

Xử lý dầu tràn bằng kỹ thuật hấp phụ thông qua vật liệu composite bột xốp lai ghép

Từ lâu, những sự cố tràn dầu luôn là một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng khi không chỉ có sức tàn phá thiên nhiên lâu dài mà còn có khả năng gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Giữa nhiều phương pháp xử lý dầu tràn khác nhau, kỹ thuật hấp phụ được xem là phương pháp đơn giản, hiệu quả, dễ ứng dụng. Tuy nhiên, hầu hết các vật liệu hấp phụ tự nhiên đều hấp phụ đồng thời cả dầu lẫn nước, khiến khả năng xử lý dầu tràn thường bị hạn chế. Để có thể xử lý dầu tràn ở nhiều quy mô khác nhau, các vật liệu hấp phụ cần có đặc tính kỵ nước, chỉ hấp phụ duy nhất các phân tử hữu cơ. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của GS Jingsan Xu (Khoa Công nghệ kỹ thuật hóa học, Đại học Công nghệ Queensland, Úc) đã đề nghị kết hợp acid stearic và các sợi nano Al_2O_3 để có thể tổng hợp nên vật liệu composite bột xốp lai ghép, vừa có đặc tính thân dầu kỵ nước, cho phép hấp phụ hiệu quả dầu loang, vừa có tỷ trọng thấp, giúp toàn khối vật liệu dễ dàng nổi trên bề mặt nước, từ đó đem đến khả năng thu hồi dễ dàng sau quá trình sử dụng.

Tác hại từ những sự cố tràn dầu

Ngày nay, dầu mỏ là một nguồn năng lượng quan trọng và là nguyên liệu đầu vào không thể thiếu trong nhiều quy trình sản xuất hóa học khác nhau. Ước tính mỗi ngày, toàn thế giới tiêu thụ khoảng 94 triệu thùng dầu thô và các sản phẩm dầu mỏ liên quan. Điều này không chỉ khiến nền văn minh nhân loại phụ thuộc vào dầu mỏ mà còn có thể tạo ra nhiều nguy cơ ô nhiễm môi trường, trong đó tràn dầu, rò rỉ dầu là một trong những vấn đề môi trường nghiêm trọng nhất trong thời hiện đại. Khi dầu tràn ra ngoài môi trường tự nhiên, chủ yếu vào môi trường biển hoặc sông suối, ao hồ, thậm chí vật trong khu vực trở thành đối tượng đầu tiên bị hủy hoại. Tiếp theo đó, một số động vật, như chim và động vật thân mềm mà mình sẽ bị đe dọa mạng sống. Nghiêm trọng hơn, một cách gián tiếp hoặc trực tiếp, loài người cũng sẽ chịu những tác động xấu đến từ tràn dầu khi mà nhiều loại dầu vốn là những chất ô nhiễm dai dẳng và có khả năng gây ung thư [1].

Kể từ khi biết khai thác và sử dụng dầu, lịch sử loài người đã ghi nhận nhiều thảm họa tràn dầu, trong

đó có thể kể đến những thảm họa nghiêm trọng như sự cố tràn dầu từ con tàu Exxon Valdez ở Alaska năm 1989 [2], sự cố tràn dầu từ tàu chở dầu Prestige ở Tây Ban Nha năm 2002 và đặc biệt là thảm họa nổ giàn khoan dầu Deepwater Horizon của hãng dầu khí BP tại Vịnh Mexico năm 2010 [3]. Không chỉ gây tổn hại thiên nhiên khi tràn dầu diễn ra ở quy mô lớn, những sự cố tràn dầu ở quy mô nhỏ cũng thường xuyên đe dọa môi trường sống do tính chất âm thầm, khó kiểm soát của chúng. Cụ thể, báo cáo cho thấy mỗi ngày ở Mỹ có khoảng 15 sự cố tràn dầu, ở Nigeria, con số thống kê có thể lên đến hàng trăm vụ [4]. Việc ngăn ngừa các sự cố tràn dầu nhỏ lẻ tỏ ra khó khăn hơn khi mà hiện tượng này có thể xảy ra bất cứ lúc nào trong quá trình khai thác dầu mỏ, vận chuyển, lưu trữ và sử dụng chúng [5, 6].

