



حذف پایرن از خاک آلوده با استفاده از فرآیند الکتروکینتیک در تلفیق با سورفکتانت

سید عنایت هاشمی^۱، عباس رضایی^{۲*}، سید محمد موسوی^۳، محمدرضا نیکودل^۴،

حسین گنجی دوست^۵

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی بوشهر

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۳ گروه بیوتکنولوژی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۴ گروه مهندسی زمین‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

^۵ گروه مهندسی محیط، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت مقاله: ۹۲/۱۰/۲۴ - پذیرش مقاله: ۹۳/۱/۱۶)

چکیده

زمینه: پایرن، یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای بسیار پایدار می‌باشد و به واسطه توزیع گسترده در محیط و داشتن خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی، از مهم‌ترین ترکیبات آلاینده این گروه به‌شمار می‌رود. از میان روش‌های مختلف تصفیه‌ای، روش الکتروکینتیک یک گزینه دوستدار محیط زیست برای آلاینده‌های آلی و معدنی جذب شده به خاک‌های بسیار دانه ریز نظیر خاک‌های رسی و خاک‌های با هدایت الکتریکی پایین مطرح می‌باشد. هدف از این تحقیق، افزایش راندمان تصفیه پایرن از خاک، با استفاده از سورفکتانت‌های آنیونی (سدیم دودسیل سولفات) و سورفکتانت غیر یونی (تریتون ایکس صد) جهت انحلال و واجذب بیشتر آن از خاک می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق، خاک رس به‌علت دارا بودن خواص ویژه به‌عنوان خاک مدل انتخاب شد. روش تلفیقی استفاده از سورفکتانت و فرآیند الکتروکینتیک جهت حذف پایرن از خاک استفاده گردید. آزمایشات با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) طراحی و انجام شد و اثرات سه متغیر غلظت سورفکتانت، ولتاژ و نوع سورفکتانت در حذف پایرن از خاک آلوده مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: بیشترین راندمان حذف پایرن با استفاده از سورفکتانت به‌عنوان عامل انحلال دهنده پایرن، با استفاده از سورفکتانت مخلوط حاصل گردید. در حالت بهینه با ضریب اطمینان ۹۵ درصد، با استفاده از مخلوط سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات و غیر یونی تریتون ایکس صد با نسبت حجمی یکسان و با ولتاژ ۱۸/۵۴ ولت و غلظت سورفکتانت ۶/۵۳ درصد، راندمان حذف پایرن مقدار ۹۴/۶ درصد از خاک آلوده تعیین گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که فرآیند الکتروکینتیک در تلفیق با مخلوط سورفکتانت‌ها به‌عنوان عامل انحلال یا متحرک‌سازی پایرن از خاک آلوده، می‌تواند به‌عنوان روش کارآمد و قابل اجرا در تصفیه خاک‌های آلوده استفاده گردد.

واژگان کلیدی: پایرن، خاک آلوده، فرآیند الکتروکینتیک، سورفکتانت

* تهران، گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

مقدمه

متعاقب افزایش جمعیت، صنعتی شدن و ایجاد تکنولوژی‌های مدرن، مقادیر بسیار زیادی از آلاینده‌های معدنی و آلی به محیط زیست وارد شده و در مواردی باعث آلودگی گسترده خاک‌ها گردیده‌اند (۱).

آلودگی خاک به مواد آلی به‌عنوان یک مشکل جدی و تهدیدی برای بهداشت عمومی، سلامت انسان، منابع آب و زنجیره غذایی محسوب می‌گردد (۲).

سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا از میان تعداد بی‌شمار آلاینده‌های آلی معرفی شده، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای را با توجه به تناوب رخداد آلودگی در خاک‌ها، بسیار مهم تلقی نموده است (۳). از نظر ساختاری، هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای (چند هسته‌ای)، ترکیبات شیمیایی هستند که از دو یا چند حلقه آروماتیک به شکل خطی یا خوشه‌ای تشکیل شده‌اند. در برخی از ترکیبات، اتم‌های نیتروژن، گوگرد و اکسیژن جهت تشکیل ترکیبات آروماتیک هتروسیکلیک در حلقه بنزنی جایگزین شده‌اند (۴). منابع اصلی آلودگی‌های محیط زیست با ترکیبات آروماتیک چند حلقه‌ای، منابع طبیعی و مصنوعی می‌باشد. مواردی نظیر احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی، وسایط نقلیه و آتش سوزی جنگل‌ها، انفجارهای آتش‌فشانی، سوخت چوب در منازل و غیره از جمله علل وارد شدن این ترکیبات به محیط زیست است (۵). به واسطه سمیت این ترکیبات و ایجاد اثرات سرطان‌زایی، موتازنیک و تراژونیک برای موجودات آبی و انسان، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا این گروه از آلاینده‌های را در دسته آلاینده‌های دارای اولویت (POPs)^۱ قرار داده است. ویژگی‌های فیزیکو شیمیایی این ترکیبات به‌ویژه وزن

مولکولی بالای آن‌ها باعث شده که این ترکیبات دیر تجزیه باشند و احتمالاً در محیط‌های مختلف به‌ویژه در خاک‌ها تجمع یابند (۶). با افزایش وزن مولکولی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای، خواص آبگریزی یا چربی دوستی آن‌ها افزایش، قابلیت انحلال در آب و فشار بخار آن‌ها کاهش و ترکیب از نظر ساختاری مقاوم‌تر از نظر تجزیه طبیعی می‌گردد (۷).

