

## ظرفیت جذب، روش جداسازی و تعیین غلظت MTBE در خاک رس کائولینیت آلوده به MTBE

علی تابع بردبار<sup>۱\*</sup>، فاطمه غازیانی<sup>۲</sup>، علی رئیسی استبرق<sup>۳</sup>، عبدالمجید لیاقت<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکتری سازه‌های آبی دانشگاه تهران

۲. استادیار گروه علوم دامی دانشگاه تهران

۳. استادیار گروه سازه‌های آبی دانشگاه تهران

۴. استاد گروه سازه‌های آبی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۲/۱۰ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۱/۱۴)

### چکیده

MTBE (متیل ترشیو- بوتیل اتر) یک ماده آلی اکسیژن‌دار و سمی است که امروزه به‌صورت گسترده در بنزین بدون سرب استفاده می‌شود. این ماده سمی، که آب و خاک خیلی سریع آن را جذب می‌کنند، یکی از مواد بسیار آلاینده در خاک‌ها و منابع آب زیرزمینی است. به‌منظور حذف این ماده آلاینده از خاک اولین و مهم‌ترین قدم، که هدف این تحقیق نیز هست، تعیین حداکثر ظرفیت جذب MTBE به‌وسیله خاک تحت تأثیر عوامل مؤثر بهینه و انتخاب روشی مطمئن جهت تعیین غلظت MTBE موجود در خاک است. در این تحقیق خاک رسی کائولینیت در آزمایشگاه با غلظت‌های مختلف MTBE ترکیب شد و سپس تأثیر پارامترهای مختلف- از جمله pH نمونه خاک آلوده، زمان تماس، و غلظت MTBE- بر ظرفیت جذب MTBE به‌وسیله خاک بررسی شد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده مشخص شد زمان تماس و غلظت MTBE بیشترین تأثیر را بر ظرفیت جذب MTBE خاک دارند و تغییرات pH نمونه خاک آلوده تفاوت نامحسوسی بین مقادیر ظرفیت جذب MTBE به نمونه‌های خاک آلوده ایجاد می‌کند. در نهایت، با در نظر گرفتن کلیه عوامل فوق، حداکثر ظرفیت جذب MTBE پس از اعمال شرایط مؤثر بهینه برابر با ۱٫۱۵ گرم MTBE در هر کیلوگرم خاک اندازه‌گیری شد. با توجه به اینکه خاک کائولینیت مطمئناً در روش‌های مختلف حذف MTBE از خاک، همانند سابق، استفاده خواهد شد، نتایج این تحقیق می‌تواند راهنمای بسیار مناسبی برای تحقیقات آینده در زمینه حذف MTBE از خاک کائولینیت آلوده باشد.

کلیدواژگان: دستگاه GC، رس کائولینیت، زمان تماس، ظرفیت جذب، MTBE.

### مقدمه

MTBE نوعی ترکیب شیمیایی سمی و ماده آلی اکسیژن‌دار است که از سال ۱۹۷۰، به جای سرب، به سوخت اتومبیل‌ها افزوده شد. این ماده، با اضافه شدن به بنزین، سبب افزایش عدد اکتان آن می‌شود و فرایند احتراق سوخت را بهبود می‌بخشد و بدین ترتیب مواد منتشرشده زیان‌آور موجود در گازهای حاصل از احتراق را کاهش می‌دهد.

این آلاینده با عبور جریان آب آلوده از خاک، بر اساس میزان ظرفیت خاک، جذب خاک می‌شود و یکی از مواد بسیار آلوده‌کننده خاک و منابع آب زیرزمینی است (Klinger *et al*, 2002).

استفاده از MTBE و افزودن آن به بنزین در آمریکا و اروپا از سال ۲۰۰۳، به دلیل سرطان‌زا بودن آن (US-EPA 1998) ممنوع شد (Atienza *et al*, 2005). اما در ایران هنوز مقدار

زیادی (۶٫۹ تا ۱۰٪) MTBE به بنزین افزوده می‌شود (Ghadiri *et al*, 2010). در تحقیقی در ایران از ۶۸ چاه، که در نزدیکی پمپ‌های بنزین قرار داشتند، ۸ چاه آلوده به MTBE با غلظت‌های بین ۰٫۳ تا ۱٫۷ mg/L شناسایی شدند که احتمال می‌رود مقادیر آلاینده این چاه‌ها در آینده به‌طور تصاعدی بالا برود (Kaykhahi and Mirbaloochzahi, 2008).

تا کنون تحقیقات فراوانی در زمینه حذف این آلاینده از آب انجام شده است. ساده‌ترین و مؤثرترین روش، روش جذب<sup>۱</sup> است. در این روش انتخاب یک جاذب مؤثر و تعیین شرایط بهینه برای حداکثر جذب MTBE مهم‌ترین عامل موفقیت است (Ghadiri *et al*, 2010).

Ghadiri *et al* (2010) از زئولیت اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده به‌منزله جاذب MTBE در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف این آلاینده در آب استفاده کردند و تأثیر پارامترها و شرایط مختلف-

بنابراین، مشخص شد شرایط بهینه دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب نهایی MTBE به خاک کائولینیت، که به طور وسیعی در تحقیقات پاکسازی خاک آلوده (به خصوص با روش‌های پاکسازی الکتروسینتیک و الکتروسینتیک زیستی) استفاده می‌شود، بررسی نشده است. هدف این تحقیق تعیین شرایط بهینه دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب خاک پر کاربرد کائولینیت به کمک تغییر پارامترهای مختلف- از جمله pH، زمان تماس، غلظت MTBE، غلظت خاک- بود و ارائه روشی برای جداسازی و تعیین غلظت MTBE در خاک رسی کائولینیت آلوده به MTBE.

نتایج این تحقیق می‌تواند راهنمای بسیار مناسبی در آزمایش‌های پاکسازی خاک آلوده به MTBE، به خصوص با روش‌های پاکسازی الکتروسینتیک و الکتروسینتیک زیستی، باشد.

