

Nghiên cứu đánh giá khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn của màng nhựa trên cơ sở tinh bột sắn và nhựa poly(butylene adipate-co-terephthalate) theo phương pháp định lượng CO₂ sinh ra

Vũ Minh Đức¹, Nguyễn Thanh Liêm¹, Đặng Thị Kim Chi², Nguyễn Châu Giang^{1*}

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Lê Đại Hành, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Hội Bảo vệ Thiên nhiên và Môi trường Việt Nam, 14 Trần Bình Trọng, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, TP Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/8/2022; ngày chuyển phản biện 17/8/2022; ngày nhận phản biện 29/8/2022; ngày chấp nhận đăng 1/9/2022

Tóm tắt:

Ô nhiễm rác thải nhựa (nilon) đang là vấn đề nhức nhối trên toàn thế giới, trong đó Việt Nam thuộc nhóm 10 nước có mức ô nhiễm cao nhất. Chính vì vậy, việc nghiên cứu nhằm giảm thiểu ô nhiễm thông qua việc chế tạo và ứng dụng các loại polyme có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn là vô cùng cần thiết. Trong nghiên cứu này, màng vật liệu polyme blend trên cơ sở tinh bột sắn (TPS)/poly(butylene adipate-co-terephthalate - PBAT) tỷ lệ 40/60 được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy trên máy đùn hai trục vít. Các phương pháp phân tích đánh giá các chỉ tiêu phân hủy sinh học theo tiêu chuẩn ASTM 6400 đã cho thấy, màng nhựa blend trên cơ sở TPS/PBAT trong điều kiện tạo compost hiếu khí có kiểm soát ở nhiệt độ 58°C và độ ẩm 55% có mức độ phân hủy sinh học tính theo lượng CO₂ sinh ra đạt 91% sau 155 ngày, mức độ phân rã đạt 96% sau 53 ngày và sự có mặt của các sản phẩm phân hủy còn lại hoàn toàn không gây ảnh hưởng bất lợi nào tới môi trường đất. Kết quả nghiên cứu này khẳng định, màng nhựa TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn trong các điều kiện chôn ủ compost công nghiệp, vì vậy sẽ rất phù hợp ứng dụng làm các sản phẩm dùng một lần như túi đựng đồ siêu thị, màng phủ đất nông nghiệp, túi ươm cây giống, túi đựng rác và các vật dụng một lần khác.

Từ khóa: nhựa có thể phân hủy, phân hủy sinh học hoàn toàn, poly(butylene adipate-co-terephthalate), tinh bột sắn.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Mở đầu

Theo báo cáo của Ủy ban châu Âu, Việt Nam đứng thứ 4 trên thế giới về lượng rác thải nhựa thải ra đại dương. Mỗi năm, Việt Nam xả ra đại dương 0,28-0,73 triệu tấn rác thải nhựa (chiếm 6% toàn thế giới) [1]. Cuộc khủng hoảng rác thải nhựa tại Việt Nam kéo theo khủng hoảng chôn lấp gây mất an ninh lương thực, ảnh hưởng đến phát triển kinh tế và gây nhiều nguy hại cho hệ sinh thái. Đây là một thách thức lớn cho môi trường bởi vì phải mất một thời gian rất lâu (có thể lên tới 500 năm, thậm chí 1 triệu năm) những túi nilon này mới có thể phân hủy được. Dưới áp lực về môi trường, các loại màng mỏng, túi nilon đã được chế tạo từ polyme có khả năng phân hủy sinh học như tinh bột [2-4] đang ngày càng được quan tâm nhiều hơn nhằm làm giảm thiểu lượng chất thải rắn polyme vốn khó phân hủy trong môi trường.

Theo Hội Tiêu chuẩn thử nghiệm và Vật liệu Mỹ [5], phân hủy sinh học là khả năng xảy ra phân hủy vật liệu thành CO₂, khí methane, nước, các hợp chất vô cơ hoặc sinh khối, trong đó cơ chế áp đảo là tác động của enzyme, của vi sinh vật do được bằng các thử nghiệm chuẩn trong một thời gian xác định phản ánh điều kiện phân hủy. Theo quan điểm này, polyme phân hủy sinh học là loại polyme phải được phân hủy thông qua tác động của nước, không khí, enzyme và hoạt động của vi sinh vật, dẫn đến thay đổi lớn về cấu trúc hoá học của vật liệu thành những phân tử đơn giản không gây tác hại đến môi trường (như CO₂ và nước) trong một thời gian nhất định. Do đó, polyme phân hủy sinh học hay polyme có khả năng chôn ủ được về bản chất là hoàn toàn khác biệt với các loại polyme dạng “bê gãy sinh học” hoặc “phân hủy quang - sinh học”,

