

## ساخت گرافن نانومتخلخل به روش ته‌نشینی بخار شیمیایی و کاربرد آن در حذف لکه‌های نفتی

ساناز پورمند<sup>۱</sup>، مجید عبدوس<sup>۲\*</sup> و علیمراد رشیدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکترای شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استاد شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۳- دانشیار مهندسی شیمی، گروه توسعه فناوری نانو و کربن، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: مهر ۱۳۹۳، بازنگری: اسفند ۱۳۹۳، پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

**چکیده:** در این پژوهش گرافن نانومتخلخل با روش ته‌نشینی بخار شیمیایی روی نانوکاتالیست روی اکسید متخلخل سنتز شد و فرایند به‌دست آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری، پراش پرتو X و جذب سطحی هم‌دمای برون-امت-تلاز مورد شناسایی قرار گرفت. جذب دو نمونه نفت خام روی این گرافن نانومتخلخل مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به بالا بودن حجم حفره‌ها  $1.17 \text{ cm}^3/\text{g}$  و مساحت سطح ویژه بالا  $410 \text{ m}^2/\text{g}$  و کوچک بودن ابعاد حفره‌ها، ظرفیت جذب بالاست. حداکثر ظرفیت جذب گرافن نانومتخلخل برای دو نمونه نفت خام (الف) و (ب) به ترتیب  $g$  جذب  $g$  نفت  $102.17$  و  $105.39$  بوده است.

نفت خام جذب شده روی این نانوجاذب می‌تواند با سه روش گرمادهی، استخراج با حلال و صاف کردن با خلاء بازیابی شود. ظرفیت بازیابی با سه روش گفته شده به ترتیب  $99.01$ ،  $98.50$  و  $98.05$  درصد است. با این سه روش می‌توان نفت خام را از نانوجاذب جدا کرد و جاذب را دوباره مورد استفاده قرار داد. با توجه به کارایی بالا و قابلیت شکل‌پذیری این نانوجاذب می‌توان از آن به‌عنوان جاذبی مناسب برای حذف لکه‌های نفتی استفاده کرد.

**واژه‌های کلیدی:** نفت خام، گرافن نانومتخلخل، ته‌نشینی بخار شیمیایی، نانوکاتالیست

### مقدمه

پاک‌سازی مؤثر به مدت زمان انتشار، نوع نفت، مقدار نفت منتشر شده، محل آن، فصل و شرایط جوی منطقه بستگی دارد [۲ و ۳]. روش متداول برای پاک‌سازی لکه‌های نفتی از سطح آب‌ها، جمع‌آوری آن‌ها با پاروهای شناور و به دنبال آن پاک‌سازی نهایی به کمک مواد جاذب و یا قایق‌هایی است که نفت را با مکش از سطح آب می‌زدایند [۴ و ۵].

کاربرد مواد جاذب، از اهمیت زیادی برخوردار است چون امکان جمع‌آوری و حذف کامل نفت از سطح آب را فراهم می‌سازند. افزودن مواد جاذب به آلاینده نفتی در منطقه آلوده شده، منجر

انتشار لکه‌های نفتی در سطح دریاها منجر به بروز مشکلات جدی زیست‌محیطی در نواحی متفاوت جهان شده است. در حال حاضر با توجه به ایجاد لکه‌های نفتی بزرگ در سطح آب‌ها، توجه جهانی به نیاز فوری کنترل نشتی نفت در ضمن حمل‌ونقل و نگهداری آن، جلب شده است [۱].

بروز اثرات نامطلوب در اکو سامانه‌ها و تأثیر درازمدت آلودگی محیط‌زیست ناشی از رها شدن نفت، نیاز به تولید موادی مناسب برای پاک‌سازی نفت از مناطق آلوده را روزافزون ساخته است.

شناسایی ماده سنتز شده

تصویرهای SEM و TEM به ترتیب با میکروسکوپ JEOL 1200 EX II و Camscan MV 2300 و میکروسکوپ برای ریخت‌شناسی نمونه مورد استفاده قرار گرفت. مساحت سطح، حجم و توزیع اندازه حفره‌ها با جذب نیتروژن در ۷۷ K به کمک یک تخلخل‌سنج ASAP-2010 ساخت شرکت Micromeritics Corporation GA اندازه‌گیری شد. توزیع اندازه حفرات از نمودارهای هم‌دمای جذب به کمک نرم‌افزار الگوریتم بارت-جوینر-هالند<sup>۲</sup> و مساحت سطح با روش BET اندازه‌گیری شد.

