

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

BJH

نویسندگان

سعید زیبایی^۱، سید مصطفی طباطبایی قمشه^{۲*}، معصومه میرزایی قلعه قبادی^۳، علیرضا عظیمی^۴

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 مزوپوری 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 ویژه ای 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^۱ یکی از روش‌های متداول برای تحلیل و تعیین توزیع اندازه منافذ مواد مزومتخلخل^۲ 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 پنبه که با چارکل^۳ و بنتونیت^۴ اصلاح سطحی شده اند مورد بررسی قرار گرفتند. ایزوترم‌های این جاذب‌ها نشان داد که در درجه اول خواص حفرات به مواد مزومتخلخل تعلق دارد و در درجه دوم اندازه منافذ کاملاً با میزان حذف نمونه حقیقی آلودگی نفتی در محیط آبی در تعامل است. یافته‌های ما بینش‌های ارزشمندی در زمینه طراحی و بهینه‌سازی جاذب‌های مزومتخلخل برای کاربردهای عملی ارائه می‌دهند و نشان می‌دهند در این سیستم‌ها میتوان از آنالیز بی جی اچ به عنوان یک معیار دقیق برای جذب آلاینده‌های نفتی استفاده کرد. این مطالعه گامی مهم به سوی توسعه روش‌های مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست برای پاکسازی آلودگی از آب با استفاده از مواد مزومتخلخل سبز است.

کلید واژه‌ها: آلاینده‌های نفتی، بنتونیت، تصفیه آب، چارکل

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 منشأ طبیعی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ویژگی‌ها، پنبه را به گزینه‌ای ایده‌آل برای استفاده در کاربردهای مختلف از جمله جذب مواد آلاینده 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 اصلاح‌شده 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 اصلاح‌شده 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 ۸۰ درصد افزایش دهد، که در این آزمایش از دوز $1/0$ گرم و غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر استفاده شد (Kahraman et al., 2008). علاوه بر این، مطالعه‌ای نشان داد که بیوچار^۹ 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 به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای حذف مس و سایر فلزات سنگین از محلول‌های آبی نشان می‌دهند. همچنین، چندین گزارش بر استفاده گسترده از پنبه، زغال‌سنگ و بنتونیت به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای آلودگی‌های نفتی تأکید دارند. به‌عنوان مثال، میرزایی و همکاران (۲۰۱۶) از الیاف پنبه‌ای 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). به‌طور مشابه، در پژوهشی نشان داده شد که اتصال ذرات اکسید سیلیسیم^۶ به الیاف پنبه از طریق روش سل-ژل^۷ و سپس اصلاح آن‌ها با تری کلروسیلان اکتادسیل^۸، 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 به‌عنوان 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، بنتونیت و زغال‌سنگ به‌خاطر ظرفیت‌های بالای جذب، در دسترس بودن و هزینه مؤثرشان به‌عنوان گزینه‌های محبوب برای پاکسازی محیط زیست شناخته می‌شوند (Mohammadi et al., 2018). محققان نشان دادند که یک ترکیب کم‌هزینه بر پایه فیبروئین ابریشم و بنتونیت به‌طور مؤثری فلزات سنگین مانند سرب^۹، کادمیوم^{۱۰}، جیوه^{۱۱} و کروم^{۱۲} را جذب می‌کند. این مطالعه بر قابلیت‌های جاذب‌های طبیعی و ترکیبی، در حذف آلاینده‌های خطرناک تأکید دارد و نشان می‌دهد که این مواد می‌توانند به‌عنوان راهکارهای اقتصادی و کارآمد در تصفیه محیط مورد استفاده قرار گیرند (Zia et al., 2019). بنتونیت ارگانوکلاها در جذب روغن از آب عملکرد فوق‌العاده‌ای نشان داده‌اند و و و توانسته‌اند به تعادل در کمتر از یک ساعت دست یابند (Emam, 2013). به‌عنوان نمونه در گزارش دیگری که از بنتونیت ارگانو برای حذف روغن استفاده کردند و به ظرفیت جذب حداکثری ۹۸ میلی‌گرم بر گرم دست یافته‌اند. زغال‌چوب فعال، که برای اصلاح سطوح پنبه به منظور

