



Original Article

Study on the Influence of the Reduced Graphene Oxide Coating on the Hydrophobicity of PU Sponge for Oil Recovery

Nguyen Ha Chi¹, Dao Thi Thu Huong¹, Nguyen Trung Son¹,
Nguyen Minh Viet¹, Do Quang Trung¹, Nguyen Manh Tuong²,
Do Van Dang¹, Nguyen Minh Phuong^{1,*}

¹VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

²Institute of Military Science and Technology, 17 Hoang Sam, Hanoi, Vietnam

Received 12 June 2023

Revised 01 August 2023; Accepted 02 November 2023

Abstract: In order to produce a hydrophobic material for oil removal from surface waters, in this study, the reduced graphene oxide coated PU sponges (rGO@PU) were prepared by ultrasonication of PU sponges with suspension of rGO in ethanol. The chemical structure of the rGO coatings was investigated by X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy methods. The surface morphology of the obtained materials was also examined by SEM. The influence of the rGO loadings and the number of coatings on the hydrophobicity of the materials was investigated. The testing on the surface hydrophobicity indicated that the water drops remained on the surface of rGO@PU for 4.5 - 5 hours. The results showed that the best hydrophobic sponge was obtained at the rGO loading of 3 mg/mL and after three times of coatings. The water contact angle (WCA) of the optimal rGO@PU was up to 119°. The kerosene oil absorption capacity of the rGO@PU in 5 minutes is 32.34 g/g. Besides, the oil-water separation ability of the material was also investigated by passing the kerosene-water mixture through a filter funnel containing the synthesized porous material rGO@PU. The result indicated that the separation efficiency of the material was 85%. The recycling test was conducted by squeezing the saturated absorbed sponges and applying the desorbed sponges for the following cycle tests. After ten times of recycling, the amounts of kerosene absorption on the rGO@PU were maintained from 4.39 - 5.33 g, implying the excellent recyclability of the material.

Keywords: Hydrophobic material, oil absorption, reduced graphene oxide, PU sponge.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenminhphuong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5574>

Nghiên cứu ảnh hưởng của lớp phủ graphene oxide dạng khử tới tính kỵ nước của bề mặt xốp PU, ứng dụng để thu hồi dầu

Nguyễn Hà Chi¹, Đào Thị Thu Hương¹, Nguyễn Trung Sơn¹,
Nguyễn Minh Việt¹, Đỗ Quang Trung¹, Nguyễn Mạnh Tường²,
Đỗ Văn Đăng¹, Nguyễn Minh Phương^{1,*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 12 tháng 6 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 01 tháng 8 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 11 năm 2023

Tóm tắt: Nhằm tạo ra vật liệu kỵ nước, ứng dụng trong thu hồi dầu loãng trong môi trường nước mặt, vật liệu xốp PU phủ graphene oxide dạng khử (rGO@PU) đã được chế tạo bằng cách rung siêu âm xốp PU với rGO trong ethanol. Các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR) được dùng để xác định cấu trúc của các vật liệu. Hình thái bề mặt vật liệu xốp sau khi chế tạo đã được khảo sát bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM). Ảnh hưởng của hàm lượng rGO trong ethanol và số lần phủ tới khả năng kỵ nước của vật liệu đã được khảo sát. Kết quả thí nghiệm đánh giá tính kỵ nước sơ bộ cho thấy, thời gian chống thấm nước của bề mặt vật liệu xốp rGO@PU từ 4,5 đến 5 giờ. Từ đó kết luận được rằng vật liệu rGO@PU được chế tạo ở điều kiện hàm lượng 3mg/mL và số lần phủ là 3 lần có khả năng chống thấm nước tốt nhất. Góc tiếp xúc nước (WCA) của bề mặt vật liệu lên đến 119°. Dung lượng hấp thu dầu kerosene của vật liệu xốp rGO@PU được đánh giá trong 5 phút là 32,34 g/g. Bên cạnh đó, khả năng tách dầu - nước của vật liệu cũng được khảo sát bằng cách cho hỗn hợp dầu kerosene - nước đi qua phễu lọc có chứa vật liệu xốp rGO@PU đã tổng hợp. Kết quả cho thấy hiệu suất tách của quá trình là 85%. Khả năng tái sinh được thực hiện bằng cách cho vật liệu xốp hấp thu dầu, sau đó ép cơ học rồi lặp lại. Sau 10 chu kỳ cho thấy lượng dầu mà vật liệu hấp thu được trong khoảng từ đến 4,39 - 5,33 g, từ đó thấy rằng vật liệu có khả năng tái sinh tốt.

