Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 34, No. 3, 299-311
August-September 2021
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2020.1825

Preparation and Evaluation of Polymer Aerogel Adsorbents Based on Polyacrylonitrile Fibers to Remove Oil Contaminants from Seawater

Yousef Janghamsari, Mohamadreza Kafi, Ebrahim Nematei Lay*, and Mohsen Ashjari

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kashan, Postal Code 8731753153, Kashan,, Iran

Received: 30 September 2020, accepted: 29 August 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Spills of oil and its products into the open-waters of the world and the creation of oil slicks have become a global concern due to severe environmental and economic problems. Therefore, achieving an effective technology in cleaning up spilled oil is very important for environmental protection. One of the effective methods in separating oil stains is the use of adsorbents based on nanocomposite aerogels. The current study was carried out on the preparation of polyacrylonitrile aerogels for oil adsorption and separation of water from oil effluents, to improve the mechanical properties of aerogels due to the presence of polyacrylonitrile fibers in the aerogel structure, while extending the study on the effect of various parameters on morphology, and the porosity and percentage of aerogel oil adsorption.

Methods: Aerogels were characterized by conventional methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), BET, thermogravimetric analysis (TGA) and their density and adsorption rate were measured. Parameters such as fiber percentage, fiber length, and poly(vinyl alcohol) (PVA) percentage are effective on the adsorption rate, however the percentage of PVA is the most effective parameter on the adsorption rate.

Findings: The results showed that a chemical bond was formed between fibers and poly(vinyl alcohol) (PVA) and a network structure was obtained. Optimal conditions were determined as 3% by weight of polyacrylonitrile fibers, 5 mm length of polyacrylonitrile fibers and 1% by weight of PVA, in which the adsorbent was able to absorb about 1294% of oil. In addition, the specific surface area of the optimal sample was determined at 100.35 m^2/g, which indicated that the prepared adsorbent could be suitable for oil adsorption.

Keywords:
aerogel,
polyacrylonitrile,
fibers,
poly(vinyl alcohol),
oil absorbent

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: enemati@kashanu.ac.ir

Please cite this article using:
Janghamsari Y., Kafi M., Nematei Lay E., and Ashjari M., Preparation and Evaluation of Polymer Aerogel Adsorbents Based on Polyacrylonitrile Fibers to Remove Oil Contaminants from Seawater, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 299-311, 2021.

مقاله پژوهشی

تهیه و ارزیابی جاذب‌های ایروژلی پلیمری بر پایه الیاف پلی‌آکریلونیتریل برای حذف آلاینده‌های نفتی از آب دریا

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

یوسف جان‌قمصری، محمدرضا کافی، ابراهیم نعمتی لای*، محسن اشجاری

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی، کد پستی ۸۷۳۱۷۵۳۱۵۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وچهارم، شماره ۳،
صفحه ۳۱۱-۲۹۹، ۱۴۰۰
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2021.1825

دریافت: ۱۳۹۹/۷/۹، پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۷

چکیده

فرضیه: نشت نفت و فراورده‌های آن به آب‌های آزاد دنیا و ایجاد لکه‌های نفتی، به‌دلیل ایجاد مشکلات و خسارات شدید زیست‌محیطی و اقتصادی به نگرانی جهانی تبدیل شده است. از این‌رو، دست‌یابی به فناوری مؤثر در پاک‌سازی نفت نشت‌یافته برای محافظت از محیط‌زیست اهمیت زیادی دارد. یکی از روش‌های مؤثر برای جداسازی لکه‌های نفتی، استفاده از جاذب‌های بر پایه ایروژل‌های نانوکامپوزیتی است. پژوهش حاضر برای تهیه ایروژل پلی‌آکریلونیتریل به‌منظور جذب و جداسازی آب از پساب نفتی، بهبود خواص مکانیکی ایروژل تهیه‌شده به‌واسطه وجود الیاف پلی‌آکریلونیتریل در ساختار آن و بررسی اثر عوامل مختلف بر شکل‌شناسی، تخلخل و درصد جذب نفت در ایروژل انجام شد.

روش‌ها: ایروژل‌ها با روش‌های متداول نظیر طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، میکروسکوپی نوری (OM)، تعیین سطح ویژه (BET) و گرماوزن‌سنجی (TGA) شناسایی شدند و چگالی و درصد جذب آن‌ها اندازه‌گیری شد. اثر عامل‌هایی نظیر درصد و طول الیاف و درصد پلی(وینیل الکل) (PVA) بر مقدار جذب نفت بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، میان الیاف و PVA پیوند شیمیایی برقرار شده و ساختاری شبکه‌ای به‌وجود آمده است. همچنین مشخص شد، درصد PVA مؤثرترین عامل بر مقدار جذب است. شرایط بهینه شامل ٪۳ وزنی الیاف پلی‌آکریلونیتریل، mm ۵ طول الیاف پلی‌آکریلونیتریل و ٪۱ وزنی PVA تعیین شد که در این شرایط جاذب ساخته‌شده قابلیت جذب حدود ٪۱۲۹۴ نفت را نشان داد. افزون بر این، سطح ویژه نمونه بهینه، m^2/g ۱۰۰/۳۵ مشخص شد که حاکی از مناسب‌بودن جاذب ساخته‌شده برای جذب نفت است.

واژه‌های کلیدی

ایروژل،
پلی‌آکریلو نیتریل،
الیاف،
پلی(وینیل الکل)،
جاذب نفت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
enemati@kashanu.ac.ir

مقدمه

هیدروکربن منبع اصلی انرژی است که بیشترین انرژی مصرف‌شده در جهان را به خود اختصاص می‌دهد [۱]. نفت خام یکی از مهم‌ترین سیال‌های هیدروکربنی برای تولید انرژی در دنیای مدرن است و به‌عنوان ماده اولیه در بسیاری از صنایع مانند پتروشیمی‌ها و در سوخت‌ها و پلیمرها استفاده می‌شود. در جهان، استفاده از نفت و مشتقات آن تقریباً به ۱۰۰ میلیون تن در سال افزایش یافته است. چنین تولید گسترده نفت و مشاغل مرتبط با آن در پهنه آبی، می‌تواند مقدار زیادی از آب آلوده به نفت را بر جای گذارد [۲،۳].

نشت‌های نفتی طی استخراج، فراوری و انتقال آن اجتناب‌ناپذیر است و می‌تواند به آلودگی‌هایی در خاک و آب دریا منجر شود. همچنین، ضررهای مالی ناشی از نشت نفت به شرکت‌های نفتی هنگفت بوده و این منبع انرژی در سراسر جهان، تجدیدناپذیر و محدود است [۱،۴]. از این‌رو، فناوری مؤثر برای پاک‌سازی نفت نشت‌یافته به‌منظور محافظت از محیط‌زیست اهمیت زیادی دارد. این فناوری همچنین باید بر لزوم احیای نفت به‌واسطه جداکردن مخلوط نفت و آب برای تأمین نیازهای اقتصادی مورد تأکید قرار گیرد. بدین دلیل، مطالعه جداسازی آب و نفت در پژوهش‌های زیادی مورد توجه قرار گرفته است و به‌عنوان یکی از زمینه‌های مهم به‌سرعت در حال رشد، برای پژوهش و جامعه صنعتی برای حل مشکل نشت نفت و مسائل مربوط به بازیافت منابع شده است [۵].

راه‌حل‌های متعددی برای حل مشکل نشت نفت پیشنهاد شده است که شامل استفاده از میکروارگانیسم‌ها (برای تجزیه نفت)، ابزارهای مکانیکی، پمپ‌ها، جداکننده‌های مکانیکی، جاذب‌های جامد برای حذف نفت از آب از راه جذب و استفاده از پخش‌کننده‌های شیمیایی مانند مواد سطح‌فعال هستند. در سال‌های اخیر، تمایل به پیدایش راه‌حل‌های مناسب برای پاک‌سازی آلودگی‌های نفتی با استفاده از نانومواد رشد جهانی شایان توجهی داشته است [۴]. موادی که نفت را جذب می‌کنند، به‌دلیل امکان جمع‌آوری و خارج‌کردن کامل نفت از محل نشت، مورد توجه ویژه هستند. گاهی این مواد بازیافت‌پذیرند. برخی از خواص لازم برای مواد جاذب مناسب عبارت از ظرفیت و مقدار جذب زیاد و آب‌گریزی است. تاکنون چند ماده جاذب تولید شده‌اند، مانند پودرهای معدنی خاک‌رس، آهک و سیلیکا، هیدروکربن و پلاستیک‌ها، مواد پایه سلولوزی و الاستومرها که این خاصیت‌ها را نشان می‌دهند. همه این مواد متخلخل هستند و قابلیت جذب نفت را در آب شور دارند. موادی که بسیاری از این خواص را برای جذب نشان می‌دهند، ایروژل‌ها هستند. ایروژل‌ها، اکسیدهای فلزی جامد با ساختارهای اسفنجی از نوع سلول باز هستند که امکان نفوذ ترکیبات با اندازه‌های مختلف را به داخل جامد می‌دهند و با استفاده از روش‌های سل-ژل و به‌دنبال آن روش‌های خشک‌کردن سنتز می‌شوند و مساحت سطح و تخلخل بسیار زیادی دارند. اصلاح سطح ایروژل با مواد شیمیایی می‌تواند سبب ایجاد خواصی نظیر آب‌گریزی شود که در جداسازی مواد آلی مثل نفت از مخلوط آلی و آب به‌کار گرفته می‌شود [۶].

