

## مقاله پژوهشی

## جذب MTBE از محلولهای آبی توسط زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانتها

رامین نبی زاده<sup>۱</sup>، امیرحسین محوی<sup>۲\*</sup>، سیدکمال غدیری<sup>۳</sup>، سیمین ناصری<sup>۴</sup>، علیرضا مصداقی نیا<sup>۴</sup>، احسان ابویی مهریزی<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup>دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۲</sup>استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات پسماند، مرکز تحقیقات محیط زیست و موسسه ملی تحقیقات سلامت دانشگاه علوم پزشکی

تهران، تهران، ایران

<sup>۳</sup>دانشجوی دکتری گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۴</sup>استاد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

<sup>۵</sup>کارشناس ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، بجنورد، ایران

\*نویسنده مسئول: تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، موسسه ملی تحقیقات سلامت

پست الکترونیک: ahmahvi@yahoo.com

وصول: ۱۳۹۱/۳/۲۸ اصلاح: ۱۳۹۱/۷/۲۳ پذیرش: ۱۳۹۱/۹/۷

## چکیده

**زمینه و هدف:** در این مطالعه توانایی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به صورت اصلاح شده با سورفکتانت، جهت حذف MTBE از محلولهای آبی در سیستم ناپیوسته مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین مقایسه‌ای نیز بین زئولیت اصلاح نشده (NMZ) و زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ) جهت حذف MTBE از محلولهای آبی صورت گرفت.

**مواد و روش کار:** در این تحقیق دو گروه زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی میانه و سمنان جهت انجام آزمایشات جذب مورد بررسی قرار گرفتند. پیش از استفاده از زئولیتها به عنوان جاذب، زئولیتها خرد و به دو سایز ریز (۰/۲۵ - ۰/۲۱ میلی متر) و درشت (۰/۸۴ - ۰/۵۹ میلی متر) الک شدند. با اندازه گیری پتانسیل تبادل کاتیونی داخلی و خارجی انواع زئولیتها، نمونه زئولیتی که دارای بالاترین پتانسیل تبادل بود، به عنوان نمونه مورد نظر برای انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

**یافته ها:** نتایج این مطالعه نشان داد، توانایی زئولیتها هنگامی که سطح آنها توسط سورفکتانتها چنانچه هگزادسیل تری متیل آمونیوم-کلراید (HDTMA-CL) و n-ستیل پیریدینیوم بروماید (n-CPB) اصلاح شوند، در جذب MTBE بطور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. خصوصاً زئولیتهای اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-CL دارای راندمان بهتری در جذب MTBE می باشند و توان دستیابی به میانگین ظرفیت جذبی برابر با ۱۳/۰۲ میلی گرم بر هر گرم و میانگین راندمان حذفی برابر با ۶۵/۱۱ درصد با غلظت اولیه MTBE برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر را دارا می باشد.

**نتیجه گیری:** با توجه به نتایج بدست آمده، زئولیتهای اصلاح شده توسط سورفکتانتها گزینه‌ای مناسب در جذب MTBE از محلولهای آبی می باشند.

**واژه های کلیدی:** کلینوپتیلولیت، زئولیت اصلاح شده، سورفکتانت، MTBE، جذب

## مقدمه

مثال غلظت های بیش از ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر در ۶۳٪ از ۴۴۵ سایت مورد آزمایش در تگزاس کالیفرنیا تشخیص داده شده است [۵]. منابع آلوده کننده آبهای زیرزمینی شامل: نشت MTBE از مخازن ذخیره کننده مواد سوختنی، روان آبهای سطحی و کشتی های نفتکش و غیره می باشد [۶].

در مطالعه ای که توسط مسعودی نژاد و خطیبی در سال ۱۳۸۱ انجام گرفت، ۳۸۴ حلقه چاه در شهر تهران از نظر حضور MTBE مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این

متیل ترشیری بوتیل اتر (MTBE) ترکیبی است که از سال ۱۹۷۰ جهت بهسوزی بنزین و کاهش ضربه در موتور خودرو جایگزین ترا اتیل سرب و مواد سمی دیگر شده است [۱]. به دلیل حالیت بالا (۴۳۰۰۰-۵۴۳۰۰۰ میلی گرم در لیتر) و ضریب هنری پایین (۰/۲۳ - ۰/۱۲ بدون بعد) MTBE قابلیت بالای انتقال پذیری و باقی ماندن در محیط زیست را دارا می باشد [۲]. حضور MTBE بارها در آبهای زیرزمینی تشخیص داده شده است [۳، ۴] برای

ترکیبات جانبی در آب آشامیدنی طی فرایندهای جذب، این روش را به یکی از مطلوبترین روش های مورد توجه در زمینه جداسازی MTBE از آب آشامیدنی تبدیل نموده است [۱۷].

زئولیتها مواد معدنی طبیعی می باشند که دارای ظرفیت تبادل کاتیونی داخلی (CEC) و ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی (ECEC) بسیار زیاد و سطح مقطع وسیعی می باشند [۱۸]. بر روی کره زمین بیش از ۴۰ نوع زئولیت طبیعی وجود دارد که در این میان یکی از معمولترین انواع زئولیتها، زئولیت کلینوپتیلولیت می باشد که دارای توانایی بسیار زیادی در جذب آلاینده های آب می باشد [۱۹، ۲۰، ۲۱]. نتایج تحقیقات بسیاری نشان میدهد که کلینوپتیلولیت جاذب خوبی برای مواد مختلف قطبی و غیر قطبی مانند هیدروکربنهای آلیفاتیک و آروماتیک، الکلهای، کتونها و موادی چون  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $Cd$ ,  $Cs$ ,  $Sr$ ,  $Mn$ ,  $As$ ,  $Cr$  می باشند [۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸]. بر اساس نتایج بدست آمده از مطالعات قبلی، زئولیتهایی که دارای سیلیس زیادی در ترکیب خود می باشند دارای توانایی جذب MTBE بیشتری نسبت به کربن فعال می باشند [۲۹، ۳۰، ۳۱].