## مواد و روش‌ها

### الف) خاک

در تحقیقات آزمایشگاهی که به منظور پاکسازی خاک آلوده، به خصوص پاکسازی الکتروسینتیک و الکتروسینتیک زیستی، انجام شده (Acer *et al*, 1992; Doosti *et al*, 2005; Shariatmadari and Falamaki, 2006; Karagunduz *et al*, 2007)، غالباً از خاک رسی کائولینیت استفاده شده است؛ به دلیل:

۱. ظرفیت نگهداری و جذب کمتر آلاینده‌ها به کائولینیت نسبت به سایر کانی‌ها (حدود 1-2 Meq/100g) و در نتیجه جداسازی سریع‌تر آلاینده‌های آلی از این نوع کانی؛
  ۲. فعالیت، قابلیت تبادل کاتیونی، و ظرفیت بافری پایین کائولینیت؛
  ۳. سطح ویژه پایین کائولینیت که فعالیت فیزیکی- شیمیایی ضعیفی از آن حاصل می‌شود؛
  ۴. کارایی بیشتر برخی از روش‌های پاکسازی، به ویژه در روش‌های الکتروکینتیک و بیوالکتروکینتیک، در خاک‌های ریزدانه رس، به دلیل باردار بودن سطح آن، به خصوص کانی کائولینیت نسبت به سایر کانی‌های دیگر رس.
- بنابراین در این تحقیق نیز از خاک رسی کائولینیت استفاده شد (Acer *et al*, 1992; Acer Alshwabkeh, 1996; Asadi *et al*, 2009). خاک کائولینیت مصرفی از منطقه زون تبریز با نام کائولینیت SZWMK1 تهیه شد. مشخصات مکانیکی خاک کائولینیت مصرفی در جدول ۱ می‌آید. همچنین نتایج آزمایش شناسایی اجزای تشکیل‌دهنده خاک و دانه‌بندی به ترتیب در جدول ۲ و شکل ۱ می‌آید.

از جمله pH، زمان، نوع جاذب- را بر پاکسازی و حذف این آلاینده از آب بررسی کردند و به نتایج پاکسازی ۸۷ درصد MTBE از آب آلوده دست یافتند.

Aivalioti *et al* (2010) و Abu-Lail *et al* (2010) با استفاده از دیاتومیت و زئولیت تحت تأثیر غلظت‌ها و زمان‌های تماس مختلف MTBE اقدام به پاکسازی آب آلوده به MTBE کردند.

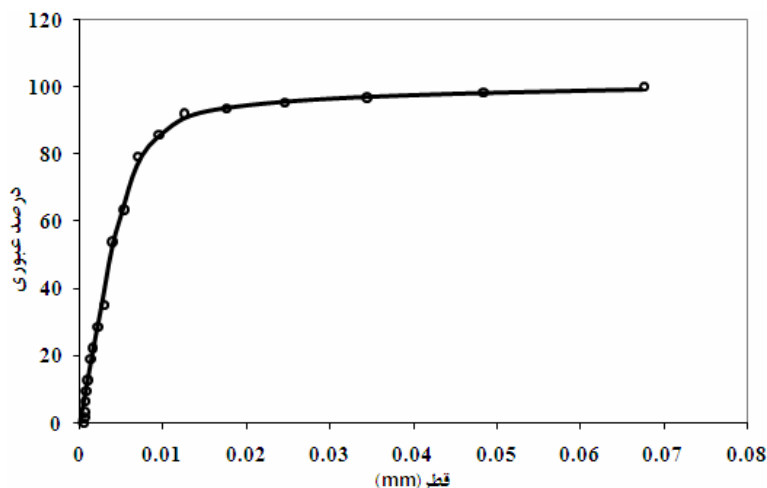
Hyun Sim *et al* (2009) از سه نوع کانی معدنی رس به مثابه جاذب MTBE و کادمیوم در محلول‌های با غلظت‌های مختلف این آلاینده‌ها در آب استفاده کردند و تأثیر پارامتر و شرایط مختلف از جمله pH، زمان، و پتانسیل زتا بر پاکسازی و حذف این آلاینده از آب را بررسی کردند و به نتایج رضایت‌بخش، به خصوص در حذف کادمیوم از آب آلوده، دست یافتند.

تحقیقات انجام شده به منظور حذف MTBE از آب آلوده بوده است و تا کنون هیچ تحقیقی در زمینه تأثیر پارامترهای مختلف در تعیین حداکثر ظرفیت جذب MTBE از سوی خاک تحت تأثیر شرایط مؤثر بهینه، که اولین و مهم‌ترین گام در استفاده از هر روش پاکسازی خاک آلوده به این آلاینده است، صورت نگرفته است.

به منظور حذف MTBE از خاک می‌توان از روش‌های مختلف- مانند شست‌وشوی خاک، دفع خاک، تصفیه بیولوژیک، الکترواسمز، یا ترکیب آن‌ها- استفاده کرد (Habibi *et al*, 2004). همچنین قبل از اضافه کردن مقادیر مختلف آلاینده به خاک در آزمایشگاه، جهت بررسی کارایی روش‌های پاکسازی، مهم‌ترین کار تعیین حداکثر ظرفیت جذب آلاینده از سوی خاک و تعیین روشی مطمئن برای جداسازی و مشخص کردن غلظت ماده آلاینده موجود در خاک است. تعیین این پارامتر کمک می‌کند تا دقت داشته باشیم غلظت ماده آلاینده اضافه شده به خاک کمتر از حداکثر ظرفیت جذب آلاینده از سوی خاک باشد؛ زیرا در غیر این صورت مقدار بیشتر آلاینده اضافه شده به خاک جذب خاک نمی‌شود و در فاز محلول باقی می‌ماند و به راحتی از خاک حذف می‌شود و مربوط دانستن این مقدار حذف شده به بازده روش پاکسازی استفاده شده باعث خطا در محاسبه بازده پاکسازی می‌شود. این آزمایش‌ها به خصوص در تحقیقاتی که به منظور پاکسازی خاک آلوده به ترکیبات نفتی، به ویژه از روش‌های کارآمد و مؤثر الکتروسینتیک و الکتروسینتیک زیستی، انجام شده بسیار ضروری است و غالباً به صورت بسیار مختصر انجام شده است (Acer *et al*, 1992; Doosti *et al*, 2005; Shariatmadari and Falamaki, 2006; Karagunduz *et al*, 2007).