ایروژل‌ها به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به‌فردی همچون چگالی بسیار کم ($0.003–0.05\ g/cm^3$)، سطح ویژه ($500–2000\ m^2/g$) و نیز مقدار تخلخل بسیار زیاد (۹۹٪–۹۰) که می‌توانند با شکل‌شناسی و اندازه‌های مختلف ساخته شوند، برای استفاده در کاربردهای مختلف بسیار مناسب هستند. از جمله کاربردهای ایروژل می‌توان به‌عنوان عایق گرمایی در بخش‌های مختلف ساختمان و نیز در صنایع هوافضا، زیست‌پزشکی و دارویی، وسایل ذخیره انرژی، قالب‌های ریخته‌گری فلزی و جذب سطحی و پاک‌سازی محیط‌زیست اشاره کرد [۷]. از ویژگی‌های نانومواد مانند ایروژل‌ها مقاوم‌بودن، انعطاف‌پذیری بسیار و تحمل زیاد در چرخه بازیابی و استفاده دوباره بدون اثر بر ویژگی‌های آن‌هاست. این ویژگی‌ها برای بازیافت نفت و نیز بازیابی و استفاده دوباره از مواد بسیار مفید است [۴]. همچنین، ویژگی دیگری که ایروژل‌ها را از سایر جاذب‌ها متمایز می‌کند، این است که چنین موادی قابلیت جذب ترکیبات آلی را تا حدود صد برابر وزن خود دارند [۸]. در جاذب بر پایه ایروژل نانوکامپوزیت، ذرات نفت در خلل‌وفرج جاذب جای می‌گیرند و هیچ نوع پیوند شیمیایی میان نفت و جاذب به‌وجود نمی‌آید و فقط نیروهای واندروالسی، نفت را میان رشته‌های پلیمر نگه می‌دارد [۹].

پلی‌و(ینیل الکل) (PVA) پلیمری ارزان‌قیمت با خواص مطلوبی مانند حل‌پذیری در آب، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری است و خواص مکانیکی مطلوبی نیز نشان می‌دهد [۸،۱۰]. PVA از پلی(وینیل استات) آبکافت می‌شود، همچنین می‌توان آن را در مقیاس صنعتی با هزینه نسبتاً کم تولید کرد و دارای گستره‌ای از آبکافت و درجه پلیمرشدن است. این خواص PVA، گروه‌های پژوهشی مختلف را به بررسی آن به‌عنوان ماده مناسب برای کاربردهای زیست‌محیطی تشویق کرده است [۱۱]. Zhou و همکاران [۱۲]، برای جداسازی آب از نفت، ایروژل کربن نانوالیاف سلولوزی-PVA-گرافن را سنتز کردند و دریافتند، جاذب تهیه‌شده افزون بر چگالی بسیار کم و مقدار تخلخل بسیار زیاد، قدرت جذب نفت به‌مقدار ۲۰۰ برابر وزن خود دارد. در مطالعه دیگری، Xu و همکاران [۱۳] سنتز ایروژل PVA-نانوالیاف سلولوزی مغناطیسی آب‌گریز را به‌منظور جذب نفت بررسی کردند و نشان دادند، جاذب تهیه‌شده افزون بر زیست‌سازگاربودن،

به‌مقدار حدود ۱۳۶ برابر وزن خود، ظرفیت جذب نفت دارد.

پلی‌آکریلونیتریل (PAN) پلیمری چندمنظوری است که خواص فیزیکی، شیمیایی و گرمایی شایان توجهی دارد. این ماده پلیمری به‌دلیل سختی و انعطاف‌پذیری ذاتی، به تشکیل ساختار الیافی و نانوالیافی پایدار شناخته می‌شود.

PAN و الیاف آن در غشاها، ساختارهای کامپوزیتی، وسایل الکتریکی و ذخیره انرژی و تجهیزات زیست‌پزشکی کاربرد دارند. همچنین، این ماده به‌عنوان نانوکامپوزیت در کاربردهای مختلفی نظیر بسته‌بندی، ساختمان‌سازی و تهیه بازدارنده‌های شعله استفاده می‌شود. ویژگی‌های بسیار خوب این ماده باعث شده است تا توجه بسیاری از پژوهشگران به آن جلب شود [۱۴]. Liang و همکاران [۱۵]، اثر غشاهای نانوکامپوزیتی PAN–گرافن اکسید را در کاربردهای نمک‌زدایی بررسی کرده و عملکرد بسیار خوب این نانوکامپوزیت را در نمک‌زدایی از آب دریا گزارش کردند. در پژوهشی دیگر Wen و همکاران [۱۶] عملکرد ضایعات الیاف PAN را در جذب نفت بررسی کردند. آن‌ها نتایجی همچون مدت زمان زیاد نگه‌داری مواد نفتی را در ساختار این الیاف و قدرت جذب زیاد نفت در برابر جذب ناچیز آب گزارش کردند. همچنین Peng و همکاران [۱۷] غشای PAN جدید با شار زیاد را به‌منظور جداسازی آب و نفت تهیه کردند. غشای تهیه‌شده، شار زیادی در محدوده L/m^2hbar ۳۸۰۶–۲۲۰۰ و بازده جداسازی مطلوبی را برای امولسیون‌های مختلف نفت در آب مشخص کرد. افزون بر این، غشای تهیه‌شده به‌دلیل داشتن خاصیت چسبندگی بسیار کم نفت، قابلیت بازیافت و ضدگرفتگی فوق‌العاده‌ای را نشان داد.

با توجه به اینکه ایران از جمله کشورهای مهم صادرکننده نفت در جهان به‌شمار می‌آید و بروز آلودگی‌های نفتی حین عملیات انتقال و بارگیری، مسائل و مشکلات زیست‌محیطی را در پی دارد. بنابراین، گسترش روش‌های حذف آلودگی نفتی از سطح آب اهمیت ویژه‌ای دارد. بدین دلیل در پژوهش حاضر جداسازی نفت نشت‌یافته روی سطح آب با جاذب ایروژلی PVA–الیاف PAN بررسی شد. در این پژوهش برای نخستین بار جاذب ایروژلی بر پایه الیاف PAN ساخته شد که هدف از آن توسعه جاذب نفت مؤثر، سازگار با محیط زیست و اقتصادی است. از این‌رو، با استفاده از PVA و گلوتارآلدهید (GA)، ایروژل‌های بر پایه الیاف PAN با قابلیت جذب نفت به‌مقدار شایان توجه تهیه شد. از ویژگی‌های این جاذب می‌توان به چگالی کم، تخلخل زیاد، فرایند تولید آسان و مقیاس‌پذیر و نیز کاربردهای مختلف از جمله جاذب نفت، عایق گرما و عایق صوت اشاره کرد. در این پژوهش، اثر مقدار و طول الیاف و نیز غلظت PVA بر چگالی و ظرفیت جذب نفت بررسی شده است.

تجربی

مواد

اتانول (٪۹۹/۹)، پلی(وینیل الکل) (٪۹۶ و PVA) و دی‌کلرومتان (٪۹۹/۹) از شرکت Merck، هیدروکلریک اسید (٪۳۷) از شرکت کیان‌کاوه آزما، گلوتارآلدهید (٪۵۰) از شرکت TitraChem، الیاف پلی‌آکریلونیتریل (PAN) از شرکت پلی‌آکریل ایران و سدیم هیدروکسید از شرکت Uni-Chem تهیه شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از طیف‌سنج Nicolet MAGNA-IR 550 استفاده شد و بررسی در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰–۴۰۰ با قرص‌های پتاسیم برمید دارای ٪۱ وزنی نمونه انجام شد. گرمانگاشت‌های گرماوزن‌سنجی با گرماوزن‌سنج Shinada TGA-50H حاصل شد. برای بررسی شکل‌شناسی از میکروسکوپ نوری Olympus مدل BX53M ساخت ژاپن و میکروسکوپ الکترونی پویشی FESEM مدل Sigma VP ساخت شرکت ZEISS آلمان استفاده شد. به‌منظور تعیین سطح ویژه، دستگاه BELSORP-nnini11 ساخت شرکت ژاپنی MicrotracBEL به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

ابتدا الیاف PAN با محلول دی‌کلرومتان شست‌وشو داده شدند. بدین ترتیب که الیاف داخل محلول دی‌کلرومتان غوطه‌ور شده و سپس حلال با حلال تازه جایگزین شد. این کار سه‌مرتبه انجام شد تا ناخالصی‌های آن از بین برود.

