

XỬ LÝ DẦU TRÀN DƯA VÀO CẤU TRÚC TRICHOME TRÊN BỀ MẶT LÁ DƯƠNG XỈ

Nghiên cứu và phát triển các vật liệu mới có khả năng xử lý dầu tràn hiệu quả luôn là hướng nghiên cứu trọng tâm đối với ngành công nghiệp dầu mỏ trên thế giới. Nhiều công trình đã được triển khai nhằm đưa ra các giải pháp khác nhau, từ việc sử dụng quy trình thiêu hủy có kiểm soát đến sử dụng các vật liệu hấp thu có diện tích bề mặt riêng lớn. Tuy nhiên hầu hết các vật liệu tổng hợp thương mại ở thời điểm hiện tại không chỉ tỏ ra kém hiệu quả khi hấp thu dầu mà còn có nguy cơ gây ra các vấn đề môi trường thứ cấp. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hendrik Hölscher thuộc Viện Công nghệ Karlsruhe (Viện Công nghệ vi cấu trúc, Đức) đã đề nghị sử dụng lá dương xỉ *Salvinia molesta* với cấu trúc trichome đặc biệt trên bề mặt nhằm xử lý dầu tràn. Lá dương xỉ *Salvinia molesta* với bề mặt sở hữu đồng thời hai đặc tính siêu kỵ nước và ái dầu cho phép dễ dàng tách dầu ra khỏi nước, đồng thời thân thiện với môi trường và có giá thành thấp, vì vậy hoàn toàn có thể trở thành một vật liệu xử lý dầu hứa hẹn trong tương lai gần.

Vật liệu xử lý dầu tràn truyền thống

Cho đến thời điểm hiện tại, dầu thô vẫn là nguồn nhiên liệu chính cho rất nhiều ngành công nghiệp nặng, đặc biệt là công nghiệp hóa chất. Ước tính trong năm 2016, lượng tiêu thụ dầu và các sản phẩm từ dầu mỏ có thể đạt mức 94 triệu thùng mỗi ngày. Chính nhu cầu khổng lồ về dầu trên toàn cầu đã dẫn đến rất nhiều vấn đề về ô nhiễm dầu. Gần như tất cả các quá trình khai thác, vận chuyển, gia công, lưu trữ và sử dụng dầu luôn ẩn chứa nguy cơ tràn dầu [1], vốn có thể gây ra các thảm họa về môi trường và sức khỏe cộng đồng nghiêm trọng. Trước tình hình trên, rất nhiều nghiên cứu đã được triển khai trong những năm gần đây nhằm tìm ra các phương pháp mới để xử lý dầu tràn và nước thải chứa dầu [2, 3].

Thật vậy, những phương pháp truyền thống để xử lý tràn dầu như phân tán hóa học hoặc thiêu hủy có kiểm soát thường gây ra các vấn đề ô nhiễm thứ cấp [4]. Ngược lại, hấp thu chọn lọc đang được nhiều nhà khoa học mong chờ như một hướng đi mới có thể loại bỏ hiệu quả dầu trong nước. Điều đáng tiếc là trong các sự cố tràn dầu, nhất là tràn dầu ra biển, khối lượng nước bên cạnh dầu thường rất lớn, trong khi hầu hết các chất hấp thu dùng để thu hồi dầu tràn lại hấp thu cả các phân tử nước, khiến cho dung lượng hấp thu của vật liệu nhanh chóng đạt cực đại và lượng dầu thu hồi được trở nên không đáng kể. Để vượt qua vấn đề này, vật liệu hấp thu xử lý dầu cần có những tính chất thẩm ướt đặc biệt, không hút nước nhưng lại hút dầu tốt. Nói cách khác, vật liệu phải đồng thời vừa có tính siêu kỵ nước, vừa có tính ái dầu [5, 6]. Một vài nghiên cứu đã đề nghị sử dụng các vật liệu mới như bọt biển polymer, mạng lưới kim loại hoặc khung sợi phủ kim loại, oxide kim loại, các hợp chất nano silicon [7, 8]... Tuy nhiên, những vật liệu này vẫn tạo ra nguy cơ gây hại cho môi trường trong quá trình sản xuất, sử dụng cũng như không đáp ứng đủ tiêu chuẩn kinh tế để thương mại [9].