در کشور ایران مناطقی چون میانه، طبرستان، نی باغی، غرب آبادی مریم، جنوب شرقی سمنان، منطقه طلحه (ورامین)، رودهن، طالقان، کرمان، زاهدان، فیروز کوه، علی آباد قم، کهریزک، چالوس و دماوند دارای منابع عظیم زئولیتی می باشند که می توان از آن به عنوان سرمایه عظیم ملی نام برد [۳۲، ۳۳].

از آنجایی که سطح زئولیتها دارای بار منفی می باشد، برای حذف آنیونها توسط زئولیت باید پتانسیل بار سطحی زئولیت را تغییر داد. اصلاح سطحی زئولیتها توسط موادی مانند سورفکتانتها (آمینهای چهارگانه) می تواند مشخصات سطحی زئولیتها را تغییر داده و زئولیتها را به یک ماده تعویض کننده یونی مناسب تبدیل نماید [۳۴]. سورفکتانتها می توانند بر روی سطح خارجی زئولیت یک لایه پوششی آلی بسیار پایدار تشکیل دهند. زئولیتهای اصلاح شده با سورفکتانتها کاتیونی توانایی زئولیتها در جذب آنیونها (نیترات، فسفات، آرسنات، کرومات و غیره)،

مطالعه حاکی از این مطلب بود که، مقادیر قابل اندازه گیری از MTBE در شش چاه از این منطقه وجود داشت و غلظت آن در نواحی یافت آباد و طرشت کمتر از حد استاندارد (۲۰ قسمت در بلیون)، ولی در نواحی بزرگراه آیت الله سعیدی و شهرک شریعتی بالاتر از حد استاندارد بود. اما در این گزارش آمده است که در نمونه گیری از حوزه چاههای فوق، آلودگی در حد قابل اندازه گیری نبوده است که علت آن استفاده از مواد اکسیدکننده مانند کلر در شبکه تصفیه آب ذکر گردیده است [۷].

در مطالعه دیگری که در ایران انجام گرفته است، در میان ۶۸ چاه مستقر در نزدیکی پمپهای بنزین، ۸ چاه آلوده به MTBE گزارش شده اند که غلظت آنها بین ۰/۳ الی ۱/۷ میلی گرم در لیتر بوده است [۸]. همچنین اسلامی و همکاران، غلظت MTBE در نمونه های آب زهکشی شده از جایگاه های سوخت شهر زنجان را در حدود ۱۰۰ میلی گرم در لیتر گزارش نموده اند [۹].

مهمترین دلایلی که باعث می شوند MTBE به یک عامل زیست محیطی مهم تبدیل شود شامل پتانسیل سرطان زایی برای انسان، تغییر طعم و بوی آب، حلالیت بالای آن در آب و فراریت کم آن و همچنین مشکل بودن جداسازی آن از آب می باشد. علاوه بر این مقاومت نسبت به اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه زیستی باعث تولید ترکیبات جانبی چون الکل ترشیری-بوتیل (TBA) طی این فرایندها می شود [۱۰، ۱۱، ۱۲]. به دلیل قطبیت بیشتر و ضریب هنری کمتر TBA نسبت به MTBE، حذف TBA از آب نسبت به حذف MTBE مشکل تر می باشد [۱۳]. علاوه بر این ترکیب جانبی دیگری چون برومات نیز ممکن است در طی فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی MTBE تشکیل گردد [۱۴].

EPA غلظت ۲۰-۴۰ ppb را به عنوان غلظت محدود کننده در آب آشامیدنی در نظر گرفته است [۱۵]. همچنین دپارتمان خدمات بهداشتی کالیفرنیا نیز میزان ۵ ppb را به عنوان حداکثر غلظت مجاز MTBE در آب پیشنهاد نموده است [۱۶]. روش های معمول جداسازی MTBE از آب شامل جذب توسط کربن فعال گرانوله (GAC)، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و زدایش توسط تزریق هوا به داخل آب می باشد. عدم تولید

غلظت برابر CMC و  $20 \text{ mmol/L}$  به عنوان غلظت بیشتر از CMC استفاده می‌شود [۳۹]. با این کار از زئولیت انتخاب شده سه نوع زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA-CL (SMZ#1) و SMZ#2 و SMZ#3) و سه نوع زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت n-CPB (SMZ#4 و SMZ#5 و SMZ#6) و یک نوع زئولیت اصلاح نشده (NMZ) که در مجموع هفت نوع جاذب می‌باشند، تهیه گردید. در شکل ۱ نمودار کامل مراحل تولید زئولیت‌های اصلاح شده توسط سورفکتانتها ارائه شده است.

پس از تهیه محلول MTBE با غلظت  $10 \text{ mg/L}$  (وزن مولکولی  $88/15$ ، خلوص بیش از  $99/0$ ، چگالی نسبی  $0/74$  گرم بر سانتی مترمکعب، فرمول شیمیایی  $C_5H_{12}O$ )،  $20$  میلی لیتر از این محلول در ویالهای  $50$  میلی لیتری ریخته شده و سپس به ویالهای مختلف به میزان  $0/2$  گرم از هر نوع جاذب تولید شده اضافه گردید. این ترکیب به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق ( $21/5$  درجه سانتی گراد) با سرعت  $140$  دور در دقیقه نگهداری شد، شرایطی که برای به تعادل رسیدن مناسب تشخیص داده شده است [۴۰]. سپس محلول به کمک فیلتراسیون جدا شده و غلظت MTBE باقیمانده توسط دستگاه گازکروماتوگرافی (دستگاه واریان ساخت ایتالیا مدل CP-3800) به روش Headspace، آنالیز گردید. تمامی آزمایشات دو بار تکرار شده و میانگین آن مورد تحلیل قرار گرفته است و همچنین در تمامی تستها از نمونه شاهد استفاده شده است.