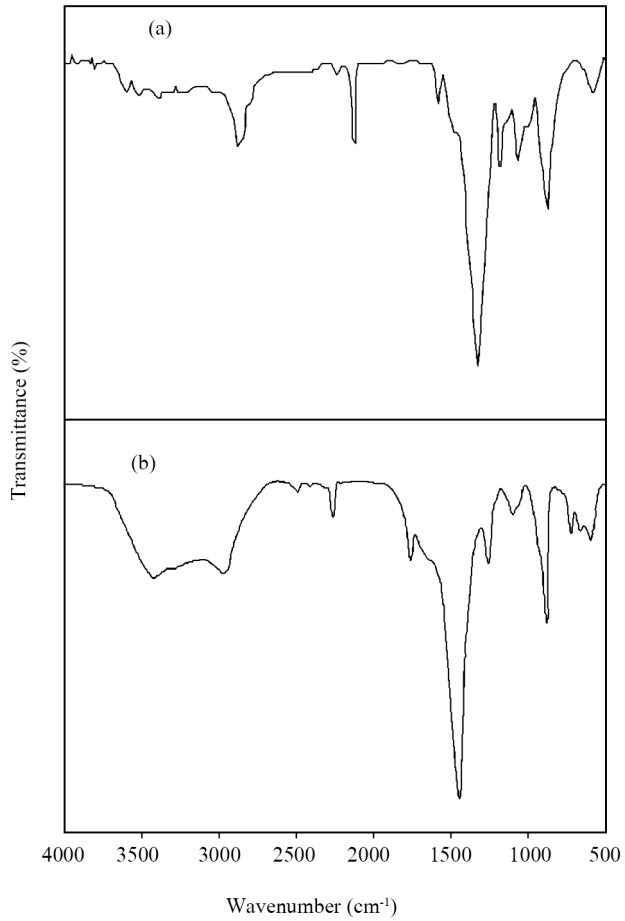
اصلاح سطح الیاف پلی‌آکریلونیتریل

الیاف PAN پیش از اضافه‌شدن به محلول باید اصلاح سطح شوند تا بتوانند برهم‌کنش خوبی با PVA داشته باشند. برای این کار محلول ٪۴ وزنی سدیم هیدروکسید تهیه شد و الیاف با نسبت وزنی ۱ g/۱۰۰ mL درون آن غوطه‌ور شدند. سپس، مخلوط به‌مدت ۱ h در دما ۸۰°C درون گرم‌خانه قرارگرفت تا اصلاح سطح به‌طور کامل انجام شود. هدف از این کار قرارگرفتن گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل روی سطح الیاف است. برای تأیید قرارگیری گروه‌های عاملی نام‌برده روی سطح الیاف، طیف‌سنجی FTIR الیاف پیش از اصلاح شیمیایی سطح (شکل ۱ (a)) و پس از آن (شکل ۱ (b)) انجام شد. همان‌طور که در شکل ۱ (a) دیده می‌شود، شدت نوار جذبی مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل در cm^{-1} ۳۰۰۰–۲۷۰۰ در

طیف نمونه اصلاح‌شده، افزایش یافته است که نشان‌دهنده قرارگیری گروه‌های عاملی O-H روی سطح الیاف است و انجام فرایند اصلاح سطح را تأیید می‌کند. وجود گروه‌های عاملی O-H روی سطح الیاف اهمیت زیادی در ایجاد اتصال‌های عرضی میان الیاف و PVA دارد. زیرا، پیوندهای هیدروژنی و پل‌های استال به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی O-H الیاف و PVA به‌وجود می‌آیند. از این‌رو، وجود این گروه‌ها لازمه تشکیل پیوند است. در ادامه و پس از گذشت h ۱ الیاف از ظرف محلول خارج شده و با آب یون‌زدایی‌شده شست‌وشو داده شدند تا سدیم هیدروکسید اضافی از آن خارج شود.

تهیه جاذب ایروژلی پلی(وینیل الکل)-الیاف پلی‌آکریلونیتریل

محلولی شامل PVA، آب یون‌زدایی‌شده و اتانول با نسبت حجمی ۶:۳:۳ به درون بشر منتقل و به‌مدت min ۱۰ با همزن مغناطیسی



شکل ۱- طیف‌های FTIR جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN: (a) پیش و (b) پس از اصلاح سطح.

Fig. 1. FTIR spectra of PVA aerogels adsorbent-PAN fibers: (a) before and (b) after surface modification.

همزده شد. سپس، mL ۰/۱ گلوتارآلدهید به آن افزوده شد. محلول به‌مدت min ۱۰ درون حمام فراصوتی قرار داده شد، سپس هیدروکلریک اسید قطره‌قطره به آن اضافه شد تا pH محلول روی ۲/۵ تنظیم شود. علت ایجاد محیط اسیدی بهبود برهم‌کنش‌ها میان الیاف و PVA است. در واقع، عامل شبکه‌ای‌کننده گلوتارآلدهید در محیط اسیدی می‌تواند برهم‌کنش میان الیاف و PVA را بهبود دهد [۱۸]. در ادامه، الیاف PAN اصلاح‌شده درون بشر ریخته شد و محلول دارای PVA و گلوتارآلدهید به آن اضافه و به‌مدت min ۱۰ در حمام فراصوتی، صوت‌دهی شد تا محلول همگن و یکنواختی به‌دست آید و حباب‌های آن از بین برود. سپس، ظرف دارای الیاف و محلول به‌مدت h ۳ در دمای °C ۸۰ درون گرم‌خانه قرار گرفت تا فرایند شبکه‌ای‌شدن و تشکیل ژل انجام شود. سپس، ژل حاصل به‌مدت h ۲۴ در محیط قرار داده شد تا به‌طور کامل خشک شود و بدین ترتیب ایروژل PVA–الیاف PAN به‌دست آمد (شکل ۲). همچنین، ساختار شیمیایی جاذب ایروژلی به‌دست‌آمده در شکل ۳ مشخص شده است. در جدول ۱ مقدار متغیرهای مختلف (غلظت و طول) الیاف PAN و غلظت PVA برای سنتز جاذب ایروژلی PAN–PVA نشان داده شده است.

نحوه محاسبه مقدار جذب نفت

نفت استفاده‌شده در این پژوهش به‌شکل نفت خام با چگالی g/cm^3 ۰/۸۱ از پالایشگاه اصفهان تهیه شد. شکل ۴ طیف FTIR نفت خام را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری مقدار جذب ایروژل‌ها از استاندارد ASTM F726-12 [۱۹] استفاده شد. طبق این استاندارد، جاذب ایروژلی PVA–الیاف PAN، نوع ۳ به‌شمار می‌آید. برای محاسبه جذب بر اساس این استاندارد، نمونه باید به‌مدت h ۲۴ (min ۳۰±) در محلول غوطه‌ور شوند. پس از گذشت این زمان نمونه از محلول خارج شد و ۳۰±۳ ثانیه فرصت داده شد تا مقداری از محلول که در ساختار نفوذ نکرده و روی سطح قرار دارد، از نمونه جدا شود. سپس، وزن نمونه با ترازو اندازه‌گیری و بر اساس معادله (۱) محاسبات انجام شد. در این معادله، W_{sw} و W_s به‌ترتیب وزن نهایی و اولیه جاذب است:

$$X = \frac{W_{SW} - W_S}{W_S} \qquad (۱)$$

نحوه محاسبه چگالی

برای اندازه‌گیری چگالی ایروژل از چگالی‌سنج استفاده می‌شود. به‌کمک چگالی‌سنج که گنجایش حجم دقیقی از محلول را دارد و با اندازه‌گیری اختلاف وزن آن پیش و پس از پرشدن با آب و با دانستن

شکل ۲- جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN.

