

# بررسی ظرفیت جذب لکه‌های نفتی از آب توسط جاذب‌های مزومتخلخل بر پایه پنبه اصلاح شده با تحلیل آنالیز

BJH

## نویسنده‌ان

سعید زیایی<sup>۱</sup>، سید مصطفی طباطبایی قمشه<sup>\*</sup><sup>۲</sup>، معصومه میرزاوی قلعه قبادی<sup>۳</sup>، علیرضا عظیمی<sup>۴</sup>

۱. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. رایانامه:

s.zibaei@gmail.com

ORCID: 0009-0007-8942-2240

۲. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. رایانامه:

sm.tabatabeeghomsheh@gmail.com

ORCID: ۰۰۰۰-۰۰۰۳-۴۱۲۴-۱۲۷۶

۳. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. رایانامه:

mirzaei\_fateme@yahoo.com

ORCID: ۰۰۰۹-۰۰۰۵-۰۵۹۸-۷۸۸۱

۴. گروه مهندسی شیمی، واحد ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، ماهشهر، ایران. رایانامه:

alireza\_azimi550@yahoo.com

ORCID: ۰۰۰۰-۰۰۰۳-۲۳۳۱-۵۵۴۲

\* نویسنده مسئول: سید مصطفی طباطبایی قمشه

ایمیل: sm.tabatabeeghomsheh@gmail.com

## چکیده

پایداری و شیمی سبز اکنون بخش جدایی‌ناپذیری از شیمی محیط زیست، علوم مواد و جاذب‌های آلودگی به ویژه آلودگی‌های نفتی هستند. امروزه مواد مزومپوری سهم مهمی در تصفیه آب دارند و مطالعات روش‌های بررسی آن‌ها و ایجاد رابطه میان این

مطالعات در آزمایشگاه تا کاربرد در صنعت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. آنالیزهای مربوط به سطح و حفره نقش بسیار مهمی در درک خواص مواد به عنوان جاذب دارند. در این میان برای مواد مزوپور ایزوترم بی جی اچ<sup>۱</sup> یکی از روش‌های متداول برای تحلیل و تعیین توزیع اندازه منافذ مواد مزومنتخلخل<sup>۲</sup> است. این روش برای تعیین ویژگی‌های مواد بر اساس فرآیند جذب و دفع گاز در ساختارهای تخلخلی استفاده می‌شود. در این پژوهش که در راستای تحقیقات قبل است، جاذب‌هایی بر پایه پنه که با چارکل<sup>۳</sup> و بتونیت<sup>۴</sup> اصلاح سطحی شده اند مورد بررسی قرار گرفتند. ایزوترم‌های این جاذب‌ها نشان داد که در درجه اول خواص حفرات به مواد مزومنتخلخل تعلق دارد و در درجه دوم اندازه منافذ کاملاً با میزان حذف نمونه حقیقی آلدگی نفتی در محیط آبی در تعامل است. یافته‌های مابینش‌های ارزشمندی در زمینه طراحی و بهینه‌سازی جاذب‌های مزومنتخلخل برای کاربردهای عملی ارائه می‌دهند و نشان می‌دهند در این سیستمهای میتوان از آنالیز بی جی اچ به عنوان یک معیار دقیق برای جذب آلانده‌های نفتی استفاده کرد. این مطالعه گامی مهم به سوی توسعه روش‌های مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای پاکسازی آلدگی از آب با استفاده از مواد مزومنتخلخل سبز است.

کلید واژه‌ها: آلانده‌های نفتی، بتونیت، تصفیه آب، چارکل

## ۱. مقدمه

یکی از مهم‌ترین نقش‌های شیمی در مقابله با چالش پایداری در جامعه مدرن، پیشرفت در روش‌های پایدار در هر دو بخش تحقیقات و تولیدات صنعتی است. این حوزه که به عنوان "شیمی سبز" یا "شیمی پایدار" شناخته می‌شود، تلاش‌های چشمگیری برای ایجاد آینده‌ای کمتر سمی و خطرناک در این زمینه انجام داده است. اهداف شیمی سبز شامل بهبود بهره‌وری انرژی، کاهش پسماندها، و تولید محصولات نوآورانه با مصرف کمتر منابع طبیعی است. با طراحی فرآیندها و مسیرهای واکنشی جایگزین و توسعه مواد جدید، شیمی سبز تلاش می‌کند تا نیازهای کنونی را با اولویت دادن به رفاه نسل‌های آینده تأمین کند (Eilks et al., 2012). انتخاب جاذب‌ها بر اساس چندین عامل حیاتی انجام می‌شود که شامل دسترسی‌پذیری، هزینه، ظرفیت و سرعت جذب بالا، آب‌گریزی، نگهداری طولانی‌مدت، سهولت در بازیابی روغن، قابلیت استفاده مجدد، قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی، و مقاومت است. این معیارها به منظور اطمینان از کارایی و پایداری جاذب‌ها در فرآیندهای مختلف، به ویژه در حوزه‌های صنعتی و محیط زیستی، در نظر گرفته می‌شوند (Hakeim et al., 2022). اخیراً جاذب‌های مبتنی بر پنبه با تمرکز بر پایداری توسعه یافته‌اند که به دلیل ویژگی‌های مطلوب آن‌ها مانند هزینه پایین، سهولت در اصلاح سطح، و منشاء طبیعی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ویژگی‌ها، پنبه را به گزینه‌ای ایده‌آل برای استفاده در کاربردهای مختلف از جمله جذب مواد آلینه تبدیل کرده و همچنین به عنوان یک راهکار پایدار در مقایسه با جاذب‌های مصنوعی مطرح می‌کند (Czech et al., 2020; Beleño Cabarcas et al., 2024).

