

ارزیابی اثر شوینده های مختلف بر پاکسازی خاک رسی آلوده به دی‌متیل فتالات به روش الکتروکیتیک

حسام فتحعلی^۱، علی رئیسی استبرق^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری مهندسی سازه های آبی، گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشکده کشاورزی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

۲* استاد، گروه مهندسی آبیاری و آبادانی، دانشکده کشاورزی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران.

Email: raeesi@ut.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۱۲/۰۹]

تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۷/۰۲]

چکیده

روش الکتروکیتیک یکی از روش‌های متداول است که برای پاکسازی خاک‌های آلوده به آلاینده‌های آلی و غیرآلی مورد استفاده قرار می‌گیرد. حلالیت بعضی از آلاینده‌های آلی در آب محدود است، بنابراین در این روش برای افزایش راندمان پاکسازی خاک‌های آلوده مذکور، باید از شوینده‌های مناسب استفاده شود. در این پژوهش اثر سه ماده شوینده (SDS، Poloxamer 407 و Brij 35) به همراه تغییرات pH بر پاکسازی یک خاک رسی آلوده به ماده دی‌متیل‌فتالات با انجام آزمایش‌های الکتروکیتیک مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس میزان جذب این آلاینده به وسیله خاک مورد استفاده، خاک آلوده با غلظت ۴۰ mg/Kg به طور مصنوعی در آزمایشگاه تهیه شد. آزمایش‌ها در یک دستگاه که متشکل از یک محفظه اصلی با طول و عرض و ارتفاع ۳۰، ۱۰ و ۳۰ سانتی‌متر و از جنس پلکسی گلاس با ضخامت ۱ سانتی‌متر بود، انجام شدند. در دو طرف محفظه اصلی دو مخزن قرار داشت که مخازن آند و کاتد نامیده می‌شوند. خاک آلوده پس از اشباع به محفظه اصلی دستگاه منتقل شد. مخزن آند دستگاه از محلول‌های شوینده SDS، Poloxamer 407 و Brij 35 با غلظت‌های ۳ درصد و مخزن کاتد نیز در تمامی آزمایش‌ها از آب مقطر پر شد. یک آزمایش مرجع نیز برای مقایسه نتایج با سایر آزمایش‌ها شامل آب مقطر در مخازن آند و کاتد انجام یافت. آزمایش‌های مذکور به مدت ۷ روز و تحت ولتاژ ۵۰ ولت انجام شدند. در پایان هر آزمایش، مقاومت برشی در نقاطی از خاک با فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی‌متر از آند به وسیله پره اندازه‌گیری شد. از نقاط مذکور، برای تعیین pH و درصد پاکسازی خاک به وسیله دستگاه Gas Chromatography (GC) نمونه‌برداری صورت پذیرفت. نتایج نشان دادند که مقاومت برشی خاک برای محلول‌های مختلف با افزایش فاصله از آند افزایش می‌یابد که این مقدار در فاصله ۲۶ سانتی‌متری از آند برای آزمایش‌های آب مقطر، Brij 35، Poloxamer 407 و SDS به ترتیب برابر با ۷، ۵/۵، ۸ و ۴۲ کیلوپاسکال به دست آمد. همچنین مشاهده شد که با فاصله گرفتن از آند، مقدار pH از اسیدی به قلیایی تغییر می‌یابد. علاوه بر این نتایج، مشاهده شد که درصد پاکسازی برای شوینده SDS در فواصل مذکور معادل ۷۳، ۷۰/۴۷، ۱۴/۰۲، ۲۰/۱۲ و برای Brij 35 مقدار آن برابر با ۶۹/۵۵، ۶۶، ۲۱ و ۱۷ است. همچنین مقادیر پاکسازی برای شوینده Poloxamer 407 نیز برابر با ۶۸/۹۴، ۶۵/۸۹، ۱۰/۹۷ و ۱/۲۴- و برای آب مقطر برابر با ۵۵، ۵۳/۵۳، ۷/۷۷ و ۲۰- درصد اندازه‌گیری شدند. مقایسه نتایج نشان داد که اثر پاکسازی شوینده‌ها به صورت $407 > \text{Brij } 35 > \text{SDS}$ است.

واژگان کلیدی: الکتروکیتیک، دی‌متیل‌فتالات، خاک رسی، پاکسازی، pH

۱- مقدمه

امروزه رشد صنایع در کشورهای توسعه یافته همراه با بروز مسائل زیست محیطی است. مواد آلاینده ناشی از فعالیت صنایع وارد محیط زیست و به ویژه خاک می شوند و با نشت آن ها به لایه های زیرین زمین، موجبات آلودگی آب های زیرزمینی فراهم می شود. این امر سبب بروز مشکلات بسیاری در زندگی انسان و سایر موجودات می شود. در سال های اخیر کوشش های فراوانی برای پاکسازی خاک های آلوده به وسیله روش های مختلف صورت پذیرفته است. یکی از این روش ها، روش الکتروکیتیک است. برخی پژوهشگران در این روش علاوه بر پاکسازی خاک، میزان تغییرات مقاومت برشی آن را نیز مطالعه نموده اند [1]. این روش مبتنی بر تزریق جریان الکتروسیسته به خاک آلوده است که موجب پدیده هایی مانند مهاجرت الکتریکی، الکتروفورز و الکترواسمز می شود.

مهاجرت الکتریکی شامل انتقال یون های موجود در آب منفذی خاک است، در حالی که الکتروفورز موجب انتقال کلئیدها می شود. الکترواسمز نیز شامل انتقال آب و مایع بین فضاهای توده خاک است. یکی از آثار مهم اعمال جریان الکتروسیسته، الکترولیز نمودن مولکول های آب در آند و کاتد است به طوری که سبب تولید H^+ و OH^- در آن ها می شود. این واکنش ها موجب تولید اسید و باز در اطراف آند و کاتد می شوند. اسید و باز تولیدی توسط مایع موجود به خاک وارد می شود. این عمل سبب تغییر pH خاک و ایجاد یک گرادیان pH در داخل توده خاک می شود. بنابراین می توان گفت یکی از آثار پدیده الکتروکیتیک تغییر در کیفیت شیمیایی خاک از طریق ایجاد گرادیان pH در آن است.

Acar and Alshwabkeh (۱۹۹۳) به تشریح تغییرات ایجاد شده در اثر اعمال جریان الکتروسیسته و تغییر pH، در یک خاک آلوده به فلزات پرداختند. آن ها دریافتند که گرادیان pH ایجاد شده در خاک برای انتقال آلاینده ها و پاکسازی خاک آلوده به فلزاتی مانند سرب و کلسیم موثر است [2].

Eykholt and Daniel (۱۹۹۴) به بررسی اثر pH در تغییر کیفیت شیمیایی آب حفره ای در پاکسازی یک خاک آلوده به Cu نمودند. تحقیقات آن ها نشان داد که تغییرات ناشی از pH

در پاکسازی خاک بسیار موثر است [3]. Bruell و همکاران (۱۹۹۲) اثر pH در پاکسازی خاک آلوده به محلول های آلی مانند بنزن، زینن و هگزان را مورد بررسی قرار دادند [4]. آن ها نتیجه گرفتند که جریان الکترواسمزی با درصد پاکسازی آلاینده آلی تناسب دارد. پژوهشگران دیگری نیز مانند Shapiro and Probestein (۱۹۹۳) از محلول های قلیایی برای افزایش راندمان پاکسازی استفاده نمودند [5]. آن ها دریافتند تغییر pH آب منفذی در پاکسازی خاک آلوده دارای اهمیت زیادی است. نتایج گزارش شده به وسیله آن ها مشابه نتایج به دست آمده توسط پژوهشگرانی مانند Acar و همکاران (۱۹۹۲) و Kim و همکاران (۲۰۰۶) می باشد [6, 7]. Jeon و همکاران (۲۰۱۰) اقدام به افزودن محلول NaOH در مخزن آند برای کاهش روند اسیدی شدن خاک نمودند. این عمل منجر به پاکسازی آلاینده های نفتی از خاک رسی شد. [8].

برخی پژوهشگران همچون Villen-Guzman و همکاران (۲۰۱۴) با افزودن موادی با خاصیت اسیدی در مخزن کاتد، سبب کاهش pH و به طور همزمان کاهش تولید نمک و رسوب در نزدیکی کاتد در خاک آلوده شدند [9]. آن ها مشاهده نمودند که اسید استیک در مخزن کاتد سبب افزایش راندمان پاکسازی خاک آلوده به سرب می شود.

Gidudu و همکاران (۲۰۲۲) پارامترهای مختلف موثر در پاکسازی خاک های آلوده به مواد آلی از جمله pH را مورد بررسی قرار دادند. آن ها دریافتند که نقش pH در میزان پاکسازی خاک از آلاینده بسیار موثر است [10].

پژوهشگرانی مانند Reed و همکاران (۱۹۹۵)، Yeung و همکاران (۱۹۹۶) و Wong و همکاران (۱۹۹۷) در روش پاکسازی به روش الکتروکیتیک برای افزایش راندمان پاکسازی از اضافه نمودن مواد افزودنی در مخازن آند یا کاتد استفاده نمودند. آن ها همچنین ماده EDTA (Ethylenediaminetetra) را به عنوان ماده افزودنی در کاتد برای افزایش راندمان پاکسازی به کار بردند [11, 12, 13]. Gu و همکاران (۲۰۱۸) نیز با استفاده از ماده EDTA در مخزن آند اقدام به حذف آلاینده Cd از یک خاک رسی نمودند [14]. نتایج آن ها

آلاینده‌های آلی و فلزات سنگین به میزان بیشتری از خاک حذف می‌شوند [19]. Boulakradeche و همکاران (۲۰۱۵) پاکسازی خاک‌رسی آلوده به ماده هیدروکربنی n-hexadecane را توسط سورفکتانت‌های آنیونی و غیریونی در فرآیند الکتروکیتیک انجام دادند. نتایج آن‌ها نشان داد سورفکتانت SDS عملکرد بهتری نسبت به سایر سورفکتانت‌های مورد استفاده در میزان پاکسازی خاک آلوده داشت [20].