الگوهای XRD، با دستگاه Bruker D8 Advance ثبت شده است. فاصله لایه‌های گرافن از قانون براگ به دست آمد [۲۰ و ۲۱].

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (1)$$

که در آن  $\lambda$  طول موج پرتو X،  $\theta$  زاویه پراش، n مرتبه بازتاب و d فاصله بین صفحه‌های شبکه بلوری و (hkl) اندیس‌های میلر هستند. میانگین اندازه بلورها از معادله شرر تعیین شد [۲۰ و ۲۱].

$$L_{hkl} = (k\lambda/\beta_0\cos\theta) \quad (2)$$

که در آن  $L_{hkl}$  میانگین اندازه بلورهای،  $\beta_0$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه<sup>۳</sup> و k ثابت وابسته به شکل بلورهاست و مقدار آن برابر ۰.۹۸ است. تعداد لایه‌های گرافن از معادله زیر به دست آمد [۲۲].

$$N = L_{hkl}/d_{hkl} \quad (3)$$

بررسی مقدار جذب

آزمایش‌های انجام شده برای پاک‌سازی دو نمونه نفتی از سطح آب که مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آمده است، انجام شدند.

جدول ۱ مشخصات نمونه‌های نفت خام

نوع	API	چگالی ویژه	گرانروی در دمای اتاق، (poise)
بهرگان (الف)	۲۸٫۰۱	۰٫۸۹	۲۸٫۴
سروش-نوروز (ب)	۱۸٫۸۹	۰٫۹۴	۷۵۰٫۷

به تغییر حالت نفت از مایع به نیم جامد می‌شود. بدین ترتیب حذف جاذب همراه با نفت به سهولت امکان‌پذیر خواهد بود. از مشخصات بارز یک جاذب مناسب، آب‌گریزی، ظرفیت و سرعت جذب بالا، امکان بازیابی نفت از جاذب، امکان استفاده مجدد از جاذب، داشتن کمترین تأثیر نامطلوب بر اکو سامانه، قیمت پایین است [۶ تا ۸].

در سال‌های اخیر، گرافن با دارا بودن ویژگی‌های بی‌مانند، توجه زیادی را در زمینه‌های متفاوت پژوهش‌ها به خود معطوف کرده است [۹ تا ۱۸]. در این پژوهش مشاهده شده که گرافن نانومتخلخل بدون انجام اصلاحات تکمیلی قادر به جذب مقدار زیادی نفت از سطح آب در مدت زمانی بسیار کوتاه است [۱۹]. در این پژوهش، از گرافن نانومتخلخل به‌عنوان نانوجاذب و دو نوع نفت خام با مشخصات متفاوت به‌عنوان آلاینده استفاده شده است. هم‌چنین سه روش گرمادهی، صاف کردن با خلاء در دمای اتاق و شست‌وشو با حلال برای بازیابی نفت خام و احیای مجدد گرافن نانومتخلخل به‌کار رفته است.

بخش تجربی

مواد و روش‌ها

تهیه گرافن نانومتخلخل

گرافن نانومتخلخل با روش ته‌نشینی بخار شیمیایی (CVD) کاتالیستی سنتز شد. روش CVD در یک کوره الکتریکی دارای یک لوله کوارتز به قطر ۵۰ mm و طول ۱۲۰ mm و برنامه‌ریزی دمایی از ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. واکنش با استفاده از گاز متان به‌عنوان منبع کربن و گاز هیدروژن به‌عنوان گاز حامل به نسبت ۴:۱ صورت گرفت. به‌منظور به‌دست آوردن گرافن نانومتخلخل خالص و حذف نانو کاتالیست فلزی فرایند به مدت ۱۶ ساعت در HCl ۱۸٪ در دمای محیط هم زده شد. سپس چندین بار با آب مقطر شسته شد تا خنثی شود. فرآورده به‌دست آمده در ۱۰۰ °C خشک شده و با روش‌های XRD، TEM، SEM و BET مورد بررسی قرار گرفت.

1. Chmical vapor deposition

2. Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

3. FWHM

خارج شوند پس از آن جاذب توزین شد. این فرایند ۱۰ بار تکرار شد تا توانایی جاذب در تکرار فرایند جذب مشخص شود.

#### – بازیابی به کمک شست‌وشو با حلال

گرافن نانو متخلخل پس از جذب نفت با نرمال هگزان شسته شد تا نفت جذب شده بازیابی و نانوجاذب دوباره احیا شود. فرایند جذب و بازیابی ۱۰ بار تکرار و ظرفیت جذب بر اساس وزن اولیه نانوجاذب به صورت تابعی از دفعات بازیابی ترسیم شد.