Từ khóa: Vật liệu kỵ nước, hấp thu dầu, Graphene oxide dạng khử, xốp PU.

1. Mở đầu

Ô nhiễm dầu tràn trên biển là một trong những vấn đề ô nhiễm cần được đáng quan tâm vì sự ảnh hưởng trực tiếp đến hệ sinh thái biển và động vật có nguồn thức ăn là động vật thủy sinh. Nguyên nhân gây nên sự ô nhiễm dầu hầu hết đều bắt nguồn từ hoạt động khai thác dầu mỏ và hoạt động đường thủy trên đại dương, đặc biệt là những vụ tai nạn đường thủy gây nên sự cố tràn dầu. Để có thể xử lý sự cố dầu

tràn, có nhiều phương pháp được sử dụng như phương pháp nhiệt, vật lý, hóa học, sinh học,... [1] Trong đó phổ biến nhất là sử dụng phương pháp vật lý là vật liệu hấp thu dầu. Một số vật liệu hấp thu dầu đã được nghiên cứu là vật liệu hấp thu thiên nhiên như xốp cellulose và vật liệu nhân tạo là xốp PE hay PP. Tuy nhiên, những vật liệu này hấp thu cả dầu và nước, gây khó khăn trong việc tách dầu/nước trong những công đoạn tiếp theo. Trong những nghiên cứu gần đây, từ những hiệu ứng kỵ nước trong thực tế như hiệu ứng lá sen, các nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính bề mặt vật liệu từ trạng thái thấm nước trở thành trạng thái kỵ nước (có góc tiếp xúc nước từ 90° đến 150°) cho đến

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyeminhpuong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5574>

siêu kỵ nước (góc tiếp xúc nước từ 150° trở lên) bằng cách tăng độ nhám bề mặt hoặc làm giảm năng lượng bề mặt [2-4]. Các vật liệu có bề mặt siêu kỵ nước được báo cáo là có độ chọn lọc cao với dầu và hiệu suất hấp thu dầu rất tốt.

Xốp PU là vật liệu giá thành rẻ và phổ biến, có cấu trúc lỗ xốp, khối lượng nhẹ và có độ bền cơ học cao. Tuy nhiên, xốp PU lại có tính ưa nước, vì vậy để ứng dụng trong xử lý dầu tràn, cần biến tính bề mặt xốp từ trạng thái thấm nước trở thành trạng thái kỵ nước.

Một số nghiên cứu đã sử dụng graphene oxide dạng khử (rGO) để tạo bề mặt kỵ nước cho các loại xốp polymer thương mại như melamine, PU,... [8-11]. Graphene oxide dạng khử (rGO) thường được chế tạo từ graphite thông qua quá trình oxy hóa và tách lớp thành từng lớp carbon 2D để tạo graphene oxide (GO); GO sau đó sẽ được khử bớt các nhóm chức có chứa oxy ưa nước đi để tạo thành graphene oxide dạng khử [5]. Nhờ đó, rGO để có thể phục hồi lại những tính chất của graphene, có cấu trúc tách lớp đặc biệt là tính kỵ nước.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu qui trình phủ rGO trên PU để tạo ra bề mặt xốp kỵ nước, có khả năng hấp thu chọn lọc dầu.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, dụng cụ

Graphite 99%, NaNO_3 99%, KMnO_4 99%, acid ascorbic 99%, H_2SO_4 98%, H_2O_2 30%, HCl 36%. Các hoá chất đều là hóa chất tinh khiết được sử dụng trong phòng thí nghiệm, có xuất xứ Trung Quốc. Xốp poly urethane (PU) thương mại, sản xuất tại Trung Quốc.

2.2. Tổng hợp vật liệu phủ graphene oxide (GO) và graphene oxide dạng khử (rGO)

Graphene oxide được tổng hợp theo phương pháp Hummer [6]. Làm lạnh H_2SO_4 rồi thêm graphite và NaNO_3 . Sau đó thêm từ từ KMnO_4 trong vòng 2 giờ. Tiếp theo thêm 143 mL nước cất 2 lần và thêm H_2O_2 , để lắng qua đêm rồi rửa bằng HCl 5%, ly tâm lấy chất rắn cho đến khi dung dịch có độ pH từ 5-6. Phân tán hỗn hợp rồi sấy trong vòng 12 giờ.