Xử lý tràn dầu bằng vật liệu hấp phụ

Để tránh những tác động tiêu cực của ô nhiễm dầu đến môi trường và sức khỏe con người, một số phương pháp xử lý truyền thống như phun rải hóa chất hoặc đốt có kiểm soát đã được thử nghiệm. Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều tiềm ẩn tính

độc hại hoặc có thể tạo ra các nguồn ô nhiễm thứ cấp [7]. Vì vậy, trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu đã được triển khai nhằm tìm ra các phương pháp mới giúp làm sạch dầu tràn cũng như xử lý nước thải chứa dầu [8]. Trong số các phương pháp được đề nghị, kỹ thuật hấp phụ được các nhà khoa học tin tưởng có thể giúp loại bỏ dầu tràn hiệu quả với chi phí thấp. Những khoáng vật vô cơ tự nhiên như perlit, graphite, vermiculite, đất sét, diatomite [9, 10] đã lần lượt được sử dụng làm chất hấp phụ trong một vài nghiên cứu và cho thấy khả năng xử lý dầu hiệu quả, với dung lượng hấp phụ đạt 3,5-4,0 g dầu hỏa/g chất hấp phụ.

Mặc dù vậy, các vật liệu hấp phụ này thường không chỉ hấp phụ dầu mà còn hấp thu một lượng lớn nước, từ đó làm hạn chế khả năng xử lý dầu tràn của vật liệu. Vì thế, tìm kiếm một loại vật liệu có đặc tính thấm ướt đặc biệt, chỉ hấp phụ dầu và hoàn toàn không ưa nước được xem là giải pháp tiềm năng cho vấn đề này [11]. Theo đó, một số công trình đã đề nghị phát triển các loại vật liệu polymer như polypropylene (hình 1) và polyurethanes vốn thể hiện rõ đặc tính thân dầu kỵ nước và nhờ vậy có

khả năng hấp phụ rất tích cực lượng dầu nổi trên mặt nước [12, 13]. Tuy nhiên, những vật liệu polymer này không tự phân hủy sinh học, buộc phải chôn lấp sau khi sử dụng, do đó để đang trở thành một nguồn rác thải mới đối với môi trường.



Hình 1. Xử lý dầu tràn bằng kỹ thuật hấp phụ với polypropylene.

Chính vì vậy, trong một nghiên cứu gần đây, nhóm của GS Jingsan Xu (Khoa Công nghệ kỹ thuật hóa học, Đại học Công nghệ Queensland, Úc) đã đề nghị chế tạo hệ vật liệu bọt composite dựa trên việc kết hợp acid stearic với các sợi nano Al_2O_3 [14]. Acid stearic vốn là một acid béo, có đặc tính kỵ nước thân dầu và đặc biệt có khả năng phân hủy sinh học tốt. Nhóm nghiên cứu hy vọng việc gắn kết các phân tử acid stearic với các sợi nano Al_2O_3 cứng chắc sẽ giúp hình thành composite, từ đó tạo thành một vật liệu xốp và kỵ nước, cho phép vừa có khả năng thu hồi dầu loãng nhanh chóng, vừa có đặc tính nhẹ, nổi trên mặt nước, giúp dễ dàng thu hồi vật liệu sau sử dụng.

