یادداشت پژوهشی

ساخت نانوجاذب‌هایی با قابلیت جداسازی آسان به‌صورت مغناطیسی، از طریق ترکیب نانوذرات مگنتیت با کربن فعال

فتح‌اله پورفیاض*[۱]، فرهاد فرزان[۲]، پرویز احمدی اول[۲] و حسین بیطاری[۳]

۱- گروه انرژی‌های نو و محیط زیست، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، ایران

۲-گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی، جهاد دانشگاهی، واحد دانشگاه تهران، ایران

۳- مدیریت پژوهش و فناوری، شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران

تاریخ دریافت: ۹۲/۶/۵ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۱۴

چکیده

در این مطالعه نانوجاذب‌های کربن فعال- نانوذرات مغناطیسی به منظور جذب بنزن ساخته شد. برای این کار در ابتدا نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) سنتز شد و مشخصات آن با استفاده از تکنیک‌هایی از قبیل پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر (SEM) و همچنین مشاهدات خواص مغناطیسی ظاهری بررسی گردید. سپس برای ساخت نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی کربن فعال- نانوذرات، حین تولید نانوذرات (پس از جوانه‌زنی فاز اکسیدآهن) کربن فعال به آنها اضافه شد. بررسی خواص مغناطیسی ظاهری مواد حاصل نشان داد که این راهبرد منجر به کربن فعال مغناطیس شده می‌شود. همچنین نتایج XRD و SEM مربوط به این نانوجاذب‌ها، نشان داد که نانوذرات اکسید آهن روی کربن فعال تشکیل می‌شود. اندازی‌گیری میزان جذب بنزن توسط جاذب‌ها نشان داد که نانوجاذب‌های حاوی ۲۰٪ نانوذرات اکسید آهن دارای ظرفیت جذب و خواص مغناطیسی قابل قبولی هستند. به‌طور کلی نانوجاذب‌های مغناطیسی کربن فعال- نانوذرات ساخته شده را می‌توان برای جذب آلاینده‌های نفتی از آب مورد استفاده قرار داد و سپس آنها را با یک میدان مغناطیسی به سادگی از فاز مایع جدا کرد.

کلمات کلیدی: نانوجاذب‌ها، کربن فعال، نانوذرات مغناطیسی، حذف آلاینده‌های نفتی، نانوذرات اکسیدآهن

مقدمه

آلاینده‌های نفتی در منابع آبی یکی از معضلات زیست محیطی در بخش انرژی می‌باشد. برای مثال مواد فرار آلی یا VOCs دسته مهمی از این آلاینده‌ها هستند که خطرات بسیاری برای سلامتی انسان و محیط زیست دارند. انواع حلقوی آنها نظیر بنزن، زایلن و تولوئن به‌عنوان مواد سرطان‌زا معرفی شده‌اند که قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آن‌ها منجر به سرطان خون می‌شود. مهم‌ترین منابع انتشار این آلاینده‌ها عبارتند از مخازن گاز و نفت، پالایشگاه‌ها و واحدهای بهره‌برداری از نفت و گاز [۱ و ۲].

*مسؤول مکاتبات
آدرس الکترونیکی pourfayaz@ut.ac.ir

Archive of SID

www.SID.ir

تاکنون روش‌های متعددی نظیر احتراق، میعان، تجزیه فتوکاتالیستی و جذب سطحی به منظور حذف این‌گونه ترکیبات به کار گرفته شده‌است. از میان روش‌های ذکر شده، فرآیندهای جذب سطحی به‌دلیل سهولت در عملیات، پایین بودن مصرف انرژی، انعطاف‌پذیری بالا و در دسترس بودن جاذب‌های متعدد ارزان با خواص گوناگون، گزینه‌ای مناسب برای جداسازی می‌باشد. جذب سطحی نوعی عملیات جداسازی است که از لحاظ شکل عملیات انتقال جرم به فرآیند جذب گاز توسط حلال مایع شبیه است. در جذب سطحی بعضی از اجزای یک فاز سیال به سطح یک جذب‌کننده جامد منتقل می‌شود. علت استفاده از این فرآیند گزینش‌پذیری مناسب جاذب برای جذب یک یا چند جزء از اجزای سیال حامل می‌باشد. عمل جذب شامل تجمع مولکول‌های جذب‌شونده بر روی سطوح داخلی و خارجی جاذب است. با توجه به اینکه مقدار تجمع در واحد سطح کوچکی انجام می‌شود، معمولاً از جاذب‌های متخلخل با نسبت سطح به حجم بالا استفاده می‌گردد [۳ و ۴].

