

بررسی کارایی سورفکتانت‌های ۳۵ Brij و ۸۰ Tween در پالایش خاک آلوده به گازوئیل

محمد رضا مهراسبی^۱، منصور بازیار^۲، کاظم ندافی^۳، مهران محمدیان فضلی^۴، علی اسدی^۵

پذیرش: ۹۰/۰۵/۱۷

دریافت: ۹۰/۰۳/۰۷

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی خاک با ترکیبات نفتی یک مشکل جدی زیست‌محیطی و آب‌های زیرزمینی در دنیا است. کل هیدروکربن‌های نفتی ترکیبی از چندین ترکیب مجزا است. بعضی از این ترکیبات در مواجهه با انسان و حیوان باعث ایجاد سرطان، ناهنجاری سیستم اعصاب مرکزی و آسیب به کبد و ریه می‌شود. لذا هدف از این مطالعه بررسی کارایی سورفکتانت‌های ۳۵ Brij و ۸۰ Tween در حذف گازوئیل با تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ از خاک آلوده بوده است.

روش بررسی: در این مطالعه تجربی کارایی شستشوی خاک با سورفکتانت‌ها در میزان حذف گازوئیل بررسی شده است و اثرات زمان شستشو، سرعت همزدن، غلظت سورفکتانت و pH مورد آزمون قرار گرفته است.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش سرعت و زمان همزنی کارایی حذف گازوئیل افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که کارایی حذف گازوئیل با افزایش غلظت سورفکتانت کاهش می‌یابد. اما کارایی حذف گازوئیل با افزایش pH تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌یابد. درصد حذف برای سورفکتانت ۸۰ Tween و ۳۵ Brij در شرایط بهینه به ترتیب ۷۰-۸۰ و ۶۵-۶۰ درصد بدست آمد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که خاکشویی با سورفکتانت غیر یونی در حذف گازوئیل از خاک آلوده موثر است و می‌توان از این روش جهت پاک‌سازی خاک‌های سطحی استفاده کرد.

کلمات کلیدی: خاک آلوده، سورفکتانت، گازوئیل، خاکشویی

۱ - دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان

۲ - (نویسنده مسئول): کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان baziar@ymail.com

۳ - دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

۴ - دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان

۵ - دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زنجان

مقدمه

آلودگی خاک با ترکیبات آلی یا نفتی یکی از مهم‌ترین آلودگی‌ها در اکثر کشورهای دنیا است (۱). کل هیدروکربن‌های نفتی (TPH) به خانواده وسیعی از صدها مواد شیمیایی اطلاق می‌شود که از نفت خام مشتق می‌شوند. تعدادی از این ترکیبات مثل هگزان، بنزن، فلورین، تولوئن، زایلن و غیره به دلیل اثرات سرطان‌زایی، ایجاد ناهنجاری‌های عصبی، آسیب بر شش، کبد در انسان و حیوان در لیست آلاینده‌های اولویت‌دار سازمان حفاظت محیط‌زیست امریکا قرار دارند (۲). مهم‌ترین منابع تخلیه TPH به خاک دفع زائدات ناشی از تصفیه نفت خام، دفع روغن‌های سوخته، تصادف تانکرهای حامل گازوئیل، نفت و نش‌ت از مخازن ذخیره گازوئیل و سایر محصولات نفتی است (۳ و ۴). دو موضوع اساسی در طراحی برنامه‌های مدیریت و کاهش آلاینده‌ها در خاک حائز اهمیت است. اولین موضوع انتخاب روش تصفیه‌ای که آلاینده‌های منطقه را برای دستیابی به حداقل اثر زیست‌محیطی کاهش دهد. دومین موضوع این است که کدام یک از روش‌های تصفیه از لحاظ اقتصادی و عملی بودن در زمان مشخصی بهتر است (۵). روش‌های زیست‌پالایی، فیزیکی-شیمیایی و حرارتی تکنیک‌هایی هستند که برای تصفیه خاک آلوده به مواد آلی کاربرد دارند (۶ و ۷). روش‌های زیست‌پالایی به دلیل زمان بر بودن و مناسب بودن آنها برای غلظت‌های پایین آلودگی، در مناطق با شدت آلودگی زیاد مناسب نیستند. خاکشویی با سورفکتانت از روش‌های فیزیکی-شیمیایی است که برای تصفیه خاک‌های آلوده به فلزات سنگین، PAHs، آفت‌کش‌ها، مواد آلی نیمه فرار و PCBs کاربرد دارد (۸). اخیراً محققان زیادی کارایی سورفکتانت‌ها را در حذف ترکیبات آلی و فلزات سنگین مورد مطالعه قرار داده‌اند (۹ و ۶). سورفکتانت‌ها معمولاً ترکیباتی آلی هستند که دارای گروه‌های هیدروفوبیک (دم) و گروه‌های هیدروفیلک (سر) هستند. این خاصیت باعث می‌شود هم با آب و هم با حلال آلی ترکیب شوند (۶). سورفکتانت‌ها معمولاً بر اساس نوع بار گروه‌های عامل تقسیم‌بندی می‌شوند. سورفکتانت‌های غیر یونی در قسمت سر خود بی‌بار هستند اگر بار منفی باشد سورفکتانت آنیونی و اگر مثبت بود سورفکتانت کاتیونی و گاهی قسمت سر دارای هر دو بار منفی و مثبت است که به آن آمفوتریک