Estabragh و همکاران (۲۰۱۹) نیز با استفاده از سورفکتانت Tween 80 اقدام به حذف آلاینده آنتراسن از یک خاک رسی به روش الکتروکیتیک کردند و نتایج قابل قبولی گزارش دادند [21].

Jiang و Li (۲۰۲۱) پاکسازی خاک آلوده به نفت خام را با سورفکتانت‌های Tween 80، SDS و رامنولپید به روش الکتروکیتیک مطالعه نمودند. آن‌ها نتیجه گیری کردند که افزایش میزان جریان الکترواسمزی موجب افزایش درصد پاکسازی می‌شود [22].

Fardin و همکاران (۲۰۲۱) اقدام به پاکسازی خاک آلوده به نفت خام به روش الکتروکیتیک با استفاده از سورفکتانت‌های SDS و Tween 80 کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که SDS و Tween 80 به ترتیب قادر به حذف ۵۵ و ۵۲ درصد نفت خام از خاک هستند. همچنین نتیجه‌گیری کردند که افزایش غلظت سورفکتانت می‌تواند موجب افزایش کارایی پاکسازی خاک آلوده شود [23].

Mohamadi و همکاران (۲۰۲۱) نیز اثر سورفکتانت Brij 35 و Tween 80 را به همراه افزایش ولتاژ و کنترل pH در میزان پاکسازی خاک آلوده به سرب، روی، نیکل و فنانتین مطالعه کردند. آن‌ها نتیجه‌گیری نمودند که ۳۲ درصد مجموع آلاینده‌ها توسط Brij 35 حذف شدند [24].

Ganbat و همکاران (۲۰۲۲) با استفاده از سورفکتانت‌های Tween 80 و SDS اقدام به پاکسازی یک خاک کاتولینیتی آلوده به ماده پرفلوروکتانویک اسید (PFOA) که یک آلاینده زیست‌محیطی پایدار و غیرقابل تجزیه زیستی است، کردند. آن‌ها به این نتیجه دست یافتند که اثر SDS در میزان پاکسازی این آلاینده از خاک نسبت به Tween 80، بیشتر است [25].

نشان داد که استفاده از محلول ۰/۱ مولار EDTA، موجب حذف ۷۵ درصد از کادمیم موجود در خاک می‌شود.

سورفکتانت‌ها یکی دیگر از موادی می‌باشند که برای افزایش راندمان پاکسازی به روش الکتروکیتیک بیشتر در مخزن آند مورد استفاده قرار می‌شوند. سورفکتانت‌ها بر اساس بخش فعال سطحی خود به چهار نوع آنیونی، کاتیونی، غیریونی و خنثی تقسیم‌بندی می‌شوند. از این بین استفاده از سورفکتانت‌های کاتیونی به علت دارا بودن بار مثبت و جذب توسط خاک رسی توصیه نمی‌شوند [15].

بیشترین کاربرد سورفکتانت‌ها در زمینه افزایش میزان حلالیت مواد نامحلول از جمله ترکیبات آلی در آب می‌باشد. فرآیند افزایش حلالیت از طریق کاهش کشش سطحی و کشش بین سطحی در لایه حد فاصل بین هوا و آب و نیز ترکیبات آلی انجام می‌گیرد. اکثر هیدروکربن‌های آلی در آب به صورت غیر محلول بوده و آب گریز نامیده می‌شوند. به همین دلیل اضافه نمودن سورفکتانت‌ها به خاک آلوده به مواد آلی می‌تواند موجب افزایش پاکسازی آن شود.

Saichek و Reddy (۲۰۰۳) از سورفکتانت غیریونی برای افزایش راندمان پاکسازی یک خاک رسی آلوده به فنانتین استفاده کردند [16]. Maturi and Reddy (۲۰۰۶) از سورفکتانت‌های آنیونی و غیریونی به منظور پاکسازی یک خاک رسی آلوده به فنانتین در مخزن آند استفاده کردند. نتایج به دست آمده نشان داد که استفاده از سورفکتانت‌های آنیونی و غیریونی در افزایش راندمان پاکسازی خاک آلوده بسیار موثر بوده است [17]. Han و همکاران (۲۰۰۹) از سورفکتانت غیریونی Tergitol 15-S-7 و ماده EDTA برای افزایش راندمان پاکسازی خاک آلوده به گازوئیل به روش الکتروکیتیک استفاده نمودند [18]. آن‌ها نتیجه گرفتند که استفاده همزمان از Tergitol 15-S-7 و ماده EDTA در افزایش راندمان پاکسازی خاک آلوده به گازوئیل چندان موثر نیست. Reddy و همکاران (۲۰۱۰) نیز با استفاده از سورفکتانت Igepal CA-720 و محلول EDTA اقدام به پاکسازی خاک رسی آلوده به مواد آلی و فلزات سنگین کردند. نتایج آن‌ها نشان داد وقتی از ترکیب ۲/۵ درصد Igepal CA-720 و ۰/۲ مولار EDTA در مخزن آند استفاده شود،

جز کار تحقیقاتی فتحعلی و همکاران (۱۴۰۲) گزارش نشده است [34]. این پژوهش در حقیقت ادامه مطالعات قبلی فتحعلی و همکاران (۱۴۰۲) می باشد.

در این تحقیق برای اولین بار اثر شوینده های مختلف بر پاکسازی خاک آلوده به دی متیل فتالات از روش الکتروکیتیک مورد مطالعه صورت گرفته است. بنابراین، هدف از این کار تحقیقاتی عبارت است از (۱) تحقیق در خصوص اثر شوینده های مختلف از جمله SDS، Poloxamer 407 و Brij 35 در تعیین راندمان پاکسازی خاک آلوده به دی متیل فتالات، (۲) مقایسه نتایج حاصل از پاکسازی با استفاده از شوینده های مختلف و مقایسه آن ها با یکدیگر و با نتایج پاکسازی آن با آب مقطر، (۳) بررسی اثر تغییرات pH خاک در میزان پاکسازی و مقاومت برشی این خاک آلوده و (۴) انتخاب بهترین شوینده که ایجاد راندمان پاکسازی قابل قبول می کند تا برای پاکسازی خاک آلوده به این آلاینده در محل مورد استفاده قرار گیرد.

۲- مواد و روش ها

در این پژوهش مواد شیمیایی، دستگاه الکتروکیتیک و روش انجام آزمایش بیان می شود.

۲-۱ مواد مورد استفاده

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: خاک، آب، دی متیل فتالات و سورفکتانت هایی شامل بریج ۳۵ (Brij 35)، پلاکسمر ۴۰۷ (Poloxamer 407) و سدیم دو دسیل سولفات (SDS). ویژگی های هر یک از آن ها به شرح زیر ارائه می شود.

۲-۱-۱ خاک مورد استفاده

در این پژوهش از یک خاک رس کائولینیتی استفاده شد. این نوع خاک در تحقیقات پژوهشی بسیاری از پژوهشگران مانند Gomes و همکاران (۲۰۱۲) و Estabragh و همکاران (۲۰۱۹) استفاده شده است [21, 35]. جدول (۱) ویژگی های فیزیکی و مکانیکی خاک مورد استفاده را که بر اساس استانداردهای ASTM تعیین شده اند نشان می دهد.

Effendi و همکاران (۲۰۲۲) نیز اثر غلظت بحرانی میسل^۱ را در میزان پاکسازی یک خاک رسی آلوده به هیدروکربن های نفتی به روش الکتروکیتیک بررسی کردند. نتایج آن ها نشان داد که افزایش غلظت میسل تا میزان مشخصی (نقطه بهینه) سبب افزایش راندمان پاکسازی می شود و پس از آن تاثیری بر راندمان پاکسازی نخواهد داشت [26].

Tang و همکاران (۲۰۲۲) اثر سورفکتانت های رامنولیپید، SDS و Tween 80 را در پاکسازی یک خاک رسی آلوده به هیدروکربن های نفتی مطالعه نمودند. آن ها دریافتند که سورفکتانت رامنولیپید در پاکسازی بهتر از بقیه سورفکتانت های مورد استفاده می باشد [27]. پژوهشگران دیگری مانند Huang و همکاران (۲۰۲۲) دریافتند که در پاکسازی آلاینده های آلی حلقوی، سورفکتانت Tween 80 تاثیر چندانی در میزان پاکسازی آن ندارد [28].

Li و همکاران (۲۰۲۳) روش پاکسازی الکتروکیتیک را بهسازی نمودند و امکان پذیر شد که خاک های آلوده به کادمیم را با راندمان بالا و مطلوب پاکسازی نمایند [29].