غلظت هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در خاک‌ها بر اساس ویژگی‌های جغرافیایی و وسعت محیط مورد مطالعه متفاوت است ولی اغلب در دامنه ۱۰۰-۱۰۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک قرار می‌گیرد (۸).

یکی از هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای بسیار پایدار، پایرن می‌باشد که در متون به‌عنوان ردیاب فعالیت وسایط نقلیه همچنین به‌عنوان ردیاب در موتورهای دیزلی در نظر گرفته می‌شود (۹). در این مطالعه پایرن به‌واسطه توزیع گسترده در محیط و داشتن خواص سرطان‌زایی و جهش‌زایی، به‌عنوان آلاینده مدل استفاده شد (۱۰). فرآیند الکتروکینتیک روشی است که با استفاده از جریان برق مستقیم با گرادیان ولتاژ پایین در خاک آلوده، از طریق متحرک کردن آلاینده و یا تجزیه آن در خاک‌ها، آلاینده‌ها را حذف می‌نماید. این روش برای هر دو گروه آلاینده‌های آلی و معدنی قابل کاربرد است (۱۱). مشخص گردیده است که فرآیندهای الکتروکینتیکی دارای پتانسیل پالایش خاک‌های آلوده با نفوذپذیری پایین و یا خاک‌های هتروژن آلوده شده به آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین می‌باشد. فرآیند الکتروکینتیک یک گزینه دوستدار محیط زیست برای مکان‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و معدنی جذب شده به خاک‌های بسیار دانه ریز نظیر خاک‌های رسی و خاک‌های با

¹ Priority Organic Pollutants (POPs)

استفاده از هر کدام به تنهایی می‌باشد. این کاهش در جذب سطحی سورفاکتانت به غلظت‌های بحرانی میسل پایین‌تر نسبت داده می‌شود (۱۵). لذا هدف از انجام این تحقیق ارزیابی تأثیر سورفاکتانت در میزان حذف پیرن توسط فرآیند الکتروکینتیک می‌باشد.

مواد و روش‌ها

سل الکتروشیمیایی مورد استفاده از جنس پلکسی گلاس با حجم ۵۰۰ سانتی‌متر مکعب و اندازه (۵*۱۰*۱۰) سانتی‌متر بوده و الکترودها نیز از جنس استیل و دارای سطح مؤثر ۳۲ سانتی‌متر مربع و سطح کل ۴۸ سانتی‌متر مربع می‌باشد.

- مواد شیمیایی مورد استفاده عبارتند از:

پایرن با درجه خلوص بیشتر از ۹۶ درصد، استون و ان-هگزان MERCK جهت استخراج، استون و ان-هگزان MERCK جهت آلوده‌سازی خاک رسی-سیلتی و همچنین استخراج پایرن از خاک در پایان فرآیند الکتروکینتیک، سدیم دودسیل سولفات MERCK، تریتون ایکس صد MERCK (TX-۱۰۰)، کلرور کلسیم دو آبه ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

- به منظور آنالیز آماری داده‌ها از آنالیز تحلیل واریانس (ANOVA)^۲ و با استفاده از روش RSM^۳ استفاده گردید و نتایج به کمک نرم‌افزار Design-Expert ویرایش ۷ مورد ارزیابی قرار گرفت.

آنالیز بافت خاک

پس از تهیه خاک از منطقه رباط کریم در جنوب غرب تهران و در محدوده کوره‌های آجرپزی، خواص فیزیکوشیمیایی آن بر اساس روش‌های ASTM

هدایت الکتریکی پایین است. مکانیسم‌های انتقال آلاینده در این فرآیند شامل: حرکت توده آب (الکترواسموزیس)، حرکت یون‌ها (الکترومیگریشن) و حرکت مواد کلوئیدی (الکتروفورسیس یا کاتاروفورسیس) می‌باشد (۱۲). یکی از شاخص‌های اساسی جهت افزایش کارایی حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چند هسته‌ای، انحلال آن‌ها با استفاده از عواملی نظیر سورفاکتانت‌ها است. اضافه نمودن این عوامل انحلال باعث تغییرات خواص مایع نظیر ثابت دی الکتریک، pH، ویسکوزیته مایع و همچنین ویژگی‌های سطحی ذرات خاک می‌گردد. سورفاکتانت‌ها، انحلال حاصل نفوذ آلاینده را به درون هسته آبریز میسل‌های سورفاکتانت افزایش می‌دهند. با افزایش تعداد میسل‌ها در محلول، انحلال پایرن را افزایش می‌یابد. بنابراین غلظت بالاتر از غلظت بحرانی میسل ضرورتاً برای افزایش انحلال قابل توجه می‌باشد (۱۳).

