

BIẾN TÍNH PHÉ THẢI NÔNG NGHIỆP – THÂN CÂY CHUỐI ỨNG DỤNG XỬ LÝ NƯỚC NHIỄM DẦU

BẠCH THỊ MỸ HIỀN

Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
bachthiemyhien@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Công trình nghiên cứu này trình bày sự biến tính phế thải nông nghiệp – thân cây chuối sau khi thu hoạch bằng làm vật liệu hấp phụ dầu, sử dụng axit stearic và xúc tác H_2SO_4 . Hình thái của vật liệu được đánh giá bằng hiển vi điện tử quét (SEM). Các nhóm chức hữu cơ có trong vật liệu được kiểm tra bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Tính chất nhiệt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiệt trọng lượng (TGA). Diện tích bề mặt của vật liệu được đo bằng phương pháp phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET). Kết quả phân tích từ các phương pháp hóa lý hiện đại cho thấy cho thấy vật liệu sau biến tính trở nên xốp hơn rất nhiều, và các lỗ xốp được phân bố đồng đều hơn so với vật liệu thô ban đầu. Khả năng hấp phụ dầu của vật liệu cũng được khảo sát theo sự phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm tỷ lệ phối trộn giữa vật liệu và axit stearic, thời gian biến tính, kích thước vật liệu, nhiệt độ môi trường và nồng độ dầu. Kết quả tối ưu của quá trình hấp phụ diễn ra trong điều kiện hệ giả lập dầu tràn trên biển với nồng độ NaCl trong nước là 3,5%, tỷ lệ dầu nước là 5g dầu/50 mL nước biển, thời gian hấp phụ là 15 phút.

Từ khóa. Dầu loang, xử lý nước nhiễm dầu, thân cây chuối, biến tính, hấp thụ.

MODIFICATION OF AGRICULTURAL WASTE – BANANA STEM FOR REMOVAL OF CRUDE OIL FROM WATER

Abstract. This study describes the modification of agricultural waste - banana stem after harvesting banana chamber for oil adsorption, using stearic acid and H_2SO_4 in the role of catalyst. The morphology of materials was examined by scanning electron microscopy (SEM). The organic functional groups presented in the material were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Thermal properties of materials were evaluated by thermal gravimetric method (TGA). Surface area of the material was measured using the Brunauer-Emmett-Teller method (BET). Physicochemical analysis showed that the modified material becomes much more porous, wherein the pores are distributed more evenly compared to the raw material. The oil-adsorption activity of the material was also evaluated according to many factors, including the modification ratio between material and stearic acid, the modification time, the particle size of the material, the adsorption temperature and the concentration of crude oil. The optimal adsorption process takes place under conditions of simulating oil spill in seawater with NaCl concentration of 3.5%, the oil concentration of 5g oil/50 mL of seawater in 15 minutes.

Keywords. Oil spill, oil-contaminated water treatment, banana stem, modification, absorption.

1. GIỚI THIỆU

Song song cùng với sự phát triển của công nghệ toàn cầu, nhu cầu năng lượng cũng tăng nhanh, theo đó ngành công nghiệp khai thác và chế biến dầu khí cũng ngày một phát triển hơn nhằm đáp ứng đủ nhu cầu về nguồn nguyên liệu. Tuy công nghệ khai thác và chế biến qua các năm dần được hoàn thiện và trở nên hiện đại hơn, song không tránh được tình trạng rò rỉ thất thoát dầu ra môi trường tự nhiên, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến hệ thống sinh thái và chất lượng sống của con người [1, 2].

Dầu loang trên biển là một vấn đề nhức nhối không chỉ với Việt Nam mà còn là vấn đề của toàn thế giới. Ô nhiễm dầu gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới môi trường sinh thái đặc biệt là sinh thái biển, những vùng đầm phá, rừng ngập mặn ven biển, các hệ sinh thái san hô, vùng nước nóng và vùng triều cát ven biển. Dầu tràn trên biển mang theo độc tố trước tiên tác động đến các sinh vật biển theo hướng làm giảm lượng oxy hòa tan vào nước biển. Hướng thứ hai là tác động vào chuỗi thức ăn, các loài chim biển khi đậu xuống khu vực dầu loang bị dầu bám lên cánh, gây bết lông không bay lên được và chết đói, dầu bám vào cá gây nhiễm độc cho cá qua da, chim ăn cá cũng bị nhiễm độc. Từ những sinh vật nhỏ như các sinh vật phù du, những

mất xích đầu tiên của chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái biển, cá ăn vi sinh vật, cá lớn ăn cá nhỏ, hải cẩu, cá heo, cá voi, chim... và người ăn cá, tất cả đều có thể bị ngộ độc. Dầu cũng có thể làm trũng mất khả năng phát triển, trứng có thể bị ung, thối. Dầu phá hủy trầm trọng dải thực vật biển. Ngăn chặn sự nảy mầm của cây non, làm chết rất nhiều loài rong, tảo ảnh hưởng lớn tới hệ thống thực vật biển và ven biển. Dầu lẫn trong cát trên bờ biển, bị sóng đánh vào các gành đá, bờ đảo làm mất mỹ quan, gây mùi khó chịu ảnh hưởng tới doanh thu của ngành du lịch. Vì vậy ngành nghiên cứu phương pháp và vật liệu xử lý nước nhiễm dầu ngày càng được đầu tư và chú trọng hơn [3, 4, 5].

Các phương pháp dùng để xử lý dầu tràn có thể được chia thành 3 nhóm chính: nhóm các phương pháp vật lý, nhóm các phương pháp hoá học và nhóm các phương pháp sinh học [6, 7, 8]. Nhóm các phương pháp vật lý dựa trên cơ sở quay gom, dồn dầu vào vị trí nhất định để tránh dầu lan trên diện rộng. Điển hình là phương pháp dùng phao giữ dầu nổi trên mặt nước, khi dầu được cố định bằng phao, cần phải gỡ bỏ dầu ra khỏi mặt nước bằng cách kết hợp với một số phương pháp khác như hấp thu, phân tán. Ưu điểm: Ngăn chặn, không chế và thu gom nhanh chóng lượng dầu tràn tại hiện trường. Nhược điểm: Các thiết bị thu gom này thường hoạt động hiệu quả ở vùng nước tĩnh với bề mặt ít sóng, khi đáy lượng dầu hút vào sẽ là lớn nhất do lớp dầu có chiều dày cố định, có thể tính toán căn chỉnh được khả năng và tần suất làm việc của thiết bị sao cho đạt hiệu quả là cao nhất [9].

Phương pháp hóa học là phương pháp xử lý sự cố tràn dầu bằng cách sử dụng các chất phân tán; các chất keo tụ và hấp thu dầu, các chất phá nhũ tương dầu - nước... Phương pháp này được sử dụng để làm sạch dầu khi có hoặc không có phương pháp làm sạch cơ học và dầu tràn trong một thời gian dài. Tuy nhiên tại thời điểm sử dụng các chất phân tán hóa học có thể gây ảnh hưởng xấu đến sinh vật tiếp xúc với chất phân tán: san hô, động vật biển. Do tác động xấu của chất phân tán đối với sinh vật sống trong vùng xử lý dầu và những tác dụng phụ của chất phân tán còn lại trong nước sau khi xử lý nên việc sử dụng chất phân tán bị hạn chế [10].

Phương pháp sinh học là phương pháp sử dụng các loài vi sinh vật như nấm, vi khuẩn để thúc đẩy quá trình phân hủy các hydrocarbon trong dầu mỡ. Đó là quá trình tự nhiên do vi sinh vật phân hủy dầu thành các chất khác. Các sản phẩm có thể tạo ra là CO₂, nước hoặc các phân tử không gây ảnh hưởng xấu đến môi trường. Khuyết điểm: vi khuẩn hay bị mưa gió cuốn trôi, nhấn chìm, do quá trình phân hủy xảy ra rất chậm, với lượng lớn thì thời gian làm sạch là rất dài và gây nhiều tác hại trước khi dầu được làm sạch hoàn toàn. Do vậy, phương pháp này chỉ có ý nghĩa với sự cố thất thoát dầu ở mức độ nhỏ tại nhà máy lọc dầu, kho chứa dầu. Nếu dầu tràn trên mặt nước với lượng lớn thì phương pháp này không có ý nghĩa [11].