بررسی منابع منتشره شده نشان می دهد که تاکنون مطالعات گسترده ای در خصوص پاکسازی خاک های آلوده به فلزات از روش الکتروکیتیک صورت پذیرفته است، اما مطالعات مربوط به پاکسازی خاک های آلوده به آلاینده های آلی محدود می باشند. یکی از آلاینده های آلی که موجب آثار نامطلوب بر محیط زیست نیز می شود، دی متیل فتالات است [30]. سازمان حفاظت محیط زیست کشورهای مختلف از جمله آمریکا، کانادا و اتحادیه اروپا این ماده آلاینده را در گروه مواد آلاینده پرخطر منظور نموده اند [31]. این آلاینده از طریق خاک های آلوده می تواند وارد زنجیره غذایی شده و خطراتی را برای سلامتی و زندگی انسان ایجاد نماید. در سال های اخیر نیز پاکسازی خاک های آلوده به این ماده مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. Wang و همکاران (۲۰۲۱) و Moreno و همکاران (۲۰۲۰) با استفاده از سایر روش ها اقدام به پاکسازی خاک آلوده به آن نمودند [32, 33]. ولیکن تاکنون مطالعاتی در مورد پاکسازی خاک آلوده به دی متیل فتالات از روش الکتروکیتیک به

¹ CMC (Critical Micelles Concentration)

همچنین بر اساس آزمایش تراکم استاندارد، میزان رطوبت بهینه ۱۷/۹ درصد و وزن واحد حجم خشک ماکزیمم آن برابر با ۱۷/۷۱ KN/m³ تعیین شدند. جدول (۲) پارامترهای شیمیایی اندازه‌گیری شده خاک مورد استفاده را نشان می‌دهد. نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که pH خاک ۸ می‌باشد که مقدار کمی قلیایی است. همچنین درصد مواد آلی آن ۰/۱۱ درصد می‌باشد که نشان دهنده آن است که خاک مورد بررسی حاوی درصد ناچیزی از مواد آلی است.

۲-۱-۲ آب مورد استفاده

آب مقطر با pH برابر با ۷ و هدایت الکتریکی (EC) برابر با ۰/۰۰۹ mS/cm برای انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱-۳ آلاینده مورد استفاده (دی‌متیل فتالات)

استرهای فتالاتی (PAEs) از ترکیبات و مشتقات نفتی هستند که از دهه‌های اخیر در زمینه پلاستیک سازی، رنگ، چسب سازی، صنایع کاغذ و مقوا و سموم کشاورزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [36]. اولین استفاده از فتالات‌ها به دهه ۱۹۳۰ به منظور ساخت لوازم پلاستیکی را یادآوری می‌کند. استرهای فتالاتی می‌توانند سبب ایجاد حساسیت‌های پوستی، تنفسی، آسیب‌های کبدی، مشکلات تولید مثل، مشکلات هورمونی و سرطان‌زایی و جهش‌زایی ژنی شوند [37]. یکی از استرهای فتالاتی با نام دی‌متیل‌فتالات با فرمول شیمیایی C₁₀H₁₀O₄ است که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. این ماده به صورت مایع بی‌رنگ است و محصولی از شرکت مرک آلمان می‌باشد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی اخذ شده از شرکت مذکور، در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی دی‌متیل‌فتالات

Chemical formula	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
Molar mass (g/mol)	194.18
Melting point (°c)	2
Boiling point (°c)	284
Density (gr/cm ³)	1.189
Solubility (mg/L)	4000
Appearance	liquid

Table 3. Physical and chemical properties of dimethyl phthalate

جدول ۱. ویژگی‌های فیزیکی خاک

G _s	2.74
Atterberg limit	
LL (%)	48
PL (%)	25
PI (%)	23
Grain size analysis	
Gravel	0%
Sand	2%
Silt	45%
Clay	53%
Classification	CL
Compaction	
ω _{opt} (%)	17.9
γ _{dmax} (KN/m ³)	17.71

Table 1. Physical and mechanical properties of soil

همانطور که از جدول (۱) مشخص است، وزن مخصوص خاک (G_s) برابر با ۲/۷۴ تعیین شد. حدود آتبرگ شامل میزان حد روانی و حد خمیری این خاک به ترتیب برابر با ۴۸ و ۲۵ درصد اندازه‌گیری شدند. نتایج آزمایش دانه‌بندی نشان داد که خاک مورد استفاده فاقد شن بوده و درصد ماسه، سیلت و رس آن به ترتیب برابر با ۲، ۴۵ و ۵۳ درصد است. با استفاده از نتایج آزمایش دانه‌بندی و حدود آتبرگ و بر اساس سامانه طبقه‌بندی یونیفاید، خاک مورد استفاده، خاکی رسی با پلاستیسیته کم (CL) طبقه بندی شد.

جدول ۲. ویژگی‌های شیمیایی خاک

Parameter	Amount
pH	8
EC (mS/cm)	0.0107
Ca ²⁺ (meq/l)	24
K ²⁺ (meq/l)	0.33
CL ⁻ (meq/l)	60
SO ₄ ²⁻ (meq/l)	83
CO ₃ ²⁻ (meq/l)	0.6
CaCO ₃ (%)	10.2
Mg ²⁺ (meq/l)	10
O.C* (%)	0.11

*Organic Content

Table 2. Chemical composition of the soil

۲-۱-۴ شوینده ها

شوینده های مورد استفاده در این تحقیق Brij 35 ، Poloxamer 407 و SDS می باشند که Brij 35 و SDS از محصولات تولیدی شرکت مرک آلمان و Poloxamer 407 از شرکت سیگما آلد ریچ می باشند و به صورت محلول ۳ درصد وزنی در مخزن آند دستگاه الکتروکیتیک استفاده شدند. خلاصه ای از خواص آن ها به شرح زیر است:

۲-۱-۴-۱-۲ بrij 35

Brij 35 یک سورفکتانت غیر یونی است که بیشتر در صنایع کاربرد دارد. این ماده به صورت جامد و به شکل پودری سفید رنگ می باشد. Brij 35 در تحقیق برخی از پژوهشگران در زمینه پاکسازی خاک به روش الکتروکیتیک مورد استفاده قرار گرفته است [38].

۲-۱-۴-۲ پلاکسمر 407 (Poloxamer 407)

Poloxamer 407 یک سورفکتانت غیر یونی آبدوست با فرمول شیمیایی $C_{572}H_{1146}O_{259}$ می باشد. جرم مولی آن برابر با g/mol ۱۲۶۰۰ و به شکل پودری سفید رنگ است. یکی از کاربردهای آن در تهیه لوازم آرایشی و بهداشتی برای حل کردن مواد روغنی در آب می باشد. از Poloxamer 407 به علت افزایش حلالیت مواد آلی در پاکسازی خاک های آلوده به روش

الکتروکیتیک در تحقیقات گذشته نیز استفاده شده است. [39,21]

۲-۱-۴-۳ سدیم دو سیل سولفات (SDS)

سدیم دو سیل سولفات (SDS) یک سورفکتانت آنیونی با فرمول شیمیایی $NaC_{12}H_{25}SO_4$ و چگالی g/cm^3 ۱/۰۱ می باشد. این ماده از لحاظ ظاهری به شکل یک جامد سفید رنگ است. از جمله کاربردهای آن در تهیه مواد بهداشتی (شامپو و صابون برای توانایی آن در ایجاد کف) است. بسیاری از پژوهشگران از این سورفکتانت به منظور افزایش راندمان پاکسازی یک خاک آلوده به آلاینده های آلی به روش الکتروکیتیک استفاده نمودند [40, 41].

۲-۲ دستگاه مورد استفاده

به منظور انجام آزمایش ها از دستگاه الکتروکیتیک که در شکل (۱) نشان داده شده است، استفاده شد. این دستگاه دارای طول و عرض و ارتفاع به ترتیب ۳۰، ۱۰ و ۳۰ سانتی متر و ضخامت ۱ سانتی متر از جنس پلکسی گلاس است. دستگاه مذکور دارای یک محفظه اصلی به منظور قرار دادن خاک در آن می باشد. در دو طرف آن دو محفظه دیگر برای قرار دادن محلول های آنولیت و کاتولیت قرار دارد. در هر یک از مخازن آنولیت و کاتولیت، یک صفحه مشبک از جنس فولاد ضد زنگ با ضخامت ۱ میلی متر مورد استفاده قرار گرفت. این صفحات (الکترودها) آند و کاتد نامیده می شوند.

