

Removal of Oil Pollutants from Water by Modified Natural Polymers Fibers

Hassan Fattahi*, Mohammad Koselou, Yones Mosaei Oskoei

North-West Institute of Science and Technology, Malek Ashtar University of Technology,
Urmia, Iran

Received: 29 August 2015, Accepted: 23 September 2015

Abstract

Due to increasing consumptions in fossil fuels and their transportation through pipelines in the sea, water pollution by petroleum products has become a global problem. Various methods are used to remove oil pollutants from sea waters. Among them different absorbents based on synthetic and natural polymers are common. Because of their high costs and lack of degradability, less attention is paid on synthetic polymers. In contrast, due to their surface roughness, high capillarity, suitable functional groups, low cost, biodegradability, and non-toxicity, natural polymers have gained more attention in this application. In this review, natural polymers suitable for removal of oil spills are considered in two categories including polymers derived from plant or animal sources, and the removal of oil pollutants by each category of polymers is discussed. The structure-property relationship of natural polymers associated with their ability for removing oil pollutants and their surface modifications for improving oil sorption capacity are reviewed.

Key Words

oil pollutants,
natural polymers,
pollutants removal,
surface modification,
fiber

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

حذف آلاینده‌های نفتی از آب با الیاف پلیمرهای طبیعی اصلاح شده

حسن فتاحی*، محمد کوسه‌لو، یونس موسائی اسکوئی
ارومیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده علوم و فناوری شمال غرب

دریافت: ۱۳۹۴/۶/۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۱

باتوجه به استفاده روزافزون از سوخت‌های فسیلی و نقل و انتقال آن‌ها از راه دریا، آلودگی آب‌ها با مواد نفتی به معضل جهانی تبدیل شده است. برای حذف آلودگی‌های نفتی از دریاها، روش‌های مختلف به کار گرفته شده است. از جمله می‌توان به استفاده از انواع جاذب‌ها اشاره کرد. از میان جاذب‌های استفاده شده، پلیمرهای سنتزی و طبیعی را می‌توان نام برد. پلیمرهای سنتزی به دلیل گران‌قیمت بودن و تخریب‌ناپذیری، برای این منظور چندان موفقیتی نداشته‌اند. در مقابل، پلیمرهای طبیعی به دلیل دارا بودن خواصی مانند سطح ناهموار، موینگی زیاد، گروه‌های عاملی مناسب، ارزانی، زیست‌تخریب‌پذیری و سمی نبودن، توجه پژوهشگران زیادی را جلب کرده‌اند. در مقاله مروری پیش رو، ابتدا به دو دسته پلیمرهای طبیعی با منشأ گیاهی و حیوانی استفاده شده برای حذف لکه‌های نفتی پرداخته می‌شود. سپس، انواع پلیمرهای طبیعی هر دسته و ارتباط ساختار-خواص آن‌ها بررسی می‌شود. همچنین، روش‌های اصلاح این پلیمرها، با هدف افزایش کارایی جذب مواد نفتی مرور می‌شود.

بسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال ششم، شماره ۲،
صفحه ۲۸-۱۵، ۱۳۹۵
ISSN: 2252-0449

چکیده



حسن فتاحی



محمد کوسه‌لو



یونس موسائی اسکوئی

واژگان کلیدی

آلاینده‌های نفتی،
پلیمرهای طبیعی،
حذف آلاینده‌ها،
اصلاح سطحی،
الیاف

[۱۳-۱۰]، تولید قطعات صنعتی [۱۴، ۱۵]، رنگ‌ها و روکش‌ها [۱۶] و بسیاری زمینه‌های دیگر به کار می‌روند. از کاربردهای بارز پلیمرها، استفاده از آن‌ها برای جذب و حذف مواد نفتی از آب‌هاست. از جمله محصولات سنتزی، می‌توان به اسفنج‌های پلی‌پروپیلن اشاره کرد که خاصیت آلی‌دوستی و آبگریزی زیادی دارند. هرچند، این مواد بسیار کندتر از مواد گیاهی تخریب می‌شوند، آلودگی محیطی ثانویه ایجاد می‌کنند و گران‌قیمت نیز هستند [۱۷].

محدودیت‌های گفته شده موجب استفاده از مواد با منشأ طبیعی برای جذب و حذف آلودگی‌های نفتی از آب شده است. از مزایای پلیمرهای طبیعی می‌توان به ارزانی، فراوانی، فراهم بودن، زیست‌تخریب‌پذیری، سمی نبودن و سهولت استفاده اشاره کرد. بنابراین، در مقاله مروری پیش رو، ابتدا انواع پلیمرهای طبیعی استفاده شده برای حذف آلاینده‌های نفتی در دو دسته با منشأ گیاهی و حیوانی مطالعه شده‌اند. سپس، اصلاح سطح پلیمرها با عوامل مختلف، به منظور افزایش مقدار جذب مواد نفتی شرح داده شده است. در نهایت، سایر پارامترهای اثرگذار بر مقدار جذب، مانند شکل و نحوه استفاده از پلیمرها مطالعه شده است.

پلیمرهای طبیعی به کار رفته برای حذف مواد نفتی

پلیمرهای طبیعی با منشأ گیاهی

سلولوز

سلولوز یا β -۱-۴-گلوکان پلی ساکاریدی خطی از خانواده گلوکوز است. زنجیرهای سلولوز با یکدیگر پیوند هیدروژنی تشکیل داده‌اند که در اصطلاح ریزلیفچه (microfibril) نامیده می‌شود [۱۸]. ریزلیفچه‌ها اغلب به شکل گروهی یا درشت‌لیف جمع می‌شوند و پلیمر سلولوز را تشکیل می‌دهند.

Johnson و همکاران [۱۹] در سال ۱۹۷۳ گزارش کردند، لیف پنبه که دارای ماهیت سلولوزی است، قابلیت جذب لکه‌های نفتی را دارد. بنابراین، می‌توان از آن برای حذف این لکه‌ها استفاده کرد. Kobayashi و همکاران [۲۰]، لیف متخلخل سلولوزی چوب پنبه را برای جذب لکه‌های نفتی آزمایش کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند، قابلیت جذب لیف چوب پنبه به حالت‌های بسته‌ای، قالبی، نواری یا صفحه‌ای حدود ۲-۱/۵ برابر بیشتر از پلی‌پروپیلن است.

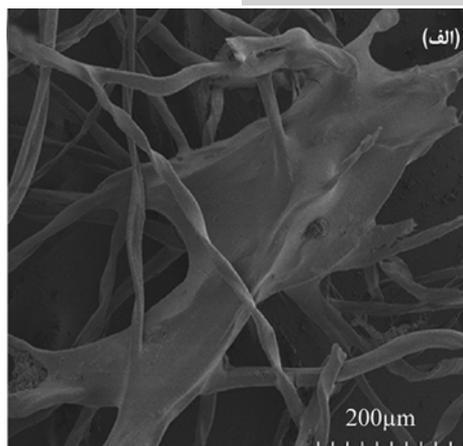
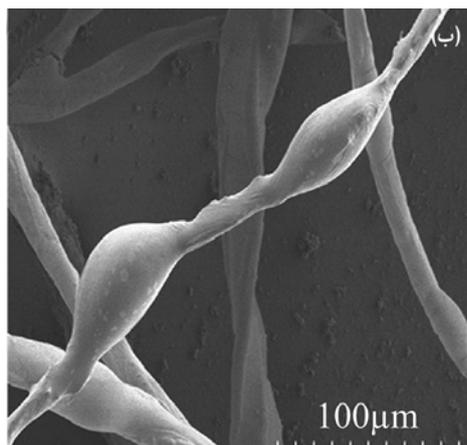
Singh و همکاران [۲۱] در سال ۲۰۱۳، از پنبه نارس برای جذب نفت خام استفاده کردند. پنبه نارس، لیف سلولوزی نرم و متخلخل با حفره‌های لوله‌ای بوده و از نظر اقتصادی بی‌ارزش است. هرچه

نفت خام به عنوان منبع انرژی و ماده اولیه سنتز موادی چون پلیمرها و انواع مواد شیمیایی، نقش اساسی در جهان دارد. خطر وقوع آلودگی نفتی همواره در تولید، انتقال و کاربرد این مواد وجود دارد. آلودگی‌های نفتی در دریاها و حتی روی زمین به دلایلی، مانند شکستن کشتی‌ها، وقوع جنگ، کوتاهی کارگران، شکستن تجهیزات، تصادفات و حوادث طبیعی اتفاق می‌افتد. این موضوع فاجعه زیست‌محیطی مهمی را ایجاد می‌کند [۱]. لکه‌های نفتی می‌توانند با ایجاد سمیت، روی موجودات زنده اثر بگذارند و باعث آسیب‌رسانی به محیط، در اثر قطع زنجیره غذایی شوند. افزون بر این، لکه‌های نفتی می‌توانند از نظر اقتصادی در مناطق ساحلی بر مکان‌های تفریحی، صنعت گردشگری و ماهیگیری نیز اثر منفی داشته باشند.

