

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH XÓP MELAMINE FORMALDEHYDE BẰNG GRAPHENE ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP THU DẦU

MODIFICATION OF MELAMINE FORMALDEHYDE FOAM BY GRAPHENE FOR OIL SORPTION

Phan Thế Anh, Đặng Kim Hoàng

Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng; ptanh@dut.udn.vn, dkhoang@dut.udn.vn

Tóm tắt - Melamine formaldehyde (MF) là loại vật liệu chống cháy và bền với ẩm của môi trường. Trong những năm gần đây, xốp MF được phát triển để tạo ra vật liệu hấp thu dầu từ nước vì nó có tỷ lệ thể tích/trọng lượng cao. Trong nghiên cứu này, xốp MF được tạo ra bằng chiếu xạ vi sóng nhựa MF tổng hợp trong phòng thí nghiệm. Xốp MF có cấu trúc lỗ hổng với đường kính lỗ trung bình khoảng 350 μm , khối lượng riêng biểu kiến khoảng 25 kg/m^3 và độ xốp khoảng 98%. Xốp MF thu được sau đó được biến tính bằng graphene để chuyển tính chất bề mặt từ ưa nước sang kỵ nước theo phương pháp nhúng đơn giản. Khả năng hấp thu dầu của xốp MF tẩm graphene đã được khảo sát thông qua các chất lỏng hữu cơ phổ biến như: benzen, chloroform, dầu động cơ và dầu thô. Kết quả cho thấy xốp MF tẩm graphene thể hiện khả năng hấp thu cao (15-61 g/g) đối với các chất lỏng hữu cơ và cao hơn 2,2-4,5 lần so với vật liệu thương mại đi từ sợi polypropylene.

Từ khóa - Nhựa melamine formaldehyde; xốp MF; graphene; vật liệu hấp thu dầu

Abstract - Melamine formaldehyde (MF) is a kind of fire-retard and environmentally friendly material. In recent years, this material has been developed to create sorbent for clean-up of oil spills from water due to its high volume to weight ratio. Herein, MF foam is produced by microwave irradiation of MF resin synthesized in the laboratory. The MF foam has open-cell structure with average pore diameter of 350 μm , density of 25 kg/m^3 and porosity of 98%. The obtained MF foam is then modified by graphene to switch surface property from hydrophilic to hydrophobic upon a simple dipping method. The oil sorption capacity of the graphene-coated MF foam is tested by common organic liquids such as benzene, chloroform, motor oil and crude oil. Results have indicated that the graphene-coated MF foam exhibits high sorption capacity (15-61 g/g) for oils and organic solvents, 2.2-4.5 times higher than that of commercial polypropylene material.

Key words - Melamine formaldehyde resin; MF foam; graphene; oil sorption material

1. Giới thiệu

Bảo vệ môi trường nước và an toàn hệ sinh thái là sứ mệnh của con người. Các chất lỏng hữu cơ bị rò rỉ trong các sự cố tràn dầu, trong các hoạt động sản xuất hay trong quá trình vệ sinh thiết bị đã, đang và sẽ không chỉ gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường nước, kinh tế mà còn ảnh hưởng đến sức khỏe của con người do dầu có thể thâm sâu vào các mạch nước ngầm. Việc tìm kiếm các biện pháp để có thể xử lý hiệu quả, thu hồi được lượng dầu từ môi trường nước là thật sự cần thiết.

Trong thực tế đã có nhiều biện pháp khác nhau được áp dụng như: sử dụng chất hoạt động bề mặt [1], trích ly cơ học [2], sử dụng vi sinh vật phân hủy [3] hay dùng vật liệu hấp thu dầu [4]. Trong số đó sử dụng các vật liệu hấp thu để tách dầu ra khỏi nước được cho là biện pháp hiệu quả [4], [5]. Rất nhiều loại vật liệu hấp thu dầu được tập trung nghiên cứu trong những năm gần đây, có thể kể đến như: vật liệu siêu thấm ướt SiO_2 cấu trúc monolithic [6], vật liệu nanocomposite Fe/C có cấu trúc xốp lỗ lớn [7], vật liệu xốp trên cơ sở carbon nanotube (CNT) hay graphene [8] và các vật liệu polymer có cấu trúc xốp siêu kỵ nước [9]. Nhược điểm của vật liệu tạo ra từ các nghiên cứu trên là độ bền cơ lý thấp, cấu trúc xốp dễ bị phá vỡ trong các giai đoạn xử lý phía sau và giá thành cao [10], [11].

