

بررسی عملکرد سورفکتانت ها به عنوان شوینده در پاک سازی خاک های آلوده

علی محتشم زاده^۱

دانشجوی کارشناسی ارشد، رشته مهندسی عمران - محیط زیست، مؤسسه آموزش عالی مهر البرز، تهران، ایران.

تقی عبادی

عضو هیئت علمی گروه مهندسی عمران - محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

سیده فاطمه سید علیپور

دانشجوی دکتری عمران - محیط زیست، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

چکیده

شوینده ها که برای مصارف مختلفی به بازار عرضه می شوند عموماً مخلوطی از چند ماده شیمیایی هستند که هرکدام در عمل شویندگی نقشی را ایفا نموده و حضور هرکدام از آنها در شوینده ها از اهمیت خاصی برخوردار است. در گذشته شستشوی خاک آلوده با استفاده از آب بدون افزودنی انجام می شد. امروزه با توجه به گسترش روش های پاک سازی در محدوده بزرگ تری از آلاینده ها، از افزودنی های مختلفی برای بالا بردن بازدهی استفاده می شود. هدف هر یک از آنها کاستن از هزینه تمام شده، کاستن از دفعات شستشو و کاستن از زمان مورد نیاز برای پاک سازی خاک است. استفاده از سورفکتانت ها یکی از مهم ترین روش های مورد استفاده برای پاک سازی خاک های آلوده است. نقش اساسی سورفکتانت ها در شوینده ها این است که سبب جدایی آلودگی ها از سطح خاک شده و آن را با خود حمل و از محیط خاک خارج می کند. این ماده به عنوان پربارترین شوینده جهت پاک سازی خاک آلوده شناخته می گردد. در این مطالعه به بررسی عملکرد انواع سورفکتانت ها و ویژگی آنها پرداخته شده است.

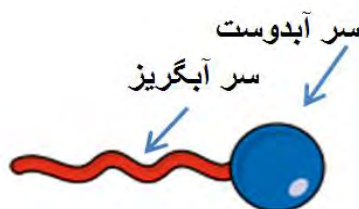
واژگان کلیدی: سورفکتانت ها، پاک سازی، خاک های آلوده

۱- مقدمه

آلودگی خاک یکی از معضلات عمده حوزه محیط‌زیست در دنیا است. هرگاه خاک حاوی ترکیبات پیچیده از آلودگی‌های گوناگون باشد روش‌های پیشرفته پاک‌سازی با هزینه‌های بالاتر مورد نیاز است. در گذشته از آب جهت شستشوی آلاینده‌ها در خاک استفاده می‌گردید، ولی امروزه جهت بالا بردن راندمان پاک‌سازی از افزودنی‌هایی به آب استفاده می‌شود. این مواد زمان تصفیه آلاینده‌ها را نسبت به زمانی که فقط از آب جهت تصفیه استفاده می‌شد را کاهش می‌دهند. در خاک‌شویی بهبودیافته با استفاده از مواد شیمیایی اهداف پاک‌سازی در فاصله زمانی کوتاه‌تری برآورده می‌شود. درحالی‌که ممکن است بدون استفاده از آن‌ها بازه زمانی پاک‌سازی سال‌ها به طول انجامد. این افزودنی‌ها می‌توانند شامل سورفکتانت‌ها، اسیدهای آلی و غیر آلی، هیدروکسید سدیم (که توانایی حل نمودن محتوی آلی خاک را دارد)، حلال‌های محلول در آب مانند متانول، ترکیبات کی‌لیت‌ساز، صابون‌سازها، عامل‌های کمپلکس‌ساز مانند ^۱EDTA و اسیدهای همراه با عوامل کمپلکس‌ساز یا ترکیبات اکسند/کاهنده باشند. افزودنی‌های مورد استفاده، به عوامل متعددی از جمله ساختار خاک، pH خاک، ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC)، نوع آلاینده، حجم مورد استفاده، زمان، هزینه و غیره وابسته است. زمانی که از سورفکتانت‌ها به‌عنوان افزودنی استفاده شود، فرآیند تصفیه را پاک‌سازی بهبودیافته با سورفکتانت^۲ می‌نامند (Mulligan et al, 2001). هدف از این تحقیق معرفی سورفکتانت به‌عنوان ماده‌ای مؤثر جهت پاک‌سازی خاک‌های آلوده و همچنین بررسی عملکرد انواع و ویژگی آن‌ها و معیارهای انتخاب مؤثر شوینده است.

