đất sét sẽ bị thay thế bằng Na^+ làm đất sét trở nên linh động hơn do bán kính của Na^+ nhỏ hơn

Ca^{2+} , tạo điều kiện cho các lớp sét dễ dàng trơn trượt hơn và khả năng ngấm nước cao hơn. Khả năng trương nở tăng sau biến tính chứng tỏ Na^+ đã thay thế Ca^{2+} trong cấu trúc đất sét. Vì thế pH của đất sét tăng rõ rệt.

3.4. Kết luận

Nghiên cứu đã tìm ra được quy trình xử lý đất sét bentonite Kiện Khê, Hà Nam có chất lượng đáp ứng với tiêu chuẩn USP. Đất sét được xử lý sơ bộ bằng cách đập nhỏ và rây mịn. Quy trình tinh chế với thời gian lắng 30 giây trong nước, ly tâm 300 vòng/phút trong 1 phút để loại bỏ hạt thô, và thu bentonite mịn sau khi ly tâm 4000 vòng/phút trong 25 phút. Để tăng pH của đất sét, thời gian ngâm bentonite trong dung dịch NaOH 0,01 M từ 15-60 phút. Mẫu được khử nhiễm vi sinh vật ở 121°C trong 30 phút. Kết quả nghiên cứu cho thấy đất sét bentonite ở Kiện Khê, Hà Nam, Việt Nam sau khi tinh chế và xử lý đã đáp ứng tiêu chuẩn USP, có thể ứng dụng vào các sản phẩm mỹ phẩm. Từ đó, mở ra nhiều hướng ứng dụng đất sét bentonite tinh chế có nguồn gốc ở Việt Nam có thể ứng dụng vào công nghiệp mỹ phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bộ Y Tế, Dược điển Việt Nam IV. (2002).
- Bùi, V. T., Trần, V. D., & Trần, T. X. M. (2019). Nghiên cứu điều chế vật liệu bentonite lai vô cơ/hữu cơ và ứng dụng xử lý phenol đỏ, Mn (II) trong nước. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 61(6).
- Chu, T. B. C. (2018). Nghiên cứu quy trình tẩy trắng dầu Neem (*Azadirachta indica* A. Juss) phục vụ sản xuất mỹ phẩm: Báo cáo chương trình tổng kết đề tài chương trình sinh viên NCKH Năm 2018.
- Gamoudi, S., & Srasra, E. (2017). Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications. *Applied Clay Science*, 146, 162-166.
- Pereira J. X. & Pereira T. C. (2018). Cosmetics and its Health Risks. *Global Journal of Medical Research: B Pharma, drug discovery, toxicology & Medicine* 18 (2)
- Juliana, d. S. F., dos Santos, V., Weiss-Angeli, V., Gomes, L. B., Veras, D. G., Dani, N., Mexias, A. S., & Bergmann, C. P. (2019). Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. 175, 40-46. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.004
- Karakaya, M. Ç., Karakaya, N., Sariođlan, Ş., & Koral, M. (2010). Some properties of thermal muds of some spas in Turkey. *Applied Clay Science*, 48(3), 531-537. doi:https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.02.005
- Linh, N. L. M. (2016). Nghiên cứu biến tính bentonite Cổ Định và ứng dụng trong xúc tác - hấp phụ. *Đại học Sư Phạm*.
- Modabberi, S., Namayandeh, A., López-Galindo, A., Viseras, C., Setti, M., & Ranjbaran, M. J. A. C. S. (2015). Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. 116, 193-201.
- Motelib, A., Kader, Z. A., Ragab, Y., & Mosalamy, M. (2011). Suitability of a Miocene bentonite from North Western Desert of Egypt for pharmaceutical use. *Applied Clay Science*, 52(1-2), 140-144.
- Ngomo, O., Sieliechi, J. M., Tchatchueng, J. B., Kamga, R., Tabacaru, A., Dinica, R., & Praisler, M. Differences between structural, textural and rheological properties of two Cameroonian mineral clays used as cosmetic mask. *Proceedings of the 2014 International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (CCE 2014)*, Santorini, Greece.
- Park, J. K., Choy, Y. B., Oh, J.-M., Kim, J. Y., Hwang, S. J., & Choy, J.-H. (2008). Controlled release of donepezil intercalated in smectite clays. *International Journal of Pharmaceutics*, 359(1-2), 198-204.
- Pusch, R. (2014). Flow and ductility of smectitic clay for skin treatment. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences*, 4, 67-72. doi:10.4236/jcdsa.2014.42010

- Shah, L. A., da Silva Valenzuela, M. d. G., Ehsan, A. M., Díaz, F. R. V., & Khattak, N. S. (2013). Characterization of Pakistani purified bentonite suitable for possible pharmaceutical application. *Applied Clay Science*, 83, 50-55. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.007>
- Silva-Valenzuela, M. d. G. d., Matos, C. M., Shah, L. A., Carvalho, F. M. d. S., Sayeg, I. J., & Valenzuela Díaz, F. R. J. I. J. o. M. E. R. (2013). Engineering properties of kaolinitic clay with potencial use in drugs and cosmetics. 3(1), 163-165.
- Tateo, F., & Summa, V. (2007). Element mobility in clays for healing use. *Applied Clay Science*, 36(1-3), 64-76. doi:<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.011>
- Thanh, P. T. H., & Thung, N. X. (2020). Bentonite: Tài nguyên, công nghệ chế biến và ứng dụng ở Việt Nam. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, 63, 159-164
- Thắng, B. V., & Liên, T. V. (2012). *Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ photpho trong nước*. (Luận văn Tiến sĩ Hóa học),
- US-Pharmacopeia. (2007). 30-NF 25. Paper presented at the US Pharmacopeial Convention. Rockville, MD.
- Viseras, C., & Lopez, G. (1999). Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. *Applied Clay Science*, 14(1-3), 69-82.
- Viseras, C., Sánchez-Espejo, R., Palumbo, R. et al. (2021). Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays and Clay Minerals*, 69, 561–575. <https://doi.org/10.1007/s42860-021-00154-5>