Tổng hợp hệ vật liệu composite bọt xốp Al_2O_3 /acid stearic

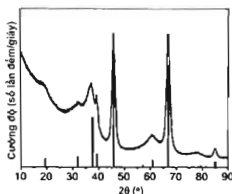
Để tổng hợp nên hệ vật liệu composite nền hữu cơ với pha phân tán là các sợi Al_2O_3 vô cơ, đầu tiên GS Xu và các cộng sự tiến hành điều chế sợi nano Al_2O_3 bằng phương pháp thủy nhiệt. 15 gam $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sẽ được hòa tan vào 25 ml nước cất để tạo thành dung dịch chứa Al^{3+} , tiếp

theo, dung dịch NH_3 (10%) được nhỏ từ từ vào dung dịch trên cho đến pH 5. Hỗn hợp huyền phù chứa kết tủa trắng sẽ được khuấy liên tục trong vòng 1 giờ. Sau đó, kết tủa được tách ra khỏi dung dịch bằng kỹ thuật ly tâm, rồi được chuyển vào trong autoclave, gia nhiệt đến $170^\circ C$ trong vòng 48 giờ. Chất rắn thu được tiếp tục được rửa với nước cất và trộn với 20 gam Tergitol. Cuối cùng, hỗn hợp sẽ được nung ở $450^\circ C$ trong 5 giờ để thu được các sợi nano Al_2O_3 .

Ở giai đoạn thứ hai, nhóm nghiên cứu hòa Al_2O_3 vào nước cất (với Al_2O_3 chiếm 1% khối lượng dung dịch), tiến hành đánh siêu âm trong 5 phút. Mặt khác, acid stearic cũng được hòa tan vào dung môi hexane để thu dung dịch acid stearic với nồng độ 70 mM. Tiếp theo, huyền phù Al_2O_3 và dung dịch acid stearic được hòa trộn vào nhau theo tỷ lệ thể tích 1:1, rồi toàn bộ hỗn hợp được lắc mạnh trong 30 giây để hình thành hệ nhũ tương. Hệ này sẽ được ly tâm để thu được chất rắn màu trắng, rồi sấy khô trong chân không để thu được sản phẩm cuối cùng, chính là vật liệu bọt lai ghép Al_2O_3 /acid stearic.

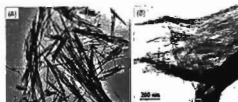
Khả năng hấp phụ dầu của hệ vật liệu Al_2O_3 /acid stearic

Mẫu chốt để hình thành vật liệu bọt xốp lai ghép Al_2O_3 /acid stearic là khả năng đan xen, kết nối vào nhau giữa các sợi nano Al_2O_3 và khả năng liên kết giữa nano Al_2O_3 và các phân tử acid stearic. Chính vì vậy, lần lượt các kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phổ hồng ngoại (FTIR) được nhóm nghiên cứu sử dụng để đặc tính hóa vật liệu lai ghép. Hình 2 trình bày giản đồ XRD của mẫu nano Al_2O_3 sau khi được điều chế. Tất cả các vạch nhiễu xạ đều thuộc về pha $\gamma-Al_2O_3$. Bề rộng chân mũi phổ lớn, chứng tỏ các tinh thể $\gamma-Al_2O_3$ được hình thành đều có kích thước nhỏ, phù hợp ứng dụng làm pha phân tán trong vật liệu composite.



Hình 2. Giản đồ XRD của sợi nano Al_2O_3 .

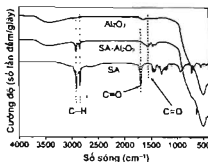
Ảnh TEM cũng cho thấy nhóm nghiên cứu của GS Xu đã thành công trong việc tổng hợp các sợi nano Al_2O_3 (hình 3A). Các sợi nano này có đường kính trong khoảng 5 nm và chiều dài dao động từ 1 đến 5 μm . Khi hòa trộn với acid stearic, các sợi nano Al_2O_3 có xu hướng kết nối với nhau thông qua phân tử acid stearic (hình 3B), từ đó hình thành một cấu trúc 3D xốp với độ rỗng lớn. Nhờ vậy bọt xốp Al_2O_3 /acid stearic có thể dễ dàng nổi lên trên bề mặt nước.



Hình 3. Ảnh TEM của (A) sợi nano Al_2O_3 , (B) hệ vật liệu composite Al_2O_3 /acid stearic.