گفته می‌شود (۶). در این تحقیق از سورفکتانت‌های غیر یونی در حذف گازوئیل استفاده گردید. ۸۰ TW از سورفکتانت‌های غیر یونی است که از اسید اولوئیک و پلی‌اتوکسیلات مشتق شده است. مایع ویسکوز و زرد رنگ که قابل حل در آب است در صنایع دارویی و غذایی کاربرد وسیعی دارد این سورفکتانت در تحقیقات حذف مواد آلی به روش خاکشویی بسیار محبوب است. Brij ۳۵ از سورفکتانت‌های غیر یونی است که در حالت عادی به شکل گرانول است وقتی در آب حل می‌شود محلول بی‌رنگ ایجاد می‌کند گروه آبدوست آن زنجیره‌ای از پلی اتیلن اکسید و گروه آبگریز آن زنجیره‌ای از هیدروکربن است. به طور کلی سورفکتانت‌های کاتیونی به شدت جذب ذرات خاک که محتوای بار منفی هستند، می‌شوند و کمتر در واکنش حذف شرکت می‌کنند و همچنین این سورفکتانت‌ها اثر سمیت بیشتر و خاصیت تجزیه‌زیستی کمتری نسبت به غیر یونی دارند و در غلظت بالاتری به حداکثر حذف می‌رسند. سورفکتانت‌های آنیونی نیز غلظت بحرانی میسل بالاتری نسبت به غیر یونی‌ها دارند و قدرت انحلال‌سازی آنها کمتر از غیر یونی‌ها است همچنین هزینه سورفکتانت‌های غیر یونی تقریباً ۳ برابر کمتر از سورفکتانت‌های یونی است (۱۰). خاصیت انحلال و کاهش کشش سطحی مهم‌ترین دلیل واجدب ترکیبات آلی از خاک است. سورفکتانت‌ها حلالیت مواد آلی هیدروفوبیک را با تبدیل آن به هسته‌های هیدروفوبیک در مپسل‌های سورفکتانت افزایش می‌دهند (۱۱). نتایج تحقیقات Peng و همکاران در سال ۲۰۱۰ در بررسی فاکتورهای موثر در کارایی خاکشویی با سورفکتانت‌های ۸۰ TW و ۱۰۰ TX در حذف PAHs نشان داد که مدت زمان شستشو و سرعت شستشو از فاکتورهای مهم در حذف PAHs در هر مرحله از آزمایش است. این محققان زمان شستشوی ۳۰ و ۶۰ را برای سورفکتانت‌های ۱۰۰ TX و ۸۰ TW بدست آوردند و همچنین سرعت همزنی ۲۵۰ rpm را به عنوان سرعت همزنی بهینه تعیین کردند (۱۲). نتایج تحقیقات Villa و همکاران در سال ۲۰۱۰ در بررسی کارایی خاکشویی با سورفکتانت ۱۰۰ TX در ترکیب با فرآیند فتوفتوتون نشان داد که این روش ۸۰ درصد DDE و ۶۶ درصد DDT و ۱۰۰ درصد گازوئیل را حذف کرده است (۱۳). در مطالعه دیگری که در سال ۲۰۰۶ توسط Jayashree و همکاران

آن گرفته شود، سپس نمونه در دستگاه فور در دمای 60°C به مدت ۲ h قرارگرفت تا خشک شوند. مقدار مشخصی از خاک خشک شده وزن شد و در نسبت‌های وزنی مشخص سورفکتانت به خاک در ارلن ml ۵۰۰ قرار داده شد. نمونه در دستگاه شیکر انکوباتور مدل JTSL۴۰ جهت شستشو با سرعت ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ دور در دقیقه و زمان ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ در دمای $24/5^{\circ}\text{C}$ قرار داده شد. پس از اتمام این مرحله نمونه‌ها از فیلتر واتمن شماره ۴۲ عبور داده شد و خاک روی فیلتر در دمای 60°C خشک گردید. سپس ۱۰ gr از این نمونه به لوله مخصوص شیکر (ساخت شرکت ژل تجهیز) منتقل شد و ml ۱۰ ان هگزان (محلول استخراج) به آن اضافه گردید و به مدت ۲ min با شیکر لوله در سرعت همزدن ۱۲۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. سپس به نمونه فرصت داده شد تا ۲ فاز کاملاً جدا تشکیل گردد. مقدار $1\ \mu\text{L}$ از آن به صورت دستی به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد. تعداد تکرار آزمایشات ۳ بار بود. جدول ۲ برنامه دمایی و زمانی آن و جدول ۳ مشخصات فنی دستگاه گاز کروماتوگرافی بکار رفته در این تحقیق را نشان می‌دهد. در این تحقیق دو هیدروکربن C_{10} و C_{28} به دستگاه گاز کروماتوگرافی تزریق شد و با بدست آمدن زمان‌های مانده ۵/۹۳ min و ۲۵/۹ سطح زیر منحنی پیک‌های موجود در فاصله بین این دو زمان به عنوان شاخص غلظت در نظر گرفته شد.