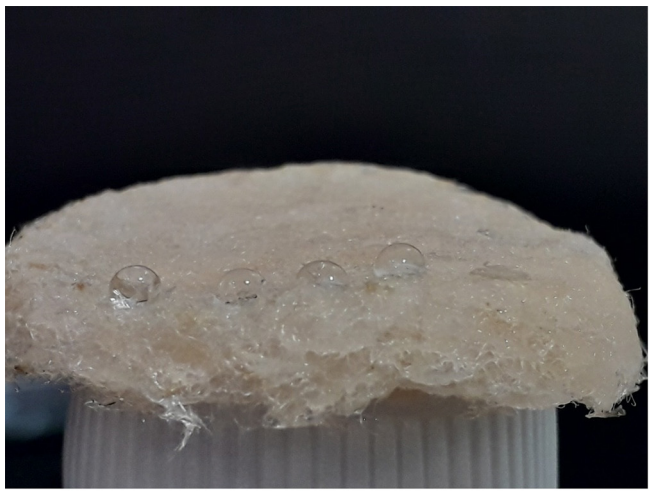
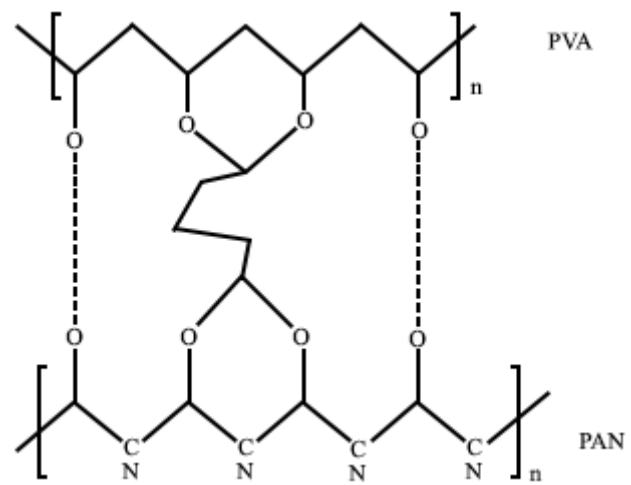


Fig. 2. PVA aerogel adsorbent-PAN fibers.

حجم چگالی‌سنج می‌توان چگالی را اندازه‌گیری کرد. از چگالی‌سنج می‌توان برای تعیین چگالی نمونه‌های جامد که حجم آن‌ها قابل اندازه‌گیری نیست یا در نمونه‌های متخلخل استفاده کرد. برای این کار لازم است، وزن چگالی‌سنج را در موقعیت‌های مختلف خالی، دارای آب، دارای ماده جامد و دارای آب و ماده جامد اندازه‌گیری کرد. در نهایت با استفاده معادله (۲) می‌توان چگالی (g/cm^3) را به‌دست آورد. در این معادله، W_1، W_2، W_3 و W_4 به‌ترتیب وزن چگالی‌سنج در موقعیت‌های خالی، دارای نمونه جامد، دارای آب و نمونه جامد و دارای فقط آب است:

$$D = \frac{(W_2 - W_1)}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad (۲)$$



شکل ۳- ساختار شیمیایی جاذب ایروژلی پلی(وینیل الکل)(PVA)-الیاف پلی‌آکریلونیتریل (PAN).

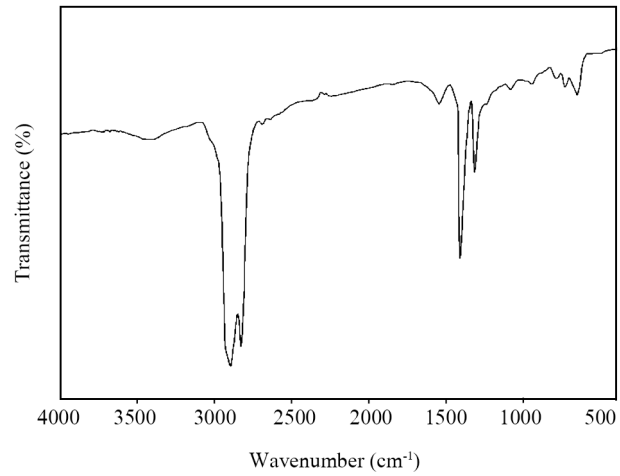
Fig. 3. Chemical structure of poly(vinyl alcohol) (PVA) aerogel adsorbent-polyacrylonitrile (PAN) fibers.

نتایج و بحث

در ادامه، اثر تغییر عواملی نظیر درصد و طول الیاف و درصد PVA بررسی شدند که از جمله عوامل مهم و اثرگذار بر ساختار و خواص ایروژل هستند. برای بررسی خواص شیمیایی جاذب‌های ایروژلی تهیه‌شده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. شکل ۵ طیف FTIR نمونه PPN-3 را نشان می‌دهد. طیف FTIR تمام نمونه‌ها گرفته شد و به‌دلیل مشابهت طیف‌های به‌دست‌آمده، از طیف یکی از نمونه‌ها (PPN3) استفاده شد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، نوار جذبی در $2932\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند (C-H) در CH_2 و نوار جذبی در $2245\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند (C≡N) در CN مربوط هستند. همچنین، ارتعاش خمشی پیوند (C-H) در CH_2 در $1449\ cm^{-1}$ و $1374\ cm^{-1}$ و ارتعاش خمشی پیوند (C≡N) در CN در $1242\ cm^{-1}$ ظاهر شدند. همچنین، نوار جذبی در $3452\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند (O-H) و نوارهای جذبی در $1735\ cm^{-1}$ و $1636\ cm^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند (C=O) در پلی(وینیل الکل) مربوط هستند [۲۲-۲۰].

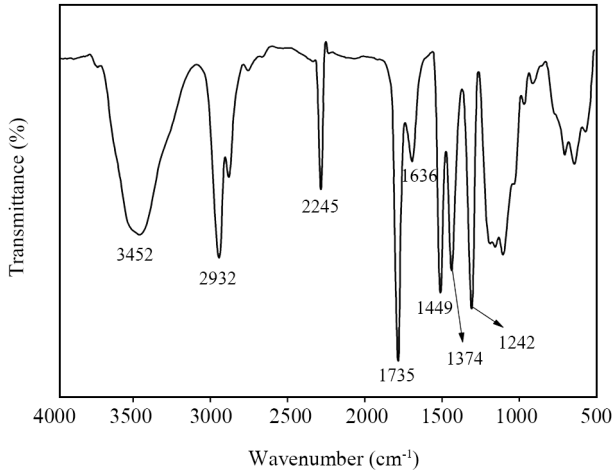
اثر مقدار الیاف پلی‌آکریلونیتریل

ابتدا، نمونه‌های PPN-1 تا PPN-4 مطابق با مشخصات موجود در جدول ۱ سنتز شدند. شکل ۶، اثر مقدار الیاف PAN را بر چگالی و مقدار جذب نفت در نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ (a)



شکل ۴- طیف FTIR نفت خام.

Fig. 4. FTIR spectrum of crude oil.



شکل ۵- طیف FTIR جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN.

Fig. 5. FTIR spectrum of PVA aerogel adsorbent-PAN fibers.

دیده می‌شود، با افزایش مقدار الیاف، از ٪۱ به ٪۳ مقدار چگالی کاهش می‌یابد. زیرا، در حجم ثابت محلول، با افزایش مقدار الیاف، تعداد الیاف افزایش یافته و این موجب ایجاد حفره‌ها و فضای خالی بیشتر میان الیاف می‌شود. همچنین، شکل ۶ (b) نشان می‌دهد، با افزایش مقدار الیاف در حجم ثابت، درصد جذب نفت افزایش می‌یابد. علت این است که با افزایش مقدار الیاف، تخلخل نمونه و در نتیجه ظرفیت جذب ایروژل نیز بیشتر می‌شود. اما با افزایش مقدار الیاف از ٪۳ به ٪۴ و بیش از این، روند معکوس می‌شود، یعنی چگالی افزایش و مقدار جذب نفت کاهش می‌یابد. آن هم بدین دلیل است که افزایش تعداد PAN در واحد سطح به فشرده‌سازی بیشتر و فضای خالی کمتر در ماتریس جاذب پلیمری منجر می‌شود. در نمونه PPN-1، که دارای کمترین مقدار الیاف است، به‌دلیل اینکه پیوندهای بیشتری به‌وسیله PVA در آن شکل می‌گیرد، ساختار متراکم می‌شود و درصد جذب آن کمتر از سایر نمونه‌هاست. همچنین، افزایش مقدار الیاف به بیش از ٪۳ موجب افزایش چگالی و کاهش مقدار جذب می‌شود. دلیل این است که از مقدار مشخصی (٪۳) بیشتر، مقدار الیاف در حجم ثابت افزایش زیادی داشته است و درهم‌تنیدگی الیاف موجب کاهش تخلخل و نیز در پی آن موجب کاهش مقدار جذب می‌شود. همان‌طور که دیده شد، چون نمونه PPN-3 بیشترین مقدار جذب نفت را دارد، بنابراین، برای ساخت نمونه‌های بعدی از ٪۳ الیاف به‌عنوان مقدار مناسب استفاده شد.