#### – بازیابی با خلاء

پس از جذب نفت روی گرافن نانومتخلخل تا حداکثر ظرفیت جذب آن، نانوجاذب تحت عمل صاف کردن در خلاء ۵ kPa قرار گرفت. برای محاسبه نسبت بازیابی، نانوجاذب پیش و پس از فرایند توزین شد. فرایند جذب و بازیابی ۱۰ بار تکرار شده و ظرفیت جذب بر اساس وزن اولیه نانوجاذب محاسبه شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### ویژگی‌های گرافن نانومتخلخل

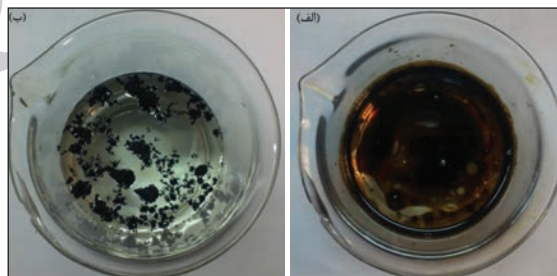
تصویر SEM گرافن نانومتخلخل که در شکل ۲ (الف) آمده است ساختار به‌طور کامل متخلخل و ابعاد حفره‌ها در گستره ۴۵ تا ۶۳ نانومتر است. حجم و تخلخل زیاد حفره‌ها فضای کافی برای ذخیره نفت جذب شده را فراهم می‌کنند. عمل موئینگی نیز در جذب نفت به درون حفره‌های گرافن نانومتخلخل کمک می‌کند. تصویر TEM گرافن نانومتخلخل در شکل ۲ (ب) نشان می‌دهد که ساختار به‌طور کامل متخلخل بوده و اندازه صفحات گرافن حدود ۵۰ nm است که منجر به افزایش مساحت سطح و در نتیجه

جدول ۲ ویژگی فیزیکی گرافن نانومتخلخل

نمونه	چگالی پودره‌ای (g/cm <sup>3</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mi</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mi</sub> /S <sub>BET</sub> (%)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> /V <sub>tot</sub> (%)
گرافن نانومتخلخل	۰٫۱	۴۱۱	۴۰	۹	۳۷۱	۰٫۰۱۷۸	۱٫۱۷۳۲	۱٫۰۷۱۶	۱

\* S<sub>BET</sub>: مساحت سطح به دست آمده از BET؛ S<sub>mi</sub>: مساحت سطح میکرومتخلخل؛ S<sub>ext</sub>: مساحت سطح خارجی؛ V<sub>mi</sub>: حجم میکروپور؛ V<sub>me</sub>: حجم مزوپور؛ V<sub>tot</sub>: حجم کل حفره‌ها.

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی گرافن نانومتخلخل را که به‌عنوان جاذب به کار رفته است، نشان می‌دهد. در هر آزمایش، وزن مشخصی از نمونه‌های نفت به یک بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۴۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای ثابت ۳۰°C افزوده و هم زده شد. بلافاصله پس از توقف هم زن، نفت روی سطح آب شناور شد. ۱ گرم نانوجاذب به نفت شناور شده افزوده می‌شود، با جذب نفت، رنگ قهوه‌ای آن از سطح آب ناپدید می‌شود (شکل ۱ (الف) و (ب)). پس از حذف کامل رنگ قهوه‌ای، مقدار نفت خام بیشتری به بشر افزوده شده و به‌وسیله نانو جاذب جذب می‌شود. روند افزودن نفت خام به نانو جاذب ادامه یافت و به محض مشاهده لابه‌ای شفاف از نفت روی سطح نانوجاذب، متوقف شد. بدین ترتیب با تغییر نسبت وزنی نفت خام به گرافن نانومتخلخل و در نظر گرفتن وزن کل نفت خام افزوده شده، حداکثر ظرفیت جذب نانوجاذب محاسبه شد. زمان لازم برای جذب کامل نفت نیز قابل اندازه‌گیری است.



