

Nghiên cứu chế tạo Graphene đa lớp ứng dụng hấp phụ dầu và dung môi trong nước

Bùi Tiến Trinh*

*TS. Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Received: 06/11/2023; Accepted: 15/11/2023; Published: 23/11/2023

Abstract: In this study, multilayer graphene (GNPs) was successfully prepared through direct chemical exfoliation from natural graphite flakes. The characteristics of the GNPs were investigated using scanning electron microscopy and XRD. The results showed that the GNPs had a low bulk density of only 0.012 g mL⁻¹, a C content of 99%, lateral diameters ranging from 6-16 μm, and a thickness of less than 15 nm. The absorption capacity of the GNPs for a range of oils and organic solvents including pump oil, polydimethylsiloxane (PDMS) oil, dioctyl phthalates (DOP) oil, olive oil, bean oil, mazut oil, xylene, ethanol, and ethylene glycol (EG) was evaluated. The effects of the absorption conditions such as absorption time (sorption kinetics), temperature, and aging method (static, stirring, and ultrasonic) on the absorption capability of the GNPs were also investigated. It was observed that the GNPs exhibited extremely high absorption capacities for oils and organic solvents, up to 20-40 times their own weight after just 2 minutes of absorption at room temperature, which was significantly higher than many commercially available absorbent materials.

Keywords: Absorbent, graphene, oil absorption, organic solvent absorption, water treatment.

1. Đặt vấn đề

Dầu thải và chất thải dung môi hữu cơ (DMHC), là sản phẩm thải của nhiều ngành công nghiệp (CN) như nhựa, dệt, giấy và bột giấy, mỏ và ngành sơn đã tạo ra những vấn đề nghiêm trọng về môi trường và sinh thái [1-3]. Do đó, việc phát triển các phương pháp (PP) mới để xử lý hiệu quả dầu và DMHC trong nước thải CN là vô cùng quan trọng. Có nhiều PP khác xử lý khác nhau. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu về các đặc tính hấp thụ dầu và DMHC của tấm graphene (GNPs) được chế tạo bằng PP mới. Với 9 loại dầu và DMHC thường được sử dụng trong các ngành CN, bao gồm: ethanol, xylene, dầu polydimethylsiloxane (PDMS), dầu dioctyl phthalates (DOP), ethylene glycol (EG), dầu máy bơm, dầu đậu nành, dầu mazut và dầu ôliu đã được thử nghiệm trong nghiên cứu này. Các tác động của điều kiện hấp thụ như nhiệt độ, thời gian và PP hấp thụ (tĩnh và động) đối với khả năng hấp thụ của GNPs cũng đã được nghiên cứu. Nghiên cứu cũng nhằm thực hiện đào tạo theo định hướng ứng dụng của Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Các PP xử lý hiệu quả dầu và DMHC trong nước thải CN

Có nhiều PP xử lý hiệu quả dầu và DMHC trong nước thải CN khác nhau như: sử dụng vật liệu hấp thụ [4,5], chất phân tán [6], đốt cháy [7], phục hồi sinh học [8] và thu thập cơ học đã được áp dụng để loại bỏ

DMHC và dầu từ nước thải. Một vật liệu để là 1 chất hấp phụ tốt cần có khả năng hấp thụ cao, hiệu quả về chi phí, lựa chọn cao, mật độ thấp, thân thiện với môi trường và khả năng tái chế tốt. Các vật liệu cacbon như than hoạt tính và bột nano ống cacbon là những vật liệu hấp thụ, được sử dụng rộng rãi nhất để xử lý dầu và DMHC trong nước thải ô nhiễm. Tuy nhiên, để tìm ra một PP đơn giản mà hiệu quả về chi phí để hấp thụ DMHC và dầu là vấn đề khó khăn.

Trong vài năm gần đây, graphene, một loại vật liệu cacbon có cấu trúc hai chiều (2D), đã thu hút sự chú ý lớn từ cả khoa học và CN nhờ vào hàng loạt ứng dụng rộng trong lĩnh vực vật lý, hóa học và kỹ thuật. Ba PP chủ yếu để sản xuất graphene, bao gồm bóc tách cơ học, mọc graphene theo quy trình epitaxy và giảm graphene ôxít dựa trên dung môi. Graphene có nhiều đặc tính vượt trội như khả năng dẫn nhiệt và điện tuyệt vời, diện tích bề mặt lớn và cứng vậy nên được ứng dụng trong chế tạo pin, pin mặt trời và cảm biến. Hơn nữa, nhờ tính kỵ nước và diện tích bề mặt cụ thể lớn, graphene được coi là vật liệu triển vọng để loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải. Theo các báo cáo gần đây, đã có nhiều chất hấp thụ dựa trên graphene có khả năng loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải. Trong một số nghiên cứu khác, graphene ôxít có cấu trúc xốp, hiệu quả và có thể tái chế đã được thử nghiệm để loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải. Hơn nữa, graphene cũng có thể tạo thành hỗn hợp với các vật liệu khác như kim loại, ôxít kim loại và polymer

