

Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ dầu từ rơm biến tính bằng copolymer glycidyl methacrylate và lauryl methacrylate

Lê Đức Mạnh^{1*}, Vũ Thị Ngọc Ánh¹, Phạm Hoàng Nhật Huy², Đinh Thị Vân¹, Mai Quang Tuyền¹

¹Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Chi nhánh phía Nam, đường 3/2, phường 11, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Tôn Đức Thắng, 19 Nguyễn Hữu Thọ, phường Tân Hưng, quận 7, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/10/2023; ngày chuyển phản biện 6/10/2023; ngày nhận phản biện 30/10/2023; ngày chấp nhận đăng 6/11/2023

Tóm tắt:

Bài báo trình bày quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ dầu từ rơm thông qua biến tính bề mặt bằng copolymer glycidyl methacrylate (GMA) và lauryl methacrylate (LMA). Để tạo ra vật liệu thân thiện môi trường, có khả năng hấp thu chọn lọc dầu cao, nhóm nghiên cứu đã tiến hành đồng trùng hợp copolymer GMA và LMA trong dung dịch, sau đó ghép copolymer này lên sợi rơm đã xử lý kiềm. Các phân tích bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy sự biến đổi rõ rệt về cấu trúc hóa học và hình thái bề mặt của rơm sau biến tính. Đặc biệt, vật liệu đạt được tính siêu kỵ nước với góc tiếp xúc lên tới 161°, đồng thời vẫn duy trì khả năng nổi tốt trên mặt nước. Kết quả thử nghiệm hấp thu dầu theo tiêu chuẩn ASTM F726-12 cho thấy, vật liệu có thể hấp thu đến 14,9 g dầu FO/g vật liệu. Vật liệu cũng thể hiện hiệu quả trong việc tách dầu khỏi mặt nước, cho thấy tiềm năng lớn trong ứng dụng xử lý sự cố tràn dầu và nước thải nhiễm dầu với chi phí thấp và hiệu suất cao.

Từ khóa: copolymer glycidylmethacrylate, góc tiếp xúc, lớp phủ polymer kỵ nước, rơm siêu kỵ nước, vật liệu hấp phụ dầu, xử lý dầu tràn.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5, 2.7

Study on the synthesis of oil adsorbent materials from straw and glycidyl methacrylate-lauryl methacrylate copolymer

Duc Manh Le^{1*}, Thi Ngọc Anh Vu¹, Hoang Nhat Huy Pham², Thi Van Dinh¹, Quang Tuyen Mai¹

¹Southern Branch of the Joint Russia - Vietnam Tropical Science and Technology Research Center, 3/2 Street, Ward 11, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Ton Duc Thang University, 19 Nguyen Huu Tho Street, Tan Hung Ward, District 7, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 3 October 2023; revised 30 October 2023; accepted 6 November 2023

Abstract:

This article presents a method for synthesising oil-adsorbent materials from rice straw through surface modification using a glycidyl methacrylate (GMA) and lauryl methacrylate (LMA) copolymer. Aiming to develop an environmentally friendly material with high oil selectivity, the authors carried out a free radical copolymerisation of GMA and LMA in solution, followed by grafting the copolymer onto alkali-treated straw fibres. Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM) analyses revealed significant changes in the chemical structure and surface morphology of the straw after modification. Notably, the resulting material exhibited superhydrophobic properties, with a water contact angle reaching up to 161°, while maintaining excellent buoyancy in water. Oil absorption test results performed in accordance with ASTM F726-12 demonstrated that the modified straw could absorb up to 14.9 g of fuel oil (FO) per gram of dry material. The material proves effective in separating oil from the water surface, confirming its strong potential for use in oil spill response and treatment of oil-contaminated wastewater with low cost and high efficiency.

Keywords: contact angle, glycidylmethacrylate copolymer, hydrophobic polymer coating, oil absorbent, oil spill treatment, superhydrophobic straw.

Classification numbers: 2.4, 2.5, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: ducmanh89@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm dầu đang là vấn đề báo động hiện nay trên thế giới, nó đến từ nhiều nguồn khác nhau, trong đó phổ biến nhất là từ hoạt động khai thác và vận chuyển dầu của con người. Tác hại của tình trạng ô nhiễm dầu đến môi trường là vô cùng nghiêm trọng, chúng sẽ tác động trực tiếp đến hệ sinh thái môi trường biển và những sinh vật biển trong vùng bị ô nhiễm [1]. Ngoài ra, chất thải dầu là những hợp chất tồn tại rất bền trong môi trường tự nhiên, khi con người tiếp xúc hoặc tiêu thụ những sinh vật biển ở vùng này sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe, gây ra những bệnh ngoài da, hô hấp hoặc thậm chí là tác nhân gây ung thư [2, 3]. Nhìn chung, nhiều phương pháp xử lý dầu đã được ứng dụng và nghiên cứu như: cơ học [4], sinh học [5], hóa học [6, 7], đốt cháy tại chỗ. Trong đó, loại bỏ dầu tràn bằng các vật liệu hấp phụ được quan tâm sử dụng nhiều hơn cả bởi tính an toàn, dễ triển khai, quá trình vận hành cho phép thu gom trực tiếp dầu từ nước mà không có tác động tiêu cực đến môi trường [8]. Phần lớn sự hấp phụ dầu thường xảy ra ở các lỗ trống vì tại đây phần diện tích bề mặt có sẵn rất lớn. Cuối cùng, các phân tử dầu bám chặt vào bề mặt bên trong các lỗ trống và bị giữ lại bên trong vật liệu. Khả năng hấp phụ dầu của vật liệu được cho là nhờ vào tác dụng của lực Van Der Waals giữa các nhóm ưa dầu và dầu nổi trên mặt nước [9, 10]. Các vật liệu hấp phụ sử dụng trong kỹ thuật này rất đa dạng, bao gồm các vật liệu hữu cơ tự nhiên như: thực vật dạng sợi, kapok, rom rạ, vật liệu hữu cơ tổng hợp (polypropylene và polyurethane hoặc những vật liệu có nguồn gốc từ khoáng vật vô cơ tự nhiên như: perlite, graphite, vermiculite, đất sét, diatomite). Nhìn chung, một vật liệu hấp phụ dầu lý tưởng cần có các đặc tính như: khả năng hấp thu cao, độ chọn lọc dầu/nước cao, độ xốp cao, khả năng nổi cao, chi phí thấp, thân thiện với môi trường.