بر اساس مطالعه انجام شده توسط آلکانترا (Alcantra) و همکاران، تجزیه کل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه در ولتاژ جریان بالا می‌تواند افزایش مطلوبی را داشته باشد. با وجود این مصرف انرژی در طی فرآیند الکتروکینتیک افزایش زیادی داشته است. به همین دلیل ولتاژ جریان به‌عنوان یک متغیر کلیدی محسوب می‌شود (۱۴ و ۱۶). نتایج حاصل از این تحقیق نیز این موضوع را تأیید می‌نماید. بر مبنای گزارشات ارائه شده، امروزه کاربرد مخلوط سورفاکتانت‌ها بر کاربرد تنهای آن‌ها در عمل ارجح‌تر است. بر اساس مطالعه انجام شده توسط مازن (MAZEN) و همکاران نشان داده شد که تمایل به جذب سطحی مخلوط سورفاکتانت‌های TX۱۰۰ و SDS به خاک‌های رسی، سنگ و ماسه بسیار کمتر از

^۲ Analysis Of Variance

^۳ Respond Surface Methodology (RSM)

آزمایشگاه تعیین گردید. بر اساس طبقه‌بندی USCS^۴ و روش ASTM-2488 خاک مورد نظر در رده خاک‌های رسی - سیلتی (CL-ML) قرار گرفت. این نوع خاک دارای ظرفیت تعویض کاتیونی پایین و خواص معدنی یکنواخت و پایدار و ظرفیت بافری پایین می‌باشد، از طرفی این نوع خاک نسبتاً خشتی می‌باشد از این رو در این تحقیق به‌عنوان خاک مدل انتخاب گردید. خواص و ترکیب این خاک در جدول (۱) ارائه شده است.

جدول (۱) ویژگی‌های خاک مورد استفاده

شاخص	روش اندازه‌گیری	مقدار
وزن مخصوص نسبی	ASTM-D854	۲/۶۴
دانسیته توده خشک (g/cm ³)	ASTM-D854	۱/۵۳
رطوبت (%)	ASTM-D854	۴
کل ماده آلی (%)	ASTM-D2974	<۰/۵
هدایت هیدرولیکی (m/s)	ASTM-D2434	۴/۷×۵ ^{-۱۱}
تخلخل (%)	ASTM	۲۳
pH	ASTM-D2974	۷/۹-۸/۱

آماده سازی نمونه‌های خاک

بر اساس نمونه شاهد استخراج شده، خاک مورد استفاده در این تحقیق فاقد پیرن بوده و میزان اولیه مواد آلی آن در حد کمتر از ۰/۵ درصد می‌باشد که با استفاده از روش استاندارد ASTM-D2974 مورد سنجش قرار گرفت. قبل از آلوده کردن خاک مورد استفاده در تحقیق، به منظور شستشو و حذف این مقدار ماده آلی با استفاده از مخلوط ان-هگزان استون با نسبت حجمی برابر شسته شده و به مدت یک هفته زیر هود تهویه قرار گرفته تا کاملاً خشک گردید. غلظت پیرن مورد استفاده در این تحقیق ۵۰ میلی گرم بر لیتر حلال (۳۷/۷۶ میلی گرم بر کیلوگرم خاک خشک) بود. قبل از اضافه نمودن پیرن به خاک، آن را در ۱۰۰۰ میلی لیتر از مخلوط استون و ان-هگزان

(۱:۱) حل نموده و به ۱ کیلوگرم خاک اضافه گردید. مخلوط خاک آلوده به پیرن را در یک بطری به مدت ۳۰ دقیقه چرخانده تا به طور کامل هموژن و یکنواخت گردد. متناسب با میزان خاک مورد نیاز در هر دوره آزمایش، این مرحله چندین بار تکرار گردید. سپس مخلوط حاصل به مدت یک هفته زیر هود شیمیایی قرار گرفت و هر روز به هم زده شد تا هگزان-استون به طور کامل تبخیر و خاک آلوده به پیرن خشک گردد. یک نمونه از خاک آلوده به پیرن جهت آنالیز اولیه اخذ گردید و مطابق با روش‌های استاندارد پیشنهادی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC) (۶۸۹۰ N, AGILENT) سنجش گردید.

طراحی آزمایش با استفاده از روش سطح - پاسخ

به منظور بررسی اثر متغیرهای غلظت سورفاکتانت، ولتاژ و نوع سورفاکتانت، از روش RSM استفاده گردید و نتایج به کمک نرم افزار Design - Expert ویرایش ۷ مورد ارزیابی قرار گرفت. روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضیاتی جهت مدل سازی و تحلیل مسائلی است که پاسخ مورد نظر تابعی از چندین متغیر است. هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ است. اولین گام، یافتن یک تابع تقریبی مناسب بین پاسخ و مجموعه متغیرهای مستقل است. این تابع تقریبی معمولاً یک چند جمله‌ای از متغیرهای مستقل است (۱۴). به منظور تخمین عوامل در چند جمله‌ای‌های تقریبی از روش کمترین مربعات (Least Square) استفاده می‌شود.

(معادله ۱)

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_1 x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

که در این معادله y مقدار پاسخ، β_i ضرایب رگرسیون و ε مقدار خطا را نشان می‌دهد. طراحی

⁴ Unified Soil Classification System (USCS)

($+α$ ، $+۱$ ، ۰ ، -۱ ، $-α$) یا (۵۴ ، ۲۰ ، ۱۸ ، ۱۵ ، ۱۱ ، ۱۰ ، ۴۶) در نظر گرفته شد (جدول ۲). بر مبنای طرح آزمایش طراحی شده توسط RSM، برای سه فاکتور در نظر گرفته شده ۳۶ آزمایش مشخص گردید.