thực chất chỉ phân rã thành các mảnh nhỏ mắt thường khó phân biệt được [6]. Tuy nhiên, sự nhầm lẫn về bản chất phân hủy thực sự của các loại màng nhựa đang lưu hành hiện nay còn khá phổ biến. Mục tiêu của nghiên cứu này là chế tạo một loại nhựa tự phân hủy sinh học từ nguyên liệu sẵn có trong nước là TPS kết hợp với một polyme phân hủy sinh học là PBAT theo quy trình đã được nghiên cứu [2, 3]. Từ đó đánh giá khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa này một cách toàn diện theo tiêu chuẩn ASTM D6400 [7, 8], đó là đánh giá khả năng chuyển hóa cacbon hữu cơ trong vật liệu thành CO₂. Đây là tiêu chuẩn được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay tại hầu hết các nước phát triển, các tổ chức trên thế giới trong việc quy định dán nhãn các sản phẩm phân hủy sinh học hoàn toàn.

2. Thử nghiệm

2.1. Phương pháp chế tạo

2.1.1. Nguyên liệu: Nhựa PBAT của Jinghong (Trung Quốc) có chỉ số chảy 5 g/10 phút; TPS của Công ty TNHH Hùng Duy (Việt Nam); glycerin của Xuesong (Trung Quốc); sorbitol của Focus (Trung Quốc); chất xúc tác butyltin tris(2-ethylhexanoate) của Sigma Aldrich (Mỹ); axit citric của Acros Organics (Thái Lan).

2.2.2. Màng nhựa TPS/PBAT được chế tạo theo hai giai đoạn

Giai đoạn 1: Trộn đều TPS, chất hóa dẻo (với tỷ lệ glycerol/sorbitol là 80/20) bằng 20%, axit citric 2,4% so với tinh bột với nhau trên máy trộn thực phẩm thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp này được đưa vào máy đùn 2 trục vít Leistritz (Đức) với nhiệt độ các vùng là 100-120-140-150-150-150-140-130-

*Tác giả liên hệ: Email: giang.nguyenchau@hust.edu.vn

Evaluation of the biodegradability of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and cassava starch films in municipal compost under controlled conditions by analysis of evolved carbon dioxide

Minh Duc Vu¹, Thanh Liem Nguyen¹,
Thi Kim Chi Dang², Chau Giang Nguyen^{1*}

¹School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet, Le Dai Hanh Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Association for Conservation of Nature and Environment,
14 Tran Binh Trong Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi City, Vietnam

Received 15 August 2022; revised 29 August 2022; accepted 1 September 2022

Abstract:

Plastic waste pollution is a major environmental issue all over the world, with Vietnam ranking among the ten most polluted countries. As a result, it is critical that research aims to reduce pollution levels from this plastic waste resource through the fabrication and application of biodegradable polymers to replace traditional plastics. In this study, plastics blend film based on cassava starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (TPS/PBAT) (ratio of 40/60) was fabricated in a reactive twin screw extruder. Testing methods following the ASTM 6400 standard were used to evaluate the biodegradability of the film based on the TPS/PBAT blend shown that under controlled aerobic composting conditions (temperature of 58°C and humidity of 55%), the biodegradation rate of the film, calculated according to the amount of CO₂ produced, reached of 91% after 155 days, and the disintegration degree of 96% after 53 days. The rate of bean and cucumber germination on the resulting compost demonstrates satisfactory terrestrial safety. The results of this study confirmed that TPS/PBAT film is a highly compostable material that can be used to improve the biodegradability of products like munch films, supermarket bags, seedling bags, and garbage bags.

Keywords: compostable plastics, fully biodegradability, poly(butylene adipate-co-terephthalate), tapioca starch.

Classification number: 2.4

120°C và tốc độ trục vít 100 vòng/phút. Sản phẩm TPS thu được sau quá trình đùn từ máy đùn 2 trục vít được cắt thành hạt, sấy khô trong 3-4 giờ ở 85°C.

Giai đoạn 2: Trộn đều TPS, PBAT có tỷ lệ khối lượng TPS/PBAT là 40/60 và xúc tác thối hữu cơ (Sn) butyltin tris(2-ethylhexanoate) hàm lượng 0,1% so với tổng khối lượng polyme với nhau bằng máy trộn thực phẩm. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào máy đùn 2 trục vít qua phễu nạp liệu. Nhiệt độ các vùng tương ứng trên trục vít là 120-140-160-180-180-180-180-170-160-160°C, tốc độ trục vít 300 vòng/phút. Sản phẩm các mẫu blend trên cơ sở

TPS/PBAT thu được sau quá trình đùn từ máy đùn 2 trục vít được cắt thành hạt, sấy khô trong 3-4 giờ ở 85°C.