مطالعات نشان داده‌اند که ساقه‌های پنبه، جاذب‌های بسیار مؤثری برای حذف فلزات سنگین هستند. در تحقیقی، ویژگی‌های جذب ساقه‌های پنبه اصلاح شده با آمونیاک بررسی شد و پتانسیل آن‌ها در جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی تأیید گردید. گزارش‌ها نشان دادند که ظرفیت جذب این ساقه‌های پنبه اصلاح شده برای نیکل  $1/29$  میلی‌گرم بر گرم و برای مس  $2/8$  میلی‌گرم بر گرم است. به طور مشابه، پژوهش‌های دیگر نشان دادند که استفاده از ساقه‌های پنبه به عنوان جاذب می‌تواند نرخ حذف مس را تا حدود  $80$  درصد افزایش دهد، که در این آزمایش از دوز  $1/0$  گرم و غلظت اولیه  $50$  میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد (Kahraman et al., 2008). علاوه بر این، مطالعه‌ای نشان داد که بیوچار<sup>۰</sup> مغناطیسی حاصل از ساقه‌های پنبه دارای ظرفیت جذب حداکثری  $20/05$  میلی‌گرم بر گرم برای کروم (VI) است. در تحقیقات اخیر، (۲۰۲۳) نیز ظرفیت‌های حداکثری جذب برای کادمیوم، سرب، و روی را به ترتیب  $2/67$ ،  $2/88$ ، و  $2/19$  میلی‌گرم بر گرم گزارش کرده‌اند (Nagy et al., 2024). این یافته‌ها، پتانسیل بالای

ساقه‌های پنبه را به عنوان جاذب‌های مؤثر برای حذف مس و سایر فلزات سنگین از محلول‌های آبی نشان می‌دهند. همچنین، چندین گزارش بر استفاده گسترده از پنبه، زغال‌سنگ و بتنویت به عنوان جاذب‌های مؤثر برای آلودگی‌های نفتی تأکید دارند. به عنوان مثال، میرزاei و همکاران (۲۰۱۶) از الیاف پنهایی که با پودر کربن فعال تیمار شده بودند، استفاده کردند و به ظرفیت جذب چشمگیر ۴۰/۲ گرم بر گرم دست یافتند و پس از پنج بار استفاده مجدد، ۹۰ درصد کارایی خود را حفظ کردند (Mirzaei et al., 2021) به طور مشابه، در پژوهشی نشان داده شد که اتصال ذرات اکسید سیلیسیم<sup>۶</sup> به الیاف پنبه از طریق روش سل-ژل<sup>۷</sup> و سپس اصلاح آنها با تری کلروسیلان اکتا دسیل<sup>۸</sup>، منجر به تولید یک جاذب فوق‌آب‌گریز برای جذب روغن شد که حتی پس از ده چرخه، ظرفیت جذب بالای خود را حفظ کرد و شش برابر بیشتر از پنبه خام روغن جذب کرد (Gupta et al., 2022). این یافته‌ها نشان می‌دهند که اصلاحات ساده می‌توانند جاذب‌های دوستدار محیط‌زیست تولید کنند که به عنوان جایگزین‌های قابل قبول برای الیاف مصنوعی و سایر روش‌های پرهزینه پاکسازی نشت روغن عمل کنند. این نوع جاذب‌ها نه تنها هزینه‌های مربوط به پاکسازی را کاهش می‌دهند، بلکه به کاهش تأثیرات زیست محیطی ناشی از استفاده از مواد شیمیایی مضر نیز کمک می‌کنند (Silva et al., 2023; Periyasamy et al., 2022). علاوه بر این، بتنویت و زغال‌سنگ به حاطر ظرفیت‌های بالای جذب، در دسترس بودن و هزینه مؤثرشان به عنوان گزینه‌های محبوب برای پاکسازی محیط زیست شناخته می‌شوند (Mohammadi et al., 2018). محققان نشان دادند که یک ترکیب کم‌هزینه بر پایه فیبر وئین ابریشم و بتنویت به طور مؤثری فلزات سنگین مانند سرب<sup>۹</sup>، کادمیوم<sup>۱۰</sup>، جیوه<sup>۱۱</sup> و کروم<sup>۱۲</sup> را جذب می‌کند. این مطالعه بر قابلیت‌های جاذب‌های طبیعی و ترکیبی، در حذف آلاینده‌های خطرناک تأکید دارد و نشان می‌دهد که این مواد می‌توانند به عنوان راهکارهای اقتصادی و کارآمد در تصفیه محیط مورد استفاده قرار گیرند (Zia et al., 2019). بتنویت ارگانوکلاها در جذب روغن از آب عملکرد فوق العاده‌ای نشان داده‌اند و توانسته‌اند به تعادل در کمتر از یک ساعت دست یابند (Emam, 2013). به عنوان نمونه در گزارش دیگری که از بتنویت ارگانو برای حذف روغن استفاده کردند و به ظرفیت جذب حداقلی ۹۸ میلی‌گرم بر گرم دست یافتند. زغال‌چوب فعال، که برای اصلاح سطوح پنبه به منظور