جدول ۱. نتایج آزمایش‌های تعیین مشخصات فیزیکی شیمیایی و مکانیکی خاک کائولینیت

مشخصات	حد روانی (%)	حد خمیری (%)	وزن مخصوص حداکثر خشک (gr/cm <sup>3</sup> )	رطوبت بهینه (%)	چگالی ویژه	طبقه‌بندی
مقدار	۴۴٫۵	۱۵٫۴	۱٫۷۵	۱۷٫۵	۱٫۷۱	CL



شکل ۱. نمودار دانه‌بندی خاک کائولینیت مورد استفاده در آزمایش‌ها

جدول ۲. نتایج آزمایش شناسایی اجزای تشکیل‌دهنده خاک

مشخصات	L.O.I	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub>	کائولینیت	کوارتز	کلسیت	سایر
مقدار %	۹	۶۳	۲۴	۰٫۵۵	۰٫۰۴	۱٫۲	۰٫۵۵	۰٫۴	۰٫۳	--	۶۴	۲۷	۲٫۵	۶

جدول ۳. مشخصات فیزیکی و شیمیایی MTBE

مشخصات	وزن مخصوص (gr/cm <sup>3</sup> )	ثابت دی الکتریک	حلالیت در آب (gr/lit)	دمای جوش (C°)	وزن مولکولی gr/mol	نام شیمیایی	شماره محصول (Product.Nu)
مقدار	۰٫۷۴	۲٫۶	۲۶ (in 20° C)	۵۵	۸۸٫۱۵	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> O	۱۰۱۸۴۹

خاک خشک با رطوبت عادی (جاذب) با محلول‌های از پیش تهیه شده و به تعادل رسیده آب و غلظت‌های مختلف MTBE ترکیب گردید. از لحظه ترکیب خاک و محلول در بالون، این ترکیب در دستگاه Orbit Shaker با سرعت ۱۵۰ rpm چرخانده شد و پس از گذشتن زمان‌های متفاوت از فاز آبی ترکیب نمونه برداشت شد (Lawrence *et al*, 1998; Banat *et al*, 2000; Hyun Sim *et al*, 2009; Abu-Lail *et al*, 2010; Ghadiri *et al*, 2010) مقدار آلاینده جذب‌شده به خاک (q) و درصد پاک‌سازی محلول توسط جاذب (E) در روابط ۱ و ۲ می‌آید (Abdelwahab, 2007; Kumar and Kirthika, 2009; Chen *et al*, 2010; Ghadiri *et al*, 2010; Gui Chen *et al*, 2010)

$$q = \frac{(C_{in} - C_e)V}{m} \quad \text{(رابطه ۱)}$$

$$E = \frac{(C_{in} - C_e)100}{C_{in}} \quad \text{(رابطه ۲)}$$

q مقدار جذب‌شده MTBE به وسیله خاک (mg MTBE/g soil)، C<sub>in</sub> غلظت اولیه MTBE در محلول (mg/L)، C<sub>e</sub> غلظت

#### ب) ماده شیمیایی استفاده شده

ماده شیمیایی استفاده شده در این تحقیق MTBE است که از محصولات معتبر شرکت مرک آلمان با مشخصات ارائه شده در جدول ۳ تهیه شد.

#### ج) تعیین ظرفیت جذب

همان‌طور که بیان شد، مهم‌ترین اقدام قبل از انجام دادن هر آزمایش برای پاک‌سازی خاک آلوده به MTBE تعیین روشی مطمئن به منظور جداسازی و مشخص کردن غلظت MTBE موجود در خاک است. همچنین قبل از اضافه کردن مقادیر مختلف MTBE به خاک در آزمایشگاه، جهت بررسی کارایی روش‌های پاک‌سازی، مهم‌ترین کار تعیین حداکثر ظرفیت جذب MTBE به وسیله خاک است.

برای تعیین ظرفیت جذب خاک کائولینیت از آزمایش جذب<sup>۱</sup> استفاده شد. بر اساس این آزمایش مقادیر متفاوتی از

1. Adsorption Test

تعیین شده MTBE در محلول (mg/L)، V حجم محلول (L)، و m وزن خاک خشک (g) است.

به منظور تعیین غلظت MTBE موجود در فاز آبی می توان از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) استفاده کرد (Hyun Sim *et al*, 2009; Chen *et al*, 2010; Ghadiri *et al*, 2010; Aivalioti *et al*, 2010). بدین منظور باید نمونه های تهیه شده از فاز آبی ترکیب ها را به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ و با سرعت ۳۵۰۰ rpm قرار داد تا ذرات معلق در نمونه ها، که برای دستگاه GC مخرب اند، ته نشین شوند و از قسمت بالای نمونه برداشت شود تا در دستگاه GC قابل تزریق باشد.

همچنین به منظور کاهش خطای اندازه گیری MTBE به وسیله دستگاه GC در آزمایش های جذب از استاندارد داخلی<sup>۱</sup> با غلظت 2.5cc (۲ گرم) ایزووتانول در هر لیتر آب استفاده شد. بر اساس تحقیقات انجام شده در زمینه حذف آلاینده از آب، پارامترهایی همچون pH ترکیب، مقدار خاک استفاده شده، زمان تماس خاک و فاز آبی آلاینده، سرعت چرخش ترکیب، و دمای انجام دادن آزمایش روی ظرفیت جذب آلاینده از سوی خاک تأثیرگذار است (Deshmukh and Attar, 2008; Kumar and Kirthika, 2009; Ghadiri *et al*, 2010; Mise and Mahantesh, 2012). بنابراین، به منظور تعیین حداکثر ظرفیت جذب خاک با تغییر همه شرایط فوق، شرایط بهینه تعیین شد. با توجه به آزمایش ها در شرایط دمایی ثابت و استفاده از سرعت چرخش یکسان برای نمونه ها در طول آزمایش (۱۵۰ rpm)، از بررسی تأثیر این دو پارامتر روی تعیین ظرفیت جذب چشم پوشی شد.

#### آزمایش های مربوط به تأثیر مقدار خاک روی ظرفیت جذب

به منظور تعیین تأثیر مقدار خاک بر ظرفیت جذب در دمای ثابت، سرعت دوران ثابت ۱۵۰ rpm، pH ثابت برابر با ۷، و غلظت ثابت MTBE برابر با ۱۰۰ mg/L مقادیر وزنی مختلفی از خاک (۰/۵، ۱/۵، ۲/۵، ۳/۵، ۴/۵ گرم یا غلظت های ۲۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۸۰ گرم بر لیتر محلول) با ۲۵ میلی لیتر از محلول مجاور هم قرار گرفت و پس از ۲۴ ساعت دوران (زمان ثابت) نمونه گیری انجام شد و به دستگاه GC تزریق شد. در نهایت، با استفاده از رابطه ۱ مقادیر ظرفیت جذب هر نمونه تعیین گردید.