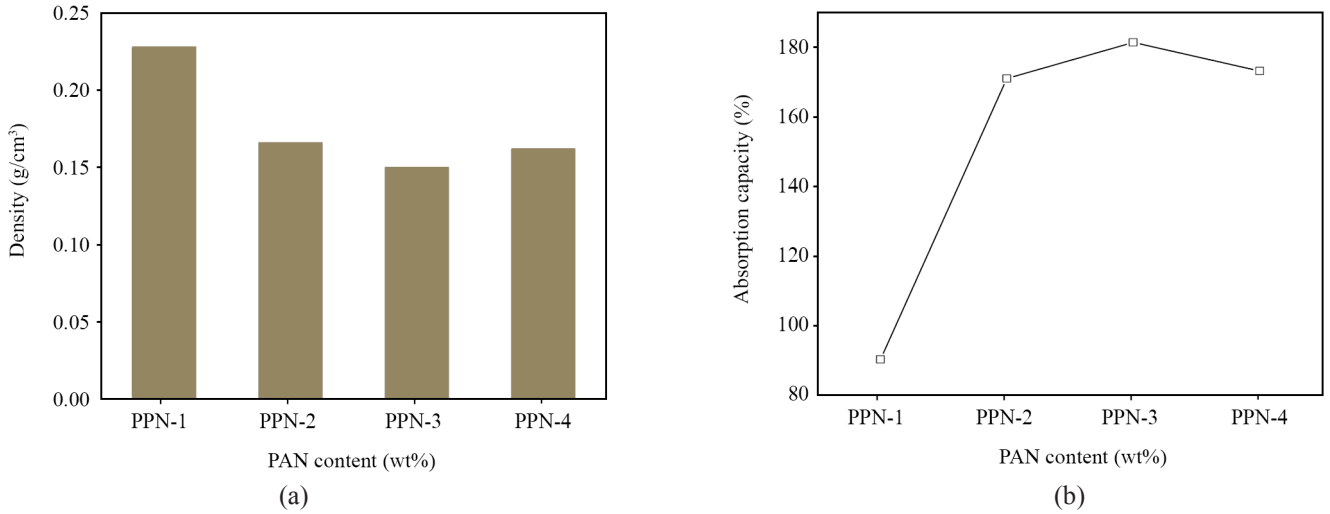
اثر طول الیاف پلی(آکریلونیتریل)

اثر طول الیاف پلی‌آکریلونیتریل (۵، ۱۰ و ۲۰ mm) بر چگالی و مقدار جذب نفت نمونه‌ها نیز بررسی شد که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که در شکل ۷ (a) دیده می‌شود، افزایش طول الیاف از ۵ mm به ۲۰ mm، باعث افزایش تراکم ایروژل می‌شود. یعنی ایروژل فشرده‌تر می‌شود و در نتیجه چگالی آن افزایش و تخلخل آن کاهش می‌یابد. با کاهش تخلخل، همان‌طور که در شکل ۷ (b) مشخص است، مقدار جذب نفت نیز کاهش می‌یابد، زیرا الیاف بلندتر، ساختار متراکم‌تری نسبت به الیاف کوتاه‌تر می‌سازند و ایروژل ساخته‌شده با الیاف بلندتر حجم کمتری دارد. بنابراین همان‌طور که در شکل ۷ دیده شد، نمونه PPN-5 دارای بیشترین مقدار جذب نفت است. در نتیجه، برای ساخت نمونه‌های بعدی از طول الیاف به اندازه ۵ mm به‌عنوان مقدار بهینه استفاده شد.

جدول ۱- مقادیر متغیرهای مختلف برای سنتز جاذب ایروژلی پلی(وینیل الکل)-پلی‌آکریلونیتریل.

Table 1. Values of different parameters for the synthesis of poly(vinyl alcohol) aerogel adsorbent/polyacrylonitrile.

Samples	PVA content (wt%)	PAN Length (mm)	PAN content (wt%)
PPN-1	4	10	1
PPN-2	4	10	2
PPN-3	4	10	3
PPN-4	4	10	4
PPN-5	4	5	3
PPN-6	4	20	3
PPN-7	2	5	3
PPN-8	1	5	3

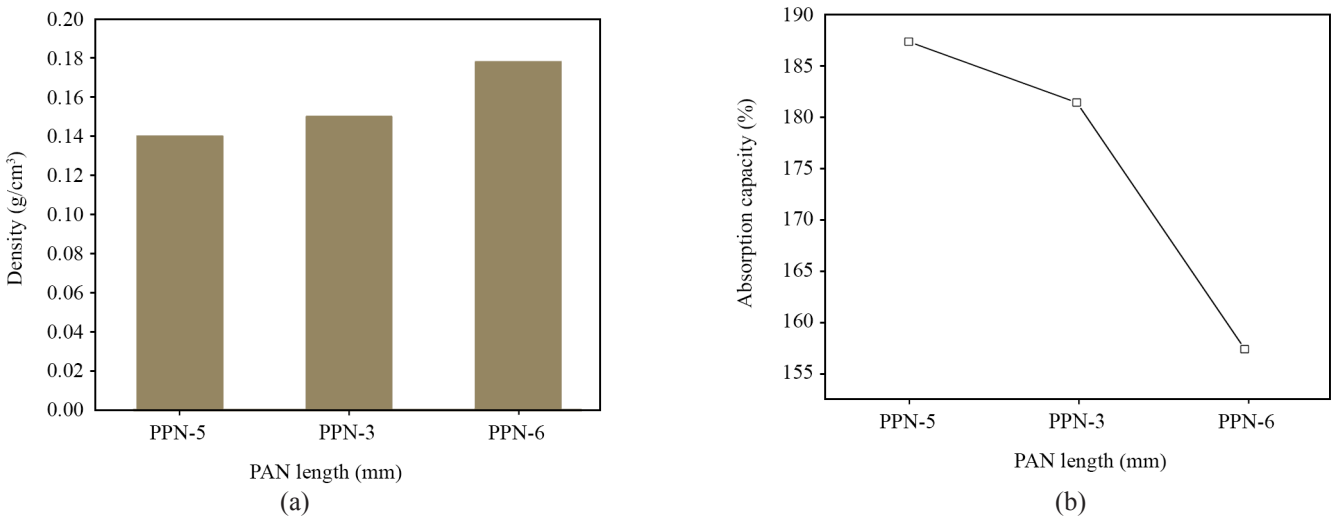


شکل ۶- اثر مقدار الیاف PAN بر (a) چگالی و (b) ظرفیت جذب نفت.

Fig. 6. The effect of PAN fibers content on (a) density and (b) adsorption capacity of oil.

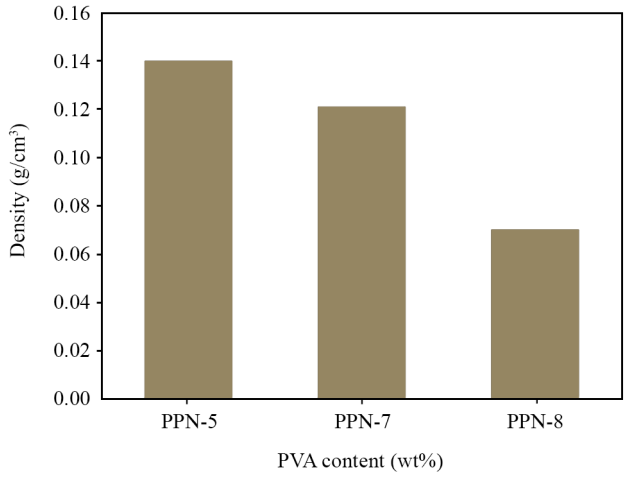
اثر مقدار پلی(وینیل الکل)

شکل ۸ اثر مقدار PVA بر چگالی و مقدار جذب نفت در نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۸ (a) مشخص است، با کاهش غلظت PVA چگالی نیز کاهش می‌یابد. زیرا کاهش غلظت PVA موجب کاهش تراکم می‌شود و وزن ایروژل کاهش بیشتری نسبت به حجم آن دارد که موجب کاهش چگالی نیز می‌شود. همچنین، با کاهش غلظت PVA، مقدار جذب نفت افزایش می‌یابد، زیرا کاهش مقدار PVA موجب می‌شود تا حفره‌های کمتری اشغال شوند و مقدار تخلخل نیز افزایش می‌یابد که این موضوع موجب افزایش مقدار جذب نفت می‌شود. باید توجه داشت، PVA ماهیتی آب‌دوست دارد و با ازدیاد مقدار PVA بیشتر از مقدار بهینه ۱٪ می‌تواند به کاهش چربی‌دوستی جاذب منجر شود که در نتیجه کاهش جذب نفت را در پی دارد. از طرفی افزایش بیش از اندازه PVA موجب کاهش تخلخل در حجم ثابت جاذب می‌شود. در واقع، PVA فضای خالی میان الیاف را پر می‌کند. بنابراین همان‌طور که مشخص شد، نمونه PPN-8 با کمترین غلظت PVA (۱٪) به‌عنوان نمونه بهینه انتخاب شد و برای بررسی بیشتر، آزمون‌های مختلفی روی این نمونه انجام شد که در ادامه بحث می‌شود.

