

**ساخت و مشخصه‌یابی دمولسیفایر مغناطیسی قابل بازیافت نانوذرات فریت منگنز اصلاح سطح****شده با کیتوزان (MnFe₂O₄ NPs@CS) برای امولسیون‌زدایی امولسیون‌های نفتی**

ایوب مقدم *

استادیار نانومواد، گروه مهندسی مواد و نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده

بیشتر نفت خام و پساب نفتی تولید شده از میادین نفتی معمولاً به شکل امولسیون وجود دارد که این موضوع امولسیون‌زدایی آنها را به یک فرآیند بسیار چالش برانگیز تبدیل می‌کند. معمولاً از دمولسیفایرهای شیمیایی برای افزایش راندمان امولسیون‌زدایی استفاده می‌شود. با این حال، هنوز نیاز مبرمی به توسعه تکنیک‌ها و دمولسیفایرهای کارآمدتر برای برآورده کردن الزامات سازگار با محیط زیست و اقتصادی رقابتی وجود دارد. در این مطالعه، برای مقابله با مشکل آلودگی نفت امولسیون شده با آب، نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز (MnFe₂O₄) به روش هم‌رسوبی سنتز شدند، سپس کیتوزان (CS) روی سطح نانوذرات اعمال شد تا ترکیب MnFe₂O₄NPs@CS به عنوان یک ماده جدید و سازگار با محیط زیست تشکیل شود. در ادامه عملکرد امولسیون‌زدایی دمولسیفایر جدید سنتز شده که ابرپارامغناطیس و فوق آبریز است، مورد ارزیابی قرار گرفت. به صورت ویژه، اثرات pH و غلظت دمولسیفایر بر راندمان جداسازی امولسیون نفتی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج آنالیز عبور نور نشان داد که غلظت بهینه دمولسیفایر برای داشتن ماکزیمم راندمان امولسیون‌زدایی حدود ۰/۴ g/l است. علاوه بر این، این ترکیب مصنوعی جدید حداقل ۷ چرخه عمر دارد و افزایش چرخه تقریباً هیچ تأثیری بر عملکرد امولسیون‌زدایی آن ندارد. علاوه بر این، مکانیسم امولسیون‌زدایی ترکیب نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نفت امولسیون شده تحت شرایط اسیدی و خنثی از طریق جاذبه الکترواستاتیکی به طور موثری به دمولسیفایرهای MnFe₂O₄NPs@CS چسبیده است.

واژه‌های کلیدی: امولسیون نفت/آب، امولسیون‌زدایی، نانوذرات مغناطیسی، ابرپارامغناطیس، فریت منگنز، کیتوزانایمیل نویسنده مسئول: a.moghadam@razi.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۲۴

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۳/۸/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۲۸

۱- مقدمه

بیشتر نفت خام تولیدی در میادین نفتی در ابتدا به شکل امولسیون آب در نفت (W/O) یا نفت در آب (O/W) است (۱). علاوه بر این، مقادیر قابل توجهی پساب نفتی به صورت امولسیون‌های نفت در آب نیز در طول فرآیند تولید نفت خام، در صنایع غذایی و یا در حین فرآوری مکانیکی تولید می‌شوند که توجه جهانی را به خود جلب کرده است. اگر چه منابع پساب فراوان و اجزای کمی و کیفی آنها متفاوت است، اما بیشتر نفت همیشه به شکل امولسیون وجود دارد (۲-۵). تمام این

امولسیون‌ها برای برآورده ساختن الزامات مربوط به انتقال نفت خام و فرآیندهای پالایشگاهی باید امولسیون‌زدایی شوند. با این حال، این امولسیون‌های نفت خام به دلیل وجود مواد سطحی فعالی که به طور طبیعی یا عمدی (برای افزایش تولید نفت اضافه شده اند) در نفت خام وجود دارند، بسیار پایدار هستند (۱، ۲). بنابراین، امولسیون‌زدایی این امولسیون‌ها به ویژه آنهایی که حاوی قطرات نانو هستند، سخت است. جدا کردن امولسیون با روش‌ها **دنیای نانو** یا روش‌های سنتی به دلیل موانع ساختاری و دافعه الکترواستاتیکی در فضای امولسیونی مشکل است (۶). فناوری‌های زیادی برای حذف نفت

اخیراً یک روش مغناطیسی جداسازی چند فازی نفت-آب با استفاده از نانوذرات مغناطیسی عامل دار (MNPs) به عنوان دمولسیفایر توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱، ۲، ۳۷-۴۰). نانوذرات مغناطیسی فریتی MFe_2O_4 (که در آن M می تواند منگنز، نیکل، روی، کبالت و غیره باشد) به دلیل خواص خوب فرو و فری مغناطیسی، انتخاب-های مفیدی به عنوان هسته مغناطیسی هستند (۴۱). زیرلایه مغناطیسی متداول مورد استفاده در تحقیقات گذشته معمولاً مگنتیت (Fe_3O_4) است که به دلیل پایین بودن سمیت سلولی و زیست سازگاری خوب آن است (۴۲، ۴۳). پاسخ مغناطیسی برای سایر نانوذرات فریت شامل $CoFe_2O_4$ ، Fe_3O_4 و $NiFe_2O_4$ کمتر از نانوذرات $MnFe_2O_4$ است. همچنین در مقایسه با سایر نانوذرات مغناطیسی فریتی، نانوذرات $MnFe_2O_4$ زیست سازگاری بیشتری دارند (۴۱، ۴۴، ۴۵).

نانوذرات مغناطیسی معمولاً برای بهبود فعالیت سطحی و پراکندگی آنها نیاز به اصلاح با مواد فعال (سورفکتانت‌ها یا پلیمرها) دارند (۱، ۲، ۳۷، ۳۸). این دمولسیفایر مغناطیسی می تواند در فصل مشترک نفت-آب جمع شود و خواص مغناطیسی خود را روی قطرات پراکنده اعمال کند. بنابراین، تحت اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی، قطراتی که توسط اتصال سطحی خاصیت مغناطیسی پیدا کرده اند می توانند به سرعت به هم بپیوندند و از فاز پیوسته جدا شوند. دمولسیفایرهای مغناطیسی را می توان با جداسازی مغناطیسی بازیابی کرد و می توانند با/یا بدون بازتولید مجدداً استفاده شوند؛ بنابراین آنها از مزایای عملیات ساده، قابلیت بازیافت و هزینه کم برخوردار هستند (۱). پنگ و همکاران (۱، ۳۷)، اولین بار یک دمولسیفایر مغناطیسی نانوذرات Fe_3O_4 پیوند سطحی خورده با اتیل سلولز را گزارش کردند که برای حذف آب از امولسیون‌های آب در نفتای سنگین و آب در قیر رقیق شده، توسط یک میدان مغناطیسی خارجی استفاده کردند. لموس و همکاران (۳۸)، یک کامپوزیت آمفیپلیک مغناطیسی ساختند که برای جدا کردن قطرات نفت از یک امولسیون بیودیزل در آب استفاده شدند. لی و همکاران (۲)، نانوذرات مگنتیت اصلاح سطح شده با استفاده از یک دمولسیفایر پلی اتر پلیول را برای حذف قطرات نفت از امولسیون نفت در آب، با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی به کار بردند. اخیراً،