کربن فعال یکی از پرکاربردترین جاذب‌ها است. کربن فعال یک جامد کاملاً آمورف با تخلخل بسیار بالا است. این ماده دارای خاصیت جذب بسیار بالایی بوده و قابلیت احیاء بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. دسته‌بندی کربن فعال معمولاً بر اساس شکل ظاهری و ماده اولیه آن انجام می‌شود. این ماده را می‌توان به‌صورت گرانولی، پودری و شکل داده شده تهیه کرد. کربن فعالی که برای فاز مایع استفاده می‌شود، دارای حجم منافذ زیادی در ناحیه منافذ متوسط است. این ساختار به مولکول‌های درشت مایع اجازه می‌دهد که خودشان را به منافذ ریز برسانند. جذب در سطح کربن فعال عمدتاً به‌صورت فیزیکی انجام می‌شود، اما در دماهای بالا جذب شیمیایی نیز امکان‌پذیر است. کربن فعال عمدتاً به جذب مواد غیرقطبی تمایل نشان می‌دهد. در حین فرآیند فعال‌سازی کربن فعال، گروه‌های عاملی توسط اکسیژن و نیتروژن روی سطح ایجاد می‌شوند و خواص شیمیایی آن را تغییر می‌دهند. سطوح کربن فعال عموماً آب‌گریز و دارای اندکی بار منفی است و با فرآیند اسیدشویی می‌توان آن را آب‌دوست کرد [۵ و ۶].

کربن فعال در کنار مزایای فراوان، معایبی نیز دارد. یکی از معایب آن به جداسازی کربن فعال از فاز مایع پس از جذب آلاینده‌های نفتی از آب، مربوط می‌شود. روش مرسوم برای جداسازی از فاز مایع فیلتراسیون می‌باشد. اما فیلتراسیون باعث مسدود شدن فیلترها و از دست رفتن مقداری از کربن فعال می‌شود. بنابراین محققان به دنبال یافتن روش‌های جدیدی برای جداسازی کربن فعال از فاز مایع می‌باشند. یکی از این روش‌ها، ایجاد خاصیت مغناطیسی در کربن فعال و سپس جداسازی آسان آن با یک میدان مغناطیسی است. برای این کار کربن فعال با نانوذرات مغناطیسی مخلوط می‌شود [۷-۱۲].

در این پژوهش از نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) برای مغناطیس کردن کربن فعال استفاده شد. همچنین مشخصات نانوذرات و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی سنتز شده با استفاده از تکنیک‌هایی از قبیل پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر (SEM) و همچنین مشاهدات خواص مغناطیسی ظاهری تعیین گردید.

روش کار

با توجه به سادگی و ارزان‌بودن روش هم‌رسوبی، برای تولید نانوذرات مغناطیسی از این روش استفاده شد. این روش یکی از ارزان‌ترین و قدیمی‌ترین روش‌ها به‌شمار می‌رود. در این روش ابتدا پیش‌ماده‌ها که حاوی اجزاء تشکیل‌دهنده نانوذره هستند؛ در یک حلال مناسب حل شده و سپس با تغییر شرایط، چند جزء اصلی به‌صورت هم‌زمان رسوب داده می‌شوند.