جدول ۲) دامنه و مقادیر متغیرهای مورد استفاده در طراحی آزمایش سطح - پاسخ

$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$
حداکثر	حدادقل	%	غلظت سورفاکتانت	A
$(+α)=۷$	$(-α)=۳$			
حداکثر	حدادقل	ولت	ولتاژ	B
$(+α)=۲۰$	$(-α)=۱۰$			
S_2	S_2	S_1	فاکتور کیفی	C
			نوع سورفاکتانت	

روش استخراج پایرن از خاک

۲ گرم از خاک مورد سنجش را با ۶ میلی‌لیتر از مخلوط حلال استخراج شامل استون و ان-هگزان ($۱:۱V/V$) مخلوط کرده و در درون لوله آزمایش ۱۰ میلی‌لیتری می‌ریختیم و درب آن را محکم بسته (جهت جلوگیری از تبخیر) و با استفاده از دستگاه شیکر لوله به مدت ۱۰ دقیقه به طور کامل به هم زده می‌شد. سپس لوله‌ها به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک گذاشته و فازمایی رویی را در لوله‌های فالكون ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفوژ شد؛ در انتها سوپرناتانت جدا شده از فاز جامد با دستگاه گاز کروماتوگرافی سنجش گردید. ۱۰ میکرولیتر از مایع استخراج شده را به دستگاه تزریق نموده و پس از تشکیل کامل همه پیک‌ها (مدت زمان حدود ۲۰ دقیقه) اطلاعات حاصله را استخراج نموده و با محاسبه سطح زیر پیک‌ها به کمک منحنی کالبراسیون تهیه شده، غلظت پایرن بر مبنای سطح زیر منحنی، محاسبه و تعیین می‌گردید.

مرکب مرکزی (CCD)^۵ مشهورترین نوع طراحی استفاده شده برای پردازش این مدل است. CCD شامل ۲k فاکتوریل (یا کسری از فاکتوریل)، 2k آزمایش محوری و nc آزمایش مرکزی است (۱۴). آزمایشات بر مبنای سه متغیر اصلی مورد نظر شامل: غلظت سورفاکتانت در محدوده ۳ تا ۷ درصد، ولتاژ در محدوده غلظت ۱۰ تا ۲۰ ولت و سه نوع سورفاکتانت شامل سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۶، تریتون ایکس صد (TX۱۰۰)^۷ و مخلوط این دو با نسبت یک به یک (SDS:TX۱۰۰) به عنوان متغیر کیفی صورت گرفت.

لازم به ذکر است که بر اساس دستورالعمل MSDS^۸، این سورفاکتانت‌ها فاقد اثر سرطان‌زایی و جهش‌زایی برای انسان بوده و فقط باعث ایجاد حساسیت‌های پوستی، چشمی و تنفسی می‌شود. از طرفی با توجه به مصرف اندک آن‌ها و اکسیداسیون شیمیایی آن‌ها در فرایند الکتروکینتیک، اثر مضر روی سلامتی انسان و برای محیط زیست ندارند. سایر شرایط آزمایش عبارت بود از: غلظت اولیه پایرن ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر حلال معادل ۳۷/۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک، رطوبت ۳۰ درصد، نوع الکترواستیل، فاصله بین الکترودها ۱ سانتی‌متر، سطح الکترودها ۴۸ سانتی‌متر مربع، ابعاد ظرف پیلوت ۱۰×۱۰×۵ سانتی‌متر بود. در طراحی آزمایشات، هرکدام از متغیرهای کمی مورد نظر در ۵ سطح کدگذاری گردیدند. متغیرهای کمی شامل غلظت سورفاکتانت در دامنه ۳ تا ۷ درصد در ۵ سطح ($+α$ ، $+۱$ ، ۰ ، -۱ ، $-α$) یا (۷ ، $۶/۴۱$ ، ۵ ، $۳/۵۹$ ، ۳ ، درصد)، و متغیر ولتاژ عبوری از میان الکترودها بر حسب ولت نیز در ۵ سطح

^۵ Central Composite Design (CCD)

^۶ Sodium Dodecyl Sulphate

^۷ Triton X100

^۸ Material Safety Data Sheet

به منظور آنالیز آماری نتایج بدست آمده، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد (جدول ۳).

جدول ۳) نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) طراحی آزمایش سطح - پاسخ جهت حذف پیرن از خاک آلوده با استفاده از فرآیند تلفیقی الکتروکیتیک و سورفکتانت

شاخص	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	ارزش F	ارزش P
مدل	۳۰۹۰/۴۶	۱۱	۲۸۰/۹۵	۵۹/۳۷	<۰/۰۰۰۱ مدل معنی دار
A - غلظت سورفکتانت (%)	۵۶۹/۷۶	۱	۵۶۹/۷۶	۱۲۰/۴۰	<۰/۰۰۰۱
B - ولتاژ جریان (ولت)	۱۸۱۷/۰۷	۱	۱۸۱۷/۰۷	۳۸۳/۹۹	<۰/۰۰۰۱
C - نوع سورفکتانت	۳۳۵/۳۹	۱	۳۳۵/۳۹	۳۵/۴۴	<۰/۰۰۰۱
AB	۰/۰۸۳	۱	۰/۰۸۳	۰/۱۸	۰/۸۹۵۵
AC	۴۱/۰۳	۲	۲۰۵۲/	۴/۳۴	۰/۰۲۴۷
BC	۸۸/۶۳	۲	۴۴/۳۱	۹/۳۶	۰/۰۱۰
A ²	۵/۳۳۳ E-۰۰۳	۱	۵/۳۳۳ E-۰۰۳	۱/۱۲۷ E-۰۰۳	<۰/۹۷۳۵
B ²	۲۲۸/۵۳	۱	۲۲۸/۵۳	۴۸/۲۹	۰/۰۰۰۱
عدم برازش (Lack of Fit)	۱۰۳/۱۲	۱۵	۶/۸۷	۵/۹۲	۰/۰۰۵۳ (معنی دار)
خطای خالص	۱۰/۴۹	۹	۱/۱۶	-	-
انحراف معیار	۲/۱۸		ضریب همبستگی (R ²)		۰/۹۶۴۶
میانگین	۷۳/۳۴		ضریب همبستگی واقعی (Adj.R ²)		۰/۹۴۸۳
ضریب تغییرات	۲/۹۷		ضریب همبستگی پیشنهادی (Pred.R ²)		۰/۸۹۷۹