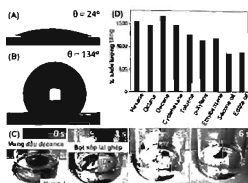
Mối liên kết giữa các sợi nano Al_2O_3 và các phân tử acid stearic cũng được nhóm nghiên cứu khảo sát kỹ hơn thông qua phổ FTIR (hình 4). Mẫu nano Al_2O_3 chỉ thể hiện một vùng hấp thụ rộng lân cận 3450 cm^{-1} , thuộc về dao động hóa trị của nhóm $-OH$ đến từ các phân tử nước hấp phụ. Ngược lại, mẫu bọt xốp Al_2O_3 /acid stearic thể hiện nhiều vùng hấp thụ, lần lượt ở 2911 và 2844 cm^{-1} tương ứng với các dao động hóa trị bất đối xứng và đối xứng của liên kết C-H đến từ acid stearic. Đặc biệt, dao động hóa trị của liên kết $C=O$ trong acid stearic vốn hiện diện ở 1694 cm^{-1} được nhận

thấy đã hoàn toàn biến mất khi acid stearic được kết hợp với Al_2O_3 , thay vào đó, một mũi tín hiệu mới xuất hiện ở 1560 cm^{-1} . Những biến đổi này chứng tỏ các phân tử acid stearic đã có liên kết mạnh với Al_2O_3 thông qua quá trình hấp phụ hóa học, từ đó nhiều khả năng đã tác động đến bề mặt của Al_2O_3 , tạo ra đặc tính kỵ nước thân dầu cần thiết cho vật liệu.



Hình 4. Phổ FTIR của các mẫu Al_2O_3 , acid stearic (SA) và Al_2O_3 /acid stearic (SA- Al_2O_3).

Giả thiết trên càng được củng cố hơn khi GS Xu và các cộng sự tiến hành đo góc tiếp xúc với nước của các mẫu vật liệu. Nhóm nghiên cứu nhận thấy so với sợi nano Al_2O_3 ban đầu, vốn có khả năng thấm nước tốt (góc tiếp xúc với nước chỉ còn 24° , hình 5A), vật liệu composite bột xốp gần như hoàn toàn kỵ nước, với góc tiếp xúc lên đến 134° (hình 5B). Điều này cho thấy quá trình hòa trộn acid stearic đã tác động mạnh đến bề mặt của bột xốp, khiến vật liệu không còn khả năng hấp phụ nước, thay vào đó là khả năng thu hút rất hiệu quả các phân tử dầu. Thật vậy, khi thử nghiệm cho một mảnh vật liệu Al_2O_3 /acid stearic tiếp xúc với hỗn hợp chất lỏng chứa 73 mg decanec (được trộn với phẩm nhuộm Oil Red O để tạo ra màu cam giúp dễ quan sát) phân tán mà không dính, chỉ trong vòng 6 giây, bột xốp Al_2O_3 /acid stearic đã thu gom và hấp phụ toàn bộ lượng decanec lên bề mặt vật liệu (hình 5C). Đặc biệt, vật liệu bột xốp Al_2O_3 /acid stearic còn tỏ ra hiệu quả trong việc hấp phụ nhiều phân tử hữu cơ khác, bao gồm các alkane, p-xylene, dầu silicone và kể cả dầu đậu phộng. Dung lượng hấp



Hình 5. (A) Góc tiếp xúc nước của Al_2O_3 , (B) Góc tiếp xúc nước của hệ vật liệu Al_2O_3 /acid stearic, (C) Thử nghiệm xử lý decanec của bột xốp Al_2O_3 /acid stearic, (D) Khả năng hấp phụ các sản phẩm hữu cơ khác nhau của hệ Al_2O_3 /acid stearic.

phụ các chất hữu cơ này có thể đạt được gấp 10 đến 15 lần khối lượng vật liệu bột xốp được sử dụng (hình 5D).