Graphene oxide dạng khử được tổng hợp bằng cách phân tán một lượng GO trong nước, gia nhiệt rồi thêm một lượng acid ascorbic gấp 10 lần GO tính theo khối lượng, duy trì trong 1 giờ rồi lọc lấy chất rắn về trung tính, khuấy tan trong nước rồi sấy trong 12 giờ.

2.3. Chế tạo vật liệu xốp rGO@PU

Rung siêu âm một lượng xác định rGO (1, 2, 3 mg/mL) trong ethanol với tỉ lệ xác định rồi cho xốp PU có kích thước $2 \times 2 \times 2$ cm đã được rửa sạch bằng cồn tuyệt đối, tiếp tục rung siêu âm rồi đem sấy trong 12 giờ ta thu được các vật liệu được kí hiệu là 1-rGO@PU, 2-rGO@PU, 3-rGO@PU. Tương tự sử dụng tỉ lệ rGO/ethanol tối ưu ở trên, chế tạo các vật liệu rGO@PU với số lần phủ là 1, 2, 3 theo qui trình như trên, ta thu được các vật liệu được kí hiệu là x-rGO@PU-1, x-rGO@PU-2, x-rGO@PU-3. Hàm lượng rGO phủ trên vật liệu được tính theo công thức:

$$\text{Lượng rGO phủ} = \frac{m_{\text{xốp sau phủ}} - m_{\text{xốp trước phủ}}}{m_{\text{xốp trước phủ}}}$$

2.4. Khảo sát các đặc trưng cấu trúc vật liệu

Hình thái bề mặt vật liệu xốp được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) TM4000Plus/Hitachi (Nhật Bản). Cấu trúc tinh thể của các thành phần trong mẫu được phân tích bằng máy đo nhiễu xạ tia X (XRD) Rigaku MiniFlex 600 (Nhật Bản). Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu được xác định sử dụng máy quang phổ hồng ngoại Fourier JASCO FTIR 4600 (Nhật Bản). Góc tiếp xúc nước được xác định thông qua thiết bị SmartDrop WCA (Femtofab Co. Ltd., Hàn Quốc).

2.5. Khảo sát tính kỵ nước của vật liệu

Các vật liệu sau khi chế tạo sẽ được đánh giá sơ bộ tính kỵ nước bằng cách nhỏ giọt nước lên bề mặt vật liệu và tính thời gian cho đến khi giọt nước bị thấm hút hoàn toàn. Thời gian từ lúc nhỏ giọt nước lên tới khi giọt nước bị thấm hút hoàn toàn được sử dụng làm thước đo tính kỵ nước của vật liệu. Đồng thời, tính kỵ nước của bề mặt vật liệu xốp cũng được đánh giá thông qua thông số góc tiếp xúc nước (WCA).

2.6. Khảo sát khả năng hấp thu dầu và khả năng tách dầu/nước

Cho vật liệu xốp đã được xác định chính xác khối lượng vào kerosene, lắc trong 5 phút rồi xác định khối lượng của vật liệu sau khi hấp thu dầu. Dung lượng dầu hấp thu được (D) được tính theo công thức:

$$D = \frac{m_{\text{xốp sau hấp thu}} - m_{\text{xốp ban đầu}}}{m_{\text{xốp ban đầu}}}$$

Để khảo sát khả năng phân tách dầu/nước, cho một hỗn hợp dầu/nước với tỉ lệ như nhau về thể tích qua phễu lọc có chứa xốp. Sau khi dầu được thấm hút hoàn toàn, đo thể tích hỗn hợp dầu/nước còn lại ở trên xốp và xác định thể tích dầu còn lại. Hiệu suất phân tách dầu/nước (H) được tính theo công thức:

$$H = \frac{V_{\text{dầu ban đầu}} - V_{\text{dầu còn lại}}}{V_{\text{dầu ban đầu}}} \times 100\%$$

2.7. Khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu

Cho vật liệu xốp đã cân trước khối lượng, thả xốp vào cốc chứa dầu kerosene và lắc trong khoảng 5 phút, lấy xốp ra và cân khối lượng sau khi đã hấp thu dầu. Sau đó ép cơ học để loại bỏ hết dầu được lưu trữ trong xốp. Lặp lại thí nghiệm hấp thu dầu theo quy trình trên 10 lần và tính dung lượng dầu hấp thu được sau mỗi lần.