Gần đây, công nghệ biến tính và tổng hợp các vật liệu mới nhằm tăng tính kỵ nước và tăng khả năng hấp thu dầu đang được chú trọng nghiên cứu [12]. Nhiều loại vật liệu mới đã được chế tạo, đánh giá và so sánh về khả năng hấp thu dầu cũng như hiệu quả kinh tế. Điển hình là vật liệu hấp thu dầu trên cơ sở polyme tổng hợp. Polyme tổng hợp hấp thu dầu phải là các polyme kỵ nước, tính kỵ nước và ưa dầu là đặc điểm chung của polyme này. Rất nhiều polyme được tạo ra từ các dẫn xuất alkyl acrylat, alkylmetacrylat, dẫn xuất hydrocarbon mạch vòng, đây là các nhóm có ái lực lớn đối với dầu. Một số polyme thuộc loại này như copolyme lauryl acrylat và butyl metacrylat với chất tạo lưới là etylen glycol dimetacrylat, copolyme stearyl metacrylat và divinyl benzen. Khả năng hấp thu của các hợp chất hữu cơ tổng hợp cao hơn nhiều so với các loại vật liệu còn lại, nhưng nhược điểm chính của các vật liệu này lại là chúng bị phân huỷ rất chậm so với các vật liệu tự nhiên hoặc từ cây cỏ, mặt khác sau khi hấp thu dầu xong các vật liệu này khó có khả năng thu hồi mà thường để tự phân huỷ trong điều kiện tự nhiên [13, 14].

Vật liệu vô cơ hấp thu dầu gồm các loại khoáng sét (vermiculite, diatomite, perlite, cát thạch anh, thạch anh tinh thể, silica, natri bicarbonat), amberlite, khoáng sét hữu cơ, zeolite, sợi thủy tinh, than chì than hoạt tính, tro bay... Các vật liệu vô cơ nói chung có ưu điểm là sẵn có và giá thành rẻ. Tuy nhiên nhược điểm khó khắc phục là chúng có tỷ trọng cao, khả năng tái sử dụng thấp, hút nước, tính ưa dầu kém vì thế vật liệu có khả năng hấp thu dầu thấp, khó khăn trong vận chuyển và sử dụng vì phần lớn vật liệu hấp thu dầu vô cơ đều ở dạng bột hoặc hạt [15, 16].

Các vật liệu có nguồn gốc từ phế thải nông nghiệp như các loại sợi bông (bông vải, bông gạo), các loại cỏ bông, rêu than bùn, rom rạ, lõi ngô, bã mía, mùn cưa, sợi gỗ, một số loại vỏ cây và nhiều loại vật liệu trên cơ sở cellulose biến tính khác có tính chất xốp, nhẹ có khả năng hút dầu. Một số loại như cỏ sữa, bông gạo hấp thu được khoảng 8-20 lần đầu so với khối lượng của chúng, các loại vỏ cây, cỏ có tính chất xốp như bã mía, vỏ trấu, cũng hút được một lượng dầu gấp vài lần khối lượng của nó [17-19].

Nói chung, các loại vật liệu hấp thu dầu hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên kể trên có các ưu điểm là giá thành rẻ, có nguồn gốc thiên nhiên và khả năng tái sinh vô tận, thân thiện với môi trường và có khả năng tự phân hủy sinh học. Phần lớn các loại vật liệu hấp thu dầu hữu cơ có nguồn gốc thiên nhiên có cấu trúc sợi nên có thể dễ dàng gia công thành sợi và từ đó tạo thành các sản phẩm khác nhau như các loại phao, gối, chăn, khăn, tiện dụng cho công tác ứng cứu các sự cố tràn dầu. Bên cạnh đó chúng có một số nhược điểm là khả năng nổi kém vì có tỷ trọng cao, tính ưa nước (hydrophilicity) cao, tính kỵ dầu (hydrophobicity) thấp vì thế cần phải được biến tính để cải thiện khả năng hấp thu dầu [20].

Chuối là tên gọi các loài cây thuộc chi *Musa*. Chuối là loại trái cây ăn được phổ biến nhất thế giới. Cây chuối có thân giả lên tới 6–7,6 m, mọc lên từ một thân ngầm. Lá chuối ra theo hình xoắn và có thể kéo dài 2,7 m và rộng 60 cm. Cây chuối là loài thân thảo lớn nhất. Chúng có nguồn gốc từ vùng nhiệt đới ở Đông Nam Á và Úc. Ngày nay, chuối được trồng rất nhiều quốc gia, đặc biệt nhiều ở vùng nhiệt đới. Cây chuối có những thành phần hữu cơ sau: cellulose, hemicellulose, pectin, lignin, chất béo. Thành phần hoá học chính của thân chuối là cellulose, do đó chúng còn được gọi là sợi cellulose [21]. Việc biến tính cellulose thông qua các nhóm hydroxyl có thể giúp vật liệu này mở rộng nhiều ứng dụng, trong đó giúp tăng cường khả năng xử lý ô nhiễm nước trong ngành dầu khí. Nói chung, các phương pháp biến tính bề mặt của cellulose có thể được chia thành hai loại chính: 1) biến đổi hóa học, sử dụng các phản ứng oxy hóa khử, ghép polymer... 2) hấp phụ vật lý, hấp phụ chất hoạt động bề mặt nhờ vào tương tác tĩnh điện trên bề mặt vật liệu. Trong đó, phương pháp biến tính cellulose thông qua các biến đổi hóa học thường mang lại hiệu quả vượt trội hơn cho vật liệu trong khả năng xử lý dầu [22].

Tại Việt Nam, diện tích trồng chuối khá lớn, thân cây chuối sau khi thu hoạch chủ yếu được chặt gốc làm phân bón cho đất, chưa có nhiều nghiên cứu tận dụng thân chuối phế thải để tạo các sản phẩm công nghiệp. Trong công trình này, nhóm tác giả mong muốn tận dụng nguồn phụ phẩm nông nghiệp sau khi thu hoạch buồng chuối như một nguồn vật liệu biến tính mới để tạo ra những sản phẩm thực tiễn góp phần xử lý ô nhiễm dầu tràn trên biển. Phương pháp xử lý nước nhiễm dầu bằng vật liệu biến tính từ thân cây chuối là sự kết hợp phương pháp cơ học và hóa học (phương pháp hấp phụ). Bởi vì vật liệu có thể được chứa đầy trong những phao nổi kết hợp với phương pháp hấp phụ hóa học để gỡ bỏ dầu ra khỏi mặt nước, đồng thời có thể dễ dàng thu gom vật liệu và tránh hiện tượng vật liệu xử lý dầu bị chìm làm tác hại đến môi trường biển.

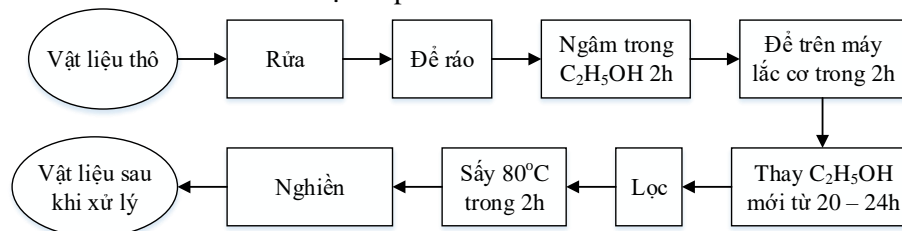
2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Nguyên liệu

Axit stearic (95%), axit sulfuric (98%), ethanol (99%), natri clorua (99%), petroleum ether (98%), toluen (98%) và dầu thô có xuất xứ từ các công ty hóa chất Việt Nam. Thân cây chuối già sau khi thu hoạch buồng được lấy ở khu vực Biên Hòa, tỉnh Đồng Nai. Sau khi lấy về, thân chuối được rửa sạch bằng nước vòi, cắt nhỏ, rửa lại bằng nước vòi và tráng lại bằng nước cất rồi để ráo nước.