برش نفتی گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ تعیین تاثیر فاکتورهای موثر بر حذف

سورفکتانت‌ها حلالیت ترکیبات آلی هیدروفوبیک را با تقسیم آنها به هسته‌های هیدروفوبیک میسل‌های سورفکتانت افزایش می‌دهند. که این فرایند تحت تاثیر فاکتورهای مختلفی است (۱۱). جهت تعیین فاکتورهای تاثیرگذار در حذف گازوئیل، ۵ فاکتور زیر بررسی گردید.

۱- سرعت همزدن ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۲۵۰ rpm در زمان همزدن ۳۰ min، نسبت مایع به خاک ۱۰ به ۱ و نسبت سورفکتانت به خاک برابر ۵ g/Kg در pH مخلوط آب و خاک

۲- زمان همزدن ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ در سرعت همزنی بهینه بدست آمده از مرحله قبلی، نسبت مایع به خاک

برای احیا و بازیابی خاک‌های آلوده با ترکیبات آلی هیدروفوبیک با روش سورفکتانت انجام گرفت. نتایج تحقیقات آنها نشان داد کاربرد سورفکتانت غیر یونی کمک شایانی در اصلاح خاک‌های آلوده به آفت‌کش‌ها (ترکیبات آلی هیدروفوبیک) دارد (۱۴). به طور کلی انحلال ترکیبات آلی هیدروکربن به ماهیت و غلظت سورفکتانت، زمان شستشو، واکنش‌های بین خاک و سورفکتانت و خاصیت آبگریز بودن این ترکیبات بستگی دارد (۱۱). هدف از انجام این تحقیق انتخاب بهترین سورفکتانت از بین سورفکتانت‌های Brij ۳۵ و Tween ۸۰ و بررسی پارامترهای تاثیرگذار در واجدبندی ترکیبات هیدروکربن از خاک آلوده به گازوئیل است.

مواد و روش‌ها

با توجه به اینکه برش نفتی گازوئیل یکی از پرمصرف‌ترین برش‌های انرژی‌زای نفت در ایران است از این برش به عنوان نمونه‌ای از ترکیبات نفتی که محدوده وسیعی از هیدروکربن‌ها را در بر می‌گیرد، استفاده شد. در این تحقیق برش نفتی گازوئیل با تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ مورد آزمایش قرار گرفت. جهت تعیین نحوه اندازه‌گیری از متد C ۸۰۱۵ از متدهای EPA استفاده گردید. مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق از شرکت آلدریچ خریداری شد. مشخصات ۳ نوع سورفکتانت انتخابی در جدول ۱ ارائه شده است. در این بررسی نمونه خاک مورد نظر از اطراف پمپ بنزین‌ها و مخازن ذخیره فرآورده‌های نفتی شهر زنجان برداشت شد. نمونه‌ها با الک با منافذ ۲ mm سرنده شدند. خاک مورد بررسی در این تحقیق محتوی ۷۵ درصد ماسه، ۱۶ درصد رس و ۹ درصد سیلت بود همچنین درصد کربن آلی آن ۵/۸۹ درصد بود. pH نمونه خاک در محدوده خنثی ($6/8 - 7/3$) بود. جهت اندازه‌گیری pH، مخلوط آب، خاک و سورفکتانت را در بالن ml ۵۰۰ ریخته و محتویات آن بخوبی همزده شد سپس به مدت ۲ min جهت تثبیت شرایط سکون در محتویات بالن منتظر مانده و pH آن تعیین گردید. ۵۰۰ g از این نمونه خاک در دو مرحله با آب مقطر آبکشی شد. هدف از این مرحله حذف مواد گیاهی و آشغال‌های احتمالی از نمونه خاک بود. نمونه را در دمای اتاق به مدت ۲۴ بر روی قیف و کاغذ صافی قرار داده شد تا آب اضافی

۱۰ به ۱ و نسبت سورفکتانت به خاک برابر ۵ g/Kg در ۷ pH مخلوط آب و خاک
 ۳- غلظت سورفکتانت ۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۶۰ (گرم سورفکتانت به کیلوگرم خاک) در سرعت، زمان همزنی بهینه بدست آمده از مراحل قبلی و ۷ pH مخلوط آب و خاک و

نسبت مایع به خاک ۱۰ به ۱
 ۴- pH های ۲/۵، ۳، ۵، ۷، ۷/۵، ۸/۵ و ۹ در سرعت همزنی، زمان همزنی و غلظت بهینه بدست آمده از مراحل قبلی و نسبت مایع به خاک ۱۰ به ۱
 ۵- تاثیر سورفکتانت Tween ۸۰ و Brij ۳۵

جدول ۱: مشخصات سورفکتانت‌های مورد استفاده در تحقیق (۱۵).