روزانه حدود ۳۱/۵ بلیون گالن نفت خام با کشتی حمل و نقل می‌شود. تخمین زده شده است، سالانه حدود ۱۰۰ میلیون گالن نفت خام وارد محیط دریا می‌شود. در ده سال اخیر، چند حادثه تلخ در اثر سوراخ شدن یا انفجار کشتی‌ها و لوله‌های انتقال نفت اتفاق افتاده است. از آن جمله حادثه کشتی روسی ناخدا در سال ۱۹۹۷ که در جزیره اوکی ژاپن اتفاق افتاد و باعث ریختن بیش از ۵۰۰۰ Mt نفت خام سنگین را به آب دریا شد [۲]. همچنین، می‌توان به حوادثی مانند حادثه میدان‌های نفتی نوروز اشاره کرد که ۱/۹ میلیون بشکه نفت در بخش شمالی خلیج فارس وارد آب‌های دریا کرد [۳، ۴]. در سال ۱۹۸۹ Exxon Valdez، حدود ۰/۴ Mt نفت خام و Amoco Cadiz در سال ۱۹۷۸ حدود ۰/۲ Mt نفت خام نیز در محیط دریا پخش کرد [۴-۶].

مسئله دیگر، باقی ماندن این آلودگی‌ها در سطح آب و تشکیل لایه نامحلول در آن است. لایه تشکیل شده در سطح آب از انتقال انرژی، گرما، رطوبت و گازهای گوناگون میان مخازن آب و محیط اطراف، جلوگیری می‌کند. این موضوع، آسیب بزرگی به محیط زیست دریا و آبزیان می‌رساند. از بین رفتن زیبایی محیط، بوی بد، تشکیل خز سبز رنگ در سطح آب و بدمنظره شدن محیط از دیگر نتایج ایجاد شده بر اثر لکه‌های نفتی است [۷].

به منظور حذف مواد نفتی از آب، مواد معدنی و پلیمری با منشأ طبیعی و سنتزی استفاده شده‌اند. مواد معدنی شامل پرلیت (perlite)، ورمیکولیت (vermiculite)، رس جاذب و دیاتومیت (diatomite) است. این مواد فراوانی کافی ندارند و به طور معمول قدرت جذب کمی دارند. پلیمرها از جمله مواد بسیار پرمصرف‌اند که امروزه تقریباً در تمام زمینه‌ها، از جمله پزشکی [۸، ۹]، زیست‌پزشکی



شکل ۱- تصویر SEM الیاف پنبه: (الف) پیش از جذب نفت خام و (ب) پس از جذب آن [۲۱].

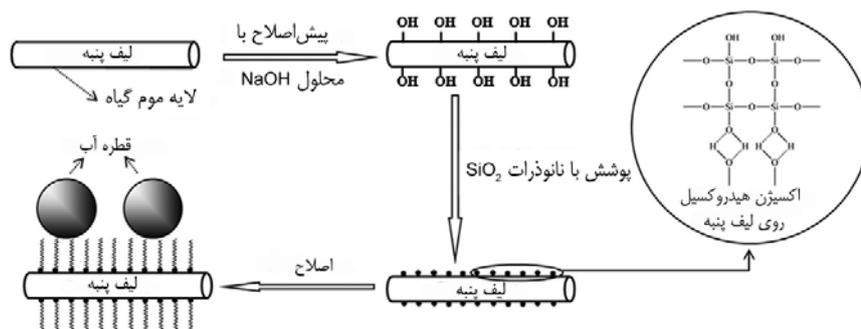
روش صاف کردن در خلأ جدا می‌شوند. پنبه نیز می‌تواند چندبار استفاده مجدد شود.

به‌تازگی Wang و همکاران [۲۳] از الیاف کربن تهیه شده از پنبه، برای پاک‌سازی لکه‌های نفتی استفاده کردند. الیاف پنبه کربنی شده ساختاری با حفره‌های لوله‌ای دارد.

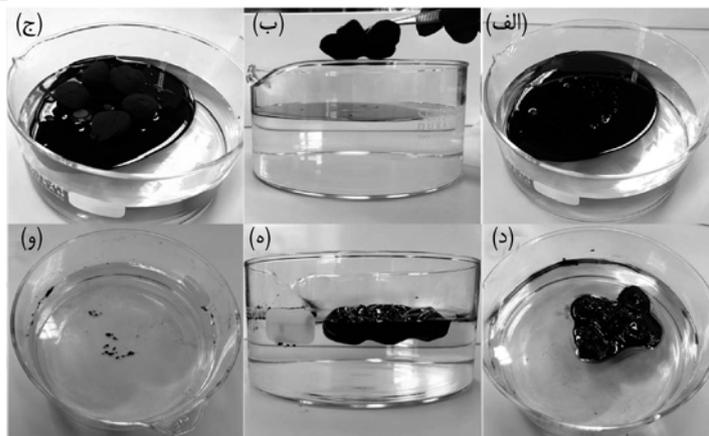
این الیاف با کربنی کردن پنبه در جو نیتروژن تهیه و به‌عنوان جاذب عالی روغن به‌کار گرفته شد. در این پژوهش مشخص شد، بیشترین مقدار جذب را پنبه کربنی شده در دمای 400°C دارد و می‌تواند ۳۲-۷۷ برابر وزن خود جذب داشته باشد. این مقدار حدود ۱۲۶-۲۷٪ بیشتر از جذب پنبه معمولی است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، جاذب تهیه شده از پنبه، هم قدرت جذب زیادی برای جذب نفت خام دارد و هم پس از جذب در سطح آب شناور می‌ماند. این ویژگی، مزیت بزرگی به‌شمار می‌رود. زیرا جاذب را به‌راحتی می‌توان از آب بیرون کشید و پس از تمیز کردن دوباره به‌کار برد. با توجه به ویژگی‌هایی مانند ظرفیت زیاد جذب و نگهداری روغن، تکرارپذیری زیاد، گزینش‌پذیری و شناوری مناسب پنبه کربنی شده، این ماده گزینه بسیار مناسبی برای

پنبه نارس‌تر باشد، مقدار موم در سطح آن بیشتر می‌شود. در این پژوهش، پنبه نارس داخل توری دایره‌ای شکلی قرار داده شد. سپس، در ظرف شیشه‌ای پر از نفت خام فرو برده شد. پس از ۱۵ min جاذب از داخل نفت خام بیرون کشیده و به مدت ۱۰ min خشک کردند. نتایج نشان داد، پنبه خام ظرفیت جذب ۳۰ g نفت خام را به‌ازای هر گرم جاذب دارد. شکل ۱، تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) پنبه را پیش و پس از جذب نفت خام نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، لیف پنبه به‌شکل متخلخل و حفره‌دار لوله‌ای است. در اثر جذب نفت خام در این حفره‌های لوله‌ای، لیف پنبه متورم می‌شود [۲۱].

Liu و همکاران [۲۲] در سال ۲۰۱۳، به‌منظور جداسازی روغن و آب، جاذب ابرآلی‌دوست را از پنبه تهیه کردند. این جاذب از ترکیب کردن نانوذرات SiO_2 روی سطح الیاف پنبه و سپس اصلاح آن با اکتادسیل تری‌کلروسیلان ساخته شد (شکل ۲). این جاذب می‌تواند انواع مختلفی از روغن‌های معمولی و حلال‌های آلی را، تا بیش از ۵۰ برابر وزن خود به‌شکل انتخابی جذب کند. درحالی‌که به‌طور کامل آب را دفع می‌کند. روغن‌های جذب شده به‌راحتی با



شکل ۲- مراحل اصلاح پنبه به‌منظور القای خاصیت ابرآلی‌دوستی [۲۲].