شکل ۱. مقطع دستگاه الکتروکیتیک

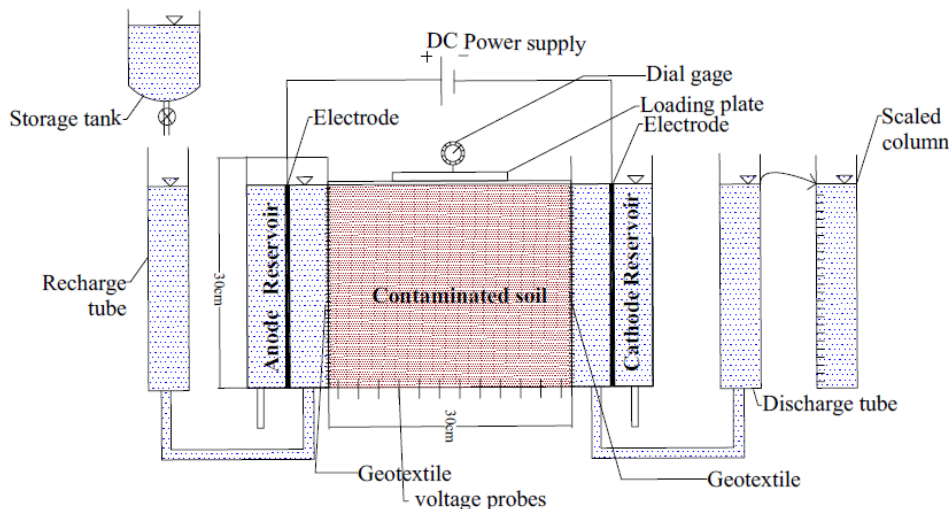


Fig. 1. Cross section of apparatus

تا فرآیند جذب آلاینده به خاک به خوبی صورت پذیرد. پس از آن به این مخلوط، آب مقطر اضافه شد تا رطوبت خاک به بیش از حد روانی برسد. این مخلوط دوباره در یک ظرف دربسته قرار گرفت تا فرآیند توزیع یکنواختی رطوبت در خاک به طور کامل انجام شود. در ادامه این مخلوط پس از گذشت ۵ روز به محفظه اصلی دستگاه الکتروکیتیک منتقل شد. مخلوط مورد نظر با استفاده از یک میله فلزی به طور کامل متراکم شد تا خاک به طور یکنواخت درون محفظه قرار بگیرد و هوای محبوس درون خاک از آن خارج شود [42]. پس از آن در آزمایش نخست به عنوان آزمایش مرجع مطابق جدول (۴) هر دو مخازن آند و کاتد از آب مقطر پر شدند به طوری که سطح تراز مایعات در هر دو مخزن و خاک یکسان باشد تا از پدیده جریان ناشی از گرادیان هیدرولیکی جلوگیری به عمل آید. سپس سرباری به میزان ۱ کیلوپاسکال روی خاک به مدت ۷ روز قرار داده شد تا خاک نشست طبیعی خود را داشته باشد [42]. در ادامه الکترودهای دستگاه درون مخازن آند و کاتد قرار داده شد و توسط منبع تغذیه، جریان الکتریسیته به میزان ۵۰ ولت به مدت ۷ روز به کاتد و آند آن اعمال شد [43]. مطابق جدول (۴) در سایر آزمایش‌ها به ترتیب محلول‌های ۳ درصد SDS (آزمایش (۲))، Poloxamer 407 (آزمایش ۳) و Brij 35 (آزمایش ۴) در مخزن آند قرار داده شد. هر کدام از آزمایش‌ها در ۳ تکرار انجام شد و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی در نظر گرفته شد.

همچنین با سایر متعلقات دیگر دستگاه شکل (۱)، سطح مایع هر دو مخزن قابل کنترل است. در کف قسمت محفظه اصلی دستگاه، تعدادی پروب از جنس فلز مس که رسانای جریان الکتریسیته می‌باشد، نصب شده است. شدت جریان الکتریکی و اختلاف پتانسیل به کمک این پروب‌ها و با استفاده از ولت متر در طول نمونه خاک قابل اندازه‌گیری است. در بالای محفظه اصلی نیز، یک صفحه برای اعمال بار به خاک تعبیه شده است. این صفحه مجهز به یک گیج است که توسط آن می‌توان تغییرات ناشی از نشست خاک را ثبت کرد.

۲-۳ روش انجام آزمایش

فتحعلی و همکاران (۱۴۰۲) میزان جذب حداکثر آلاینده مذکور را برای این خاک ۸۷ mg/Kg گزارش نمودند. با اعمال مقدار کمتری از آن یعنی معادل ۴۰ mg/Kg برای آلوده کردن خاک انتخاب شد [34].

در این پژوهش اجرای ۴ آزمایش اصلی برنامه ریزی شد که مشخصات آن‌ها در جدول (۴) آورده شده است. به منظور انجام آزمایش الکتروکیتیک، ابتدا خاک آلوده بر اساس میزان ۴۰ mg/Kg تهیه شد. برای تهیه خاک آلوده، ابتدا ۳۶۰ میلی‌گرم دی‌متیل‌فتالات در ۱۸۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس این محلول به ۹ کیلوگرم خاک خشک شده در هوا به طور اسپری اضافه شد تا تمامی خاک در تماس با آلاینده قرار بگیرد. این مخلوط در یک ظرف دربسته به مدت ۳۶ ساعت قرار گرفت

جدول ۴. مشخصات انجام آزمایش‌ها

Test number	Anolyte	Catholyte	Applied voltage	Amount of soil contamination (mg/kg)
1	Distilled water	Distilled water	50	40
2	SDS-3%	Distilled water	50	40
3	Poloxamer 407-3%	Distilled water	50	40
4	Brij 35 -3%	Distilled water	50	40

Table 4. Specifications of experimental tests

۲-۳-۱ روش های آنالیز نتایج

در طول انجام آزمایش اصلی مقادیر pH و EC مایع داخل مخازن آند و کاتد در فواصل زمانی مشخص مطابق با استانداردهای ASTM-D1293-18(2018) و ASTM- (2023) D1125-14 اندازه گیری شدند [44, 45]. پس از اتمام هر آزمایش، مقاومت برشی خاک در نقاطی با فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی متر از آند به وسیله پره مطابق استاندارد (2017) ASTM D4648-00 تعیین شد [46]. نمونه هایی از خاک مذکور از فواصل مذکور برداشت شد. مقادیر pH آن ها نیز با استفاده از استاندارد (2019) ASTM-D4972 اندازه گیری شد [47]. آزمایش آبخوبی نیز مطابق استاندارد EPA8061-A (1996) روی نمونه ها صورت پذیرفت [48]. برای این منظور نمونه های تهیه شده از نقاط گفته شده پس از قراردادن در هوای آزاد به طور کامل خشک و سپس آسیاب شدند. نمونه های برداشت شده از الک نمره ۱۰ عبور داده شدند و ۱۰ گرم از آن با ۱۵ میلی لیتر هگزان نرمال و ۱۵ میلی لیتر استون (محلول ۱:۱) مخلوط شدند. در ادامه مخلوط مذکور به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه لرزاننده (ورتکس^۲) قرار داده شد. مخلوط مذکور در دستگاه اولتراسونیک با بیشینه توان خود به میزان ۷۵ وات به مدت ۵ دقیقه قرار گرفت و دوباره به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه لرزاننده قرار داده شد. پس از ته نشینی ذرات خاک، ۱۰ میلی لیتر از مایع قسمت فوقانی مخلوط برداشت شد و با ۲ گرم نمک سولفات سدیم (Na₂SO₄) به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه سانتریفیوژ قرار گرفت تا تمامی ذرات جامد معلق در مخلوط ته نشین شوند و آسیبی به دستگاه (Gas chromatography) GC وارد نشود. در انتها ۲ میلی لیتر از نمونه ها برداشته و به ظروف مربوط به دستگاه GC تزریق شد. در ابتدا نیز منحنی کالیبره برای ارتباط بین پیک و غلظت دی متیل فتالات تعیین شد به طوری که با استفاده از آن میزان غلظت آلاینده در نمونه ها تعیین شد و درصد پاکسازی خاک از آلاینده به دست آمد.

۳- نتایج

در ادامه به ارائه نتایج حاصل از انجام هر آزمایش الکتروکیتیک پرداخته می شود و بحث در رابطه با آن ها نیز به شرح زیر است.

۳-۱-۳ نشست

همان گونه که در بخش قبل بیان شد، در هنگام فرآیند الکتروکیتیک، یک گیج در قسمت فوقانی محفظه اصلی دستگاه روی صفحه بارگذاری نصب شده بود تا میزان تغییرات نشست نمونه خاک را اندازه گیری کند. قبل از اتصال جریان الکتریسته، نشست خاک تحت سربار ۱ کیلو پاسکال طی ۷ روز اندازه گیری شد. ثبت تغییرات تا زمان ثابت شدن مقدار نشست خاک ادامه یافت. در ادامه با اعمال جریان الکتریسته نیز میزان نشست ناشی از جریان الکتریسته اندازه گیری شد.

نتایج شکل (۲) نشان می دهد که سرعت تغییرات نشست برای کلیه محلول های به کار رفته در سه روز اول آزمایش زیاد است. با گذشت زمان از شدت تغییرات آن ها کاسته می شود به طوری که بعد از گذشت شش روز تقریباً به مقدار ثابتی می رسند. در انتهای آزمایش مقادیر نهایی آن برای محلول های SDS، Poloxamer 407، Brij 35 و آب مقطر به ترتیب معادل ۱۰/۱، ۹/۳، ۸/۶ و ۸/۸ میلی متر می باشد. این نتایج نشان می دهد که در آزمایش SDS، بیشترین نشست رخ داده است. علت این امر را می توان به ساختار شیمیایی SDS مربوط دانست. به نظر می رسد یون های آزاد شده در سورفکتانت SDS هنگام فرآیند الکترولیز پس از قرارگیری در مخزن آند وارد خاک شده است. این یون ها در تبادل با کانی های خاک رسی قرار گرفته اند و در عمل سبب تضعیف ساختار خاک و سست شدن پیوندهای موجود آن ها می شود. این پدیده سبب می شود تا در پایان خاک نشست بیشتری در آزمایش SDS نسبت به سایر آزمایش ها داشته باشد.

نمودار شکل (۲) نشان می دهد که میزان نشست به دست آمده از کاربرد Brij 35 کمتر از سایر محلول ها است. می توان علت آن را ناشی از عدم یونی بودن و فاقد سر آبدوست بودن آن

² Vortex

دانتست که قادر به واکنش‌های شیمیایی لازم با کانی‌های خاک نیست و موجب می‌شود که در ساختار اولیه خاک و پیوند ذرات آن تغییرات زیادی رخ ندهد که منجر به کاهش نشست شود. این نتایج با یافته‌های پژوهشگرانی مانند Estabragh و همکاران (۲۰۱۹) هماهنگ است [21].