Thế hệ vật liệu mới có nguồn gốc tự nhiên

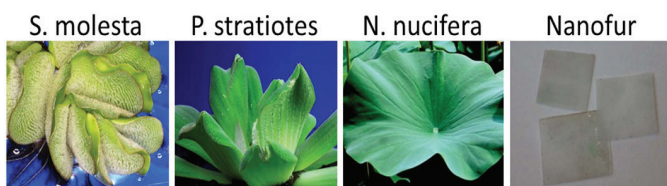
Khuynh hướng sử dụng các phương pháp thân thiện môi trường lấy cảm hứng từ tự nhiên hoặc dựa trên các vật liệu sinh học đang được xem là một giải pháp hứa hẹn cho mục tiêu tách dầu ra khỏi nước [10, 11]. Tuy nhiên, như đã đề cập ở trên, các vật liệu sinh học dùng để dọn dẹp dầu như mặt cửa, rơm lúa mì, sợi bông hoặc thực vật thủy sinh lại hấp thu đồng thời cả dầu và nước [12, 13]. Gần đây, người ta nhận thấy, những thực vật sở hữu bề mặt trichome siêu kỵ nước ("trichome" xuất phát từ tiếng Hy Lạp, nghĩa là "lông") nhằm chỉ những cấu trúc lông tơ có trên thực vật, tảo, địa y) như lá dương xỉ *Salvinia molesta* (một loại cỏ nổi thủy sinh) và rau diếp *Pistia stratiotes* hoàn toàn có thể trở thành những vật liệu xử lý dầu chọn lọc [14, 15]. Hai loại thực vật này đều có nguồn gốc từ châu Phi và đã lan rộng khắp các vùng nhiệt đới cũng như cận nhiệt đới trên thế giới, nơi chúng tiếp tục sinh sôi nảy nở và trở thành một thực vật gây hại ngoại lai. Cả *Salvinia molesta* và *Pistia stratiotes* vì vậy rất dễ dàng tìm thấy trong tự nhiên. Trước đây, chúng đã được nhiều nghiên cứu đề nghị sử dụng như những vật liệu xử lý các chất độc vô cơ (kim loại nặng) hoặc xử lý hiện tượng phú dưỡng trong nước (loại bỏ nitrate và phosphate). Ứng dụng thu hồi dầu tràn tiếp tục là một hướng nghiên cứu mới trên loại vật liệu này.



Hình 1: cấu trúc lông trichomes trên bề mặt thực vật

Tính siêu kỵ nước vốn là đặc điểm của nhiều bề mặt sinh học, xuất phát từ sự kết hợp giữa bề mặt kỵ nước (như sáp) và những thành phần cấu trúc trên bề mặt ở cấp độ nano hoặc micro. Khi bề mặt thực vật được che phủ bởi một lớp sáp kỵ nước, thực vật sẽ được bảo vệ khỏi sự mất nước, tổn thương cơ học hoặc các quá trình phân hủy bằng nước [16]. Lá sen là một ví dụ điển hình, nhờ vào cấu trúc bề mặt phân tầng với 2 mức độ (bao gồm các hệ bơm vi mô hình thành từ cấu trúc gai nhú lồi, được phủ bởi các tinh thể sáp nano), lá sen vừa sở hữu tính siêu kỵ nước, vừa có khả năng tự làm sạch rất hiệu quả. Vì vậy, khi phát hiện lá *Salvinia* và *Pistia* sở hữu kiến trúc bề mặt phân tầng 3 mức độ phức tạp, với những phần tử trichome trên *Salvinia* và *Pistia* có độ cao khoảng vài trăm micron, chứa các tế bào lồi cấp độ micro chống lấp trên các tinh thể nano sáp [17], người ta nhận thấy tiềm năng tách dầu ra khỏi nước của hai loại thực vật này. Tiềm năng này không chỉ dựa vào tính siêu kỵ nước của hai loài thực vật mà còn dựa vào tính thấm ướt cao của bề mặt chúng đối với các chất lỏng có sức căng bề mặt thấp như dầu, kết hợp với hoạt động mao dẫn trong khe hở giữa các trichome. Bên cạnh khả năng chống thấm nước, những lá phủ trichome có thể giữ một lớp không khí bên trên bề mặt, cho phép chúng nổi trên nước cũng như đảm bảo sự sống của lá khi chúng bị kéo xuống nước [18].