Trong những năm gần đây, vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên được nghiên cứu và phát triển vì tính sẵn có, giá thành thấp và đa dạng [11]; các nhà khoa học đã ứng dụng nhiều phương pháp biến tính khác nhau như kiềm hóa, acetyl hóa, trùng hợp... nhằm tạo ra vật liệu có tính ứng dụng trong xử lý dầu tràn.

Rơm được coi là phụ phẩm của nông nghiệp, rẻ tiền và rất dồi dào, chúng có rất ít giá trị kinh tế, một phần nhỏ được sử dụng làm thức ăn chăn nuôi và trồng trọt, còn lại phần lớn sẽ được đốt lấy tro làm phân bón. Quá trình đốt sinh ra một lượng lớn khói bụi, gây ra ô nhiễm nguồn không khí, ảnh hưởng đến sức khỏe con người [12, 13]. Việc tìm cách sản xuất các loại vật liệu từ rơm rạ nhằm nâng cao giá trị kinh tế của chúng ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Chế tạo vật liệu hấp phụ dầu với tính chất ưa dầu/kỵ nước bằng phương pháp biến tính rơm được coi là một hướng đi mới, có nhiều tiềm năng ứng dụng. Tuy nhiên, do rơm có thành phần chủ yếu từ cellulose với các nhóm hydroxyl trên mạch cacbon, vì vậy chúng có tính ưa nước. Để chế tạo vật liệu hấp phụ dầu có tính chất ưa dầu/kỵ nước, thông thường

người ta phải biến tính bề mặt vật liệu bằng các tác nhân hóa học nhằm thu được tính chất như mong muốn.

Trong nghiên cứu của P.X. Yu và cs (2020) [14], các tác giả đã chế tạo vật liệu hấp phụ dầu bằng cách ghép polystyrene và liên kết octadecanoyl siêu kỵ nước. Tuy nhiên, vật liệu thu được có dạng bột và dễ vỡ nên khó ứng dụng trong thực tế, ngoài ra quy trình chế tạo phức tạp nên cũng hạn chế tiềm năng ứng dụng của sản phẩm.

Kế thừa các nghiên cứu trước đó của chính nhóm tác giả [15-18], trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ dầu thân thiện với môi trường trên cơ sở biến tính sợi rom bằng dung dịch poly-(GMA-co-LMA). Theo đó, nhóm epoxy của polymer nhờ khả năng phản ứng tốt sẽ tạo các liên kết cộng hóa trị bền với nhóm hydroxyl của cellulose giúp polymer bám chặt vào bề mặt vật liệu. Bên cạnh đó, các nhóm thế alkyl đóng vai trò là tác nhân tạo cho vật liệu tính chất siêu kỵ nước và ưa dầu nhằm tăng khả năng hấp thu chọn lọc dầu khỏi nước. Vật liệu hấp phụ thu được bằng phương pháp này có khả năng hấp thu dầu cao với quy trình chế tạo đơn giản, có thể áp dụng với số lượng lớn. Hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu, độ bền lớp phủ polymer kỵ nước, các tính chất kỵ nước, khả năng hấp thu dầu chọn lọc, khả năng hấp thu các loại dầu khác nhau cũng đã được nghiên cứu.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Trong bài báo này, các tác giả sử dụng các hoá chất và vật liệu sau: monome glycidylmethacrylat (GMA, 98%, Sigma Aldrich), laurylmethacrylat (LMA, 98%, Sigma Aldrich), azobisisobutyronitril (AIBN, 99%, Aladin), isopropanol (99%, Scharlau), ethylmethylketon (MEK, 99%, Scharlau), acetone (99%, Scharlau), methanol (99%, Scharlau), sodium hydroxide (98%, Trung Quốc), rom được lấy ở cánh đồng thuộc tỉnh Tiền Giang.

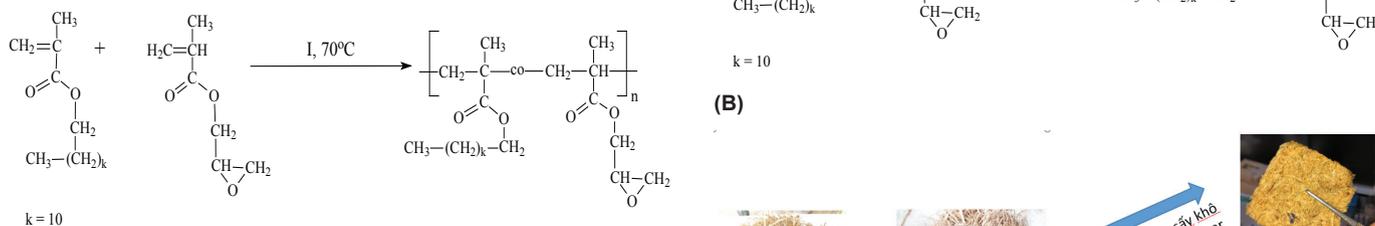
Để đánh giá khả năng hấp thu dầu của vật liệu, chúng tôi cho vật liệu hấp thu các loại dầu có độ nhớt khác nhau, bao gồm dầu hạt cải (nhãn hiệu Simply); dầu động cơ (nhãn hiệu Mobil 15W-40); dầu thô Bạch Hồ (nhiệt độ nóng chảy (mp) = 22,35°C); dầu đốt (FO) (nhiệt độ nóng chảy 22,35°C) được lấy từ Nhà máy lọc dầu Dung Quất. Độ nhớt của các loại dầu được đo bằng máy đo nhớt kế Brookfield KU-2 (Hoa Kỳ) tại Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Khối lượng riêng và độ nhớt của các loại dầu được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Khối lượng riêng và độ nhớt của các loại dầu.