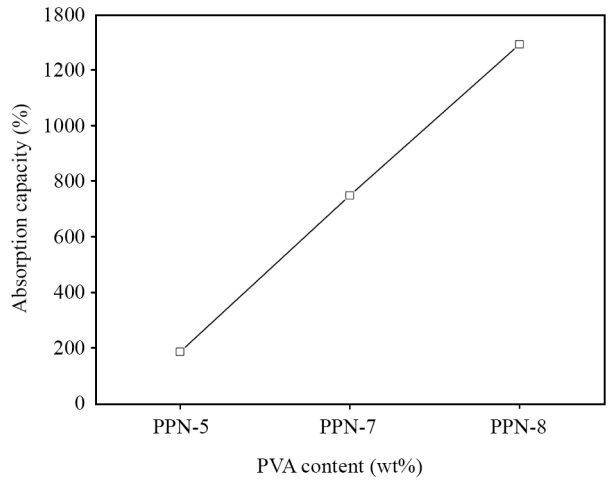


شکل ۷- اثر طول الیاف PAN بر (a) چگالی و (b) ظرفیت جذب نفت.

Fig. 7. The effect of PAN fibers length on (a) density and (b) adsorption capacity of oil.



(a)



(b)

شکل ۸- اثر مقدار PVA بر (a) چگالی و (b) ظرفیت جذب نفت.

Fig. 8. The effect of PVA content on (a) density and (b) adsorption capacity of oil.

بررسی نمونه بهینه با آزمایش‌های مختلف

بررسی سطح ویژه

برای اندازه‌گیری مساحت سطح جامدات متخلخل، می‌توان به روش‌های گوناگونی اشاره کرد. یکی از این روش‌ها، هم‌دمای جذب است که بر پایه ارتباط میان مقدار جذب تعادلی گاز بر سطح در فشارهای مختلف در دمای معین حاصل می‌شود. با استفاده از آزمون‌های جذب و واجذب نیتروژن اطلاعاتی همچون سطح ویژه و حجم و توزیع اندازه حفره‌های ایروژل ساخته‌شده به‌دست می‌آید. این آزمون در دمای K ۷۷ و فشار بخار اشباع kPa ۸۸ انجام شده است. جدول ۲ نتایج آزمون تعیین سطح ویژه (BET) جاذب ایروژل PVA–PAN نمونه بهینه را مشخص می‌کند که شامل حجم حفره،

جدول ۲- نتایج آزمون تعیین سطح ویژه جاذب ایروژلی پلی(وینیل الکل)-پلی‌آکریلونیتریل.

Table 2. BET analysis Results of poly(vinyl alcohol) aerogel adsorbent/polyacrylonitrile.

Parameter	Amount
Pore volume (cm^3/g)	0.65
Surface area (m^2/g)	100.35
Average pore diameter (nm)	2.3342

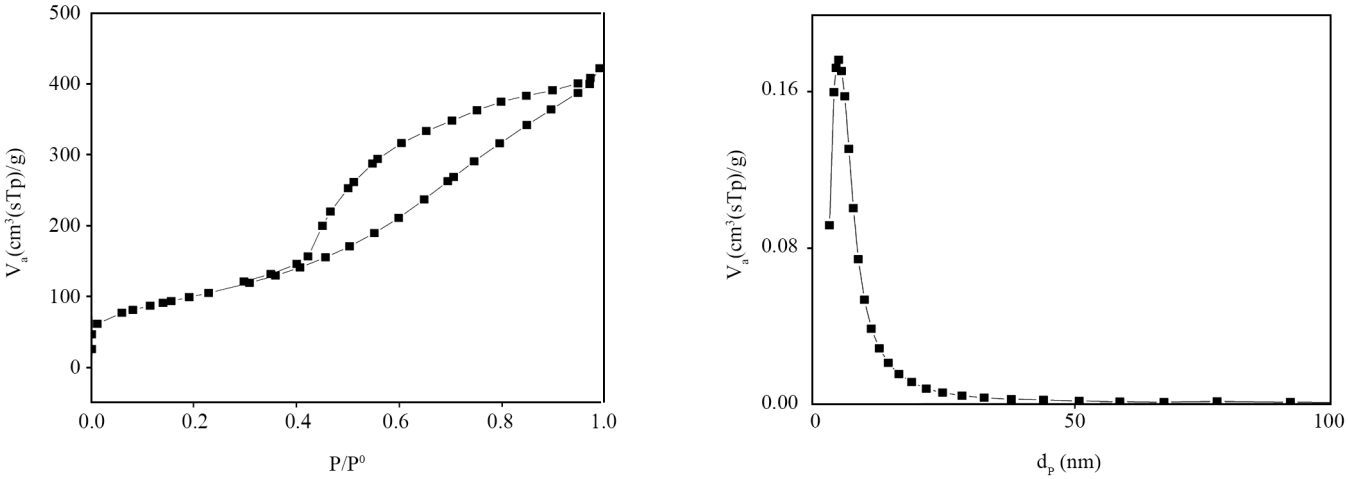
مساحت ویژه و میانگین قطر حفره‌هاست. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، مساحت سطح ویژه نمونه بهینه (PPN-8) مقدار شایان توجهی است که بیشتربودن مقدار جذب نفت به‌وسیله این نمونه نیز به‌دلیل وجود سطح بیشتر در ساختار آن است. همچنین، شکل ۹ (a) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و شکل ۹ (b) توزیع اندازه حفره‌های نمونه بهینه را نشان می‌دهد. طبق استاندارد آیوپاک، هم‌دمای جذب و واجذب را می‌توان جزو گروه هم‌دماهای نوع IV طبقه‌بندی کرد که از لحاظ نوع به مواد مزوحفره مربوط هستند. همچنین، حلقه پسماند آن‌ها نیز از نوع H2 و به ساختار مزوحفره‌ها با حفره‌های نایکنواخت مربوط است. این نوع حلقه پسماند می‌تواند در جاذب‌های متخلخل با اندازه توزیع گسترده ظاهر شود و در سامانه‌های دارای شبکه منافذ به‌هم پیوسته رخ می‌دهد [۲۳،۲۴]. از شکل ۹ (b) مربوط به توزیع اندازه حفره‌ها می‌توان نتیجه گرفت، عمده‌ترین اندازه ذرات در حدود ۴ nm است که مزوحفره‌بودن ساختار ایروژل را تأیید می‌کند.

بررسی شکل‌شناسی سطح با میکروسکوپی نوری

شکل ۱۰ عکس‌های میکروسکوپ نوری جاذب PVA-PAN را نشان می‌دهد. بزرگ‌نمایی این عکس‌ها ۲۰۰ µm است. همان‌طور که در شکل مشخص است ایروژل دارای الیاف با ساختاری متخلخل، ضخامت ۲۵ µm و طول ۵ mm است. این الیاف درهم‌تنیده ساختار متخلخلی را به‌وجود آورده‌اند. در فضای میان الیاف، PVA قرار دارد که الیاف را به‌شکل فیزیکی و نیز شیمیایی کنار هم نگه داشته است.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) به‌منظور بررسی شکل‌شناسی سطح جاذب ایروژل PVA-PAN به‌کار گرفته شد. شکل ۱۱ عکس‌های SEM این جاذب را با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ nm، (۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ µm) مشخص می‌کند. همان‌طور که در شکل مشخص است، PVA به‌طور فیزیکی الیاف را در کنار یکدیگر نگه داشته است. بدین



شکل ۹- (a) هم‌دمای جذب-واجذب نیتروژن و (b) توزیع اندازه منفذ جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN.

Fig. 9. (a) N_2 adsorption/desorption isotherm and (b) pore size distributions of the PVA aerogel adsorbent/PAN fibers.

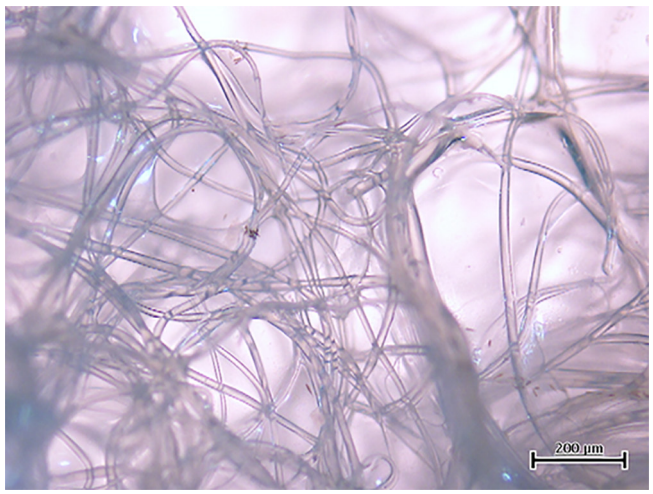
معنا که PVA در برخی نقاط دور الیاف را پوشانده و آن‌ها را ثابت نگه داشته است. همچنین، از نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نیز مشخص شد که الیاف با PVA پیوند تشکیل داده و به‌طور شیمیایی نیز به‌هم متصل هستند.