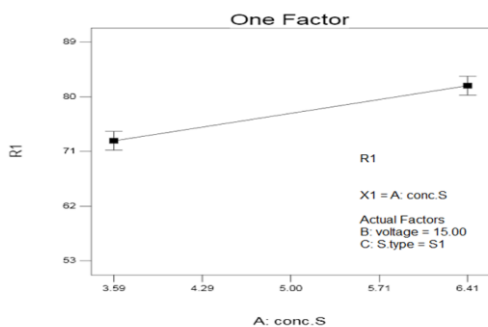
به واسطه ارزش P-بزرگتر از ۰/۰۵، معنی دار نیستند. ارزش F-مدل پیشنهادی معادل ۵/۳۹ می باشد که دلالت بر معنی دار بودن مدل درجه دوم (quadratic) و رضایت بخش بودن ارزیابی آزمایش ها دارد (P<۰/۰۰۰۱). همبستگی مدل ها (fitness) توسط ضریب رگرسیون R² ارزیابی می گردد. بزرگ بودن میزان ضریب همبستگی حاکی از این است که مدل پیشنهادی قادر به توصیف رفتار حذف پیرن در این شرایط است (R²=۰/۹۶۴۶) و بیانگر معنی دار بودن پیشگویی پاسخ می باشد. ضریب رگرسیون R² پیشنهادی توسط مدل (Pred.R²=۰/۸۹۷۹) دارای انطباق قابل توجه با ضریب رگرسیون R² آزمایش ها (Adj.R²=۰/۹۴۸۳) بود.

به منظور اطمینان از شرایط بهینه پیشنهادی، آزمایش تأییدی صورت گرفت (جدول ۴). بدین منظور سورفکتانت نوع مخلوط (S3) و با ولتاژ ۱۸/۴ ولت و غلظت سورفکتانت ۶/۵۳ درصد به عنوان تأیید مرحله

در جدول ۳ فاکتورهای اصلی، برهمکنش آن ها و مقادیر ارزش P- و درجه آزادی (df) ارائه شده است. نتایج این آنالیز نشان می دهد که مدل پیشنهادی توسط نرم افزار از نوع درجه دوم یا منشوری (Quadratic Model) می باشد. از لحاظ آماری با توجه به مقادیر p-value به دست آمده، روش پیشنهادی با ضریب اطمینان ۹۵ درصد معنی دار است (۰/۰۵ < ۰/۰۰۰۱). هر چه ارزش P- کمتر باشد یعنی اینکه بین دو فاکتور برهمکنش بیشتری وجود دارد. بر همین اساس کمترین برهمکنش مربوط به AB می باشد زیرا بزرگترین ارزش P- را دارد (p=۰/۸۹۵۵) و بیشترین مربوط به BC می باشد زیرا کوچکترین ارزش P- را دارد (p=۰/۰۱). همچنین نتایج حاصل از جدول ۴ نشان می دهد که متغیرهای A، B، C، AC، BC، B² شاخص های معنی دار مدل هستند. با این وجود، تغییرات غلظت سورفکتانت با ولتاژ معنی دار نمی باشد یعنی شاخص های A² و AB

می‌نمود. در مطالعات مشابه تلفیقی فرآیندهای الکتروکیتیک جهت حذف هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای از خاک‌های رسی که توسط کیم (Kim) و همکاران صورت گرفته است راندمان حذفی معادل ۷۵ تا ۸۰ درصد درصد گزارش گردیده است (۱۷).

زمانی که از ولتاژ ثابت ۱۵ ولت استفاده گردید، با افزایش غلظت SDS از ۳ تا ۷ درصد و با در نظر گرفتن سایر شرایط آزمایش، راندمان حذف پیرن افزایش یافت (نمودار ۱). به گونه‌ای که در غلظت تقریبی ۶/۴۱ درصد، راندمانی حدود ۸۰ درصد برای حذف پیرن اخذ گردید.



نمودار ۱) رابطه بین نوع سورفاکتانت (S1: SDS)، غلظت سورفاکتانت و درصد حذف پیرن از خاک آلوده (R1)

شایان ذکر است که بر اساس مطالعات انجام شده، سورفاکتانت‌های مورد استفاده در این تحقیق به اندازه مورد نیاز استفاده شده است و در فرآیند الکتروکیتیک تحت عمل فرایند اکسیداسیون و احیاء شیمیایی قرار گرفته و به همراه پیرن تجزیه شده و به مواد کم خطر یا بی‌خطر تبدیل می‌شوند. به‌طور کلی، سدیم دودسیل سولفات باعث افزایش قابلیت انحلال آب برای کریستال‌های هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای می‌گردد. بالاتر بودن غلظت SDS از غلظت بحرانی میسل آن باعث

آزمایش بهینه در نظر گرفته شد و راندمان حذف پیرن پیشنهادی که توسط نرم‌افزار که معادل ۹۱/۲۴ درصد بیان شده بود ارزیابی گردید. پس از انجام آزمایش، راندمان واقعی حذف پیرن ۹۴/۶ درصد به‌دست آمد که با ضریب اطمینان ۹۵ درصد قابل قبول است.