جذب روغن استفاده می‌شود، عملکرد قابل قبولی را در شرایط مختلف محیطی نشان داده و تغییرات pH و شوری تأثیر کمی بر آن دارند (Motawie et al., 2014). مواد مزومتخلخل پتانسیل زیادی برای جذب آلاینده‌ها دارند. جاذب‌های مختلفی از جمله جامدات مزومتخلخل برای حذف روغن باقی‌مانده از آب‌های تولید شده به کار می‌روند. این جاذب‌ها به دلیل ساختار تخلخلی خود می‌توانند حجم زیادی از آلاینده‌ها را جذب کنند و در نتیجه به بهبود کیفیت آب و کاهش آلودگی‌های محیطی کمک کنند (Motawie et al., 2012). علاوه پژوهشگران نشان دادند که جاذب اکسید هافنیم مزومتخلخل ساخته شده از طریق روش سل-ژل، بیش از ۹۹ درصد جذب نفت خام را در غلظت سه میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نشان می‌دهد. سرامیک ام اچ او<sup>۱۳</sup> تهیه شده پس از حذف نفت خام با کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه سلسیوس تحت شرایط محیطی بازیابی شد (Hussain et al., 2020).

از زمان کشف مواد مزومتخلخل در سال ۱۹۹۲، این مواد توجه زیادی را به خود جلب کرده و به طور گستره‌ای برای کاربردهایی مانند جاذب‌ها، حامل‌ها و کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. تحقیقات متعدد نشان داده‌اند که ساختار تخلخل این مواد، توانایی بالایی در جذب آلاینده‌ها و ارائه عملکرد بهتر در واکنش‌های کاتالیستی دارد (Kresge et al., 1992; Beck, et al., 1992; Mbaraka et al., 2006; Huang et al., 2003; Drese et al., 2009).

مبتنی بر سیلیکا وابسته بوده است که می‌تواند پیشرفت آن‌ها را محدود کند. علاوه بر این، شرایط خاص ساخت و تهیه مورد نیاز برای برخی از مواد مزومتخلخل ممکن است با اهداف پایداری تضاد داشته باشد. بنابراین، گسترش توسعه ترکیب‌هایی با ویژگی‌های مزومتخلخل با استفاده از مواد ساده و شرایط غیرخشن می‌تواند راه حلی مقیاس‌پذیر و عملی برای کاربردهای مختلف فراهم کند. ایزوترم بی‌جی اچ یکی از روش‌های متداول برای تحلیل و تعیین توزیع اندازه منافذ مواد مزومتخلخل است. این روش برای تعیین ویژگی‌های مواد بر اساس فرآیند جذب و دفع گاز در ساختارهای تخلخلی استفاده می‌شود و به ویژه برای مواد مزوپور که اندازه منافذ آن‌ها بین دو تا ۵۰ نانومتر است، مناسب است. ایزوترم بی‌جی اچ در دهه ۱۹۵۰ توسط بارت، جوینر و هالندا توسعه یافت و به دلیل توانایی آن در محاسبه اندازه و توزیع منافذ در مواد مزومتخلخل، به سرعت مورد توجه قرار گرفت.

در ابتدا، این روش بیشتر برای تحلیل کاتالیست‌ها و مواد معدنی استفاده می‌شد، اما امروزه در زمینه‌های گستره‌تری مانند نانوذرات، زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی<sup>۱۴</sup> کاربرد دارد. همچنین در گزارشات به روز زیادی از آن برای تخمین و تحلیل رفتار جاذب

استفاده شده است (Hasish et al., 2025). به عنوان مثال چارچوب‌های فلزی-آلی مس ترفتالات که با استفاده از حلول‌های یوتکنیک عمیق مبتنی بر سوربیتول و کولین کلرید برای حذف متیلن بلو سنتز شده و کار گرفته شدند با این آنالیز مورد بررسی قرار گرفته اند (Mertsoy et al., 2025). گستردگی استفاده از این آنالیز در مورد انواع مواد جالب توجه است و آن را به تکنیک مشخصه یابی عمومی برای رفتار جاذب تبدیل می‌کند. استفاده آن برای جاذب‌هایی مبتنی بر پوست برخی میوه‌های طبیعی از آن جمله است (Tolkou et al., 2024).

همان‌گونه که تست‌های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس<sup>۱۵</sup>، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۱۶</sup>، تجزیه و تحلیل حرارتی<sup>۱۷</sup> و طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی<sup>۱۸</sup> در پژوهش قبلی ما نشان داد، پنهه‌های پوشش داده شده با چارکل و بتونیت با موفقیت سنتز شد. همچنین مطالعات سیتیکی جذب نشان دادند برای پنهه چارکل ۷۶/۷ درصد و برای پنهه بدون پوشش، ۴۹/۵ درصد افزایش جذب لکه‌های نفتی را بعد از ۲۰ دقیقه نشان داد. همچنین سیتیک جذب برای پنهه از نفوذ درون ذره‌ای با  $R^2$  معادل ۹۸/۷۴، برای پنهه بتونیت شبه مرتبه دوم  $R^2$  معادل ۹۸/۹۴ و برای پنهه چارکل مدل شبه مرتبه اول با  $R^2$  معادل ۹۶/۱۱ را نشان داد (Zibaei et al., 2024). این نشان می‌دهد هر مرحله از پوشش‌ها میتواند در مکانیسم و راندمان جذب تا مقدار زیادی تفاوت ایجاد کند و همچنین می‌تواند سیستم‌های طبیعی بر پایه شیمی سبز برای حذف آلاینده‌های نفتی ایجاد کند. مشخصاً در ادامه روند تحقیقات خود در این پژوهش با آنالیز اختصاصی بی‌جی‌اچ همبستگی نتایج عملی را با این آنالیز نشان دادیم. این وابستگی نشان دهنده‌ی کارآمد بودن آنالیز بی‌جی‌اچ در این سیستم است و با پتانسیل جذب نمونه رابطه مستقیم دارد.