#### آزمایش های مربوط به تأثیر pH نمونه روی ظرفیت جذب

به منظور تعیین تأثیر pH نمونه روی ظرفیت جذب در دمای ثابت، سرعت دوران ثابت، ۱۵۰ rpm، و غلظت ثابت MTBE برابر با ۱۰۰ mg/L مقدار وزنی بهینه ثابت ۳/۵ گرم خاک با ۲۵ میلی لیتر از محلول مخلوط گردید. سپس با استفاده از

محلول های NaOH و HCl یک مولار نمونه هایی با pH مختلف (pH برابر ۴، ۵، ۶، ۷، ۸، ۹، ۱۰) تهیه شد و پس از ۲۴ ساعت (زمان ثابت) هم زدن مخلوط نمونه گیری انجام شد و به دستگاه GC تزریق شد. در نهایت با استفاده از رابطه ۱ مقادیر ظرفیت جذب هر نمونه تعیین گردید.

#### آزمایش های مربوط به تأثیر زمان تماس و غلظت MTBE روی ظرفیت جذب

به منظور تعیین تأثیر زمان تماس بر ظرفیت جذب (که پیش از این مقدار ثابت ۲۴ ساعت در نظر گرفته شده بود) در دمای ثابت، سرعت دوران ثابت ۱۵۰ rpm، pH بهینه ثابت برابر ۵، مقدار وزنی بهینه ثابت ۳/۵ گرم خاک با ۲۵ میلی لیتر محلول با غلظت های مختلف MTBE (۲۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ mg/L) قرار داده شد. سپس در زمان های مختلف بعد از شروع دوران (۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۸، ۲۴، ۳۰ ساعت) نمونه گیری انجام شد و در دستگاه GC تزریق شد. در نهایت با استفاده از رابطه ۱ مقادیر ظرفیت جذب هر نمونه در زمان های مختلف تعیین گردید. در بخش یافته ها و بحث تأثیر سایر پارامترها بر تعیین ظرفیت جذب بررسی می شود.

#### د) روش جداسازی و تعیین غلظت MTBE در خاک آلوده

با توجه به آنچه آمد، مشخص شد علاوه بر تعیین حداکثر ظرفیت جذب MTBE به وسیله خاک تحت تأثیر شرایط مؤثر بهینه دستیابی به روشی برای جداسازی MTBE از خاک آلوده یکی از گام های مهم و اولیه در پاک سازی خاک آلوده به MTBE است. در این تحقیق به منظور جداسازی MTBE و تعیین غلظت آن در خاک آلوده از دو روش استفاده شد. البته گفتنی است در هر یک از این روش ها مدت زمان لازم برای به تعادل رسیدن نمونه ها در نظر گرفته شد. در ادامه درباره نحوه اجرای این دو روش توضیحاتی ارائه می شود.

#### روش ۱. استفاده از استاندارد EPA

جهت استخراج مواد نفتی از خاک آلوده باید مطابق استاندارد سازمان حفاظت از محیط زیست امریکا (EPA 3550 C) عمل شود. بر اساس این استاندارد، به منظور جداسازی آلاینده آلی فرار و نیمه فرار از خاک آلوده ابتدا ۲ گرم از خاک آلوده به غلظت های مختلف MTBE با رطوبت اشباع در یک لوله آزمایش ۲۰ میلی لیتری شیشه ای قرار داده شد و سپس تا حجم ۱۰ میلی لیتر یک حلال آلی مناسب (بر اساس استاندارد EPA 3550 C) اضافه گردید. سپس به مدت ۲ دقیقه این ترکیب به وسیله پروب سونیکاتور به هم زده شد تا همگن شود. حجم ۱۰ میلی لیتر حلال در ۲ تا ۳ نوبت اضافه گردید و هر بار پس از هم زدن با دستگاه Vortex و سانتریفیوژ کردن مخلوط به مدت ۲

(شکل‌های ۲ تا ۴) و حداکثر ظرفیت جذب مشخص گردید. سپس روش‌های مختلف جداسازی MTBE از خاک آلوده بررسی شد و پس از کالیبره کردن و کنترل (شکل ۵) دقیق‌ترین روش انتخاب گردید.

همان‌طور که در شکل ۲ الف ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار یا غلظت خاک در محلول، با ثابت نگه داشتن مقدار MTBE، نیروی محرک مولکول‌های MTBE برای جذب به ازای هر مولکول خاک کم می‌شود و در نتیجه ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. این نتیجه را تحقیقات قبل نشان داده بود (Deshmukh and Attar, 2008; Ghadiri et al, 2010; Mise and Mahantesh, 2012). البته کاهش ظرفیت جذب با افزایش مقدار  $m/v$  با توجه به رابطه ۱ به راحتی استنباط می‌شود. بنابراین، در مقدار خاک نمونه برابر با ۳/۵ گرم (غلظت ۱۴۰ گرم بر لیتر) ظرفیت جذب حداقل (بهینه) ایجاد شد و پس از آن تقریباً ثابت ماند. از این رو در آزمایش‌های بعدی، برای تهیه نمونه و تأثیر سایر پارامترها، از این مقدار و غلظت خاک استفاده می‌شود.

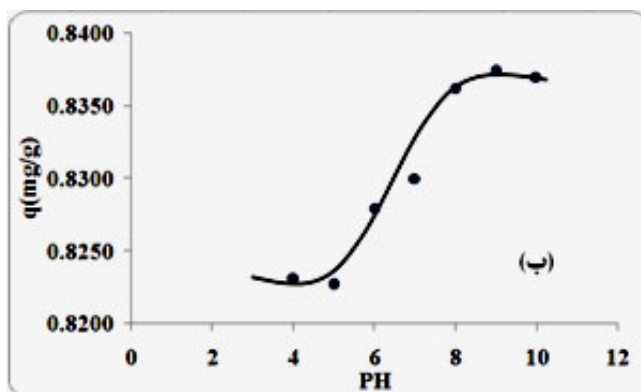
دقیقه فاز آبی خارج شد. در صورت قابل تشخیص نبودن مرز این دو فاز آبی و آلی، از ۲ گرم NaCl استفاده گردید. سپس فاز آلی در هر مرحله جمع‌آوری شد و ۲ گرم سولفات سدیم خشک بی‌آب به آن اضافه گردید تا خشک شود. در نهایت از محلول باقی‌مانده نمونه‌گیری شد و به دستگاه GC تزریق گردید.