شکل ۳- مراحل جذب نفت خام به کمک پنبه اصلاح شده: (الف) نفت خام در سطح آب، (ب) قرار گرفتن جاذب روی لکه، (ج) آغاز جذب نفت خام، (د) جذب نفت خام، (ه) شناور ماندن جاذب در سطح آب پس از جذب نفت خام و (و) سطح آب تمیز شده [۲۳].

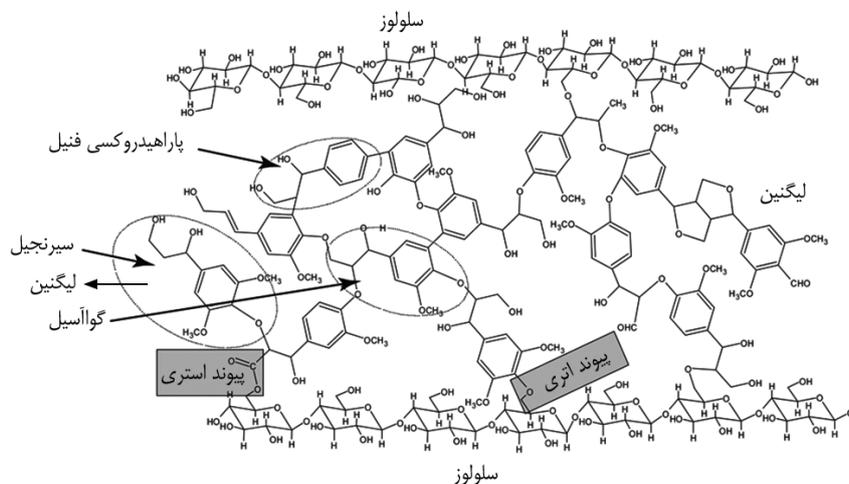
حذف روغن از آب است.

لیگنوسلولوز

لیگنوسلولوز بخش مهمی از ضایعات جامد گیاهان، بقایای چوبی و جنگلی را تشکیل می‌دهد. لیگنوسلولوز از سلولوز، همی سلولوز، لیگنین، عصاره‌ها و چند ماده غیر آلی دیگر تشکیل شده است. مواد لیفی (لیگنوسلولوزی) به دست آمده از ضایعات کشاورزی در دسترس و ارزان قیمت هستند. جمع‌آوری و استفاده مجدد از آن‌ها نیز، باعث افزایش بهره‌وری می‌شود [۷]. سلولوز موجود در لیگنوسلولوز، ساختار بلوری لیف را حفظ می‌کند. همی سلولوز در میان ریزلیفچه‌ها و درشت‌لیف‌های سلولوز قرار دارد. لیگنین در تشکیل ماتریس نقش ایفا می‌کند که سلولوز و همی سلولوز در آن وجود دارند.

لیگنین ساختار کمپلکسی دارد. چوب‌های سخت از فنیل پروپان کنیفریل الکل (coniferyl alcohol) و سیناپیل الکل (sinapyl alcohol) ساخته شده‌اند. در حالی که چوب‌های نرم، مقدار درخورد توجهی p-کوماریل الکل (p-coumaryl alcohol) دارند. کوماریل الکل، کنیفریل الکل و سیناپیل الکل مونولیگنول نامیده می‌شوند. این ترکیبات با پیوندهای اتری و کربن-کربن به همدیگر متصل شده و ساختار شبکه‌ای سه بعدی تشکیل می‌دهند. در ساختار لیگنین، مونولیگنول‌ها به شکل p-هیدروکسیل فنول، گویاسیل (guaiacyl) و سیرینگیل (Syringyl) وجود دارند [۲۴]. چهار نوع پیوند اتری، کربن-کربن و هیدروژنی در ساختار لیگنوسلولوز شناسایی شده است. این پیوندها در میان اجزای لیگنوسلولوز اتصال برقرار می‌کنند و کمپلکس تشکیل می‌دهند، طرح ۱ [۲۵-۲۶].

Choi و همکاران [۲۷] الیاف طبیعی نخاله ابریشم، پنبه و کنف

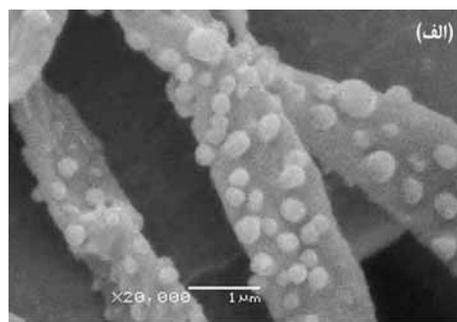
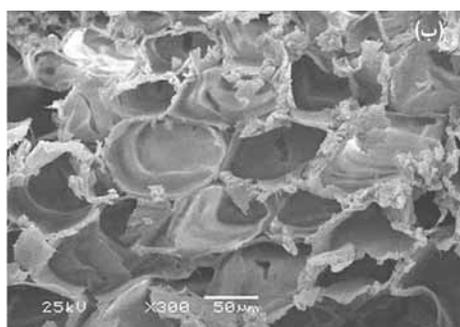


طرح ۱- ساختار شیمیایی لیگنوسلولوز، پیوندهای اتری و استری میان لیگنین و سلولوز [۲۶].

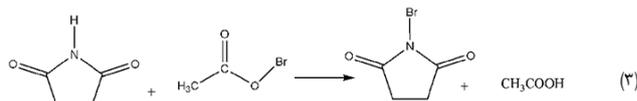
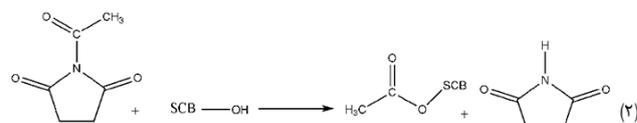
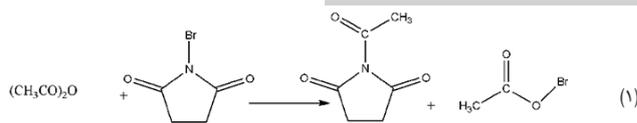
می‌شود. نتایج این پژوهش نشان داد، ساقه نیشکر استیل‌دار شده ظرفیت جذب روغن خوبی دارد. مقدار جذب روغن نیز به درجه استیل‌دار شدن ساقه نیشکر بستگی دارد. همچنین مشخص شد، مقدار جذب این محصول از پلیمرهای سنتزی بیشتر است. افزون بر این، به راحتی می‌توان روغن جذب شده را با فشردن یا روش دیگری جدا کرد تا امکان چندبار استفاده از این جاذب وجود داشته باشد [۲۹].

Hussein و همکاران [۳۰،۳۱] از مغز ساقه نیشکر کربنی شده برای حذف آلودگی‌های نفتی استفاده کردند. شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مغز نیشکر پیش از کربنی شدن را به شکل طولی و عرضی نشان می‌دهد. این تصاویر نشان‌دهنده ساختار ناهم‌سانگرد، جهت‌گیری‌های بی‌شکل الیاف و لوله‌ای و متخلخل بودن آن‌هاست. این عوامل موجب افزایش فعالیت موئینگی و پخش روغن در پوسته داخلی الیاف می‌شود. نتایج نشان داد، بیشترین ظرفیت جذب مغز نیشکر کربنی شده ۱۹/۰۶ g روغن به ازای هر گرم جاذب است. همچنین مشاهده شد، استفاده از مغز ساقه نیشکر به شکل لت (pad) جذب بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. بازیافت روغن جذب شده به وسیله مغز نیشکر کربنی شده با صاف کردن در مکش ملایم و در دمای اتاق انجام پذیر است.

در سال ۲۰۱۴، Ngaini و همکاران [۳۲] از ضایعات اصلاح شده تنه درخت خرما برای حذف آلودگی‌های نفتی از آب استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها ضایعات تنه درخت خرما را که لیگنوسلولوز است به روش استری کردن و با کمک استتاریک اسید اصلاح کردند. در آزمایش آبرگریزی، هر دو نمونه اصلاح نشده و اصلاح شده روی سطح آب شناور ماندند. اما نمونه اصلاح نشده پس از ۷ روز در آب فرورفت و به طور کامل در ته ظرف ته‌نشین شد. در حالی که ضایعات اصلاح شده، همچنان در سطح آب شناور ماند. این موضوع، اصلاح سطح با استتاریک اسید را اثبات می‌کند.