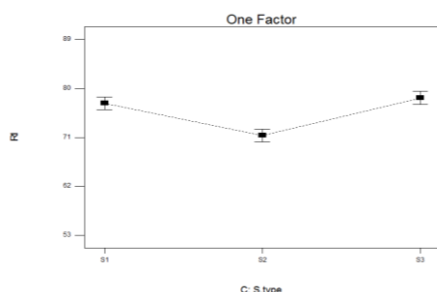
جدول ۴) مقادیر پارامترها در حالت بهینه و مقایسه مقدار مدل با مقدار اندازه‌گیری شده حاصل از آزمایش

نوع سورفاکتانت	مقدار غلظت	پیرن حذفی (%)	پیرن حذفی (%)	پیرن حذفی (%)
S3 or (SDS:TX100)	۶	۱۸/۴	۹۱/۲۴	۹۴/۶

بحث

نتایج این تحقیق مشخص نمود که فرآیند الکتروکیتیک در تلفیق با سورفاکتانت به‌عنوان عامل انحلال یا متحرک سازی پیرن از خاک آلوده، از جمله روش‌های کارآمد و با پتانسیل قابل توجه می‌باشد. حذف الکتروکیتیک پیرن از خاک آلوده با استفاده از سورفاکتانت‌های SDS، TX100 و مخلوط این دو با نسبت حجمی برابر بر پایه روش آماری سطح - پاسخ نشان داد که سورفاکتانت مخلوط بیشترین اثر و سدیم دودسیل سولفات و تربتون ایکس صد به‌ترتیب اثرات کمتری را در حذف پیرن از خاک داشتند. نتایج حاصل از ارزیابی شرایط بهینه توسط مدل مورد ارزیابی، متعاقب استفاده از الکتروکیتیک، ولتاژ ۱۸/۵۴، سورفاکتانت مخلوط با غلظت ۶/۵۳ درصد در مدت ۲۸ روز راندمان، حذف پیرن معادل ۹۴/۶ درصد با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر حلال یا ۳۷/۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک را مشخص

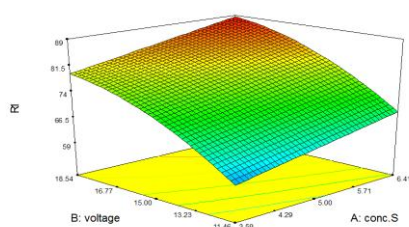
دوم مربوط به S1 یا سدیم دودسیل سولفات و کمترین راندمان حذف مربوط به سورفاکتانت S2 یا تریتون ایکس صد بود (نمودار ۳).



نمودار ۳) رابطه بین نوع سورفاکتانت و راندمان حذف پیرن از خاک آلوده

در مطالعه انجام شده توسط ونجان (Venjane) و همکاران جهت حذف پیرن از خاک آلوده با استفاده از مخلوط سورفاکتانت آنیونی و غیر یونی نشان داده شد که قابلیت انحلال پیرن در دامنه وسیعی از سورفاکتانت‌ها صورت می‌گیرد. نتایج این مطالعه نیز حاکی از درصد بالای قابلیت انحلال پیرن در خاک و در اختیار گذاشتن پیرن در فرآیند الکتروکینتیک است (۱۹).

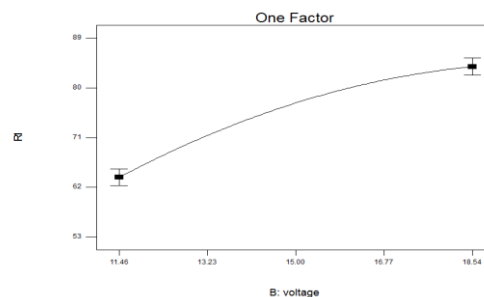
ارتباط بین غلظت سورفاکتانت، ولتاژ جریان عبوری و راندمان حذف پیرن در نمودار ۴ ارائه شده است. با افزایش غلظت سورفاکتانت (SDS) و افزایش ولتاژ جریان عبوری از میان الکترودها راندمان حذف پیرن افزایش می‌یابد به گونه‌ای که در نقاط بالای دامنه متغیرها راندمان حذفی معادل ۸۹ درصد اخذ گردید.



نمودار ۴) ارتباط بین ولتاژ جریان عبوری از میان الکترودها و غلظت سورفاکتانت در راندمان حذف پیرن از خاک آلوده

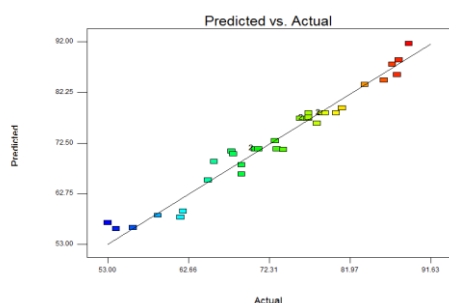
افزایش تحرک هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در درون فاز مای می‌شود و به همین دلیل راندمان حذف پیرن افزایش می‌یابد (۲۱-۱۹).

