

NGHIÊN CỨU ĐIỀU KIỆN PHÂN TÁN GRAPHENE LÊN XÓP MELAMINE ĐỂ CHẾ TẠO VẬT LIỆU THẤM DẦU

STUDY ON THE CONDITIONS OF GRAPHENE DISPERSION ON MELAMINE FOAM TO PRODUCE OIL SORBENT

GIANG HẢI LONG⁺, NGÔ THỊ MỸ TRANG⁺, NGUYỄN MAI NGỌC HÂN,
NGUYỄN THỊ HẢI YẾN, TRƯƠNG THỊ TRANG, VÕ HOÀNG TÙNG*

Viện Môi trường, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

⁺Các tác giả có cùng đóng góp trong bài báo

*Email liên hệ: tungvh.vmt@vamaru.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu thấm dầu ngày càng đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý các vấn đề ô nhiễm dầu. Nghiên cứu này, được thực hiện với mục tiêu tối ưu điều kiện phân tán graphene trên xốp melamine từ đó chế tạo thành công vật liệu thấm dầu có hiệu suất hấp phụ dầu cao. Kết quả cho thấy trong 3 dung môi khảo sát, ethanol có khả năng phân tán graphene trên xốp melamine tốt nhất, đạt khoảng 80% khối lượng vật liệu; xylene thấp nhất, đạt 20-27% khối lượng vật liệu. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ dầu và các dung môi hữu cơ của vật liệu được chứng minh tốt nhất với mẫu được siêu âm 15 phút trong xylene. Khả năng hấp phụ xăng, diesel, dầu nhờn lên tới khoảng 75-80 lần khối lượng ban đầu của mẫu, đặc biệt mẫu có khả năng hấp phụ lượng dầu ăn gấp 140 lần khối lượng mẫu.

Từ khóa: Vật liệu thấm dầu, graphene, dầu, dung môi hữu cơ, siêu âm.

Abstract

Oil-sorbent is more effective to solve the oil pollution problems. This study aims of optimizing graphene dispersion condition on melamine sponge, thereby successfully fabricating oil-sorbent with high oil adsorption efficiency. The results showed that ethanol has the best ability to disperse graphene on melamine foam, reaching about 80% material weight; xylene is the lowest, reaching 20-27% material weight. However, oil and organic solvents adsorption capacity is highest with 15 minutes ultrasound in xylene. The adsorption capacity of gasoline, diesel and lubricants is up to about 75-80 times the initial weight of graphene sponge, especially 140 times for cooking oil.

Keywords: Oil-sorbent, graphene, oil, organic solvent, ultrasound..

1. Mở đầu

Việc tìm kiếm biện pháp xử lý ô nhiễm dầu hiệu quả, thu hồi được lượng dầu từ môi trường nước là vấn đề cấp thiết. Hiện nay, đã có nhiều biện pháp khác nhau được áp dụng như: sử dụng chất hoạt động bề mặt, phao vây dầu, dùng skimmer để hút dầu và phân tách qua thiết bị phân tách dầu nước [1-4], hấp phụ bằng các tấm thấm dầu [5]. Trong đó, sử dụng các vật liệu hấp phụ tách dầu ra khỏi nước được cho là biện pháp hiệu quả giúp giải quyết vấn đề tràn dầu quy mô vừa và nhỏ, dầu lẫn trong nước thải từ các nhà máy và nước thải sinh hoạt, do nứt gãy đường ống dẫn. Trên thị trường có một số loại vật liệu thấm dầu như bọt polyurethane, polypropylene,... Tuy nhiên, hiệu suất thấm dầu chỉ đạt tối đa 20-50 lần khối lượng và khả năng tái sử dụng thấp.