۲- سورفکتانت‌ها^۳

سورفکتانت‌ها، عوامل فعال سطحی هستند که می‌توانند با ساختار خود ویژگی‌های سطح مشترک محلول را تغییر دهند. شکل ۱ ساختار کلی مولکول سورفکتانت را نشان می‌دهد که از یک سر هیدروفیل (آبدوست) و دم هیدروفوبیک (آب‌گریز) تشکیل شده است. سرآبدوست اغلب شامل آنیون‌ها و کاتیون‌ها از قبیل سدیم، کلرید و یا بروماید می‌باشند که به‌عنوان یون تعادل بار الکتریکی بشمار می‌روند (Lee et al, 2007).



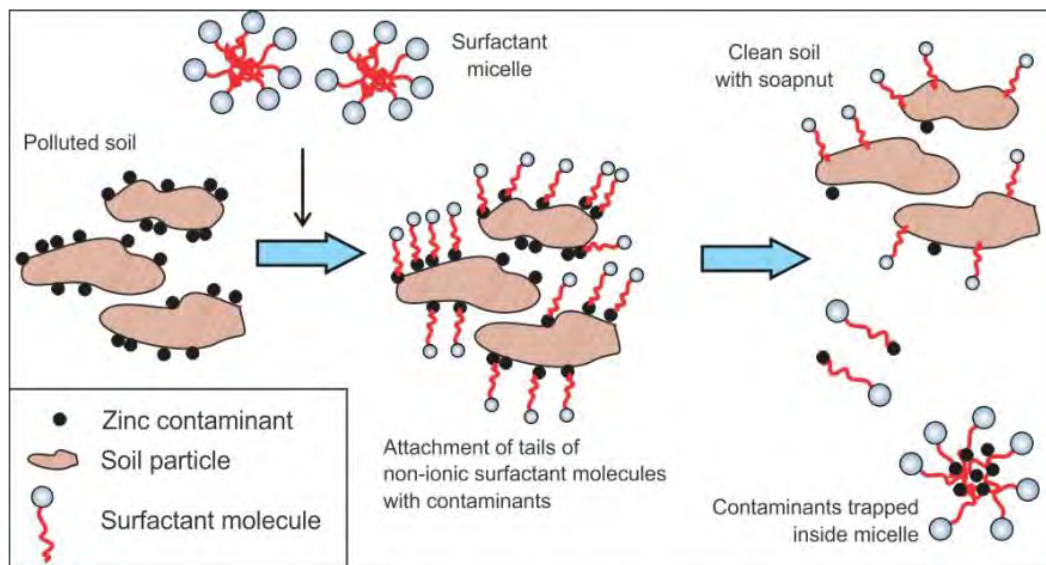
شکل ۱- ساختار کلی مولکول سورفکتانت

^۱ Ethylenediaminetetraacetic acid

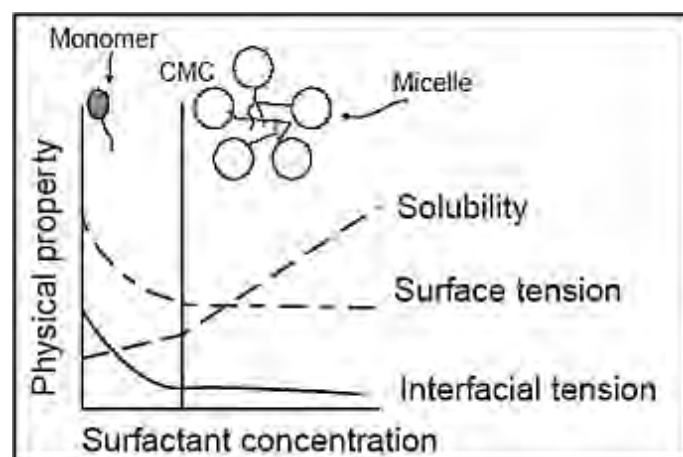
^۲ Surfactant Enhanced Remediation (SER)

^۳ Surfactants

در یک محیط آبی، زمانی که غلظت سورفکتانت‌ها از یک مقدار بحرانی ویژه تجاوز می‌کند، مولکول‌های منفرد (مونومرها)، توده‌های منظمی از تعداد زیادی از مولکول‌ها به وجود می‌آورند که به میسل^۱ مشهورند و به این غلظت ویژه، غلظت بحرانی میسل^۲ گفته می‌شود (Paria, 2008; Demissie