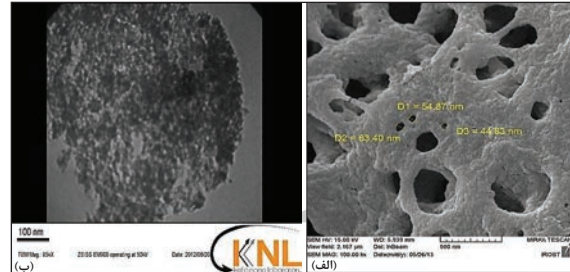
شکل ۱ جذب نفت با گرافن نانومتخلخل (الف) قبل و (ب) پس از افزودن نانوجاذب

#### بازیابی نفت و احیا دوباره گرافن نانومتخلخل

##### – بازیابی با گرما

ابتدا جذب نفت به‌وسیله‌ی نانوجاذب صورت گرفت، سپس نانوجاذب تحت دمای ۲۰۰°C قرار داده شد تا بخارات نفت از جاذب

افزایش ظرفیت جذب در مقایسه با سایر انواع گرافن است که با روش‌های دیگر ساخته شده‌اند [۲۶ تا ۲۳].



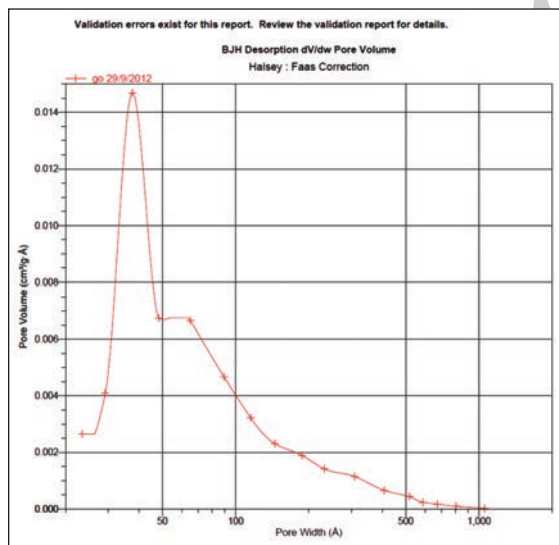
شکل ۲ (الف) تصویر SEM و (ب) تصویر TEM گرافن نانومتخلخل

جذب و واجذب همدمای نیتروژن برای گرافن نانومتخلخل در شکل ۳ آمده است. نمودارهای هم‌دما از نوع I بوده و شکل حلقه‌ای آن در فشار نسبی ۰٫۴ وجود حفره‌های شکاف مانند بین لایه‌های گرافن نانومتخلخل را تأیید می‌کند [۲۷].

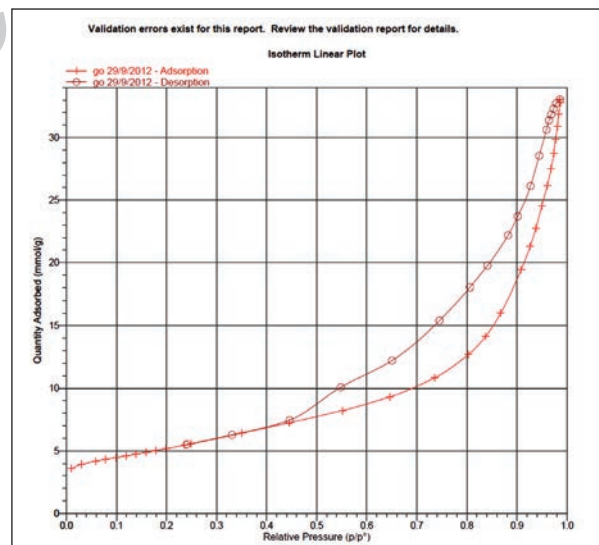
ویژگی فیزیکی و ساختاری گرافن نانومتخلخل در جدول ۲ آمده است. توزیع حفره‌ها طبق مدل BJH [۲۸] در شکل ۴ نشان

داده شده است. بیشتر حفره‌ها در گستره مزوپور (۵۰-۲) قرار می‌گیرند. مواد مزوپور زیر مجموعه مهمی از مواد نانومتخلخل هستند. حجم کل حفره‌های گرافن نانومتخلخل  $1.07 \text{ cm}^3$  در  $p/p_0$  برابر با ۰٫۹۸ است. قطر میانگین حفره‌ها،  $D$ ، از معادله  $D_p = 4VT/S$  محاسبه می‌شود که در آن  $VT$  حجم کل حفره‌ها و  $S$  مساحت سطح به‌دست آمده از BET است. میانگین قطر حفره‌ها به ترتیب ۱۰٫۴ و  $113 \text{ nm}$  از مدل BET و BJH به‌دست آمده است. اندازه میانگین ذرات  $146 \text{ nm}$  محاسبه شده و حفره‌هایی با اندازه یکنواخت در گستره ۲ تا ۵ نانومتر مشاهده می‌شوند.