## ۲. مواد و روش‌ها

مقدار جرمی یکسان از نمونه‌های از پیش تهیه شده پنهه، پنهه.چارکل و پنهه بتونیت طبق روش قبلی ما آماده شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی<sup>۱۹</sup> با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر بیوتک سینرژی اچ چهار<sup>۲۰</sup> برای بدست آوردن درصد حذف آلودگی نفتی

ثبت شد. تعیین توزیع و اندازه منافذ با استفاده از روش بی جی اچ و دستگاه بی ای ال لیزر پر مینی دو ساخت ژاپن<sup>۲۱</sup> انجام شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. راندمان حذف

مقدار یک گرم از هر سه جاذب به ظرف آبی حاوی ۶۴/۴ میلیگرم در لیتر آلودگی نفتی اضافه شد و تحت چرخش قرار گرفت. این مقادیر ۲۰ برابر به نسبت بهینه‌سازی‌های های قبلی بیشتر شد. سپس مانند پژوهش قبل، در در فواصل پنج دقیقه ای تا نهایتاً ۲۰ دقیقه، درصد غلظت جذب شده طی معادله زیر محاسبه گردید. که در آن  $C_0$  و  $C_t$  به ترتیب نشان‌دهنده مقدار اولیه و نهایی روغن هستند.

$$(1) \%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

همچنین حداکثر جذب در ۳۹۳ نانومتر اندازه‌گیری شد. تفاوت نسبت کاهش شدت طیف یو وی<sup>۲۲</sup> با مقدار آلودگی نفتی حذف شده از محیط آبی میزان ماده جذب شده را نشان می‌دهد. موم پنبه ماده مهمی است که ممکن است تعامل غیرقطبی با ترکیبات آلی مانند هیدروکربن‌ها را تسهیل کند. در الیاف پنبه خام، جزء اصلی سلولز است که ۹۰ تا ۹۵ درصد وزن الیاف خشک را تشکیل می‌دهد. اجزای باقیمانده ناخالصی‌هایی مانند مواد پروتئینی، ۱-۰/۳ درصد موم، ۱/۲-۰/۷ درصد پکتین و مقادیر کمی اسیدهای آلی و مواد معدنی مولد خاکستر هستند (Carmody et al., 2007).

با این حال، پنبه‌های پوشش داده شده به دلیل افزایش برهمکنش‌های آبگریز به نسبت پنبه خام، میل بیشتری به جذب نمونه‌ها نشان دادند. این مقدار با درصد زیادی تشابه برای پنبه ۱۲/۷۳ درصد، پنبه چارکل ۸۷/۹۴ درصد و برای پنبه بتونیت ۵۹/۴ درصد گزارش شد. تشابه داده‌های این آزمایش در ابعاد بالاتر تکرار پذیری سیستم را نشان میدهد که پتانسیل قابل توجهی را برای افزایش مقیاس ارایه میدهد. این مقادیر جذب، راندمان حذف خوبی را از خود نشان میدهند. این مقادیر برای جاذب برتر یعنی پنبه چارکل به خوبی با سایر گزارش‌های به روز قابل مقایسه است. شین و همکاران در مطالعه‌ای که الیاف پنبه را با سی هجدۀ<sup>۲۳</sup> پوشش داده بودند، توانستند ۴۹ درصد میزان جذب پنبه را افزایش دهنند (Shin et al., 2020). همچنین چن و همکاران

در گزارش دیگری که سطح پنه را با نانوذرات سیلیس اصلاح کرده بودند توانستند جذب را از ۴۲ درصد به ۷۱ درصد برسانند.

مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد چارکل و حتی بتونیت پوشش‌های قابل قبولی برای بهبود جذب آلودگی نفتی به حساب

می‌آیند (Chen et al., 2020).