Các vật liệu xốp trên cơ sở polymer có ưu điểm là tỷ lệ thể tích trên khối lượng cao nên có thể chứa một lượng lớn chất lỏng hấp thu bên trong cấu trúc xốp thuận lợi để làm vật liệu hấp thu. Tuy nhiên hầu hết các loại vật liệu này có bản chất là ưa nước. Việc phủ lên bề mặt khung xốp một lớp vật liệu kỵ nước để chuyển tính thấm ướt từ ưa nước sang kỵ nước cũng đã được nghiên cứu [12]–[14] nhưng quá trình thực hiện thường phức tạp, tiêu tốn nhiều dung môi và loại thải nhiều sản phẩm phụ.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả tiến hành chế tạo vật liệu hấp thu dầu trên cơ sở xốp melamine formaldehyde (MF) được biến tính bề mặt bằng graphene theo quy trình đơn giản. Xốp MF được tạo ra từ nhựa MF tổng hợp trong phòng thí nghiệm. Quá trình biến tính được thực hiện bằng cách ngâm tẩm vật liệu xốp trong hỗn hợp huyền phù graphene có chứa albumine. Vật liệu xốp thu được thể hiện khả năng tách dầu ra khỏi nước hiệu quả và lượng dầu hấp thu được cao so với vật liệu thương mại đi từ sợi polypropylene. Vật liệu xốp có khung cứng phenol formaldehyde (PF) và vật liệu xốp có tính đàn hồi polyurethane (PU) dạng thương mại cũng được sử dụng để làm mẫu so sánh đánh giá hiệu quả quá trình biến tính.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Melamine (độ tinh khiết 99%) mua từ hãng Merck – Schuchardt (Đức), dung dịch formaldehyde 37% và NaOH (Trung Quốc) được sử dụng để tổng hợp nhựa MF. Axit dodecylbenzenesulfonic (DBSA), hexane và axit formic (Trung Quốc) được sử dụng trong quá trình tạo xốp MF. Xốp Phenol Formaldehyde (PF) và xốp Polyurethane (PU) dạng thương mại được sử dụng làm mẫu so sánh đánh giá quá trình biến tính. Tẩm thấm dầu đi từ sợi polypropylene được mua từ các cửa hàng chuyên dụng. Graphene được tạo ra từ quá trình đánh siêu âm (24h) bột graphite tróc nở của hãng Alfa Aesar [15], [16]. Dầu thô được lấy từ mỏ Bạch Hổ, dầu nhớt thương mại sử dụng cho động cơ đã có màu đỏ, benzene và chloroform là các loại chất lỏng sử dụng để khảo sát khả năng hấp thu của vật liệu.

2.2. Tạo xốp MF

Xốp MF được tạo thành nhờ sóng điện từ của lò vi sóng. Thành phần tạo xốp gồm có: DBSA (4% kl),

hexane(8% kl) và axit formic (2% kl). Xốp MF tạo thành đem đi sấy khô và đóng rắn tiếp tục ở 120°C trong 24h.

2.3. Tạo xốp tấm graphene

0,2 g bột graphite được phân tán trong 200ml nước cất bằng máy khuấy từ rồi tiếp tục siêu âm trong 24h. 20g lòng trắng trứng được cho vào hỗn hợp huyền phù graphene và đánh siêu âm trong 30 phút. Các mẫu xốp MF, PF, PU có kích thước 3 x 3 x 4 cm được nhúng chìm trong hỗn hợp graphene cho đến khi hấp thu bão hòa, riêng với xốp PU được bóp nén nhiều lần để hỗn hợp graphene điền đầy toàn bộ khối xốp. Mẫu được sấy khô ở 120°C đến khối lượng không đổi.

2.4. Xác định độ xốp

Độ xốp của vật liệu xốp được tính toán theo công thức sau:

$$\phi = V_g/V_t \times 100\%$$

Với: V_g : thể tích lỗ trống trong vật liệu xốp (cm^3);

V_t : thể tích toàn bộ vật liệu xốp (cm^3).