Loại dầu	Khối lượng riêng g.(cm ³) ⁻¹ /nhiệt độ đo (°C)	Độ nhớt/nhiệt độ đo, (cP)/(°C)
Dầu hạt cải	0,915/20	140/25
Dầu động cơ	0,88/15	220,5/33
Dầu thô, mp=22,35°C	0,8467/20	164/33
Dầu FO, mp=22,35°C	0,991/15	255/33

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp copolymer: Copolymer GMA và LMA được tổng hợp bằng phương pháp đồng trùng hợp gốc tự do trong dung dịch. Sơ đồ quy trình tổng hợp được thể hiện trên hình 1.



Hình 1. Sơ đồ phản ứng trùng hợp copolymer poly-(GMA-co-LMA).

Chất khơi mào phản ứng là AIBN, dung môi là MEK. Phản ứng đồng trùng hợp diễn ra ở 70°C trong 24 giờ. Nồng độ monomer là 1 mol/l, tỷ lệ monomer GMA:LMA là 2,3:1. Quy trình tổng hợp và tính chất của polymer được đánh giá theo các nghiên cứu [15-18].

Chế tạo vật liệu hấp phụ dầu từ rom và dung dịch polymer poly-(GMA-co-LMA): Rom được loại bỏ tạp chất, cắt ngắn khoảng 2-3 cm, sau đó nghiền nhỏ bằng máy nghiền, sản phẩm cuối cùng có dạng hình sợi dài 0,5-3 cm. Các mẫu rom này được chia làm 2 nhóm, sau đây gọi là nhóm 1 và nhóm 2A.

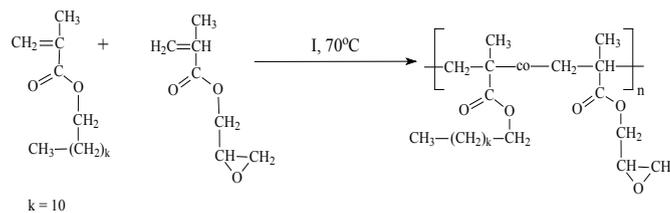
Các mẫu nhóm 2A được ngâm trong dung dịch NaOH nồng độ 10% trong 1 giờ ở nhiệt độ thường, sau đó được vớt ra và rửa lại nhiều lần bằng nước cất đến khi pH bằng 7. Vật liệu sau khi rửa sạch được sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 105°C đến khối lượng không đổi, thu được các mẫu nhóm 2.

Các mẫu rom nhóm 1 và nhóm 2 được ngâm trong dung dịch poly-(GMA-co-LMA) có nồng độ 0,5-1,5% trong dung môi MEK trong khoảng thời gian 30 phút, sau đó được vớt ra, sấy ở các nhiệt độ từ 80 đến 160°C trong 30 phút. Vật liệu biến tính sau đó được bảo quản bằng bình hút ẩm ở điều kiện nhiệt độ phòng. Quy trình chế tạo và biến tính vật liệu được thể hiện ở hình 2.

Nghiên cứu các tính chất hóa lý của vật liệu hấp phụ dầu: Hình thái bề mặt sợi rom trước và sau khi biến tính được đánh giá bằng phương pháp chụp kính hiển vi điện tử SEM S-4800 (Hitachi S-4800, Hitachi). Mẫu polymer có khả năng dẫn điện kém được làm sạch bằng dung dịch đệm 0,1 M cacodylic acid pH 7,3, sau đó được phủ một lớp kim loại Platin bằng phương pháp bốc bay chân không, lớp phủ kim loại có độ dày 50-100 Angstrom.

Phương pháp nhiệt quét vi sai được tiến hành đo với mẫu poly-(GMA-co-LMA) và các mẫu rom trước và sau khi biến tính trên máy LabSys Evo TG-DSC 1600 Setaram, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong khoảng 25÷550°C.

(A)



(B)



Hình 2. Sơ đồ phản ứng ghép mạch poly-(GMA-co-LMA) lên cellulose (A) và quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ dầu từ rom (B).

Phương pháp phổ hồng ngoại FTIR được thực hiện trên máy Perkin Elmer, model Spectrum Two, được sử dụng để đánh giá cấu trúc của cellulose trên các mẫu rom ban đầu, mẫu rom sau khi ngâm trong NaOH, mẫu rom sau khi biến tính bằng NaOH và phủ polymer GMA-co-LMA.

Nghiên cứu tính chất ưa dầu/kỵ nước của vật liệu: Tính chất kỵ nước của vật liệu hấp phụ dầu được đánh giá bằng cách đo góc tiếp xúc trên bề mặt của mẫu trước và sau khi biến tính. Góc tiếp xúc được đo trên thiết bị OCA-20ES của Hãng Data physic (Đức), trên mỗi mẫu đo ít nhất 5 điểm, thể tích giọt nước là 9 µl, các giá trị đo trên cùng mẫu lệch nhau không quá 5°, góc tiếp xúc là giá trị trung bình giữa các lần đo.