Archive of SID

www.SID.ir

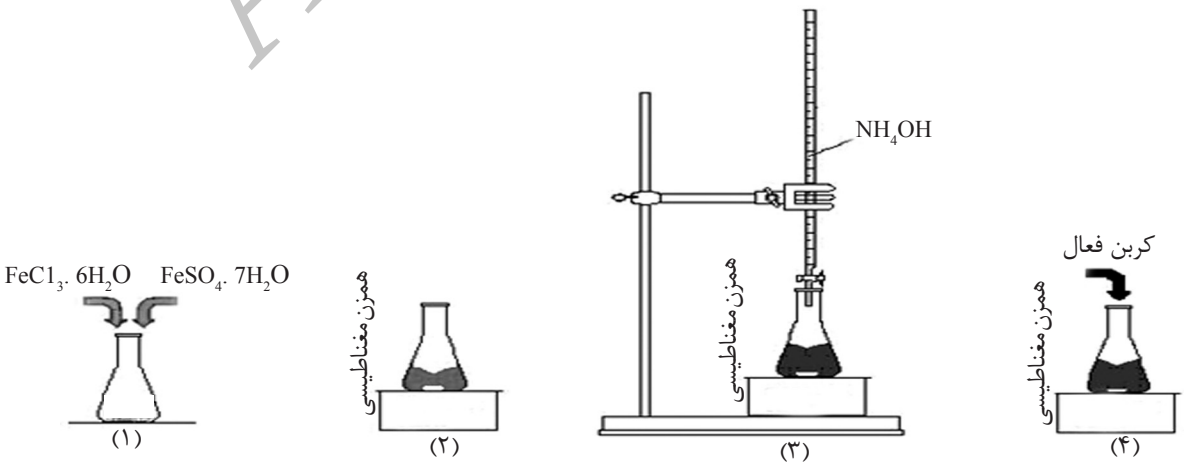
تشکیل رسوب از یک فاز مایع همگون می‌تواند در اثر تغییر فرم فیزیکی مثل تغییر دما، حلال و یا تبخیر حلال صورت گیرد. اما در بیشتر موارد در اثر یک تغییر شکل شیمیایی مثل افزودن اسید یا باز و یا عوامل تشکیل کمپلکس اتفاق می‌افتد. در این پژوهش برای تولید نانوذرات اکسید آهن از مواد اولیه کلرید آهن ($FeCl_3.6H_2O$) و سولفات آهن ($FeSO_4.7H_2O$) استفاده شد. همچنین برای ایجاد فاز رسوب و تشکیل ذرات مگنتیت، رسوب‌دهنده هیدرواکسید آمونیوم (NH_4OH) به‌کار گرفته شد.

نانوذرات اکسید آهن با دو روش به کربن فعال تهیه شده از شرکت شیمی پژوهان، اضافه شد: تولید در جای نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن برروی کربن فعال و اضافه کردن کربن فعال حین تولید این نانوذرات (بعد از جوانه‌زنی فاز اکسیدآهن).

جهت نشاندن نانوذرات اکسید آهن بر روی کربن فعال در روش درجا به‌صورت هم‌زمان $FeSO_4.7H_2O$ و $FeCl_3.6H_2O$ به همراه کربن فعال در آب مقطر حل شدند. سپس به آرامی pH محلول توسط آمونیاک به حدود ۱۲ رسانده شد. رسوبات توسط کاغذ صافی جدا شده و چندین مرتبه توسط آب مقطر شستشو شدند تا نمک‌ها جدا گردد. نتیج نشان داد که این روش به سرانجام مطلوب نمی‌رسد و روش دوم مورد آزمایش قرار گرفت. جهت سنتز کربن فعال مغناطیس‌شده با روش اضافه کردن کربن فعال حین تولید نانوذرات (بعد از جوانه‌زنی فاز اکسیدآهن)؛ ابتدا $FeCl_3.6H_2O$ و $FeSO_4.7H_2O$ در آب مقطر حل شد. سپس pH محلول توسط آمونیاک به حدود ۱۲ رسانده شد. پس از گذشت مدت زمانی، کربن فعال به محلول اضافه شد و حدود نیم ساعت محلول به هم زده شد. سپس مراحل صاف کردن و شستشو با آب مقطر انجام شد. شکل ۱ مراحل مغناطیس کردن کربن فعال با این روش را نشان می‌دهد.

با هر دو روش دو دسته نمونه حاوی ۲۰ و ۵۰ ٪ وزنی نانوذرات اکسید آهن سنتز شد. روش میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر (SEM) به منظور شناسایی ساختار و مورفولوژی و تخمین اندازه نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین برای نشان دادن تشکیل نانوذرات اکسید آهن از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) استفاده شد.