جذب روغن استفاده می‌شود، عملکرد قابل‌قبولی 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 بر 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 ام‌اچ او^{۱۳} 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 به‌طور گسترده‌ای 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). با این حال، توسعه این مواد عمدتاً به ساختارهای 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 بی‌جی‌اچ یکی از روش‌های متداول برای تحلیل و تعیین توزیع منافذ مواد مزومتخلخل است. این روش برای تعیین ویژگی‌های مواد بر اساس فرآیند جذب و دفع گاز در ساختارهای تخلخلی استفاده می‌شود و به‌ویژه برای مواد مزوپور که اندازه منافذ آن‌ها بین دو تا ۵۰ نانومتر است، مناسب است. ایزوترم بی‌جی‌اچ 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 گسترده‌تری مانند نانوذرات، ژئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی^{۱۴} کاربرد دارد. همچنین در گزارشات به روز زیادی از آن برای تخمین و تحلیل رفتار جاذب

استفاده شده است (Hasish at al., 2025). به عنوان مثال چارچوب‌های فلزی-آلی مس ترفتالات که با استفاده از حلال‌های یوتکتیک 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 at 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 از آن برای جاذب‌هایی مبتنی بر پوست برخی میوه‌های طبیعی از آن جمله است (Tolkou at al., 2024).

همان‌گونه که تست‌های مشخصه یابی پراش پرتو ایکس^{۱۵}، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۶}، تجزیه و تحلیل حرارتی^{۱۷} و طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی^{۱۸} در پژوهش قبلی ما نشان داد، پنبه‌های پوشش داده شده با چارکل و بنتونیت با موفقیت سنتز شد. همچنین مطالعات سینتیکی جاذب نشان دادند برای پنبه چارکل ۷۶/۷ درصد و برای پنبه بدون پوشش، ۴۹/۵ درصد افزایش جاذب لکه‌های نفتی را بعد از ۲۰ دقیقه نشان داد. همچنین سینتیک جاذب برای پنبه از نفوذ درون ذره ای با R^2 معادل ۰/۹۸۷۴، برای پنبه بنتونیت شبه مرتبه دوم R^2 معادل ۰/۹۸۹۴ و برای پنبه چارکل مدل شبه مرتبه اول با R^2 معادل ۰/۹۶۱۱ را نشان داد (Zibaei et al., 2024). این نشان می‌دهد هر مرحله از پوشش‌ها میتواند در مکانیسم و راندمان جاذب تا مقدار زیادی تفاوت ایجاد کند و همچنین می‌تواند سیستم‌های طبیعی بر پایه شیمی سبز برای حذف آلاینده‌های نفتی ایجاد کند. مشخصا در ادامه روند تحقیقات خود در این پژوهش با آنالیز اختصاصی بی جی اچ همبستگی نتایج عملی را با این آنالیز نشان دادیم. این وابستگی نشان دهنده‌ی کارآمد بودن آنالیز بی جی اچ در این سیستم است و با پتانسیل جاذب نمونه رابطه مستقیم دارد.

۲. مواد و روش‌ها

مقدار جرمی یکسان از نمونه‌های از پیش تهیه شده پنبه، پنبه-چارکل و پنبه بنتونیت طبق روش قبلی ما آماده شد. طیف‌های فرابنفش-مرئی^{۱۹} با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر بیوتک سینرژی اچ چهار^{۲۰} 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 لبزورپ مینی دو ساخت ژاپن^{۲۱} انجام شد.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. 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 بهینه سازی 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 نشان دهنده مقدار اولیه و نهایی روغن هستند.

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

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

با این حال، پنبه های پوشش داده شده به دلیل افزایش برهمکنش های آبگریز به نسبت پنبه خام، میل بیشتری به جذب نمونه ها نشان دادند. این مقدار با درصد زیادی تشابه برای پنبه ۱۲/۷۳ درصد، پنبه چارکل ۸۷/۹۴ درصد و برای پنبه بنتونیت ۵۹/۴ درصد گزارش شد. تشابه داده های این آزمایش در ابعاد بالاتر تکرار پذیری سیستم را نشان می دهد که پتانسیل قابل توجهی را برای افزایش مقیاس ارایه می دهد. این مقادیر جذب، راندمان حذف خوبی را از خود نشان می دهند. این مقادیر برای جاذب برتر یعنی پنبه چارکل به خوبی با سایر گزارش های به روز قابل مقایسه است. شین و همکاران در مطالعه ای که الیاف پنبه را با سی هجده^{۲۳} پوشش داده بودند، توانستند ۴۹ درصد میزان جذب پنبه را افزایش دهند (Shin et al., 2020). همچنین چن و همکاران