Màng nhựa TPS/PBAT được chế tạo theo phương pháp thổi truyền thống từ hạt blend TPS/PBAT trên máy thổi màng Labtech. Quá trình thổi màng thực hiện ở nhiệt độ ở các vùng theo thứ tự 170-170-170-170-170-170-170-170°C với tốc độ trục vít 30 vòng/phút.

2.2. Phương pháp xác định khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn của màng nhựa TPS/PBAT

Khả năng phân hủy của màng TPS/PBAT trong môi trường chôn ủ rác thải hữu cơ có kiểm soát được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM 6400, bao gồm các phép thử sau:

2.2.1. Xác định khả năng phân rã của màng nhựa: Khả năng phân rã trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm được đánh giá theo tiêu chuẩn ISO 20200 [9], môi trường thử nghiệm phân rã là chất thải hữu cơ tổng hợp được chuẩn bị theo tỷ lệ khối lượng như sau: mùn cưa 40%, thức ăn thỏ 30%, phân hữu cơ 10%, bột ngô 10%, xacarozo 5%, dầu thực vật 4% và ure 1%.

Mẫu thử nghiệm là màng nhựa TPS/PBAT được cắt thành mảnh nhỏ với kích thước 2x2 cm được sấy khô ở 40°C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi. Thiết bị thử nghiệm là hộp chữ nhật làm từ nhựa PP có kích thước 30x20x10 cm. Hộp có nắp đậy kín để chống bay hơi nước và được khoét lỗ đường kính 5 mm ở hai bên thành hộp đối diện nhau để tạo môi trường hiếu khí. 8 g mẫu thử đã cắt nhỏ được trộn đều với 1 kg rác thải hữu cơ có độ ẩm 55%. Trước khi trộn vào rác thải mẫu thử được nhúng vào nước 30 giây. Hỗn hợp mẫu thử và rác thải hữu cơ được đưa vào hộp nhựa PP đã chuẩn bị sẵn và được đặt trong tủ ổn định nhiệt độ 58±2°C, trong thời gian tối đa 90 ngày. Trong quá trình thử nghiệm, nước được thêm định kỳ vào các hộp thử nghiệm phân rã để duy trì điều kiện độ ẩm đầy đủ theo quy trình. Tương tự, việc trộn định kỳ được thực hiện để duy trì các điều kiện hiếu khí. Những thay đổi cảm quan (màu và sợi nấm) và mùi (axit, amoni, đất...) của hệ thống thử nghiệm sẽ được chụp ảnh và ghi lại định kỳ. Sau 12 tuần, hỗn hợp được sàng qua rây với kích thước lỗ 0,2x0,2 cm. Mẫu còn lại trên rây được rửa sạch, sấy ở 40°C đến khối lượng không đổi.

Mức độ phân rã được tính theo công thức sau:

$$D = \frac{m_m - m_k}{m_m} (\%)$$

trong đó m_m , m_k là khối lượng mẫu trước khi ủ và khối lượng mẫu sau khi kết thúc thử nghiệm còn lại trên sàng (g). Đối với vật liệu phân hủy sinh học hoàn toàn thành mùn hữu cơ, mức độ phân rã thành mảnh nhỏ (<2 mm) ≥90% trong thời gian 12 tuần.

2.2.2. Xác định khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa: Khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa được xác định theo tiêu chuẩn ISO 14855-2 [10]. Phương pháp này xác định tốc độ phân hủy sinh học tối ưu của màng nhựa trong compost đã ngẫu nhiên có kiểm soát về độ ẩm, oxy và nhiệt độ, trong thiết bị phản ứng cỡ nhỏ ở quy mô phòng thí nghiệm bằng cách định kỳ cân lượng khí

CO₂ sinh ra trong quá trình phân hủy vật liệu được hấp thụ trong cột hấp thụ chứa đầy soda lime. Lượng CO₂ này tỷ lệ thuận với phần trăm hàm lượng nguyên tử cacbon trong các mẫu. Mức độ phân hủy sinh học được so sánh bằng tỷ lệ phần trăm của lượng CO₂ sinh ra trong thử nghiệm so với lượng sinh ra theo lý thuyết (ThCO₂).

Phép thử kết thúc khi đạt được pha ổn định của quá trình phân hủy sinh học. Thời gian của phép thử có thể kéo dài đến 6 tháng. Thuốc thử bao gồm: soda lime cỡ hạt 2-4 mm, dùng để hấp thụ CO₂ có xuất xứ từ Aladdin Industrial Co., Trung Quốc; canxi clorua (CaCl₂) khan cỡ hạt 2-3 mm, dùng để hấp thụ ẩm, xuất xứ Trung Quốc; silica gel cỡ hạt 2-4 mm, dùng để hấp thụ ẩm, xuất xứ Trung Quốc.