برای اندازه‌گیری حداکثر ظرفیت جذب بنزن توسط این نانوجاذب‌ها، ابتدا نیتروژن اشباع شده از بنزن، برای مدت زمان طولانی از روی نانوجاذب‌ها عبور داده شد تا نانوجاذب‌ها از بنزن اشباع گردید. سپس با استفاده از روش وزن‌سنجی بستر جذب، ظرفیت اشباع نانوجاذب‌ها اندازه‌گیری شد.



شکل ۱- نمای شماتیک از مغناطیس کردن کربن فعال به روش اضافه کردن کربن فعال حین تولید نانوذرات (۱) افزودن مواد اولیه، (۲) حل کردن نمک‌های آهن، (۳) جوانه‌زنی فاز مگنتیت و (۴) افزودن کربن فعال

Archive of SID

www.SID.ir

نتایج و بحث

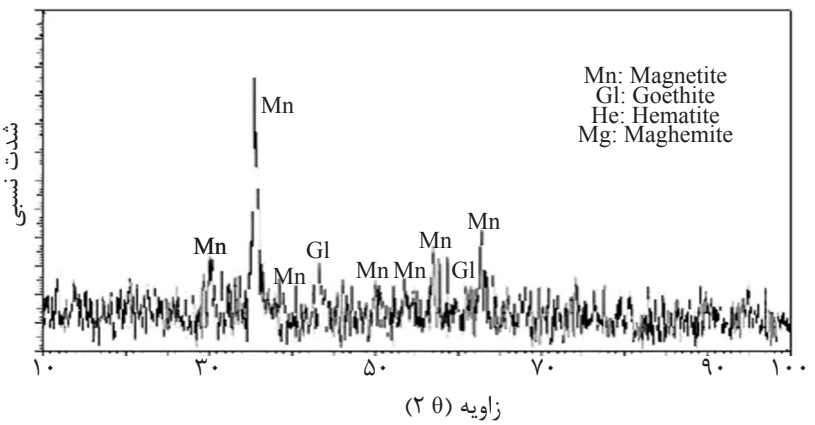
شکل ۲ نمودار پراش پرتوی ایکس یا XRD نانوذرات مغناطیسی سنتز شده را نشان می‌دهد. این شکل نشان‌دهنده تشکیل فاز اکسید آهن (Fe_3O_4) می‌باشد. البته به‌دلیل ریز بودن ذرات، ممکن است اکسیداسیون‌های سطحی نیز اتفاق بیفتد که سبب تشکیل فاز گوتیت شده است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، پیک‌های اصلی مربوط به فاز اکسیدآهن Fe_3O_4 می‌باشد [۹ و ۱۰].

تصویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر یا SEM از نانوذرات اکسید آهن که تشکیل ابعاد زیر ۱۰۰ nm را نشان می‌دهد، در شکل ۳ ارائه شده است. این تصویر، ابعاد و شکل هندسی نانوذرات را نشان می‌دهد به‌طور کلی ذرات کروی با ابعادی بین ۲۰ تا ۴۰ nm تشکیل شده‌اند [۱۰].

با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت روش هم‌رسوبی انتخاب شده برای سنتز نانوذرات مغناطیسی، روش موفقیت‌آمیزی است و با این روش می‌توان نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی را سنتز کرد. همان‌طور که پیشتر اشاره شد، ابتدا تلاش گردید تا با تولید درجای نانوذرات اکسید بر روی کربن فعال، آن را مغناطیس کرد. ولی احتمالا به‌دلیل عدم تشکیل فاز اکسید آهن این کار موفقیت‌آمیز نبوده و ماده حاصله فاقد خاصیت مغناطیسی بود. سپس با اضافه کرن کربن فعال در حین تولید این نانوذرات پس از جوانه‌زنی فاز اکسید، کربن فعال مغناطیس شده به‌دست آمد.