Thể tích toàn bộ vật liệu xốp (V_t) được tính toán thông qua các giá trị đo được về chiều dài, chiều rộng và chiều cao của mẫu. Thể tích lỗ trống trong vật liệu xốp (V_g) được suy ra từ khối lượng nước hấp thu bão hòa.

2.5. Khảo sát khả năng hấp thu dầu của các loại vật liệu xốp

Quá trình hấp thu dầu chỉ được thực hiện bởi sự tương tác giữa các chất lỏng và vật liệu hấp thu, mà không có bất kỳ một lực bên ngoài nào tác động vào (ví dụ: vật liệu hấp thu không bị ép hoặc nhấn chìm dưới bề mặt của chất lỏng). Khả năng hấp thu dầu của vật liệu xốp được tính theo công thức sau:

$$C_e(g/g) = \frac{m_t - m_o}{m_o}$$

Với: m_t : khối lượng vật liệu xốp tấm graphene sau khi hấp thu dầu/chất hữu cơ; m_o : khối lượng vật liệu xốp tấm graphene trước khi hấp thu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Các tính chất đặc trưng của vật liệu xốp

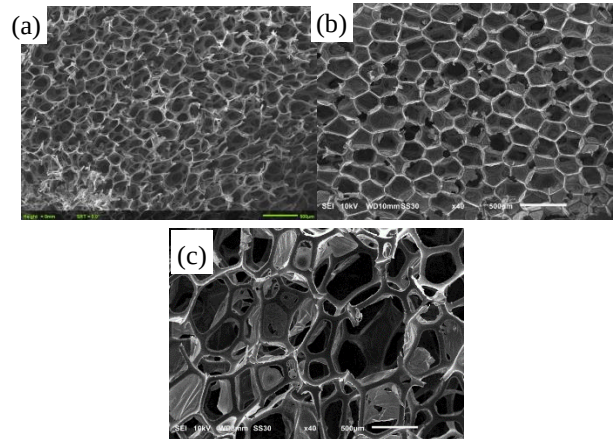
Trong 3 loại xốp khảo sát, xốp MF tổng hợp và PF có khả năng chịu nhiệt cao nhưng không có tính đàn hồi trong khi đó xốp PU có tính đàn hồi và mềm dẻo cao nhưng lại kém bền nhiệt. Với ứng dụng làm vật liệu hấp thu dầu thì các đại lượng như độ xốp, khối lượng riêng biểu kiến, tính mềm dẻo hay đàn hồi là những đại lượng cần được quan tâm ngoài khả năng hút dầu của chúng. Nếu một vật liệu xốp có khối lượng riêng biểu kiến càng nhỏ hay độ xốp càng lớn thì điều đó chứng tỏ rằng thể tích lỗ trống của vật liệu xốp càng lớn và đồng nghĩa với đó là khả năng chứa chất lỏng bên trong cấu trúc càng nhiều. Vì bản chất ban đầu của các loại vật liệu xốp là ưa nước nên nước được sử dụng làm dung môi cho quá trình xác định độ xốp của vật liệu. Độ xốp và khối lượng riêng biểu kiến của các loại vật liệu xốp nghiên cứu được thể hiện trong Bảng 1.

Sự phân bố lỗ xốp và hình dạng lỗ xốp được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kết quả được thể hiện trên Hình 1. Có thể thấy rằng cả 3 loại xốp đều có sự phân bố lỗ xốp khá đồng nhất với hình dạng tổ ong. Lỗ xốp có cấu trúc nửa kín (semi-closed-cell), giữa các lỗ xốp có xuất hiện một màng ngăn mỏng nhưng không bịt hết toàn bộ lỗ xốp. Với cấu trúc này chất lỏng vẫn có thể

đi vào bên trong cấu trúc của vật liệu xốp, tuy nhiên các màng mỏng này có thể sẽ ngăn cản sự khuếch tán của các tấm graphene vào sâu bên trong. Mức độ liên thông giữa các lỗ xốp của mẫu PF kém hơn so với 2 mẫu còn lại.