Độ hấp thu nước và hấp thu dầu được đo theo phương pháp của tiêu chuẩn ASTM 726-12. Độ hút nước của vật liệu được tiến hành như sau:

Đối với vật liệu dạng tấm: Đối với mỗi nồng độ polymer cắt 4 mẫu thử nghiệm có kích thước 6x6 cm từ mẫu có kích thước lớn hơn đã được biến tính và đặt trong bình có thể tích 4 lít và chứa nước đến 1/2 bình và đậy kín. Các thùng sau đó được đặt cố định trên bàn lắc ngang và lắc với vận tốc 150 chu kỳ/phút với biên độ lắc 2,5 cm trong thời gian 15 phút. Sau khi máy ngừng lắc, để bình ổn định trong 2 phút và bắt đầu kiểm tra độ nổi của mẫu. Tất cả những mẫu không nổi sau thử nghiệm này đều được đánh giá là không đạt tiêu chuẩn. Các mẫu nổi được vớt ra bằng vợt lưới thép,

giữ trong khoảng 30 giây để cho trôi nước trên bề mặt, sau đó mang đi cân. Độ hấp thụ nước A_w (g/g) được tính theo công thức $A_w = (m_w - m_{dry})/m_{dry}$,

trong đó: m_w là khối lượng mẫu sau khi hấp thụ nước, m_{dry} là khối lượng mẫu khô.

Đối với các mẫu vật liệu dạng xơ: Cân 4 đến 10 g vật liệu hoặc không quá 150 cm³ vật liệu hấp phụ dầu dạng xơ, cho vào bình thủy tinh 4 lít đã được rót nước đến 1/2 bình. Bình đựng được đặt lên bàn lắc hoặc thiết bị tương tự và lắc với tốc độ 150 chu kỳ/phút, biên độ 2,5 cm trong khoảng thời gian 15 phút. Kết thúc quá trình lắc giữ cho hệ thống ổn định trong 2 phút và bắt đầu quan sát. Nếu trên 10% lượng chất hấp phụ chìm dưới nước thì chất hấp phụ này không vượt qua thử nghiệm. Dùng vợt lưới vớt mẫu vật liệu ra, để cho chảy nước trong vòng 30 giây và tiến hành cân mẫu. Lượng nước hấp thụ được tính theo công thức tương tự như đối với vật liệu dạng tấm.

Các thử nghiệm khả năng hút dầu của vật liệu được chia làm thử nghiệm nhanh (ngâm mẫu trong dầu trong thời gian 15 phút) và thử nghiệm dài (ngâm mẫu trong dầu thử nghiệm trong 24 giờ). Thử nghiệm được tiến hành bằng cách ngâm mẫu có kích thước tối thiểu 13x13 cm trong chậu có chứa dầu, sao cho độ dày của lớp dầu tối thiểu là 2,5 cm. Sau thời gian thử nghiệm, dùng kẹp gấp mẫu ra khỏi dầu và giữ nguyên trong 30 giây để loại bỏ các giọt dầu không bám trên mẫu. Sau đó nhanh chóng đặt mẫu vào đĩa cân để cân và đảm bảo rằng không để rơi giọt dầu nào. Độ hấp thụ dầu A_o (g/g) của vật liệu được tính bằng số gam dầu hấp thụ trong mỗi gam vật liệu khô.

$$A_o = (m_o - m_{dry})/m_{dry}$$

trong đó: m_o là khối lượng mẫu sau khi hấp thụ dầu, m_{dry} là khối lượng mẫu khô.

Thử nghiệm khả năng hút dầu khỏi mặt nước: Rót khoảng 100 ml nước cất vào cốc 250 ml, rót thêm khoảng 30 ml dầu FO vào cốc nước, phần dầu do nhẹ hơn sẽ nổi lên

trên mặt nước. Tiếp tục thả mẫu rom đã biến tính vào cốc trên và quan sát khả năng hút dầu của vật liệu. Sau khoảng 30 phút vớt mẫu rom ra và đánh giá khả năng hấp thụ dầu khỏi mặt nước.

3. Kết quả và bàn luận

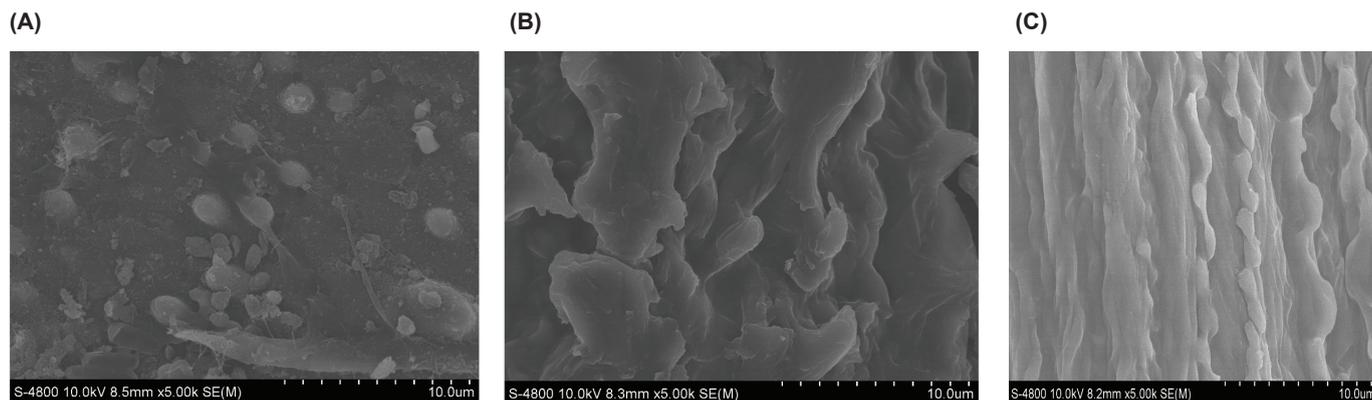
3.1. Phân tích hình chụp kính hiển vi điện tử quét

Để nghiên cứu về tính chất bề mặt của vật liệu, phương pháp SEM được tiến hành với rom qua từng giai đoạn chế tạo vật liệu (hình 3).