سورفکتانت	Tween 80	Brij 35
دانسیته (g ml ⁻¹)	۱	۱/۰۵
فرمول	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₇	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (OCH ₂ CH ₂) _n -OHn=23
خاصیت تجزیه بیولوژیکی	+	ناشناخته
نوع سورفکتانت	غیر یونی	غیر یونی

جدول ۲: مشخصات برنامه دمایی و زمانی آون دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل ۷۸۹۰A Agilent

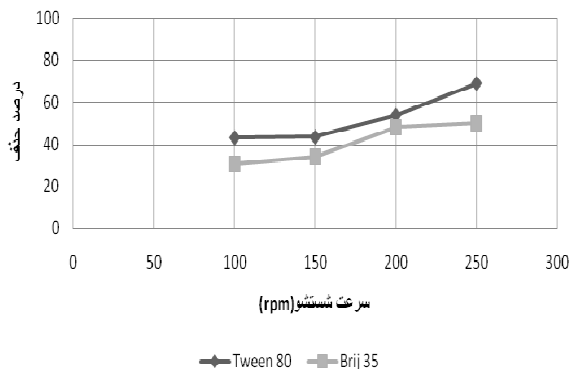
Run Time(min)	Hold Time(min)	value	Rate °/min
3	3	45 °	initial
10.75	4	90 °	Ramp 1
38.167	12	275	Ramp 2

جدول ۳: مشخصات فنی دستگاه گاز کروماتوگرافی مدل ۷۸۹۰A Agilent

نوع ستون	General capillary از نوع
روش تزریق نمونه	دستی (manual)
دکتور	FID
دمای ستون	۱۳۵ °C
دمای دکتور	۳۲۵ °C
سرعت گاز حامل	۴۰ cm/s
مقدار split	۱ : ۵۰

۱۰۰ دور در دقیقه کمترین درصد حذف و ۲۵۰ دور در دقیقه بیشترین درصد حذف را داشته است. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار ۱ نشان داده شده است. شکل ۱ چگونگی کاهش سطح زیر منحنی با افزایش سرعت همزنی با Tween ۸۰ را در یکی از آزمایشات نشان می‌دهد در ضمن در این شکل کروماتوگرام‌های بدست آمده به عنوان نمونه نشان داده شده است.

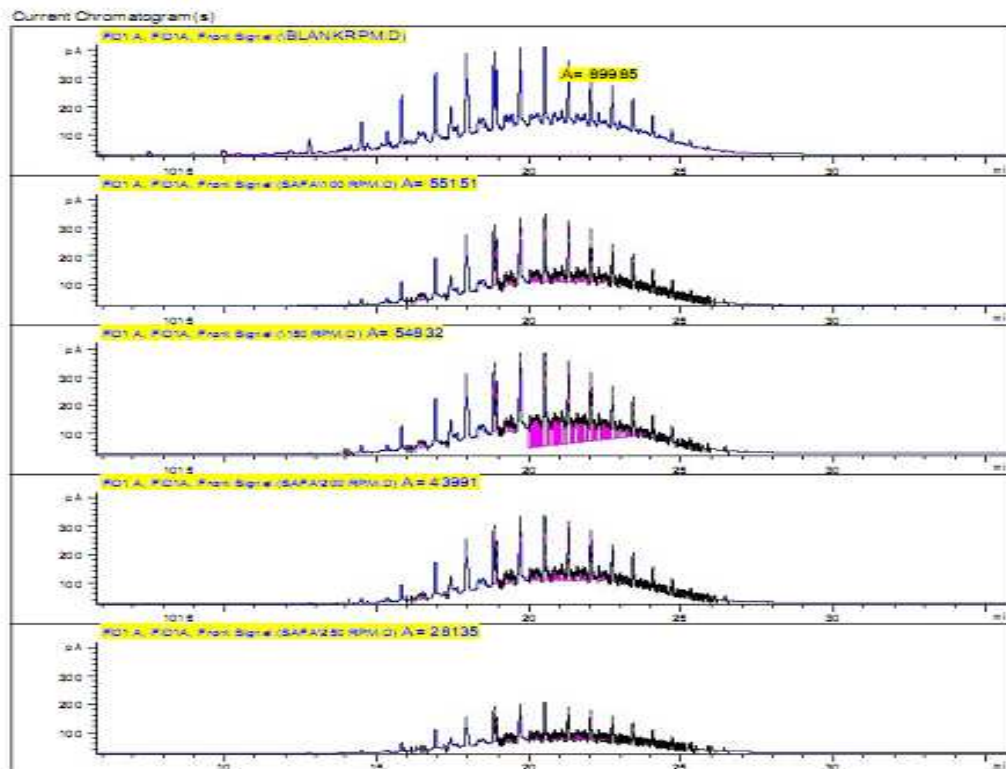
نمودار ۱: تاثیر سرعت همزن در حذف گازوئیل با Tween ۸۰ و Brij ۳۵



یافته‌ها

- تاثیر سرعت همزدن در حذف برش نفتی گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸
 نتایج حاصل از تحقیق گویای این مطلب است که با افزایش سرعت همزنی از ۱۰۰ تا ۲۵۰ دور در دقیقه کارایی سورفکتانت Tween ۸۰ و Brij ۳۵ در حذف گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ به طور غیر خطی افزایش یافته است بطوریکه سرعت همزنی