در نهایت از میان جاذبهای مختلف، جاذبی که بیشترین راندمان جذب MTBE را به خود اختصاص داده بود را به عنوان جاذب نمونه برای انجام ادامه تحقیق انتخاب شد. به منظور بررسی نسبت جاذب به محلول بهینه، از میان هفت نمونه جاذب تولید شده در بالا، از جاذبی که در تست قبلی دارای بیشترین توان جذب بود، با سه نسبت جاذب به محلول  $5$ ،  $10$  و  $25$  (گرم زئولیت بر لیتر محلول MTBE) با غلظت اولیه MTBE برابر  $10 \text{ mg/L}$  تماس داده شد. در این مرحله نیز زمان تماس  $24$  ساعت، سرعت همزن  $140$  دور در دقیقه و آزمایش در دمای اتاق ( $21/5$  درجه سانتی گراد) انجام گرفت.

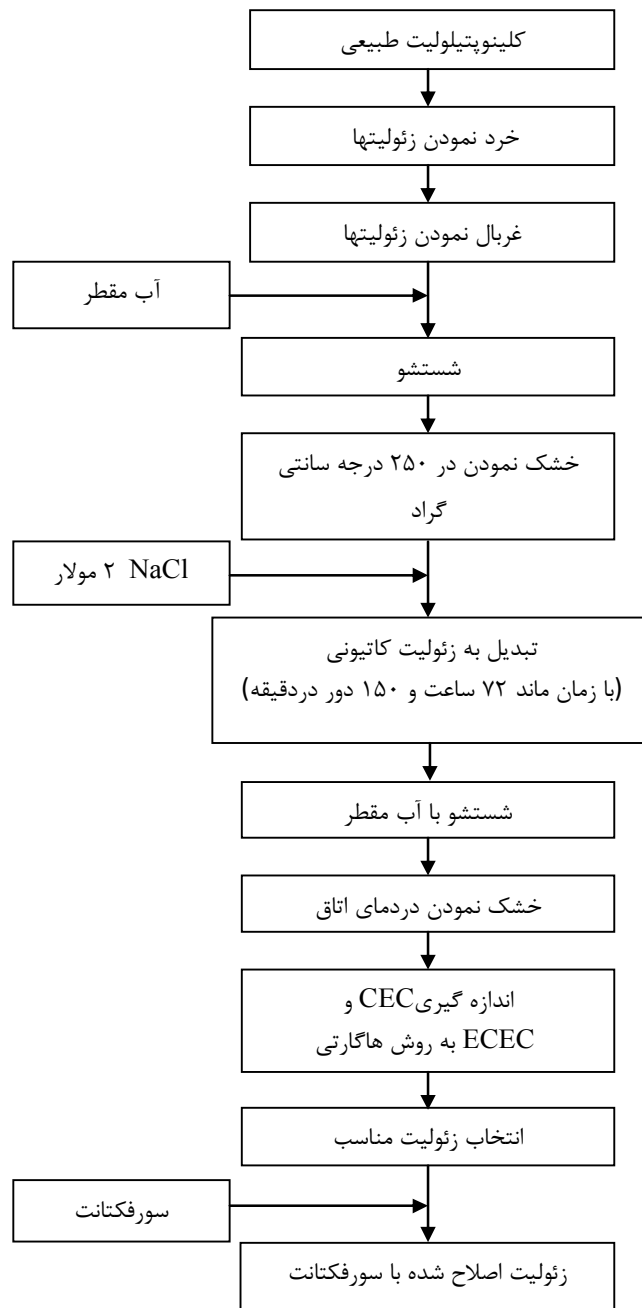
محلولهای آلی غیرقطبی و هیدروکربن های آروماتیک را نسبت به زئولیت‌های اصلاح نشده افزایش می دهند [۳۵]. در این تحقیق، توانایی جذب MTBE توسط زئولیت‌های طبیعی کلینوپتیلولیت اصلاح شده توسط دو نوع سورفکتانت (HDTMA-CL و CPB) مورد بررسی قرار گرفته است. حذف MTBE به دلیل تاثیرات این ماده بر روی آبهای زیرزمینی و زئولیت کلینوپتیلولیت به دلیل توانایی بالا در جذب آلاینده های محلول در آب انتخاب شده اند.

### روش کار

در این مطالعه از دو نوع زئولیت تهیه شده از مناطق میانه و سمنان با دو سایز  $30-20$  مش و  $70-60$  مش استفاده شد. CEC و ECEC این چهار گروه زئولیت (که بیان کننده میزان توانایی آنها در جذب مواد می‌باشد) به روش هاگارتی و بومن [۳۶] مورد اندازه گیری قرار گرفت. در میان انواع زئولیت‌های ذکر شده زئولیتی که دارای بیشترین CEC و ECEC می‌باشد برای انجام آزمایشات جذب MTBE انتخاب شد.

زئولیت منتخب جهت تشخیص نوع کریستالینیت و مقایسه با زئولیت کلینوپتیلولیت مرجع، توسط تست XRD (دستگاه پراش پرتو ایکس از شرکت شیمادزو مدل XD-5A) و XRF (دستگاه فلورسانس اشعه ایکس از شرکت آکسفورد مدل ED2000) مورد آنالیز قرار گرفت.