در گزارش دیگری که سطح پنبه 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 بنتونیت پوشش‌های قابل قبولی برای بهبود جذب آلودگی نفتی به حساب می‌آیند (Chen et al., 2020).

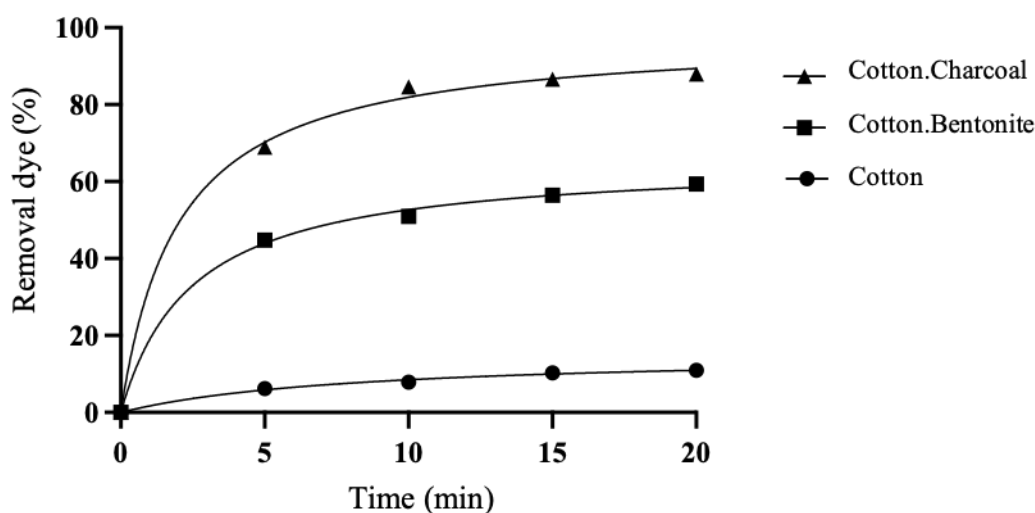


Figure 1. Oil contaminant adsorption percentage over time

۳.۲. ارزیابی BJH

روش بی جی اچ بر اساس تئوری تراکم و تخلیه موئینگی^{۲۴} 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 محدوده مزوپورها کاربرد دارد، اما برای منافذ میکروپور و ماکروپور 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 نسبی مختلف اتفاق می‌افتد و حجم جذب شده در هر فشار نسبی ثبت می‌شود پس از تراکم گاز درون منافذ، فرآیند تخلیه یا دفع 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، γ کشش سطحی گاز نیتروژن، t ضخامت لایه جذب شده و r شعاع موئینگی یا 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 خلأ 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.