2.2 Quy trình tổng hợp vật liệu chưa biến tính

Vật liệu chưa biến tính được tổng hợp theo quy trình Hình 1. Vật liệu thô được ngâm 2h trong ethanol để loại bỏ lượng sáp thực vật và các kim loại nặng sẵn có trên thân cây chuối. Quá trình ngâm kết hợp với khuấy cơ để quá trình loại bỏ diễn ra thuận lợi hơn. Sau mỗi 2h, thay lượng ethanol mới và tiếp tục ngâm khuấy trong 20-24h để loại bỏ hoàn toàn các tạp chất kể trên. Kết thúc quá trình ngâm, tiến hành lọc vật liệu và sấy ở 80 °C trong 2h để vật liệu khô hoàn toàn. Vật liệu được nghiền nhỏ và lưu giữ để tiến hành quá trình biến tính và khảo sát các điều kiện tiếp theo.

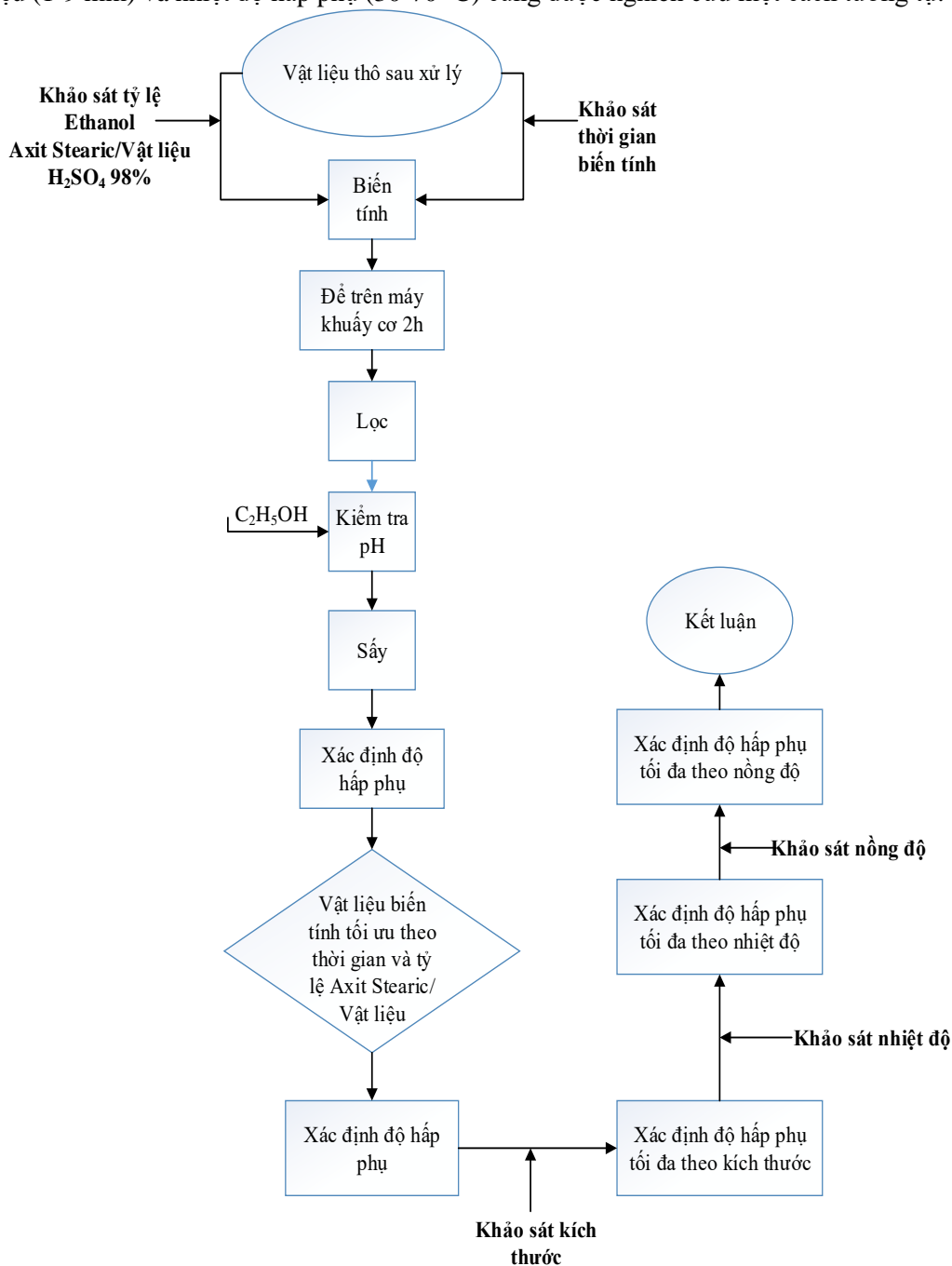


Hình 1: Sơ đồ khối tổng hợp vật liệu chưa biến tính

2.3 Quy trình biến tính vật liệu và khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến biến tính

Quy trình biến tính vật liệu và khảo sát các điều kiện ảnh hưởng đến biến tính được mô tả trong Hình 2. Sau khi xử lý vật liệu thô, tiến hành biến tính vật liệu trong 2h bằng axit stearic trong dung môi C_2H_5OH với

0,15 mL H₂SO₄ đậm đặc theo tỷ lệ axit/Vật liệu lần lượt là (0:1), (0,2:1), (0,4:1), (0,6:1), (0,8:1), (1:1), (1,2:1). Vật liệu được lọc, kiểm tra pH và rửa lại nhiều lần bằng ethanol cho đến khi pH trung tính. Sau đó, vật liệu biến tính được sấy khô và sử dụng cho các thí nghiệm hấp phụ. Sau khi kết thúc quá trình xác định độ hấp phụ của vật liệu biến tính theo tỷ lệ khối lượng axit stearic/vật liệu, chọn tỷ lệ tối ưu dựa trên độ hấp phụ cao nhất khảo sát được để tiếp tục khảo sát vật liệu theo thời gian biến tính (30-150 phút). Kích thước của vật liệu (1-9 mm) và nhiệt độ hấp phụ (30-70 °C) cũng được nghiên cứu một cách tương tự.



Hình 2: Quy trình biến tính vật liệu

2.4 Các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại

Giản đồ phân tích nhiệt TGA của vật liệu được đo trên máy Labsys Evo S60/58988 tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng TP.HCM. Các mẫu đều được tiến hành phân tích trong môi trường khí trơ từ nhiệt độ phòng đến 700 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Các mẫu được lựa chọn để phân tích là các mẫu thu được ở

điều kiện tối ưu. Phổ hồng ngoại của các mẫu vật liệu được thực hiện trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier Tensor 27 Bruker (Đức) tại Khoa Công nghệ Hóa học, trường Đại học Công nghiệp TP. HCM. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu được thực hiện trên máy Quantachrome NovaWin tại Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Cấu trúc bề mặt vật liệu được phân tích bằng ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử quét SEM được thực hiện trên máy JEOL tại Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Giả lập môi trường nước biển bằng dung dịch NaCl 3,5%. Đong 50 mL dung dịch NaCl 3,5% cho vào cốc thủy tinh 250 mL. Sau đó cân chính xác 4g dầu thô cho vào cốc thủy tinh, thả cá từ vào đặt lên máy khuấy trong 2 phút. Tiếp tục cân chính xác 0,100g vật liệu, rải đều trên bề mặt hệ dầu-nước vừa tạo được. Kết thúc quá trình hấp phụ sau 15 phút, vớt vật liệu ra ngoài bằng thông qua vải lọc. Để vật liệu ráo nước trong 5 phút rồi đem cân ghi lại số liệu.