2.2.3. Cát biển: Kích cỡ lọt qua sàng là 20-35 mesh. Axit sunphuric 1 M, xuất xứ Trung Quốc.

2.2.4. Thiết bị và dụng cụ (hình 1): Hệ thống cấp khí là máy nén khí không dầu dung tích 9 l; bình compost: 6 hộp nhựa kín khí dung tích 1000 ml; bình đựng chất hấp thụ: chai nhựa kín khí dung tích 500 ml; ống dẫn khí PU đường kính 6 mm; thiết bị ổn nhiệt; cân phân tích; thiết bị đo pH; hệ thống điều khí: van tiết lưu, van điều áp.



Hình 1. Hệ thống thử nghiệm phân hủy thông qua việc xác định lượng CO₂ sinh ra.

2.2.5. Chuẩn bị vật liệu cây: Vật liệu cây được sử dụng là compost đã ngẫu, ổn định lấy từ quá trình tạo compost phân đoạn hữu cơ của chất thải rắn. Vật liệu cây phải đồng nhất, bằng cách sàng chúng trên các lưới có đường kính lỗ 0,5-1 cm. Hàm lượng chất rắn khô tổng số của vật liệu cây (lượng chất rắn thu được sau khi sấy khô một lượng biết trước compost ở nhiệt độ 105°C tới khối lượng không đổi) bằng 89% và hàm lượng chất rắn bay hơi (lượng chất rắn thu được sau khi lấy lượng chất rắn khô tổng số trừ đi phần cạn sau khi nung ở nhiệt độ 550°C của lượng biết trước vật liệu thử hoặc compost) bằng 93%, pH=7,0.

2.2.6. Chuẩn bị mẫu và mẫu đối chứng: Vật liệu đối chứng là xenlulo vi tinh thể cỡ hạt nhỏ hơn 20 µm của Hãng Merck KgaA (Đức); vật liệu thử là màng nhựa TPS/PBAT có chiều dày trung bình 18 µm được cắt thành miếng hình vuông kích thước 2x2 cm.

2.2.7. Chuẩn bị các bình compost: 2 bình compost chứa mẫu trồng, 2 bình compost chứa vật liệu đối chứng, 2 bình compost chứa vật liệu thử. Tỷ lệ khối lượng giữa chất rắn khô của vật liệu cây với chất rắn khô của vật liệu thử là 6:1.

Cân chính xác 60 g vật liệu cây theo hàm chất rắn khô tổng số và bổ sung thêm nước để đạt độ ẩm 65%, trộn đều và để compost ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, compost được bổ sung thêm 320 g cát biển có độ ẩm 85%. Tiếp đó, bổ sung 10 g khối lượng khô tuyệt đối vật liệu thử vào hỗn hợp rồi trộn đều.

Hỗn hợp này được đưa vào các bình compost có nắp đậy kín khí, có dung tích 1000 ml. Các bình compost được đặt trong môi trường ổn nhiệt ở 58±2°C và tạo điều kiện hiếu khí bằng cách sục không khí không có khí CO₂ đã được tạo ẩm.

2.2.8. Đo lượng CO₂ sinh ra: Dòng khí thoát ra khỏi bình compost được loại bỏ amoniac và hơi ẩm bằng cách cho đi qua lần lượt các bình chứa đầy dung dịch H₂SO₄ 1 M, silicagel và CaCl₂. Sau đó, dòng khí được đi qua các cột hấp thụ CO₂ và ẩm bên ngoài môi trường. Ở đây, sử dụng sodalime làm chất hấp thụ CO₂ và CaCl₂ là chất hấp thụ ẩm. Cân chính xác khối lượng của hai cột hấp thụ này, sự tăng khối lượng của chúng theo thời gian thử nghiệm chính là lượng khí CO₂ sinh ra.

Lượng CO₂ sinh ra được đo và ghi chép lại đều đặn trong các giai đoạn của quá trình ủ.

Lượng CO₂ sinh ra theo lý thuyết được tính theo công thức sau:

$$\text{ThCO}_2 = m \times w_c \times \frac{44}{12} \text{ (g)}$$

trong đó m là khối lượng vật liệu thử (g); w_c là hàm lượng cacbon của vật liệu thử (%); 44 và 12 là khối lượng phân tử của CO₂ và khối lượng nguyên tử cacbon.

Mức độ phân hủy sinh học của màng nhựa được tính theo công thức sau:

$$D_t = \frac{\Sigma(\text{CO}_2)_t - \Sigma(\text{CO}_2)_a}{\text{ThCO}_2} \text{ (%)}$$

trong đó Σ(CO₂)_t, Σ(CO₂)_a, tương ứng là lượng CO₂ tích lũy sinh ra trong bình compost chứa mẫu thử và mẫu trồng từ khi bắt đầu phép thử đến thời gian t (g).