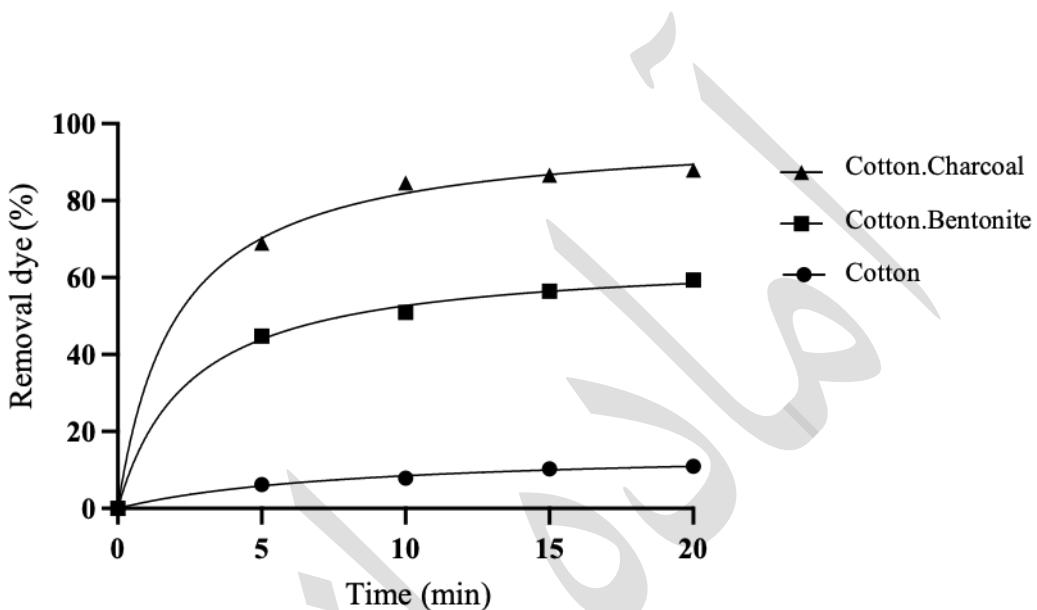


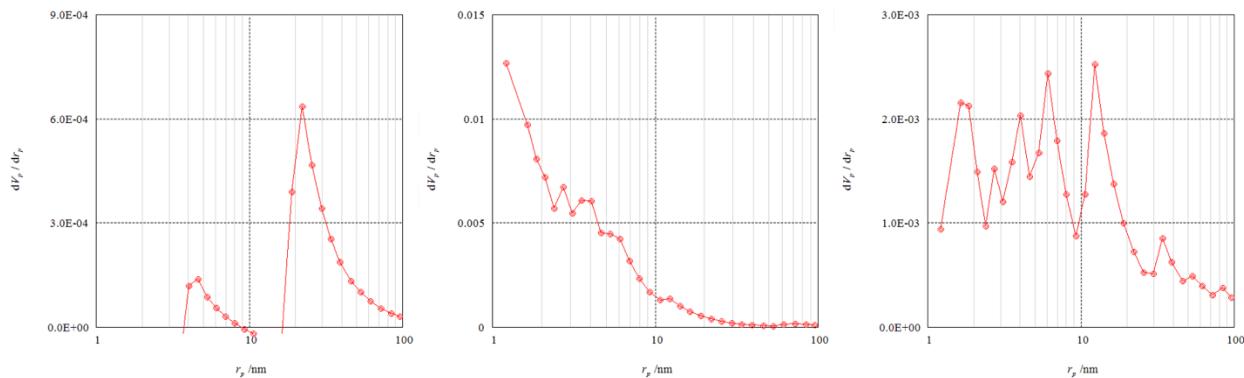
Figure 1. Oil contaminant adsorption percentage over time

### BJH ۳.۲. ارزیابی

روش بی جی اچ بر اساس تئوری تراکم و تخلیه موئینگی<sup>۴</sup> عمل می‌کند. به عبارت دیگر، این روش از تغییرات فشار بخار و حجم جذب شده در فرآیند جذب و دفع گاز استفاده می‌کند تا ویژگی‌های منافذ را محاسبه کند. این روش به طور خاص، برای بررسی منافذ در محلوده مزوپورها کاربرد دارد، اما برای منافذ میکرопور و ماکرопور ممکن است دقت کمتری داشته باشد. در فرایند تراکم موئینگی، گاز نیتروژن در دمای بسیار پایین وارد ماده شده و درون منافذ تراکم می‌یابد. این تراکم در فشارهای مختلف اتفاق می‌افتد و حجم جذب شده در هر فشار نسبی ثبت می‌شود پس از تراکم گاز درون منافذ، فرآیند تخلیه یا دفع نسبی مختلف می‌شود. با کاهش فشار، گاز از درون منافذ تخلیه می‌شود و این تغییرات حجم گاز باعث به دست آوردن اطلاعاتی درباره آغاز می‌شود. با کاهش فشار، گاز از درون منافذ تخلیه می‌شود و این تغییرات حجم گاز باعث به دست آوردن اطلاعاتی درباره اندازه و توزیع منافذ می‌شود (Villarroel-Rocha et al., 2014; Hayati-Ashtiani, 2011). ایزوترم بی جی اچ از معادله کلوین برای محاسبه اندازه منافذ استفاده می‌کند. این معادله رابطه بین فشار نسبی و اندازه منافذ را تعیین می‌کند.

$$(2) r = \frac{2\gamma V}{RT \ln(\frac{P_0}{P})} + t$$

در این فرمول،  $P$  فشار نسبی گاز جذب شده،  $P_0$  فشار بخار اشباع گاز،  $T$  دما،  $R$  ثابت گازها،  $V$  حجم مولی گاز،  $\gamma$  کشش سطحی گاز نیتروژن،  $t$  ضخامت لایه جذب شده و  $r$  شعاع منفذ میباشد (Bardestani et al., 2019). داده های دیگر نیز با شعاع منافذ قابل محاسبه هستند. برای انجام تست، ابتدا نمونه ای از ماده مورد نظر در خلا و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد کاملاً خشک و آماده شد. سپس نمونه ها در دستگاه قرار داده شد و گاز نیتروژن به طور کنترل شده ای وارد سیستم شد. سپس حجم گاز جذب شده و دفع شده در فشارهای مختلف ثبت شد. با استفاده از داده های جذب و دفع، نمودارهای زیر به دست آمد که رابطه بین فشار نسبی و حجم گاز جذب شده را نشان می دهند. همچنین مقادیر مربوط به شعاع، مساحت سطح و حجم منافذ در جدول زیر خلاصه شده اند.