شکل ۵ نشان دهنده الگوهای پراش پرتو X است. پیک مشاهده شده در ۲۹٫۰۸ حدوداً پیک مربوط به گرافن چندلایه‌ای است [۳۰]. فاصله بین لایه‌ها ( $d$ ) طبق معادله براگ معادله (۱) [۲۶] و پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه و اندازه بلورها از معادله (۲) و تعداد لایه‌های گرافن از معادله (۳) به دست می‌آیند که در جدول ۳ ارائه شده‌اند.



شکل ۴ توزیع تخلخل حفره‌ها در گرافن نانومتخلخل



شکل ۳ نمودارهای جذب و واجذب همدمای نیتروژن برای گرافن نانومتخلخل

جدول ۳ عامل‌های ساختاری گرافن نانومتخلخل بر اساس الگوی پراش پرتو X

نمونه	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	فاصله بین لایه‌ها (Å)	ضخامت بلورها (nm)	تعداد لایه‌ها
گرافن نانومتخلخل	۲۹٫۰۸	۶٫۶۸	۱٫۲۱	۲٫۰۵	۶

انواع متفاوت جاذب‌های گرافنی و نانوساختارهای کربنی با ظرفیت‌های جذب متفاوت برای جذب لکه‌های نفتی گزارش شده‌اند [۱۹ و ۳۱]. از بین آن‌ها گرافن نانومتخلخل به دلیل مساحت سطح ویژه و حجم خفره‌های زیاد بر سایر مواد جاذب برتری داشته و بازده جذب بیشتری را نشان می‌دهد. مقایسه پیشینه ظرفیت جذب (g/g) برای نفت خام روی جاذب‌های متفاوت در جدول ۴ آمده است [۳۲ تا ۳۸].

جدول ۴ مقایسه پیشینه ظرفیت جذب (g/g) جاذب‌های متفاوت برای نفت خام

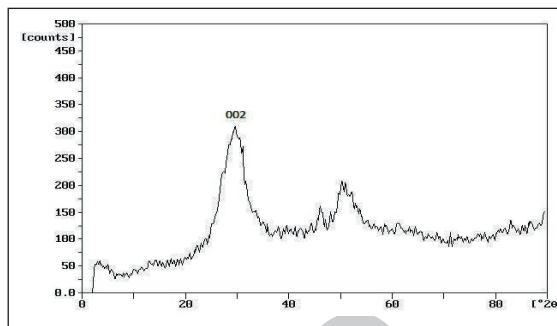
مرجع	حداکثر ظرفیت جذب (g/g)	جاذب
۳۲	۸۳	گرافیت ورقه شده
۱۹	۸۶	گرافن اسفنجی
۳۳	۱۰	کربن فعال
۳۳	۱۷	الیاف کربن
۳۴	۰٫۴	دانه‌های کربن توخالی
۳۵	۷٫۵	پرلیت
۳۶	۰٫۸	لیجن
۳۷	۶۹	فوم پلی یورتان
۳۸	۲۵٫۵	پیت باکاس کربنی
همین مقاله	۱۰۵٫۴	گرافن نانومتخلخل

#### ظرفیت بازیابی

ظرفیت بازیابی از سه روش به دست می‌آید: روش گرمادهی، شست‌وشو با هگزان نرمال و صاف کردن با خلاء در دمای اتاق. در روش گرمادهی، پس از هر بار جذب و بازیابی، کمتر از ۱٪ از نمونه‌های نفتی (الف) و (ب) در نانوجاذب باقی می‌ماند و قابلیت جذب گرافن نانومتخلخل در هنگام انجام آزمایش بدون تغییر باقی می‌ماند. (شکل ۷ (الف) و (ب)). در دو روش دیگر، بازده در مقایسه با روش گرمادهی افت می‌کند. نتیجه‌ها در شکل‌های ۸ و ۹ آمده است.