Bảng 1. Độ xốp và khối lượng riêng biểu kiến của các loại vật liệu xốp

Xốp	Độ xốp (%)	Khối lượng riêng biểu kiến (g/cm^3)
MF	98,3	0,0251
PF	97,5	0,0255
PU	97,8	0,0207



Hình 1. Ảnh SEM của các vật liệu xốp ở các độ phóng đại khác nhau: (a) MF, (b) PF và (c) PU

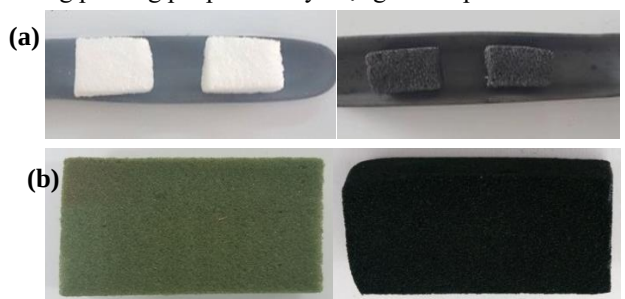
Bằng phần mềm Image J đường kính lỗ xốp và chiều dày khung xốp có thể được xác định từ các ảnh SEM. Kết quả thu được được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Đường kính lỗ xốp và chiều dày khung xốp của các loại vật liệu xốp

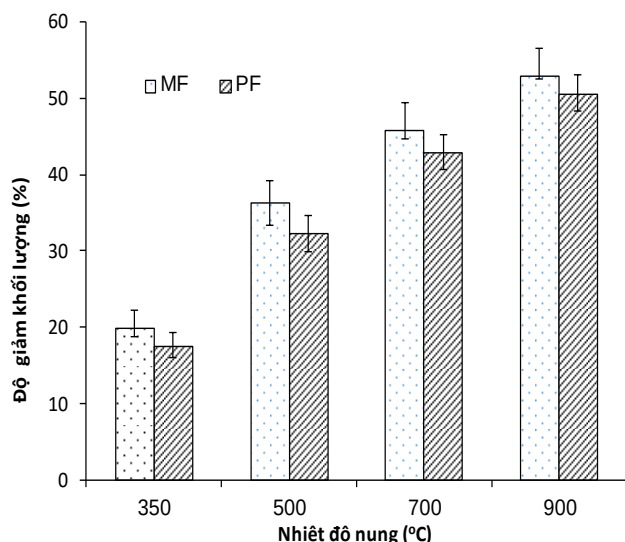
Vật liệu	Đường kính lỗ xốp (μm)	Chiều dày khung xốp (μm)
MF	350±36	30±3
PF	390±30	36±3
PU	610±82	48±5

Xốp MF và PF vẫn giữ nguyên cấu trúc xốp trong quá trình nhiệt phân ở nhiệt độ cao dưới môi trường khí tro như Hình 2. Độ giảm khối lượng của vật liệu xốp theo nhiệt độ nung được thể hiện trên Hình 3.

Xốp MF và PF vẫn giữ nguyên cấu trúc khi nhiệt phân dưới môi trường khí tro ở các nhiệt độ khác nhau, điều này cho thấy hai loại xốp này có độ bền nhiệt rất cao. Ở 900°C hàm lượng carbon còn lại vẫn rất cao, khoảng 50%. Đây là đặc tính quan trọng nếu vật liệu được tái sử dụng bằng phương pháp đốt cháy lượng dầu hấp thu.



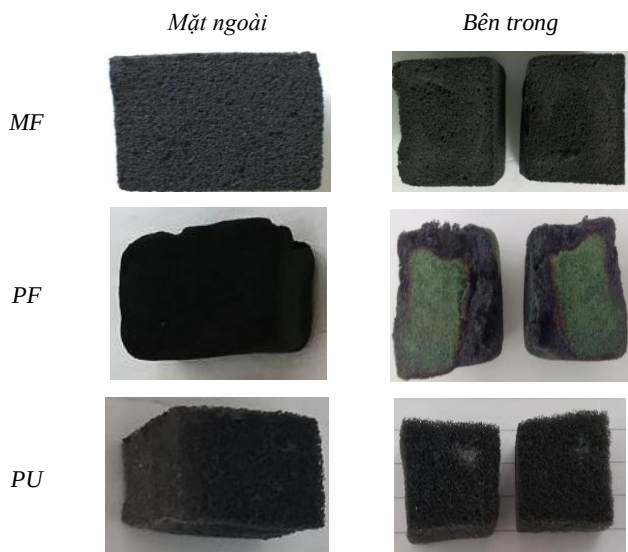
Hình 2. Ảnh kỹ thuật số của mẫu trước và sau khi nung ở nhiệt độ 500 °C: (a) xốp MF, (b) xốp PF