and Duraisamy, 2017). شکل ۲ نحوه عملکرد سورفکتانت‌ها را در یک محیط آبی نمایش می‌دهد. این نقطه همچنین متناظر با زمانی است که شوینده کمترین کشش سطحی را دارد (Mukhopadhyay et al, 2018). خواص فیزیکی نظیر کشش سطحی، کشش بین سطحی، جذب و خاصیت شویندگی در غلظت کمتر از CMC تغییر می‌کنند، اما تغییری در این ویژگی‌ها در غلظت‌های بالاتر از CMC به وجود نمی‌آید (Rodrigues et al, 2017). شکل ۳ تغییرات محلول سورفکتانت با افزایش غلظت را نشان می‌دهد.



شکل ۲- نحوه عملکرد سورفکتانت‌ها را در محیط خاک (Mukhopadhyay et al, 2018).



شکل ۳- طرح کلی تغییرات بعضی از خواص محلول سورفکتانت با افزایش غلظت (Mulligan et al, 2001).

^۱ Micelle

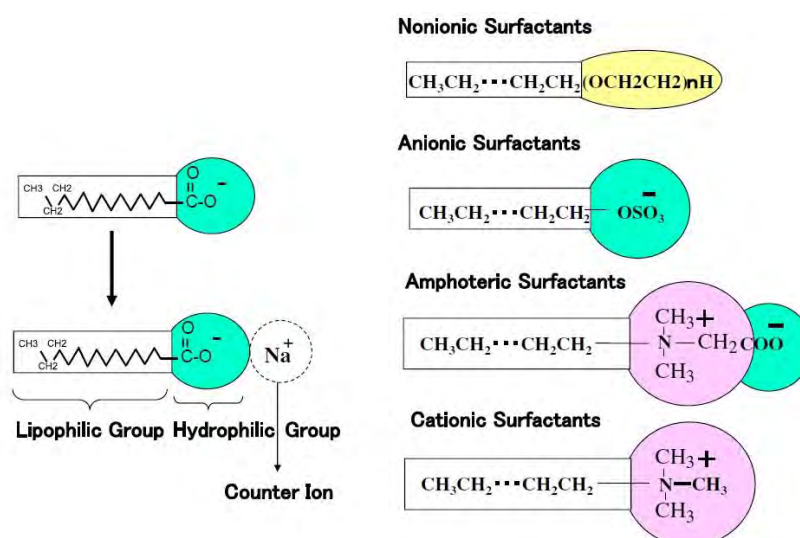
^۲ Critical Micelle Concentration (CMC)

۳- انواع سورفکتانت‌ها

در یک تقسیم‌بندی می‌توان سورفکتانت‌ها را بر اساس منشأ ساختاری، به دو دسته سورفکتانت‌های زیستی (بیوسورفکتانت‌ها) و سورفکتانت‌های مصنوعی، تقسیم نمود.