để tạo ra các chất hấp thụ hiệu quả cho việc loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải. Tuy nhiên, hầu hết các chất hấp thụ dựa trên graphene, đặc biệt về khả năng hấp thụ dầu và dung môi, chỉ được sản xuất ở quy mô phòng thí nghiệm. Hơn nữa, đặc tính hấp thụ dầu và dung môi của graphene được sản xuất thông qua tách hóa học trực tiếp từ than graphite tự nhiên chưa được nghiên cứu. Vì vậy, để nghiên cứu các ứng dụng thực tế của nó như một chất hấp thụ thì điều cần thiết là nghiên cứu các đặc tính hấp thụ dầu và DMHC của tấm graphene được sản xuất bằng PP với quy mô CN.

2.2. Nghiên cứu chế tạo graphene đa lớp ứng dụng hấp phụ dầu và dung môi trong nước

2.2.1. Thực nghiệm

a) *Hóa chất:* Than graphite được mua từ VNgraphene. Ethanol (C₂H₅OH), xylene (C₈H₁₀), ethylene glycol (EG), polydimethylsiloxane (PDMS), dầu ôliu, dầu đậu nành, dầu máy bơm, dầu DOP và dầu mazut được mua từ Công ty TNHH Vận Minh, Việt Nam. Than graphite nhận được đã được sấy khô ở 100°C trong 4 giờ để loại bỏ độ ẩm từ bề mặt. Các chất khác được sử dụng ngay sau khi nhận được.

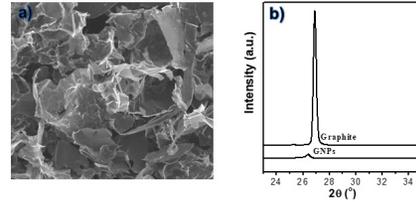
b) *Tổng hợp graphene đa lớp:* GNPs được tổng hợp như sau: một lượng nhất định của các mảnh than graphite được thêm vào 240 mL axit sulfuric (98%) trong một bình phản ứng 1000 mL và khuấy trong 10 phút. Sau đó, natri persulfat (Na₂S₂O₈) được từ từ thêm vào hỗn hợp phản ứng và tiếp tục khuấy trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm sau cùng được lọc mà không cần làm nguội bằng cách sử dụng bộ lọc thủy tinh nung chảy. GNPs thu được được rửa bằng acetone khan (3 lần × 30 mL) và 30 mL nước để loại bỏ bất kỳ chất phản ứng còn lại. Cuối cùng, GNPs được sấy ở 60°C trong không khí.

c) *Nghiên cứu hấp phụ dầu và dung môi:* Nghiên cứu này sử dụng 9 loại DMHC và dầu khác nhau, bao gồm: ethanol, xylene, PDMS, EG, dầu DOP, dầu máy bơm, dầu đậu nành, dầu mazut và dầu ôliu. Các thử nghiệm hấp phụ theo lô được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách thêm 0,03 g bột GNPs vào một cốc 50 mL chứa 10 mL dầu/DMHC. Khối lượng của GNPs được cân trước các thử nghiệm hấp phụ. Sau 2 phút hấp phụ ở nhiệt độ phòng, GNPs đã hấp phụ được loại bỏ và cân ngay lập tức.

2.2.2. Kết quả và thảo luận

a) *Tổng hợp graphene đa lớp:* Các mảnh than graphite thường có cấu trúc ngang dày đặc. GNPs chế tạo được mật độ khối thấp là 0,012 g.mL⁻¹, hàm lượng C là 99%, đường kính ngang từ 6 đến 116 μm và độ dày dưới 15 nm. Cấu trúc ít trật tự hơn của GNPs được xác nhận thông qua hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 2.1a). Từ ảnh SEM cho thấy, GNPs có

hình dạng nhàu nát với đường kính ngang từ 10 đến 20 μm và độ dày dưới 15 nm. Hình 2.1b cho thấy mẫu XRD của GNPs và than graphite tự nhiên. Không giống như than graphite, có đỉnh XRD tại 25-28°, GNPs có đỉnh XRD rộng tại 26,5° tương ứng với cấu trúc ít trật tự của chúng.