Trong giai đoạn ép, thêm 10 – 20 mL dung dịch ete dầu hỏa vào ống nghiệm chứa mẫu đã cân, lắc đều rồi ép lấy phần dầu trong sợi, chất lỏng được cho vào ống ly tâm, rồi đặt trong bể nước ở 60°C trong 20-30 phút để loại bỏ các hệ nhũ. Lượng dầu bị hấp phụ bởi chất hấp phụ được các định bằng công thức trong tiêu chuẩn ASTM D4007 [23] như sau:

$$S_{oil} = S_T - S_A - S_w$$

Trong đó:

S_{oil} : Khối lượng dầu hấp phụ được, g;

S_T : Tổng trọng lượng dầu, nước và chất hấp phụ, g;

S_A : Khối lượng chất hấp phụ ban đầu, g;

S_w : Khối lượng nước bị hấp phụ, phương pháp xác định hàm lượng nước bị hấp phụ ASTM D 4007-11.

Độ hấp phụ dầu được tính theo công thức sau:

$$\text{Độ hấp phụ dầu} = \frac{S_{oil}}{m}$$

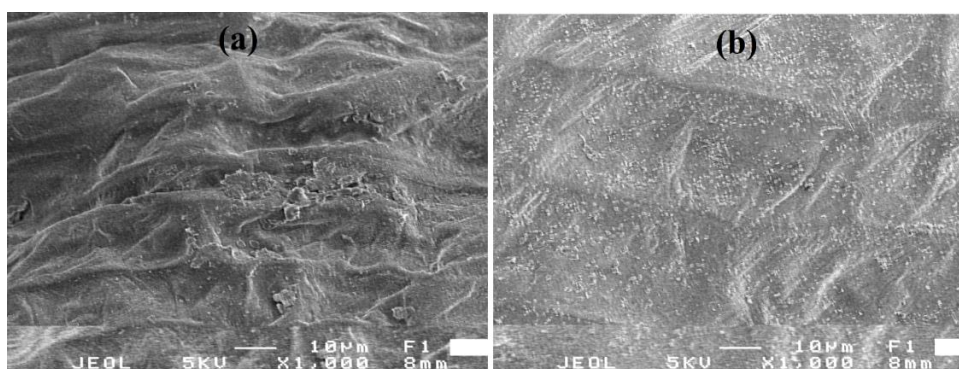
Trong đó: m là khối lượng vật liệu, g.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đặc trưng hóa lý của vật liệu

Hình thái bề mặt vật liệu:

So sánh kết quả chụp SEM của hai mẫu vật liệu thô và vật liệu đã biến tính ta thấy được sự khác nhau rõ rệt giữa bề mặt hai loại vật liệu này (Hình 3). Ở vật liệu chưa biến tính, bề mặt có lượng lỗ xốp khá nhiều, tuy nhiên các lỗ xốp có kích thước không đồng đều, lồi lõm và phân bố thưa thớt. Vật liệu sau khi biến tính có độ xốp được cải thiện hơn hẳn. Các lỗ xốp được phân bố đồng đều, lượng ô trống lớn, kích thước và độ sâu của lỗ xốp cũng tăng lên so với vật liệu thô. Điều này giúp tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của vật liệu với dầu làm tăng khả năng hấp phụ và làm tăng khả năng ưa dầu, kỵ nước của vật liệu đã biến tính.

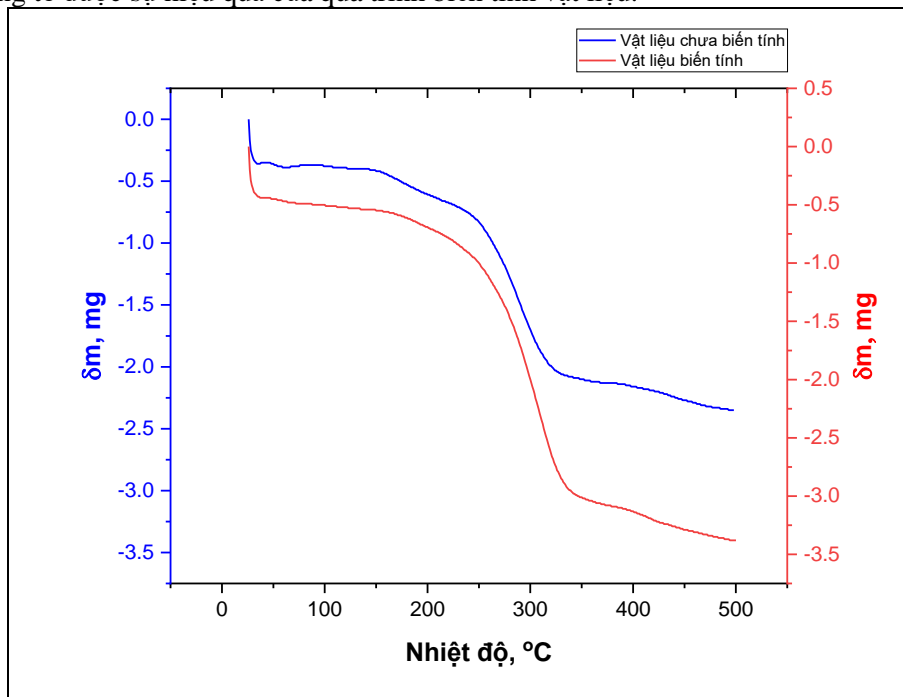


Hình 3: Ảnh SEM của vật liệu trước biến tính (a) và sau biến tính (b)

Phổ phân tích nhiệt trọng lượng TGA:

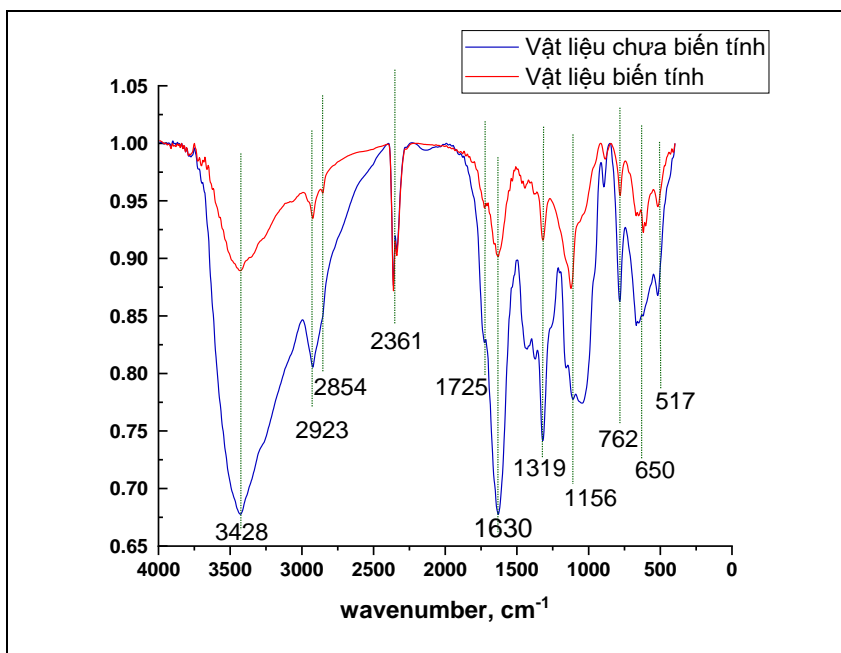
Từ giản đồ phân tích nhiệt TGA (hình 4), có thể nhận xét quá trình phân hủy vật liệu như sau: Khi tăng nhiệt độ từ 30 °C đến 150 °C, ở giản đồ TGA có sự giảm nhẹ về khối lượng, trong đó khối lượng mẫu giảm 20% đối với vật liệu thô và giảm 16,7% đối với vật liệu biến tính. Giai đoạn này tương ứng với quá trình mất nước của vật liệu và bắt đầu quá trình phân hủy cellulose. Quá trình tăng nhiệt độ từ 150 °C đến 320°C quan sát được sự giảm mạnh về khối lượng. Khối lượng mẫu giảm đến 72,72% đối với vật liệu thô và giảm

58,82% đối với vật liệu biến tính liên quan sự phân hủy của phân tử cellulose có trong vật liệu do quá trình oxy hóa diễn ra (quá trình cháy). Tại vùng nhiệt độ từ trên 320 °C, sự giảm khối lượng quan sát được là do sự phân hủy của các phân tử hydrocacbon cao phân tử, tương ứng với khối lượng bị mất đi là 6%. Trên 500 °C, mẫu vật liệu biến tính bị phân hủy hoàn toàn. Phổ TGA cho thấy sự khác nhau về tính chất nhiệt giữa vật liệu thô và vật liệu biến tính. Khối lượng bị mất của vật liệu biến tính khác hẳn so với vật liệu thô đã phân nào chứng tỏ được sự hiệu quả của quá trình biến tính vật liệu.