در شکل ۴ خواص مغناطیسی ظاهری کربن فعالی که حین تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن به آنها اضافه شده است و کربن فعالی که تلاش شده این نانوذرات به‌صورت درجا روی آن تولید شوند، با هم مقایسه شده است (هر دو حاوی ۲۰ ٪ وزنی نانوذرات). در این شکل تصاویر بالایی مربوط به کربن فعالی است که حین تولید نانوذرات اکسید، به آنها اضافه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در این شرایط کربن فعال مغناطیس شده و جذب آهن‌ربا شده است. تصویر پایین مربوط به کربن فعالی است که تلاش شده این نانوذرات به‌صورت درجا روی آن تولید شوند. همان‌طور که در شکل مشخص است، این کربن فعال مغناطیس نشده و جذب آهن‌ربا نگردیده است.

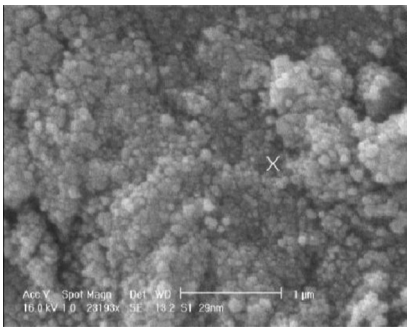
نتایج حاصل از بررسی XRD بر روی نمونه‌های حاوی ۵۰٪ نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده از بررسی XRD، فازکریستالی به‌دست آمده اکسید آهن مغناطیسی می‌باشد و پس زمینه موجود ناشی از حضور کربن فعال است که بخش عمده‌ای از ترکیب را تشکیل می‌دهد. کربن به‌طور کلی فاز کریستالی مشخصی ندارد و قله‌های کوچک بسیاری را در زوایای مختلف ایجاد می‌کند [۹ و ۱۰].



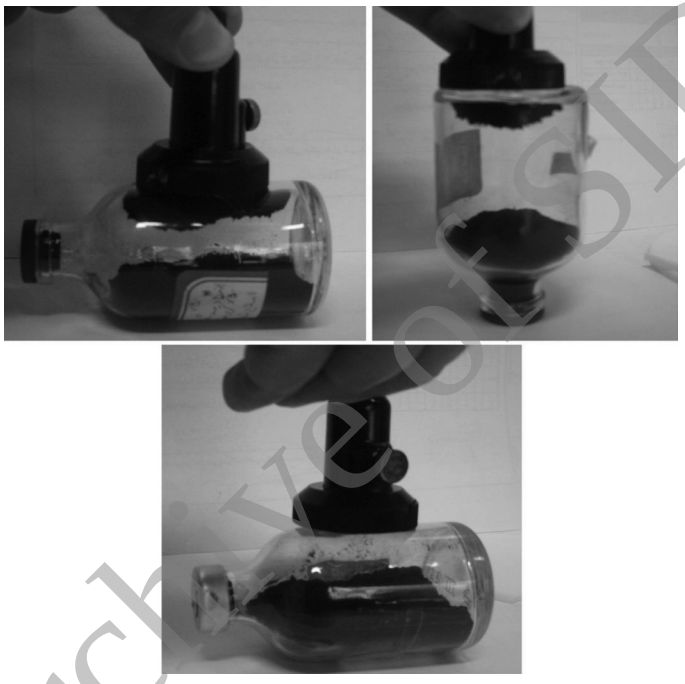
شکل ۲- نتایج XRD مربوط به نانوذرات اکسید آهن (ممکن است مقادیر کم گوتیت در اثر عوامل محیطی ایجاد شود)

Archive of SID

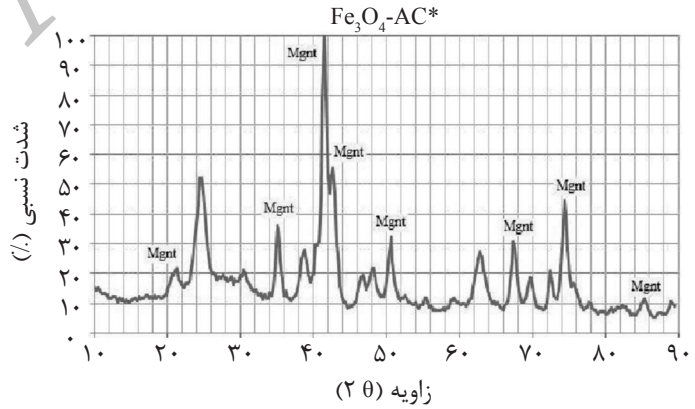
www.SID.ir



شکل ۳- تصویر SEM از نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی که تشکیل ابعاد زیر ۱۰۰ nm را نشان می‌دهند.