Hình 2.1: (a) Ảnh SEM, (b) phổ XRD của graphene đa lớp GNPs.

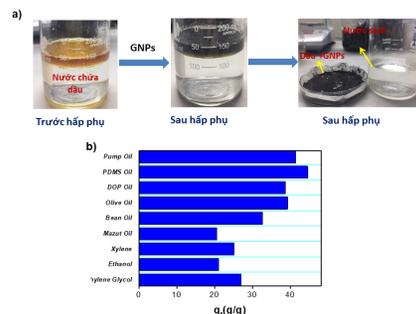
Hình 2.2a cho thấy hình ảnh quang học của quá trình hấp phụ với hỗn hợp dầu/nước trước và sau khi thêm GNPs. Có thể quan sát từ hình ảnh rằng GNPs đã hấp thụ hiệu quả dầu máy bơm từ nước. Khi GNPs được thêm vào hỗn hợp dầu máy bơm/nước, màu nâu của hỗn hợp nhanh chóng và hoàn toàn biến mất chỉ trong vài phút, cho thấy dầu máy bơm đã được hấp thụ một cách hiệu quả bởi GNPs. Điều này cho thấy GNPs có tiềm năng được sử dụng làm chất hấp thụ chọn lọc để loại bỏ DMHC và dầu từ nước thải.

b) Khả năng hấp phụ dầu và dung môi

Để chứng minh khả năng hấp phụ của GNPs đối với DMHC và dầu, khả năng hấp phụ (q_t) của GNPs đối với một số loại dầu và dung môi nhất định bao gồm dầu máy bơm, dầu polydimethylsiloxane, dầu DOP, dầu dioctyl phthalate, dầu ôliu, dầu đậu nành, dầu mazut, xylene, ethanol và EG đã được đánh giá. Khả năng hấp phụ được tính theo công thức (1):

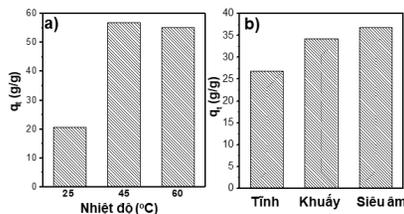
$$q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \tag{1}$$

Trong đó: q_t là năng lực hấp phụ (g/g), m₀ là trọng lượng của GNPs trước khi hấp phụ (g), và m_t là trọng lượng của GNPs sau khi hấp phụ.

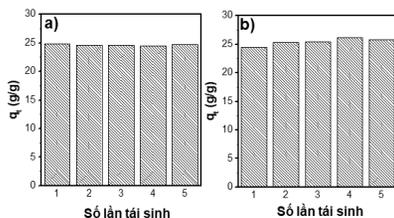


Hình 2.2: a) Hình ảnh của hỗn hợp dầu nước trước và sau khi hấp phụ bằng GNPs, và b) dung lượng hấp phụ của GNPs đối với một số loại dầu và dung môi.

Khả năng hấp thụ của GNP's đối với một số loại dầu và DMHC được thể hiện trong Hình 2.2b. GNP's cho thấy khả năng hấp thụ từ 21 đến 42 lần trọng lượng của chính chúng chỉ sau 2 phút hấp thụ ở nhiệt độ phòng. Hơn nữa, các DMHC được GNP's hấp thụ có thể dễ dàng loại bỏ bằng việc đun nóng ở 100°C, và các loại dầu được GNP's hấp thụ có thể loại bỏ bằng cách rửa bằng axêton khan sau đó đun nóng ở 100°C. Điều này cho thấy GNP's có thể được sử dụng lại nhiều lần cho việc hấp thụ các DMHC và dầu. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên khả năng hấp thụ của GNP's cũng đã được khảo sát. Thử nghiệm tiến hành với dầu mazut, trong 2 phút ở các nhiệt độ khác nhau: 25, 45 và 60°C (Hình 2.3a). Khả năng hấp thụ tăng đáng kể từ khoảng 21 g/g ở 25°C lên khoảng 57 g/g ở 45°C. Tuy nhiên, việc tăng nhiệt độ lên 60°C dẫn cho thấy khả năng hấp thụ (55 g/g) giảm không đáng kể. Điều này cho thấy rằng 45°C là nhiệt độ tối ưu cho quá trình hấp thụ. Tác động của khuấy và siêu âm đối với khả năng hấp thụ của GNP's cũng được khảo sát trong nghiên cứu này. Hình 2.3b thể hiện khả năng hấp thụ của GNP's đối với dầu mazut ở nhiệt độ phòng, sau 2 phút dưới 3 điều kiện khác nhau: tĩnh, khuấy và siêu âm. Quá trình khuấy và lão hóa siêu âm thúc đẩy quá trình hấp thụ dầu mazut lên GNP's (Hình 2.3b). Quá trình hấp thụ nhanh nhất được quan sát ở điều kiện gia tốc bằng siêu âm. Tuy nhiên, dưới 3 điều kiện này thì sự khác biệt trong khả năng hấp thụ là không đáng kể, cho thấy rằng điều kiện tĩnh có thể được sử dụng để loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải.