زمانی که از SDS با غلظت ثابت ۵ درصد استفاده شد، مشاهده گردید که با افزایش ولتاژ عبوری از میان الکترودها از ۱۰ به ۲۰ ولت، راندمان حذف پیرن افزایش می‌یافت (نمودار ۲). به گونه‌ای که در ولتاژ حدود ۱۸/۵۴ ولت بیشترین راندمان حذف اخذ گردید (نمودار ۲). دلیل این موضوع، ایجاد میدان الکتریکی قوی‌تر و در نتیجه دانسیته جریان عبوری بیشتر از میان الکترودها بوده و در نتیجه فرآیندهای مرتبط با حذف پیرن از جمله الکترواسموزیس و مهاجرت الکتریکی بیشتر اتفاق افتاده و پیرن به میزان بیشتری حذف گردید (۲۲).



نمودار ۲) رابطه بین ولتاژ جریان عبوری از میان الکترودها و درصد حذف پیرن از خاک آلوده

مطالعه انجام شده توسط پروزوروف (Prozorov) و همکاران نشان داد که با تغییر در ولتاژ و الکترودهای مورد استفاده می‌توان تا حدود ۹۵ درصد حذف آلاینده را توسط فرآیند الکتروکینتیک اخذ نمود (۱۸). در شرایطی که غلظت هر سه سورفاکتانت یکسان و معادل ۵ درصد و از یک ولتاژ ثابت ۱۵ ولت استفاده گردید و سایر شرایط آزمایش هم برای هر سه یکسان بود، بیشترین راندمان حذف پیرن مربوط به S3 یا مخلوط دو سورفاکتانت با نسبت حجمی یکسان و در مرحله



نمودار ۶) تطابق راندمان پیشنهادی توسط نرم افزار طراحی آزمایش و راندمان واقعی حاصل از آزمایش‌ها

نتایج نشان می‌دهد که با ضریب اطمینان ۹۵ درصد انطباق بسیار مطلوبی بین راندمان واقعی و پیش‌بینی شده توسط مدل از نظر ضریب همبستگی پیشنهادی و واقعی وجود دارد.

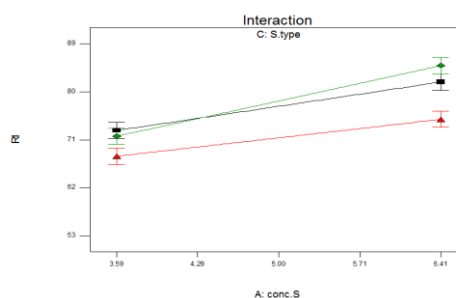
نتایج نشان می‌دهد که SDS و مخلوط SDS و TX۱۰۰ در آزادسازی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای نظیر پایرن جذب شده به خاک‌های رسی سیلنتی بسیار مؤثر است. در حالتی که از سورفاکتانت مخلوط با غلظت ۶/۵۳ درصد در مدت ۲۸ روز و از گرادیان ولتاژ ۳/۰۹ ولت بر سانتی‌متر استفاده گردید، حذف پایرن معادل ۹۴/۶ درصد با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر حلال یا ۳۷/۷۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک خشک به‌دست آمد. این نتیجه در پی افزایش غلظت سورفاکتانت از ۳ تا جدول ۷ درصد (۶/۵۳ درصد) به‌دست آمد. در واقع با افزایش غلظت این سورفاکتانت‌ها، افزایش قابل توجه در آزاد سازی پایرن از خاک که به میزان بسیار اندکی در حد ۰/۱۳۵ میلی‌گرم در لیتر در آب قابل حل است، به‌دست آمده است.

سپاس و قدردانی

بدین‌وسیله از حمایت‌های مالی و فراهم نمودن امکانات پژوهشی توسط دانشگاه تربیت مدرس در انجام این تحقیق تشکر و قدردانی می‌نمائیم.

افزایش غلظت سورفاکتانت‌ها باعث تغییر ویژگی‌های خاک نظیر ثابت دی الکتریک، pH، ویسکوزیته، کاهش کشش سطحی می‌گردد. این تغییرات در ویژگی‌های سطحی خاک و میزان جریان الکترواسموتیک تأثیر گذاشته و در نتیجه باعث افزایش کارایی حذف الکترواسموتیک پایرن گردد (۲۰ و ۲۱).

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌داد که سورفاکتانت‌های S۱ و S۳ دارای رفتار یکسان در حذف پایرن از خاک می‌باشند (نمودار ۵). از نقطه تقاطع به بعد با افزایش غلظت سورفاکتانت‌ها از ۳ تا ۷ درصد مشاهده می‌شود که سورفاکتانت مخلوط (S۳) راندمان حذف بالاتری دارد و پس از آن سورفاکتانت S۱ راندمان بیشتری نسبت به نوع S۲ دارد. فاکتورهای محیطی نظیر درجه حرارت، شوری، سختی، pH، دارای اثرات آشکاری روی محلول سورفاکتانت آنیونی یا غیریونی می‌باشد که باید در نظر گرفته شوند (۲۱).



نمودار ۵) برهمکنش ولتاژ عبوری از میان الکترودها و غلظت سورفاکتانت و نوع سورفاکتانت بر راندمان حذف پایرن از خاک آلوده

تطابق نتایج پیشنهادی توسط مدل و راندمان‌های واقعی مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج آن در نمودار ۶ ارائه گردیده است.