3. Kết quả và thảo luận

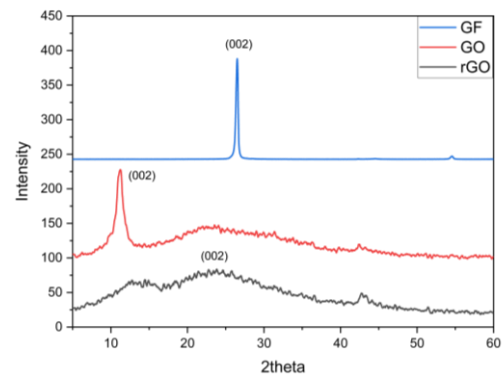
3.1. Đặc trưng cấu trúc của lớp vật liệu phủ

3.1.1. Giảm đồ XRD

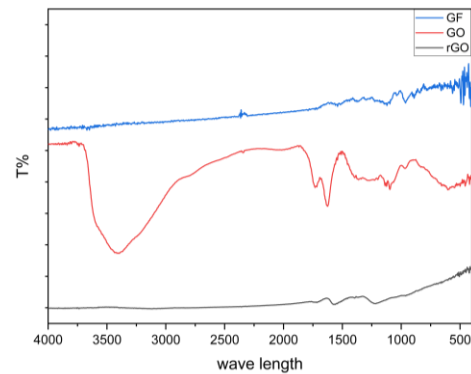
Theo như Hình 1, graphite ban đầu xuất hiện peak đặc trưng ở khoảng 26° đặc trưng cho cấu trúc lớp của mạng tinh thể carbon. Đối với graphene oxit được tổng hợp từ graphite có peak đặc trưng dịch chuyển về vị trí góc 2θ khoảng 10° . Điều này chứng tỏ graphite đã được oxi hoá hoàn toàn thành GO. Giảm đồ XRD của rGO xuất hiện peak đặc trưng tại góc 2θ khoảng 24° , điều này chứng tỏ GO đã được khử bớt các nhóm chức chứa oxy, cấu trúc graphene được khôi phục trở lại. Đồng thời, trên giảm đồ XRD của rGO cũng không xuất hiện lại peak đặc trưng của graphite, từ đó thấy rằng cấu trúc 3D của graphite đã được tách ra thành từng lớp graphene 2D.

3.1.2. Phổ FTIR

Từ Hình 1 về phổ hồng ngoại của vật liệu phủ, phổ IR của GO thể hiện rõ sự dao động của liên kết C – OH đặc trưng của nhóm chức cacboxylic nằm trong khoảng từ 3400 cm^{-1} đến 3500 cm^{-1} , liên kết C = O của nhóm chức cacboxylic ở khoảng 1750 cm^{-1} , liên kết C = C trong lớp graphene nằm ở khoảng 1550 cm^{-1} đến 1750 cm^{-1} và hai liên kết C - O của nhóm epoxide ở trong khoảng từ 1000 cm^{-1} đến 1400 cm^{-1} .



(a)



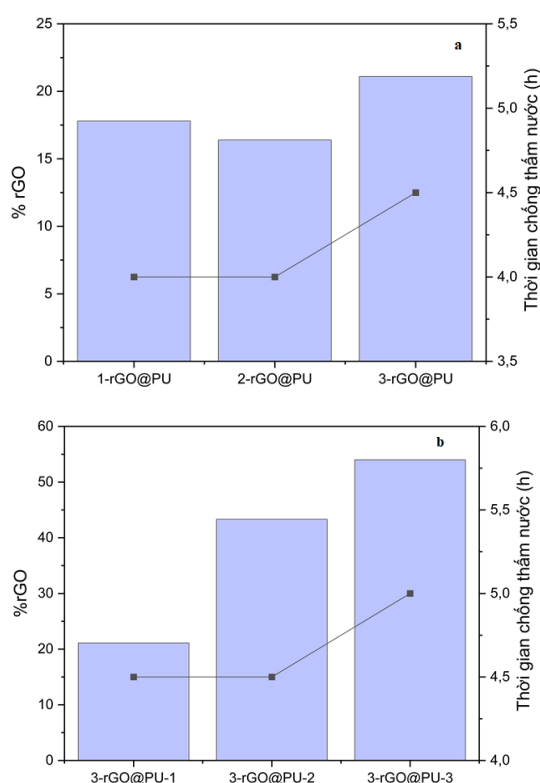
(b)

Hình 1. Giảm đồ nhiễu xạ tia X (a) và phổ FT-IR (b) của graphite, GO và rGO.