شکل ۱: چگونگی کاهش سطح زیر منحنی با افزایش سرعت همزدن با سورفکتانت Tween ۸۰



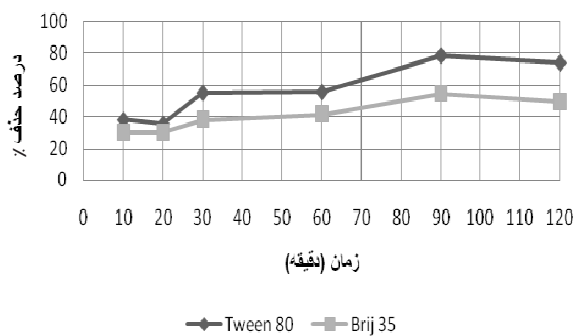
تاثیر غلظت سورفکتانت در حذف گازوئیل

پس از انتخاب شرایط بهینه تعیین شده در مراحل قبلی یعنی زمان ۹۰ min و سرعت همزنی ۲۵۰ rpm جهت تعیین غلظت بهینه سورفکتانت، غلظت‌های متفاوتی از سورفکتانت‌ها تهیه شد. نمودار ۳ نتایج حاصل از این شستشو را برای Tween ۸۰ و Brij ۳۵ نشان می‌دهد. با توجه به این جدول غلظت بهینه سورفکتانت Tween ۸۰ در حذف گازوئیل برابر ۱۰ و برای Brij ۳۵ برابر ۲۰ g/Kg خاک برآورد شد. با توجه به نتایج بدست آمده سورفکتانت Tween ۸۰ با غلظت ۱۰ گرم سورفکتانت به کیلوگرم خاک به عنوان بهترین سورفکتانت و بهترین غلظت انتخاب شد و ادامه آزمایشات با این سورفکتانت و غلظت بهینه آن انجام گرفت.

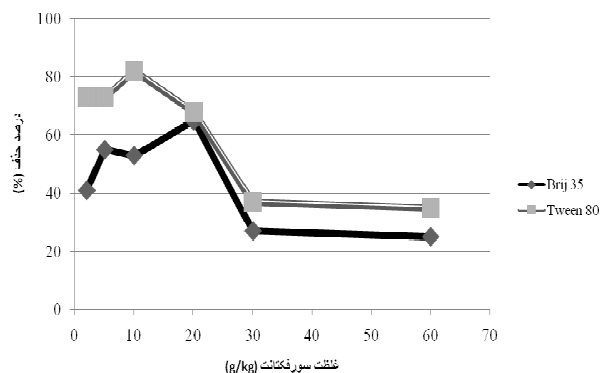
تاثیر زمان شستشو در حذف برش نفتی گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸

نتایج حاصل از این مرحله در نمودار ۲ نشان داده شده است با توجه به این نمودار زمان همزدن ۹۰ min برای سورفکتانت Tween ۸۰ و Brij ۳۵ به عنوان بهترین زمان همزنی در حذف برش نفتی گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ تعیین گردید.

نمودار ۲: تاثیر زمان‌های مختلف همزنی در حذف گازوئیل



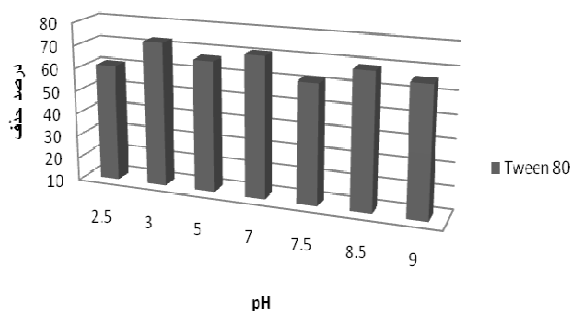
نمودار ۳: تاثیر غلظت‌های مختلف سورفکتانت در حذف گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸



- تاثیر pH در حذف گازوئیل

با توجه به نتایج مراحل قبلی و انتخاب پارامترهای بهینه جهت تعیین تاثیر pH، رنج‌های مختلفی از pH مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از این مرحله در نمودار ۴ نشان داده شده است.

نمودار ۴: تاثیر pH در حذف گازوئیل



بحث

تاثیر سرعت همزدن در حذف گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸

نتایج حاصل از این آزمایش نشان داد که با افزایش سرعت همزنی کارایی حذف گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ با سورفکتانت Tween ۸۰ و Brij ۳۵ به طور غیرخطی افزایش یافته است بطوریکه ۲۵۰ دور در دقیقه بیشترین درصد حذف و سرعت همزنی ۱۰۰ دور در دقیقه کمترین درصد حذف را داشته است. Peng و همکاران در تاثیر سرعت همزدن ۲ نکته را مطرح کردند. اول اینکه با افزایش سرعت شستشو میزان