Một vài nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm khả năng hấp thu dầu của bột lá khô *Salvinia molesta* và *Pistia stratiotes* [14]. Tuy nhiên những chiếc lá dưới dạng bột khô lại dễ mất đi tính siêu kỵ nước, và vì vậy, tương tự như những chất hấp thu sinh học khác, chúng lưu trữ một lượng nước đáng kể. Ngoài ra, trên quan điểm khoa học, mặc dù tác động của các lớp lông phân tầng (trichome) đối với tính chống thấm nước đã được nghiên cứu nhiều, vai trò của chúng trong khả năng hấp thu dầu của lá vẫn chưa được làm rõ. Loài ong hút dầu hoa thông qua những chiếc chân và bụng nhiều lông của chúng là một ví dụ điển hình cho khả năng hấp thu dầu của các cấu trúc trichome. Chính vì vậy, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hendrik Hölscher [19] thuộc Viện Công nghệ Karlsruhe (Viện Công nghệ vi cấu trúc, Đức) đã tiến hành nghiên cứu mức độ hiệu quả của quá trình xử lý dầu trên các loài thực vật khác nhau, bao gồm cỏ thủy sinh *Salvinia molesta*, rau diếp *Pistia stratiotes*, lá sen *Nelumbo nucifera* cũng như các vật liệu tổng hợp khác (hình 2) nhằm tìm hiểu sự ảnh hưởng của cấu trúc trichome trên bề mặt đến khả năng hấp thu dầu của chúng.

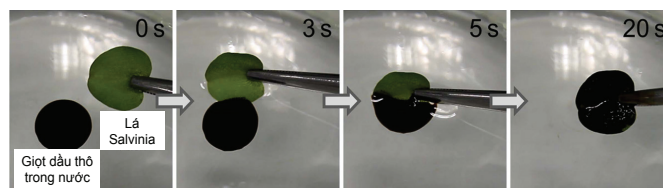


Hình 2: hình ảnh của cỏ dương xỉ thủy sinh *Salvinia molesta*, rau diếp *Pistia stratiotes*, lá sen *Nelumbo nucifera* và vật liệu hấp thu tổng hợp Nanofur

Khả năng hấp thu dầu của lá dương xỉ *Salvinia molesta*

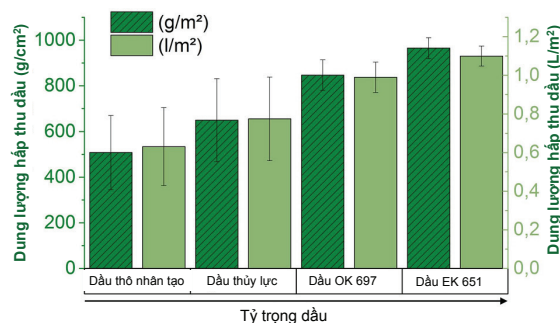
Đầu tiên, nhóm nghiên cứu của giáo sư Hölscher chọn lọc lá của *Salvinia molesta*, *Pistia stratiotes* và *Nelumbo nucifera* từ vườn thực vật của Đại học Bonn. Các mẫu lá này được rửa qua nước cất và sử dụng ngay hoặc được sấy 1 lần trong chân không rồi đem vào sử dụng. Khả năng hấp thu dầu được định lượng thông qua hai đại lượng: khối lượng dầu trên 1 đơn vị thể tích lá (g/m^2) và khối lượng dầu trên 1 đơn vị khối lượng lá (mg/mg).

Hình 3 minh họa kết quả khảo sát định tính khả năng hấp thu dầu của lá *Salvinia molesta* đối với dầu thô trong nước. Lá *Salvinia molesta* được nhúng vào trong một hệ dầu - nước. Trong vòng vài giây, mẫu lá hút hoàn toàn giọt dầu thô, nhờ vào sự kết hợp giữa tính ái dầu và kỵ nước của bề mặt lá. Sau 30 giây, lượng dầu hấp thu đạt cực đại và được giữ lại trong lá trong vài ngày cho đến khi lá bị phân hủy dần. Khảo sát định tính này chính là minh chứng đầu tiên cho khả năng xử lý dầu hiệu quả của lá *Salvinia molesta*.