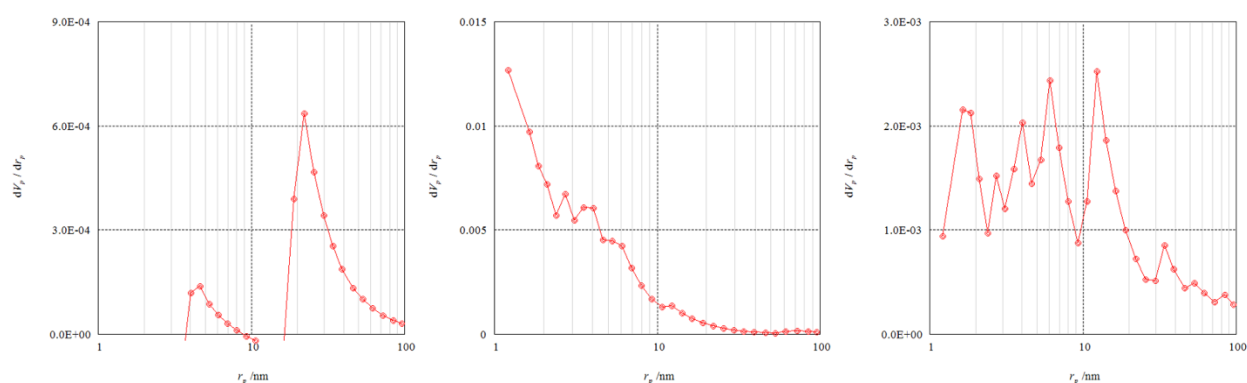


Figure 2. Pore size distribution plots based on the BJH method

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 پنبه، پراکندگی منافذ کوچک‌تر در نمونه بیشتر می‌شود و گستره‌ای از اندازه‌های مختلف را شامل میشود. در صورتی که برای پنبه بدون پوشش به طور واضح این پراکندگی مشخص نیست. نمودار برای بتونیت نشان می‌دهد که توزیع اندازه منافذ در نمونه، گسترده و نامتمرکز است و هیچ اندازه مشخصی از منافذ غالب نیست. همچنین شکل سهمی 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 پنبه و پنبه-چارکل در محدوده مواد مزوپور قرار می‌گیرد. اگر چه مساحت سطح پنبه-بتونیت مقدار بیشتری را شامل میشود و حجم حفراتی تقریباً مشابه حجم حفرات پنبه-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 پنبه-چارکل، بیانگر وجود گستره‌ای از حفره‌ها تا شعاع ۱۰۰ نانومتر می‌گردد که نشانگر مزوپور بودن این سیستم می‌باشد. به طور کلی پوشش چارکل روی پنبه منجر به ایجاد ساختاری باحفرات 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 بی جی اچ یکسان قبل و بعد از مودیفای به چشم می‌خورد 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 et al., 2021). این در صورتی است که پوشش چارکل ظرفیت جذب بالاتری را به جای SiO_2 بر پایه پنبه 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 می‌آیند

بلکه تخمین بی‌جی‌اچ از عملکرد جاذب دقیق و جالب توجه است.

تخمین عملکرد جاذب در برابر نمونه واقعی همیشه نمیتواند پیش بینی دقیقی را ارائه دهد. به نظر میرسد همواره درصدی خطا در این مدلسازی را باید در نظر گرفت. یکی از این محدودیت ها که استفاده صرف از آنالیز بی‌جی‌اچ را با مشکل مواجه میکند فرض مکانیسمی آن است. این روش بر پایه ایزوترم و جذب است و فرض می‌کند 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 گاهی انسداد حفرات و همگن نبودن توزیع و اندازه آن ها نیز میتواند در تخمین رفتار جاذب خطا ایجاد 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 بی‌جی‌اچ در برخی مواقع 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 می‌باشد. استفاده از روش بی‌جی‌اچ که ابزاری قدرتمند در تحلیل ساختارهای مزو متخلخل است (با استفاده از اندازه، توزیع و حجم منافذ)، نشان داد این جاذب دارای حفرات مزو بیشتری می‌باشد. 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. پی‌نوشت

1 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)

۲ Mesoporous materials

٣ Charcoal
 ٤ Bentonite
 ٥ SiO₂
 ٦ Sol-gel
 ٧ Octadecyltrichlorosilane
 ٨ Pb (II)
 ٩ Cd (II)
 ١٠ Hg (II)
 ١١ Cr (VI)
 ١٢ MHO
 ١٣ Metal-organic frameworks (MOFs)
 ١٤ X-ray Diffraction (XRD)
 ١٥ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)
 ١٦ Thermogravimetric analysis (TGA)
 ١٧ Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
 ١٨ UV-visible
 ١٩ BioTek Synergy H4
 ٢٠ BEL Belsorp-mini II
 ٢١ UV
 ٢٢ C18
 ٢٣ 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 CO₂ 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 Zibaei¹, Seyed Mostafa Tabatabaei Ghomsheh^{2*}, Masoumeh Mirzaei Ghale Ghobadi³, Alireza Azimi⁴

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: 0000-0003-4124-1276

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

Email: mirzaei_fateme@yahoo.com ORCID: 0009-0005-0598-7881

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

Email: alireza_azimi550@yahoo.com. ORCID: 0000-0003-2331-5542

* 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,*