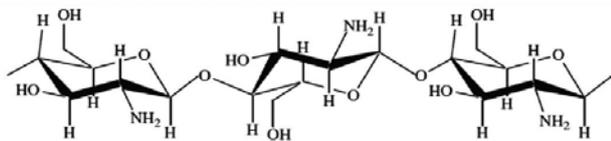
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مغز ساقه نیشکر: (الف) به شکل طولی و (ب) به شکل عرضی [۳۰].



طرح ۲- سازوکار واکنش استیل‌دار کردن ساقه نیشکر با استفاده از کاتالیزور NBS [۲۹].

را آزمایش کردند. این الیاف که ساختار سلولوزی و لیگنوسلولوزی داشتند از نظر مقدار جذب لکه‌های نفتی بررسی شدند. به منظور اصلاح نخاله ابریشم، آن را با پلی‌پروپیلن با نسبت ۶۰٪ لیف و ۴۰٪ پلی‌پروپیلن مخلوط کردند. نتایج نشان داد، نخاله ابریشم بیشترین مقدار جذب را دارد (حدود ۴۰ g نفت خام سبک در دمای معمولی). این موضوع به دلیل وجود مقدار زیادی موم در سطح الیاف، موئینگی زیاد و پایداری آن‌هاست. همچنین، ترکیب کردن پلی‌پروپیلن با الیاف نخاله ابریشم، قدرت جذب و تخریب‌پذیری پلی‌پروپیلن را افزایش می‌دهد. قدرت جذب پنبه از نخاله ابریشم کمتر است. اما این مقدار ۳-۲/۵ برابر بیشتر از پلی‌پروپیلن است [۲۷]. در پژوهش دیگری که Choi و همکاران انجام دادند مشخص شد، رتبه‌بندی مواد استفاده شده از نظر قدرت جذب به شکل زیر است [۲۸]:

نخاله ابریشم < چوب پنبه < پنبه < پشم < پلی‌پروپیلن << کنف Sun و همکاران [۲۹]، در سال ۲۰۰۳ از ساقه نیشکر اصلاح شده با استیک انیدرید برای حذف آلودگی‌های نفتی استفاده کردند (طرح ۲). ساقه نیشکر ساختاری شبیه چوب سخت دارد، یعنی < ۴۰٪ سلولوز، < ۳۰٪ همی سلولوز و ۲۰٪ لیگنین دارد و لیگنوسلولوز محسوب



طرح ۳- ساختار مولکولی کیتین [۴۵].

لیف زیستی روی زمین است [۴۵، ۶]. کیتین ساختاری شبیه سلولوز دارد که تفاوت ساختاری آن با سلولوز در جانشین شدن گروه‌های هیدروکسیل کربن دوم با گروه‌های استیل‌آمینوست. منابع تجاری کیتین، پوست سخت‌پوستانی مانند خرچنگ، میگو، کوتیکول حشرات و دیواره سلولی قارچ‌هاست [۶]. از جمله خواص کیتین می‌توان به زیست‌سازگاری زیاد، زیست‌تخریب‌پذیری مناسب، سمیت کم و ضدباکتری و ضدحساسیت آن اشاره کرد. ساختار مولکولی کیتین در طرح ۳ آمده است.

همچنین، مقدار جذب آب پیش و پس از اصلاح آزمایش شد. نتایج نشان داد، ضایعات تنه درخت خرما پس از اصلاح، جذب آب کمتری دارند و آبریز شده‌اند. آزمایش‌های انجام شده برای بررسی مقدار جذب روغن به‌وسیله ضایعات تنه درخت خرما نشان داد، این ضایعات قدرت جذب ۳/۰۱-۳/۲۸۱۵ g مواد نفتی را به‌ازای هر گرم جاذب دارند [۳۲]. از مواد با منشأ لیگنوسلولوزی مختلف برای جذب و حذف آلاینده‌های نفتی از آب‌ها استفاده شده است (جدول ۱).

پلیمرهای طبیعی با منشأ حیوانی

کیتین

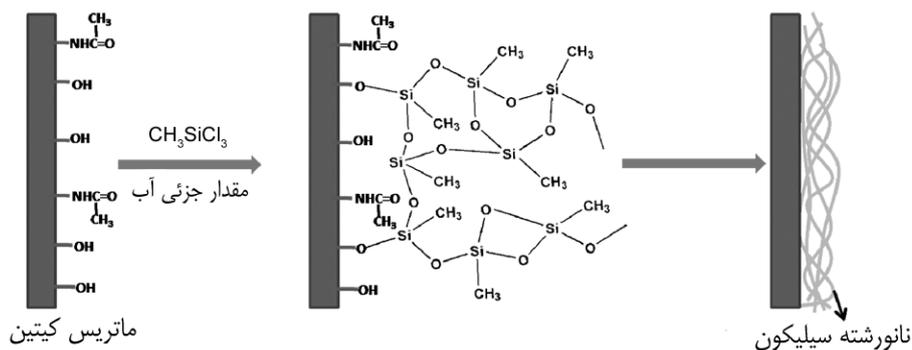
کیتین پلیمری زیستی است که شامل رشته خطی از مونومر قندی به نام N-استیل گلوکوزامین است. پس از سلولوز، کیتین فراوان‌ترین

جدول ۱- الیاف لیگنوسلولوزی و سلولوزی مختلف استفاده شده برای حذف آلاینده‌های نفتی، روش اصلاح و مقدار جذب آن‌ها پیش و پس از اصلاح.

مرجع	مقدار جذب (g/g)		روش اصلاح	منشأ الیاف لیگنوسلولوزی
	پس از اصلاح	پیش از اصلاح		
۳۳	۲۱/۵	۸/۹	استیل‌دار کردن	ساقه نیشکر
۳۱ و ۳۰	۳۲،۱۹	۸/۹	کربنی کردن	ساقه نیشکر
۱	۵/۲۴	۲/۷۷	آبکافت اسیدی	ساقه گندم
۳۴	۲۷/۲۳	-	-	ساقه ذرت
۳۶ و ۳۵	۲	۲/۵	استیل‌دار کردن	ساقه ذرت ^۱
۳۷	۱۵/۵۷	-	استیل‌دار کردن	الیاف نارگیل
۳۸	۱۲/۵	۳/۹	اولئیک اسید (یا روغن)	تنه درخت موز
۳۹	۱۸/۲	-	استیل‌دار کردن	الیاف موز
۴۰	۶۴	۳۴	پوشش یافته با پلیمرهای سنتزی	الیاف چوب‌پنبه (الیاف ابریشم) کاپوک
۴۱	۶۶	۴۸	پوشش یافته با PBMA/SiO ₂ ^۲	الیاف چوب‌پنبه (الیاف ابریشم) کاپوک
۲۳	۷۶	۵۶	کربنی کردن	الیاف پنبه
۴۲	۳/۳۳۳	۱/۶۶۶	اولئیک اسید و پالمیتیک اسید	پوست درخت مانگرو (کرنا)
۴۳	۲۱/۰۸	۹/۲	استیل‌دار کردن	الیاف کنف هندی (جوت)
۴۴	۲۱/۵۷	۳/۹۴	استیل‌دار کردن	الیاف سپیدار

(۱) مقادیر گزارش شده مقدار جذب آب بوده که پس از اصلاح الیاف، کاهش یافته است. این موضوع نشانگر آبریز شدن الیاف ذرت است.

(۲) پلی‌بوتیل متاکریلات.



شکل ۵- نمای پوشش کیتین با سیلان، واکنش سیلان با گروه‌های هیدروکسیل در سطح کیتین [۴۶].

۲۹ تا ۵۸ برابر وزن خود روغن جذب کند [۴۶]. این ویژگی جذب زیاد کیتین پوشش یافته با سیلان، به شکل آلی دوستی و آبگریزی نانورشته‌های سیلان در سطح متخلخل کیتین مربوط است. اگر آلاینده‌ها موادی با گرانروی کم باشند (مانند گازوئیل و کلروفرم) این پلیمر می‌تواند در زمان حدود ۸ min آن‌ها را جذب کند. اما اگر گرانروی زیاد شود (مانند روغن پمپ و روغن سیلیکون) زمان لازم تقریباً به ۱۳ min می‌رسد. افزون بر خواص گفته شده، این پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و غیرسمی است. مطالعات نشان می‌دهد، پلیمر کیتین پس از ۳۲ روز در خاک تخریب می‌شود. حتی پلیمر پوشش یافته با سیلان نیز پس از ۶ روز شروع به تخریب می‌کند.