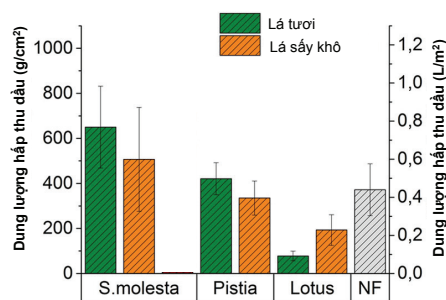
Hình 3: khảo sát định tính khả năng hút dầu của lá *Salvinia molesta*

Để tiếp tục kiểm tra khả năng hấp thu chọn lọc các loại dầu khác nhau, Hölscher và các cộng sự đã thực hiện thí nghiệm đo độ hấp thu của mẫu lá *Salvinia molesta* đối với 4 loại dầu: dầu thô nhân tạo PAE15805, dầu thủy lực Total Azolla ZS, dầu thô MIRO OK 679 và MIRO EK 651. Kết quả trong hình 4 cho thấy, tỷ trọng của dầu càng lớn, độ nhớt của dầu càng tăng thì độ hấp thu dầu của lá càng cao. Cụ thể, hàm lượng dầu thô nhân tạo PAE15805 trong lá chỉ đạt $630,0 \text{ ml}/\text{m}^2$ tương ứng với độ nhớt thấp nhất của dầu, ngược lại dầu EK 651 với độ nhớt cao nhất được lưu lại trong lá với hàm lượng rất cao ($1099,6 \text{ ml}/\text{m}^2$). Rõ ràng lá *Salvinia molesta* có thể hấp thu nhiều loại dầu khác nhau và mức độ hấp thu phụ thuộc vào đặc tính vật lý của dầu.



Hình 4: so sánh khả năng hấp thu dầu của lá *Salvinia molesta* đối với 4 loại dầu khác nhau

Trong giai đoạn tiếp theo của nghiên cứu, Hölscher và các cộng sự tập trung vào mức độ ảnh hưởng của cấu trúc sợi lông trichome trên bề mặt lá đối với đặc tính hút dầu. Lần lượt các loại lá và chất hấp thu nhân tạo được sử dụng cho quá trình xử lý dầu thủy lực trong nước. Hình 5 trình bày hình thái bề mặt của các loại lá, trong đó, *Salvinia molesta* sở hữu cấu trúc lông trichome phân cấp phức tạp, *Pistia stratiotes* có bề mặt lông đơn giản, *Nelumbo nucifera* thì sở hữu các sợi gai nhỏ, còn chất hấp thu nhân tạo thì có hình thái bao gồm các sợi một chiều đan xen chằng chịt. Khi tiếp xúc với dầu thủy lực, mẫu lá *Salvinia molesta* cho thấy khả năng hấp thu cao nhất, cả ở dạng lá tươi hoặc đã sấy khô. Bề mặt *Nelumbo nucifera* gần như không hấp thu dầu hiệu quả, chúng tỏ bề mặt gai nhọn của lá sen chỉ đem lại tính chất kỵ nước, khả năng hấp thu dầu hoàn toàn phụ thuộc vào cấu trúc lông trichome của *Salvinia molesta*. Cụ thể, theo Hölscher, độ hấp thu dầu cao của các sợi trichome đến từ các mối liên kết trên đầu các sợi lông. Ở dương xỉ *Salvinia molesta*, các sợi trichome có đầu tụ lại và kết nối lẫn nhau, từ đó làm giảm độ dẻo cong của sợi lông, giúp các sợi lông có thể đứng thẳng, đảm bảo diện tích tiếp xúc lớn giữa lông và liên bề mặt dầu/khí. Khi đó, khoảng không gian giữa các đầu trichome của *Salvinia molesta* có thể đóng vai trò như các vùng không gian lưu trữ dầu, nhờ vậy đem lại khả năng hấp thu dầu rất đáng kể.



Hình 5: so sánh khả năng hấp thu dầu thủy lực của các loại lá *Salvinia molesta*, *Pistia stratiotes*, sen *Nelumbo nucifera* (lotus) và vật liệu tổng hợp nanofur (NF)

Tóm lại, những kết quả trên khẳng định tiềm năng xử lý dầu của lá *Salvinia molesta* cũng như các loại thực vật có kiến trúc trichomes tương tự. Bên cạnh đó, giá thành thấp và mức độ phong phú cao trong tự nhiên cũng là những điểm mạnh khiến *Salvinia molesta* hoàn toàn có thể trở thành vật liệu xử lý tràn dầu hứa hẹn trong tương lai gần.