Màng nhựa được xem là có thể chôn ủ được khi mức độ phân hủy sinh học ≥90% trong vòng 6 tháng.

2.3. Đánh giá tác động của sản phẩm phân hủy tới môi trường sinh thái

Mức độ an toàn của hỗn hợp compost sau quá trình phân rã được kiểm tra bằng cách quan sát khả năng nảy mầm của thực vật trên các mẫu đất trồng có tỷ lệ trộn compost khác nhau: 100/0, 75/25 và 50/50 [11].

Thử nghiệm bắt đầu bằng việc gieo 2 loại hạt là đậu đen và dưa leo trên từng mẫu đất và theo dõi quá trình nảy mầm, sinh trưởng của hạt giống. Quan sát và ghi lại các thay đổi bên ngoài

của cây trong thử nghiệm, bao gồm tỷ lệ nảy mầm, chiều cao cây và màu sắc.

2.4. Phương pháp nghiên cứu hình thái cấu trúc

Hình thái bề mặt mẫu màng nhựa được quan sát thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Jeol 6360LV (Nhật Bản). Các mẫu màng được phủ platin trước khi tiến hành chụp ảnh SEM ở điện thế 15-20 kV.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định mức độ phân rã của màng nhựa trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm

Thí nghiệm phân rã của màng nhựa TPS/PBAT (tỷ lệ khối lượng 40/60) được thực hiện trong điều kiện mô phỏng quá trình tạo compost có kiểm soát với các chất thải hữu cơ tổng hợp có độ ẩm 55%, ở nhiệt độ $58 \pm 2^\circ\text{C}$, có thông khí bằng cách đảo trộn định kỳ. Quá trình phân hủy được quan sát và ghi lại sự thay đổi hiện tượng về màu sắc, mùi, kích cỡ của mẫu thử. Kết quả được ghi lại và thống kê ở hình 2.



Chủ yếu là mùi rác thải, hơi thoáng mùi chua (0 ngày).



Mùi chua hắc, khai đặc trung. Màng cuộn xoắn lại và bắt đầu mủn (40 ngày).



Mùi chua và khai bắt đầu xuất hiện (4 ngày).



Mùi khai sặc đặc trung. Màng vỡ vụn gần hết chỉ còn một vài mảnh nhỏ (48 ngày).



Mùi khai sặc đặc trung, mùi ẩm mốc. Nhiều chấm trắng xuất hiện, màng chưa có thay đổi rõ rệt (24 ngày).

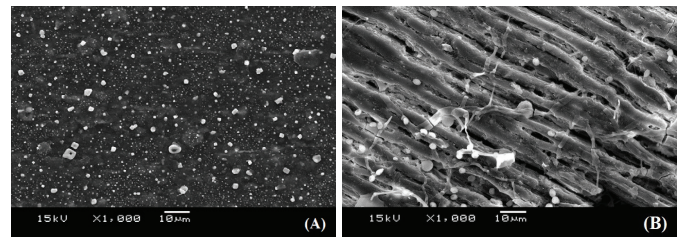


Vẫn còn mùi khai nhẹ và hầu như không còn quan sát mảnh mẫu nào (53 ngày).

Hình 2. Khảo sát quá trình phân rã của vật liệu trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm.

Như vậy, sau 53 ngày chôn ủ trong compost, hầu như không còn phát hiện được mẫu màng nhựa do lúc này chúng đã bị vỡ ra thành các mảnh rất nhỏ tới mức không còn có thể nhìn thấy bằng mắt thường. Mức độ phân rã của màng nhựa được xác định theo khối lượng mẫu còn lại trên sàng 0,2 mm sau 53 ngày thử nghiệm (0,32 g) so với khối lượng mẫu ban đầu (8 g). Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng nhựa TPS/PBAT chế tạo được có mức độ phân rã bằng 96% sau thời gian 53 ngày.