جهت تهیه جاذب اصلاح شده، پس از شستشوی زئولیت منتخب با آب مقطر، زئولیتها به مدت  $12$  ساعت در دمای  $250$  درجه سلسیوس جهت خشک شدن و حذف هر گونه ماده آلی جذب شده نگهداری شدند [۳۷]. سپس زئولیتها به روش جیمز و پریکرل [۳۸] به زئولیت کاتیونی تبدیل شدند. جهت اصلاح سطح زئولیتها از دو نوع سورفکتانت با نام های هگزا دسیل تری متیل آمونیوم-کلراید (HDTMA-CL) و n-ستیل پیریدینیوم بروماید (n-CPB) استفاده شد. تمامی مواد مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک خریداری شد. جهت اصلاح زئولیتها با سورفکتانتها، با در نظر گرفتن غلظت بحرانی تشکیل میسل (CMC) این دو نوع سورفکتانت که برابر  $1/8 \text{ mmol/L}$  می‌باشد از سه غلظت  $0/5 \text{ mmol/L}$  به عنوان غلظت کمتر از CMC،  $1/8 \text{ mmol/L}$  به عنوان



شکل ۱: مراحل آماده کردن زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت (SMZ<sub>S</sub>)

(سایر شرایط مشابه تست قبل بود). راندمان و ظرفیت جذب به ترتیب توسط فرمولهای زیر محاسبه گردید:

$$E = \frac{(C_{in} - C_t) \times 100}{C_{in}}$$

$$q = \frac{(C_{in} - C_t) \times V}{W}$$

در ادامه مراحل آزمایشات، از بهترین جاذب انتخاب شده و با نسبت جاذب به محلول بهینه برای به دست آوردن میانگین راندمان حذف و میانگین ظرفیت جذب MTBE با غلظت‌های مختلف (۱، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) پس از زمان تماس ۱۸ ساعت استفاده گردید

تست XRD انجام گرفته بر روی زئولیت میانه که الگوی آن در شکل ۲ نشان داده شده است بیان می‌نماید که جنس این زئولیت از نوع کلینوپتیلولیت می‌باشد. همچنین نتایج تست XRF نیز ترکیب مواد تشکیل دهنده این نوع زئولیت را به صورت: ۶۳/۱ درصد متعلق به  $\text{SiO}_2$ ، ۱۲/۶ درصد متعلق به  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ، ۴/۰۳ درصد متعلق به  $\text{CaO}$ ، ۲/۶۳ درصد متعلق به  $\text{K}_2\text{O}$ ، ۲/۶۳ درصد متعلق به  $\text{Na}_2\text{O}$ ، ۱/۶۷ درصد متعلق به  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و ۱/۱۲ درصد متعلق به  $\text{MgO}$  گزارش می‌نماید.

نتیجه راندمان جذب MTBE در شکل شماره ۳ ارائه شده است. درمیان زئولیت‌های اصلاح شده با دو نوع سورفکتانت (SMZ#1 الی SMZ#6) و یک نمونه زئولیت اصلاح نشده (NMZ)، زئولیتی که توسط سورفکتانت HDTMA-CL با غلظت ۲۰ mmol/L اصلاح شده بود (SMZ#3)، بالاترین توان جذب MTBE (حدود ۷۸ درصد) را از خود نشان داد. به همین دلیل از SMZ#3 به عنوان مناسبترین جاذب در آزمایشات بعدی استفاده گردید.

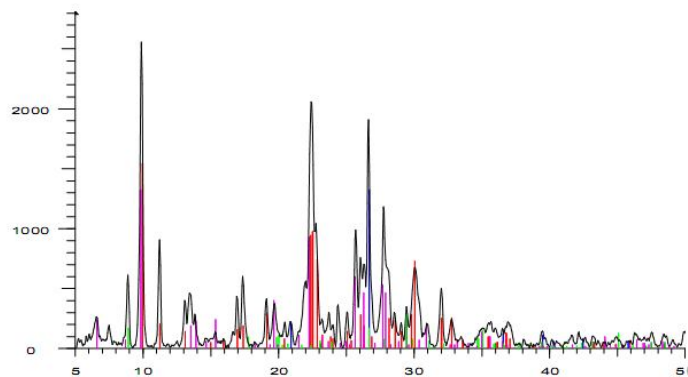
نتایج جذب MTBE توسط نسبت‌های مختلف جاذب به محلول، در شکل ۴ ارائه شده است. در این شرایط

که در این فرمولها E راندمان جذب MTBE بر حسب درصد ( $\text{C}_t$  و  $\text{C}_{in}$ ، (%)) به ترتیب غلظت اولیه و نهایی MTBE بر حسب میلی گرم در لیتر و q ظرفیت جذب MTBE بر حسب میلی گرم MTBE بر هر گرم جاذب، V حجم محلول بر حسب لیتر و W وزن خشک جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

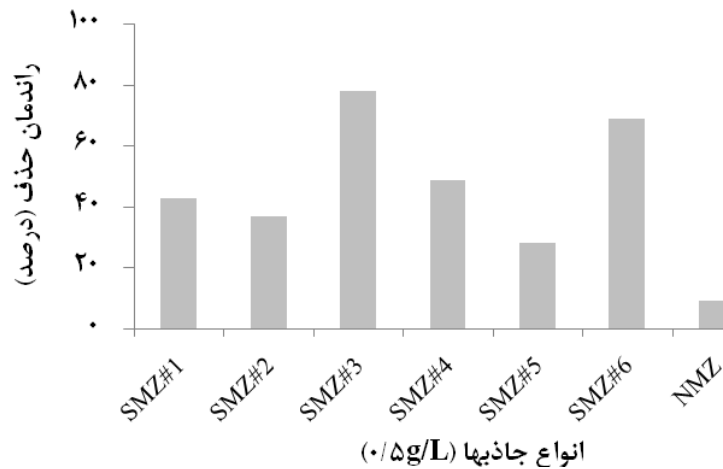
تمامی تستها به منظور کاهش خطا دو بار انجام گرفت و نتیجه اعلام شده میانگین دو تست انجام گرفته می‌باشد و از نمونه های شاهد نیز برای بررسی تاثیر عوامل مختل کننده استفاده شد.