Lê Tiến Khoa (tổng hợp)

Tài liệu tham khảo

- [1] J. Whitfield (2003), "How to clean a beach", *Nature*, **422**, pp.464-466.
- [2] R. Wahi, L. Chuah, T. Choong, Z. Ngaini, M. Nourouzi (2013), "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: an overview", *Sep. Purif. Technol.*, **113**, pp.51-63.

- [3] W. Cornwall (2015), "Deepwater Horizon: after the oil", *Science*, **348**, pp.22-29.
- [4] R. C. Prince (2015), "Oil spill dispersants: boon or bane?", *Environ. Sci. Technol.*, **49**, pp.6376-6384.
- [5] H.M. Chol, R.M. Cloud (1992), "Natural sorbents in oil spill cleanup", *Environ. Sci. Technol.*, **26**, pp.772-776.
- [6] A. Solga, Z. Cerman, B.F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott (2007), "The dream of staying clean: lotus and biomimetic surfaces", *Bioinsp. Biomim.*, **2**, pp.126-134.
- [7] B. Wang, J. Li, G. Wang, W. Liang, Y. Zhang, L. Shi, Z. Guo, W. Liu (2013), "Methodology for robust superhydrophobic fabrics and sponges from in situ growth of transition metal/metal oxide nanocrystals with thiol modification and their applications in oil/water separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, pp.1827-1839.
- [8] S. Sabir (2015), "Approach of cost-effective adsorbents for oil removal from oily water", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **45**, pp.1916-1945.
- [9] L. Wu, J. Zhang, B. Li, A. Wang (2014), "Mechanical- and oil-durable superhydrophobic polyester materials for selective oil absorption and oil/water separation", *J. Colloid Interface Sci.*, **413**, pp.11-27.
- [10] M.N. Kavalenka, A. Hopf, M. Schneider, M. Worgull, H. Hölscher (2014), "Wood-based microhaired superhydrophobic and underwater superoleophobic surfaces for oil/water separation", *RSC Adv.*, **4**, pp.31079-31083.
- [11] H.C. Yang, K.J. Liao, H. Huang, Q.Y. Wu, L.S. Wan, Z.K. Xu (2014), "Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation", *J. Mater. Chem.A*, **2**, pp.10225-10230.
- [12] T.R. Annunziato, T.H.D. Sydenstricker, S.C. Amico (2005), "Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills", *Mar. Pollut. Bull.*, **50**, pp.1340-1346.
- [13] D. Li, F.Z. Zhu, J.Y. Li, P. Na, N. Wang (2012), "Preparation and characterization of cellulose fibers from corn straw as natural oil sorbents", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, pp.516-524.
- [14] X. Yang, S. Chen, R. Zhang (2014), "Utilization of two invasive free-floating aquatic plants (*Pistia stratiotes* and *Eichhornia crassipes*) as sorbents for oil removal", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, pp.781-786.
- [15] A.M. Abd-Elmaby, M.A. Egorov (2012), "Efficiency of different particle sizes of dried *Salvinia* natans in the removing of Cu(II) and oil pollutions from water", *J. Water Chem. Technol.*, **34**, pp.143-146.
- [16] E. Witka-Jezewska, J. Hupka (2003), "Investigation of oleophilic nature of straw sorbent conditioned in water", *Spill Sci. Technol. Bull.*, **8**, pp.561-564.
- [17] K. Koch, W. Barthlott (2009), "Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials", *Phil. Trans. R. Soc. A*, **367**, pp.1487-1509.
- [18] M.J. Mayser, H.F. Bohn, M. Reker, W. Barthlott (2014), "Measuring air layer volumes retained by submerged floating ferns *Salvinia* and biomimetic superhydrophobic surfaces Beilstein", *J. Nanotechnol.*, **5**, pp.812-821.
- [19] C. Zeiger, I.C. Rodrigues da Silva, M. Mail, M.N. Kavalenka, W. Barthlott, H. Hölscher (2016), "Microstructures of superhydrophobic plant leaves - inspiration for efficient oil spill cleanup materials", *Bioinsp. Biomim.*, **11**, pp. 056003 (1-9).