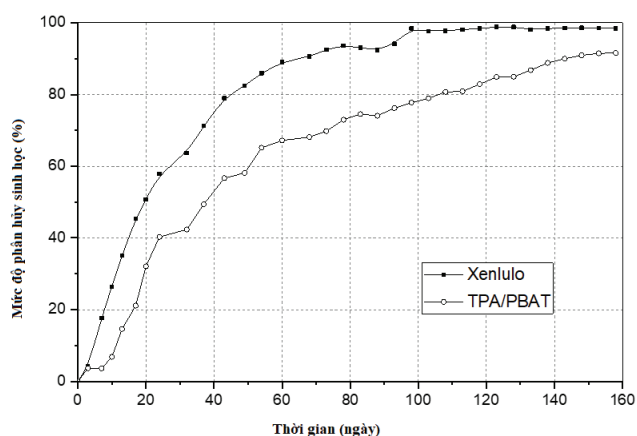
Hình ảnh cấu trúc bề mặt màng nhựa trước và trong quá trình phân hủy được trình bày ở hình 3. Quan sát ảnh SEM (hình 3A) nhận thấy, bề mặt màng nhựa TPS/PBAT liên tục và đồng đều với pha TPS phân tán đều đặn trong nền PBAT với kích thước nhỏ dưới $10\ \mu\text{m}$. Ảnh SEM hình 3B cho thấy, bề mặt màng nhựa sau 40 ngày trong môi trường ủ compost có kiểm soát xuất hiện hàng loạt vết nứt vỡ lớn dọc theo một hướng. Ngoài ra, còn vô số các vết nứt ngang có kích thước nhỏ hơn, khiến cấu trúc màng mất đi tính liên tục và trở nên rất yếu, điều này giải thích tại sao màng lúc này rất mủn, chỉ cần tác động nhẹ đã vỡ vụn.



Hình 3. Ảnh SEM màng TPS/PBAT. (A) Ban đầu; (B) Sau thử nghiệm phân rã ngày thứ 40.

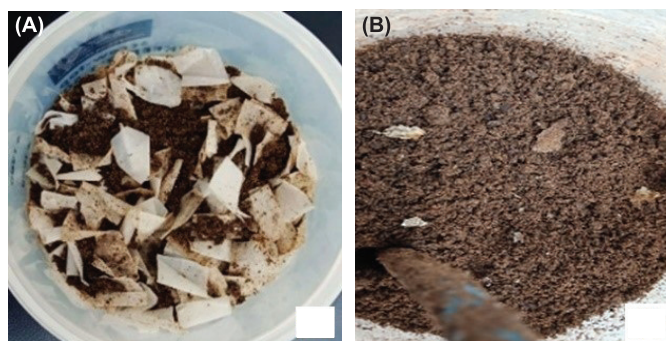
3.2. Xác định mức độ phân hủy sinh học thông qua việc xác định khối lượng CO_2 sinh ra

Theo tiêu chuẩn ASTM 6400, các vật liệu chất dẻo phân hủy sinh học hoàn toàn (compostable plastic) là những vật liệu có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn, trong quá trình tạo compost nhờ hoạt động của các vi sinh vật tự nhiên, tới một mức độ cao trong một khoảng thời gian xác định. Các quá trình sinh học diễn ra trong suốt quá trình tạo compost sẽ sinh ra CO_2 , nước, các hợp chất vô cơ, mùn hữu cơ và không để lại các chất gây ô nhiễm nhìn thấy được cũng như các chất thải độc hại nào. Như vậy bằng việc xác định trọng lượng CO_2 sinh ra trong quá trình tạo compost có thể xác định được mức độ chuyển hóa của cacbon hữu cơ trong các loại chất dẻo thành CO_2 , hay nói cách khác là mức độ phân hủy hoàn toàn của vật liệu. Trong phép thử này, chúng tôi đã mô phỏng các điều kiện của quá trình tạo thành compost hiếu khí, đặc trưng đối với các phân đoạn hữu cơ của chất thải rắn đô thị. Màng nhựa TPS/PBAT chế tạo được, được ủ với vật liệu cây lấy từ compost 1 tháng tuổi của rác thải thực vật tươi và lá khô. Quá trình ủ được kiểm soát nhiệt độ, độ ẩm và độ thoáng khí. Kết quả xác định mức độ phân hủy sinh học theo khối lượng CO_2 sinh ra từ bình phản ứng được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn mức độ phân hủy sinh học của màng nhựa theo lượng CO₂ sinh ra.

Kết quả hình 4 cho thấy, quá trình phân hủy màng TPS/PBAT và mẫu đối chứng xenlulo diễn ra ổn định. Tốc độ phân hủy của cả mẫu thử và mẫu đối chứng diễn ra nhanh trong khoảng thời gian đầu, từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 40. Sau 42 ngày ủ trong điều kiện tạo compost có kiểm soát màng nhựa TPS/PBAT đã phân hủy 58%, tuy nhiên sau đó tốc độ phân hủy bắt đầu giảm dần. Quá trình phân hủy chậm dần đều, mẫu đối chứng xenlulo đạt mức độ phân hủy bão hòa ở 98% sau 120 ngày và mẫu thử nghiệm TPS/PBAT đạt giá trị bão hòa bằng 91% sau 155 ngày (hình 5).