#### نتیجه گیری

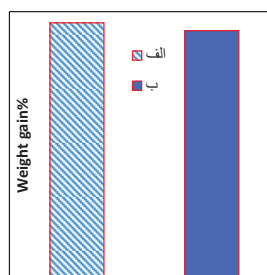
گرافن نانومتخلخل با روش CVD سنتز شد. بررسی‌های انجام شده در مورد نمونه سنتز شده نشان دادند که این نمونه دارای



شکل ۵ الگوی پراش پرتو X گرافن نانومتخلخل

#### ظرفیت جذب

با افزودن گرافن نانومتخلخل به نفت شناور شده روی آب، در اثر جذب نفت رنگ قهوه‌ای آن در کمتر از ۱ min ناپدید شد. تصویرهای مربوط به این فرایند در شکل‌های ۱ (الف) و (ب) مشاهده می‌شوند. پس از خارج کردن نانوجاذب از آب، نفت به‌طور کامل به همراه آن خارج شد. اگر مقدار نفت جذب شده کمتر از حداکثر ظرفیت جذب گرافن نانومتخلخل باشد، هنگام خارج کردن جاذب، تنها مقدار کمی نفت از جاذب خارج شده و کاغذ صافی را آغشته می‌کند و بیشتر آن درون جاذب باقی می‌ماند ولی اگر از نفت خام بیشتری استفاده شود، پس از ناپدید شدن رنگ قهوه‌ای از سطح آب، لایه‌ای شفاف از نفت سطح نانوجاذب را پوشاند. در صورت بیشتر بودن مقدار نفت، پس از انجام فرایند جذب، مقداری از آن روی سطح آب شناور باقی می‌ماند. در شکل ۶ ظرفیت جذب گرافن نانومتخلخل برای دو نمونه نفت خام (الف) و (ب) مشاهده می‌شود. ظرفیت جذب به‌صورت وزن نفت جذب شده بر واحد جرم نانوجاذب خشک بیان می‌شود. این مقدار برای نفت خام (الف)، بیش از ۱۰۵ g و برای نفت خام (ب) ۱۰۲ g به ازای واحد جرم جاذب است.



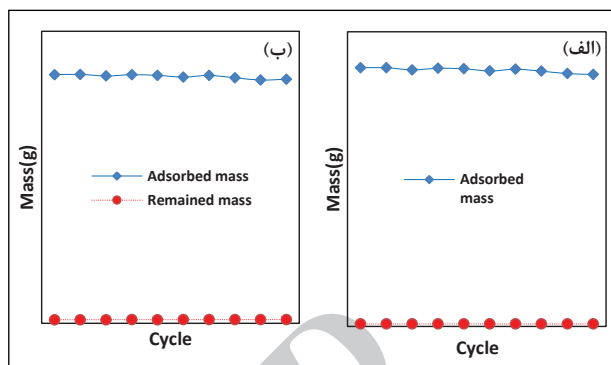
شکل ۶ ظرفیت جذب گرافن نانومتخلخل برای دو نمونه نفت خام (الف) و (ب)

حجم حفره و سطح ویژه بالا، اندازه حفرات کوچک و ظرفیت جذب بالاست. گرافن نانو متخلخل به عنوان جاذب برای جذب و بازیابی لکه‌های نفتی مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه‌ها نشان دادند که قابلیت جذب این ترکیب نسبت به نفت زیاد است (۱۰۵/۴ g/g) و بازیابی آن به خوبی انجام می‌گیرد.

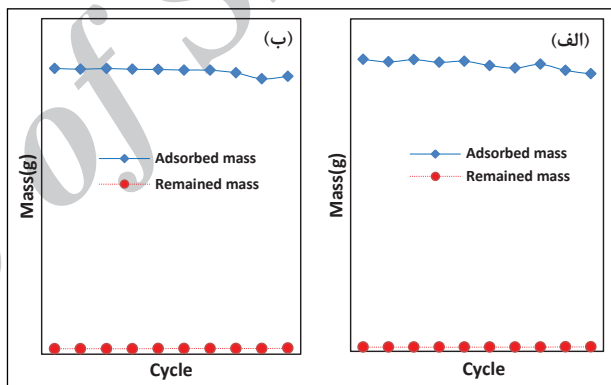
سه روش گرمادهی، شستشو با هگزان نرمال و صاف کردن با خلاء در دمای اتاق برای بازیابی نفت از نانوجاذب به کار می‌رود. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که بازیابی ۹۹،۰۱، ۹۸،۵۰، ۹۸،۰۵ درصد به ترتیب برای روش‌های گرمادهی، شستشو با هگزان و صاف کردن امکان‌پذیر است. روش گرمادهی، مؤثرتر و کامل‌تر و کم‌هزینه‌ترین روش بوده و احتراق و تخریب ساختاری نانوغرافن در این فرایند اتفاق نمی‌افتد.