بیوسورفکتانت‌ها، ترکیبات زیستی در دسترسی هستند که خواص سطح فعال از خود نشان می‌دهند. طیف وسیعی از موجودات زنده کوچک (میکروارگانیسم)، قادر به تولید بیوسورفکتانت‌ها هستند و عمدتاً توسط باکتری یا مخمر تولید می‌شوند. این نوع سورفکتانت‌ها غالباً آبیونی و یا غیر یونی بوده و کمتر به شکل کاتیونی هستند (Paria, 2008; Babajanzadeh et al, 2019). اخیراً این ترکیبات به خاطر طبیعت سازگاری زیست‌محیطی (تجزیه‌پذیری زیستی بیشتر و سمیت کمتر و در نتیجه عدم نیاز به حذف سورفکتانت از پساب حاصل از شستشو)، بیشتر از سورفکتانت‌های مصنوعی مورد توجه قرار گرفته‌اند (Mulligan et al, 2001; Mateos et al, 2017).

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است در تقسیم‌بندی دیگر سورفکتانت‌ها با توجه به طبیعت گروه آب‌دوست، به چهار گروه کاتیونی^۱، آنیونی^۲، یون دوقطبی (آمفوتریک)^۳ و غیر یونی^۴ تقسیم می‌گردند (Bratovic et al, 2018; Lee et al, 2007). ویژگی‌های هر گروه از سورفکتانت‌ها در جدول ۱ به‌طور خلاصه ذکر شده است.



شکل ۴- ساختار و طبقه‌بندی سورفکتانت‌ها (Acosta and Quraishi, 2014).

¹ Cationic² Anionic³ Zwitterionic (Amphoteric)⁴ Non-ionic

جدول ۱- ویژگی های انواع سورفکتانت ها (Paria, 2008; Bratovic et al, 2018; Lee et al, 2007).

نوع سورفکتانت	آنیونی	کاتیونی	دوقطبی	غیر یونی
نوع بار الکتریکی	بار منفی	بار مثبت	بار منفی و مثبت	بدون بار
میزان سمیت	نسبتاً غیر سمی	سمی	نسبتاً غیر سمی	نسبتاً غیر سمی
میزان جذب به خاک	بدون جذب	دارای قابلیت جذب شدید	دارای قابلیت جذب	دارای قابلیت جذب کم
نوع عملکرد در محیط زیست	حلال مناسب، کاربرد گسترده در بازبایی ترکیبات نفتی و پاکسازی آب های زیرزمینی	کاربرد چندانی ندارد	سازگار با سورفکتانت های دیگر و امکان ترکیب آن ها در کاربردهای نفتی و زیست محیطی	حلال مناسب، امکان ترکیب آن ها در کاربردهای نفتی و زیست محیطی
مثال	• نمک های سولفونیک اسید • سولفات ها، آلکیل بنزن • سولفات ها، اسید فسفریک • استرها، اسید کربوکسیلیک	• پلی آمین ها و نمک های آن ها • نمک های آمونیوم چهارتایی • آمین اکسیدها	• آمینو پروپیونیک بتا (n آلکان ها) • اسیدهای ایمو دی پروپیونیک • سولفو بتائین ها	• پلی اکسی اتیلن • آلکیل فنول • اتوکسیلات ها • آلکانولامیدها

۴- معیارهای مؤثر در انتخاب شوینده

همان طور که گفته شد، سورفکتانت ها بر اساس نوع و طبقه بندی، خواص و ویژگی های متفاوتی دارند. معیارهای قابل توجه در انتخاب سورفکتانت مناسب جهت کاربرد در فرآیند خاکشویی در ادامه توضیح داده شده است.