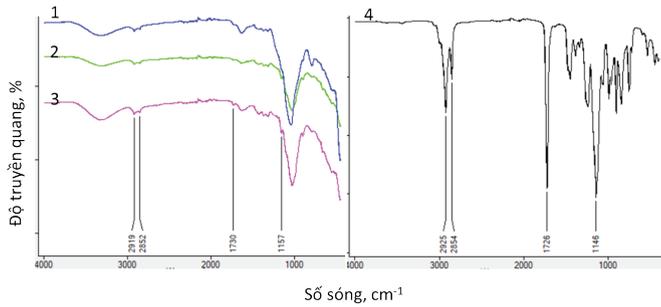
Hình 3A khảo sát bề mặt rom thô gồm cấu trúc gồm các rãnh, hạt không đồng nhất tạo thành do các thành phần tạo nên cấu trúc bề mặt rom như các lớp lignin, hemicellulose, tạp chất bề mặt. Các thành phần này được loại bỏ sau đó khi rom được ngâm trong dung dịch NaOH nồng độ 10% trong khoảng 1 giờ tạo nên bề mặt nhẵn bóng với các sợi cellulose có kích thước lớn từ việc bung nở của các bó cellulose trong cấu trúc vật liệu sau khi loại bỏ tạp chất hình 3B. Hình ảnh vi sai vật liệu sau quá trình điều chế 3C cho thấy ảnh vi mô polymer liên kết với các phân tử cellulose. Hình thái trong hình 3C cho thấy, các bề mặt sau liên kết là các bề mặt nhẵn có nghĩa là chúng đồng nhất.

3.2. Phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

Hình 4 so sánh dữ liệu phổ FTIR của mẫu polymer và 3 mẫu rom trước, sau khi xử lý. Nhận thấy rằng, trên 3 phổ đều có sự xuất hiện của 2 dải hấp thụ 3300 và 2915 cm⁻¹ lần lượt tương ứng với dao động kéo dài của nhóm OH và C-H trong cấu trúc cellulose. Các dải hấp thụ cực đại chứng minh cho dao động kéo dài O-C-O tại 1095, 1027, 1152 cm⁻¹ đều quan sát thấy trong 3 mẫu vật liệu tương ứng A, B, C. Phổ FTIR của mẫu 4B, 4C có sự khác biệt về cường độ, đặc biệt sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ 1734 cm⁻¹ (mẫu 4C) tương ứng với giao động của nhóm C=O, chứng minh sự có mặt của polymer lên bề mặt cellulose.



Hình 3. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét của: (A) Mẫu rom thô; (B) Rom sau khi xử lý trong NaOH; (C) Rom sau khi xử lý trong NaOH và biến tính bởi poly-(GMA-co-LMA).



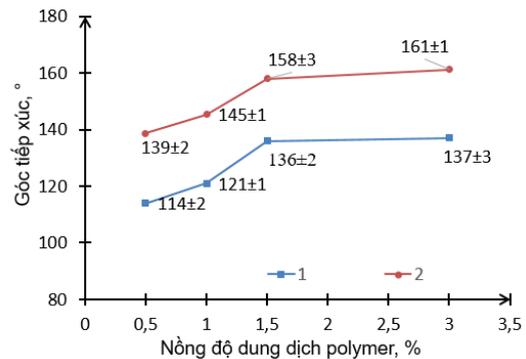
Hình 4. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của: 1) Mẫu rơm ban đầu; 2) Mẫu rơm xử lý trong NaOH; 3) Mẫu rơm xử lý trong NaOH và phủ polymer poly-(GMA-co-LMA); 4) Mẫu polymer poly-(GMA-co-LMA).

3.3. Phân tích nhiệt trọng lượng

Từ kết quả phân tích TGA ở hình 5 thấy rằng, thay đổi đáng kể được quan sát ở các đường phân tích nhiệt trọng của mẫu biến tính. Cả 3 mẫu đều quan sát thấy khối lượng không đáng kể bắt đầu mất đi trong khoảng 80-89°C, tương ứng với 4,4-5,9% khối lượng hơi nước còn giữ lại trong mẫu. Tiếp theo diễn ra quá trình phân hủy cellulose, ở mẫu rơm thô nhiệt độ phân hủy là 307,89°C tương ứng với khối lượng giảm đi 49,95%. Đối với mẫu xử lý trong NaOH và biến tính trong poly-(GMA-co-LMA), nhiệt độ phân hủy cao hơn mẫu rơm thô (335,90°C với mẫu B, 337,54°C mẫu C), khối lượng hao hụt của mẫu B và C tương ứng là 74,48 và 69,24%. Ngoài ra, trong mẫu vật liệu sau biến tính bằng poly-(GMA-co-LMA) không quan sát thấy điểm phân hủy nhiệt của polymer, điều này có thể liên quan đến lượng polymer phủ trên mẫu không đáng kể so với khối lượng mẫu rơm sau khi xử lý.