روش ۲. استفاده از مکش نمونه خاک آلوده

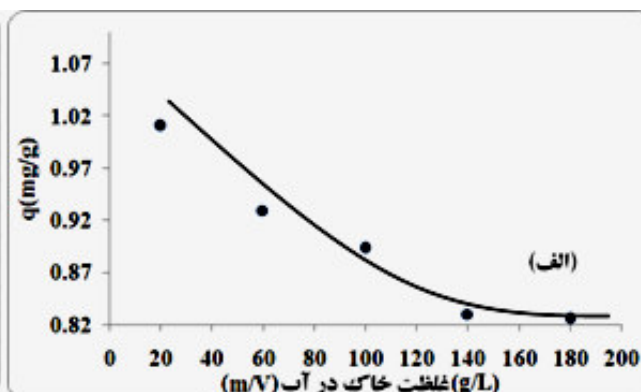
در این روش ۷۵ گرم خاک اشباع با غلظت‌های مشخص MTBE روی کاغذ صافی قیف بوخنر گذاشته شد و به وسیله پمپ خلأ تا زمانی که خاک کاملاً خشک شود خلأزایی انجام گرفت تا محلول آب و MTBE از نمونه خاک آلوده خارج شود. سپس از محلول استخراج‌شده به کمک خلأزایی نمونه برداشت شد و پس از سانتریفیوژ به دستگاه GC تزریق گردید.

## یافته‌ها و بحث

همان‌طور که بیان شد، در ادامه تأثیر پارامترهای مختلف برای بهینه کردن ظرفیت جذب MTBE به وسیله خاک بررسی شد



شکل ۲ ب. تأثیر pH نمونه بر ظرفیت جذب خاک

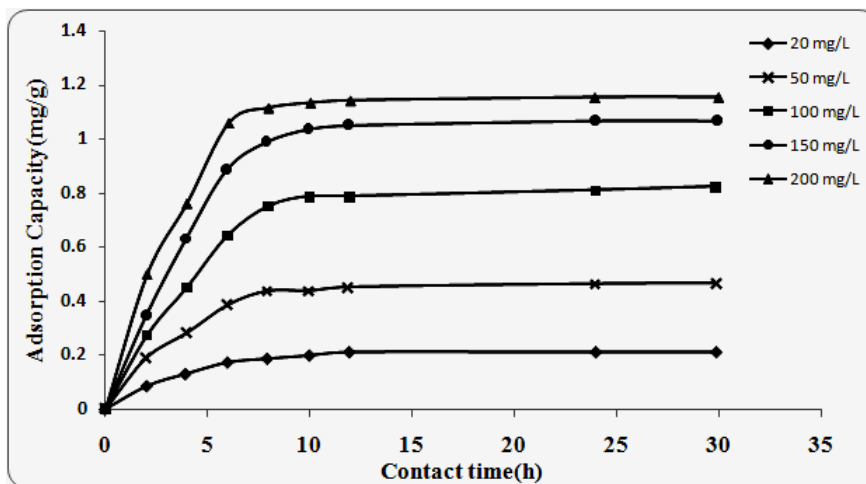


شکل ۲ الف. تأثیر مقدار یا غلظت خاک بر ظرفیت جذب

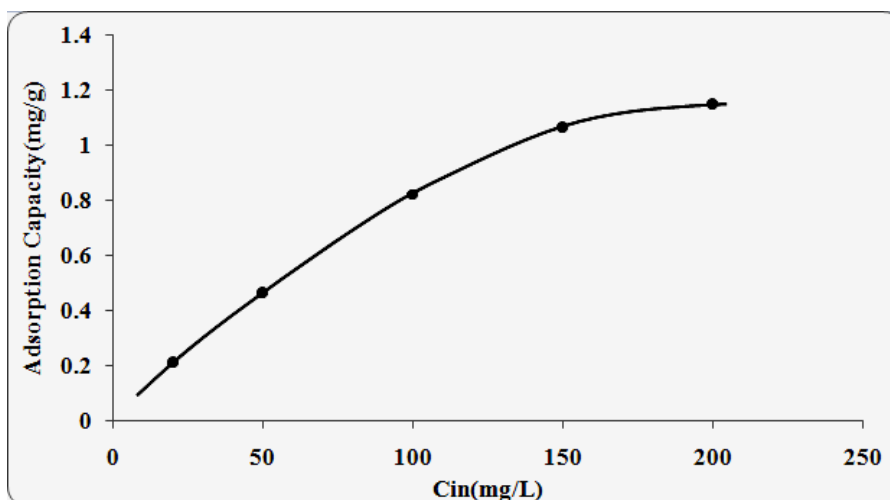
تأثیر سایر پارامترها از مقدار خاک ۳/۵ گرم و pH برابر با ۵ استفاده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۳ (تأثیر زمان و غلظت آلاینده نمونه بر ظرفیت جذب خاک) ملاحظه می‌شود، در همه نمونه‌ها، در ساعات ابتدایی تماس MTBE و خاک، شیب نمودار یا تغییرات ظرفیت جذب زیاد است که علت آن تغییر ناگهانی و برخورد بیشتر مولکول‌های MTBE و سطح ذرات خاک در ساعات ابتدایی است. اما بعد از گذشت مدت زمان حدود ۱۲ ساعت در مقادیر ظرفیت جذب تغییر چشمگیری ایجاد نشد. این نمودار نشان می‌دهد به منظور تهیه نمونه برای انجام دادن آزمایش‌های مربوط به روش‌های مختلف پاک‌سازی، به خصوص روش الکتروکینتیک، حداقل زمان لازم برای به تعادل رسیدن ترکیب آلاینده، آب، و خاک کاتولینیت برابر ۱۲ ساعت است.