References:

1. Huang D, Xu Q, Cheng J, et al. Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils. *Int J Electrochem Sci* 2012; 7: 4528-44.
2. Flores R, García MG, Peralta-Hernández JM, et al. Electro-Remediation in the presence of ferrous sulfate as an ex-situ alternative treatment for hydrocarbon polluted soil. *Int J Electrochem Sci* 2012; 7: 2230-9.
3. Teixeira SCG, Zioli RL, da Costa Marques MR, et al. Study of pyrene adsorption on two Brazilian soils. *Water Air Soil Pollut* 2011; 219: 297-301.
4. Gómez J, Alcántara MT, Pazos M, et al. A two-stage process using electrokinetic remediation and electrochemical degradation for treating benzo[a]pyrene spiked kaolin. *Chemosphere* 2009; 74: 1516-21.
5. Ibn Abubakar B, Abdullah N, Idris A, et al. Optimisation of pyrene removal by a mixed culture in a soil-slurry bioreactor using response surface methodology (RSM). *Procedia Eng* 2012; 50: 786-99.
6. Gan S, Lau EV, Ng HK. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J Hazard Mater* 2009; 172: 532-49.
7. Haritash AK, Kaushik CP. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *J Hazard Mater* 2009; 169: 1-15.
8. Posada-Baquero R, Ortega-Calvo JJ. Recalcitrance of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil contributes to background pollution. *Environ Pollut* 2011; 159: 3692-99.
9. da Cunha ACB, Sabedot S, Sampaio CH. *Salix rubens* and *salix triandra* species as phytoremediators of soil contaminated with petroleum-derived hydrocarbons. *Water Air Soil Pollut* 2012; 223: 4723-31.
10. Ahangar AG. Sorption of PAHs in the soil environment with emphasis on the role of soil organic matter: A review. *World Appl Sci J* 2010; 11: 759-65.
11. Reddy KR, Karri MR. Effect of oxidant dosage on integrated electrochemical remediation of contaminant mixtures in soils. *J Environ Sci Health A* 2008; 43: 881-93.
12. Sumbarda-Ramos EG, Guerrero-Gutierrez, OX, Murillo-Rivera B, et al. Electrokinetic treatment for clayed and sandy soils. *J Appl Electrochem* 2010; 40: 1255-61.
13. Deshpande S, Shiau, BJ, Wade D, et al. Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Res* 1999; 33: 351-60.
14. Alcántara MT, Gomez J, Pazos M, et al. PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment. *J Hazard Mater* 2009; 166: 462-8.
15. Muherei MA, Junin R, Merdhah AB. Adsorption of sodium dodecyl sulfate, Triton X100 and their mixtures to shale and sandstone: A comparative study. *J Petroleum Sci Eng* 2009; 67: 149-54.
16. Sahu JN, Acharya J, Meikap BC. Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. *J Hazard Mater* 2009; 172: 818-25.
17. Kim JH, Kim SS, Yang JW. Role of stabilizers for treatment of clayey soil contaminated with phenanthrene through electrokinetic-Fenton process: some experimental evidences. *Electrochim Acta* 2007; 53: 1663-70.
18. Prozorov LB, Shcheglov MY, Nikolaevsky VB, et al. The influence of electric parameters on the dynamics of the electrokinetic decontamination of soils. *J Radioanalytical Nuclear Chem* 2000; 246: 571-4.
19. Guha S, Jaffe PR, Peters CA. Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant. *Environ. Sci Technol* 1998; 32: 930-5.
20. Li JL, Chen BH. Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci* 2002; 57: 2825-35.
21. Zhou W, Zhu L. Solubilization of pyrene by anionic and nonionic mixed surfactants. *J Hazard Mater* 2004; 109: 213-20.
22. Alcántara MT, Gomez J, Pazos M, et al. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant's electrochemical degradation. *Chemosphere* 2008; 70: 1438-44.

Original Article

Pyrene removal from contaminated soil using electrokinetic process combined with surfactant

SE. Hashemi¹, A. Rezaee^{2}, SM. Mousavi³,
MR. Nikodel⁴, H. Ganjiidoust⁵*

¹ Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Medical Sciences University of Bushehr, Iran

² Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

³ Department of Biotechnology, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

⁴ Department of Engineering Geology, Faculty of Basic Science, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

⁵ Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

(Received 14 Jan, 2014 Accepted 5 Apr, 2014)

Abstract

Background: Pyrene is one of the stable polycyclic aromatic hydrocarbons that is considered as an important pollutants, because of extensive distribution in the environment and carcinogenic and mutagenic properties. Among the various treatment techniques, electrokinetic method is an environmental- friendly process for organic and mineral pollutants adsorbed to soil with fine pore size the same as clay and low hydraulic conductivity soils. For improving the efficiency of pyrene removal from soil, solubilization of pyrene from soil could be used by surfactants.

Materials and Methods: In this study, clay soil was selected as model because of the specific properties. Combined method using surfactant and electrokinetic was applied for pyrene removal from soil. Experiments were designed using response surface methodology (RSM), and effect of three variables includes surfactant concentration, voltage and surfactant type were evaluated for pyrene removal from contaminated soil.

Results: Pyrene removal using anionic surfactants(SDS) and nonionic surfactants(TX100) as a solubilizing agents has high removal efficiency. In the optimum condition with 95% confidence coefficient, utilizing mixed surfactants of sodium dodecyl sulfate and triton X-100 with the same volume, induced of 18.54 volt and 6.53 percent surfactant concentration have 94.6% pyrene removal efficiency.

Conclusion: Results of this study shows that electrokinetic process combined with surfactant as solubilizing agent could be applied as an efficient method for treating the pyrene-contaminated soils.

Key words: Pyrene, Contaminated soil, Electrokinetic process, Surfactant

*Address for correspondence: Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran . E-mail: abbasrezaee@yahoo.com; rezaee@modares.ac.ir