امولسیون شده از آب یا پساب صنعتی مانند جذب (۷-۹)، جداسازی گرانشی (۱۰-۱۲)، جداسازی غشایی (۱۳-۱۵)، فلوتاسیون (۱۶)، امولسیون زدایی شیمیایی و الکتروشیمیایی (۷، ۱۷-۲۰)، امولسیون زدایی میکروویو (۸)، امولسیون زدایی ترکیبی و اسمز معکوس (۱۰) و بیوتکنولوژی (۱۱) توسعه یافته اند. همچنین، دمولسیفایرهای شیمیایی زیادی برای افزایش راندمان امولسیون زدایی توسعه یافته اند (۱۲، ۲۱، ۲۲). کارایی پایین، عدم بازیافت سریع و راحت، عدم قابلیت استفاده مکرر و در نتیجه هزینه بر بودن و نداشتن سازگاری زیستی جزو اهم مشکلات دمولسیفایرهای شیمیایی استفاده شده در صنعت و تحقیقات قلبی بوده است. بنابراین، طراحی فناوری-های جایگزین و ساخت ترکیبات دمولسیفایر جدید که بتوانند جداسازی ساده و سریع نفت و آب را انجام دهند و دارای ویژگی‌هایی شامل سازگار با محیط زیست، بازیافت راحت و با صرفه اقتصادی باشند، موضوع اصلی تحقیقات محققان در این حوزه در دهه های اخیر بوده است.

اخیراً مشخص شده است که کیتوزان (CS) به عنوان فلوکولانت برای تصفیه پساب نفتی امولسیون شده استفاده شده است (۲۳-۲۵). کیتوزان از پوسته سخت پوستان استخراج می شود و از نظر فراوانی دومین پلیمر بیولوژیکی در طبیعت پس از سلولز است (۲۶-۲۸). اخیراً این پلیمر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است زیرا حاوی آمین‌ها و گروه‌های هیدروکسیل منحصر به فرد است (۲۹، ۳۰). بار مثبت تولید شده توسط پروتونه شدن کیتوزان در محیط اسیدی می تواند نفت امولسیون شده را با جذب الکترواستاتیک حذف کند. احمد و همکاران پساب نفتی امولسیون شده را از طریق چگالی بار بالا و زنجیره مولکولی طولانی کیتوزان با موفقیت جدا نمودند (۳۱). همچنین ژو و همکاران پساب نفتی امولسیون شده را با پیوند کیتوزان با PDBC با موفقیت تصفیه کردند (۳۲). با این حال، گزارش شده است که لخته‌سازی به همراه خاصیت آبگریزی کیتوزان، راندمان امولسیون زدایی این پلیمر را محدود می‌کند (۳۳). برای غلبه بر این مشکلات، کیتوزان را می توان بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی پوشش داده و در نتیجه خواص مغناطیسی برای آنها ایجاد کرد. بنابراین، قطرات آب تجمع شده می توانند توسط جدایش مغناطیسی جمع آوری می شوند (۳۴-۳۶).

کلرید منگنز (II) چهار آبه ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$)، کلرید آهن ۶ آبه ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)، (۹۸٪)، کیتوزان با وزن مولکولی پایین از شرکت سیگما آلدیچ خریداری شد. اسید استیک (CH_3COOH)، پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KH_2PO_4)، دی سدیم هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4)، هیدروکسید آمونیوم (NH_4OH)، هیدروکسید سدیم (۹۹ درصد) و کلرید سدیم ($NaCl$)، ۹۹/۹۹ درصد) از شرکت مرک خریداری شد. تمام مواد اولیه بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. در تمام مراحل آزمایش از آب مقطر استفاده شد.

۲-۲- ساخت نانوذرات مغناطیسی فریت منگنز

نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$ به روش هم‌رسوبی سنتز شدند. ۶ گرم $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و ۲/۲۱ گرم $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ در ۱۵۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. ۷/۵ گرم $NaOH$ در حین هم زدن شدید در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به محلول اضافه شد. محلول به مدت ۲۰ دقیقه تحت نیتروژن به شدت هم زده شد. نانوذرات با اعمال میدان مغناطیسی جدا شده و چند بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند. سپس پودر آماده شده به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای $50^\circ C$ خشک شد.

۲-۳- پوشش‌دهی سطح نانوذرات مغناطیسی

$MnFe_2O_4$ با کیتوزان ($MnFe_2O_4 NPs/CS$)
برای تشکیل محلول ۱٪ (w/v) کیتوزان، ۰/۱ گرم کیتوزان در محلول اسید استیک آبی ۱٪ همراه با هم‌زدن به مدت ۴ ساعت حل شد. با استفاده از فرآیند آلتراسونیک، ۳ میلی لیتر پراکنندگی آبی نانوذرات فریت منگنز ($5mg/l$) در ۵ میلی لیتر از محلول کیتوزان پراکنده گردید که باعث می‌شود کیتوزان به صورت الکترواستاتیکی به سطح نانوذرات متصل شود. برای اتصال عرضی کیتوزان و تثبیت نانوذرات فریت منگنز پوشش داده شده با پلیمر، ۲ میلی لیتر از محلول آبی گلوتارالدئید ($glutaraldehyde$) با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به مدت ۴ ساعت به محلول مذکور اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق واکنش داد. نانوذرات کلونیدی فریت منگنز **دنیای نانو** پوشش داده شده با کیتوزان ($MnFe_2O_4 NPs/CS$) با آب دیونیزه شسته شده و با اعمال میدان مغناطیسی به طور مکرر جدا شدند. بمنظور تشکیل