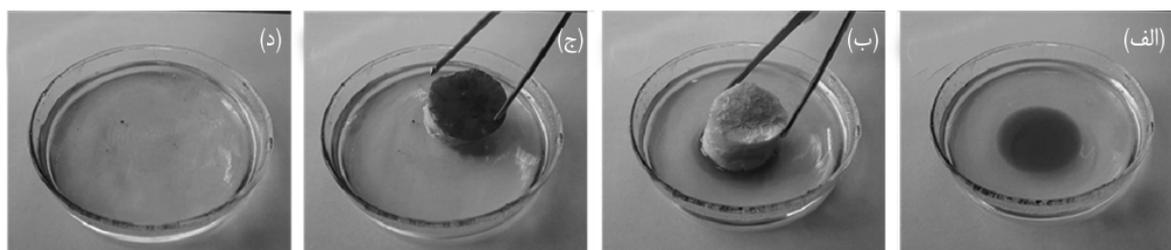
کیتوسان

کیتوسان از استیل‌زدایی کیتین با محلول آبی بازهای قوی به دست می‌آید. بر اساس منابع، گروه‌های N-استیل متصل شده به کیتین جدا می‌شوند و واحدهای مونومری D-گلوکوزامین را تشکیل می‌دهند که گروهی آمینی دارد. کیتوسان از استیل‌زدایی زنجیره‌های پلیمر با درجه استیل‌زدایی بیشتر از ۵۰٪ ساخته می‌شود [۴۵، ۶].

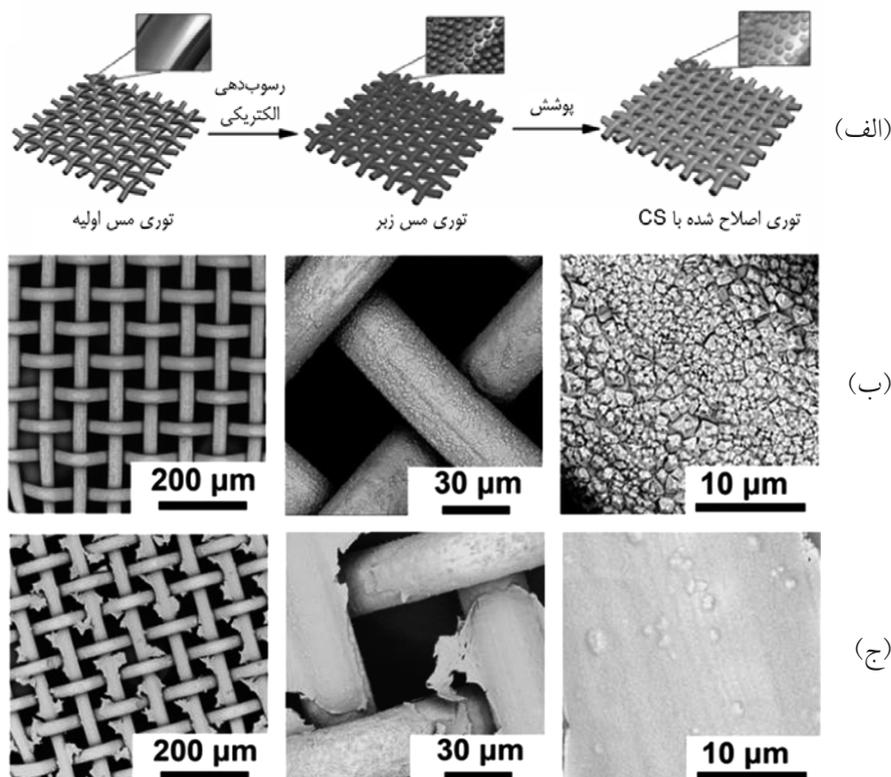
بر اساس گزارش Assis و Britto فرایند مؤثر برای استخراج کیتین و سپس تبدیل آن به کیتوسان با استفاده از ضایعات پرورشگاه

در سال ۲۰۱۴ Duan و همکاران، از کیتین اصلاح شده برای جداسازی روغن از آب استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها پودر کیتین را به شکل هیدروژل تهیه کردند. سپس، هیدروژل کیتین را به تکه‌هایی با اندازه‌های مناسب بریدند. پس از منجمد کردن در خلأ، اسفنج کیتین به دست آمد. برای اصلاح سطح اسفنج کیتین و آبگریز کردن آن، از روش رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار (chemical vapor deposition) استفاده شد. سپس، ترکیب متیل تری‌کلروسیلان برای پوشش‌دهی سطح اسفنج تهیه شده از کیتین به کار برده شد. با استفاده از این ترکیب، سیلان در سطح اسفنج جای می‌گیرد و خاصیت آبگریزی آن را افزایش می‌دهد (شکل ۵). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، سطح اسفنج پس از پوشش‌دهی متخلخل شده است. این ویژگی جذب محصول را افزایش می‌دهد.

تخلخل زیاد، آبگریزی، آلی دوستی و پایداری زیاد کیتین پوشش یافته با سیلان، آن را به جاذبی عالی برای حذف سریع لکه‌های نفتی تبدیل کرده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، روغن در سطح آب قرار گرفته است. کیتین پوشش یافته با سیلان بسیار سریع، راحت و تقریباً به طور کامل (۹۰٪) روغن را از سطح آب جذب می‌کند. نتایج نشان می‌دهد، این پلیمر اصلاح شده می‌تواند



شکل ۶- حذف روغن پمپ از سطح آب با استفاده از اسفنج کیتین اصلاح شده: (الف) لکه روغن در سطح آب، (ب) جذب لکه با اسفنج کیتین، (ج) لکه جذب شده روی اسفنج کیتین، (د) سطح آب پس از جذب لکه به وسیله اسفنج کیتین [۴۶].



شکل ۷- (الف) مراحل پوشش‌دهی توری مس با کیتوسان و تصویر SEM توری مسی (ب) پیش از پوشش‌دهی و (ج) پس از پوشش‌دهی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف [۴۸].

جذب نفت خام نشان داد، در سطح هیدروژل اصلاح شده لایه‌ای بسیار تمیز و ناهموار با منافذی وجود دارد که به‌طور همگن قرار گرفته‌اند. همچنین، سطح هیدروژل با جورپلیمری پوشیده شده است که از ترکیب کیتوسان و پلی‌آکریل‌آمید به‌دست آمده است. تصویر SEM پس از جذب نفت خام نیز نشان داد، بیشتر منافذ هیدروژل، از نفت خام جذب شده پر شده‌اند.

در سال ۲۰۱۳، Zhang و همکاران از توری مسی پوشش یافته با کیتوسان برای جداسازی نفت از آب استفاده کردند. آن‌ها ابتدا با استفاده از گلو تار آلدهید، فیلم کیتوسان را ساختند. در مرحله بعد، این فیلم را روی توری مس پوشش دادند (شکل ۷-الف). توری مس سطح زبر و سخت با حفره‌هایی با قطر متوسط $50 \mu\text{m}$ دارد (شکل ۷-ب). تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (atomic force microscope یا AFM و SEM نشان داد، فیلم کیتوسان در مقیاس میکرو مسطح است و ساختار نانویی تصادفی دارد (شکل ۷-ج). نتایج نشان داد، فیلم کیتوسان در آب خاصیت آلی‌دوستی پایداری دارد. این خاصیت با افزودن گلو تار آلدهید افزایش می‌یابد. همچنین، با افزودن گلو تار آلدهید زوایای تماس روغن در زیر آب افزایش می‌یابد. این موضوع، به کاهش چسبندگی روغن منجر

می‌گردد امکان‌پذیر است. این ضایعات بیش از ۴۰٪ وزن جانور را تشکیل می‌دهند که ۳۰٪ آن‌ها را می‌توان به‌شکل کیتین بازیافت و به کیتوسان تبدیل کرد.