حذف آلاینده افزایش می‌یابد که دلیل این امر را می‌توان به احتمال افزایش برخورد و تصادم ذرات خاک با هم نسبت داد که منجر به خرد شدن ذرات خاک و جدا شدن ترکیبات هیدروکربنه آن می‌شود که می‌تواند به راحتی با سورفکتانت وارد واکنش شوند. دومین نکته افزایش سرعت شستشو ایجاد کف حجیم کرده و کاهش برخورد مولکول‌های سورفکتانت با ترکیبات نفتی را باعث و در نتیجه کارایی حذف کاهش می‌یابد، بنابراین سرعت بهینه شستشو را مطرح کردند. مشخصات نمونه خاک مورد بررسی در مطالعات Peng و همکاران، TOC برابر ۰/۵ درصد، رطوبت خاک ۳ درصد و میزان pH برابر ۸ بود (۱۲). نتایج بدست آمده از این تحقیق گویای تایید نکته اول است و کف سورفکتانت قابل ملاحظه‌ای در آزمایشات مشاهده نشد و سرعت شستشو ۲۵۰ دور در دقیقه به عنوان بهترین سرعت شستشو انتخاب گردید. البته در صورتی که از غلظت‌های بالای سورفکتانت استفاده شود میزان تولید کف نیز افزایش می‌یابد.

تاثیر زمان همزنی در حذف گازوئیل از تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸

نتایج نمودار ۲ نشان می‌دهد که با افزایش زمان همزنی درصد حذف افزایش یافته است. در بحث زمان خاکشویی هر چه زمان شستشو بیشتر باشد به دلیل انحلال بیشتر ترکیبات نفتی در سورفکتانت درصد حذف بیشتر می‌شود ولی جهت تعیین زمان بهینه شستشو، مصرف انرژی بسیار مهم است که زمان بهینه انتخاب گردد. در این آزمایش برای هر دو سورفکتانت زمان شستشو ۹۰ min انتخاب گردید. Peng و همکاران جهت حذف PAHs با Tween ۸۰ و TX ۱۰۰ به ترتیب زمان بهینه شستشوی ۶۰ و ۳۰ بدست آوردند (۱۲).

تاثیر غلظت‌های مختلف سورفکتانت در حذف گازوئیل و

دلیل انتخاب Tween ۸۰

نتایج نمودار ۳ تاثیر افزایش غلظت سورفکتانت Tween ۸۰ و Brij ۳۵ را در حذف گازوئیل نشان می‌دهد. در طول آزمایش با غلظت‌های بالای سورفکتانت (۳۰ و ۶۰ g/kg) میزان انحلال‌سازی ترکیبات هیدروکربنه از خاک کاهش یافت. که این کاهش انحلال‌سازی با کاهش درصد حذف مشهود بود این نتیجه گواهی بر رفتار مختلف سورفکتانت‌های منتخب در

همکاران در مقاله خود از تجزیه زیستی مثبت Tween ۸۰ یاد کردند همچنین Feng و همکارانش به تحقیقاتی در مورد اثرات Tween ۸۰ در صورت تخلیه به محیط زیست پرداختند این محققان نشان دادند که خاصیت تجزیه زیستی سولفورهای موجود در خاک‌های آلوده به روغن‌های دیزلی توسط Rhodococcus erythropolis در حضور سورفکتانت Tween ۸۰ افزایش می‌یابد (۱۷و۶). Yufang و همکاران اثر سورفکتانت Tween ۸۰ را در تجزیه زیستی ترکیبات PAHs در ماتریکس خاک مطالعه کردند آنها جهت مقایسه از نمونه شاهد استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که Tween ۸۰ تجزیه زیستی PAHs را ۳۰ درصد بیشتر از نمونه شاهد (بدون Tween ۸۰) در مدت زمان ۶۰ روز حذف کرده است (۱۸). ولی خاصیت تجزیه‌پذیری و اثر Brij ۳۵ بر روی محیط زیست هنوز ناشناخته است (۶). با توجه به دلایل فوق آزمایشاتی جهت تعیین pH بهینه برای کاربرد Tween ۸۰ انجام شد.

تأثیر pH در حذف برش نفتی گازوئیل با تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸

با توجه به نتایج مراحل قبلی و انتخاب پارامترهای بهینه جهت تعیین تأثیر pH، شستشو در pH‌های مختلفی انجام گردید ولی پس از اندازه‌گیری درصد حذف نتایج متفاوت بدست آمد. یکی از دلایل این امر این است که در این مطالعه از یک برش نفتی با تعداد کربن ۱۰ تا ۲۸ استفاده شد. در این محدوده کربنی، ترکیبات حلقوی، خطی، شاخه‌دار و بنزنی و غیره وجود دارند که هر کدام رفتار شیمیایی خاص خود را در pH معین محیط نشان می‌دهند لذا نمی‌توان به محدوده خاصی از pH دست یافت که درصد حذف همه این ترکیبات بالا باشد. از طرفی دیگر pH تعیین شده نمونه‌ها قبل از انجام همزنی با pH آنها بعد از عمل همزنی متفاوت بود. Mouton و همکارانش در بررسی تأثیر pH بر حذف کل PAHs، ترکیبات هیدروکربنه بیش از ۵ حلقه، و کمتر از ۵ حلقه و کل PAHs را مورد مطالعه قرار دادند نتایج آزمایشات این محققین نشان داد ترکیباتی که کمتر از ۵ حلقه هستند در pH برابر ۳ کارایی بیشتر داشته و در مقابل ترکیبات بیش از ۵ حلقه کارایی کمتر داشته است و در pH طبیعی درصد حذف ترکیبات بیش از ۵ حلقه بیشتر از ترکیبات کمتر از ۵ حلقه بوده