#### یافته ها

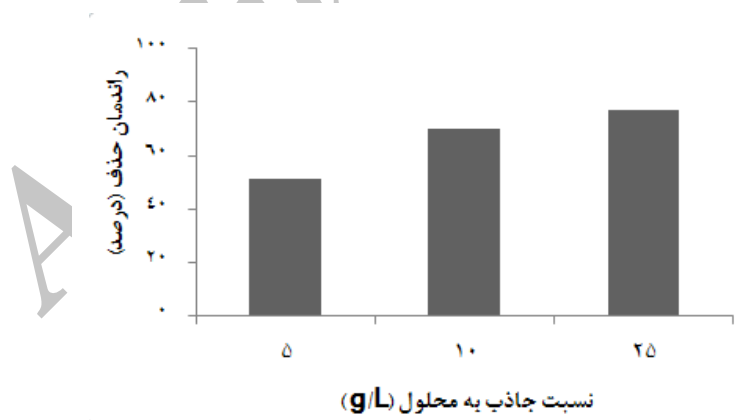
بررسی CEC و ECEC دو نوع زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی میانه و سمنان که هر کدام به دو سایز ریز (۰/۲۵ - ۰/۲۱ میلی متر) و درشت (۰/۸۴ - ۰/۵۹) الک شدند، نشان داد که زئولیت ریز میانه دارای بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی ( $3/58 \text{ Meq/g}$ ) و بیشترین ظرفیت تبادل کاتیونی خارجی ( $0/8464 \text{ Meq/g}$ ) می باشد. به همین دلیل در ادامه برای انجام آزمایشات جذب MTBE از زئولیت ریز میانه استفاده شد.



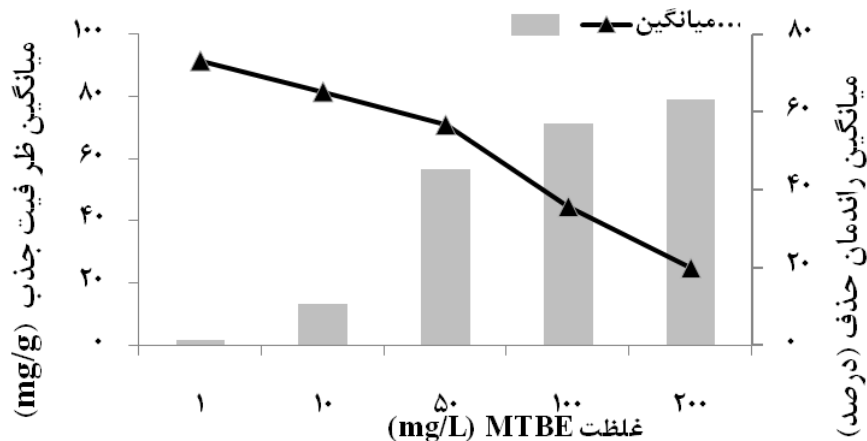
شکل ۲: الگوی XRD زئولیت میانه



شکل ۳: راندمان حذف MTBE توسط جاذبهای مختلف (غلظت اولیه MTBE 10 mg/L)



شکل ۴: راندمان حذف MTBE با نسبتهای مختلف جاذب به محلول (غلظت اولیه MTBE 10 mg/L)



شکل ۵: میانگین راندمان حذف و ظرفیت جذب MTBE توسط جاذب SMZ#3 پس از زمان تماس ۱۸ ساعت

نتایج حاصله نشان می‌دهد زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت دارای پتانسیل مناسبی در جذب ترکیب MTBE از محلول‌های آبی می‌باشند، برای مثال در شکل ۳ زئولیت‌های اصلاح شده با سورفکتانت HDTMA و n-CPB به ترتیب دارای میانگین حذف MTBE در حدود ۵۲/۶۶ و ۴۸/۵ درصد بوده‌اند. ولی در مقایسه، زئولیت اصلاح نشده تنها ۹ درصد توانایی حذف MTBE را دارا می‌باشد. در مقایسه بین دو نوع سورفکتانت HDTMA-CL و n-CPB، سورفکتانت HDTMA برای این منظور بهتر عمل می‌نماید که اختلاف در فرمول ساختاری و طول زنجیره هیدروکربنی مختلف این دو نوع سورفکتانت را می‌توان دلیل اصلی این تفاوت دانست [۴۰].

در جدول ۱ ظرفیت جذب MTBE توسط جاذب‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. در این جدول نتایج ارائه شده بر اساس غلظت MTBE اولیه برابر با ۱ میلی گرم بر لیتر می‌باشند.

همچنین نتایج این تحقیق بیان می‌نمایند که اصلاح سطحی زئولیت کلینوپتیلولیت با غلظت سورفکتانت بیشتر از غلظت CMC به دلیل تشکیل لایه دوپل سورفکتانت بر روی سطح زئولیت، پتانسیل جذب را افزایش داده و مولکول‌های MTBE در میان شاخه ای از سورفکتانتها به

راندمان جذب MTBE با نسبت جاذب به محلول ۵ g/L به میزان ۵۱/۳۵ درصد بود که با افزایش میزان نسبت جاذب به محلول به ۱۰ g/L به ۷۱/۶۴ درصد افزایش یافت، ولی با افزایش این نسبت به ۲۵ g/L، راندمان جذب تنها ۲ درصد افزایش یافت. بنابراین نسبت جاذب به محلول ۱۰ g/L به عنوان نسبت بهینه برای انجام سایر تستها انتخاب شد.