### مراجع

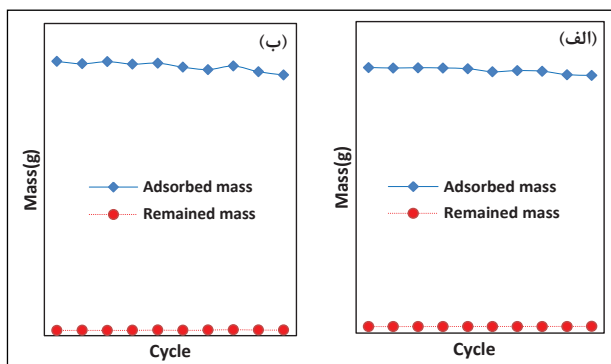
- [1] Adebajo; Moses, O.; Frost; Ray, L.; Klopogge, J.; Theo; Carmody; Onuma; Kokot; Serge; J. Por. Mater.; 10(3), 159-170, 2003.
- [2] Fingas, M.; Chemistry and Industry; 24, 1005, 1995.
- [3] Toyoda, M.; Inagaki, M.; Carbon; 38, 199-210, 2000.
- [4] DA, W.; MJ, H.; JA, G.; Environ. Sci. Technol, 28, 561-8, 1994.
- [5] RT, P.; Lessons from the Exxon Valdes oil spill, Annu. Rev. Ecol. Syst.; 27, 197-235, 1996.
- [6] Bayat, A.; Aghamiri, S.F.; Moheb, A.; Iranian J. Chem. Eng., 5, IChE, 2008.
- [7] Teas, Ch.; Kalligeros, S.; Zanikos, F.; Stournas, S.; Lois, E.; Anastopoulos, G.; Desalination, 140, 259-264, 2001.
- [8] Reynolds, J.G.; Coronado, P.R.; Hrubesh, L.W.; Energy Sources, 23, 831, 2001.
- [9] John, W.; Surf. Sci., 17, 267-270, 1969.
- [10] Lu, X.K.; Huang, H.; Nemchuk, N.; Ruoff, R.S.; Appl. Phys. Lett., 75, 193, 1999.



شکل ۷ قابلیت بازیابی گرافن نانومتخلخل. فرایند جذب نمونه‌های نفتی (الف) با نانوجاذب و (ب) بازیابی نفت با اعمال گرما (۲۰°C) (وزن نانوجاذب پیش (—♦—) و پس از فرایند (—●—))



شکل ۸ قابلیت بازیابی گرافن نانومتخلخل. فرایند جذب نمونه‌های نفتی (الف) با نانوجاذب و (ب) بازیابی نفت با شستشو با حلال هگزان نرمال (وزن نانوجاذب پیش (—♦—) و پس از فرایند (—●—))



شکل ۹ قابلیت بازیابی گرافن نانومتخلخل. فرایند جذب نمونه‌های نفتی (الف) با نانوجاذب و (ب) بازیابی نفت با صاف کردن در خلاء (وزن نانوجاذب پیش (—♦—) و پس از فرایند (—●—))