Graphene và vật liệu trên cơ sở graphene là loại vật liệu được quan tâm đặc biệt từ các nhà nghiên cứu cho đến các ngành công nghiệp [6-10]. Graphene, có nhiều tính chất ưu việt, trong số đó đặc tính siêu kỵ nước và thân dầu, diện tích bề mặt riêng lớn, hứa hẹn sẽ tạo thành vật liệu thấm hút dầu có hiệu suất cao [11-14]. Tuy nhiên các nghiên cứu chế tạo vật liệu thấm dầu từ graphene còn hạn chế do giá thành đắt đỏ của graphene.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo vật liệu thấm hút dầu sử dụng nano graphene dạng tấm với khả năng hấp phụ và thu hồi cao, với giá thành thấp.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

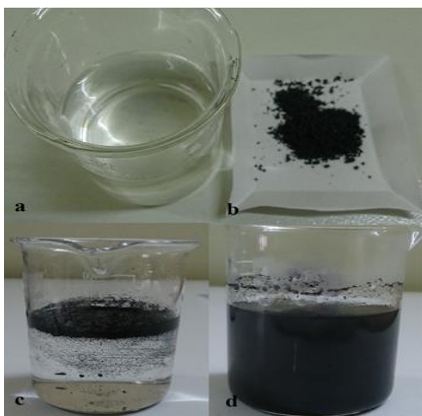
Nano Graphene dạng tấm (GNPs) được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Nano Ứng dụng. Vật liệu xốp melamine có xuất xứ Trung Quốc. Dầu nhờn, dầu ăn, xăng và dầu diesel, ethanol 95% được mua trên thị trường. Xylene, butyl acetate ở dạng hóa chất phân tích, có xuất xứ Trung Quốc. Chất kết dính được sử dụng là nhựa silicon hai thành phần.

Các dụng cụ thí nghiệm được sử dụng trong nghiên

cứ như: tủ hút, tủ sấy, máy khuấy gia nhiệt, hệ thống lọc chân không, cân phân tích, bể rửa siêu âm,...

2.2. Chế tạo tấm xốp chứa nano graphene dạng tấm (GNPs)

Cân chính xác 0,08g graphene cho phân tán trong 100ml dung môi bằng bể siêu âm trong thời gian nhất định. Mẫu xốp melamine (đã làm sạch) có kích thước 1 x 1 x 1cm được cho vào hỗn hợp graphene/dung môi ngay khi bắt đầu siêu âm. Sau đó miếng xốp được lấy ra và đem sấy ở nhiệt độ 100°C tới khi khô hoàn toàn và khối lượng không đổi. Nhúng xốp vào chất kết dính và tiếp tục đem sấy trong 6h để tạo lớp kết dính cho graphene và miếng xốp. Vật liệu thấm dầu trên cơ sở graphene (Graphene sponge) thành phẩm sẽ được thử nghiệm tính kỵ nước và ưa dầu.



Hình 1. Quá trình chế tạo graphene sponge: GNP được phân tán trong dung môi (a-c), xốp melamine được ngâm trong GNP/dung môi (d)

2.3. Khảo sát dung môi và thời gian phân tán graphene

Để nghiên cứu ảnh hưởng của các dung môi đến khả năng phân tán graphene, 0,08g graphene được rung siêu âm trong các dung môi ethanol, butyl acetate, và xylene với các khoảng thời gian khác nhau.

Các mẫu ethanol phân tán trong các khoảng thời gian 30, 60, 90, 120, 150 phút.

Các mẫu butyl acetate và xylene phân tán trong các khoảng thời gian 15, 30, 60, 90 phút.

% graphene phân tán trong xốp được tính bằng phần trăm khối lượng graphene sau phân tán trong vật liệu trên khối lượng vật liệu đã thấm graphene.

2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ dầu của graphene sponge

Quá trình hấp phụ dầu được thực hiện bởi sự tương tác giữa graphene sponge và các loại dầu gồm: Dầu ăn, xăng, dầu diesel, dầu nhờn. Không có bất kỳ tác

động nào bên ngoài (ép, nhấn chìm) vào quá trình hấp phụ. Khả năng hấp phụ được tính theo công thức sau:

$$q_t = \frac{m_t - m_s}{m_s}$$

Trong đó: q_t là khả năng hấp phụ của graphene sponge (g/g), m_s khối lượng graphene sponge trước khi hấp phụ, m_t khối lượng graphene sponge sau khi hấp phụ.