شکل ۲. تغییرات میزان نشست خاک با زمان در طول آزمایش (DW=آب مقطر و p407=Poloxamer 407)

شکل ۲. تغییرات میزان نشست خاک با زمان در طول آزمایش (DW=آب مقطر و p407=Poloxamer 407)

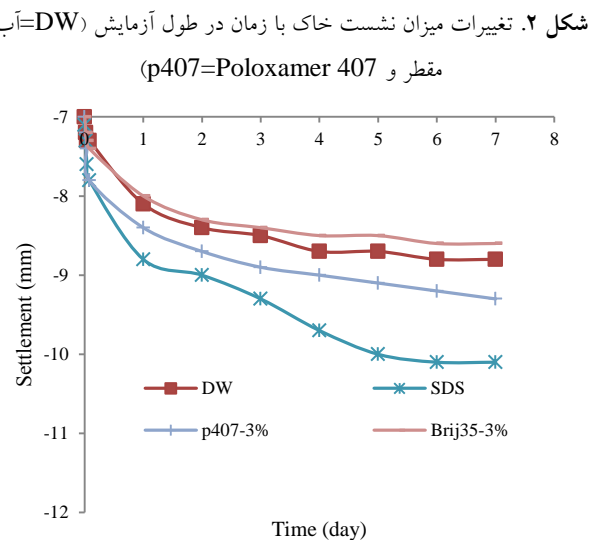


Fig. 2. Variations of settlement with time (Poloxamer 407=p407, DW=distilled water)

۲-۳ تغییرات pH مخازن

در طول انجام آزمایش، میزان تغییرات pH در مخازن آند و کاتد به صورت روزانه اندازه‌گیری شد. باتوجه به شکل (۳) می‌توان مشاهده نمود که تغییرات pH در مخزن کاتد همانطور که انتظار می‌رفت به سمت قلیایی شدن می‌رود و سرعت این تغییرات تا ۲ روز اول زیاد می‌باشد. این تغییرات پس از آن با سرعت کمتری مشاهده شد. همانطور که از شکل (۳) مشخص است در آزمایشی که از محلول SDS در مخزن آند استفاده شد، سرعت تغییرات pH در مخزن کاتد در ۲ روز اول بیشتر از ۳ آزمایش دیگر است. به نظر می‌رسد که SDS به علت ساختار شیمیایی خود، سبب واکنش‌هایی شده که منجر به تولید بیشتر یون OH^- می‌شود. آن‌ها خود را به سمت مخزن کاتد می‌رسانند و سبب تشدید جبهه بازی در مخزن کاتد می‌شود. اما با گذر زمان و مسدود شدن فضای بین ذرات خاک، جابه‌جایی یونی کمتری رخ می‌دهد. در مخزن آند نیز مشاهده می‌شود که مقادیر pH مربوط به محلول‌های

شکل ۳. تغییرات pH در مخازن آند و کاتد با زمان

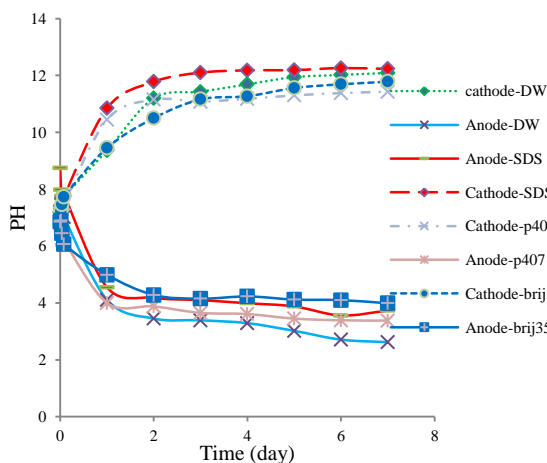


Fig. 3. Variations of pH at anode and cathode reservoirs with time

Poloxamer 407 استفاده کردند و دریافتند که در مخزن آند روند تغییرات EC نسبت به کاتد کمتر است. همچنین استفاده از شوینده های آنیونی سبب افزایش EC در مخزن آند و کاتد شده است.

شکل ۴. تغییرات EC در مخزن آند و کاتد با زمان

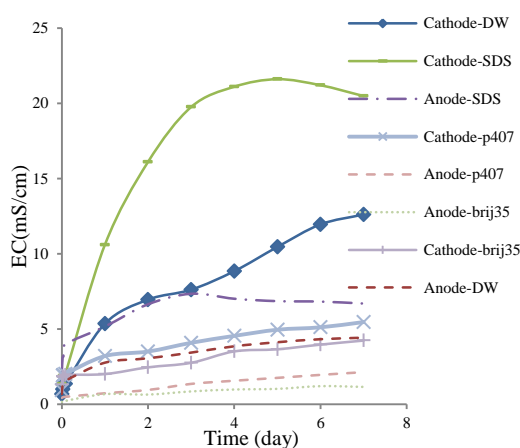


Fig. 4. Variations of EC (Electrical conductivity) at anode and cathode reservoirs with time

۳-۴ حجم مایع خروجی از نمونه

شکل (۵) میزان حجم مایع خروجی را از توده خاک و مخزن کاتد که به صورت روزانه اندازه گیری شد، نشان می دهد. میزان حجم مایع خروجی در ابتدای اعمال جریان الکتریسیته در زمان های ۰، ۰/۵، ۱ و ۲ ساعت نیز اندازه گیری شد. همانطور که شکل (۵) نشان می دهد، در روز اول حجم مایع خروجی برای هر ۴ آزمایش بیشترین مقدار روزانه خود را داشته است. پس از آن میزان مایع خروجی کاهش پیدا کرده است. میزان حجم مایع خروجی تجمعی برای آزمایشی که از SDS در مخزن آند استفاده شده، بیشتر از آزمایش های دیگر و برابر با ۱۲۰۵ میلی لیتر می باشد. در حالی که این مقدار برای آزمایش های Poloxamer 407، آب مقطر و Brij 35 به ترتیب برابر با ۱۰۰۰، ۹۷۵ و ۸۳۰ میلی لیتر بود. با کمک رابطه هلمهولتز اسمولوفسکی می توان این موضوع را توجیه نمود. رابطه (۱) به طور کلی بیان می کند که سرعت جریان (v) مستقیماً با گرادیان ولتاژ اعمال شده (Ez)، پتانسیل زتا (ζ) و

۳-۳ تغییرات EC مخازن

شکل (۴) میزان تغییرات EC (هدایت الکتریکی) در مخزن آند و کاتد را نشان می دهد. همانطور که از شکل (۴) مشخص است، هم در مخزن آند و هم در مخزن کاتد در تمامی آزمایش ها روند تغییرات EC صعودی است. در مخزن کاتد روند تغییرات بیشتر از مخزن آند می باشد. علت اصلی آن را می توان به تعداد یون های تولید شده در آند و جابه جایی تعدادی از یون های ذرات خاک که هنگام فرآیند مهاجرت الکتریکی از آن جدا شدند و به مخزن کاتد منتقل شدند، مرتبط دانست. نتایج نشان داده شده در شکل (۴) بیانگر آنست که بیشترین مقادیر EC در مخزن آند و کاتد مربوط به محلول SDS (۶/۶۹ و ۲۷/۵ mS/cm) و کمترین مقدار آن مربوط به محلول Brij 35 (۱/۱۵ و ۴/۲۳ mS/cm) می باشد.

همانگونه که بیان شد سورفکتانت SDS یونی می باشد. این خاصیت موجب می شود مقادیر یون زیادی از طریق الکترولیز آزاد شود. از طرفی EC رابطه مستقیمی با یون های موجود در محلول دارد. افزایش یون های موجود در این آزمایش سبب افزایش مقادیر EC در مخزن آند می شود. همچنین SDS به علت ساختار یونی خود توانسته است سایر یون های موجود در خاک را نیز آزاد کند. این موضوع باعث شده است تا در کاتد افزایش EC بیشتری نسبت به سایر آزمایش ها مشاهده شود. در خصوص حداقل بودن این مقادیر در مخزن آند و کاتد برای محلول Brij 35 می توان آن را ناشی از محبوس شدن یکسری از یون ها در شبکه های ساختمانی آن بیان نمود. این اثرگذاری برای سورفکتانت غیر یونی Poloxamer 407 کمتر می باشد. علت بیشتر بودن EC آب مقطر نسبت به دو سورفکتانت غیر یونی نیز مرتبط به همین شرایط است. عدم وجود ساختارهای شبکه ای که می تواند یون های مختلف را در خود محبوس کند، سبب می شود که در آزمایش آب مقطر میزان یون تولیدی نسبت به این دو سورفکتانت بیشتر باشد. در نتیجه EC در این آزمایش بیشتر خواهد بود. نتایج مربوط به EC مشابه نتایجی است که توسط Estabragh و همکاران (۲۰۱۹) گزارش شد [21]. آن ها برای پاکسازی خاک آلوده به آتراسن از شوینده های مختلفی مانند Tween80، SDS و

تغییرات پتانسیل زتا مطالعه نمودند [50]. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که شوینده‌های آنیونی می‌توانند مقدار منفی بیشتری در پتانسیل زتا در نمونه خاک نسبت به شوینده‌های غیر یونی و آب مقطر ایجاد کنند که موجب افزایش حجم مایع خروجی از خاک شود. این تغییرات را می‌توان مربوط به عمل متقابل شوینده و ذرات خاک دانست که تغییراتی در پتانسیل زتا ایجاد می‌کنند.

جدول ۵. میزان pH در طول خاک

Distance from Anode (cm)	4	12	19	26
Test number				
1	7.48	6.95	8.55	9.07
2	7.01	7.52	8.68	10.23
3	7.58	8.08	8.29	9.28
4	7.56	7.85	8.01	8.18

Table 5. Variations of pH along the soil

علت دیگر افزایش حجم مایع خروجی مربوط به SDS را می‌توان مربوط به تولید یون‌های زیاد حاصل از آن در محیط دانست. یون‌های تولید شده ساختمان خاک را تغییر می‌دهند و تعداد فضای بین ذرات افزایش می‌یابد که منجر به افزایش حجم مایع خروجی نسبت به سایر محلول‌ها می‌شود. این نتایج با نتایج حاصل شده از تحقیق Estabragh و همکاران (۲۰۱۸) هماهنگ است [51].