Sokker و همکاران [۴۷]، از هیدروژل کیتوسان بر پایه آکریل‌آمید برای جذب آلودگی‌های نفتی استفاده کردند. این هیدروژل به‌روش تحریک با تابش‌دهی و پلیمرشدن پیوندی اصلاح شده بود. از میان روش‌های اصلاح پلیمر کیتوسان، روش پیوندزنی از بهترین روش‌هاست. زیرا گروه‌های آمینو و هیدروژل موجود در کیتوسان، برای واکنش دادن با گروه وینیل در شرایط ملایم به‌سادگی در دسترس هستند. پیوند دادن پلی‌آکریل‌آمید انعطاف‌پذیر با پلی‌ساکاریدهای صلب، خاصیت شناوری آن‌ها را افزایش می‌دهد تا بتوانند به لکه‌های آلوده کننده موجود برسند و آن‌ها را جذب کنند.

آماده کردن هیدروژل در غلظت آکریل‌آمید ۴۰٪ و مقدار تابش‌دهی 5 kGy ، بیشترین مقدار جذب را برای نفت خام، در مقایسه با سایر نمونه‌های تهیه شده در غلظت‌های مختلف، نشان داد. قدرت جذب هیدروژل تهیه شده برای نفت خام از دریا $1/8 \text{ g/g}$ است. این موضوع نشان می‌دهد، هیدروژل تهیه شده، برای پاک کردن آب‌های آلوده به نفت مفید است [۴۷]. تصویر SEM این هیدروژل پیش از

جدول ۲- مقدار جذب روغن به‌وسیله موی انسان با رنگ و مقدار متفاوت [۵۵].

مقدار جذب (g)	مقدار مو (g)	نوع مو برحسب رنگ
۱۴/۴۴۸۳	۱	قهوه‌ای
۱۰/۶۴۹۳	۲	
۲۱/۲۸۷۴	۴	مشکی
۱۴/۵۰۸۸	۱	
۱۳/۱۱۴۲	۲	
۲۲/۷۵	۴	
۱۶/۶۳۳۳	۱	زرد طلایی
۱۰/۲۰۷	۲	
۲۱/۹۵	۴	

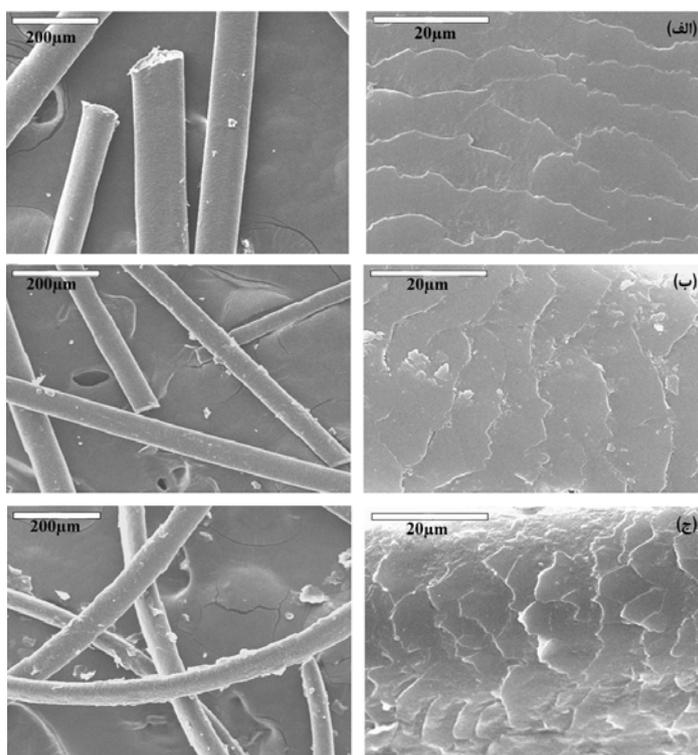
جوجه، که ساختار کراتینی دارند، باکتری‌ها از روز چهاردهم شروع به تخریب پرها می‌کنند. این موضوع نشان می‌دهد، پرها افزون بر دارا بودن قابلیت جذب آلودگی‌های نفتی، پس از جذب به‌راحتی زیست‌تخریب‌پذیرند [۵۱]. در پژوهش دیگری، González و همکاران از پره‌های جوجه و باکتری‌ها برای حذف آلودگی‌های نفتی استفاده کردند. آن‌ها باکتری‌ها را در محیط مناسب کشت

می‌شود. فیلم کیتوسان اصلاح شده می‌تواند به‌عنوان ابر آلی دوست در دماهای بیش از ۱۵۰°C و pH از ۱ تا ۱۳ با زوایای تماس متفاوت روغن به‌کار رود و خاصیت پایداری خود را تا ۷ روز در این شرایط حفظ کند [۴۸]. شست‌وشوی توری جداکننده با آب امکان‌پذیر است و تا ۳۰ مرتبه می‌توان از آن استفاده کرد.

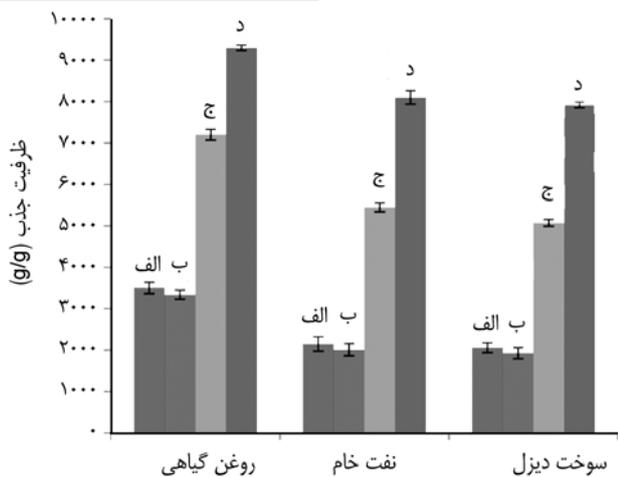
کراتین

کراتین از مهم‌ترین ساختارهای پروتئین در طبیعت است و به‌وفور در پوشش و استخوان‌های موجودات زنده یافت می‌شود [۴۹،۵۰]. در حالت بلوری در آب نامحلول است، اما بخش‌های بی‌شکل آن می‌توانند آب را جذب کرده و متورم شوند. کراتین به‌طورکلی به دو دسته کراتین نرم (epithelial keratins) و کراتین سخت (trichocyte keratins) دسته‌بندی می‌شود [۴۹]. کراتین نرم سولفور ندارد. بنابراین، اتصال عرضی کمتری دارد.

در سال ۲۰۰۸، González و همکاران [۵۱] از پره‌های جوجه برای جذب و حذف آلودگی‌های نفتی استفاده کردند. در این پژوهش، پرها به‌مدت ۲۱ روز روی مخلوط آلوده به مواد نفتی قرار داده شدند. بیشترین مقدار جذب پس از ۹ روز اتفاق افتاد که حدود ۹۰٪ آلودگی جذب شده بود. با جذب مواد نفتی روی پره‌های



شکل ۸- تصویر SEM موی انسان: (الف) نژاد آسیایی، (ب) نژاد اروپایی و (ج) نژاد آفریقایی با دو بزرگ‌نمایی مختلف [۵۳].



شکل ۹- مقایسه ظرفیت جذب روغن‌های گیاهی، نفت خام و سوخت دیزل به وسیله نمونه‌های: (الف) موی آسیایی، (ب) موی اروپایی، (ج) موی آفریقایی و (د) نمونه ج ریز شده در اندازه ۱۵-۲۵ μm [۵۳].

به ترتیب به ۹۳۰۰، ۸۱۰۰ و ۷۹۱۷ mg/g افزایش یافت (شکل ۹). ظرفیت جذب با افزایش دما کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، موی انسان جاذب خوبی برای آلودگی‌های نفتی به شمار می‌رود و می‌تواند چند بار، بدون تغییر در خواص جذبی استفاده شود [۵۳].

نتیجه گیری

آلودگی نفتی آب‌ها هم از نظر اقتصادی و هم از نظر زیست‌محیطی بسیار مهم است. به منظور حذف این آلودگی‌ها، پژوهشگران کارهای زیادی را با روش‌ها و مواد مختلف انجام داده‌اند تا به روشی ساده، ارزان، عملی و سازگار با محیط زیست دست یابند. از میان همه روش‌ها، روش جذب روشی مناسب و پذیرفتنی است. از میان جاذب‌های استفاده شده برای حذف آلاینده‌های نفتی، پلیمرهای طبیعی به دلیل ارزانی، قدرت جذب زیاد، جذب سریع، سازگاری با محیط زیست و تخریب پذیر بودن، گزینه مناسب‌تری برای حذف آلاینده‌های نفتی از آب‌ها هستند. با توجه به فراوانی الیاف پلیمرهای طبیعی در منطقه آلوده و نیز آسانی استفاده از آن‌ها، می‌توان به راحتی از این مواد طبیعی برای حذف آلاینده‌های نفتی از آب‌ها استفاده کرد. همچنین، با اصلاحات جزئی روی الیاف پلیمرهای طبیعی می‌توان به مقدار درخور توجهی کارایی این پلیمرها را در جذب لکه‌های نفتی افزایش داد.