در شکل شماره ۵ میانگین راندمان حذف و میانگین ظرفیت جذب MTBE در غلظت‌های مختلف توسط جاذب SMZ#3 با نسبت جاذب به محلول بهینه (۱۰ گرم بر لیتر) ارائه شده است.

#### بحث

سنجش پارامترهای CEC و ECEC چهار نمونه زئولیت بیان کننده این واقعیت می‌باشد که با کاهش سایز زئولیتها، سایت‌های جذب بیشتری در اختیار مواد جذب شونده قرار می‌گیرد و این امر باعث افزایش ظرفیت جذب مواد می‌گردد. نتیجه تست XRD (شکل شماره ۲) که مقایسه‌ای بین زئولیت انتخابی و زئولیت مرجع می‌باشد، بیان می‌نماید که نمونه زئولیت میانه از نوع زئولیت کلینوپتیلولیت بوده و به خانواده هیولاندیت تعلق دارد. نتیجه تست XRF نیز نشان می‌دهد که زئولیت میانه به صورت عمده از کلینوپتیلولیت تشکیل شده است.

**جدول ۱:** ظرفیت جذب MTBE توسط جاذب‌های مختلف با غلظت اولیه ۱ میلی گرم بر لیتر

ظرفیت جذب (میلی گرم بر هر گرم)	رنج غلظت اولیه مطالعه شده (میلی گرم بر لیتر)	جاذب	رفرنس
۲۲/۴	۰/۱۱-۹۷/۳	آمبرزورب ۵۶۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۱
۱۵/۶	۰/۶-۲۵۰۰	آمبرزورب ۵۶۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۲
۸/۹	۱-۲۰۰۰	آمبرزورب ۵۷۲ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۲
۱۲/۶	۰/۱۱۲-۱۰۳	آمبرزورب ۵۶۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۱
۱/۶۵	۱-۵۰	آمبرزورب ۵۶۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۳
۳/۰۷	۰/۰۲-۲۵	کربن فعال (مدل فیشر)	۴۴
۳/۱	۰/۴-۳۰۰۰	فیلترزورب ۴۰۰ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۲
۳/۸	۰/۱۰۹-۱۰۵	اوپتی پور L۴۹۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۱
۲/۰۹	۰/۰۴-۹۴	اوپتی پور L۴۹۳ (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۵
۱/۹۷	۰/۱۵۵-۱۲۵	آمبرلیت ۴ XAD (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۱
۰/۱۱	۰/۳۰۹-۱۳۹	آمبرلیت ۷ XAD (نوعی جاذب سنتتیک)	۴۱
۱/۴۶	۱-۲۰۰	SMZ#3 (زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت)	همین مقاله

شده با HDTMA دارای راندمان بیشتری نسبت به زئولیت‌های اصلاح شده با n-CPB می‌باشند. راندمان جذب MTBE با افزایش غلظت کاهش می‌یابد، یعنی حداکثر راندمان جذب در غلظت‌های کم صورت می‌گیرد و بالعکس، ظرفیت جذب با افزایش غلظت MTBE افزایش می‌یابد و بیشترین ظرفیت جذب در غلظت‌های بالاتر اتفاق می‌افتد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت که زئولیت اصلاح شده با سورفکتانت به علت قیمت بسیار کم و قابلیت دسترسی فراوان در ایران در مقایسه با کربن فعال و همچنین توان دستیابی به میانگین ظرفیت جذبی برابر با ۱/۴۶ میلی گرم بر هر گرم و میانگین راندمان جذبی برابر با ۷۳/۰۴ درصد با غلظت اولیه MTBE برابر با ۱ میلی گرم در لیتر، جاذب مناسبی برای حذف MTBE محلول از آب می‌باشد

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند که از واحد پژوهش شرکت نفت و گاز پارس که از نظر مادی این پروژه را حمایت نمودند، تشکر و قدردانی نمایند.

دام می‌افتند که این مورد با نتایج مطالعات قبلی [۴۷،۴۶] نیز همخوانی دارد.

نتایج بیان کننده این مسئله می‌باشند که حذف MTBE به غلظت ورودی وابستگی زیادی داشته و با افزایش غلظت MTBE، راندمان حذف کاهش می‌یابد و بیشترین راندمان حذف در غلظت‌های اولیه پایین تر حاصل می‌شوند (شکل ۵ الف). وجود سایت‌های جذب قابل دسترس به اندازه کافی در غلظت‌های کم دلیل اصلی بالا بودن راندمان جذب در این شرایط می‌باشد و در این حالت قابلیت دسترسی سایت‌های جذب بر غلظت مولکول‌های MTBE غلبه می‌نمایند. در حالت عکس، مولکول‌های MTBE در محلول‌هایی با غلظت بالا دارای نیروی رانش بیشتری بوده و بر نیروی مقاومت انتقال جرم بین فاز جامد و محلول غلبه می‌نماید. بنابراین همانطور که در شکل ۵ ب مشاهده می‌شود، ظرفیت جذب MTBE با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد.

#### نتیجه گیری

در این تحقیق مشاهده شد که زئولیت‌های اصلاح شده به مراتب راندمان جذب MTBE بیشتری نسبت به زئولیت‌های اصلاح نشده دارند. همچنین زئولیت‌های اصلاح