۴-۱- کم بودن جذب سورفکتانت به سطح خاک

در یک فرآیند پاکسازی بهبود یافته با سورفکتانت، جذب سورفکتانت بر سطح خاک، به عنوان یک عامل مهم تلقی می گردد. کارایی سورفکتانت، زمانی که مقدار قابل توجهی از آن جذب خاک می شود، کاهش می یابد؛ چراکه مقدار سورفکتانت در دسترس برای حلالیت آلاینده ها، کاهش یافته و از تحرک آن در داخل محیطی که به کار گرفته شده، کاسته می گردد. علاوه بر این جذب سورفکتانت، خاصیت آبگریزی^۱ خاک را افزایش داده و در نتیجه، مواد آلی حل شده که از خاک آلوده خارج شده اند، مجدداً جذب سطح خاک می شوند. لذا مطالعه فرآیند جذب هر یک از انواع سورفکتانت ها بر خاک، از اهمیت ویژه ای برخوردار است. اغلب سطوح معدنی، در محیط های آبی خنثی، دارای بار منفی بوده و در نتیجه، می توان گفت که سورفکتانت های آنیونی و غیر یونی به نسبت سورفکتانت های کاتیونی، به مقدار کمتری جذب خاک می شوند و لذا در فرآیند خاکشویی مبتنی بر استفاده از شوینده، کاربرد بیشتری دارند (Paria, 2008).

^۱ Hydrophobicity

۴-۲- قدرت حلالیت بالا

همان طور که پیش تر گفته شد، حلالیت میسلی در غلظت های بالاتر از CMC، یعنی جایی که حلالیت آبی مواد آلی به وسیله داخل شدن مولکول های آب گریز به درون میسل های سورفکتانت، افزایش می یابد، اتفاق می افتد. سورفکتانت هایی که به صورت مونومر در غلظت های کمتر از CMC قرار دارند، کمترین تأثیر را در حلالیت آبی مواد آلی دارا می باشند. لذا یکی از ویژگی های مثبت سورفکتانت، این است که CMC آن در غلظت های کمتری اتفاق بیفتد. این امر، ضمن افزایش حلالیت و در نتیجه، افزایش بازدهی حذف، به کمتر مصرف شدن شوینده و در پی آن به بهینه شدن اقتصادی فرآیند پاکسازی کمک می کند (Paria, 2008).

میزان CMC در شوینده های آنیونی و غیر یونی، به مقدار زیادی متفاوت از یکدیگر است و در شوینده های آنیونی تا حدود ۲ برابر نسبت به سورفکتانت های غیر یونی است. علاوه بر این، سورفکتانت های غیر یونی درجه کاهش کشش سطحی بالاتری داشته و خواص تقریباً ثابتی از خود در حضور نمک، نشان می دهند و در نتیجه کارایی بهتر و مصرف کمتری به دنبال دارند (Paria, 2008).

۴-۳- تولید کف و کدورت کم

معیار دیگر مؤثر در انتخاب سورفکتانت، تولید کف و کدورت کم است. اصولاً سورفکتانت های آنیونی نسبت به سورفکتانت های غیر یونی کف بیشتری تولید می کنند (Mateos et al, 2017). سورفکتانت های غیر یونی دارای مولکول های درشت تری نسبت به سورفکتانت های آنیونی بوده و سطح (فیلم) روی کف آن ها دارای بار الکتریکی ناچیزی است. هرچند وجود کف زیاد، تأثیری روی توانایی حلالیت سورفکتانت ندارد، ولی کار کردن با سیستمی با کف زیاد، سخت و مشکل ساز خواهد بود و همچنین از نظر استانداردها و معیارها، جهت تخلیه به محیط و رودخانه ها مناسب نیست.

میزان کدورت، عمدتاً به میزان رس و لای موجود در خاک و ظرفیت تبادل کاتیونی خاک بستگی دارد. ولی نوع سورفکتانت نیز در این مورد تأثیرگذار است. سورفکتانت های آنیونی نسبت به سورفکتانت های غیر یونی، کدورت بیشتری ایجاد می کنند؛ زیرا سورفکتانت های آنیونی، زمانی که جذب سطح ذرات خاک می شوند، سبب ایجاد بارهای الکتریکی همانم در سطح خارجی این ذرات می شوند و در نتیجه، نیروی دافعه بین ذرات باعث افزایش کدورت می گردد (Deshpande et al, 1999).