Hình 3. Độ giảm khối lượng của vật liệu xốp theo nhiệt độ nung

3.2. Sự phân bố và khả năng bám của graphene trên các khung xốp

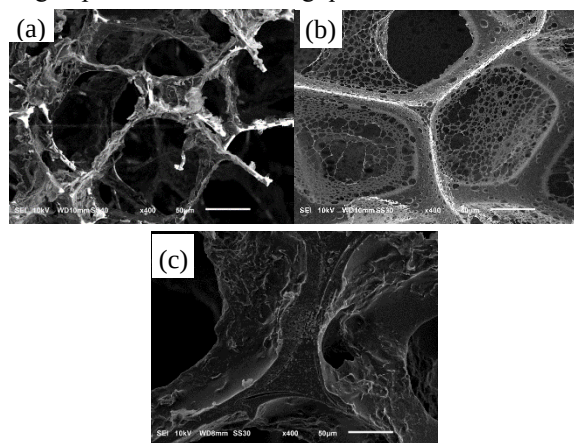
Sau 1 lần tắm huyền phù graphene và sấy khô ta thấy bề mặt ngoài của các mẫu xốp có một màu đen đồng nhất. Điều này chứng tỏ đã có một lượng graphene đủ lớn bám trên khung xốp và chúng được phân bố đồng đều trên bề mặt phía ngoài. Để khảo sát khả năng khuếch tán của graphene vào sâu bên trong cấu trúc xốp, các mẫu sau khi tắm graphene được sấy khô rồi cắt làm đôi. Bề mặt ngoài và mặt cắt bên trong được ghi lại bằng ảnh kỹ thuật số và được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Ảnh kỹ thuật số bề mặt ngoài và mặt cắt bên trong của các mẫu xốp tắm graphene đã sấy khô

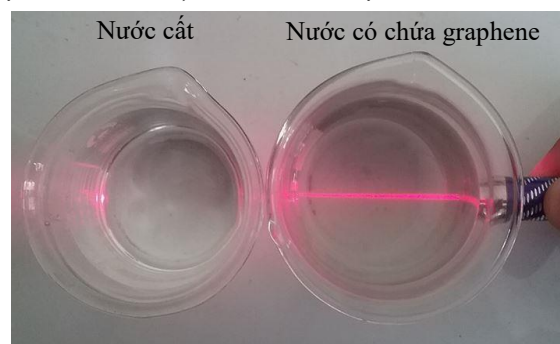
Có thể thấy rằng với mẫu xốp PF hỗn hợp graphene khó có thể thấm sâu vào bên trong để bao phủ toàn bộ khung xốp. Điều này được giải thích do mức độ liên thông kém giữa các lỗ xốp và sự cản trở một phần bởi màng mỏng nằm giữa các lỗ xốp. Với mức độ liên thông tốt hơn, graphene thấm sâu và bao phủ hầu như toàn bộ cấu trúc xốp MF. Mặc dù màng ngăn giữa các lỗ xốp trong mẫu PU là khá rõ ràng, tuy nhiên do tính mềm dẻo và khả năng đàn hồi cao nên hỗn hợp graphene có thể đi

sâu vào trong khối xốp nhờ lực bóp nén trong quá trình tắm. Sự phân bố và mức độ bám dính của graphene trên khung xốp được thể hiện thông qua ảnh SEM trên Hình 5.



Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu xốp: (a)MF, (b) PF và (c) PU

Hàm lượng graphene và albumin bám vào khung xốp sau 1 lần tắm được đánh giá thông qua độ chênh lệch khối lượng khi mẫu đã sấy khô. Hàm lượng này tăng dần từ PF, PU đến MF tương ứng với các giá trị 34, 76 và 98 %. Lượng graphene tách ra được đánh giá thông qua sự chênh lệch khối lượng trước và sau khi đánh siêu âm 30 phút với biên độ 40%. Đối với xốp PF giá trị này là 3,4%, xốp PU là 8,3% và xốp MF là 9,6%. Sự có mặt của graphene tách ra trong cốc nước được kiểm tra thông qua việc chiếu tia laser, hình ảnh thu được như Hình 6.