لیانگ و همکاران نانوذرات مگنتیت با پوشش تک لایه اسید اولئیک ($Fe_3O_4@OA$) سنتز کردند و راندمان امولسیون زدایی آنها را برای نانوامولسیون‌های سیکلو هگزان در آب CH_3 (NEs) بررسی کردند (۴۰). نتایج نشان داد که نانوذرات $Fe_3O_4@OA$ این پتانسیل را دارند که امولسیون‌های نفت در آب را دمولسیفای کنند. همچنین در ادامه این تحقیق، نانوذرات $Fe_3O_4@OA$ برای حذف قطرات نفت از نانوامولسیون‌های سیکلو هگزان و نفت خام رقیق شده در آب (CO-NEs) بمنظور ارزیابی امکان‌سنجی فنی استفاده از دمولسیفایر مغناطیسی برای تصفیه نفت خام و پساب نفتی تولید شده از میادین نفتی استفاده شدند. اثرات غلظت و ترشوندگی نانوذرات $Fe_3O_4@OA$ ، pH از CO-NEs، و فرآیند عملیات امولسیون‌زدایی بر راندمان حذف نفت از نانوامولسیون مورد بررسی قرار گرفت. سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات $Fe_3O_4@OA$ توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۴۶-۵۰). همه این مطالعات قبلی ذکر شده در بالا پتانسیل نانوذرات مغناطیسی فعال سطحی را در جداسازی چند فاز امولسیون‌های نفت در آب نشان داده اند. با این حال، دستیابی به یک ترکیب دمولسیفایر ارزان قیمت، با قابلیت جدایش سریع و آسان فازها، قابل بازیافت و استفاده مکرر بدون کاهش کارایی، سازگار با محیط زیست، دارای کارایی بالا با غلظت پایین و درک کامل رفتار آنها در حین امولسیون‌زدایی جزو چالش‌های مهم در این حوزه تحقیقاتی بوده است. در مطالعه حاضر با هدف ساخت یک ترکیب دمولسیفایر مغناطیسی قابل بازیافت جدید بمنظور برآورده کردن اهداف تحقیقاتی مطرح شده در بالا، سطح نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$ با کیتوزان به شکل ترکیب جدید $MnFe_2O_4 NPs@CS$ اصلاح گردید. ریزساختار و مشخصات این ترکیب جدید با روش‌های مختلف آنالیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. عملکرد امولسیون‌زدایی، اثر پارامترهای pH و غلظت بر راندمان امولسیون‌زدایی، مکانیسم امولسیون‌زدایی و قابلیت بازیافت دمولسیفایر جدید نیز با روش‌های مختلف مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

کارایی امولسیون‌زدایی با رابطه زیر محاسبه شد:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V$$

که در این فرمول C_0 و C_e (میلی گرم بر لیتر) نشان دهنده غلظت نفت امولسیون شده به ترتیب در وضعیت اولیه و تعادل است. V (لیتر) حجم امولسیون شبیه سازی شده است و m (گرم) جرم امولسیفایر است (۴۰).

۲-۶- محاسبه قابلیت بازیافت نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS

در ادامه، ما قابلیت بازیافت دمولسیفایر مغناطیسی را بررسی کردیم. بدین منظور بعد از فرآیند امولسیون‌زدایی، دمولسیفایرهای $MnFe_2O_4$ NPs@CS بوسیله آهنربا جمع آوری شده، سپس به طور کامل با کلروفرم و اتانول شستشو داده شده و در دمای $70^\circ C$ به مدت ۸ ساعت در خلاء خشک شدند. نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS بازیافتی مجدداً برای آزمایش امولسیون‌زدایی استفاده گردیدند. برای ارزیابی قابلیت استفاده مجدد، این مرحله ۷ بار تکرار گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز XRD

آنالیز پراش اشعه برای شناسایی ساختارهای بلوری و استحاله فازی نمونه های تهیه شده استفاده گردید که نتایج آن در شکل ۱ نشان داده شده است. نانوذرات $MnFe_2O_4$ پیک‌های متمایزی را در (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نشان دادند که به ساختار بلوری اسپینل نسبت داده می شود (JCPDS 02-8517). طیف XRD کیتوزان که در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است، پیک هایی با شدت کم نزدیک به $2\theta = 10^\circ$ و پیک پهن در بازه $2\theta = 15-35^\circ$ را نشان می دهد. همانطور که در طیف کامپوزیت مشخص است اصلاح سطح نانوذرات با کیتوزان تغییری در ساختار بلوری ایجاد نکرده و صرفاً اندکی باعث کاهش شدت پیک ها گردیده است. پیک کیتوزان در ترکیب با علامت "*" مشخص گردیده است.

۳-۲- آنالیز FTIR

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه ها در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در طیف IR

یک پیوند قوی بین هسته و پوشش از گلو تار آلندید استفاده گردید که اتصال کیتوزان به نانوذرات را تضمین می‌کند.

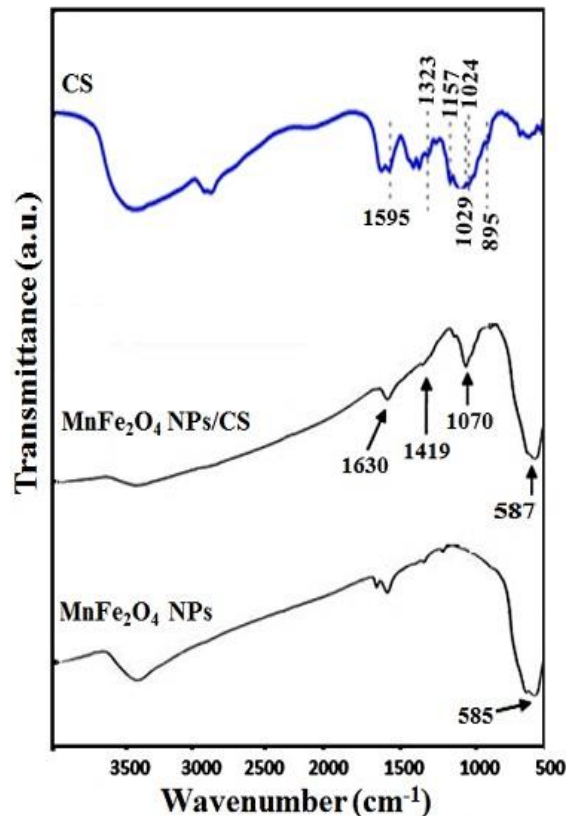
۲-۴- مشخصه یابی

ساختار بلوری و استحاله فازی نمونه ها با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD) با کاتد مسی $k\alpha$ در ولتاژ 40 kV و جریان 20 mA تعیین شد. مورفولوژی و ساختار هسته/پوسته نانوذرات فریت منگنز اصلاح سطحی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM، EM 208، فیلیپس) مشخص گردید. تجزیه و تحلیل FTIR نمونه ها با دستگاه طیف سنجی نوری مادون قرمز (ALPHA، Bruker، آلمان) در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. خواص مغناطیسی نمونه ها با استفاده از یک دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (PPMS-9، Quantum Design، USA) در دمای اتاق اندازه گیری شد. خواص حرارتی نمونه ها بوسیله دستگاه آنالیز توزین حرارتی (Setaram، TGA، Setline-، STA) تحت اتمسفر نیتروژن با آهنگ گرمایش $10^\circ C/min$ تا $800^\circ C$ اندازه گیری شد.

۲-۵- ارزیابی راندمان امولسیون زدایی

در ابتدا امولسیون مدل با اختلاط نفت با آب دیونیزه تهیه شد. بدین منظور ۴ گرم نفت و ۱۹۶ گرم آب دیونیزه شده از طریق دستگاه همگن ساز با سرعت 15000 دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه مخلوط می شوند و سپس نمک طعام را برای تنظیم شوری امولسیون شبیه‌سازی شده اضافه کردیم. برای تنظیم pH از HCl و NaOH به طور همزمان استفاده شد. در مجموع $0.4/$ گرم نانوذرات $MnFe_2O_4@CS$ به داخل دستگاه فلاسک ارلن حاوی 100 میلی لیتر امولسیون شبیه سازی شده وارد شد و مخلوط در دمای مورد نیاز ($25^\circ C$) برای زمان واکنش معین به هم زده شد. نفت امولسیون شده توسط یک میدان مغناطیسی خارجی جدا و نانوذرات بازیافت شدند. عملکرد امولسیون زدایی نانوذرات با محاسبه میزان عبور نور از امولسیون جدا شده بوسیله دستگاه طیف سنجی نوری تک طول موج UV-Vis (TU-1810) در طول موج 220 nm نانومتر اندازه گیری گردید. مقدار نور عبوری از امولسیون اولیه تقریباً نزدیک به صفر است.