## References

- Mortazavi S.B, Nikpey A, Rezaee A, Asilian H, Khavanin A, Kazemian H, Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) degradation by a microbial consortium, American journal of environmental sciences 2005; 1 (1):69-73.
- Mackay D, Shiu W, Ma K, Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals—volatile organic chemicals Chelsea, MI: Lewis, 1993.
- Klinger J, Stieler C, Sacher F, Branch H.J, MTBE (methyl tertiary-butyl ether) in groundwaters: monitoring results from Germany, J. Environ. Monit 2002 ;4 (2), 276–279.
- Schmidt T.C, Schirmer M, Weiss H, Haderlein S.B, Microbial degradation of methyl tert-butyl ether and tertbutyl alcohol in the subsurface, J. Contam. Hydrol 2004; 70 (3–4), 173–203.
- Rubin E, Ramaswami A, The Potential For Phytoremediation Of MTBE, Wat. Res 2001; Vol. 35, No. 5, Pp. 1348±1353.
- Deeb R.A, Chu K, Shih T, Linder S, Suffet I, Kavanaugh M.C, MTBE and other oxygenates: environmental sources, analysis, occurrence, and treatment, Environ. Eng. Sci 2003; 20 (5), 433–447.
- Masoudi-Nejad M, Khatibi M, Analysis of methyl tert-butyl ether in groundwater pollution in Tehran in 2002, Journal of Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran University of Medical Sciences 2004; 43:11-7 [Persian]
- Kaykhahi M, Mirbaloochzahi M.R, Direct screening of ground water samples for fuel oxygenates by headspace liquid phase microextraction-gas chromatography, Environmental Monitoring and Assessment 2008; 147: 211– 222.
- Eslami A, Nasser S, Yadollahi B, Mesdaghinia A, Vaezi F, Nabizade R, Nazmara S, Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) in contaminated water by ZnO nanoparticles, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 2008; 83: 1447–1453 [Persian]
- Leitner N.K.V, Papailhou A.L, Croue J.P, Peyrot J, Dore M, Oxidation of methyl tert-butyl ether by ozone and combined ozone hydrogen-peroxide, Ozone Sci. Eng 1994; 16 (1), 41–54.
- Mormile M.R, Liu S, Suflita J.M, Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: extrapolation of information to multiple sites and redox conditions, Environ. Sci. Technol 1994; 28 (9), 1727–1732.
- Liang S, Palencia L.S, Yates R.S, Davis M.K, Bruno J.M, Wolfe R.L, Oxidation of MTBE by ozone and peroxone processes, J. Am. Water Works Assoc 1999; 91 (6), 104–114.
- Flores A, Stocking A, Kavanaugh M, Synthetic Resin Sorbents. In: Melin, G. (Ed.), Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents, National Water Research Institute, California 2000; pp. 261–333.
- Acero J.L, Haderlein S.B, Schmidt T.C, Suter M.J.F, von Gunten U, MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: efficiency of the processes and bromate formation, Environ. Sci. Technol 2001; 35 (21), 4252–4259.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Drinking Water Advisory: Consumer Acceptability Advice and Health Effects Analysis on Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE), Report No.; 822-F-97-008. EPA 1997.
- California Code of Regulations, Title 22, Section 64449, January 07, 1999.
- Quinlivan P.A, Li L, Knappe D.R.U, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter, Water Res 2005; 39 (8), 1663–1673.
- Faghihian H, Kazemian H, Maragheh M.G, Iranian clinoptilolite-rich tuffs for radionuclide removal from water, J. Radioanal 1999; Nucl. Chem., v. 242(2), pp. 491-495 [Persian]
- Faghihian H, Kazemian H, Zeolite –P Synthesized from Clinoptilolite Rich-tuffs as a Potential Material for Removal of Cs+, Sr++, Ba++ and Ca++ from Liquid Radioactive Waste, Nuclear Science Journal 2000; vol. 37, No. 3, pp.180-187 [Persian]
- Faghihian H, Kazemian H, Ion exchange of Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in natural clinoptilolite, study of some parameters, Iranian Journal of Science and Technology 2002; Vol. 26 No. A2, pp. 357-361 [Persian]
- Menhaje-Bena R, Kazemian H, Ghazi-Khonsari M, Hosseini M, Shahtaheri S.J, Evaluation of some Iranian natural zeolites and their relevant synthetic zeolites as sorbents for removal of arsenate from drinking water, Iranian Journal of Public Health 2004; Vol. 33, No. 1, pp. 36-44 [Persian]
- Malherbe R, Fernandez L s L, Colado L, Physico – chemical properties of natural zeolites used for adsorption of water. In: Ming DW, Munpton FA, Eds. Int, comm, natural zeolite 1995; pp. 299- 308.
- Shahtaheri S, Kazemian H, Ghazi-Khonsari M, Menhaje-Bena R, Selective Adsorption and Removal of Arsenic Compounds From Drinking Water Using Natural and Synthetic Zeolites, ICTX2004 conference "Exposure Assessment in a Changing Environment" to Utrecht, The Netherlands, 16-18 June 2004, The Premier