شکل ۲ ب نشان می‌دهد که به رغم تفاوت بسیار کم مقادیر ظرفیت جذب بین نمونه‌های با pH مختلف، در نمونه دارای pH ۵، کمترین ظرفیت وجود دارد. تفاوت نامحسوس بین مقادیر ظرفیت جذب نمونه‌ها می‌تواند توانایی بالای ظرفیت جذب خاک استفاده شده را در برابر تغییرات pH نشان دهد. این نوع روند نیز در نتایج تحقیق Nourmoradi et al (2013) به همین صورت است. البته گفتنی است با توجه به اینکه شارژ سطحی مثبت ضعیفی که در ترکیبات غیر قطبی، مثل MTBE، وجود دارد در pH‌های کمتر به حداکثر می‌رسد، نتایج تحقیقات Ghadiri et al (2010) نشان داد با افزایش pH ظرفیت جذب MTBE به وسیله زئولیت کاهش می‌یابد؛ اما ظرفیت جذب MTBE به کانی‌های رسی، مانند بنتونیت و ورمی‌کولیت، با تغییر pH تغییرات چشمگیری نخواهند داشت (Hyun Sim et al, 2009). بنابراین در آزمایش‌های بعدی برای تهیه نمونه و



شکل ۳. تأثیر زمان و غلظت آلاینده نمونه بر ظرفیت جذب خاک



شکل ۴. مقدار جذب نهایی MTBE از سوی خاک کائولینیت

سرآغازی باشد برای استفاده از روش‌های مختلف به منظور حذف MTBE از خاک آلوده. در تحقیقات قبلی از جاذب‌های متفاوت و حتی از کانی‌های خاک رسی، از جمله بنتونیت و ورمی‌کولیت، به منظور جذب MTBE استفاده شده است (Hyun Sim *et al*, 2009). اما به این دلیل که تا کنون از خاک کائولینیت به‌منزله جاذب MTBE موجود در آب در هیچ تحقیقی استفاده نشده است، با استفاده از رابطه ۲ مقدار درصد توانایی خاک کائولینیت در پاک‌سازی آب از آلاینده MTBE محاسبه شد که در مقایسه با درصدهای پاک‌سازی، به‌وسیله جاذب‌هایی نظیر زئولیت- که در تحقیقات قبلی به‌دست آمده (Abu-Lail *et al*, 2010; Ghadiri *et al*, 2010) - بسیار کمتر است و حتی در مقایسه با کانی‌های رسی بنتونیت و ورمی‌کولیت نیز از این جهت کمتر است (Hyun Sim *et al*, 2009). این وضعیت نشان می‌دهد کاربرد خاک کائولینیت به‌مثابه جاذب MTBE از آب در مقایسه با جاذب‌هایی که تا کنون محققان مختلف از آن استفاده کرده‌اند مناسب نیست. علت آن نیز پایین بودن مقدار سطح ویژه و

در نهایت، با استفاده از مقادیر ظرفیت جذب به‌دست‌آمده از شکل ۳ برای هر یک از غلظت‌های MTBE در محلول، بعد از گذشت ۱۲ ساعت از تماس مواد با یک‌دیگر، نمودار تعیین ظرفیت نهایی جذب بر اساس شکل ۴ به‌دست می‌آید. شکل ۴ نشان می‌دهد ظرفیت جذب MTBE در ابتدا با افزایش غلظت اولیه MTBE با تغییرات زیادی بالا می‌رود. اما این تغییرات به‌تدریج کاهش می‌یابد؛ به نحوی که در غلظت‌های اولیه MTBE برابر با ۱۵۰ و ۲۰۰ mg/L این تغییرات افزایش چشمگیری نداشت و مقدار ظرفیت جذب در عدد ۱/۱۵ تقریباً ثابت شد. بنابراین، ظرفیت نهایی جذب آلاینده MTBE به‌وسیله خاک کائولینیت برابر با ۱/۱۵ گرم در هر کیلوگرم خاک است. هدف این تحقیق تعیین قابلیت استفاده از کائولینیت به‌منزله جاذب آلاینده MTBE از آب آلوده (که هدف اصلی تحقیقات انجام‌شده تا کنون بوده است) نبود؛ بلکه دستیابی به حداکثر ظرفیت جذب، زمان رسیدن به ظرفیت نهایی جذب، و بررسی پارامترهای مؤثر بر این کمیت بود تا این دستورالعمل بتواند

از دستگاه GC نتایج خوبی در بر نداشت.

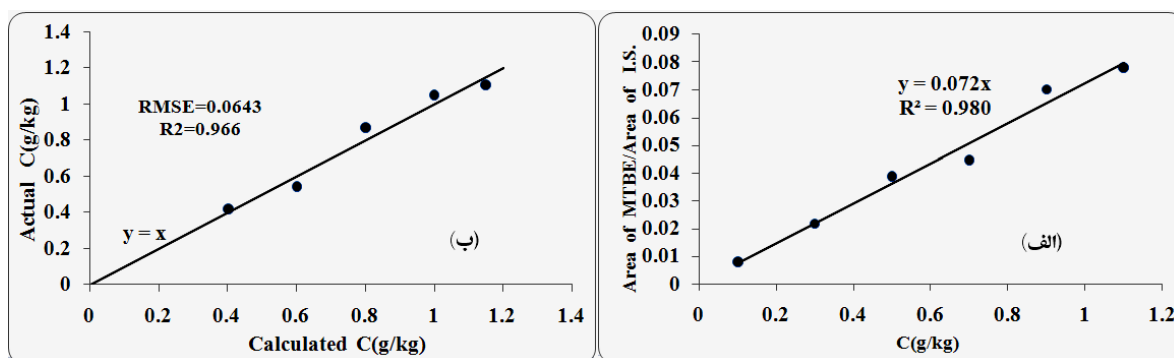
با توجه به دقیق نبودن نتایج استخراج MTBE در روش اول، به منظور جداسازی آلاینده MTBE از خاک آلوده، از روش دوم، یعنی مکش نمونه خاک آلوده، استفاده شد. ابتدا شش نمونه از خاک آلوده به MTBE (با غلظت‌های ۰٫۱، ۰٫۳، ۰٫۵، ۰٫۷، ۰٫۹، ۱٫۱) و به تعادل رسیده با پمپ خلأ تحت مکش قرار گرفت و از عصاره خارج شده نمونه‌هایی به دستگاه GC تزریق شد. سپس با توجه به نسبت سطوح زیر منحنی مربوط به MTBE و استاندارد داخلی (غلظت 1.25cc، یا ۱ گرم، ایزوبوتانول در هر لیتر آب) به دست آمده از دستگاه GC و غلظت MTBE هر نمونه نمودار شکل ۵ الف به دست آمد که یک رابطه خطی رگرسیونی به آن‌ها برازش داده شد ( $R^2=0.980$ ). گفتنی است رابطه خطی رگرسیونی شکل ۵ الف به دست آمده با روش مکش برای روش استفاده از حلال دی‌کلرومتان و سیکلوهاگزان دقت خوبی نداشت. به همین دلیل از روش قبل استفاده نشد. سپس برای اطمینان از صحت نمودار کالیبره و به منظور کنترل آن تعداد دیگری نمونه با غلظت مشخص (۰٫۲، ۰٫۴، ۰٫۶، ۰٫۸، ۱، ۱٫۱۵ mg/L) تهیه شد و مراحل آزمایش فوق برای آن‌ها تکرار گردید. در نهایت، به منظور تعیین دقت رابطه رگرسیونی، غلظت‌های واقعی نمونه‌ها در برابر غلظت‌های تعیین شده به وسیله رابطه رگرسیونی مطابق شکل ۵ ب رسم گردید؛ که از تطابق مناسبی ( $R^2=0.966$  و  $RMSE=0.0643$ ) برخوردار بود. در نهایت، استفاده از روش مکش به وسیله پمپ خلأ و کیف بوختر و تعیین منحنی رگرسیونی برای تعیین غلظت MTBE موجود در خاک بسیار مؤثرتر به نظر آمد.