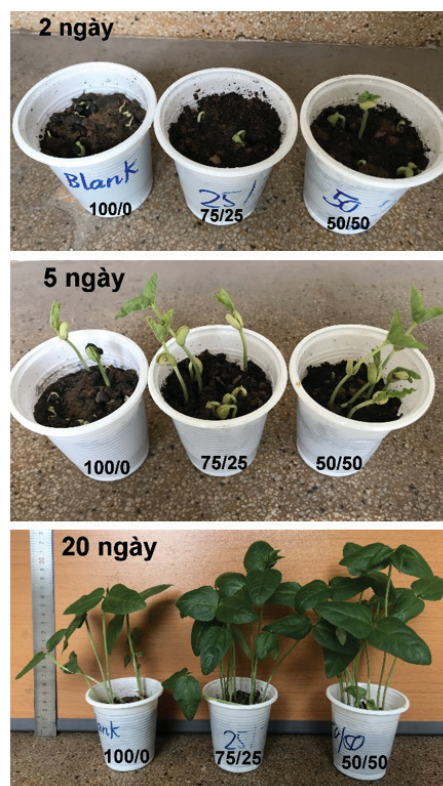


Hình 5. Hình ảnh bình compost trước khi thử nghiệm (A) và phân hủy sau 155 ngày (B).

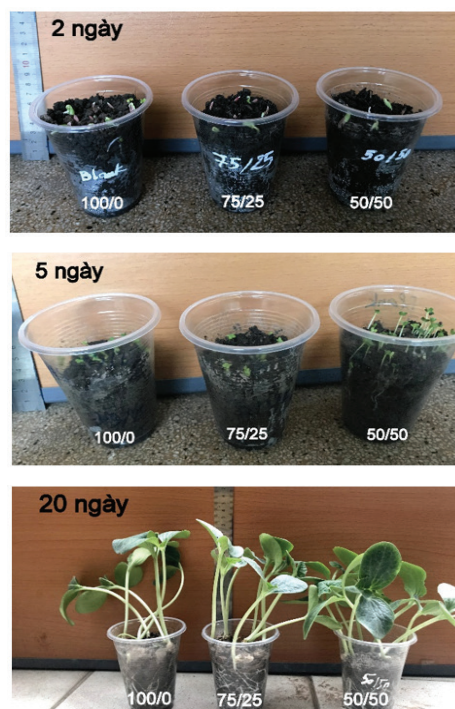
Như vậy có thể thấy rằng, màng TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học xấp xỉ với vật liệu tự nhiên là xenlulo và đã đáp ứng được tiêu chí về mức độ phân hủy sinh học theo tiêu chuẩn ASTM 4600 là trên 90% trong vòng 6 tháng.

3.3. Đánh giá tác động của sản phẩm phân hủy tới môi trường sinh thái

Để đánh giá tác động của các sản phẩm phân hủy màng nhựa TPS/PBAT là các loại mùn hữu cơ tới môi trường đất trồng, chúng tôi đã tiến hành gieo đậu đen trên các mẫu đất trồng có chứa compost thu được từ thử nghiệm xác định phân hủy sinh học ở trên với các tỷ lệ đất trồng/compost là 100/0, 75/25 và 50/50. Kết quả quan sát khả năng nảy mầm và sinh trưởng của cây đậu đen và dưa leo được trình bày ở hình 6 và 7.



Hình 6. Quan sát trực quan sự phát triển của hạt đậu đen trên 3 hỗn hợp đất trồng/compost với các tỷ lệ khối lượng 100/0, 75/25 và 50/50.



Hình 7. Quan sát trực quan sự phát triển của hạt dưa leo trên 3 hỗn hợp đất trồng/compost với các tỷ lệ khối lượng 100/0, 75/25 và 50/50.

Kết quả quan sát trực quan sự nảy mầm của hạt đậu đen trong các hỗn hợp đất có chứa compost của quá trình phân hủy màng nhựa TPS/PBAT (75/25 và 50/50) được so sánh đối chứng với mẫu đất tương ứng không có chứa compost (100/0) cho thấy, sau 2 ngày hạt đậu đen ở cả 3 mẫu đất đều bắt đầu nảy mầm, tỷ lệ đậu đen nảy mầm trong mẫu đất trồng là 6/8 hạt, tương đương 75%, trong khi ở 2 mẫu có chứa compost tỷ lệ nảy mầm đều là 8/8 hạt tương đương 100%.