Đối với rGO, phổ IR chỉ còn có hai peak, các peak đặc trưng của nhóm chức cacboxylic đã không còn, thể hiện rằng GO đã được khử gần như hoàn toàn, chỉ còn nhóm epoxide trên bề mặt graphene đúng như mô tả của graphene oxide dạng khử [7].

3.2. Khả năng kỵ nước của vật liệu

Kết quả khảo sát khả năng kỵ nước cho thấy lượng rGO phủ trên xốp có xu hướng tăng khi tăng tỉ lệ rGO/ethanol ban đầu và đạt giá trị lượng phủ cao nhất là 21,1% ở tỉ lệ 3 mg/mL (Hình 2a). Đồng thời, kết quả thử sơ bộ cho thấy thời gian chống thấm nước của vật liệu cũng tăng khi hàm lượng rGO phủ tăng (Hình 2a). Do đó, tỉ lệ rGO/ethanol 3 mg/mL được sử dụng cho khảo sát tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng rGO/ethanol (a) và ảnh hưởng của số lần phủ (b) đến lượng rGO trên xốp và khả năng chống thấm nước của vật liệu.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của số lần phủ cho thấy lượng rGO bám lên tăng dần theo số lần phủ, cao nhất là gần 55% với số lần phủ là 3 và thời gian chống thấm nước lên đến 5 h. Kết quả trong Hình 2b cũng cho thấy, sau lần phủ thứ hai, lượng rGO được giữ lại trên xốp tăng mạnh khoảng 20% so với lần thứ nhất. Trong khi đó, khi tiếp tục phủ lần thứ ba, lượng rGO được giữ lại trên xốp chỉ tăng thêm khoảng

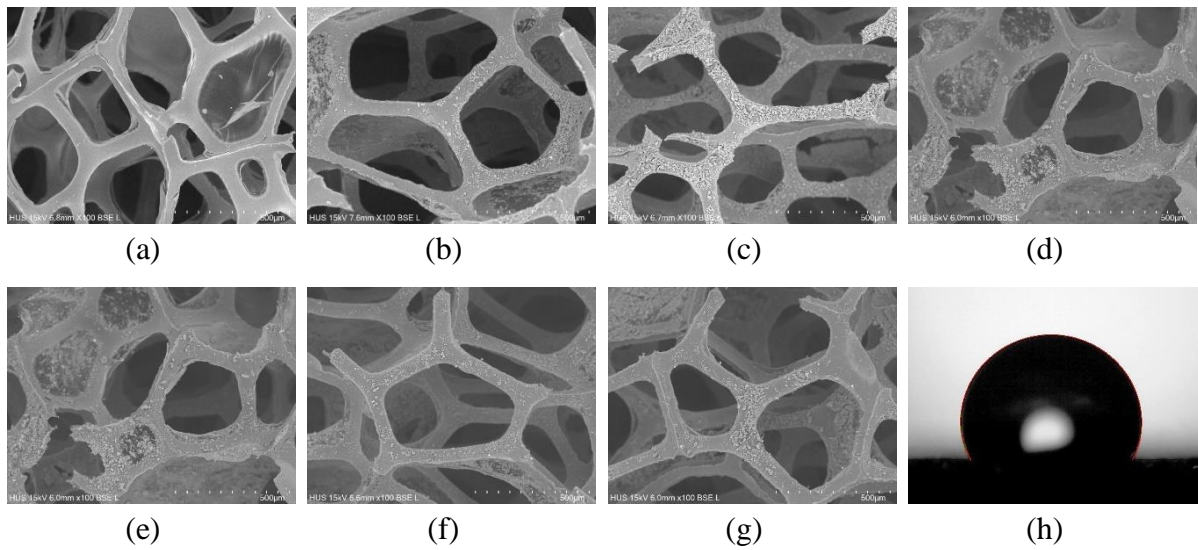
10% so với lần thứ hai. Điều này có thể được giải thích do đến lần phủ thứ ba, vật liệu rGO có thể đã gần như phủ kín các lỗ xốp của vật liệu nền PU. Hơn thế nữa, vật liệu sau 3 lần phủ cũng cho thấy sự cải thiện rõ rệt về thời gian chống thấm nước so với lần thứ nhất và lần thứ hai. Chính vì vậy, vật liệu 3-rGO@PU-3 với 3 lần phủ sẽ được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