شناسایی می کند که توانایی هماهنگی با فلز را فراهم می کند. در مقایسه با نانوذرات $MnFe_2O_4$ ، طیف نمونه های $MnFe_2O_4$ NPs@CS دارای پیک های مشخصه CS در 1070 cm^{-1} (ارتعاش کششی C-C)، 1419 cm^{-1} (ارتعاش خمشی O-H) و 1595 cm^{-1} (ارتعاش کششی O-H) مشاهده شده است.

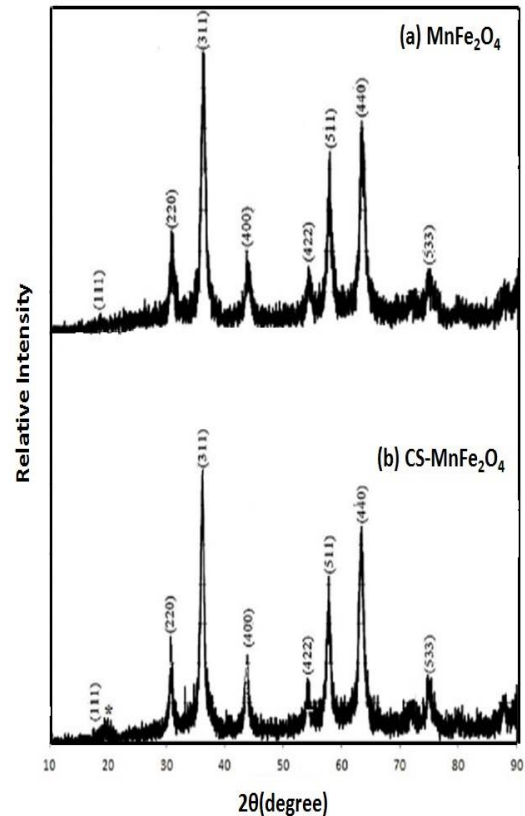


شکل ۲. طیف IR کیتوزان و نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ NPs@CS

و 1630 cm^{-1} (مربوط به ارتعاشات کششی C=N است که نتیجه واکنش بین گروه کربونیل گلوکوز آلدهید و گروه آمین زنجیره های کیتوزان است). با این حال، در طیف نمونه های $MnFe_2O_4$ NPs@CS می توان مشاهده کرد که پیک مشخصه Fe-O به 587 cm^{-1} شیفت پیدا کرده است که نشان دهنده برهمکنش بین $MnFe_2O_4$ و CS را می باشد (۵۴).

نتایج آنالیز IR نشان داد که کیتوزان با موفقیت بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$ پوشش داده شده است. از آنجایی که سطح نانوذرات $MnFe_2O_4$ با بارهای منفی به سمت پلیمر CS تمایل دارد، پروتونه شده توسط برهمکنش الکترواستاتیک بر روی هسته $MnFe_2O_4$ پوشش داده می شود.

کیتوزان نشان داده شده است، پیک در محل 1157 cm^{-1} پیک جذب ارتعاش کششی کیتوزان است. پیک مشاهده شده 1157 cm^{-1} مربوط به



شکل ۱. الگوی پراش (a) نانوذرات $MnFe_2O_4$ و (b) نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS

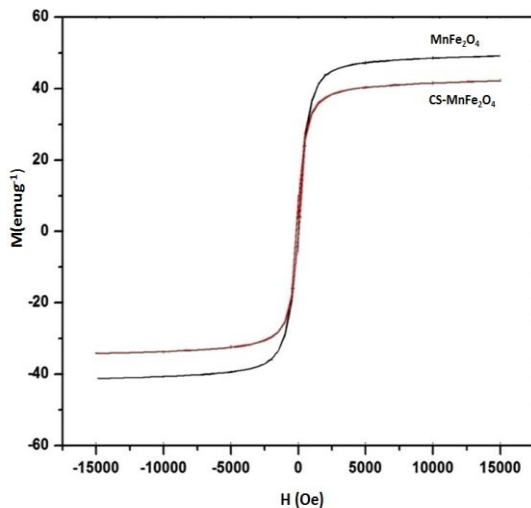
ارتعاش C-O-C و پیک مشاهده شده در 1024 cm^{-1} های اولیه است. پیک موجود در 1029 cm^{-1} مربوط به ارتعاش هیدروکسیل الکل ثانویه و در نهایت پیک موجود در 1323 cm^{-1} مربوط به جذب ارتعاش کششی پیوند C-N است (۵۱، ۵۲). نوارهای جذب مشاهده شده در 440 cm^{-1} و 585 cm^{-1} در طیف IR نانوذرات تنها و نیز نانوذرات اصلاح سطحی شده ممکن است به ارتعاش کششی سایت های چهار وجهی و هشت وجهی پیوند Fe-O نسبت داده شوند (۵۳).

پیک جذب مشاهده شده در 3432 cm^{-1} به نظر می رسد که به نوار کششی محوری گروه O-H نسبت داده می شود، که به ارتعاش کششی N-H و پیوندهای هیدروژنی داخلی پلی ساکارید تعلق دارد و گروه های آمینه و هیدروکسیل باقی مانده را

مغناطش اشباع به احتمال زیاد به دلیل وجود پوشش‌های کیتوزان غیر مغناطیسی بر روی سطح نانوذرات $MnFe_2O_4$ است. برای هر دو نمونه، لوپ پسماند مغناطیسی مشاهده نشد که نشان دهنده ماهیت ابرپارامغناطیسی نانوذرات است و معنای آن این است که این نانوذرات را می‌توان با اعمال میدان مغناطیسی جهت دهی کرد و با حذف میدان مغناطیسی خارجی هیچ پسماند مغناطیسی در ماده باقی نمی‌ماند.