گرماوزن‌سنجی و گرماسنجی پویشی تفاضلی

رفتار گرمایی نمونه بهینه جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN با گرماوزن‌سنجی (TGA) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) در محدوده دمایی ۲۵-۸۰۰°C مطالعه شد. همان‌طور که در شکل ۱۲ (a) دیده می‌شود، در دمای حدود ۱۰۰°C کاهش وزنی رخ می‌دهد که به تبخیر رطوبت موجود در ساختار ایروژل مربوط است. همچنین، در دمای ۳۹۰°C کاهش وزنی رخ می‌دهد که به تخریب ساختار ایروژل PVA-الیاف PAN در این دما مربوط است. با توجه به اینکه دمای ذوب الیاف PAN، ۳۹۰°C است، در شکل ۱۲ (b) دیده می‌شود، تغییر فازی در این محدوده دمایی رخ داده که به ذوب الیاف PAN مربوط است [۲۰].

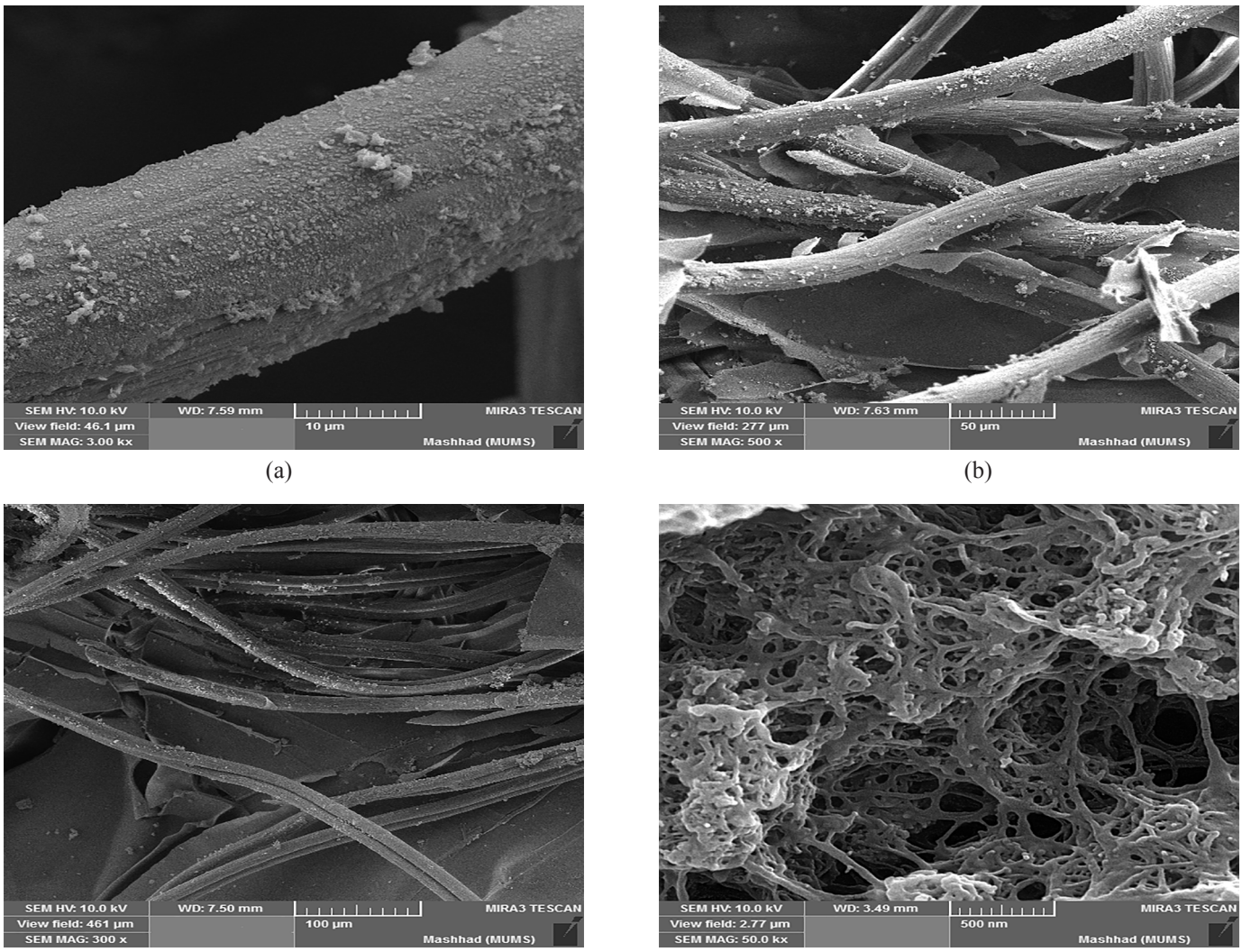
ارزیابی اقتصادی جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN

جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN در بازارهای جهانی با نام پدهای جاذب شناخته می‌شوند. با توجه به اینکه تمرکز اصلی این پژوهش بر جذب نفت یا به‌طور کلی مواد روغنی است، پس این محصول پد جاذب مواد نفتی نامیده می‌شود. پدهای موجود در بازار اغلب از جنس پلی‌پروپیلن هستند که مایعات پایه آبی را دفع و مایعات پایه روغن را جذب می‌کنند. محصولاتی که در جدول ۳ بررسی و مقایسه شدند، ساخت آمریکا هستند. همان‌طور که در جدول ۴ دیده می‌شود، با محاسبه قیمت تمام‌شده جاذب ایروژلی بر پایه الیاف PAN می‌توان دریافت، تفاوت قیمت بسیار زیادی بین این محصول و سایر محصولات مشابه در بازار وجود دارد. این در حالی است که جاذب ایروژلی ظرفیت جذب نفت ٪۱۲۹۴ دارد و با وجود اینکه نسبت به نمونه‌های مشابه ظرفیت کمتری دارد. اما، فرایند تولید آسان و مقرون به‌صرفه و نیز قابلیت بازیابی و استفاده چند باره از این محصول،



شکل ۱۰-عکس‌های میکروسکوپ نوری جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN.

Fig. 10. Optical microscope images of PVA aerogel adsorbent-PAN fibers.



شکل ۱۱- عکس‌های SEM جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN در مقیاس‌های مختلف.

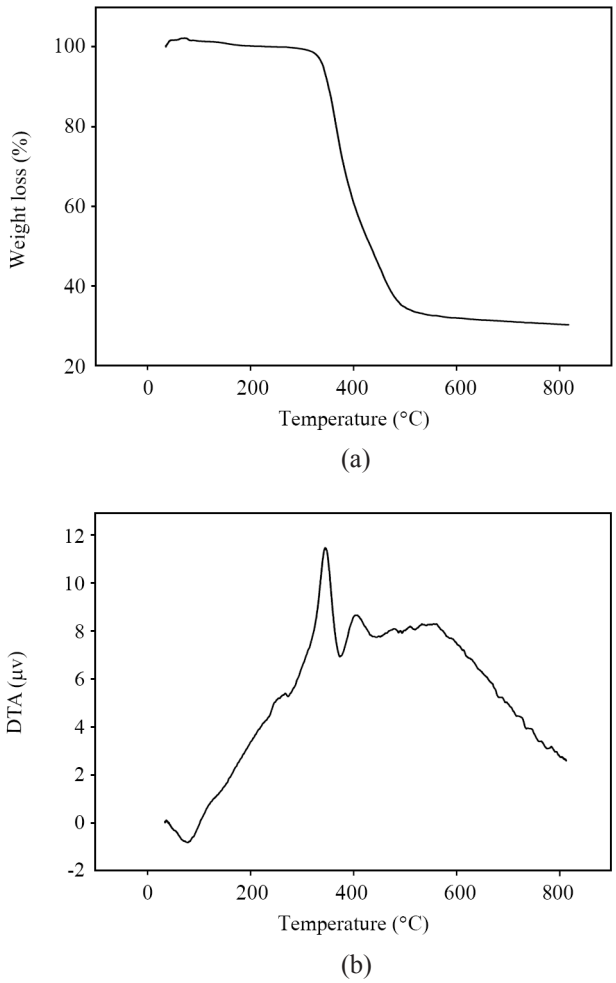
Fig. 11. SEM images for PVA aerogel adsorbent-PAN fibers in different scales.

جدول ۳- مقایسه عملکرد و قیمت جاذب ایروژلی PAN-PVA [۲۵].

Table 3. Comparison of performance and price of PVA aerogel adsorbent-PAN [25].

Serial product	Product name*	Adsorption rate (Gal/lbs)	Adsorption rate (L/kg)	Adsorption percentage (%)	Price (US $)
AWPB100HS	Oil absorbent pads, heavy weight	29.1 / 13	110.1 / 5.9	1860	47.99
AWPB100MS	Oil absorbent pads, medium weight	24.7 / 11	93.4 / 5	1860	38.99
AWPB200SS	Oil absorbent pads, light weight	31.1 / 15	117.7 / 6.8	1730	49.99
AWPKB50HS	Oil absorbent pads, heavy weight	45 / 21	170.3 / 9.5	1790	85.99
AWRSB150HS	Oil absorbent roll, heavy weight	55.2 / 26	208.9 / 11.8	1770	90.99

*Absorbent pad made of PAN fibers.