شکل ۴- مقایسه خواص مغناطیسی ظاهری کربن فعالی که در حین تولید نانوذرات مگنتیت، به آنها اضافه شده است (تصاویر بالا) و کربن فعالی که تلاش شده نانوذرات به‌صورت درجا روی آن تولید شوند (تصویر پایین).



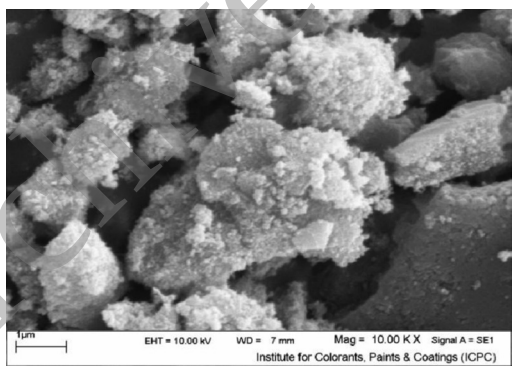
شکل ۵- نمودار XRD نمونه کربن فعال حاوی ۵۰٪ نانوذرات مغناطیسی که در آن کربن فعال حین تولید نانوذرات اکسید، اضافه شده است (روش دوم).

Archive of SID

www.SID.ir

نتایج حاصل از بررسی میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر (SEM) شواهد مطمئنی از توزیع یکنواخت‌تر ذرات اکسید آهن مغناطیسی را بر روی کربن فعال نشان می‌دهد. شکل ۶ تصویر SEM با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابر از سطح کربن فعال مغناطیس‌شده حاوی ۵۰٪ نا
نوذرات مغناطیسی، با روش اضافه کرن کربن فعال در حین تولید نانوذرات مغناطیسی را نشان می‌دهد. فازهای روشن‌تر مربوط به نانوذرات مغناطیسی و فازهای تیره مربوط به ذرات کربن می‌باشد. علت این کنتراست ناشی از اختلاف عدد اتمی است که فازهای سنگین‌تر برگشت الکترونی بیشتری دارند [۷، ۸ و ۱۰].

شکل ۷ حداکثر ظرفیت جذب بنزن توسط کربن فعال خالص، کربن فعال حاوی ۲۰٪ نانوذرات و کربن فعال حاوی ۵۰٪ نانوذرات را نشان می‌دهد. ظرفیت‌های جذب کربن فعال خالص، کربن فعال حاوی ۲۰٪ نانوذرات و کربن فعال حاوی ۵۰٪ نانوذرات به ترتیب ۲۹۴، ۲۸۰ و ۱۷۶ mg/g می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ۲۰ ٪ وزنی نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به کربن فعال، ظرفیت جذب آن فقط ۱۴ mg/g معادل تقریبا ۴/۸٪ کاهش یافته است، در حالی که ظرفیت جذب کربن فعال حاوی ۵۰٪ نانوذرات، ۱۲۴ mg/g معادل تقریبا ۴۲٪ کمتر از ظرفیت جذب کربن خالص است. از طرف دیگر خاصیت مغناطیسی کربن فعال حاوی ۲۰٪ نانوذرات، به اندازه‌ای است که بتوان آنها را با یک آهن‌ربا جذب کرد. بنابراین این راهبرد، برای ساخت نانوجاذب‌های مغناطیسی حاوی ۲۰٪ نانوذرات اکسید آهن که هم ظرفیت جذب و هم خاصیت مغناطیسی قابل‌توجه داشته باشند، مناسب است.