**Figure 2.** Pore size distribution plots based on the BJH method

**Table 1.** BJH analysis values for cotton, cotton.bentonite, and cotton.charcoal

Pore-related quantities	Cotton	Cotton .bentonite	Cotton .charcoal
Volume [cm^3 g^-1]	1.2288E-02	6.5948E-02	6.5575E-02
Radius [nm]	22.07	1.21	12.24
Surface area [m^2 g^-1]	0.4494	35.368	10.896

محور عمودی نمودارها نشان می‌دهد در هر بازه شعاع مشخص، چه حجمی از منافذ وجود دارد. محور افقی نیز اندازه منافذ را از کوچک به بزرگ نشان می‌دهد. آنچه از این توضیحات بر می‌آید مشخص میکند که با افزودن چارکل به سطح پنه، پراکنده‌گی منافذ کوچک‌تر در نمونه بیشتر می‌شود و گستره‌ای از اندازه‌های مختلف را شامل می‌شود. در صورتی که برای پنه بدون پوشش به طور واضح این پراکنده‌گی مشخص نیست. نمودار برای بتونیت نشان می‌دهد که توزیع اندازه منافذ در نمونه، گستردگی و نامتراکم است و هیچ اندازه مشخصی از منافذ غالب نیست. همچنین شکل سهمی کاهشی نشان‌دهنده توزیع یکنواخت و پراکنده منافذ است. در این حالت، تعداد منافذ به تدریج با افزایش شعاع منفذ کاهش می‌یابد، و منافذ بزرگ‌تر نسبت به منافذ کوچک‌تر کمتر هستند. به علاوه، شروع نمودار از مقادیر کوچک شعاع تا ۵۰ نانومتر، می‌تواند نشان‌دهنده این باشد که نمونه به طور عمده میکروپوری است و فقط تعداد کمی منفذ بزرگ‌تر در آن وجود دارد. این امر از روی داده‌های جدول به خوبی قابل استنتاج است. همانطور که مشخص است، شعاع نمونه پوشش داده شده با بتونیت به سمت میکروپور تمایل دارد، در صورتی که شعاع پنه و پنه. چارکل در محدوده مواد مزوپور قرار می‌گیرد. اگر چه مساحت سطح پنه بتونیت مقدار بیشتری را شامل می‌شود و حجم حفراتی تقریباً مشابه حجم حفرات پنه بتونیت دارد، اما شعاع کوچک حفرات مانع از ورود مولکول‌های نسبتاً بزرگ آلودگی‌های نفتی می‌گردد که این برداشت، کاملاً با واقعیت مطابقت دارد. نمودار چندقله‌ای پنه چارکل، بیانگر وجود گستره‌ای از حفره‌ها تا شعاع ۱۰۰ نانومتر می‌گردد که نشانگر مزوپور بودن این سیستم می‌باشد. به طور کلی پوشش چارکل روی پنه منجر به ایجاد ساختاری با حفرات مزو می‌گردد که با توجه به اندازه شعاع و مساحت حفرات مناسب، آن را به جاذب قابل قبولی برای آلودگی‌های نفتی تبدیل می‌کند.

به جهت مقایسه نتایج این پژوهش با سایر تحقیقات در تحقیقی نشان داده شد که درصد حجم مزوپور در بایوچار از ۹۵.۲ درصد به ۳۴.۸ درصد در طی فرآیند اصلاح با KOH کاهش یافته است. اگر چه الگوی بی‌جی اچ یکسان قبل و بعد از مودیفای به چشم نمیخورد اما درصد کاهش حجم مزوپور قابل توجه است. این در حالی است که این درصد کاهش در پژوهش پیش رو به چشم نمیخورد (Lamei et al., 2025). همچنین عملکرد جاذب در برابر نمونه واقعی برای نمونه پوشش داده شده با چارکل در مقایسه با طراحی‌های سطحی دیگر مانند استفاده از چارچوب‌های فلز-آلی از ظرفیت جذب بالاتری برخوردار است (Dalapati at al., 2021). این در صورتی است که پوشش چارکل ظرفیت جذب بالاتری را به جای  $\text{SiO}_2$  بر پایه پنه از خود نشان می‌دهد

(Wang et al., 2015). این مقایسه ها نشان میدهد نه تنها چارکل و بتونیت عوامل طراحی خوبی برای پنبه به حساب می آیند

بلکه تخمین بی جی اچ از عملکرد جاذب دقیق و جالب توجه است.

تخمین عملکرد جاذب در برابر نمونه واقعی همیشه نمیتواند پیش بینی دقیقی را ارایه دهد. به نظر میرسد همواره در صدی خطای در این مدلسازی را باید در نظر گرفت. یکی از این محدودیت ها که استفاده صرف از آنالیز بی جی اچ را با مشکل موواجه میکند فرض مکانیسمی آن است. این روش بر پایه ایزووترم واجذب است و فرض می کند که تخلیه مایع از حفرات مشابه پر شدن آنها در فرآیند جذب است، اما در برخی موارد (مانند مواد هیدروفوب یا دارای ساختار پیچیده) این فرض صحیح نیست. علاوه بر این گاهای انسداد حفرات و همگن نبودن توزیع و اندازه آن ها نیز میتواند در تخمین رفتار جاذب خطایجاد کند. به همین دلیل روش های سنتز و آماده سازی در این آنالیز از اهمیت ویژه ای برخوردار است. با تمام محدودیت هایی که ذکر شد بی جی اچ در برخی موقع میتواند تخمین خوبی از رفتار جاذب در محیط واقعی را نشان دهد.