۳-۵- آنالیز TGA

نتایج آنالیز توزیع وزنی-حرارتی نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی توزین حرارتی نانوذرات $MnFe_2O_4$ نشان می‌دهد که این نانوذرات تا دمای حدود $390^\circ C$ حدود ۶/۵ درصد وزن خود را از دست می‌دهند. این کاهش وزن به دلیل خروج آب فیزیکی جذب شده، آب ساختاری و نیز تولیدات زائد می‌باشد. از سوی دیگر، برای نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS، کاهش وزن در محدوده دمایی $50-290^\circ C$ ناشی از تبخیر آب جذب فیزیکی یا آب ساختاری است. بعد از $290^\circ C$ اجزای آلی مانند کیتوزان به سرعت شروع به تجزیه می‌کنند. کاهش وزن نمونه

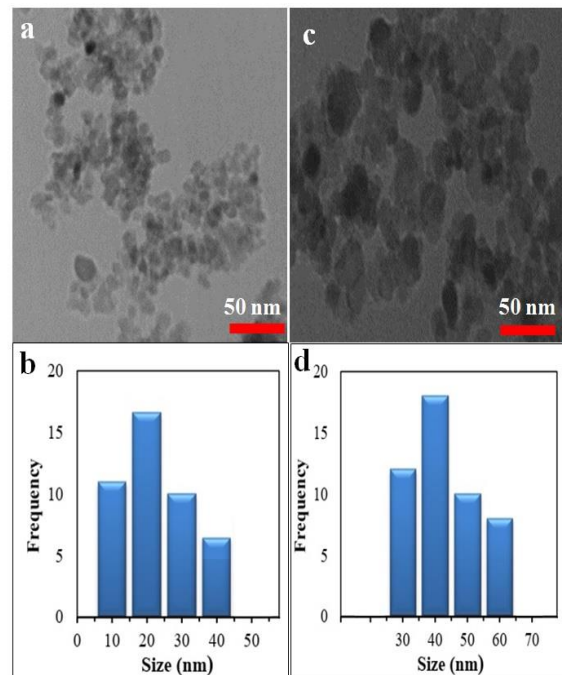


شکل ۴. منحنی‌های مغناطش نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4$ NPs@CS

در بازه دمایی $800-290^\circ C$ حدود ۶۵٪ است که بیانگر درصد جرمی کیتوزانی است که از طریق اتصال عرضی به نانوذرات متصل شده که تایید کننده وجود کیتوزان بر روی سطح نانوذرات است.

۳-۳- آنالیز TEM

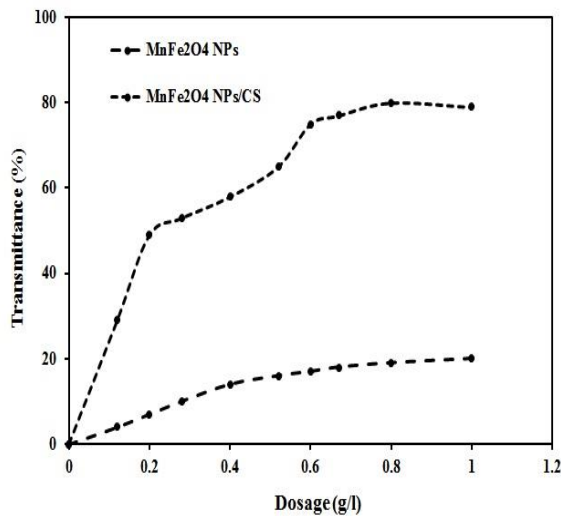
مورفولوژی و اندازه نانوذرات قبل و بعد از اعمال پوشش بوسیله میکروسکوب الکترونی عبوری بررسی گردید و تصاویر به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۳(a) و (b) نشان داده شده است نانوذرات $MnFe_2O_4$ بدون پوشش تا حدی آگلومره، دارای شکل تقریباً کروی با اندازه ذرات بین $10-40$ nm هستند در حالی که با اعمال پوشش کیتوزان میزان آگلومره شدن کاهش پیدا کرده و اندازه ذرات با افزایش اندازه در بازه $30-60$ nm مواجه شده اند(شکل ۳(c) و (d)).



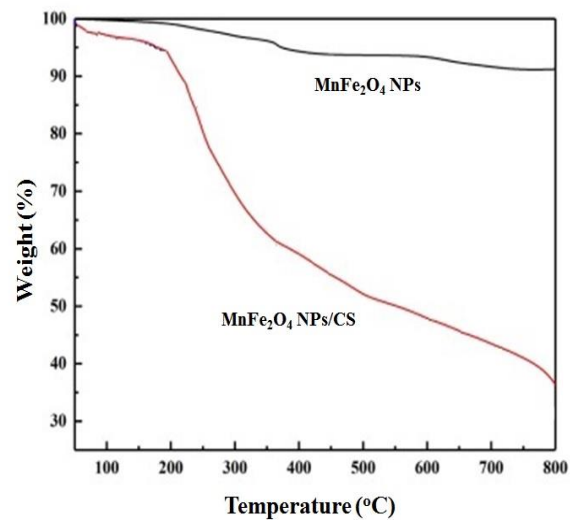
شکل ۳. تصاویر میکروسکوب الکترونی و هیستوگرام توزیع اندازه (a و b) نانوذرات $MnFe_2O_4$ و (c و d) نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS

۳-۴- آنالیز VSM

در دمای اتاق، با استفاده از دستگاه مغناطیس‌سنج ارتعاشی (VSM)، خواص مغناطیسی نانوذرات $MnFe_2O_4$ قبل و بعد از پوشش‌دهی با کیتوزان اندازه‌گیری شد. شکل ۴ منحنی مغناطیسی نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS و $MnFe_2O_4$ را نشان می‌دهد. مغناطش اشباع نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS و $MnFe_2O_4$ به ترتیب $51/2$ و $39/5$ $emu \cdot g^{-1}$ تخمین زده شد. کاهش



شکل ۶. تغییرات راندمان امولسیون زدایی نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4 NPs@CS$ بر حسب تغییر غلظت.



شکل ۵. منحنی های آنالیز توزین حرارتی (TGA) نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4 NPs@CS$

۳-۶- راندمان امولسیون زدایی

راندمان حذف نفت امولسیون شده نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4 NPs@CS$ بر حسب غلظت آنها بررسی گردید که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است میزان حذف نفت امولسیون شده با افزایش غلظت نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4 NPs@CS$ افزایش یافت بنابراین افزایش غلظت نانوذره اثر مثبتی بر روی حذف نفت امولسیون شده دارد. زمانی که غلظت دمولسیفایر کمتر از ۰/۴ باشد میزان حذف نفت امولسیون شده به وضوح بهبود یافته است. هنگامی که غلظت جاذب بیش از ۰/۴ g/l اضافه شود، میزان حذف نفت امولسیون شده به آهستگی افزایش می یابد اما این افزایش خیلی واضح نیست. این موضوع ممکن است به دلیل جذب الکترواستاتیکی نفت امولسیون شده با نانوذرات $MnFe_2O_4 NPs@CS$ باشد بطوریکه نفت امولسیون شده به طور مساوی روی نانوذرات توزیع شده و در نتیجه، بار مثبت نانوذرات و راندمان حذف را کاهش می دهد.