Hình 6. Ảnh sáng laser được tán xạ bởi graphene có trong nước sau khi mẫu xốp tắm graphene được đánh siêu âm 30 phút

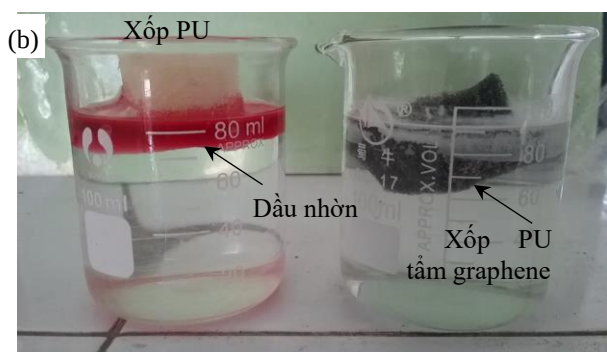
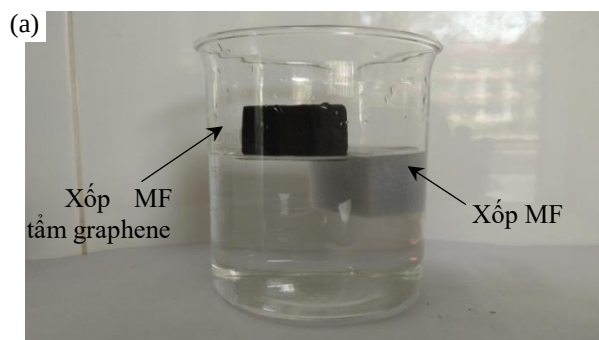
3.3. Khả năng hấp thu dầu của vật liệu xốp

Do hiệu ứng mao quản xốp ban đầu chưa tắm graphene vẫn có khả năng hấp thu dầu nhưng không thấm ướt toàn bộ mẫu. Sau khi được tắm graphene tính chất thấm ướt của vật liệu xốp thay đổi từ ưa nước sang kỵ nước. Tính chất này được thể hiện rõ qua các hình ảnh trên Hình 7. Lớp dầu ở phía trên lớp nước được hút hết bởi xốp tắm graphene mà không được hút hết bởi xốp ban đầu.

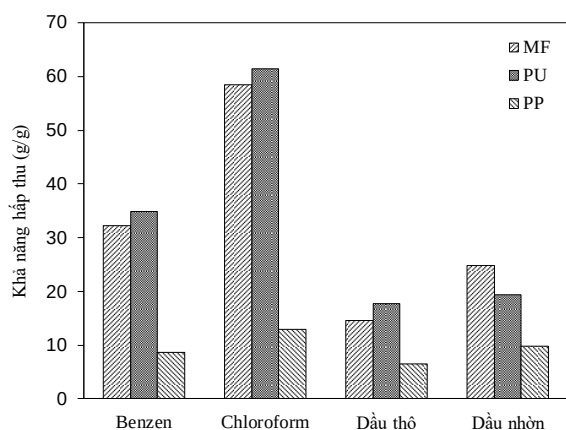
Khả năng hấp thu dầu chỉ được khảo sát với 2 loại xốp có graphene bám dính nhiều là xốp MF và PU. Kết quả được thể hiện trên Hình 8.

Lượng chất lỏng được hấp thu ngoài việc phụ thuộc vào khả năng tương thích với vật liệu còn phụ thuộc vào khối lượng riêng và độ nhớt của chất lỏng đó. Trong các chất lỏng khảo sát chloroform là chất lỏng có khối lượng hấp thu lớn nhất (58-61 lần so với khối lượng vật liệu xốp), tiếp đến là benzen (32-35 lần), dầu nhớt (19-25 lần)

và cuối cùng là dầu thô (15-18 lần). Kết quả này cao hơn 2,2-4,5 lần so với vật liệu thương mại đi từ sợi polypropylene thường dùng để xử lý sự cố tràn dầu và cao hơn so với vật liệu xốp trên cơ sở carbon [10] hay vật liệu xốp PU có phủ CNT/PDMS [17].