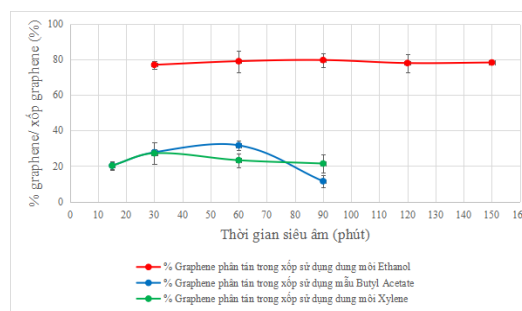
2.5. Đánh giá hiệu suất tái sử dụng của graphene sponge

Vật liệu sau khi hấp phụ bão hòa các loại dầu: xăng, dầu diesel, dầu nhờn, dầu ăn được vớt ra, cân và ép cơ học rồi lại tiếp tục đem đi hấp phụ. Quá trình này được lặp lại trong 4 chu kì.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát dung môi và thời gian phân tán graphene

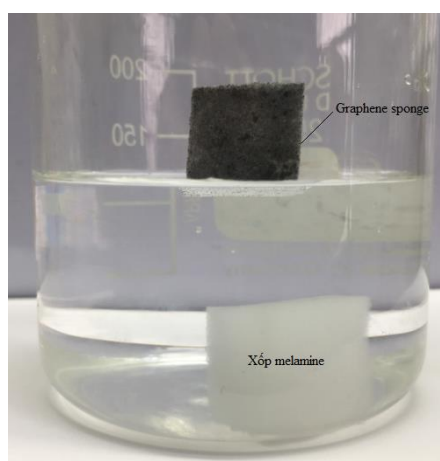
Hình 2 mô tả khả năng phân tán của nano graphene dạng tấm trên xốp melamine trong các dung môi: ethanol, butyl acetate và xylene. Lượng graphene phân tán trong môi trường ethanol cao nhất, đạt khoảng 80% khối lượng tấm xốp graphene và gần như không phụ thuộc vào thời gian siêu âm trong khoảng 30-150 phút. Đối với butyl acetate và xylene lượng graphene phân tán thấp hơn nhiều so với môi trường ethanol, đạt tối ưu là 27% khối lượng mẫu tại 30 phút đối với xylene, 31% khối lượng mẫu tại 60 phút đối với butyl acetate.



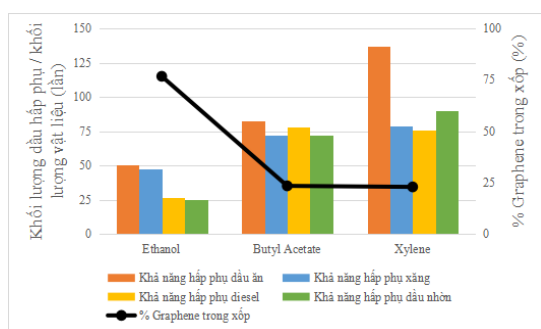
Hình 2. Khả năng phân tán của nano graphene dạng tấm trên xốp melamine trong các dung môi

3.2. Kết quả đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu thành phẩm

Các tấm graphene sponge chế tạo cho thấy khả năng kỵ nước của chúng, hoàn toàn nổi trên mặt nước, trong khi tấm xốp melamine nguyên bản hoàn toàn chìm trong nước (Hình 3). Điều đó cho thấy graphene đã được phân tán lên xốp melamine và thay đổi đặc tính của xốp ban đầu.



Hình 3. Tính kỵ nước ưa dầu của graphene sponge



Hình 4. Khả năng hấp phụ của graphene sponge với các loại dầu

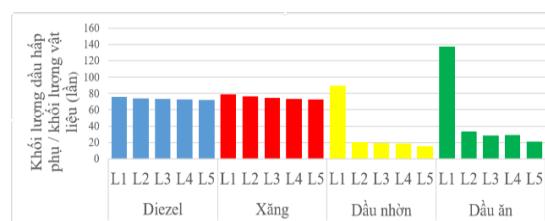
Hình 4 mô tả khả năng hấp phụ dầu của các mẫu vật liệu được phân tán trong các môi trường khác nhau.