دادند. سپس، باکتری‌ها را در کراتین (پره‌های جوجه) آماده شده تزریق کردند تا برای جذب و تخریب هیدروکربن‌های نفتی استفاده شوند. نتایج نشان داد، ظرفیت نگهداری روغن برای پره‌های خشک $2/7 \text{ g/g}$ است [۵۲].

Jadhav و همکاران [۵۳] از موی انسان برای ازبین بردن آلودگی‌های نفتی و روغن استفاده کردند. موی انسان (با قطر $50-100 \mu\text{m}$) جاذبی طبیعی است که از لیپیدها، عناصر کمیاب و ۶۵٪ تا ۹۵٪ پروتئین‌ها، به‌ویژه پلیمرهای آمینواسیدهایی مانند سیستین و کراتین تشکیل شده است. وجود کوتیکول، موجب خاصیت آبگریزی در موی می‌شود. افزون بر این، وجود تعداد زیادی پیوندهای پپتیدی و گروه‌های CO- و NH- میان مولکول‌های مجاور در سطح مو، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند [۵۴]. در این پژوهش، موهای انسان بر اساس رنگ در سه گروه مشکی، قهوه‌ای و زرد طلایی دسته‌بندی شدند. برای آزمایش مقدار جذب هر دسته، آن‌ها را داخل کیسه نایلونی استفاده کردند. نتایج آزمایش‌ها روی موها نشان داد، قطر موهای مشکی < موهای زرد طلایی < موهای قهوه‌ای است. نتایج آزمایش‌های جذبی انجام شده نیز نشان داد، خواص جذبی موهای مشکی بهتر از موهای زرد طلایی و آن هم بهتر از موهای قهوه‌ای است. این موضوع می‌تواند به قطر موها بستگی داشته باشد، جدول ۲ [۵۵].

در سال ۲۰۱۵، Ifelebuegu و همکاران [۵۳] از موی انسان برای جذب لکه‌های روغن استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها با توجه به نژاد، از سه نوع موی متفاوت آسیایی، اروپایی و آفریقایی استفاده کردند. اندازه موها در بازه $60 \mu\text{m}$ تا $70 \mu\text{m}$ بود. آن‌ها برای بررسی شکل و مقطع عرضی نمونه‌ها از SEM استفاده کردند.

ساختار SEM نمونه‌ها (شکل ۸) نشان می‌دهد، نمونه موی آفریقایی سطح ناهموارتری دارد. این ویژگی خصلت آبگریزی را افزایش می‌دهد. بنابراین، حفره‌های بزرگ زیادی وجود دارند که نقش مهمی در جذب روغن ایفا می‌کنند. نمونه‌های موی آسیایی و اروپایی شبیه هم هستند. نتایج به دست آمده از این شکل نشان می‌دهد، قابلیت جذب موی آفریقایی بیشتر از سایر نمونه‌هاست.

نتایج به دست آمده از آزمایش نیز نشان داد، قابلیت جذب در موی نژاد اروپایی > نژاد آسیایی > نژاد آفریقایی است. همه نمونه‌ها به جذب روغن‌های گیاهی نسبت به نفت خام و سوخت دیزل تمایل زیادی نشان دادند. نمونه موی آفریقایی، مقادیر جذب 7302 ، 5450 و 5070 mg/g را به ترتیب برای روغن گیاهی، نفت خام و سوخت دیزل نشان داد. این مقادیر با تبدیل موها به پودر

مراجع

- Sidiras D. and Konstantinou I., A New Oil Spill Adsorbent from Sulfuric Acid Modified Wheat Straw, 5th International Conference on *Manufacturing Engineering, Quality and Production Systems Latest Trends in Environmental and Manufacturing Engineering*, 132-137, 2012.
- Kasai Y., Kishira H., Syutsubo K., and Harayama S., Molecular Detection of Marine Bacterial Populations on Beaches Contaminated by the Nakhodka Tanker Oil-Spill Accident, *Environ. Microbiol.*, **3**, 246-255, 2001.
- Baumann P.R., *Environmental Warfare: 1991 Persian Gulf War*, Oneonta, New York, Oneonta, 2001.
- Shadizadeh S., Khodashenas A., Abtahi S., and Roayaei E., Experimental Investigation of Oil Spill Cleanup Using Cholan as a Natural Oil Absorber, *Energy Sources, Part: A*, **36**, 982-992, 2014.
- Swannell R., Lee K., and McDonagh M., Field Evaluations of Marine Oil Spill Bioremediation, *Microbiol. Rev.*, **60**, 342-365, 1996.
- Barros F.C.D.F., Vasconcellos L.C.G., Carvalho T.V., and Nascimento R.F.D., Removal of Petroleum Spill in Water by Chitin and Chitosan, *Orbital Electron. J. Chem.*, **6**, 70-74, 2014.
- Teli M., Valia S.P., Pal A., Kavitha N., Urs T., Dheivarayan K., Priya N., Samdani J.S., Thakur P., and Shafi M.U., Application of Sustainable Modified Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup for Environmental Protection, *Int. J. Appl. Sci. Eng. Tech.*, **3**, 1-4, 2014.
- Timin A.S., Balantseva E.V., Khashirova S.Y., Rummyantsev E., and Osadchaya T.Y., Application of Guanidine-Containing Polymers for Preparation of pH Responsive Silica-based Particles for Drug Delivery Systems, *Colloid. Surface A*, **477**, 26-34, 2015.
- Oliveira M.F., Suarez D., Rocha J.C.B., Teixeira A.V.N., Cortés M.E., De Sousa F.B., and Sinisterra R.D., Electrospun Nanofibers of PolyCD/PMAA Polymers and Their Potential Application as Drug Delivery System, *Mater. Sci. Eng. C*, **54**, 252-261, 2015.
- Arsalani N., Fattahi H., Laurent S., Burtea C., Elst L.V., and Muller R.N., Polyglycerol-Grafted Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: Highly Efficient MRI Contrast Agent for Liver and Kidney Imaging and Potential Scaffold for Cellular and Molecular Imaging, *Contrast Media. Mol. I.*, **7**, 185-194, 2012.
- Arsalani N., Fattahi H., and Nazarpour M., Synthesis and Characterization of PVP-Functionalized Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles as an MRI Contrast Agent, *Express Polym. Lett.*, **4**, 329-338, 2010.
- Arsalani N., Fattahi H., and Entezami A.A., Synthesis of Amphiphilic Diblock and Random Copolymers of Styrene and N-vinylpyrrolidone Using Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **15**, 997-1005, 2006.
- Wu W., Wang W., and Li J., Star Polymers: Advances in Biomedical Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **46**, 55-85, 2015.
- Verma D., Gope P., Shandilya A., Gupta A., and Maheshwari M., Coir Fibre Reinforcement and Application in Polymer Composites: A Review, *J. M. Environ. Sci.*, **4**, 263-276, 2013.
- Persano L., Camposeo A., Tekmen C., and Pisignano D., Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 504-520, 2013.
- Huang M., Zhang H., and Yang J., Synthesis of Organic Silane Microcapsules for Self-Healing Corrosion Resistant Polymer Coatings, *Corros. Sci.*, **65**, 561-566, 2012.
- Lee B.G., Lee H.J., Shin D.Y., Jeong Y.H., Wu J.C., Cho D.H., Lee K.Y., Kim D.E., Kang W.S., and Goh Y.G., Effect of Grinding and Extraction of Lignocellulosic Fiber on Oil Sorption, *Mater. Sci. Forum.*, **544**, 553-556, 2007.
- Taherzadeh M.J. and Karimi K., Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *Int. J. Mol. Sci.*, **9**, 1621-1651, 2008.
- Hyung-Min Chol R.M.C., Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 772-776, 1992.
- Kobayashi Y., Matsuo R., and Nishiyama M., Methods for Adsorption of Oils, *Jap. Pat. 52,138,081*, 1977.
- Singh V., Kendall R.J., Hake K., and Ramkumar S., Crude Oil Sorption by Raw Cotton, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 6277-6281, 2013.
- Liu F., Ma M., Zang D., Gao Z., and Wang C., Fabrication of Superhydrophobic/Superoleophilic Cotton for Application in the Field of Water/Oil Separation, *Carbohydr. Polym.*, **103**, 480-487, 2014.