Hình 4: Phổ TGA của vật liệu thô và vật liệu biến tính

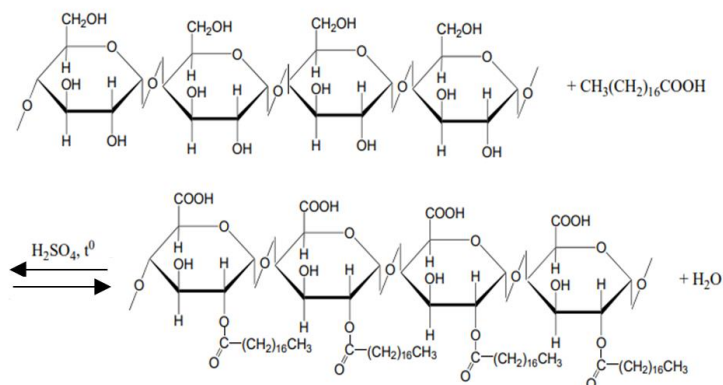
Phổ hồng ngoại FT IR:



Hình 5: Phổ FTIR của vật liệu thô và vật liệu biến tính

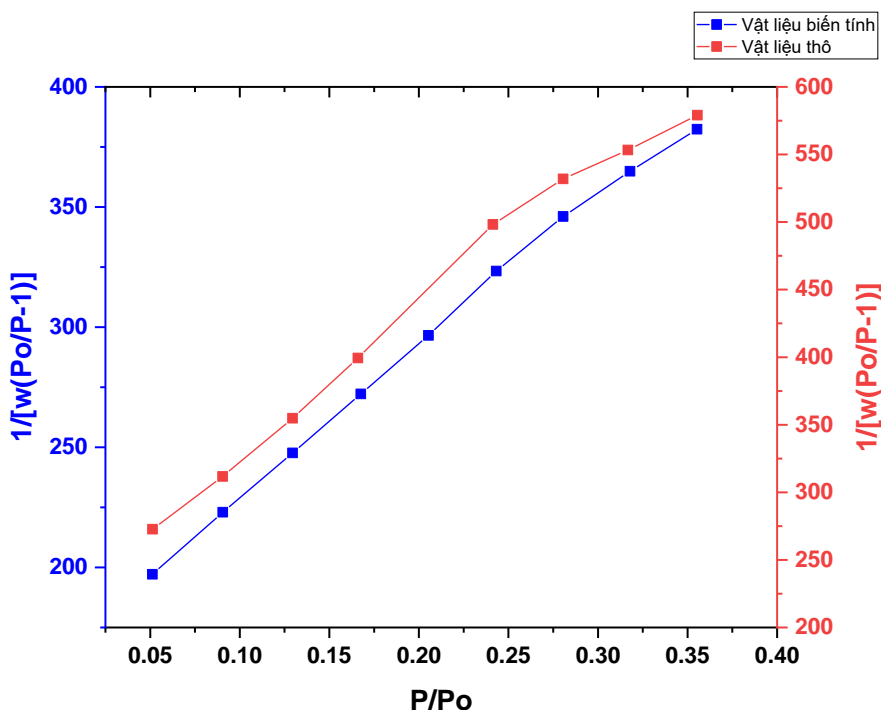
So sánh hai phổ FTIR của mẫu vật liệu chưa biến tính và mẫu vật liệu đã biến tính bằng axit stearic cho thấy có những đỉnh mới đã xuất hiện và một số đỉnh trùng nhau (Hình 5). Tại peak có số sóng 3428 cm⁻¹ là

do sự rung động kéo dài của các nhóm hydroxyl của cellulose, hemicellulose và lignin [24], là những thành phần chính có trong cả vật liệu thô lẫn vật liệu biến tính. Tại peak có số sóng 2923 cm^{-1} tương ứng với dao động của C-H bất đối xứng [25]. Tại peak có số sóng 1156 cm^{-1} và 1319 cm^{-1} là dao động hóa trị liên kết C-OH kéo dài của nhóm chức alcol. Sau khi so sánh phổ FTIR của hai vật liệu trước và sau biến tính, ta thấy trên phổ vật liệu biến tính có xuất hiện hai peak mới có số sóng là 2854 cm^{-1} là dao động đối xứng C-H kéo dài của nhóm metylen CH_2 - và 1725 cm^{-1} là do dao động của nhóm $-\text{COOH}$ kéo dài [20], đã bão hòa đặc trưng của axit béo. Sự hiện diện của nhóm chức $-\text{COOH}$ trong vật liệu sau biến tính đã chứng minh phản ứng giữa thành phần hemicellulose của vật liệu và axit stearic đã diễn ra, và quá trình biến tính được thực hiện thành công. Phản ứng ester hóa giữa axit stearic và hemicellulose với xúc tác H_2SO_4 [26] có thể được mô tả theo phương trình hóa học trình bày ở Hình 6.



Hình 6: Phản ứng ester hóa của phân tử hemicellulose

Xác định diện tích bề mặt BET:



Hình 7: Đường hấp phụ đẳng nhiệt tuyến tính BET của hai mẫu vật liệu

Từ đường hấp phụ đẳng nhiệt tuyến tính BET được trình bày ở Hình 7, xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu thô và vật liệu biến tính tương ứng là $2,72\text{ m}^2/\text{g}$ và $4,41\text{ m}^2/\text{g}$. Diện tích bề mặt của vật liệu biến tính đã được cải thiện hơn so với vật liệu thô, chứng tỏ các lỗ xốp có thể đã được bao phủ một phần bởi các gốc ưa dầu từ việc biến tính bằng axit stearic, tạo điều kiện để các phân tử dầu tiếp xúc nhiều hơn với các

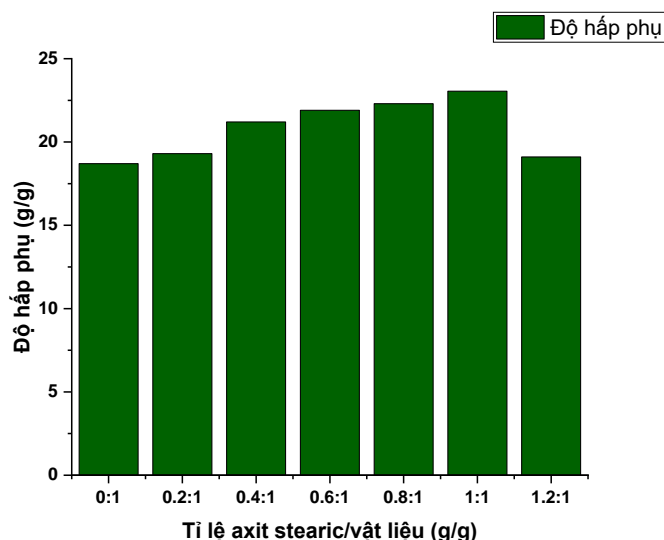
lỗ xốp trên bề mặt vật liệu, đồng thời giảm đi khả năng ưa nước vốn có ban đầu của vật liệu, dẫn đến tăng khả năng hấp phụ dầu của vật liệu.