3.4. Phân tích khả năng kỵ nước

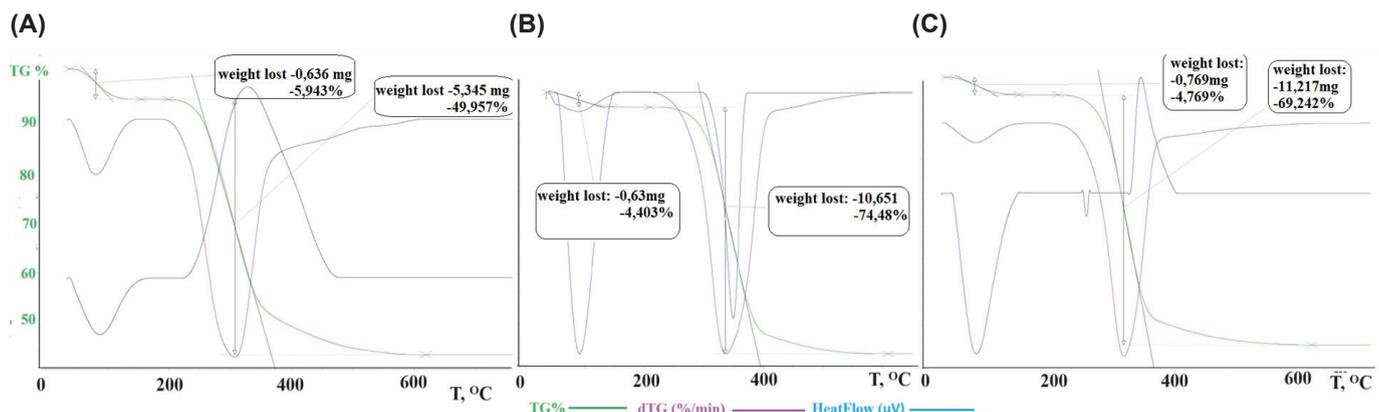
Để đánh giá quy trình biến tính vật liệu phù hợp, các mẫu rơm trước và sau khi xử lý trong dung dịch NaOH đã được sử dụng để biến tính trong dung dịch poly-(GMA-co-LMA) với nồng độ khác nhau.



Hình 6. Sự thay đổi góc tiếp xúc trên bề mặt mẫu rơm theo nồng độ dung dịch polymer. 1: Rơm thô biến tính trong poly-(GMA-co-LMA); 2: Mẫu rơm xử lý trong NaOH và biến tính trong poly-(GMA-co-LMA).

Kết quả phân tích hình 6 cho thấy, sau khi biến tính trong dung dịch polymer, cả 2 loại mẫu đều đạt được trạng thái kỵ nước với góc tiếp xúc lớn hơn 100°. Khi tăng nồng độ dung dịch từ 0,5 đến 3%, góc tiếp xúc cũng tăng lên đáng kể. Đặc biệt ở nồng độ dung dịch polymer 1,5 và 3%, góc tiếp xúc trên các mẫu nhóm 1 đạt lần lượt 136 và 138°, các mẫu nhóm 2 đạt trạng thái siêu kỵ nước (góc tiếp xúc $\geq 150^\circ$). Các mẫu nhóm 2 đạt trạng thái siêu kỵ nước sau khi phủ polymer là nhờ sự gia tăng về độ nhám bề mặt của các bó sợi cellulose sau khi chúng được xử lý trong dung dịch NaOH. Như đã nói ở trên (hình 3), sau khi xử lý trong dung dịch NaOH, các thành phần hữu cơ trên sợi rơm bị phân hủy và để lộ ra các bó sợi cellulose với bề mặt xù xì khiến độ nhám bề mặt tăng lên đáng kể.

Việc tăng tính chất kỵ nước của vật liệu đồng thời cũng làm giảm độ hút nước của chúng (bảng 2). Kết quả ở bảng 2 cho thấy, đối với các mẫu rơm chưa biến tính, nhờ tính chất ưa nước vốn có, chúng nhanh chóng dính ướt và chìm xuống đáy cốc. Đối với các mẫu rơm biến tính trong dung dịch polymer nhưng không qua xử lý NaOH, độ hút nước



Hình 5. Phân tích nhiệt trọng lượng của các mẫu. (A) Mẫu rơm ban đầu; (B) Mẫu rơm sau khi xử lý trong NaOH; (C) Rơm sau khi xử lý bằng NaOH và biến tính trong poly-(GMA-co-LMA).

đạt 5,53-6,23 g/g và lượng mẫu chìm dưới đáy cốc chiếm 12,73-13,53%. Như vậy, các mẫu này không vượt qua được thử nghiệm đánh giá độ nổi theo tiêu chuẩn ASTM 726-12, do có lượng mẫu chìm sau thử nghiệm lớn hơn 10%.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm độ hút nước và độ nổi của vật liệu theo tiêu chuẩn ASTM 726-12.