شکل ۵. حجم مایع خروجی از کاتد با زمان

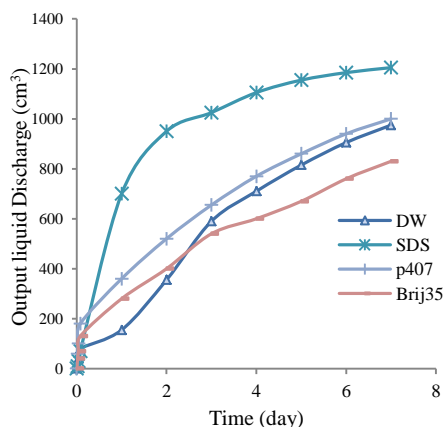


Fig. 5. Cumulative volume of Discharge fluid from cathode reservoir with time

ثابت دی الکتریک (D) سیال متناسب است و با ویسکوزیته سیال (η) رابطه معکوس دارد [15].

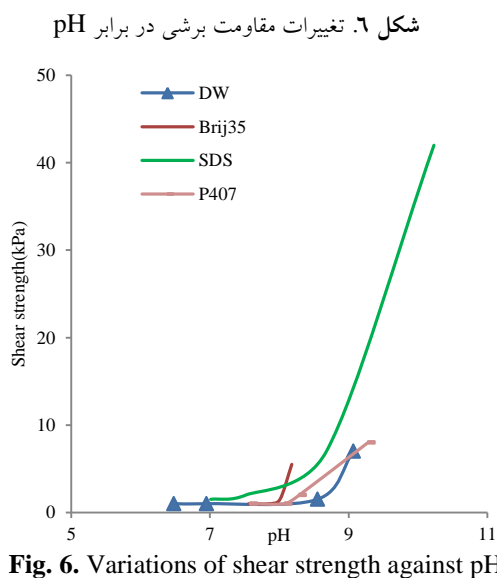
$$v = -\frac{DE_z \zeta}{\eta} \quad (1)$$

یکی از پارامترهای موثر مطابق رابطه (۱) پتانسیل زتا است. پتانسیل زتا در حقیقت نشان دهنده خواص بار سطحی کانی‌های خاک است. این پارامتر به عوامل متعددی از جمله کانی‌های سازنده، دما و pH بستگی دارد [49]. نقطه بار صفر (PZC^3) به pH ای گفته می‌شود که در آن بار خالص روی سطح ذرات صفر است. هنگامی که مقدار pH کمتر از PZC می‌شود، بار سطحی ذرات و پتانسیل زتا خاک مثبت است و به طور عکس زمانی که مقدار pH بیشتر از PZC باشد، پتانسیل زتا منفی (از لحاظ جبری بزرگتر) است و جریان الکترواسمزی با سرعت بیشتری رخ می‌دهد.

با توجه به مطالب بیان شده و نتایج به دست آمده از میزان pH خاک جدول (۵) در آزمایش SDS (آزمایش ۲) میزان pH خاک کمتر به سمت اسیدی شدن تغییر یافتند و در نتیجه سبب افزایش پتانسیل زتا (از لحاظ جبری) می‌شود. در نتیجه سرعت جریان عبوری افزایش می‌یابد. در آزمایش مربوط به SDS به علت آن که این ماده بر روی افزایش pH و در نتیجه افزایش پتانسیل زتا روی خاک موثر بوده است، میزان حجم جریان خروجی ناشی از آن نسبت به سایر آزمایش‌ها بیشتر است. همین‌طور برای آزمایش Poloxamer 407 (آزمایش ۳) در جدول (۵) نیز مشاهده می‌شود که میزان pH قلیابیت بیشتری نسبت به دو آزمایش آب مقطر و Brij 35 داشته و در نتیجه حجم مایع خروجی بیشتری مشاهده می‌شود.

بنابراین حجم مایع خروجی از توده خاک بستگی به پتانسیل زتا دارد. کاهش حجم خروجی از نمونه در نتیجه افزایش پتانسیل زتا و کاهش pH خاک می‌باشد. Kaya & yukselen در سال ۲۰۰۵ اثر شوینده‌های یونی و غیر یونی را روی

نتایج این تحقیق نیز مشابه یافته های Sadeghian و همکاران (۲۰۲۲) می باشد [1]. آن ها با انجام آزمایش الکتروکینتیک نتیجه گرفتند که افزایش مقاومت برشی خاک رسی بیشتر به دلیل افزایش pH رخ می دهد. آن ها بیان کردند که یکی از علت های اصلی افزایش مقاومت برشی افزایش قلیابیت خاک و تشکیل مواد سیمانی می باشد. به طور کلی مقایسه نتایج مقاومت برشی و تغییرات pH نشان داد که با افزایش فاصله از آند هر دو پارامتر افزایش می یابند و دارای رابطه ای مستقیم هستند و میزان افزایش به نوع محلول مورد استفاده در آند بستگی دارد.



۳-۶ تغییرات pH خاک و درصد آلاینده پاکسازی شده

به منظور تعیین درصد آلاینده پاکسازی شده از خاک، روش آبشویی تشریح شده در بخش های قبلی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان می دهد علاوه بر فاصله از آند، نوع محلول به کار رفته نیز در میزان پاکسازی موثر می باشد. زیرا تفاوت در نوع محلول سبب تغییر در پارامترهای شیمیایی خاک از جمله pH می شود. این امر سبب تاثیر در میزان پاکسازی آلاینده می شود. همان طوری که در شکل (۷) مشاهده می شود، بیشترین پاکسازی خاک برای هر مقادیر pH کم و

۳-۵ رابطه مقاومت برشی زهکشی نشده با pH خاک

پس از پایان هر آزمایش همان گونه که بیان شد، اقدام به اندازه گیری مقاومت برشی زهکشی نشده خاک و پس از آن pH آن شد. مقادیر مقاومت برشی اندازه گیری شده در برابر مقدار pH متناظر با آن در فاصله های مشخص از آند برای هر آزمایش مطابق شکل (۶) نشان داده شده است. همان طوری که در این شکل مشاهده می شود، مقاومت نمونه خاک و pH برای هر محلول با افزایش فاصله از آند افزایش می یابد و در حوالی کاتد به حداکثر خود می رسد. برای کلیه محلول های مورد استفاده، مقاومت برشی در اطراف آند حداقل است و با افزایش فاصله از آند مقدار آن افزایش می یابد به طوری که در کاتد حداکثر می شود. همان طوری که در شکل (۳) مشاهده می شود، در اطراف آند جبهه اسیدی و در مجاورت کاتد جبهه قلیایی تشکیل می شود. در محیط اسیدی اتصال و پیوند بین ذرات از بین می رود و ساختمان خاک تقریباً به حالت فولوکوله تبدیل می شود. لیکن در جبهه قلیایی ساختار خاک پراکنده می شود و پیوند بین ذرات به علت رسوب مواد چسبنده محکم است. بنابراین تغییر pH موجب تغییرات ساختار خاک می شود [52]. خروج آب و مایع از نمونه خاک نیز در افزایش مقاومت موثر است، زیرا با خروج آب تنش موثر افزایش می یابد و منجر به افزایش مقاومت می شود. همان طور که در شکل (۵) ملاحظه می شود، حجم مایع خروجی برای محلول SDS بیشتر از سایر شوینده ها است؛ بنابراین مقاومت تولید شده ناشی از استفاده آن بیشتر از سایر محلول ها است (شکل ۶). می توان گفت به علت یونی بودن شوینده SDS عمل متقابل آن با ذرات خاک بیشتر از سایر شوینده ها است که منجر به افزایش مقاومت می شود. نتایج شکل (۶) نشان می دهد که در محیط قلیایی SDS مقاومت بیشتری تولید می کند. علت آن را می توان مربوط به pH در اطراف کاتد دانست. زیرا افزایش قلیایی بودن محیط موجب پیوندهای قوی نسبت به حالت کمتر بودن قلیایی محیط می نماید. این یافته ها با نتایج ارائه شده به وسیله برخی از پژوهشگران مانند Rittirong و همکاران (۲۰۰۸) و Burnotte و همکاران (۲۰۰۴) هماهنگی دارد [53, 54].

خاک یکسری Micelles تشکیل می‌شود که آلودگی را احاطه می‌نمایند و به وسیله جریان مایع به کاتد و خارج از خاک انتقال می‌یابد [57]. این منابع با یافته‌های گزارش شده توسط Yang و همکاران (۲۰۰۵) و Park و همکاران (۲۰۰۷) در خصوص پاکسازی خاک آلوده به فناترن هماهنگی دارد [58, 59].

شکل ۷. تغییرات درصد پاکسازی در مقابل بین pH خاک

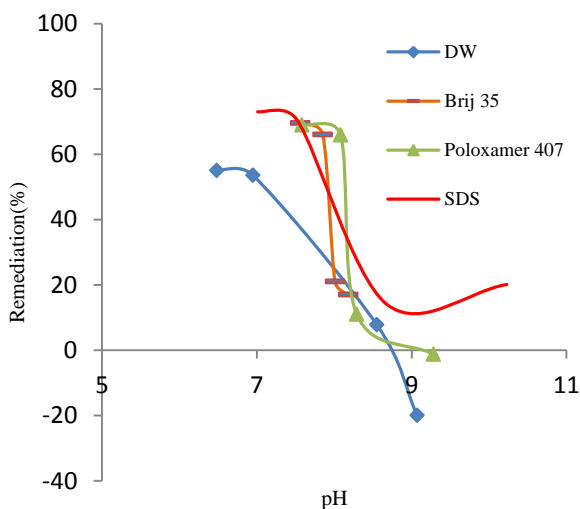


Fig. 7. Variations of remediation against pH

۴- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی اثر سورفکتانت‌های یونی و غیر یونی و آب مقطر بر پاکسازی یک خاک رسی آلوده به ماده دی‌متیل‌فتالات با انجام آزمایش‌های الکتروکیتیک مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این تحقیق به شرح زیر است:

۱- تغییرات مقادیر pH و EC در مخازن آند و کاتد و نیز حجم مایع خروجی از توده خاک تابعی از نوع آنولیت به کار رفته می‌باشد.