شکل ۱۲- نتایج (a) TGA و (b) DTA جاذب ایروژلی PVA-الیاف PAN
Fig. 12. (a) TGA and (b) DTA result for PVA aerogel adsorbent-PVA fibers.

مزیت‌های رقابتی این جاذب در بازار به‌شمار می‌آیند.

نتیجه‌گیری

مشکل نشت مواد نفتی همواره یکی از مسائل جدی برای محیط‌زیست و به‌ویژه برای کشورهای نفت‌خیز از جمله ایران است. برای رفع این مشکل، روش‌های متعددی به‌کار گرفته شده که استفاده از جاذب‌های مناسب بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. بنابراین، تهیه جاذبی سازگار با محیط‌زیست، کم هزینه، با ظرفیت جذب زیاد و ساده از لحاظ عملیاتی، بسیار مهم است. در این پژوهش، جاذب ایروژلی PVA–الیاف PAN تهیه شد و کاربرد آن برای بازیابی نفت نشت‌یافته در سطح آب دریاها بررسی شد. به‌منظور بررسی عوامل مؤثر بر ساختار و خواص جاذب ایروژلی آزمایش‌هایی طراحی شده و عواملی همچون درصد و طول الیاف و درصد PVA بررسی شدند تا اثر هر یک بر چگالی و مقدار جذب نفت جاذب ایروژلی مشخص شود. در این میان مؤثرترین عامل بر خواص جاذب ایروژلی، درصد PVA بود که با تغییر آن درصد جذب نفت به‌مقدار شایان توجهی تغییر کرد. پس از انجام این آزمایش‌ها، شرایط بهینه شامل ٪۳ وزنی الیاف PAN، ۵ mm طول الیاف PAN و ٪۱ وزنی PVA تعیین شد و جاذب ساخته‌شده در این شرایط قابلیت جذب نفت به‌مقدار حدود ٪۱۲۹۴ را نشان داد.

جدول ۴- محاسبه قیمت یک کیلوگرم از جاذب ایروژلی PAN-PVA [۲۵].

Table 4. Calculation of the price of one kilogram of PVA aerogel adsorbent-PAN [25].

Product name	Unit price (US $)	Amount required per 1 kg of product	Price ($)
PVA	1.5 $ / 1 kg	0.016 kg	0.024
Glutaraldehyde	2.5 $ / 1 kg	0.033 L	0.082
EtOH	1 $ / 1 L	2 L	2
HCl	0.2 $ / 1 L	0.033 L	0.006
PAN fibers	1.9 $ / 1 kg	1 kg	1.9
H_2O	-	0.666 L	-
			Total: 4.012 $

مراجع

1. Daneshmand H., Araghchi M., Karimi M., and Asgary M., Evaluation of Polymer Wettability Alteration and Adsorption of Modified Silica Nanoparticles for Enhanced Oil Recovery, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 272-285, 2020.
2. Abdullah M., Afzaal M., Ismail Z., Ahmad A., Nazir M., and Bhat A., Comparative Study on Structural Modification of Ceiba Pentandra for Oil Sorption and Palm Oil Mill Effluent Treatment, *Desalin Water Treat.,* **54**, 3044-3053, 2015.

3. Soliman A.G., El Naggar A.M., El-Din M.R.N., Ramadan A.M., and Youssef M.A., Optimization of Dosing and Mixing Time through Fabrication of High Internal Phase Emulsion (HIPE) Polymerization Based Adsorbents for Use in Purification of Oil in Water Contaminated Wastewater, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49000, 2020.
4. Kharisov B.I., Dias H.R., and Kharissova O.V., Nanotechnology-Based Remediation of Petroleum Impurities from Water, *J. Pet. Sci. Eng.,* **122**, 705-718, 2014.
5. Lee C.H., Tiwari B., Zhang D., and Yap Y.K., Water Purification: Oil–Water Separation by Nanotechnology and Environmental Concerns, *Environ. Sci. Nano,* **4**, 514-525, 2017.
6. Reynolds J.G., Coronado P.R., and Hrubesh L.W., Hydrophobic Aerogels for Oil-Spill Cleanup? Intrinsic Absorbing Properties, *Energy Sources,* **23**, 831-843, 2001.
7. Karami D., A Review of Aerogel Applications in Adsorption and Catalysis, *J. Petrol. Sci. Technol. (Persian),* **8**, 3-15, 2018.
8. Zheng Q., Cai Z., and Gong S., Green Synthesis of Polyvinyl Alcohol (PVA)–Cellulose Nanofibril (CNF) Hybrid Aerogels and Their Use as Superabsorbents, *J. Mater. Chem. A,* **2**, 3110-3118, 2014.
9. Adibi M., Farkhani D., Mehdizadeh A., and Farahi S.M., Qualitative Performance Evaluation of Tri-Block SBS and SEBS Copolymers in Removal of Oil Spill, *Petroleum Res. (Persian)*, **20**, 38-52, 2011.
10. Yahyavi M., Khazaeian A., and Mashkour M., Studying the Properties of Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanofiber/ Hydroxyapatite Hybrid Nanocomposite. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 99-91, 2015.
11. Fouad R.R., Aljohani H.A., and Shoueir K.R., Biocompatible Poly(vinyl alcohol) Nanoparticle-Based Binary Blends for Oil Spill Control, *Mar. Pollut. Bull.,* **112**, 46-52, 2016.
12. Zhou L. and Xu Z., Ultralight, Highly Compressible, Hydrophobic and Anisotropic Lamellar Carbon Aerogels from Graphene/ Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanofiber Aerogel as Oil Removing Absorbents, *J. Hazard. Mater.,* **388**, 121804, 2020.
13. Xu Z., Jiang X., Zhou H., and Li J., Preparation of Magnetic Hydrophobic Polyvinyl Alcohol (PVA)–Cellulose Nanofiber (CNF) Aerogels as Effective Oil Absorbents, *Cellulose,* **25**, 1217-1227, 2018.
14. Kausar A., Polyacrylonitrile-Based Nanocomposite Fibers: A Review of Current Developments, *J. Plast. Film Sheeting,* **35**, 295-316, 2019.
15. Liang B., Zhan W., Qi G., Lin S., Nan Q., Liu Y., Cao B., and Pan K., High Performance Graphene Oxide/Polyacrylonitrile Composite Pervaporation Membranes for Desalination Applications, *J. Mater. Chem.,* **3**, 5140-5147, 2015.
16. Wen Z., Wang S., Bao Z., Shi S., and Hou W., Preparation and Oil Adsorption Performance of Polyacrylonitrile Fiber Oil Adsorption Material, *Water Air Soil Pollut.,* **231**, 1-13, 2020.
17. Peng Y., Guo F., Wen Q., Yang F., and Guo Z., A Novel Polyacrylonitrile Membrane with a High Flux for Emulsified Oil/Water Separation, *Sep. Purif. Technol.*, **31**, 184, 72-8, 2017
18. Koh H.W., Le D.K., Ng G.N., Zhang X., Phan-Thien N., Kureemun U., and Duong H.M., Advanced Recycled Polyethylene Terephthalate Aerogels from Plastic Waste for Acoustic and Thermal Insulation Applications, *Gels*, **43**, 2018.
19. ASTM F726-12, Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
20. Ren Y., Tian T., Jiang L., Liu X., and Han Z., Polyvinyl Alcohol Reinforced Flame-Retardant Polyacrylonitrile Composite Fiber Prepared by Boric Acid Cross-linking and Phosphorylation, *Materials,* **11**, 2391, 2018.
21. Han Z., Jin J., Wang Y., Zhang Z., Gu J., Ou M., and Xu X., Encapsulating TiO_2 into Polyvinyl Alcohol Coated Polyacrylonitrile Composite Beads for the Effective Removal of Methylene Blue, *J. Braz. Chem. Soc.,* **30**, 211-223, 2019.
22. Kizildag N., Ucar N., Karacan I., Onen A., and Demirsoy N., The Effect of the Dissolution Process and the Polyaniline Content on the Properties of Polyacrylonitrile–Polyaniline Composite Nanoweb, *J. Ind. Text.,* **45**, 1548-1570, 2016.
23. Thommes M., Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chem. Ing. Tech.,* **82**, 1059-1073, 2010.
24. Sangwichien C., Aranovich G., and Donohue M., Density Functional Theory Predictions of Adsorption Isotherms with Hysteresis Loops, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.,* **206**, 313-320, 2002.
25. Polyvinyl Alcohol PVA 217 PVOH Flakes Wanwei 1788 088-20, https://www.alibaba.com/product-detail/PVA-Polyvinyl Alcohol, Available in September 2021.