23. Wang B., Karthikeyan R., Lu X.Y., Xuan J., and Leung M.K., Hollow Carbon Fibers Derived from Natural Cotton as Effective Sorbents for Oil Spill Cleanup, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 18251-18261, 2013.
24. Lisperguer J., Perez P., and Urizar S., Structure and Thermal Properties of Lignins: Characterization by Infrared Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry, *J. Chil. Chem. Soc.*, **54**, 460-463 2009.
25. Chiamonti D., Prussi M., Ferrero S., Oriani L., Ottonello P., Torre P., and Cherchi F., Review of Pretreatment Processes for Lignocellulosic Ethanol Production, and Development of an Innovative Method, *Biomass Bioenerg.*, **46**, 25-35, 2012.
26. Zhou Y., Stuart-Williams H., Farquhar G.D., and Hocart C.H., The Use of Natural Abundance Stable Isotopic Ratios to Indicate the Presence of Oxygen-Containing Chemical Linkages between Cellulose and Lignin in Plant Cell Walls, *Phytochemistry*, **71**, 982-993, 2010.
27. Choi H.M. and Cloud R.M., Natural Sorbents in Oil Spill Cleanup, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 772-776, 1992.
28. Choi H.M., Needle-punched Cotton Nonwovens and Other Natural Fibers as Oil Cleanup Sorbents, *J. Environ. Sci. Health, Part A.*, **31**, 1441-1457, 1996.
29. Sun X.F., Sun R., and Sun J., A Convenient Acetylation of Sugarcane Bagasse using NBS as a Catalyst for the Preparation of Oil Sorption-Active Materials, *J. Mater. Sci.*, **38**, 3915-3923, 2003.
30. Hussein M., Amer A., and Sawsan I., Oil Spill Sorption Using Carbonized Pith Bagasse: Trial for Practical Application, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **5**, 233-242, 2008.
31. Hussein M., Amer A., Sawsan I., and MERIC S., Oil Spill Sorption Using Carbonized Pith Bagasse. Application of Carbonized Pith Bagasse as Loose Fiber, *Global. Nest. J.*, **11**, 440-448, 2009.
32. Ngaini Z., Wahi R., Halimatulzahara D., Yusoff N.A.N.M., and An-Nsaa N., Chemically Modified Sago Waste for Oil Absorption, *Pertanika J. Sci. Technol.*, **22**, 153-161, 2014.
33. Sun R.C., Sun X.F., and Sun J.X., Acetylation of Sugarcane Bagasse Using NBS as a Catalyst under Mild Reaction Conditions for the Production of Oil Sorption-Active Materials, *Bioresource Technol.*, **95**, 343-350, 2004.
34. Peng D., Lan Z., Guo C., Yang C., and Dang Z., Application of Cellulase for the Modification of Corn Stalk: Leading to Oil Sorption, *Bioresource Technol.*, **137**, 414-418, 2013.
35. Nwadiogbu J.O., Okoye P.A., Ajiwe V.I., and Nnaji N.J., Hydrophobic Treatment of Corn Cob by Acetylation: Kinetics and Thermodynamics Studies, *J. Chem. Eng.*, **2**, 1699-1704, 2014.
36. Nwadiogbu J., Ajiwe V., and Okoye P., Removal of Crude Oil from Aqueous Medium by Sorption on Hydrophobic Corn-cobs: Equilibrium and Kinetic Studies, *J. Taibah Uni. Sci.*, **10**, 56-63, 2015.
37. Teli M. and Valia S., Application of Modified Coir Fiber as Eco-Friendly Oil Sorbent, *J. Fashion. Technol. Textile Eng.*, **5**, 1-5, 2013.
38. Sathasivam K. and Haris M.R.H.M., Adsorption Kinetics and Capacity of Fatty Acid-Modified Banana Trunk Fibers for Oil in Water, *Water Air Soil Poll.*, **213**, 413-423, 2010.
39. Teli M. and Valia S.P., Acetylation of Banana Fibre to Improve Oil Absorbency, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 328-333, 2013.
40. Wang J., Zheng Y., and Wang A., Coated Kapok Fiber for Removal of Spilled Oil, *Mar. Pollut. Bull.*, **69**, 91-96, 2013.
41. Wang J., Zheng Y., Kang Y., and Wang A., Investigation of Oil Sorption Capability of PBMA/SiO₂ Coated Kapok Fiber, *Chem. Eng. J.*, **223**, 632-637, 2013.
42. Asadpour R., Sapari N.B., Isa M.H., and Orji K.U., Enhancing the Hydrophobicity of Mangrove Bark by Esterification for Oil Adsorption, *Water Sci. Technol.*, **70**, 1220-1228, 2014.
43. Teli M. and Valia S.P., Acetylation of Jute Fiber to Improve Oil Absorbency, *Fiber Polym.*, **14**, 915-919, 2013.
44. Zhang Y., Yang S., Wu J.Q., Yuan T.Q., and Sun R.C., Preparation and Characterization of Lignocellulosic Oil Sorbent by Hydrothermal Treatment of Populus Fiber, *Materials*, **7**, 6733-6747, 2014.
45. Kumar R. and Ravi M.N., A Review of Chitin and Chitosan Applications, *React. Funct. Polym.*, **46**, 1-27, 2000.
46. Duan B., Gao H., He M., and Zhang L., Hydrophobic Modification on Surface of Chitin Sponges for Highly Effective Separation of Oil, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 19933-19942, 2014.
47. Sokker H., El-Sawy N.M., Hassan M., and El-Anadoul B.E., Adsorption of Crude Oil from Aqueous Solution by Hydrogel of Chitosan based Polyacrylamide Prepared by Radiation Induced Graft Polymerization, *J. Hazard. Mater.*, **190**, 359-365, 2011.
48. Zhang S., Lu F., Tao L., Liu N., Gao C., Feng L., and Wei Y., Bio-Inspired Anti-Oil-Fouling Chitosan-cCoated Mesh for

- Oil/Water Separation Suitable for Broad pH Range and Hyper-Saline Environments, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 11971-11976, 2013.
49. Ghosh A. and Collie S.R., Keratinous Materials as Novel Absorbent Systems for Toxic Pollutants, *Defence. Sci. J.*, **64**, 209-221, 2014.
50. McKittrick J., Chen P.Y., Bodde S., Yang W., Novitskaya E., and Meyers M., The Structure, Functions, and Mechanical Properties of Keratin, *Jom-J. Min. Met. Mat. S.*, **64**, 449-468, 2012.
51. Cervantes-González E., Rojas-Avelizapa L., Cruz-Camarillo R., and Rojas-Avelizapa N., Feather Waste as Petroleum Sorbent: A Study of its Structural Biodegradation, *??*, **13**, 1-18, 2010.
52. Cervantes-González E., Rojas-Avelizapa L., Cruz-Camarillo R., and Rojas-Avelizapa N., Effect of Keratinous Waste Addition on Improvement of Crude Oil Hydrocarbon Removal by A Hydrocarbon-Degrading and Keratinolytic Mixed Culture, *Int. Biodeter. Biodegr.*, **63**, 1018-1022, 2009.
53. Ifealebuegu A.O., Nguyen T.V.A., Ukotije-Ikwut P., and Momoh Z., Liquid-Phase Sorption Characteristics of Human Hair as a Natural Oil Spill Sorbent, *J. Environ. Chem. Eng.*, **3**, 938-943, 2015.
54. Vargiolu R., Pailler-Mattei C., Coudert M., Lintz Y., and Zahouani H., Hair Surface and Mechanical Properties of Copt Mummies from Antinopolis, *J. Archaeol. Sci.*, **40**, 3686-3692, 2013.
55. Jadhav A.S., Naniwadekar M.Y., Shinde N.H., and Anekar S.V., Study of Adsorbtion of Oil from Oily Water Using Human Hair, *Int. J. Adv. Eng. Technol.*, **2**, 37-51, 2011.