ظرفیت تبادل کاتیونی خاک کائولینیت در مقایسه با سایر کانی‌های رسی است.

### تعیین روشی برای جداسازی و تعیین غلظت MTBE موجود در خاک آلوده

همان‌طور که قبلاً نیز بیان شد، به منظور جداسازی MTBE از خاک از دو روش استفاده شد. قبل از انجام دادن آزمایش‌های مربوط به هر یک از این روش‌ها و تعیین غلظت، باید نمونه‌ها به تعادل برسند. زمان لازم برای به تعادل رسیدن نمونه‌ها، بر اساس آنچه در قسمت قبل به دست آمد، برابر با ۱۲ ساعت مشخص شد.

در ابتدا بر اساس استاندارد EPA 3550 C و همچنین بر اساس تحقیقات قبلی (Doosti et al, 2005; Usefi Kebria et al, 2006) که از حلال دی‌کلرومتان جهت استخراج و جداسازی مواد نفتی از خاک استفاده شده بود، از این حلال جهت استخراج MTBE از خاک استفاده شد. نکته قابل توجه در استفاده از این حلال جهت استخراج و تعیین غلظت MTBE این بود که منحنی مربوط به آلاینده MTBE در نمودار خروجی دستگاه GC قابل تشخیص نبود. یکی از دلایل این اتفاق می‌تواند غلظت بالای حلال دی‌کلرومتان در مقایسه با MTBE باشد. همچنین، از آنجا که زمان بازداري این دو ماده آلی به هم نزدیک است پیک حلال دی‌کلرومتان کاملاً پیک MTBE را می‌پوشاند. سپس سعی شد از حلال مناسب دیگری استفاده شود. بدین ترتیب از سیکلوهاگزان استفاده گردید که به رغم قابل تشخیص بودن پیک MTBE، با توجه به تفاوت بیشتر دمای جوش سیکلوهاگزان و MTBE، نتایج استخراج و بازیابی MTBE از خاک خطی نبود و کالیبره کردن نمودار سطح- غلظت خروجی



شکل ۵ الف. تعیین رابطه رگرسیونی

شکل ۵ ب. کنترل رگرسیونی به منظور تعیین غلظت MTBE در خاک به روش ایجاد مکش

منابع آب زیرزمینی است. در ایران مقدار MTBE در آب زیرزمینی تا  $1.7 \text{ mg/L}$  نیز گزارش شده است. به منظور حذف این ماده آلاینده از خاک، با استفاده از روش‌های مختلف آزمایشگاهی، اولین و مهم‌ترین گام تعیین روش‌هایی مطمئن

### نتیجه‌گیری

MTBE ماده‌ای است سمی که امروزه به صورت گسترده در بنزین بدون سرب استفاده می‌شود. این آلاینده خیلی سریع جذب آب و خاک می‌شود و یکی از مواد بسیار آلاینده خاک‌ها و

ساعات ابتدایی است. اما بعد از گذشت حدود ۱۲ ساعت، که همان زمان تعادل است، در مقادیر ظرفیت جذب تغییر چشمگیری ایجاد نشد.

- با افزایش غلظت MTBE ظرفیت جذب در ابتدا با تغییرات زیاد افزایش یافت تا اینکه مقدار آن ثابت شد. مقدار ظرفیت جذب نهایی MTBE به وسیله خاک رسی کائولینیت ۱/۱۵ گرم MTBE در کیلوگرم خاک تعیین شد.

- استفاده از کانی رسی کائولینیت، همانند سایر کانی‌های رسی، در پاک‌سازی آب آلوده به MTBE مناسب نیست. البته بازده پاک‌سازی آب آلوده به MTBE به وسیله کائولینیت از کانی‌های رسی دیگر، مانند بنتونیت و ورمی‌کولیت، به دلیل کم‌تر بودن سطح ویژه و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک کائولینیت در مقایسه با سایر کانی‌های رسی پایین‌تر است.

- مکش نمونه خاک آلوده به MTBE با استفاده از پمپ خلأ و کیف بوختر و تعیین رابطه رگرسیون و کالیبره و کنترل کردن این رابطه در این تحقیق دقیق‌ترین روش تعیین غلظت MTBE در خاک آلوده تعیین گردید.

به منظور مشخص کردن حداکثر ظرفیت جذب MTBE توسط خاک تحت شرایط مؤثر بهینه مختلف و تعیین غلظت MTBE موجود در خاک است. در این تحقیق تأثیر پارامترهای مختلف برای بهینه کردن ظرفیت جذب MTBE توسط خاک بررسی شد و در نهایت حداکثر ظرفیت جذب مشخص گردید. سپس، با استفاده از آن مقدار، روش‌های مختلف جداسازی MTBE از خاک آلوده بررسی شد و پس از کالیبره کردن و کنترل دقیق‌ترین روش انتخاب گردید. نتایج این تحقیق به صورت زیر است:

- با افزایش pH نمونه خاک آلوده به MTBE ظرفیت جذب تغییرات بسیار کمی دارد و در pH برابر با ۵ مقدار ظرفیت جذب حداقل (بهینه) به وجود می‌آید.