غلظت‌های مختلف آن و تصدیق غلظت بهینه سورفکتانت‌ها بود. همانطور که در نمودار ۳ نشان داده شده است Tween ۸۰ در غلظت ۱۰ گرم سورفکتانت به کیلوگرم خاک بیشترین درصد حذف را داشته است و همچنین Brij ۳۵ در غلظت ۲۰ گرم سورفکتانت به کیلوگرم خاک بالاترین کارایی را داشته است. وجود نقطه شکست بعد از این غلظت‌ها انتخاب آنها را به عنوان غلظت بهینه تأیید می‌کند. غلظت سورفکتانت بر نوع میسل‌های تشکیل شده و در نتیجه به ماهیت ترکیبات حل شده تأثیر دارد. در واقع دز مصرفی سورفکتانت تعیین‌کننده سرعت واکنش آن با ترکیبات آلاینده یا ذرات خاک است.

Mouton و همکاران در بررسی حذف PAHs با سورفکتانت Tween ۸۰ از خاکی با مشخصات کل کربن ۶/۷-۶/۹۵، ۳۷-۶۸ g/kg pH و درصد رطوبت ۱۱ محدوده غلظت ۵-۱۰ گرم سورفکتانت به کیلوگرم خاک را به عنوان غلظت بهینه تعیین کردند (۶). Peng و همکاران در بررسی غلظت سورفکتانت در پساب خاکشویی نشان دادند که با افزایش غلظت سورفکتانت درصد حذف PAHs افزایش می‌یابد (۱۲). در توجیه این علت می‌توان به این اشاره کرد که آزمایشات انجام شده در این تحقیق و همچنین Mouton و همکاران بر روی خاک بود نه پساب خاکشویی. با توجه به اینکه خاک حاوی ترکیبات مختلفی است و در غلظت‌های مختلفی از سورفکتانت واکنش‌هایی خاصی انجام می‌شود مثلاً واکنش سورفکتانت با فلزات، ترکیبات آگریز، PAHs و غیره. از طرفی با افزایش غلظت سورفکتانت میزان جذب آن در خاک افزایش می‌یابد و اثر مضر در حذف ترکیبات هیدروکربنه دارد. با توجه به نتایج بدست آمده جهت انتخاب یک سورفکتانت جهت ادامه آزمایشات مقایسه‌ای بین Brij ۳۵ و Tween ۸۰ انجام شد.

۱- **غلظت بهینه:** غلظتی از سورفکتانت است که در خاک آلوده بیشترین درصد حذف را داشته است که این غلظت می‌تواند برای سورفکتانت‌های مختلف، متفاوت باشد و مهم‌ترین عامل در مقایسه کارایی سورفکتانت‌ها در حذف ترکیبات نفتی در خاک است (۱۶). در این مطالعه غلظت بهینه برای Tween ۸۰ برابر ۱۰ و برای Brij ۳۵ برابر ۲۰ g/kg خاک تعیین شد.

۲- **خاصیت تجزیه زیستی سورفکتانت‌ها:** Mouton و

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد با عنوان "بررسی کارایی سورفکتانت‌های آمفوتریک و غیر یونی در تصفیه خاک آلوده با فلزات سنگین و کل هیدروکربن‌های نفتی (HPT)" در سال ۱۳۹۰ بوده است که در دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی زنجان تصویب و اجرا شده است.

است (۶). با توجه به این موارد پیشنهاد می‌شود شستشو با pH طبیعی خاک یعنی رنجی بین ۶/۹-۷/۳ انجام گردد.

اثر نوع سورفکتانت:

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که سورفکتانت Tween ۸۰ کارایی بهتری از Brij ۳۵ در حذف گازوئیل از خاک داشته است. دلیل احتمالی این امر را می‌توان به تعادل HLB و طول زنجیره هیدروکربنی نسبت داد. تعادل HLB یا تعادل هیدروفیل - لیپوفیل بعنوان معیاری جهت مقایسه آبدوست و آبگریز بودن سورفکتانت‌های غیر یونی بیان می‌شود که این نسبت برای سورفکتانت Tween ۸۰ برابر ۱۵ و برای Brij ۳۵ برابر ۱۶/۹ است با توجه به این نسبت مشخص می‌شود که Brij ۳۵ نسبت به Tween ۸۰ آبدوست‌تر است. از طرفی طول زنجیره هیدروکربنه سورفکتانت Tween ۸۰ بیشتر از Brij ۳۵ است و باعث می‌شود در نسبت برابر با مقادیر بیشتری از ترکیبات هیدروکربنه واکنش دهد. همچنین متفاوت بودن وزن و جرم مولکولی می‌تواند از دلایل دیگر این امر باشد.