Các mẫu vật liệu được phân tán 15 phút trong môi trường xylene có khả năng hấp phụ tốt nhất trong đó khả năng hấp phụ dầu nhớt, diesel, xăng tương đương nhau khoảng 75-80 lần khối lượng mẫu. Đặc biệt với dầu ăn, khả năng hấp phụ lên đến 140 lần khối lượng mẫu. Hàm lượng graphene trong các mẫu kể trên đạt khoảng 20% khối lượng mẫu. Khả năng hấp phụ của các mẫu vật liệu được phân tán 90 phút trong môi trường butyl acetate đối với các loại dầu nhớt, dầu ăn, diesel, xăng là tương đương nhau khoảng 75 lần khối lượng mẫu. Kết quả này lớn hơn so với khả năng hấp phụ của vật liệu xốp melamine được biến tính bằng graphene do P.T.Anh và Đ.K.Hoàng ở Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng nghiên cứu [15], tuy nhiên lại thấp hơn một nghiên cứu khác khi phân tán graphene trong hỗn hợp 2 dung môi amonia và ethanol [16]. Trong khi đó, các mẫu vật liệu được phân tán 60 phút trong môi trường ethanol có khả năng hấp phụ dầu thấp nhất, mẫu tốt nhất chỉ hấp phụ dầu ăn khoảng 50 lần khối lượng mẫu.

Từ kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu nhớt, dầu ăn, diesel, xăng cho thấy các mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường ethanol tuy có lượng graphene trong vật liệu nhiều nhất nhưng khả năng hấp phụ dầu lại thấp hơn hẳn so với các mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường xylene và butyl acetate.

Từ kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu nhớt, dầu ăn, diesel, xăng cho thấy các mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường ethanol tuy có lượng graphene trong vật liệu nhiều nhất nhưng khả năng hấp phụ dầu lại thấp hơn hẳn so với các mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường xylene và butyl acetate.

3.3. Kết quả khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu thành phẩm



Hình 5. Khả năng tái sử dụng của graphene sponge với các loại dầu

Hình 5 là kết quả khảo sát khả năng tái sử dụng của mẫu vật liệu được phân tán trong môi trường xylene. Khả năng tái hấp phụ diesel và xăng của mẫu vật liệu này qua các lần đều không thay đổi nhiều so với lần đầu tiên, các lần tái hấp phụ xăng và diesel đều vào khoảng 73 lần so với khối lượng mẫu vật liệu.

Qua 4 lần tái sử dụng, mẫu vật liệu khi hấp phụ dầu nhớt và dầu ăn bị giảm dung lượng hấp phụ ngay sau lần sử dụng đầu tiên, bằng khoảng 1/4 lần so với lượng dầu hấp phụ lần đầu. Điều này có thể được lí giải do độ nhớt cao của dầu nhớt và dầu ăn làm ảnh hưởng đến lượng dầu được vắt ép ra khỏi vật liệu dẫn đến việc graphene sponge vẫn còn chứa nhiều lượng dầu được hấp phụ từ trước đó. Qua các lần tái sử dụng, lượng dầu hấp phụ mỗi lần có xu hướng giảm xuống đối với cả dầu ăn và dầu nhớt.

5. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu hấp phụ mới từ xốp melamine và graphene sản xuất trong nước để thực hiện và có tính kinh tế cao. Điều kiện chế tạo graphene sponge tối ưu được nghiên cứu phân tán 0,08g graphene trong 100ml xylene, siêu âm trong 15 phút lên tấm xốp melamine, hàm lượng graphene phân