Theo như Hình 3 là hình ảnh chụp bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi quét điện tử (SEM) thấy rằng sự xuất hiện của rGO bám lên khung lỗ xốp PU, lượng rGO tăng dần khi hàm lượng và số lần phủ tăng dần. Góc tiếp xúc nước trên bề mặt xốp 3-rGO@PU-3 là 119° , như vậy, bề mặt vật liệu xốp đã đạt trạng thái kỵ nước. Vì vậy, xốp rGO@PU được phủ với tỉ lệ rGO/ethanol 3 mg/mL và ba lần phủ liên tiếp sẽ được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

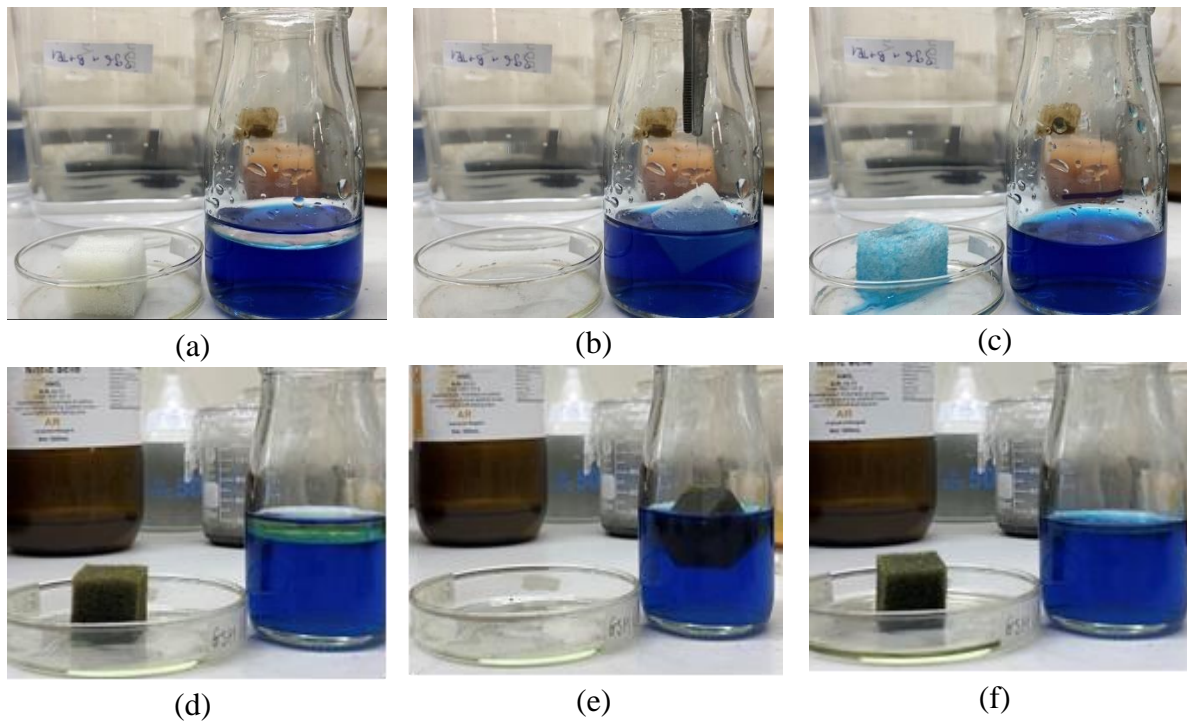
3.3. Khả năng hấp thu dầu của vật liệu

Khả năng hấp thu dầu của vật liệu được khảo sát trong thời gian lắc là 5 phút. Dung lượng hấp thu dầu đạt 32,34 g/g. Kết quả này là tương đương so với các công bố trước đây về dung lượng hấp thu dầu của các vật liệu tương tự [8-11]. Zhang và cộng sự (2020) đã báo cáo dung lượng hấp thu dầu máy và một số dung môi hữu cơ của vật liệu melamine phủ rGO và hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS/rGO-MF) đạt 8,79 - 20,85 g/g [9]. Dung lượng hấp thu dầu bôi trơn của vật liệu graphene/polyurethane (GN@PU) sponge cũng được công bố bởi tác giả Zhang và cộng sự (2017), đạt 31 g/g [11].