نتیجه‌گیری

درصد حذف گازوئیل تابعی از سرعت همزدن و زمان همزدن بود بطوری‌که با افزایش سرعت همزدن و زمان همزدن کارایی Tween ۸۰ و Brij ۳۵ در حذف گازوئیل افزایش پیدا کرد. درصد حذف در شرایط تعیین شده از روند زیر پیروی می‌نماید:

$$250 \text{ rpm} > 200 \text{ rpm} > 150 \text{ rpm} > 100 \text{ rpm}$$

$$120 \text{ min} > 90 \text{ min} > 60 \text{ min} > 30 \text{ min} > 20 \text{ min} > 10 \text{ min}$$

به علت نزدیک بودن نتایج حاصل از بررسی pH در شرایط اسیدی و قلیایی از انتخاب pH صرف نظر گردید و با pH طبیعی خاک که در محدوده pH خنثی بود آزمایشات انجام گردید.

غلظت ۱۰ گرم سورفکتانت Tween ۸۰ در کیلوگرم خاک به عنوان بهترین سورفکتانت و غلظت بهینه انتخاب گردید و درصد حذف آن در این شرایط در رنج بین ۸۰-۷۰ درصد بود. به طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان از این روش خاکشویی با سورفکتانت غیر یونی در حذف ترکیبات هیدروکربنه از خاک‌های آلوده سطحی استفاده کرد.

منابع

1. Khalladi R, Benhabiles O, Bentahar F, Moulai-Mostefa N. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;164(2):1179-84.
2. ATSDR. Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons. Atlanta GA: ATSDR; 1999 [cited 2012 Jun 17]. Available from: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=424&tid=75>.
3. Haigh SD. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Science of the Total Environment*. 1996;185(1):161-70.
4. Zhu L, Chen B, Wang J, Shen H. Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China. *Chemosphere*. 2004;56(11):1085-95.
5. Scullion J. Remediating polluted soils. *Naturwissenschaften*. 2006;93(2):51-65.
6. Mouton J, Mercier G, Blais J-F. Amphoteric surfactants for PAH and lead polluted-soil treatment using flotation. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009;197(1-4):381-93.
7. Mulligan C, Yong R, Gibbs B. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*. 2001;60(1):371-80.
8. Mann MJ. Full-scale and pilot-scale soil washing. *Journal of hazardous materials*. 1999;66(1):119-36.
9. Zhang L, Somasundaran P, Ososkov V, Chou C. Flotation of hydrophobic contaminants from soil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000;177(2):235-46.
10. Chu W, Chan K. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics. *Science of the Total Environment*. 2003;307(1):83-92.
11. Lee M, Kang H, Do W. Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Research*. 2005;39(1):139-46.
12. Peng S, Wu W, Chen J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness. *Chemosphere*. 2011;82(8):1173-77.
13. Villa RD, Trovó AG, Nogueira RFP. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;174(1):770-75.
14. Jayashree R, Vasudevan N, Chandrasekaran S. Surfactants enhanced recovery of endosulfan from contaminated soils. *International Journal of Environment Science and Technology*. 2006;3(3):251-59.
15. Sigma-Aldrich Co. Detergents Properties and Applications. USA: Sigma-Aldrich Co; 2009.
16. Rodríguez-Cruz M, Sanchez-Martin M, Sanchez-Camazano M. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere*. 2005;61(1):56-64.
17. Feng J, Zeng Y, Ma C, Cai X, Zhang Q, Tong M, et al. The surfactant tween 80 enhances biodesulfurization. *Applied and Environmental Microbiology*. 2006;72(11):7390-93.
18. Yufang S, Tieheng S, Huaxia X. Effect of surfactant TW 80 on biodegradation of PAHs in soil. *Chinese Journal of Applied Ecology*. 1999;10(2):230-32.

Efficiency of Brij 35 and Tween 80 surfactants for treatment of gasoline contaminated soil

Mehrsebi Mohammad Reza¹, *Baziar Mansour², Naddafi Kazem³, MohammadianFazli Mehran⁴, assadi Ali⁵

¹ Assistant- professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

² M.Sc, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

³ Associate- professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Assistant- professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

⁵ Assistant- professor, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Zanjan University of Medical Sciences, Zanjan, Iran

Received: 28 May 2011 ; Accepted: 8 August 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Soil pollution by oil compounds is a serious environmental and ground water problem throughout the world. Total petroleum hydrocarbons (TPH) are a combination of many distinctive compounds. Some of these compounds in exposure with human and animal can cause cancer, disorder central nervous system, liver and lungs affects. The objective of this research was to investigate gasoline removal (C10 – C 28) using Brij 35 and Tween 80 from polluted soil.

Materials and Methods: In this experimental study, the efficiency of soil washing with nonionic surfactants (Brij 35, Tween 80) for remediation of gasoline polluted soils was studied. The effects of soil washing time, agitation, surfactant concentration, and pH on the removal efficiency were studied.

Results: The results showed that gasoline removal efficiency increased with increasing agitation speed and washing time. In addition, it was found that removal efficiency of gasoline was decreased by increasing surfactant concentration. But, increasing pH did not have remarkable effect on removal efficiency of gasoline. The efficiencies of Tween 80 and Brij 35 for removal of gasoline under optimal condition were 70 -80 and 60- 65% respectively.

Conclusion: The results showed that soil washing with non ionic surfactants was effective in removal of gasoline from polluted soil and it can be recommended for treating surface soil polluted.

Key words: polluted soil, surfactant, gasoil, soil washing

*Corresponding Author: baziar@ymail.com

Mob: +98 9116363290