۳-۷- تاثیر pH بر راندمان امولسیون زدایی

تاثیر pH بر راندمان حذف نفت امولسیون شده برای نانوذرات $MnFe_2O_4$ و $MnFe_2O_4 NPs@CS$ بررسی گردید که نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که در شکل دیده می شود نانوذرات $MnFe_2O_4$ اثر نامحسوسی را بر روی راندمان حذف نفت امولسیون شده در تمامی مقادیر pH خواهند داشت با این حال، با افزودن کیتوزان بر روی سطح نانوذرات فریت منگنز، تاثیر pH بر راندمان حذف نفت امولسیون شده بهبود خواهد یافت. معمولاً نفت امولسیون شده در هر مقدار pH تحت شرایط خنثی و اسیدی بار منفی دارد، در شرایط اسیدی، کیتوزان پروتونه شدن نفت امولسیون شده را با برهمکنش الکترواستاتیکی حذف می کند. با این حال، در شرایط قلیایی، تضعیف میزان پروتونه شدن منجر به کاهش راندمان امولسیون زدایی می شود، بنابراین می توان نتیجه گرفت که با اصلاح سطح نانوذرات با کیتوزان، راندمان حذف نفت امولسیون شده تا حد زیادی تحت تاثیر pH قرار می گیرد.

۳-۸- قابلیت بازیافت و استفاده مجدد نانوذرات

در مقایسه با سایر دمولسیفایرهای معمولی، دمولسیفایر مغناطیسی پتانسیل بازیافت بهتری دارد. **دنیای نانو** شکل ۸ قابلیت استفاده

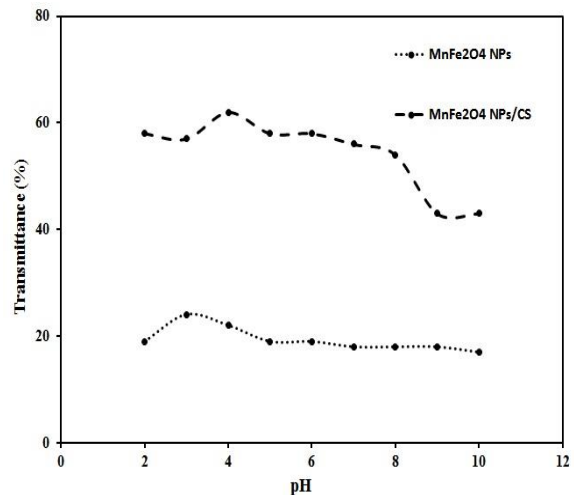
سازگاری مناسب، راندمان بالا و قابلیت بازیافت و استفاده مجدد خوب برای جداسازی امولسیون‌های نفتی می باشد. خواص و مورفولوژی این دمولسیفایر جدید بوسیله روش‌های آنالیز مختلف شامل TEM، FTIR، XRD، TGA و VSM بررسی گردید. نتایج نشان داد که $MnFe_2O_4$ NPs@CS دارای خواص مغناطیسی قوی بود. در همین حال، مشخص شد که بدون کاهش قابل توجهی در راندمان جداسازی، دمولسیفایر جدید می تواند تا ۷ بار بازیافت و مجدد استفاده گردد. علاوه بر این، مکانیسم امولسیون‌زدایی نیز مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط اسیدی و خنثی، $MnFe_2O_4$ NPs@CS دارای بار مثبت هستند و قطرات نفت می توانند به طور موثری از طریق جاذبه الکترواستاتیکی به سطح نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS متصل شوند. برهمکنش الکترواستاتیک مهم ترین مکانیسم امولسیون‌زدایی در هر دو محیط اسیدی و خنثی است. در حالی که در محیط قلیایی، برهمکنش آبرگیز مکانیسم اصلی امولسیون‌زدایی بود. علاوه بر این، یافته‌های این تحقیق چشم‌انداز جدیدی را برای توسعه دمولسیفایر با کارایی و قابل بازیافت بالا برای جداسازی نفت امولسیون شده ارائه می‌کند.

۵. تقدیر و تشکر

نویسنده مقاله بر خود لازم می‌داند از داور محترم که با پیشنهادهای ارزنده خود باعث بهبود کیفیت مقاله شدند تشکر و قدردانی نماید. این مقاله در راستای طرح فرصت مطالعاتی داخل کشور اعضای هیات علمی مربوط به نویسنده مقاله در شرکت بهره‌برداري نفت و گاز غرب تهیه و تدوین شده است. ایشان از شرکت مذکور برای فراهم کردن شرایط مناسب جهت گذراندن دوره فرصت مطالعاتی و در اختیار گذاشتن داده‌های لازم کمال تشکر و قدردانی را دارد.

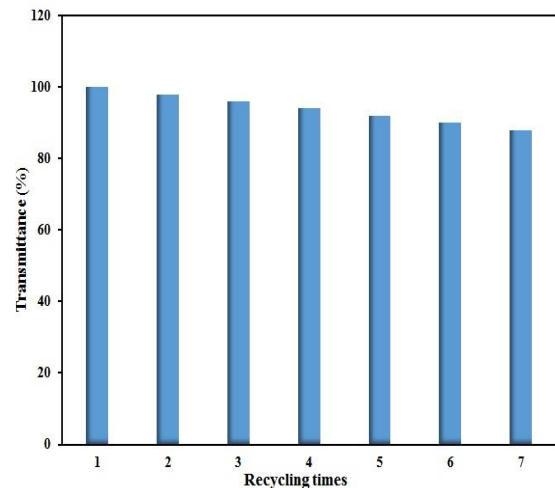
۶. منابع

- Peng J, Liu Q, Xu Z, Masliyah J. Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion. *Energy & fuels*. 2012;26(5):2705-10. [10.1021/ef2014259](https://doi.org/10.1021/ef2014259).
- Li S, Li N, Yang S, Liu F, Zhou J. The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the



شکل ۷. تغییرات راندمان امولسیون‌زدایی نانوذرات $MnFe_2O_4$ NPs@CS و $MnFe_2O_4$ بر حسب تغییر pH.

مجدد نانوذرات اصلاح سطحی شده $MnFe_2O_4$ NPs@CS را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که راندمان امولسیون‌زدایی نانوذرات بعد از ۷ بار استفاده مجدد همچنان نزدیک به حدود ۸۸ درصد است که بیانگر این است که دمولسیفایر جدید دارای قابلیت بازیافت خوبی است که از لحاظ اقتصادی بسیار به صرفه خواهد بود.



شکل ۸. قابلیت بازیافت و استفاده مجدد دمولسیفایر $MnFe_2O_4$ NPs@CS برای فرآیند امولسیون‌زدایی.