Khả năng tách dầu - nước của rGO được khảo sát trực quan khi cho miếng xốp vào hỗn hợp dầu (trong suốt) và nước (nhuộm bằng ethylene blue). Thí nghiệm tương tự được thực hiện trên vật liệu xốp PU ban đầu để đối chứng. Kết quả được thể hiện như Hình 4 thấy rõ được vật liệu xốp PU thấm cả dầu và nước (Hình 4a, 4b, 4c). Xốp PU thấm nước đã bị nhuộm xanh, khi ép cơ học thì xuất hiện nước lẫn dầu được ép ra (Hình 4c). Ngược lại, vật liệu xốp rGO@PU, chỉ thấm dầu, khi ép cơ học thì không thấy nước nhuộm xanh ép ra (Hình 4d, 4e, 4f).



Hình 3. Hình ảnh SEM bề mặt vật liệu được phủ theo hàm lượng rGO/ethanol và số lần phủ khác nhau (a) PU ban đầu (b) 1-rGO@PU (c) 2-rGO@PU (d) 3-rGO@PU (e) 3-rGO@PU-1 (f) 3-rGO@PU-2 (g) 3-rGO@PU-3 (h) Góc tiếp xúc nước của vật liệu 3-rGO@PU-3.

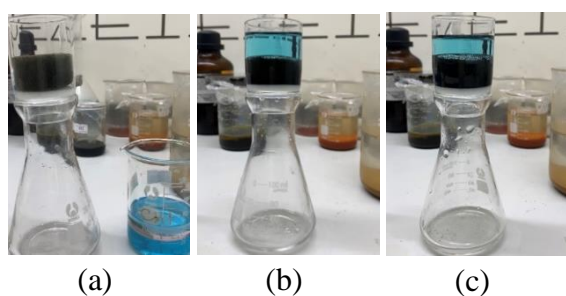


Hình 4. Quá trình thấm hút dầu ra khỏi hỗn hợp dầu/nước của xốp PU và rGO@PU.

Khi cho hỗn hợp dầu - nước qua phễu chứa xốp rGO@PU, phần dầu trong hỗn hợp đã được thấm hút gần như hoàn toàn và phần nước trong

hỗn hợp giữ được ở trên bề mặt xốp (Hình 5). Hơn nữa, trạng thái kỵ nước của vật liệu xốp đúng như trạng thái Cassie - Baxter (giữ lại

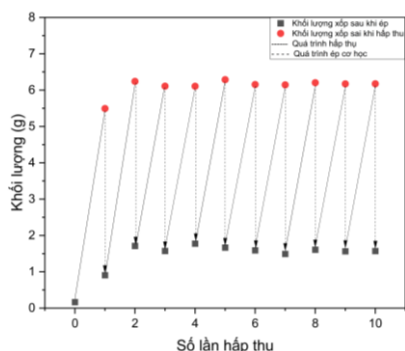
bong bóng khí để không cho nước thấm xuống) cũng được quan sát thấy trong Hình 5. Khi để hệ lọc trong 15 phút, dầu được vật liệu thấm hút sẽ chảy xuống dưới bình nón. Từ lượng nước được giữ lại ở trên xốp tính được hiệu suất tách của vật liệu là 85%.



Hình 5. Quá trình khảo sát phân tách dầu/nước.

3.4. Khả năng tái sinh

Sau 10 lần hấp thụ - ép cơ học, vật liệu xốp vẫn duy trì được khả năng thấm hút dầu (Hình 6). Khối lượng dầu hấp thụ lớn nhất trong khoảng thời gian hấp thụ là 5 phút của vật liệu tại lần thứ nhất là 5,33 g. Sau 10 vòng tái sinh, khả năng hấp thụ dầu của vật liệu vẫn được duy trì tốt (Hình 6). Lượng dầu hấp thụ được trong các lần tái sinh thay đổi không đáng kể so với lần thứ nhất, nằm trong khoảng từ 4,39 g đến 5,33 g.