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش سه جاذب از پیش تهیه شده پنبه، پنبه بتونیت و پنبه چارکل برای حذف آلودگی نفتی از آب استفاده شدند. بهترین میزان حذف برای پنبه چارکل با درصد ۸۷/۹۴ درصد به دست آمد که نشان دهنده عملکرد خوب این جاذب در مقابل آلودگی نفتی می باشد. استفاده از روش بی جی اچ که ابزاری قدرتمند در تحلیل ساختارهای مزو متخلخل است (با استفاده اندازه، توزیع و حجم منافذ)، نشان داد این جاذب دارای حفرات مزو بیشتری می باشد. همچنین این آزمون نشان داد جاذب هایی با اندازه های مزو، در جذب آلودگی نفتی، به نسبت جاذب با اندازه منافذ میکرو (پنبه بتونیت) عملکرد بهتری را از خود نشان میدهد. استفاده از جاذب های سبز و ارزان، و همچنین توسعه آزمون های استاندارد برای آنها میتواند منجر به استفاده گسترده تر و راحتتری از این گونه مواد در صنعت گردد.

#### ۵. پی نوشت

1 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

۲ Mesoporous materials

- ٢ Charcoal
- ٣ Bentonite
- ٤  $\text{SiO}_2$
- ٥ Sol-gel
- ٦ Octadecyltrichlorosilane
- ٧ Pb (II)
- ٨ Cd (II)
- ٩ Hg (II)
- ١٠ Cr (VI)
- ١١ MHO
- ١٢ Metal-organic frameworks (MOFs)
- ١٣ X-ray Diffraction (XRD)
- ١٤ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
- ١٥ Thermogravimetric analysis (TGA)
- ١٦ Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
- ١٧ UV-visible
- ١٨ BioTek Synergy H4
- ١٩ BEL Belsorp-mini II
- ٢٠ UV
- ٢١ C18
- ٢٢ Capillary condensation and evaporation

## ٦. منابع

- Bardestani, R., Patience, G. S., & Kaliaguine, S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., ... & Schlenker, J. (1992). A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27), 10834-10843.
- Beleño Cabarcas, M. T., Torres Ramos, R., Valdez Salas, B., González Mendoza, D., Mendoza Gómez, A., Curiel Álvarez, M. A., & Castillo Sáenz, J. R. (2024). Application of Cotton Stalk as an Adsorbent for Copper (II) Ions in Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(10), 4291.
- Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., & Kokot, S. (2007). Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*, 601(9), 2066-2076.
- Chen, C. H., Saleemi, S., Liu, X. H., Qiu, Y. P., & Xu, F. J. (2020). Hydrophobic lipophilic modified cotton fabric for oil absorption applications. *Journal of natural fibers*.
- Chowdhury, Z. Z., Zain, S. M., Khan, R. A., Arami-Niya, A., & Khalid, K. (2012). Process variables optimization for preparation and characterization of novel adsorbent from lignocellulosic waste. *BioResources*, 7(3).

- Czech, B., Shirvanimoghaddam, K., & Trojanowska, E. (2020). Sorption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto a sustainable cotton based adsorbent. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100324.
- Dalapati, R., Nandi, S., Gogoi, C., Shome, A., & Biswas, S. (2021). Metal–organic framework (MOF) derived recyclable, superhydrophobic composite of cotton fabrics for the facile removal of oil spills. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(7), 8563-8573.
- Drese, J. H., Choi, S., Lively, R. P., Koros, W. J., Fauth, D. J., Gray, M. L., & Jones, C. W. (2009). Synthesis–structure–property relationships for hyperbranched aminosilica CO<sub>2</sub> adsorbents. *Advanced Functional Materials*, 19(23), 3821-3832.
- Eilks, I., & Rauch, F. (2012). Sustainable development and green chemistry in chemistry education. *Chemistry Education Research and Practice*, 13(2), 57-58.
- Emam, E. A. (2013). Modified activated carbon and bentonite used to adsorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution. *American journal of environmental protection*, 2(6), 161-169.
- Gupta, V., Jose, S., Kadam, V., & Shakyawar, D. B. (2022). Sol gel synthesis and application of silica and titania nano particles for the dyeing and UV protection of cotton fabric with madder. *Journal of Natural Fibers*, 19(13), 5566-5576.
- Hakeim, O. A., Abdelghaffar, F., & El-Gabry, L. K. (2022). Investigation of Egyptian Chorisia spp. fiber as a natural sorbent for oil spill cleanup. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102134.
- Hashish, S. A., Kishar, E. A., Ahmed, D. A., Ragei, S. M., & Ebrahim, A. A. M. (2025). Development of moringa seed powder-modified slag geopolymers for enhanced mechanical properties and effective dye removal. *Scientific Reports*, 15(1), 9017.
- Hashish, S. A., Kishar, E. A., Ahmed, D. A., Ragei, S. M., & Ebrahim, A. A. M. (2025). Development of moringa seed powder-modified slag geopolymers for enhanced mechanical properties and effective dye removal. *Scientific Reports*, 15(1), 9017.
- Hayati-Ashtiani, M. (2011). Characterization of nano-porous bentonite (montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. *Particle & Particle Systems Characterization*, 28(3-4), 71-76.
- Huang, H. Y., Yang, R. T., Chinn, D., & Munson, C. L. (2003). Amine-grafted MCM-48 and silica xerogel as superior sorbents for acidic gas removal from natural gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(12), 2427-2433.
- Hussain, F. A., Zamora, J., Ferrer, I. M., Kinyua, M., & Velázquez, J. M. (2020). Adsorption of crude oil from crude oil–water emulsion by mesoporous hafnium oxide ceramics. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(8), 2035-2042.
- Kahraman, S., Dogan, N., & Erdemoglu, S. (2008). Use of various agricultural wastes for the removal of heavy metal ions. *International Journal of Environment and Pollution*, 34(1-4), 275-284.
- Kresge, A. C., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *nature*, 359(6397), 710-712.
- Lamei, H. R., & Khoshbouy, R. (2025). Synthesis of effective potassium-based-modified bio-carbon from date palm seed for oil spill removal. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-16.
- Mbaraka, I. K., & Shanks, B. H. (2006). Conversion of oils and fats using advanced mesoporous heterogeneous catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83, 79-91.
- Mirzaei, M. (2021). Separation of oily pollution from water and wastewater by low cost and reusable composite based on natural fibers. *Advances in Environmental Technology*, 7(2), 91-99.
- Mohammadi, A., & Ebadi, T. (2018). Effect of bentonite addition on geotechnical properties of oil-contaminated sandy soil. *Journal of Civil Engineering and Construction*, 7(4), 153-162.
- Motawie, A. M., Madany, M. M., El-Dakrory, A. Z., Osman, H. M., Ismail, E. A., Badr, M. M., ... & Abulyazied, D. E. (2014). Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers. *Egyptian journal of petroleum*, 23(3), 331-338.
- Nagy, H., Fawzy, M., Hafez, E., & Mahmoud, A. E. D. (2024). Potentials of mono-and multi-metal ion removal from water with cotton stalks and date palm stone residuals. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(28), 39849-39865.