- International Journal in Toxicology 2004; Vol. 197, No. 3, June 15, p. 241 [Persian]
24. Shahtaheri S.J, Kazemian H, Menhaje-Bena R, Removal of arsenic species from drinking water by Iranian natural and synthetic zeolites, in Studies in Surface Science and Catalysis 2004; 154 B, Pages 1892-1899 [Persian]
25. kazemian H , Darybi K, Mallah M.H, Khani M.R, Vitrification of Cs and Sr loaded Iranian Natural and synthetic Zeolites, J. Radioanal. Nucl. Chem 2006; Vol 267, No. 1, 219-223 [Persian]
26. Kazemian H, Zakeri H, Rabbani M.S ,Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites, J. Radioanal. Nucl. Chem 2006; Vol. 268, No. 2 231-236 [Persian]
27. Kazemian H, Mallah M.H, Elimination of Cd<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> from Wastewaters Using Natural Clinoptilolite and Synthetic Zeolite-P, Iranian Journal of chem. and chem. Eng 2006 Vol. 25, No.4, p. 91-94 [Persian]
28. Kazemian H, Mallah M. H, Removal of Chromate ion from Synthetic Water Using MCM-41/ZSM-5 Composite, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng 2008; Vol. 5, No. 1, pp. 73-77 [Persian]
29. Erdem-Senatalar A, Bergendahl J.A, Giaya A, Thompson R.W, Adsorption of methyl tertiary butyl ether on hydrophobic molecular sieves, Environ. Eng. Sci 2004; 21 (6), 722-729.
30. Bi E, Haderlein S.B, Schmidt T.C, Sorption of methyl tertbutyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins, Water Res 2005; 39, 4164-4176.
31. Hung H.W, Lin T.F, Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite, J. Hazard. Mater 2006; 135 (1-3), 210-217.
32. Hejazi M, Anvari M, Bentonite And Zeolite, Iranian Geological Survey Publications, 1992 [Persian]
33. Aftabi A, Anvari M, Iranian Mines And Metals, Iranian Geological Survey Publications, 1993 [Persian]
34. Karapanagioti H.K, Sabatini D.A, Bowman R.S, Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents, Water Research 2005; 39, p.699-709.
35. Zhaohui L , Bowman R , Jones K , Enhanced Reduction of Chromate and Pelletized Surfactant-Modified Zeolite/Zerivalent Iron, Environ.Sci. Technol 1999; 33 : 4326-4330.
36. Haggerty G.M, Bowman R.S, Sorption of Chromate and other inorganic anions by organo-zeolite, Environmental Science and Technology 1994; 28, p.452-458.
37. Koh S.M , Dixon J.B, Preparation and Application of Organo-minerals as Sorbents of Phenol, Benzene and Toluene, Applied Clay Science 2001; 18, p.111-122.
38. James D, Prikryl And Roberto T, Pabalan; Sorption Of Uranium (6+) And Neptunium(5+) By Surfactant-Modified Natural Zeolites, Mat. Res. Soc. Symp. Proc 1999; 38(1): 556.
39. Ghiaci M, Abbaspour A, Kia R, Seyedeyn-Azad F, Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Benzene, Toluene, and Phenol onto Organo-Zeolites and As-Synthesized MCM-41, Separation and Purification Technology 2004; 40, p.217-229 [Persian]
40. Torabian A, Kazemian H, Seifi L , Bidhendi G.N, Ghadiri S.K, Removal of Petroleum Aromatic Hydrocarbons by Surfactant-Modified Natural Zeolite, CLEAN - Soil, Air, Water 2010; 38(1) [Persian]
41. Erping B, Stefan B. H, Torsten C, Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins; Water Research 2005; (39) 4164-4176.
42. Davis S.W, Powers S.E, Alternative sorbents for removing MTBE from gasoline-contaminated ground water, J. Environ. Eng 2000; 126 (4), 354-360.
43. Lin S.H, Wang C.S, Chang C.H, Removal of methyl tert-butyl ether from contaminated water by macroreticular resin, Ind. Eng. Chem. Res 2002; 41 (16), 4116-4121.
44. Anderson M.A, Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites, Environ. Sci. Technol 2000; 34 (4), 725-727.
45. Flores A, Stocking A, Kavanaugh M, Synthetic Resin Sorbents. In: Melin, G. (Ed.), Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon, Synthetic Resin Sorbents, National Water Research Institute, California 2000; pp. 261-333.
46. Karapanagioti H.K , Sabatini D.A, Bowman R.S, Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents, Water Research 2005; 39, p.699-709.
47. Hornig G , Northcott K, Snape I, Stevens G, Assessment of sorbent materials for treatment of hydrocarbon contaminated groundwater in cold regions, Cold regions science and technology, 2007.

Original Article

## MTBE adsorption on Surfactant-Modified Zeolites from aqueous solutions

Nabizadeh R<sup>1</sup>, Mahvi A. H<sup>2\*</sup>, Ghadiri S. K<sup>3</sup>, Nasseri S<sup>4</sup>, Mesdaghinia A<sup>4</sup>, Abouee A<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Associated professor of Environmental Health engineering , Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Assistant professor of Environmental Health engineering , Center for solid Waste Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>3</sup> condidate in Environmental health engineering , Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Professor of Environmental Health engineering , Tehran university of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> M.Sc of Environmental Health, North khorasan university of medical science, Bojnurd, Iran

**\*Corresponding Author:**  
Institute for Environmental  
Research, Tehran University of  
Medical Sciences, Tehran, Iran

---

### Abstract

**Background & Objectives:** This study evaluated the ability of natural clinoptilolite zeolite in form of Surfactant Modified Zeolites (SMZs) in removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water using batch tests. Direct comparison between none modified zeolite (NMZ) and Surfactant-Modified Zeolites (SMZ) was made for MTBE removal from water.

**Materials & Methods:** The two Clinoptilolite samples used in this study were obtained from Semnan and Meyaneh province. Before the synthesis of the surfactant modified zeolites, the two kinds of zeolites were milled and sieved in to two sizes ranging 0.21-0.25mm (60 to 70Mesh) as fine and 0.59-0.84mm (20 to 30Mesh) as coarse. Total cation exchange capacity (CEC) and the external CEC (ECEC) of zeolites were measured and the best zeolite according to CEC & ECE for rest of the examinations was selected.

**Results:** Results of this study showed that adsorption capacity of the zeolites will be remarkably improved toward MTBE molecules by modification of its surface by surfactants like Hexa Decyl Trimethyl Ammonium-Chloride (HDTMA-CL) & n-Cetyl Pyridinium Bromide (CPB). Especially the HDTMA had more effective performance and could receive to average adsorption capacity of 13.02 mg/g and average removal efficiency of 65.11 percent by the initial MTBE concentration of 10 mg/L.

**Conclusion:** According to the results of this study SMZ are suitable candidate for removal of MTBE molecules from contaminated solutions.

**Keywords:** Clinoptilolite; Modified Zeolite; Surfactant; MTBE; Adsorption

---

Submitted:17 Jun 2012

Revised:14 Oct 2012

*Accepted: 27 Nov 2012*

Archive of SID