Hình 6. Đồ thị biểu diễn khối lượng trước - sau khi hấp thụ của vật liệu.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chế tạo thành công vật liệu xốp kỵ nước rGO@PU có góc tiếp xúc nước là 119° . Đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ rGO/ethanol ban đầu đến lượng rGO

phủ trên xốp PU và sự ảnh hưởng của số lần phủ đến khả năng kỵ nước của vật liệu. Từ đó, với điều kiện nồng độ rGO/ethanol 3 mg/mL và số lần phủ 3 sẽ cho ra được khả năng kỵ nước tốt nhất. Vật liệu xốp rGO@PU có thời gian chống thấm nước lên đến 5 giờ, với dung lượng hấp thụ dầu đạt 32,34 g/g và hiệu suất phân tách dầu/nước là 85%. Khả năng hấp thụ dầu của rGO@PU được duy trì sau 10 chu kỳ tái sinh bằng cách ép cơ học.

Kết quả cho thấy tiềm năng ứng dụng vật liệu xốp rGO@PU xử lý và thu hồi dầu loang trong môi trường nước mặt.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 06/2022/TN.

Tài liệu tham khảo

- [1] A. C. S. V. D. Negreiros, I. D. Lins, C. B. S. Maior, M. J. D. C. Moura, Oil Spills Characteristics, Detection, and Recovery Methods: A Systematic Risk-based View, *J. Loss Prev. Process Ind.*, Vol. 80, 2022, pp. 104912, <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104912>.
- [2] A. J. B. Milne, A. Amirfazli, The Cassie Equation: How it is Meant to be Used, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 170, No. 1-2, 2012, pp. 48-55, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.12.001>.
- [3] H. Wang et al., Review: Porous Metal Filters and Membranes for Oil-Water Separation, *Nanoscale Res. Lett.*, Vol. 13, No. 1, 2018, pp. 284, <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2693-0>.
- [4] H. Bellanger, T. Darmanin, E. T. D. Givenchy, F. Guittard, Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories, *Chemical Reviews*, American Chemical Society, Vol. 114, No. 5, 2014, pp. 2694-2716, <https://doi.org/10.1021/cr400169m>.
- [5] S. C. Ray, Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide, in *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials*, Elsevier, 2015, pp. 39-55, <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-37521-4.00002-9>.

- [6] M. Sohail et al., Modified and Improved Hummer's Synthesis of Graphene Oxide for Capacitors Applications, *Mod, Electron, Mater.*, Vol. 3, No. 3, 2017, pp. 110-116, <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.002>.
- [7] I. Bychko, A. Abakumov, O. Didenko, M. Chen, J. Tang, P. Strizhak, Differences in the Structure and Functionalities of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Graphite with Various Degrees of Graphitization, *J. Phys, Chem, Solids*, Vol. 164, 2022, pp. 110614, <https://doi.org/10.1016/j.jpms.2022.110614>.
- [8] S. Zhou et al., One-pot Synthesis of Robust Superhydrophobic, Functionalized Graphene/Polyurethane Sponge for Effective Continuous Oil-water Separation, *Chem, J. Eng*, Vol. 302, 2016, pp. 155-162, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.051>.
- [9] Z. Zhang, H. Liu, W. Qiao, Reduced Graphene-Based Superhydrophobic Sponges Modified by Hexadecyltrimethoxysilane for Oil Adsorption, *Colloids Surfaces a Physicochem, Eng, Asp*, Vol. 589, 2020, pp. 124433, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124433>.
- [10] A. Jamsaz, E. K. Goharshadi, Flame Retardant, Superhydrophobic, and Superoleophilic Reduced Graphene Oxide/Orthoaminophenol Polyurethane Sponge for Efficient Oil/Water Separation, *J. Mol. Liq.*, Vol. 307, 2020, pp. 112979, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112979>.
- [11] X. Zhang et al., Super-Hydrophobic Graphene Coated Polyurethane (GN@PU) Sponge with Great Oil-Water Separation Performance, *Applied Surface Science*, Vol. 422, 2017, pp. 116-124, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.009>.