Nồng độ dung polymer biến tính (%)	Độ hút nước của vật liệu (g/g)		Lượng mẫu chìm (%)	
	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 1	Mẫu 2
0	Mẫu chìm hoàn toàn			
0,5	6,23	0,79	13,53	0,27
1,0	5,96	0,60	13,79	0,04
1,5	5,53	0,59	12,73	0,03

Ngược lại, các mẫu rom nhóm 2 sau khi ghép polymer, ta nhận thấy sự giảm rõ rệt về lượng nước hấp thu và lượng mẫu chìm sau khi thử nghiệm so với các mẫu nhóm 1. Như vậy, các mẫu nhóm 2 đều vượt qua thử nghiệm với lượng nước hấp thu từ 0,59 đến 0,79 g/g và lượng mẫu chìm $0,27 \pm 0,03\%$. Việc các sợi rom có bề mặt đạt tính chất siêu kỵ nước khiến giảm đáng kể khả năng bám dính của nước lên bề mặt và nước thấm thấu vào bên trong các bó sợi cellulose. Bên cạnh đó, các sợi rom sau khi xử lý trong NaOH và sấy khô sẽ đan xen vào nhau tạo thành các khối xộp, điều này làm gia tăng khả năng lưu trữ dầu bên trong đồng thời cũng giảm diện tích bề mặt tiếp xúc của vật liệu với nước. Các thử nghiệm tiếp theo về khả năng hút dầu của vật liệu sẽ được thực hiện trên các mẫu nhóm 2.

3.5. Phân tích khả năng hút dầu

Để đánh giá độ hút dầu của vật liệu, mẫu rom sau khi biến tính đã được ngâm các loại dầu có độ nhớt và khối lượng riêng khác nhau và đo lượng dầu hấp thu được theo thời gian ngâm mẫu. Từ kết quả thử nghiệm cho thấy, hệ số hấp thu dầu tối đa của vật liệu thay đổi trong khoảng từ 6,1 đến 14,9 g/g tùy thuộc vào khối lượng riêng và độ nhớt của từng loại dầu (bảng 3).

Bảng 3. Đánh giá khả năng hấp thu các loại dầu khác nhau của vật liệu hấp.

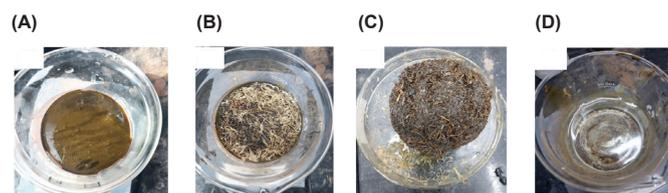
Loại dầu	Thời gian thử nghiệm						
	0 phút	5 phút	10 phút	30 phút	60 phút	4 giờ	24 giờ
Dầu hạt cải	0	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Dầu thô	0	5,5	5,4	5,7	5,9	5,7	6,1
Dầu động cơ	0	8,0	10,4	10,7	11,0	11,3	11,7
Dầu FO	0	5,6	13,1	12,5	13,7	13,9	14,9

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, đối với các mẫu dầu có khối lượng riêng và độ nhớt thấp và trung bình (dầu hạt cải) thì lượng dầu hấp thu nhanh chóng bão hòa sau 5-10 phút ngâm mẫu, tiếp tục thử nghiệm thì đều không thấy sự gia tăng đáng kể về khối lượng dầu hấp thu. Ngược lại, đối với các mẫu dầu nặng, có độ nhớt và khối lượng riêng cao (dầu thô, dầu FO và dầu động cơ), trong khoảng thời gian thử

thử nghiệm, tốc độ hấp thu dầu của vật liệu diễn ra chậm hơn và chúng cần nhiều thời gian hơn để lượng dầu hấp thu có thể đạt tối đa. Khối lượng dầu hấp thu được của vật liệu phụ thuộc nhiều vào khối lượng riêng và độ nhớt của chúng. Dầu hạt cải và dầu thô có khối lượng riêng và độ nhớt thấp nhất nên khối lượng dầu hấp thu của vật liệu chỉ đạt lần lượt là 6,8 và 6,1 g/g. Khi khối lượng riêng của vật liệu tăng thì đối với cùng lượng thể tích dầu hấp thu được, khối lượng dầu cũng tăng theo.

Bên cạnh đó, độ nhớt của dầu cao cũng sẽ giúp dầu bám dính vào các sợi vật liệu hấp thu tốt hơn, lớp màng dầu tạo thành trên bề mặt vật liệu cũng dày hơn, vì vậy, lượng dầu thu được sẽ lớn hơn. Điều này giải thích lý do tại sao mặc dù dầu động cơ có khối lượng riêng thấp hơn khối lượng riêng của dầu hạt cải, tuy nhiên do dầu động cơ có độ nhớt cao hơn của dầu hạt cải (bảng 1), nên lượng dầu động cơ mà vật liệu hấp thu được đạt đến 11,7 g/g, cao hơn so với dầu hạt cải là 6,8 g/g. Như vậy, trong trường hợp sử dụng vật liệu để thu gom các loại dầu có độ nhớt cao như dầu FO, dầu động cơ thì thời gian ngâm mẫu cần lâu hơn so với các loại dầu nhẹ khác.

Hình 7 mô tả thí nghiệm kiểm tra khả năng tách dầu khỏi nước của tấm vật liệu hấp phụ sau khi biến tính. Từ kết quả khảo sát thấy rằng, đối với mẫu rom đã biến tính, khi thả lên bề mặt chất lỏng thì mẫu nổi và từ từ hấp thu dầu vào trong. Sau khoảng thời gian 30 phút thì lượng dầu trên mặt nước đã được hấp thu hoàn toàn (hình 7D). Như vậy, nhờ việc biến tính bằng dung dịch polymer poly-(GMA-co-LMA), chúng tôi đã chế tạo được loại vật liệu hấp phụ dầu từ nguồn nguyên liệu sẵn có và rẻ tiền là rom. Loại vật liệu này có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng xử lý các sự cố dầu tràn và nước thải nhiễm dầu.



Hình 7. Thử nghiệm khả năng hút dầu FO khỏi mặt nước của vật liệu. (A) Cốc nước chứa dầu FO trên bề mặt; (B) Thả mẫu rom trên bề mặt dầu; (C) Mẫu rom sau khi hấp thu dầu; (D) Nước sau khi đã tách dầu.