3.2 Khảo sát khả năng xử lý nước nhiễm dầu của vật liệu

Khảo sát yếu tố biến tính vật liệu theo tỷ lệ khối lượng axit stearic/vật liệu:

Bảng 1. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến khả năng hấp phụ dầu

Tỷ lệ Axit stearic/Vật liệu (g/g)	S _{oil} (g)	S _T (g)	S _w (g)	S _A (g)	Độ hấp phụ (g/g)
0,0:1	3,74	4,84	0,90	0,2	18,70
0,2:1	3,86	4,16	0,10	0,2	19,30
0,4:1	4,24	5,16	0,72	0,2	21,20
0,6:1	4,38	4,72	0,14	0,2	21,90
0,8:1	4,46	5,28	0,62	0,2	22,30
1,0:1	4,61	5,48	0,67	0,2	23,05
1,2:1	3,82	4,25	0,01	0,2	19,10



Hình 8: Đồ thị ảnh hưởng của tỷ lệ phối liệu đến khả năng hấp phụ dầu của vật liệu

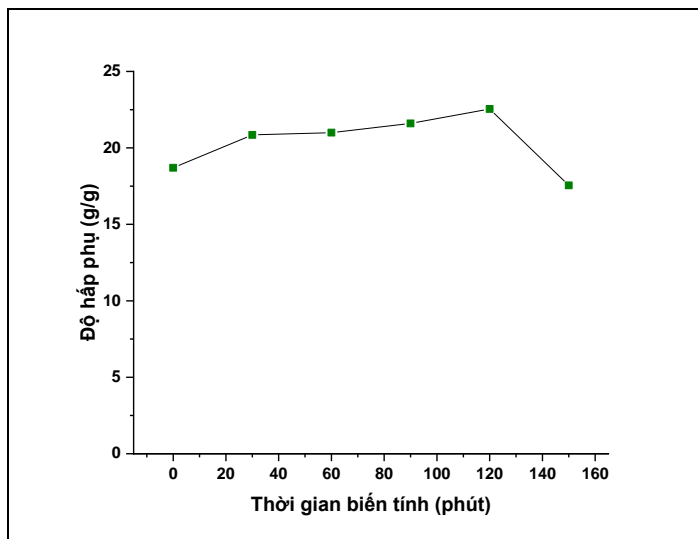
Tỷ lệ axit stearic/vật liệu tăng dần cho đến tỷ lệ 1:1 thì độ hấp phụ dầu của vật liệu cũng tăng dần từ 18,70 – 23,05 g/g vật liệu (Bảng 1 và Hình 8). Theo nguyên lý Le Chatelier, khi tỉ lệ của vật liệu cao hơn lượng axit sẽ tạo động lực cho quá trình phản ứng dịch chuyển theo chiều thuận tạo ester, kết quả dẫn đến việc tăng lượng gốc ưa dầu trên vật liệu từ đó khả năng hấp phụ cũng tăng theo. Nhưng khi vượt qua tỷ lệ 1:1 thì độ hấp phụ giảm rõ rệt chỉ còn 19,10 g/g. Điều này có thể giải thích rằng, khi lượng axit stearic tăng, quá trình phản ứng sẽ cho sản phẩm phụ nhiều nước hơn. Vì thế, phản ứng thủy phân diễn ra làm phá hủy đi các gốc ưa dầu được gắn vào vật liệu, làm giảm đi khả năng hấp phụ của vật liệu.

Khảo sát yếu tố biến tính vật liệu theo thời gian:

Bảng 2. Khảo sát ảnh hưởng thời gian biến tính đến độ hấp phụ của vật liệu

Thời gian (phút)	Soil (g)	S _T (g)	S _w (g)	S _A (g)	Độ hấp phụ (g/g)
0	3,74	4,84	0,90	0,2	18,70
30	4,17	5,37	1,00	0,2	20,85

60	4,20	5,56	1,16	0,2	21,00
90	4,32	5,47	0,95	0,2	21,60
120	4,51	5,45	0,75	0,2	22,55
150	3,51	4,18	0,47	0,2	17,55



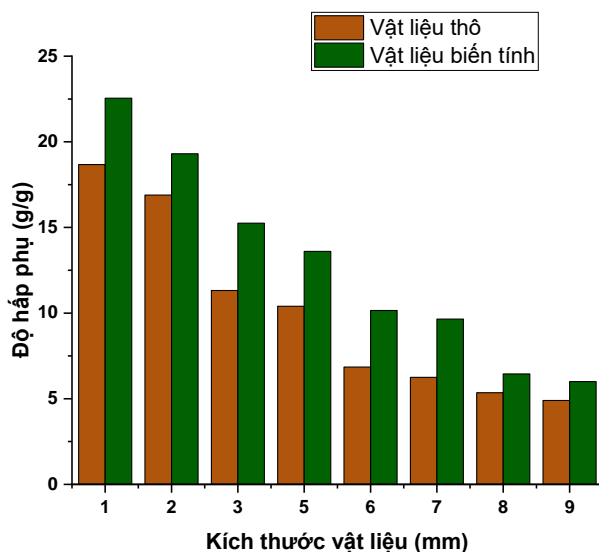
Hình 9: Đồ thị ảnh hưởng của thời gian biến tính đến độ hấp phụ của vật liệu

Khi thời gian biến tính tăng lên, khả năng hấp phụ của vật liệu cũng tăng từ 18,70 lên 22,55 g/g và đạt cực đại sau khoảng thời gian 120 phút cho quá trình biến tính (Bảng 2 và Hình 9). Sau đó khả năng hấp phụ giảm còn 17,55 g/g nếu tiếp tục tăng thời gian biến tính lên 150 phút. Trong khoảng thời gian từ 0 đến 120 phút, do thời gian biến tính kéo dài sẽ giúp cho quá trình ester hóa diễn ra lâu hơn, làm cho các nhóm ưa dầu $-COC_{17}H_{35}$ được gắn vào vật liệu nhiều hơn, giúp tăng khả năng hấp phụ dầu của vật liệu. Vì sử dụng xúc tác H_2SO_4 đặc, nên quá trình thủy phân không mong muốn sẽ diễn ra song song với quá trình ester hóa, nếu thời gian càng kéo dài thì quá trình thủy phân sẽ phá vỡ cấu trúc. Vì thế, khi khảo sát ở thời gian 150 phút ghi nhận khả năng hấp phụ dầu của vật liệu đã giảm rõ rệt.

Khảo sát khả năng xử lý nước nhiễm dầu khi thay đổi kích thước của vật liệu:

Bảng 3. Khảo sát độ hấp phụ của vật liệu theo kích thước

Vật liệu	Kích thước (mm)	S_A (g)	S_T (g)	S_W (g)	S_{oil} (g)	Độ hấp phụ (g/g)
Vật liệu thô	1	0,2	4,71	0,78	3,73	18,67
	2	0,2	4,33	0,75	3,38	16,89
	3	0,2	3,27	0,81	2,26	11,32
	5	0,2	3,18	0,90	2,08	10,40
	6	0,2	2,57	1,00	1,37	6,85
	7	0,2	2,30	0,85	1,25	6,25
	8	0,2	2,32	1,05	1,07	5,35
	9	0,2	2,28	1,10	0,98	4,90
	Vật liệu biến tính	1	0,2	5,31	0,60	4,51
2		0,2	4,73	0,67	3,86	19,30
3		0,2	3,86	0,61	3,05	15,25
5		0,2	3,13	0,73	2,20	13,60
6		0,2	2,97	0,74	2,03	10,15
7		0,2	2,92	0,79	1,93	9,65
8		0,2	2,30	0,81	1,29	6,45
9		0,2	2,20	0,80	1,20	6,00