tán đạt khoảng 20% khối lượng vật liệu chế tạo. Graphene sponge chế tạo được đã thể hiện khả năng hấp phụ cao (gấp khoảng 75-80 lần khối lượng mẫu vật liệu đối với dầu nhờn, diesel và xăng, đặc biệt gấp 140 lần khối lượng vật liệu khi hấp phụ dầu ăn). Khả năng tái sử dụng của vật liệu tốt đối với xăng và diesel, cần cải thiện thêm với dầu nhờn và dầu ăn. Kết quả cho thấy graphene sponge có tiềm năng ứng dụng trong việc xử lý dầu và dung môi hữu cơ quy mô công nghiệp, thân thiện với môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Fingas, Merv. *Oil spills and their cleanup*. Chemistry and Industry (London), pp.1005-1008,1995.
- [2] Lessard, Richard R., Greg DeMarco. *The significance of oil spill dispersants*. Spill Science & Technology Bulletin 6.1, pp.59-68, 2000.
- [3] Teas, C., Kalligeros, S., Zanikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G.. *Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up*. Desalination 140(3), pp.259-264, 2001.
- [4] Delaune, R. D., C. W. Lindau, and A. Jugsujinda. *Effectiveness of "Nochar" solidifier polymer in removing oil from open water in coastal wetlands*. Spill Science & Technology Bulletin 5.5-6, pp.357-359, 1999.
- [5] Adebajo, M. O., Frost, R. L., Klopogge, J. T., Carmody, O., & Kokot, S.. *Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties*. Journal of Porous materials 10.3, pp.159-170, 2003.
- [6] Wu, T.; Chen, M.; Zhang, L.; Xu, X.; Liu, Y.; Yan, J.; Wang, W.; Gao, J. *Three-dimensional graphene-based aerogels prepared by a self-assembly process and its excellent catalytic and absorbing performance*. J. Mater. Chem. A, pp.7612-7621, 2013.
- [7] Wu, Z.Y.; Li, C.; Liang, H.W.; Chen, J.F.; Yu, S.H. *Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose*. Angew. Chem. Int. Ed., pp.2997-3001, 2013.
- [8] Kopelevich, Y.; Esquinazi, P. *Graphene physics in graphite*. Adv. Mater. 19, pp.4559-4563, 2007.
- [9] Yang, X.; Yu, X.; Liu, X. *Obtaining a sustainable competitive advantage from patent information: A patent analysis of the graphene industry*. Sustainability 10, pp. 4800, 2018.
- [10] Rehman, S.K.U.; Ibrahim, Z.; Memon, S.A.; Javed, M.F.; Khushnood, R.A. *A sustainable graphene based cement composite*. Sustainability 9, pp.1229, 2017
- [11] DD La; TA Nguyen; TT Nguyen; HD Ninh; THP Nguyen; TT Nguyen; DA Nguyen; TD Dang; ER Rene; SW Chang; TH Tran; DD Nguyen. *Absorption Behavior of Graphene Nanoplates toward Oils and Organic Solvents in Contaminated Water*. Sustainability 2019, 11, 7228, 2019.
- [12] Wu, Z.Y.; Li, C.; Liang, H.W.; Chen, J.F.; Yu, S.H. *Ultralight, flexible, and fire-resistant carbon nanofiber aerogels from bacterial cellulose*. Angew. Chem. Int. Ed. 125, 2997-3001, 2013.
- [13] Reddy, V.; Satish Babu, K.K.C.; Torati, S.R.; Eom, Y.J.; Trung, T.Q.; Lee, N.-E.; Kim, C. *Scalable production of water-dispersible reduced graphene oxide and its integration in a field effect transistor*. J. Ind. Eng. Chem. Vol.63, pp.19-26, 2018.
- [14] Liang, X.; Fu, Z.; Chou, S.Y. *Graphene transistors fabricated via transfer-printing in device active-areas on large wafer*. Nano Lett. 7, 3840-3844, 2007.
- [15] Phan Thế Anh, Đặng Kim Hoàng. *Nghiên cứu biến tính xốp melamine formaldehyde bằng graphene ứng dụng làm vật liệu hấp thu dầu*. Tạp chí khoa học và công nghệ Đại học Đà Nẵng. Vol.17, No.5, pp.06-09, 2019.
- [16] Ziyang Zhang, Hai Liu, Weichuan Qiao. *Reduced graphene-based superhydrophobic sponges modified by hexadecyltrimethoxysilane for oil adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol. 589, 124433, 2020.

Ngày nhận bài:	06/5/2021
Ngày nhận bản sửa:	17/5/2021
Ngày duyệt đăng:	25/5/2021