- با افزایش غلظت خاک موجود در محلول حاوی MTBE ظرفیت جذب کاهش می‌یابد تا به کمترین مقدار خود در غلظت ۱۴۰ گرم بر لیتر می‌رسد.

- در ساعات ابتدایی زمان تماس MTBE و خاک کائولینیت تغییرات ظرفیت جذب زیاد است. دلیل آن تغییر ناگهانی و برخورد بیشتر مولکول‌های MTBE و سطح ذرات خاک در

## REFERENCES

- Abdelwahab, O. (2007). Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents. *Egyptian Journal of Aquatic Research*. 33(1), 125-143.
- Abu-Lail, L., Bergendahl, J. A., and Thompson, R. W. (2010). Adsorption of methyl tertiary butyl ether on granular zeolites: Batch and column studies. *Journal of hazardous materials*. 178(1-3), 363-369.
- Acer, Y. B., Alshawabkeh, A. N. (1996). Electrokinetic Remediation. I: Pilot-Scale Tests with Lead-Spiked Kaolinite. *Journal of Geotechnical Engineering, ASCE*. 122 (3), 173-185.
- Acer, Y. B., Li, h. and Gale, R. J. (1992). Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering, ASCE*. 118(11), 1837-1852.
- Aivalioti, M., Vamvasakis, I. and Gidaracos, E. (2010). BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*. 178, 136-143
- Asadi, A., Hunt, B. K., Hassim, M. M., and Shariatmadari, N. (2009). Electroosmotic phenomena in organic soils. *American Journal of Environmental Sciences*. 5(3), 310-314.
- Atienza, J., Aragon, P., Herrero, M.A., Puchades, R. and Maquieira, A. (2005). *State of the art in the determination of MTBE in natural waters and soil*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35, 317-337.
- Banat, A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. and HayJajneh, O. (2000). Adsorption of phenol by bentonite. *Journal of Environment of pollution*. 107, 391-398.
- Chen, D. Z., Zhang, J. X. and Chen, J. M. (2010). Adsorption of methyl tert-butyl ether using granular activated carbon: Equilibrium and kinetic analysis. *International Journal of Environment Science and Technology*. 7(2), 235-242.
- Deshmukh, W. S. and Attar S.J. (2008). Equilibrium analysis for batch studies of adsorption of fluoride in water using activated Alumina R and D 651-X. *International Journal of Chemical Science*. 6(4), 1900-1912.
- Doosti, M. R., Badkoubi, A., Ganjidos, H. and Shariatmadari, N. (2005). Effect of Microbial activity in increasing elimination of Lead and Petroleum materials from contaminated soils by Electrokinetic process. *Technical and Engineering journal of Modarres*. 23(1), 53-66. (In Farsi)
- Environmental Protection Agency (EPA). (2007). Ultrasonic Extraction method 3550c, Revision 3.
- Ghadiri, S. K., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasseri, S., Kazemian, H., Mesdaghinia, A. R., Nazmara, S.H. (2010). Methyl tertiary-butyl ether adsorption on surfactant modified natural Zeolites. *iranian journal of environmental health science and engineering*. 7(3), 241-252.
- Gui Chen, Y., Min Ye, W., Min Yang, X., Yue Deng, F. and He, Y. (2010). Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd(II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi,



- China. *Journal of Environment Earth Science*. 64, 329-336.
- Habibi, N., Rezaee, M. and Rahimi, GH. (2004). MTBE elimination methods in contaminated soil and water. In: *9th national congress of Iran chemistry engineering*, 24-26 Nov., Science and Technology University, Tehran, Iran, PP. 2862-2870. (In Farsi)
- Hyun Sim, J., Joon Seo, H. and Gyun Kim, C. (2009). Physicochemical characteristics for adsorption of MTBE and cadmium on clay minerals. *Journal of Environment of Earth Science*. 59, 537-545
- Karagunduz, A., Gezer, A. and Karasuloglu. (2007). Surfactant enhanced elektrokinetic remediation of DDT from soils. *Science of the Total Environment*. 385, 1-11.
- Kaykhahi, M. and Mirbaloochzahi, M.R. (2008). Direct screening of ground water samples for fuel oxygenates by headspace liquid phase microextraction-gas chromatography. *Environmental Monitoring and Assessment Journal*. 147, 211-222.
- Klinger, J., Stieler, C., Sacher, F. and Branch, H.J. (2002). MTBE (methyl tertiary-butyl ether) in groundwaters: monitoring results from Germany. *Journal of Environmental Monitoring*. 4: 276-279.
- Kumar, P. S. and Kirthika, K. (2009). Equilibrium and kinetic study of adsorption of Nickel from aqueous solution onto Bael tree leaf powder. *Journal of Engineering Science and Technology*. 4(4), 351-363.
- Lawrence, M. A. M., Kukkadapu, R. K. and Boyd, S. A. (1998). Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and tetramethylphosphonium-exchanged montmorillonite. *Journal of Applied Clay Science*. 13(1), 13-20
- Mise, Sh. R. and Mahantesh, S. (2012). Adsorption studies of Phenol on Laterite and black cotton soil. *Journal of Institution of Public Health Engineers, India*. 13(1), 11-18.
- Nourmoradi, H., Khiadani, M. and Nikaeen, M. (2013). Multi-Component Adsorption of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene from Aqueous Solutions by Montmorillonite Modified with Tetradecyl Trimethyl Ammonium Bromide. *Journal of Chemistry*. 2013, 1-10.
- Shariatmadari *et al*, N. and Falamaki, A. (2006). Effect of Soil Type in Removal of Hydrocarbons from Contaminated Clay by Electrokinetics. *International Journal of Engineering Science*. 4(17), 55-65. (In Farsi)
- Usefi Kebria, D., Khodadad, A., Ganjidost, H. and Badkoubi, A. (2009). Removal of Petroleum compounds-contaminated area by using new method of Elektrokinetic. In: *1st conference on hazardous materials transportation and their environmental impacts*. 19-20 Nov., Tehran University, Tehran, Iran, PP. 1-13. (In Farsi)