Quan sát quá trình sinh trưởng của cây đậu đen trong các hỗn hợp đất khác nhau ở hình 5 cho thấy, cả 3 mẫu đất các cây đậu đen đều phát triển tốt, từ ngày thứ 5 đến 20, chiều cao của cây tăng từng ngày, lá cây có màu xanh thẫm, mượt và bóng. Tuy nhiên, ở mẫu đất có chứa compost màng nhựa phân hủy, cây đậu đen phát triển tốt hơn hẳn so với ở mẫu đất trồng và cây ở mẫu đất/compost là 50/50 phát triển tốt hơn so với ở mẫu 75/25. Cụ thể sau 20 ngày, chiều cao cây đậu đen đạt 21 cm ở mẫu 50/50, 20 cm ở mẫu 75/25 và 18 cm ở mẫu đất trồng.

Đối với hạt giống dưa leo, tỷ lệ nảy mầm đạt 100% ở cả hai mẫu đất có chứa compost còn với mẫu đất trồng, tỷ lệ này là 88%. Tuy nhiên, tốc độ sinh trưởng của các hạt dưa leo đã nảy mầm là như nhau đối với tất cả các mẫu đất, đến ngày thứ 20 các cây dưa leo ở cả 3 mẫu đất đều đạt chiều cao 22 cm.

Như vậy, từ kết quả trên có thể kết luận rằng, sau khi phân hủy trong quá trình ủ compost thì các sản phẩm phân hủy từ màng nhựa TPS/PBAT đều không gây ảnh hưởng đến môi trường sinh thái, cả hai loại thực vật là đậu đen và dưa leo đều có thể nảy mầm, sinh trưởng bình thường, thậm chí tỷ lệ nảy mầm và khả năng sinh trưởng của cây trên các mẫu đất có chứa compost còn tốt hơn trên mẫu đất trồng. Điều này có thể được giải thích là do mẫu đất chứa compost có độ tơi xốp tốt hơn và mùn hữu cơ trong compost này giá trị dinh dưỡng nhất định cho cây.

4. Kết luận

Từ những kết quả phân tích, đánh giá đầy đủ các chỉ tiêu về vật liệu nhựa phân hủy sinh học thành nước và mùn hữu cơ theo tiêu chuẩn ASTM 6400 về đánh giá một vật liệu nhựa phân hủy sinh học thực sự thành CO₂, nước và mùn hữu cơ đã chỉ ra rằng:

Màng nhựa trên cơ sở blend TPS/PBAT, trong điều kiện tạo compost hiếu khí có kiểm soát nhiệt độ (58°C) và độ ẩm (55%) mức độ phân hủy sinh học tính theo lượng CO₂ sinh ra đạt 91%

sau 155 ngày, mức độ phân rã đạt 96% sau 53 ngày và sự có mặt của các sản phẩm phân hủy còn lại hoàn toàn không gây ảnh hưởng bất lợi nào tới môi trường đất.

Kết quả nghiên cứu này khẳng định, màng nhựa TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn trong các điều kiện chôn ủ compost công nghiệp, vì vậy sẽ rất phù hợp ứng dụng làm các sản phẩm dùng một lần như túi đựng đồ siêu thị, màng phủ đất nông nghiệp, túi ươm cây giống, túi đựng rác... thay thế cho các loại nhựa gây ô nhiễm môi trường truyền thống như PE, PP.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn đề tài TNMT.2020.553.05 đã tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.S. Michiel, L. Mats, K. Rudy, et al. (2019), *A Circular Economy For Plastics - Insights From Research And Innovation To Inform Policy And Funding Decisions*, European Commission, DOI: 10.2777/269031.
- [2] V.M. Duc, N.C. Giang (2021), "Morphology and properties of polybutylene succinic and cassava starch blend: Effect of esterification catalysts on graft copolymer formation", *Vietnam J. Chem.*, **59**(1), pp.90-97, DOI: 10.1002/vjch.202000127 (in Vietnamese).
- [3] V.M. Duc, N.T. Liem, D.T.K. Chi, et al. (2022), "Research on manufacturing biodegradable membranes based on blends of thermoplastic tapioca starch modified with citric acid (TPS-CA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)", *Journal of Chemistry and Applications*, **3**(62), pp.58-68 (in Vietnamese).
- [4] J.M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, et al. (2008), "In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion", *Polym. Eng. Sci.*, **48**(9), pp.1747-1754, DOI: 10.1002/pen.21136.
- [5] ASTM Standard D-5488-84d (1994), *Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages*.
- [6] C. Bastioli (2005), *Handbook of Biodegradable of Polymers*, iSmithers Rapra Publishing, 534pp, DOI: 10.1002/9783527635818.
- [7] Soil Control Lab (2009), *ASTM D-6400: Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*.
- [8] European Standard EN 13432 (2001), *Requirements for Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation. Test Scheme and Evaluation Criteria for The Final Acceptance of Packaging*.
- [9] International Organization for Standardization ISO 20200 (2015).
- [10] International Organization for Standardization ISO 14855-2 (2018).
- [11] OECD (2006), *Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, DOI: 10.1787/9789264070066-en.