شکل ۶- تصویر SEM از چگونگی قرارگیری نانوذرات اکسید آهن بر روی کربن فعال مغناطیس‌شده با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰۰ برابر

شکل ۷- حداکثر ظرفیت جذب بنزن توسط کربن فعال خالص، کربن فعال حاوی ۲۰٪ نانوذرات و کربن فعال حاوی ۵۰٪ نانوذرات

1. Activated Carbon (A C)

Archive of SID

www.SID.ir

نتیجه‌گیری

برای ساخت نانوجاذب‌های مغناطیسی با ظرفیت جذب مناسب و خاصیت مغاطیسی قابل‌توجه، کربن فعال و نانوذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) مغناطیسی با هم ترکیب شدند. نتایج تعیین مشخصات نانوذرات اکسید آهن مغناطیسی به‌وسیله تکنیک‌های پراش پرتوی ایکس و میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر، نشان داد که روش هم‌رسوبی یک روش آسان و ارزان برای تولید این نانوذرات است.

همچنین مشاهدات خواص ظاهری نانوجاذب‌های سنتز شده نشان داد که اضافه کردن کربن فعال حین تولید نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (پس از جوانه‌زنی فاز اکسیدآهن)، منجر به تولید نانوجاذب‌های مغناطیسی می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر و پراش پرتوی ایکس از نانوجاذب‌های مغناطیسی نشان داد که نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن روی سطح کربن فعال تشکیل شده است.

نتایج اندازه‌گیری ظرفیت جذب بنزن توسط نانوجاذب‌ها نیز نشان داد که نانوجاذب‌های مغناطیسی کربن فعال- ۲۰٪ نانوذرات اکسید آهن ساخته با این روش، علاوه بر ظرفیت جذب مناسب، خاصیت مغناطیسی قابل‌توجهی دارند. به‌طور کلی نانوجاذب‌های مغناطیسی کربن فعال- نانوذرات ساخته شده را می‌توان برای جذب آلاینده‌های نفتی از آب استفاده کرد و سپس آنها را با یک میدان مغناطیسی به سادگی از فاز مایع جدا کرد.

تشکر و قدردانی

از شرکت ملی پالایش و پخش فرآورده‌های نفتی ایران بابت حمایت مالی از این تحقیق صمیمانه تشکر می‌کنیم.

مراجع

[1]. Prakasam T. , *VOC emissions from wastewater treatment plants: characterization, control, and compliance*, CRC Press LLC, 2003.

[2]. Koppmann R., *Volatile organic compounds in the atmosphere*, Blackwell Publishing Ltd, 2007.

[3]. Thomas W. J., "*Adsorption technology and design"*, Elsevier Science & Technology Books, 1998.

[4]. Ruthven M. D., *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley and Sons, 1984.

[5]. Burchell D. T., *Carbon materials for advanced technologies*, Elsevier Science Ltd, 1999.

[6]. Yang T. R., *Adsorbents: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2003.

[7]. Ai L., Huang H., Chen Z., Wei X., and Jiang J., "*Activated carbon/CoFe2O4 composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water*", Chemical Engineering Journal, Vol. 156, pp. 243–249, 2010.

[8]. Zhang G., Qu J., Liu H., Cooper A. T., and Wu R., "*CuFe2O4/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration*", Chemosphere, Vol. 68, pp. 1058–1066, 2007.

[9]. Oliveira L. C .A., Rios R. V. R. A., Fabris J. D., Gargc V., Sapag K., and Lago R. M., "*Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*", Carbon, Vol. 40, pp. 2177–2183, 2002.

[10]. Yang N., Zhu S., Zhang D., and Xu S., "*Synthesis and properties of magnetic Fe3O4-activated carbon nano-composite particles for dye removal*", Materials Letters, Vol. 62, pp. 645–647, 2008.

Archive of SID

www.SID.ir

[11]. Wan J., Deng H., Shi J., Zhou L., and Su T., *Synthesized Magnetic Manganese Ferrite Nanoparticles on Activated Carbon for Sulfamethoxazole Removal*, CLEAN – Soil, Air, Water, DOI: 10.1002/clen.201300432, 2013.

[12]. Zhang J., Xie Q., Wang Y., Liu J., and Yao X., "*The preparation and environmental applications of magnetic activated carbon"*, 2011 International Conference on Electrical and Control Engineering (ICECE), Yichang, china, Sept.16-18, 2011.

Archive of SID

www.SID.ir