- [11] Lu, X.K.; Yu, M.F.; Huang, H.; Ruoff, R.S.; *Nanotechnology*, 10, 269, 1999.
- [12] Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A.; *Science*, 306, 666, 2004.
- [13] Cai, W.W.; Piner, R.D.; Stadermann, F.J.; Park, S.J.; Shaibat, M.A.; Ishii, Y.; Yang, D.Y.; Velamakanni, A.; An, S.J.; Stoller, M.; An, J.; Chen, D.M.; Ruoff, R.S.; *Science*, 32, 1815, 2008.
- [14] Li, X.S.; Cai, W.W.; Colombo, L.; Ruoff, R.S.; *Nano Lett.*, 9, 4268, 2009.
- [15] Chen, S.S.; Brown, L.; Levendorf, M.; Cai, W.W.; Ju, S.Y.; Edgeworth, J.; Li, X. S.; Magnuson, C.W.; Velamakanni, A.; Piner, R.D.; Kang, J.Y.; Park, J.; Ruoff, R.S.; *ACS Nano*, 5, 1321, 2011.
- [16] Geim, A.K.; *Science*, 324, 1530, 2009.
- [17] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Su, Z.Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M.; *ACS Nano*, 4, 4806, 2010.
- [18] O'Neill, A.; Khan, U.; Nirmalraj, P.N.; Bolland, J.; Coleman, J.N.; *J. Phys. Chem.*, 115, 5422, 2011.
- [19] Bi, H.C.; Xie, X.; Yin, K.B.; Zhou, Y.L.; Wan, S.; He, L.B.; Xu, F.; Sun, L.T.; Ruoff, R.S.; *Adv. Funct. Mater.*, 2012.
- [20] James, R.W.; *X-Ray Crystallography*, fifth ed., John Willy & Sons Inc., New York, 1961.
- [21] Cullity, B.D.; *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- [22] Ju, H.M.; Choi, S.H.; Huh, S.H.; *J. Kor. Phys. Soc.*, 57, 1649–1652, 2010.
- [23] Geng, D.; Yang, S.; Zhang, Y.; Yang, J.; Liu, J.; Li, R.; Kong-Sham, T.; Sun, X.; Ye, S.; Knights, S.; *Appl. Surf. Sci.*, 257, 9193–9198, 2011.
- [24] Khedr, M.H.; *J. Alloys and Compounds*, 555, 193–200, 2013.
- [25] Yuan, W.; Li, B.; Li, L.; *Appl. Surf. Sci.*, 257, 10183–10187, 2011.
- [26] JabariSeresht, R.; Jahanshahi, M.; Rashidi, A.M.; Ghoreyshi, A.A.; *Appl. Surf. Sci.*, 276, 672–681, 2013.
- [27] Szabo, T.; Berkesi, O.; Dekany, I.; *Carbon*, 43, 3186, 2005.
- [28] Barret, E. P.; Joyner, P.B.; Halenda, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, 1951.
- [29] Dı'az-Dı'ez, M.A.; Go'mez-Serrano, V.; Fern'andez-Gonza'lez, C.; Cuerda-Correa, E.M.; Macı'as-Garci'a, A.; *Appl. Surf. Sci.*, 238, 309, 2004.
- [30] Rao, C.N.R.; Biswas; Kanishka; Subrahmanyam; Govindaraj, K.S.; *J. Mater. Chem.*; 19, 2457–2469; 2009.
- [31] Gui, X.; Zeng, Z.; Lin, Z.; Gan, Q.; Xiang, R.; Zhu, Y.; Cao, A.; Tang, Z.; *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5, 5845-5850, 2013.
- [32] Toyoda, M.; Moriya, K.; Aizawa, J.I.; Konno, H.; Inagaki, M.; *Desalination*, 128, 205-211, 2000.
- [33] Inagaki, M.; Kawahara, A.; Nishi, Y.; Iwashita, N.; *Carbon*, 40, 1487-1492, 2002.
- [34] Zeng, Y.; Wang, K.; Yao, J.; Wang, H.; *Carbon*, 69, 25-31, 2014.
- [35] Bastani, D.; Safekordi, A.A.; Alihosseini, A.; Taghikhani, V.; *Sep. and pur. Tech.*, 52, 295-300, 2006.
- [36] Sayed, S.A.; Zayed, A.M.; *Desalination*, 194, 1-3, 90-100, 2006.
- [37] Li, H.; Liu, L.; Yang, F.; *Marine Polut. Bul.*, 64, 8, 1648-1653, 2012.
- [38] Hussein, M.; Amer, A.A.; Sawsan, I.I.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 82, 205-211, 2008.

## reparation of nanoporousgraphene by chemical vapor deposition and its application in oil stain removal

S. Pourmand<sup>1</sup>, M. Abdouss<sup>2,\*</sup>, A. Rashidi<sup>3</sup>

1. PhD Student in Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Technology, Tehran, Iran
2. Prof., of Applied Chemistry, Department of Chemistry, University of Technology, Tehran, Iran
3. Associate Prof. of Chemical Engineering, Nanotechnology Research Center, Research Institute of the Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

Recieved: October 2014, Revised: February 2015, Accepted: June 2015

**Abstract:** In this research, nanoporousgraphene was synthesized by chemical vapor deposition over porous zinc oxide nanocatalyst. The product was characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, Brauneur-Emmett-Teller isotherms, and X ray diffraction. The sorption of two samples of crude oil on to nanoporousgraphene was studied. Due to the high pore volume ( $1.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), large specific surface area ( $410 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and small pore size, high sorption capacity was achieved. Maximum sorption capacity of this nanoporousgraphene for two samples of crude oil (A) and (B) was 105.39 and 102.17 g crude oil/g nanosorbent, respectively. Crude oil samples sorbed on to nanoporousgraphene could be recovered by three methods of heat treatment, extraction with solvent, and filtration under mild suction with the proper recovery ratio. The recovery capacity of 99.01, 98.50, 98.05% was obtained by three methods, respectively. By means of these recycling methods, crude oil can be separated from nanosorbent and reused after the recovery. According to proper performance and good shaping ability of this nanosorbent, it can be used as a good candidate in the removal of oil spills.

**Keywords:** Crude oil, Nanoporousgraphene, Chemical vapor deposition, Nanocatalyst