Những kết quả trên chứng tỏ khả năng hấp phụ ưu việt của hệ vật liệu composite Al_2O_3 /acid stearic, vốn được tổng hợp rất đơn giản thông qua quá trình hòa trộn acid stearic với các sợi nano Al_2O_3 . Nhờ thành phần acid stearic kỵ nước, vật liệu mới này không chỉ có dung lượng hấp phụ lớn đối với các hợp chất hữu cơ mà còn thể hiện tốc độ hấp phụ rất đáng kể, từ đó cho phép thu hồi dầu loang trên bề mặt nước nhanh chóng, hiệu quả. Đặc biệt, cấu trúc xốp của bột composite còn giúp vật liệu này có thể nổi trên mặt nước, giúp quá trình thu dọn dầu loang cùng vật liệu diễn ra dễ dàng.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B.R. Simonovic, D. Arandelovic, M. Jovanovic, B. Kovacevic, L. Pezo, A. Jovanovic (2009), "Removal of mineral oil and wastewater pollutants using hard coal", *Chem. Ind. Chem. Eng. O.*, 15, pp.57-62
 [2] A.E. Banco, K.A. Kvenvolden, M.C. Kennicutt (1996), "Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill - A review", *Org. Geochem.*, 24, pp.7-42
 [3] R. Camilli, C.M. Reddy, D.R. Yorgeler,

B.A.S. Van Mooy, M.V. Jakuba, J.C. Kinsey (2010), "Tracking hydrocarbon plume transport and biodegradation at Deepwater Horizon", *Science*, 330, pp.201-204

[4] J. Pinto, A. Athanassiou, D. Fragouli (2018), "Surface modification of polymeric foams for oil spills remediation", *J. Environ. Manage.*, 206, pp.872-889.

[5] I.R. MacDonald, D.M. Kammen, M. Fan (2014), "Science in the aftermath: investigations of the DWH hydrocarbon discharge", *Environ. Res. Lett.*, 9, pp.125006 (1-2).

[6] M.C. Bouladet, X. Geng (2014), "A new paradigm in oil spill modeling for decision making?", *Environ. Res. Lett.*, 9, pp.081001 (1-2).

[7] R.C. Prince (2015), "Oil spill dispersants: boon or bane?", *Environ. Sci. Technol.*, 49, pp.6376-6384

[8] R. Wahi, L. Chuah, T. Choong, Z. Ngani, Z.M. Nourouzi (2013), "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent, an overview", *Sep. Purif. Technol.*, 113, pp.51-63.

[9] V. Rajakovic-Ognjanovi, G. Aleksic, Lj. Rajakovic (2008), "Governing factors for motor oil removal from water with different sorption materials", *J. Hazard. Mater.*, 154, pp.558-563.

[10] F. Moura, R. Lago (2009), "Catalytic growth of carbon nanotubes and nanofibers on vermiculite to produce floatable hydrophobic "nanosponges" for oil spill remediation", *Appl. Catal. B Environ.*, 90, pp.436-440.

[11] A. Tuleja, W. Choi, M. Ma, J.M. Mabry, S.A. Mazzella, G.C. Rutledge, G.H. McKinley, R.E. Cohen (2007), "Designing superoleophobic surfaces", *Science*, 318, pp.1618-1622.

[12] H.T. Duong, R.P. Burford (2006), "Effect of foam density, oil viscosity, and temperature on oil sorption behavior of polyurethane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, pp.360-367.

[13] W. Tu, Y. Lin, R. Bai (2016), "Enhanced performance in phenol removal from aqueous solutions by a buoyant composite photocatalyst prepared with a twolayered ongrowth on polypropylene substrate", *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, pp.230-239

[14] C. Han, E.R. Wacławik, X. Yang, P. Meng, H. Yang, Z. Suna, J. Xu (2019), "Reversible switching of the amphiphilicity of organic-inorganic hybrids by adsorption-desorption manipulation", *J. Phys. Chem. C*, 123, pp.21097-21102.