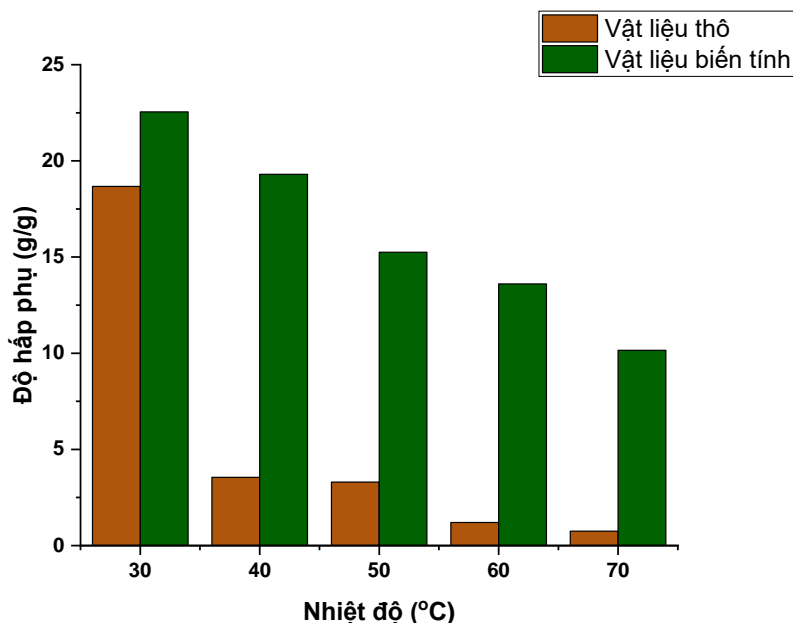
Hình 10: Đồ thị khảo sát độ hấp phụ theo kích thước của vật liệu

Quá trình thực nghiệm cho thấy độ hấp phụ dầu của vật liệu phụ thuộc rất lớn vào kích thước hạt của vật liệu (Bảng 3 và Hình 10). Ở cùng kích thước 1 mm, cả hai loại vật liệu có độ hấp phụ cao nhất là 22,55 g/g đối với vật liệu biến tính và 18,67 g/g đối với vật liệu thô ban đầu. Nguyên nhân này là do sự tăng diện tích bề mặt riêng khi kích thước hạt giảm. Đồng thời, quá trình biến tính được tối ưu hóa, vật liệu khi được biến tính có bề mặt xốp hơn rất nhiều so với vật liệu thô ban đầu. Bên cạnh đó, các sáp thực vật trên bề mặt thô đã được rửa trôi triệt để thông qua quá trình xử lý làm sạch, giúp các nhóm chức ưa dầu, kỵ nước được gắn tốt hơn lên vật liệu làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu. Từ đây, vật liệu có kích thước 1 mm được chọn để tiếp tục tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng nhiệt độ và nồng độ dầu.

Khảo sát khả năng xử lý nước nhiễm dầu khi thay đổi nhiệt độ:

Bảng 4. Khảo sát khả năng hấp phụ dầu theo nhiệt độ

Vật liệu	Nhiệt độ (°C)	S_A (g)	S_T (g)	S_W (g)	S_{oil} (g)	Độ hấp phụ (g/g)
chưa biến tính	30	0,2	4,84	0,80	3,74	18,67
	40	0,2	3,41	2,50	0,71	3,55
	50	0,2	3,66	2,80	0,66	3,30
	60	0,2	3,54	3,10	0,24	1,20
	70	0,2	3,45	3,10	0,15	0,75
sau khi biến tính	30	0,2	5,48	0,60	4,61	22,55
	40	0,2	2,46	0,70	1,56	19,30
	50	0,2	2,02	0,72	1,10	15,25
	60	0,2	1,65	0,68	0,77	13,60
	70	0,2	1,26	0,76	0,30	10,15



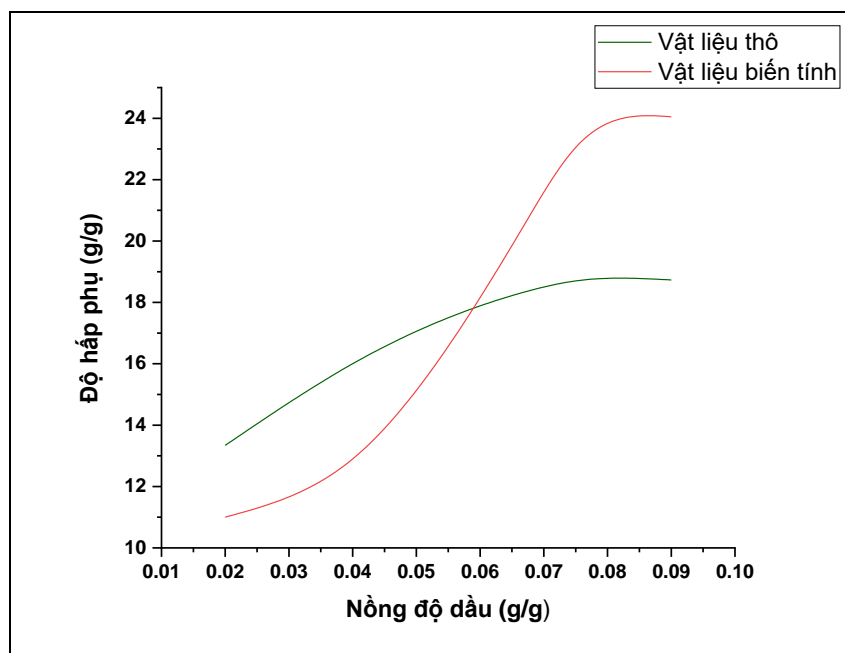
Hình 11: Đồ thị khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Khả năng hấp phụ của vật liệu đạt cao nhất tại nhiệt độ phòng (30 °C) ứng với độ hấp phụ 23,05 g/g đối với vật liệu biến tính và 18,67 g/g đối với vật liệu thô. Độ hấp phụ giảm một cách rõ rệt khi tăng nhiệt độ từ 40 lên 70°C (Bảng 4 và Hình 11). Tại 70 °C, độ hấp phụ của vật liệu thô đã giảm 24,9 lần, vật liệu biến tính giảm 2,22 lần. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu biến tính có khả năng hấp phụ ở nhiệt độ cao vượt trội hơn so với vật liệu thô trong cùng điều kiện khảo sát. Điều này có thể giải thích rằng, gốc hydrocarbon của axit stearic có trong vật liệu biến tính đã góp phần làm tăng cường khả năng liên kết với các phân tử dầu ít phân cực.

Khảo sát khả năng hấp phụ dầu khi thay đổi nồng độ dầu:

Bảng 5. Khảo sát khả năng hấp phụ dầu khi thay đổi nồng độ

Vật liệu	Khối lượng dầu (g)	Nồng độ dầu (g/g _{hh})	S _A (g)	S _T (g)	S _w (g)	S _{oil} (g)	Độ hấp phụ (g/g)
chưa biến tính	1	0,020	0,2	3,97	1,10	2,67	13,34
	2	0,040	0,2	4,64	0,88	3,56	16,00
	3	0,067	0,2	5,15	0,94	4,01	18,34
	4	0,075	0,2	4,74	0,80	4,16	18,70
	5	0,090	0,2	4,36	0,85	4,24	18,73
sau khi biến tính	1	0,020	0,2	3,20	0,60	2,20	11,00
	2	0,040	0,2	3,52	0,70	2,58	12,90
	3	0,067	0,2	5,14	0,72	4,11	20,55
	4	0,075	0,2	5,48	0,68	4,61	23,05
	5	0,090	0,2	5,24	0,71	4,67	23,25



Hình 12: Đồ thị khảo sát nồng độ của dầu ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Từ kết quả Bảng 5 và Hình 12, nhận thấy nồng độ hấp phụ của cao nhất vật liệu biến tính là 23,25g/g tại nồng độ dầu 0,09 g/g_{hh}) ứng với khối lượng dầu thô ban đầu là 5g. Tuy nhiên, từ nồng độ dầu 0,075g/g_{hh}, độ hấp phụ có tăng, nhưng tăng không thực sự đáng kể, cho thấy vật liệu đã hấp phụ bão hòa tại nồng độ này. Đối với vật liệu thô độ hấp phụ cao nhất đạt được là 18,73 g/g tại nồng độ dầu 0,09 g/g_{hh} ứng với khối lượng dầu thô là 5g, và hầu như thiết lập cân bằng hấp phụ tại nồng độ dầu 0,075 g/g_{hh} ứng với khối lượng dầu thô ban đầu là 4g. Có thể thấy rằng, vật liệu thô có khả năng hấp phụ dầu thua kém đáng kể so với vật liệu sau khi biến tính.