۲- تغییرات مقاومت برشی و درصد پاکسازی برای هر نوع آنولیت به کار برده شده تابعی از فاصله از آند است. به طوری که با افزایش فاصله از آند مقاومت برشی افزایش و درصد پاکسازی کاهش می‌یابد.

به عبارتی در محیط اسیدی رخ می‌دهد و کمترین در محیط قلیایی و pH بیشتر از ۷ رخ می‌دهد.

نتایج ارائه شده در شکل (۷) نشان می‌دهد وقتی که از آب مقطر برای پاکسازی استفاده می‌شود، مقادیر پاکسازی در فواصل ۴، ۱۲، ۱۹ و ۲۶ سانتی‌متری از آند به ترتیب برابر با ۵۵، ۵۳/۵۳، ۷/۷۷ و ۲۰- درصد می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد که پاکسازی دی‌متیل‌فتالات به وسیله آب مقطر چندان قابل ملاحظه نمی‌باشد. زیرا آب قادر به جداسازی آن از خاک نمی‌باشد. به عبارتی حلالیت این آلاینده در آب محدود می‌باشد. بنابراین پاکسازی خاک آلوده به آلاینده آلی غیر محلول از این روش امکان پذیر نیست [55]. در آزمایش آب مقطر حتی در مجاورت کاتد تجمع آلاینده مشاهده می‌شود. Giannis و همکاران (۲۰۱۲) نیز هنگام پاکسازی یک خاک آلوده به پیرن در نزدیکی کاتد تجمع آلاینده را مشاهده نمودند [56]. اما با استفاده از شوینده، جداسازی ماده آلی غیر محلول در آب صورت می‌پذیرد که در طی این فرآیند یکسری میسل تشکیل می‌شود و به وسیله جریان الکترواسمز از محیط خارج می‌شود [15]. از نتایج مندرج در شکل (۷) نتیجه گیری می‌کنیم که درصد پاکسازی در فاصله ۴ سانتی‌متری از آند برای شوینده‌های SDS، Brij 35 و Poloxamer 407 به ترتیب برابر با ۷۳، ۶۹/۵۵ و ۶۸/۹۴ می‌باشد. نتیجه‌گیری می‌شود که SDS نسبت به سایر شوینده‌ها در پاکسازی موثرتر است. همچنین نتایج حجم مایع خروجی از خاک شکل (۵) نشان می‌دهد که میزان آن برای شوینده‌های SDS، Poloxamer 407 و Brij 35 به ترتیب برابر با ۱۲۰۵، ۱۰۰۰ و ۸۳۰ میلی‌لیتر است. بنابراین می‌توان گفت نوع شوینده و حجم مایع خروجی یکی از عوامل موثر در پاکسازی خاک آلوده می‌باشند. دلیل دیگر موثر بودن SDS نسبت به سایر شوینده‌ها در پاکسازی را می‌توان به غلظت کم CMC و بالا بودن HLB (Hydrophilic-lipophilic balance) آن نسبت به سایر شوینده‌ها مرتبط دانست. Ko در سال ۱۹۹۸ با انجام آزمایشات دریافت که در هنگام استفاده از شوینده SDS امکان دارد بار الکتریکی آن در pH پایین (اطراف آند) کاهش یابد و وارد توده خاک آلوده شود. در این صورت در داخل توده

10- Gidudu B. & Chirwa E.M. 2022 The Role of pH, Electrodes, Surfactants, and Electrolytes in Electrokinetic Remediation of Contaminated Soil. *Molecules*, 27(21), 73-81.

11- Reed B. E., Berg M. T., Thompson J.C. & Hatfield J. H. 1995 Chemical conditioning of electrode reservoirs during electrokinetic soil flushing of Pb-contaminated silt loam. *Journal of Environmental Engineering*, 121(11), 805-815.

12- Yeung A. T., Hsu C. N. & Menon R. M. 1996 EDTA-enhanced electrokinetic extraction of lead. *Journal of Geotechnical Engineering*, 122(8), 666-673.

13- Wong J. S., Hicks R. E. & Probststein R. F. 1997 EDTA-enhanced electroremediation of metal-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3), 61-79.

14- Gu Y., Yeung A. T. & Li, H. 2018 Enhanced electrokinetic remediation of cadmium-contaminated natural clay using organophosphonates in comparison with EDTA. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(5), 1152-1159.

15- Reddy K. R. & Saichek R. E. 2004 Enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from clay soil by periodic electric potential application. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(5), 1189-1212.

16- Saichek R. E. & Reddy, K. R. 2003 Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere*, 51(4), 273-287.

17- Maturi K. & Reddy K. R. 2006 Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63(6), 1022-1031.

18- Han H., Lee Y. J., Kim S. H. & Yang J. W. 2009 Electrokinetic remediation of soil contaminated with diesel oil using EDTA-Cosolvent solutions. *Separation Science and Technology*, 44(10), 2437-2454.

19- Reddy K. R., Cameselle C. & Ala P. 2010 Integrated electrokinetic-soil flushing to remove mixed organic and metal contaminants. *Journal of applied electrochemistry*, 40, 1269-1279.

20- Boulakradeche M. O., Akretche D. E., Cameselle C. & Hamidi N. 2015 Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants. *Electrochimica Acta*, 174, 1057-1066.

21- Estabragh A. R., Lahoori M., Javadi A. A. & Abdollahi J. 2019 Effect of a surfactant on enhancing efficiency of the electrokinetic method in removing anthracene from a clay soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103298.

۳- تغییرات pH در طول توده خاک تابعی از تغییرات pH مخازن آند و کاتد است. این تغییرات توده خاک را به دو بخش اسیدی و قلیایی تقسیم می‌کنند. به طوری که در بخش اسیدی پاکسازی افزایش و مقاومت کاهش و در بخش قلیایی عکس آن صورت می‌پذیرد.

۴- مقایسه شوینده‌های مورد استفاده نشان می‌دهد که شوینده SDS در افزایش مقاومت و درصد پاکسازی نسبت به سایر مواد برتری دارد.

۵- مراجع

1- Sadeghian F., Jahandari S., Haddad A., Rasekh H. & Li J. 2022 Effects of variations of voltage and pH value on the shear strength of soil and durability of different electrodes and piles during electrokinetic phenomenon. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 14(2), 625-636.

2- Acar Y. B. & Alshawabkeh A. N. 1993 Principles of electrokinetic remediation. *Environmental science & technology*, 27(13), 2638-2647.

3- Eykholt G. R. & Daniel D. E. 1994 Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil. *Journal of geotechnical engineering*, 120(5), 797-815.

4- Bruell C. J., Segall B. A. & Walsh M. T. 1992 Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay. *Journal of Environmental Engineering*, 118(1), 68-83.

5- Shapiro A. P. & Probststein R. F. 1993 Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science & Technology*, 27(2), 283-291.

6- Acar Y. B., Li H. & Gale R. J. 1992 Phenol removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of geotechnical engineering*, 118(11), 1837-1852.

7- Kim J. H., Han, S. J., Kim S. S. & Yang J. W. 2006 Effect of soil chemical properties on the remediation of phenanthrene-contaminated soil by electrokinetic-Fenton process. *Chemosphere*, 63(10), 1667-1676.

8- Jeon C. S., Yang J. S., Kim K. J. & Baek K. 2010 Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 38(2), 189-193.

9- Villen-Guzman M., Paz-Garcia J. M., Rodriguez-Maroto J. M., Gomez-Lahoz C. & Garcia-Herruzo F. 2014 Acid enhanced electrokinetic remediation of a contaminated soil using constant current density: strong vs. weak acid. *Separation Science and Technology*, 49(10), 1461-1468.