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، دمولسیفایر مغناطیسی جدید $MnFe_2O_4$ NPs@CS با موفقیت ساخته شد و مشخص گردید این ترکیب جدید دارای زیست-

- method. *Energy & fuels*. 2009;23(1):481-6. [10.1021/ef800600v](https://doi.org/10.1021/ef800600v).
10. Low J.Y, Khe C.S, Usman F, Hassan Y.M, Lai C.W, You K.Y, Lim J.W, Khoo K.S. Review on demulsification techniques for oil/water emulsion: Comparison of recyclable and irretrievable approaches. *Environmental Research*. 2024; 243: 117840. [10.1016/j.envres.2023.117840](https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117840).
11. Diraki A, Mackey H.R, McKay G, Abdala A. Removal of emulsified and dissolved diesel oil from high salinity wastewater by adsorption onto graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019; 7: 103106. [10.1016/j.jece.2019.103106](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103106).
12. Nguyen D, Sadeghi N, Houston C. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. *Energy & fuels*. 2012;26(5):2742-50. [10.1021/ef201800b](https://doi.org/10.1021/ef201800b).
13. Padaki M, Murali RS, Abdullah MS, Misdan N, Moslehyani A, Kassim M, et al. Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review. *Desalination*. 2015;357:197-207. [10.1016/j.desal.2014.11.023](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.023).
14. Yi X, Yu S, Shi W, Sun N, Jin L, Wang S, et al. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂/Al₂O₃. *Desalination*. 2011;281:179-84. [10.1016/j.desal.2011.07.056](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.056).
15. Koa S, Huhb C. Use of nanoparticles for oil production applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019; 172: 97-114. [10.1016/j.petrol.2018.09.051](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.051).
16. Maruyama H, Seki H, Satoh Y. Removal kinetic model of oil droplet from o/w emulsion by adding methylated milk casein in flotation. *Water research*. 2012;46(9):3094-100. [10.1016/j.watres.2012.03.016](https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.016).
17. Hempoonsert J, Tansel B, Laha S. Effect of temperature and pH on droplet aggregation and phase separation demulsification of oil-charged industrial wastewaters. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(1):94-9. [10.1039/C3TA12952G](https://doi.org/10.1039/C3TA12952G).
3. Perez-Calderon J, Santos M.V, Zaritzky N. Optimal clarification of emulsified oily wastewater using a surfactant/chitosan biopolymer. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018; 6: 3808-3818. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.004>.
4. Ma J, Shi J, Ding L, Zhang H, Zhou S, Wang Q, et al. Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation. *Separation and Purification Technology*. 2018;197:407-17. [10.1016/j.seppur.2018.01.036](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.036).
5. Zhao C, Zhou J, Yan Y, Yang L, Xing G, Li H, et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of The Total Environment*. 2021;765:142795. [10.1016/j.scitotenv.2020.142795](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142795).
6. Santo CE, Vilar VJ, Botelho CM, Bhatnagar A, Kumar E, Boaventura RA. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:117-23. [10.1016/j.cej.2011.12.041](https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.041).
7. Faizullayev S, Adilbekova A, Kujawski W, Mirzaeian M. Recent demulsification methods of crude oil emulsions – Brief review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022; 215: 110643. [10.1016/j.petrol.2022.110643](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110643).
8. Saad M. A.1, Kamil M, Abdurahman N. H., Yunus R.M, Omar I. A. An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *processes*. 2019; 7: 470. [doi:10.3390/pr7070470](https://doi.org/10.3390/pr7070470).
9. Yang X, Tan W, Bu Y. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw



- wastewater by dual natural flocculants of chitosan and poly-glutamic acid. *Journal of Cleaner Production*. 2020;264:121641. [10.1016/j.jclepro.2020.121641](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121641).
25. Zheng J, Tang X, Zhang S, Huang T, Zheng H, Sun B. Relationship between the structure of chitosan-based flocculants and their performances in the treatment of model azo dyeing wastewater. *Chemosphere*. 2020;247:125920. [10.1016/j.chemosphere.2020.125920](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125920).
26. Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water research*. 2016;95:59-89. [10.1016/j.watres.2016.02.068](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.068).
27. Wang A, Zhu Q, Xing Z. Design and synthesis of a calcium modified quaternized chitosan hollow sphere for efficient adsorption of SDBS. *Journal of hazardous materials*. 2019;369:342-52. [10.1016/j.jhazmat.2019.02.047](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.047).
28. Wang A, Zhu Q, Xing Z. A functionalized chitosan wrinkled hollow sphere containing calcium ions: Efficient adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*. 2019;555:203-13. [10.1016/j.jcis.2019.07.086](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.07.086).
29. Xu Z, Zhu Q, Bian J. Preparation of a recyclable demulsifier for the treatment of emulsified oil wastewater by chitosan modification and sodium oleate grafting Fe₃O₄. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105663. [10.1016/j.jece.2021.105663](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105663).
30. Chen B, Zhao H, Chen S, Long F, Huang B, Yang B, et al. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2019;356:69-80. [10.1016/j.cej.2018.08.222](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.222).
31. Ahmad A.A, Kamal M.S, Solling T.I. Application of magnetic nanoparticles in demulsification: A review on characteristics of flocs formed in oil–water emulsions after coagulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2010;353(1):37-42. [10.1016/j.colsurfa.2009.10.016](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.10.016).
18. Meyssami B, Kasaeian A. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource technology*. 2005;96(3):303-7. [10.1016/j.biortech.2004.04.014](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.04.014).
19. Yu J, Cao C, Pan Y. Advances of Adsorption and Filtration Techniques in Separating Highly Viscous Crude Oil/Water Mixtures. *Advance Material Interfaces*. 2021; 2100061. [10.1002/admi.202100061](https://doi.org/10.1002/admi.202100061).
20. Behnood M, Nasernejad B, Nikazar M. Biodegradation of crude oil from saline waste water using white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014;20(4):1879-85. [10.1016/j.jiec.2013.09.007](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.007).
21. Razi M, Rahimpour MR, Jahanmiri A, Azad F. Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011;56(6):2936-45. [10.1021/je2001733](https://doi.org/10.1021/je2001733).
22. Duan M, Ma Y, Fang S, Shi P, Zhang J, Jing B. Treatment of wastewater produced from polymer flooding using polyoxyalkylated polyethyleneimine. *Separation and Purification Technology*. 2014;133:160-7. [10.1016/j.seppur.2014.06.058](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.058).
23. Tang X, Huang T, Zhang S, Wang W, Zheng H. The role of sulfonated chitosan-based flocculant in the treatment of hematite wastewater containing heavy metals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020;585:124070. [10.1016/j.colsurfa.2019.124070](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124070).
24. Li M, Zhu X, Yang H, Xie X, Zhu Y, Xu G, et al. Treatment of potato starch