Hình 7. Tính chất thấm ướt của xốp thay đổi sau khi được phủ bằng graphene; (a) xốp MF, (b) xốp PU



Hình 8. Khả năng hấp thụ dầu và dung môi hữu cơ của xốp MF và PU có phủ graphene

4. Kết luận

Vật liệu xốp MF có độ xốp lớn, khối lượng riêng biểu kiến thấp đã được tạo ra trong phòng thí nghiệm dưới tác dụng của lò vi sóng. Quá trình biến tính bề mặt xốp bằng graphene theo phương pháp ngâm tẩm đơn giản chỉ hiệu quả đối với loại xốp có cấu trúc lỗ hờ hoặc có tính đàn hồi. Hàm lượng graphene bám trên xốp MF cao hơn so với xốp PF và xốp PU. Xốp sau khi biến tính bằng graphene thể hiện hiệu quả hấp thụ dầu cao (lên đến 58-61 lần so với

khối lượng của chúng), cao hơn 2,2-4,5 lần so với vật liệu thương mại hấp thụ dầu đi từ sợi polypropylene.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số: B2017-ĐN02-24.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E. B. Kujawinski, M. C. Kido Soule, D. L. Valentine, A. K. Boysen, K. Longnecker, and M. C. Redmond, "Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 4, pp. 1298–1306, Feb. 2011.
- [2] V. Broje and A. A. Keller, "Improved Mechanical Oil Spill Recovery Using an Optimized Geometry for the Skimmer Surface", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 24, pp. 7914–7918, Dec. 2006.
- [3] M. A. Zahed, H. A. Aziz, M. H. Isa, L. Mohajeri, and S. Mohajeri, "Optimal conditions for bioremediation of oily seawater", *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 24, pp. 9455–9460, Dec. 2010.
- [4] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, and S. Kokot, "Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties", *J. Porous Mater.*, vol. 10, no. 3, pp. 159–170, Sep. 2003.
- [5] M. M. Khin, A. S. Nair, V. J. Babu, R. Murugan, and S. Ramakrishna, "A review on nanomaterials for environmental remediation", *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 8, pp. 8075–8109, Jul. 2012.
- [6] S. Tao, Y. Wang, and Y. An, "Superwetting monolithic SiO₂ with hierarchical structure for oil removal", *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 32, pp. 11901–11907, Aug. 2011.
- [7] Y. Chu and Q. Pan, "Three-Dimensionally Macroporous Fe/C Nanocomposites As Highly Selective Oil-Absorption Materials", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2420–2425, May 2012.
- [8] X. Gui *et al.*, "Magnetic and highly recyclable macroporous carbon nanotubes for spilled oil sorption and separation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 12, pp. 5845–5850, Jun. 2013.
- [9] A. Li *et al.*, "Superhydrophobic conjugated microporous polymers for separation and adsorption", *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, pp. 2062–2065, Jun. 2011.
- [10] Y. Yang, Z. Tong, T. Ngai, and C. Wang, "Nitrogen-Rich and Fire-Resistant Carbon Aerogels for the Removal of Oil Contaminants from Water", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6351–6360, May 2014.
- [11] H. Zhu *et al.*, "Graphene Foam with Switchable Oil Wettability for Oil and Organic Solvents Recovery", *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 597–605, Jan. 2015.
- [12] Z. Dai *et al.*, "Multifunctional Polymer-Based Graphene Foams with Buckled Structure and Negative Poisson's Ratio", *Sci. Rep.*, vol. 6, Sep. 2016.
- [13] T. Liu, G. Zhao, W. Zhang, H. Chi, C. Hou, and Y. Sun, "The preparation of superhydrophobic graphene/melamine composite sponge applied in treatment of oil pollution", *J. Porous Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 1573–1580, Dec. 2015.
- [14] Y. Luo, S. Jiang, Q. Xiao, C. Chen, and B. Li, "Highly reusable and superhydrophobic spongy graphene aerogels for efficient oil/water separation", *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 7162, Aug. 2017.
- [15] M. P. Lavin-Lopez, J. L. Valverde, L. Sanchez-Silva, and A. Romero, "Solvent-Based Exfoliation via Sonication of Graphitic Materials for Graphene Manufacture", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 4, pp. 845–855, Feb. 2016.
- [16] J. Bai, D. R. Soden, and L. Dong, "Synthesis of High Quality Few Layer Graphene from the Exfoliation of Graphite", *ECS Trans.*, vol. 61, no. 7, pp. 3–8, Mar. 2014.
- [17] C.-F. Wang and S.-J. Lin, "Robust Superhydrophobic/Superoleophilic Sponge for Effective Continuous Absorption and Expulsion of Oil Pollutants from Water", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 18, pp. 8861–8864, Sep. 2013.