- Periyasamy, T., Asrafali, S. P., Haldhar, R., Madhappan, S., Vanaraj, R., Raorane, C. J., & Kim, S. C. (2022). Modified cotton sponge with bio-based polybenzoxazine for plasticizer absorption and oil–water separation. *ACS Applied Polymer Materials*, 4(2), 950-959.
- Shin, Y., Han, K. S., Arey, B. W., & Bonheyo, G. T. (2020). Cotton fiber-based sorbents for treating crude oil spills. *ACS omega*, 5(23), 13894-13901.
- Silva, M. S., Frety, R., & Vidal, R. R. L. (2023). Cotton linter as biosorbent: removal study of highly diluted crude oil-in-saline water emulsion. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(2), 2111-2126.
- Tolkou, A. K., Tsoutsas, E. K., Kyzas, G. Z., & Katsoyiannis, I. A. (2024). Sustainable use of low-cost adsorbents prepared from waste fruit peels for the removal of selected reactive and basic dyes found in wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(10), 14662-14689.
- Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., & Sapag, K. (2014). Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous and Mesoporous Materials*, 200, 68-78.
- Wang, J., Geng, G., Wang, A., Liu, X., Du, J., Zou, Z., ... & Han, F. (2015). Double biomimetic fabrication of robustly superhydrophobic cotton fiber and its application in oil spill cleanup. *Industrial Crops and Products*, 77, 36-43.
- Yilmaz Mertsoy, E. (2025). Energy-Efficient Synthesis of Copper Terephthalate Metal–Organic Frameworks Using Sorbitol and Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents for Methylene Blue Removal. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 1-14.
- Zia, Q., Tabassum, M., Gong, H., & Li, J. (2019). A review on chitosan for the removal of heavy metals ions. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 12(3), 103-128.
- Zibaei, S., Tabatabaei Ghomsheh, S. M., Mirzaei, M., & Azimi, A. (2024). Modified Cotton Sorbent for Removing Crude Oil Pollution From Water: Sorption Kinetic Study. *Remediation Journal*, 34(4), e21787.

## **Investigation of oil spill adsorption capacity from water by modified cotton-based mesoporous adsorbents using BJH analysis**

Authors: Saeed Zibaei<sup>1</sup>, Seyed Mostafa Tabatabaei Ghomsheh<sup>2\*</sup>, Masoumeh Mirzaei Ghale Ghobadi<sup>3</sup>, Alireza Azimi<sup>4</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Email: s.zibaei@gmail.com. ORCID: 0009-0007-8942-2240

2. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Email: sm.tabatabeeghomsheh@gmail.com. ORCID: 0000-0003-4124-1279

3. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Email: mirzaei\_fateme@yahoo.com ORCID: ORCID: 0009-0005-0598-7881

4. Department of Chemical Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University, Mahshahr, Iran.

Email: alireza\_azimi550@yahoo.com. ORCID: 0000-0003-2321-5542

\* Corresponding author: Seyed Mostafa Tabatabaei Ghomsheh

Email: sm.tabatabeeghomsheh@gmail.com

### **Abstract**

Sustainable chemistry and green chemistry are now integral components of environmentally-friendly materials science, pollution adsorption studies, and particularly research on oil pollutants. Mesoporous materials currently play a significant role in water purification, and extensive research is being conducted to analyze and characterize these materials' pore size distribution, from laboratory experiments to industrial applications. The Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method is one of the most widely used approaches for this purpose. In this study, we investigated cotton-based sorbents modified with charcoal and bentonite. The results revealed that these sorbents have mesoporous characteristics, and their pore size distribution is significantly correlated with the actual sample's oil contaminant removal efficiency in an aqueous environment. These findings provide valuable insights into the design and optimization of mesoporous sorbents for practical applications. Moreover, the BJH analysis serves as an accurate criterion for oil contaminant adsorption in such systems. This study marks an important step towards the development of cost-effective, eco-friendly methods for oil pollutant purification from water using green mesoporous materials.

Keywords: *Bentonite, Charcoal, Oil pollutants, Water purification,*