Hình 2.3: (a) Ảnh hưởng của nhiệt độ và (b) hấp phụ ở các điều kiện khác nhau (tĩnh, khuấy cơ học, siêu âm) đến khả năng hấp phụ của GNP's.



Hình 2.4: Số lần tái sinh của GNP's đối với quá trình hấp phụ (a) ethanol và (b) xylene.

Trong nghiên cứu ứng dụng GNP's loại bỏ dầu và DMHC từ nước thải, việc đánh giá khả năng tái sử dụng và khả năng thu hồi của chúng là cần thiết. Hình

2.4 thể hiện khả năng tái sử dụng của GNP's trong việc hấp thụ ethanol (Hình 2.4a) và xylene (Hình 2.4b) trong 5 chu kỳ. GNP's chỉ cho thấy hiệu suất loại bỏ (ít hơn 4%) sau 5 chu kỳ giảm không đáng kể, cho thấy khả năng chịu lực cao trong việc hấp thụ dầu và DMHC. Các dầu và DMHC đã bị hấp thụ trên GNP's dễ dàng được thu hồi thông qua việc rửa bằng axêton khan và đun nóng.

3. Kết Luận

Khả năng hấp phụ của graphene đa lớp GNP's chế tạo được thông qua quá trình tách hóa học của than graphite tự nhiên đối với các loại dầu và DMHC khác nhau đã được nghiên cứu thành công. Graphene đa lớp GNP's chế tạo được có mật độ khối thấp 0,012 g.mL⁻¹, hàm lượng C là 99%, đường kính ngang từ 6-16 μm, và độ dày dưới 15 nm. GNP's cho thấy khả năng hấp phụ dầu và DMHC rất tuyệt vời, tức là từ 20-40 lần trọng lượng của chúng chỉ sau 2 phút hấp thụ ở nhiệt độ phòng. GNP's đã chế tạo có khả năng hấp thụ cao hơn so với các chất hấp thụ thương mại. Nhiệt độ và điều kiện động ảnh hưởng đáng kể đến đặc tính hấp phụ của GNP's. GNP's cũng cho thấy đặc tính tái sử dụng và khả năng thu hồi đáng kinh ngạc, vì GNP's đã hấp thụ dầu có thể được phục hồi một cách dễ dàng bằng PP cơ học và tái sử dụng cho lần xử lý dầu tiếp theo. Kết quả nghiên cứu này đã chỉ ra một PP tuyệt vời dùng để sản xuất graphene đa lớp GNP's ứng dụng cho việc xử lý tràn dầu, xử lý nước ô nhiễm dầu và DMHC rất hiệu quả.

Tài liệu tham khảo

1. Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresour. Technol.* 2006, 97, 1061-1085.
2. Wang, H.; Xu, J.; Zhao, W.; Zhang, J. Effects and risk evaluation of oil spillage in the sea areas of Changxing island. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2014, 11, 8491-8507.
3. Olanami, I.O.; Thring, R.W. The role of biosurfactants in the continued drive for environmental sustainability. *Sustainability* 2018, 10, 4817.
4. Calcagnile, P. et al. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water. *ACS Nano* 2012, 6, 5413-5419.
5. Yin, A.; Xu, F.; Zhang, X. Fabrication of biomass-derived carbon aerogels with high adsorption of oils and organic solvents: Effect of hydrothermal and post-pyrolysis processes. *Materials* 2016, 9, 758.
6. Adebajo, M.O. et al. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. *J. Porous Mater.* 2003, 10, 159-170.
7. Bayat, A. et al. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials. *Chem. Eng. Technol.* 2005, 28, 1525-1528.