- biodiesel wastewaters. *Applied Sciences*. 2012;2(2):513-24. [10.3390/app2020513](https://doi.org/10.3390/app2020513).
39. Calcagnile P, Fragouli D, Bayer IS, Anyfantis GC, Martiradonna L, Cozzoli PD, et al. Magnetically driven floating foams for the removal of oil contaminants from water. *ACS nano*. 2012;6(6):5413-9. [10.1021/mn3012948](https://doi.org/10.1021/mn3012948).
40. Liang J, Li H, Yan J, Hou W. Demulsification of oleic-acid-coated magnetite nanoparticles for cyclohexane-in-water nanoemulsions. *Energy & fuels*. 2014;28(9):6172-8. [10.1021/ef501169m](https://doi.org/10.1021/ef501169m).
41. Doaga A, Cojocariu A, Amin W, Heib F, Bender P, Hempelmann R, et al. Synthesis and characterizations of manganese ferrites for hyperthermia applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2013;143(1):305-10. [10.1016/j.matchemphys.2013.08.066](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.08.066).
42. Mir S, Naderifar A, Rahidi A.M.*, Alaei M. Recent advances in oil/water separation using nanomaterial-based filtration methods for crude oil processing-a review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022; 215: 110617. [10.1016/j.petrol.2022.110617](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110617).
43. Liu J, Sun Z, Deng Y, Zou Y, Li C, Guo X, et al. Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009;48(32):5875-9. [10.1002/anie.200901566](https://doi.org/10.1002/anie.200901566).
44. Tromsdorf UI, Bigall NC, Kaul MG, Bruns OT, Nikolic MS, Mollwitz B, et al. Size and surface effects on the MRI relaxivity of manganese ferrite nanoparticle contrast agents. *Nano letters*. 2007;7(8):2422-7. [10.1021/nl071099b](https://doi.org/10.1021/nl071099b).
45. William WY, Chang E, Sayes CM, Drezek R, Colvin VL. Aqueous dispersion of monodisperse magnetic iron oxide nanocrystals through phase transfer. *Nanotechnology*. 2006;17(17):4483. [10.1088/0957-4484/17/17/033](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/17/033).
46. Adeyanju O.A, Oyekunle L.O. Optimization of chemical demulsifications synthesis, performance, recyclability, and challenge. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021; 196: 107680. [10.1016/j.petrol.2020.107680](https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107680).
32. Xu H, Jia W, Ren S, Wang J. Novel and recyclable demulsifier of expanded perlite grafted by magnetic nanoparticles for oil separation from emulsified oil wastewaters. *Chemical Engineering Journal*. 2018;337:10-8. [10.1016/j.cej.2017.12.084](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.084).
33. Lü T, Qi D, Zhang D, Lü Y, Zhao H. A facile method for emulsified oil-water separation by using polyethylenimine-coated magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2018;20:1-9. [10.1007/s11051-018-4193-7](https://doi.org/10.1007/s11051-018-4193-7).
34. Hazell G, Hinojosa-Navarro M, McCoy TM, Tabor RF, Eastoe J. Responsive materials based on magnetic polyelectrolytes and graphene oxide for water clean-up. *Journal of colloid and interface science*. 2016;464:285-90. [10.1016/j.jcis.2015.11.029](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.029).
35. Jiang X, Wang F, Cai W, Zhang X. Trisodium citrate-assisted synthesis of highly water-dispersible and superparamagnetic mesoporous Fe₃O₄ hollow microspheres via solvothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;636:34-9. [10.1016/j.jallcom.2015.02.156](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.156).
36. Wang R, Li J, Zhou H, Liu S, Sun W, Zhang C. Research advancement on magnetic nanomaterial demulsifier for oil-water separation. 2023; 11: 110245. [10.1016/j.jece.2023.110245](https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110245).
37. Peng J, Liu Q, Xu Z, Masliyah J. Synthesis of interfacially active and magnetically responsive nanoparticles for multiphase separation applications. *Advanced Functional Materials*. 2012;22(8):1732-40. [10.1002/adfm.201102156](https://doi.org/10.1002/adfm.201102156).
38. Lemos BR, Teixeira APC, Ardisson JD, Macedo WA, Fernandez-Outon LE, Amorim CC, et al. Magnetic amphiphilic composites applied for the treatment of



and Engineering Aspects. 2015;466:197-202. [10.1016/j.colsurfa.2014.11.050](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.050).

54. Taavoni-Gilan A. Chemical synthesis of MnFe₂O₄/chitosan nanocomposites for controlled release of ofloxacin drug. Journal of the Chinese Chemical Society. 2019;66(6):600-7. [10.1002/jccs.201800402](https://doi.org/10.1002/jccs.201800402).

of water in crude oil emulsions. Egyptian Journal of Petroleum. 2019; 28: 349–353.

[10.1016/j.ejpe.2019.07.002](https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.07.002).

47. Liu X, Kaminski MD, Guan Y, Chen H, Liu H, Rosengart AJ. Preparation and characterization of hydrophobic superparamagnetic magnetite gel. Journal of magnetism and magnetic materials. 2006;306(2):248-53.

[10.1016/j.jmmm.2006.03.049](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.03.049).

48. Yang K, Peng H, Wen Y, Li N. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. Applied surface science. 2010;256(10):3093-7.

[10.1016/j.apsusc.2009.11.079](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.079).

49. Lan Q, Liu C, Yang F, Liu S, Xu J, Sun D. Synthesis of bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles and their application in pH-responsive Pickering emulsions. Journal of colloid and interface science. 2007;310(1):260-9.

[10.1021/ef2014259](https://doi.org/10.1021/ef2014259).

50. Jadhav NV, Prasad AI, Kumar A, Mishra R, Dhara S, Babu K, et al. Synthesis of oleic acid functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles and studying their interaction with tumor cells for potential hyperthermia applications. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013;108:158-68. [10.1016/j.colsurfb.2013.02.035](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.035).

51. Lim S-H, Hudson SM. Synthesis and antimicrobial activity of a water-soluble chitosan derivative with a fiber-reactive group. Carbohydrate research. 2004;339(2):313-9.

[10.1016/j.carres.2003.10.024](https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.10.024).

52. Deng Y, Helms BA, Rolandi M. Synthesis of pyridine chitosan and its protonic conductivity. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2015;53(2):211-4. [10.1002/pola.27430](https://doi.org/10.1002/pola.27430).

53. Liang J, Du N, Song S, Hou W. Magnetic demulsification of diluted crude oil-in-water nanoemulsions using oleic acid-coated magnetite nanoparticles. Colloids and Surfaces A: Physicochemical



Fabrication and characterization of a recyclable magnetic demulsifier of manganese ferrite nanoparticles surface-modified with chitosan (MnFe₂O₄ NPs@CS) for demulsification of petroleum emulsions

Ayoub Moghadam*

Department of materials science and engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

ABSTRACT

Most crude oil and petroleum wastewater produced from oil fields are usually in the form of emulsions, which makes their demulsification a very challenging process. Chemical demulsifiers are usually used to increase the demulsification efficiency. However, there is still an urgent need to develop more efficient techniques and demulsifiers to meet the requirements of environmental friendliness and competitive economics. In this study, to address the problem of water-emulsified oil contamination, magnetic manganese ferrite (MnFe₂O₄) nanoparticles were synthesized by co-precipitation method, and then chitosan (CS) was applied on the surface of the nanoparticles to form the MnFe₂O₄NPs@CS composite as a novel and environmentally friendly material. The demulsification performance of the newly synthesized demulsifier, which is superparamagnetic and superhydrophobic, was then evaluated. In particular, the effects of pH and demulsifier concentration on the separation efficiency of oil emulsions have been studied. The results of light transmission analysis showed that the optimal concentration of demulsifier for maximum demulsification efficiency is about 0.4 g/l. In addition, this new synthetic compound has a minimum cycle life of 7 cycles and increasing the cycle has almost no effect on its demulsification performance. In addition, the demulsification mechanism of the compound was also investigated. The results show that emulsified oil is effectively attached to the MnFe₂O₄NPs@CS demulsifiers under acidic and neutral conditions through electrostatic attraction.

Keywords: Oil/water emulsion, Demulsification, Magnetic nanoparticles, Superparamagnetism, Manganese ferrite, Chitosan