4. Kết luận

Các sự cố tràn dầu và nước thải nhiễm dầu thường gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và hệ sinh thái khu vực ô nhiễm. Việc phát triển một loại vật liệu xử lý dầu tràn thân thiện với môi trường và chi phí thấp ngày càng trở nên cấp thiết. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo vật liệu hấp phụ dầu được chế tạo từ rom thông qua việc tạo lớp phủ polymer poly-(GMA-co-LMA) siêu kỵ nước lên bề mặt các sợi rom. Vật liệu thu được sau khi biến tính, nhờ có lớp phủ polymer chứa nhóm alkyl mạch dài

ura dầu/ky nước, vì vậy đã mang lại tính chất siêu kỵ nước với góc tiếp xúc đạt đến 161°. Bên cạnh đó, vật liệu cũng thể hiện khả năng hút dầu đạt đến 14,9 g/g đối với dầu FO. Ngoài ra, vật liệu cũng cho thấy khả năng tách dầu khỏi mặt nước một cách hiệu quả, chứng minh tiềm năng ứng dụng của vật liệu trong xử lý các sự cố tràn dầu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh theo hợp đồng số 56/2021/HĐ-QKHCN ngày 29/12/2021. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Hamidi, M.A. Makarem, M.R. Rahimpour (2023), "Generation and characteristics of mineral oils and hydrocarbons wastewater from petroleum industries", *Advanced Technologies in Wastewater Treatment*, pp.1-27, DOI: 10.1016/B978-0-323-99916-8.00003-1.
- [2] S. Miko (2021), "Community health impacts after a jet fuel leak contaminated a drinking water system: Oahu, Hawaii, November 2021", *Journal of Water and Health*, **21(7)**, pp.956-971, DOI: 10.2166/wh.2023.109.
- [3] A. Bronnert, M. Castegnaro (2007), "Genotoxic activity and induction of biotransformation enzymes in two human cell lines after treatment by Erika fuel extract", *Environ. Toxicol. Phar.*, **23(1)**, pp.89-95, DOI: 10.1016/j.etap.2006.07.006.
- [4] N. Mahesh, K.N. Baluprithviraj, G. Sudha, et al. (2023), "Implementation of Bluetooth based boat system to clean oil spill in Coastline", *2023 International Conference on Innovative Data Communication Technologies and Application (ICIDCA)*, pp.936-940, DOI: 10.1109/ICIDCA56705.2023.10099537.
- [5] P. Alvernia (2021), "The use of bioremediation technology on oil-contaminated soil", *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **755**, DOI: 10.1088/1755-1315/755/1/012061.
- [6] Y.K. Adofo, E. Nyankson, B.A. Tuffour (2022), "Dispersants as an oil spill clean-up technique in the marine environment: A review", *Heliyon*, **8(8)**, DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10153.
- [7] D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, et al. (2011), "Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks", *Chem. Eng. J.*, **172(1)**, pp.306-311, DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.114.
- [8] A. Zaker, Z.Y. Chen (2023), "An efficient superhydrophobic sludge-based activated char sponge for oil/water separation", *Bioresource Technology Reports*, **21**, DOI: 10.1016/j.biteb.2023.101373.
- [9] M.O. Adebajo, R.L. Frost, J.T. Klopogge, et al. (2003), "Porous materials for oil spill clean up: A review of synthesis and absorbing properties", *J. Porous Mat.*, **10**, pp.159-170, DOI: 10.1023/A:1027484117065.
- [10] C.P. Karan, R.S. Regasamy, D. Das (2011), "Oil spill cleanup by structured fibre assembly", *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, **36(2)**, pp.190-200.
- [11] N.T. Tung, N.T. Duc, P.T.T. Ha, et al. (2022), "The graft copolymerization of butyl acrylate and lauryl methacrylate onto sawdust: Potential materials for oil spill cleanup", *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, **46**, pp.385-394, DOI: 10.1007/s40995-022-01282-w.
- [12] R.R. Romasanta (2017), "How does burning of rice straw affect CH₄ and N₂O emissions? A comparative experiment of different on-field straw management practices", *Agriculture, Ecosystems & Environment*, **239**, pp.143-153, DOI: 10.1016/j.agee.2016.12.042.
- [13] K. Daljeet, N.K. Bhardwaj, R.K. Lohchab (2016), "Prospects of rice straw as a raw material for paper making", *Waste Management*, **60**, pp.127-139, DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.001.
- [14] P.X. Yu, X. Wang, K.M. Zhang, et al. (2020), "Continuous purification of simulated wastewater based on rice straw composites for oil/water separation and removal of heavy metal ions", *Cellulose*, **27**, pp.5223-5239, DOI: 10.1007/s10570-020-03135-4.
- [15] E. Bryuzgin, V. Klimov, M.D. Le, et al. (2020), "The superhydrophobic state stability of coatings based on copolymers of glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates on cotton fabric surface", *Fibers and Polymers*, **21(5)**, pp.1032-1038, DOI: 10.1007/s12221-020-9741-y.
- [16] E.V. Bryuzgin, V.V. Klimov, M.D. Le, et al. (2017), "Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface", *Surface Innovations*, **5(3)**, pp.147-153, DOI: 10.1680/jsuin.17.00012.
- [17] V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, M.D. Le, et al. (2016), "An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface", *Polymer Science Series D*, **9(4)**, pp.364-367, DOI: 10.1134/S1995421216040080.
- [18] O.V. Kolyaganova, V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, et al. (2022), "Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **139(7)**, DOI: 10.1002/app.51636.