4 KẾT LUẬN

Vật liệu hấp phụ dầu từ phế thải nông nghiệp – thân cây chuối sau khi thu hoạch buồng đã được biến tính thành công, sử dụng axit stearic và xúc tác H₂SO₄. Kết quả phân tích từ các phương pháp hóa lý hiện đại đã đánh giá được hình thái và cấu trúc vật liệu biến tính, cho thấy vật liệu có các lỗ xốp được phân bố đồng đều, lượng ô trống lớn, kích thước và độ sâu của lỗ xốp cũng tăng lên so với vật liệu thô ban đầu. Kết quả tối ưu của quá trình hấp phụ diễn ra trong điều kiện hệ giả lập dầu tràn trên biển với nồng độ NaCl trong nước là 3,5%, tỷ lệ dầu nước là 5g dầu và 50 mL nước biển, thời gian hấp phụ là 15 phút. Khả năng hấp phụ dầu còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, như tỷ lệ phối trộn giữa vật liệu và axit stearic, thời gian biến tính, kích thước vật liệu, nhiệt độ môi trường và nồng độ dầu. Để có thể hoàn thiện hơn nghiên cứu ứng dụng nguồn phế thải nông nghiệp thân cây chuối, cần nghiên cứu phương pháp biến tính vật liệu theo nhiều cách khác như phản ứng acethyl hóa cellulose, phản ứng trùng hợp ghép lên cellulose và xây dựng quy trình thu hồi vật liệu sau mỗi lần khảo sát. Nhóm tác giả hi vọng kết quả của công trình này góp phần mở rộng hướng tận dụng nguồn phế thải nông nghiệp để tạo ra vật liệu mới cho mục đích kiểm soát, ứng phó kịp thời với sự cố dầu tràn, khắc phục dầu tình trạng ô nhiễm môi trường do khai thác, vận chuyển và chế biến dầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Sabir, Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 17, pp. 1916 - 1945, 2015.
- [2]. N. X. P. Võ, N. T. Lương, P. N. Lê, H. L. Nguyễn, Nghiên cứu tổng hợp và đánh giá vật liệu siêu xốp ứng dụng xử lý dầu tràn dựa trên cellulose tự nhiên trích ly từ giấy in thải, *Tạp chí dầu khí*, số 3, tr. 52-61, 2019.
- [3]. S. E. Chang, J. Stone, K. Demes and M. Piscitelli, Consequences of oil spills: a review and framework for informing planning, *Ecology and Society*, vol. 19, no. 2, pp. 1-26, 2014.

- [4]. J. Beyer, H. C. Trannum, T. Bakke, P. V. Hodson and T. K. Collier, Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 110, Issue 1, pp. 28-51, 2016.
- [5]. A. H. Walker, Chapter 1 - Oil Spills and Risk Perceptions, Editor(s): Mervin Fingas, *Oil Spill Science and Technology (Second Edition)*, *Gulf Professional Publishing*, pp. 1-70, 2017.
- [6]. N. Bhardwaj and A. N. Bhaskarwar, A review on sorbent devices for oil-spill control, *Environmental Pollution*, vol. 243, pp. 1758-1771, 2018.
- [7]. B. Doshi, M. Sillanpää, S. Kalliola, A review of bio-based materials for oil spill treatment, *Water Research*, vol. 135, pp. 262-277, 2018.
- [8]. D. S. Cardona, K. B. Debs, S. G. Lemos, G. Vitale, N. N. Nassar, E. N. V. M. Carrilho, D. Semensatto and G. Labuto, A comparison study of cleanup techniques for oil spill treatment using magnetic nanomaterials, *Journal of Environmental Management*, vol. 242, pp. 362-371, 2019.
- [9]. M. Fingas, Chapter 12 - Physical Spill Countermeasures, Editor(s): Mervin Fingas, *Oil Spill Science and Technology*, *Gulf Professional Publishing*, pp. 303-337, 2011.
- [10]. J. Fink, Chapter 19 - Oil spill treating agents, Editor(s): Johannes Fink, *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids (Second Edition)*, *Gulf Professional Publishing*, pp. 695-715, 2015.
- [11]. P. E. Ndimele, A. O. Saba, D. O. Ojo, C. C. Ndimele, M. A. Anetekhai and E. S. Erundu, Chapter 24 - Remediation of Crude Oil Spillage, Editor(s): Prince E. Ndimele, *The Political Ecology of Oil and Gas Activities in the Nigerian Aquatic Ecosystem*, *Academic Press*, pp. 369-384, 2018.
- [12]. L. Yu, M. Han, F. He, A review of treating oily wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, Supplement 2, pp. S1913-S1922, 2017.
- [13]. I. C. Eromosele and R. B. Ahmed, Graft copolymerization of methacrylonitrile on kenaf fibers by ceric ion-toluene redox pair, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, pp. 1987-1993, 1996.
- [14]. G. F. Fanta, R. C. Burr and W. M. Doane, Oil absorbency of graft copolymers from softwood pulp, *Polymer science and technology*, vol. 33, pp. 107-114, 1986.
- [15]. B. Simonovic, D. Arandelovic, M. Jovanovic, B. Kovacevic, L. Pezo and A. Jovanovici, Removal of mineral oil and wastewater pollutants using hard coal, *Chem. Ind. Chem. Eng. Quart.*, vol. 15, no. 2, pp. 57-62, 2009.
- [16]. S. A. Sayed and A. M. Zayed, Investigation of the effectiveness of some adsorbent materials in oil spill clean-ups, *Desalination*, vol. 194, pp. 90-100, 2006.
- [17]. T. Dong, X. Guangbiao and F. Wang, Oil spill cleanup by structured natural sorbents made from cattail fibers, *Ind. Crops Prod.*, vol. 76, pp. 25-33, 2015.
- [18]. W. Chai, X. Liu, J. Zou, X. Zhang, B. Li, T. Yin, Pomelo peel modified with acetic anhydride and styrene as new sorbents for removal of oil pollution, *Carbohydr. Polym.*, vol. 132, pp. 245-251, 2015.
- [19]. M. Hussein, A. A. Amer, H. F. Zahran, S. M. Ali, M. Elgohary and M. Nasr, Agricultural waste as a biosorbent for oil spills, *Int. J. Develop.*, vol. 2, no. 1, pp. 127-135, 2013.
- [20]. J. Zou, X. Liu, W. Chai, X. Zhang, B. Li, Y. Wang and Y. Ma, Sorption of Oil from Simulated Seawater by Fatty Acid Modified Pomelo Peel, *Desalination and Water Treatment*, vol. 56, pp. 939-946, 2015.
- [21]. T. Sango, A. M. C. Yona, L. Duchatel, A. Marin, M. K. Ndikontar, N. Joly, J.-M. Lefebvre, Step-wise multi-scale deconstruction of banana pseudo-stem (*Musa acuminata*) biomass and morpho-mechanical characterization of extracted long fibres for sustainable applications, *Industrial Crops and Products*, vol. 122, pp. 657-668, 2018.
- [22]. B. Peng, Z. Yao, X. Wang, M. Crombeen, D. G. Sweeney, K. C. Tam, Cellulose-based materials in wastewater treatment of petroleum industry, *Green Energy & Environment*, Vol. 5, Issue 1, pp. 37-49, 2020.
- [23]. American Society for Testing and Materials (ASTM), Test number D 4007 – 11, Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation, ASTM.
- [24]. E. Robles, I. Urruzola, J. Labidi and L. Serrano, Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly (lactic acid) to conform new composites, *Industrial Crops and Products*, vol. 71, pp. 44-53, 2015.
- [25]. W. Qing, Y. Wang, Y. Wang, D. Zhao, X. Liu and J. Zhua, The modified nanocrystalline cellulose for hydrophobic drug delivery, *Applied Surface Science*, vol. 366, pp. 404-409, 2016.
- [26]. S. T. Hồ, Cơ sở hoá học gỗ và xenluloza, Tập I-II, *Nhà xuất bản Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội, p. 284, 2003.

Ngày nhận bài: 17/04/2020

Ngày chấp nhận đăng: 19/08/2020