- contaminated soil: strength and leachability in early stage. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 147(8), 04021059.
- 33- Moreno J. D., Poznyak T., Chairez I. & Dorantes-Rosales H. J. 2020 Effect of the type of soil on dimethyl phthalate degradation by ozone. *Journal of environmental management*, 270, 110863.
- 34- Fathali H., Estabragh A. R., Shabankareh K. R. T. & Hoorfar A. 2023 Remediation of A Clay soil contaminated with dimethyl phthalate by using electrokinetic method. *Ferdowsi Civil Engineering*, 36(1), 69-84.(in persian).
- 35- Gomes H. I., Dias-Ferreira C. & Ribeiro A.B. 2012 Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere*, 87(10), 1077-1090.
- 36- Zhang Y., Jiao Y., Li Z., Tao Y. & Yang Y. 2021 Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. *Science of the Total Environment*, 771, 145418
- 37- Méndez-Díaz J. D., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M. & Bautista-Toledo I. 2012 Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *Journal of colloid and interface science*, 369(1), 358-365.
- 38- Fan G., Cang L., Qin W., Zhou C., Gomes H. I. & Zhou D. 2013 Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils. *Separation and Purification Technology*, 114, 64-72.
- 39- Hahladakis J. N., Calmano W. & Gidarakos, E. 2013 Use and comparison of the non-ionic surfactants Poloxamer 407 and Nonidet P40 with HP- β -CD cyclodextrin, for the enhanced electroremediation of real contaminated sediments from PAHs. *Separation and purification technology*, 113, 104-113.
- 40- Asadollahfardi, G. & Rezaee M. 2019 Electrokinetic remediation of diesel-contaminated silty sand under continuous and periodic voltage application. *Environmental Engineering Research*, 24(3), 456-462.
- 41- Giannis A., Gidarakos E. & Skouta A. 2007 Application of sodium dodecyl sulfate and humic acid as surfactants on electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil. *Desalination*, 211(1-3), 249-260.
- 42- Estabragh A. R., Bordbar A. T., Ghaziani F. & Javadi A. A. 2016 Removal of MTBE from a clay soil using electrokinetic technique. *Environmental Technology*, 37(14), 1745-1756.
- 43- Mitchell J. K. & Soga K. 2005 *Fundamentals of soil behavior*, John Wiley & Sons, New York, 280-304.
- 22- Li Y. & Jiang L. 2021 Comparison of the crude oil removal effects of different surfactants in electrokinetic remediation of low-permeability soil. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), p.105190.
- 23- Fardin A. B., Jamshidi-Zanjani A. & Darban A. K. 2021 Application of enhanced electrokinetic remediation by coupling surfactants for kerosene-contaminated soils: Effect of ionic and nonionic surfactants. *Journal of Environmental Management*, 277, p.111422.
- 24- Mohamadi S., Saeedi M. & Mollahosseini A. 2021 Strategies for the sustainable practice of electrokinetic technology: The case of mixed contaminants in a clayey soil. *Cleaner Engineering and Technology*, 3, 100-130.
- 25- Ganbat N., Altaee A., Zhou J. L., Lockwood T., Al-Juboori R. A., Hamdi F. M., Karbassiyazdi E., Samal A. K., Hawari A. & Khabbaz, H. 2022 Investigation of the effect of surfactant on the electrokinetic treatment of PFOA contaminated soil. *Environmental Technology & Innovation*, 28, p.102938.
- 26- Effendi A. J., Ramadan B. S. & Helmy, Q. 2022 Enhanced remediation of hydrocarbons contaminated soil using electrokinetic soil flushing-Landfarming processes. *Bioresource Technology Reports*, 17, p.100959.
- 27- Tang J., Tang H., Liu G., Zhang S., Ao Z., Sima W., Wang H., Zhang H., Liang R. & Liang C. 2022 Surfactant combined with PASP enhance electrokinetic remediation removal heavy metal and hydrocarbon from contaminated soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp.1-13.
- 28- Huang Q., Zhou M., Zhou J., Chu L. & Cang L. 2022 Roles of oxidant, activator, and surfactant on enhanced electrokinetic remediation of PAHs historically contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(59), pp.88989-89001.
- 29- Li M., Zhou H., Wangjin Y., Ye M., Xu X. & Li X. 2023 Remediation of Cd-contaminated soil by electrokinetics coupled with the permeable reactive barrier from immobilized yeast. *Science of The Total Environment*, 882, p.163451.
- 30- Li S., Chi Z. & Li W. 2019 In vitro toxicity of dimethyl phthalate to human erythrocytes: From the aspects of antioxidant and immune functions. *Environmental Pollution*, 253, 239-245.
- 31- Lü H., Mo C. H., Zhao H. M., Xiang L., Katsoyiannis A., Li Y. W., Cai, Q.Y. & Wong M.H. 2018 Soil contamination and sources of phthalates and its health risk in China: a review. *Environmental research*, 164, 417-429.
- 32- Wang F., Xu J., Zhang Y., Shen Z. & Al-Tabbaa A. 2021 MgO-GGBS binder-stabilized/solidified pae-

- Institution of Civil Engineers-Ground Improvement, 175 (2), 114-126.
- 53- Rittirong A., Douglas R. S., Shang J. Q. & Lee E. C. 2008 Electrokinetic improvement of soft clay using electrical vertical drains. *Geosynthetics International*, 15(5), 369-381.
- 54- Burnotte F., Lefebvre G. & Grondin G. 2004 A case record of electroosmotic consolidation of soft clay with improved soil electrode contact. *Canadian Geotechnical Journal*, 41 (6), 1038-1053.
- 55- Maturi K., Reddy K. R. & Cameselle C. 2009 Surfactant-enhanced electrokinetic remediation of mixed contamination in low permeability soil. *Separation Science and Technology*, 44 (10), 2385-2409.
- 56- Giannis A., Tay E., Kao J. & Wang J. Y. 2012 Impact of vertical electrokinetic-flushing technology to remove heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Electrochimica acta*, 86, 72-79.
- 57- Ko S. O. 1998 Electrokinetic/surfactant-enhanced remediation of hydrophobic organic pollutants in low permeability subsurface environments. *Texas A&M University*.
- 58- Yang J. W., Lee Y. J., Park J.Y., Kim S. J. & Lee J. Y., 2005. Application of APG and Calfax 16L-35 on surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Engineering Geology*, 77 (3-4), 243-251.
- 59- Park J. Y., Lee H. H., Kim S. J., Lee Y. J. & Yang J. W. 2007 Surfactant-enhanced electrokinetic removal of phenanthrene from kaolinite. *Journal of hazardous materials*, 140 (1-2), 230-236.
- 44- ASTM D1293-18 (American Society for Testing and Materials). 2018 Standard Test Methods for pH of Water, US.
- 45- ASTM D1125-14 (American Society for Testing and Materials). 2023 Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water (Withdrawn 2023), US.
- 46- ASTM D4648-00 (American Society for Testing and Materials). 2017 Standard Test Method for Laboratory Miniature Vane Shear Test for Saturated Fine-Grained Clayey Soil, US.
- 47- ASTM-D4972 (American Society for Testing and Materials), 2019 Standard Test Methods for pH of Soils, US.
- 48- EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996 Phthalate Esters By Gas Chromatography With Electron Capture Detection (GC/ECD), Washington, D.C.
- 49- Vane L. M. & Zang G. M. 1997 Effect of aqueous phase properties on clay particle zeta potential and electro-osmotic permeability: Implications for electrokinetic soil remediation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 55(1-3), 1-22.
- 50- Kaya A. & Yukselen Y. 2005 Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals. *Canadian Geotechnical Journal*, 42 (5), 1280-1289.
- 51- Estabragh A. R., Bordbar A.T. & Javadi A. A. 2018 Effect of Quality Electrolyte Fluid on Removing MTBE from a Clay Soil Using Electrokinetic Technique. *Journal of Environmental Engineering*, 144 (10), 04018102.
- 52- Estabragh A. R., Moghadas M., Javadi A. A. & Abdollahi J. 2022 Stabilisation of a clay soil by ion injection using an electrical field. *Proceedings of the*

Effect of different surfactants on the remediation of a clay soil contaminated with Dimethyl phthalate by electrokinetic method

H Fathali ¹, A Raeesi Estabragh*²

1 PhD candidate in hydraulic structure engineering, Department of Irrigation and Reclamation engineering , Faculty of Agricultural, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran.

2* Professor, Department of Irrigation and Reclamation engineering , Faculty of Agricultural, Campus of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran

Email: raeesi@ut.ac.ir

Abstract:

Electrokinetic technique is one of the common methods that can be used for removal of organic contaminants in soil. There are some of organic contaminants with low solubility in water. In order to improve the efficiency of remediation in this method it is possible to use appropriate surfactants as flushing solution. In this work SDS, Poloxamer 407 and Brij 35 surfactants were selected for improving the remediation of a clay soil contaminated with Dimethyl phthalate (DMP). The contaminated soil was prepared artificially with the concentration of 40 mg/kg in the laboratory. Experimental tests were conducted in a special apparatus. It was consisted of a Plexiglas with 1 cm thickness as the main cell. The main cell dimensions were 30 cm in length, 10 cm in width and 30 cm in height. Two reservoirs as anode and cathode were added on the two sides of the main cell and they were connected to the main cell. The prepared contaminated soil after saturated was poured into the main cell of apparatus. The anode and cathode reservoirs were filled with desired solution of surfactant and distilled water respectively. The level of fluids in both reservoirs was the same as the level of soil in the main cell. A constant voltage of 50 V was applied to the soil for duration of 7 days for all tests. A reference test was also conducted with distilled water in anode and cathode reservoirs under the same voltage and duration. During each test the pH, EC (electrical conductivity) and volume of outflow liquid discharge were measured. At the end of each test, the shear strength of soil was measured by shear van at the distance of 4, 12, 19 and 26 cm from anode. A number of soil samples were also extracted from these points for pH measurement and removal of DMP by using GC (Gas Chromatography) apparatus. The results showed that the shear strength of soil is increased with increasing the distance from anode. The values of shear strength around the cathode were measured as 7, 5.5, 8 and 42 kPa for distilled water and solutions of Brij 35, Poloxamer 407 and SDS respectively. It was revealed that by increasing the distance from anode the value of pH was also changed from acidic to alkaline. In addition, the results indicated that the percentage of remediation at the distance of 4, 12, 19 and 26 cm from anode for solution of SDS were 73, 70.5, 14 and 20.12 and for Brij 35 they were changed to 69.55, 66, 21 and 17 % respectively. The percentage of remediation for solution of Poloxamer 407 were also determined 68.94, 65.89, 10.97 and -1.24 and for distilled water as 55, 53.3, 7.77 and -20 % at the same distance from anode respectively. The results showed that the effectiveness of solution surfactants in removal of DMP was SDS>Brij 35> Poloxamer 407.

Keywords: Electrokinetic, Dimethyl phthalate, Clay soil, Remediation, pH