۴-۴- عدم ته نشینی (رسوب گذاری)

در صورت ته نشین شدن سورفکتانت، بازدهی فرآیند کاهش خواهد داشت. سورفکتانت های آنیونی ممکن است رسوب نمایند، لذا ترکیب این سورفکتانت ها با سورفکتانت های غیر یونی، می تواند میزان رسوب گذاری را کاهش دهد (Mulligan et al, 2001). فرآیندهایی مانند جذب، تولید کف و ته نشینی، علاوه بر کاهش کارایی خاک شویی، موجب اتلاف شوینده نیز می شوند (Deshpande et al, 1999).

۴-۵- سازگاری زیست محیطی

سورفکتانت‌های مصنوعی باقیمانده در محیط خاک، پس از فرآیند خاک‌شویی به کمک سورفکتانت، خود به‌عنوان آلاینده زیست‌محیطی عمل می‌کنند. لذا توانایی تجزیه‌پذیری زیستی آن‌ها به‌عنوان پارامتر مهمی در انتخاب مطرح است. عموماً، سورفکتانت‌های غیر یونی، علاوه بر زیاد بودن ظرفیت حلالیت آن‌ها، از تجزیه‌پذیری زیستی خوبی نیز برخوردارند. از طرف دیگر، شوینده باقیمانده در خاک، به‌طور مستقیم به توانایی جذب آن در خاک بستگی دارد که با توجه به جذب کم سورفکتانت‌های غیر یونی در خاک و در نتیجه، باقی ماندن مقادیر کمی از آن‌ها در خاک پس از شستشو، در بسیاری از فرآیندهای خاک‌شویی مبتنی بر شوینده، به کار گرفته شده‌اند (Paria, 2008).

۴-۶- سایر عوامل

از دیگر عوامل مؤثر بر انتخاب سورفکتانت، می‌توان به کم بودن هزینه تهیه و در دسترس بودن و تجاری شدن آن‌ها اشاره نمود (Deshpande et al, 1999).

درکل، یک سورفکتانت خوب باید دارای قابلیت زیست پالایش، سمیت کم، محلول در آب در دمای عادی زمین، جذب کم بر روی دانه‌های خاک، بازدهی بالا در غلظت‌های کمتر از سه درصد، کشش سطحی کم و CMC کم باشد (Paria, 2008).

۵- نحوه استفاده از سورفکتانت در تکنولوژی پاکسازی

واجذب ترکیبات آلی آب‌گریز (HOCs)، مانند PAHs از خاک و رسوبات کلید برای موفقیت در پاکسازی خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی آلوده است. سورفکتانت‌ها و به‌طور خاص میسل‌ها می‌توانند انتقال و حلالیت در آب و در نتیجه بازدهی واجذب را افزایش دهند (Rosen and Wiley, 1989). بنابراین تکنولوژی حذف وابسته به سورفکتانت (SER) به‌صورت یک تکنولوژی امیدبخش برای حذف ترکیبات آلی آب‌گریز از خاک‌ها و آب‌های زیرزمینی پیشنهاد شده است (Yang and Zhu, 2006).. در بررسی بازدهی این تکنولوژی توجه به دو موضوع حائز اهمیت است که در قسمت بعد به‌طور مفصل توضیح داده شده است.

۵-۱- انحلال میسلی

برای تعیین مقدار کمی اثربخشی سورفکتانت در انحلال ماده داده شده، نسبت انحلال مولار (MSR) استفاده می‌شود. نسبت انحلال مولار به‌صورت تعداد مول‌های ترکیب آلی حل شده به ازای هر مول از سورفکتانت اضافه شده به محلول تعریف می‌شود. وقتی که هر دو غلظت (سورفکتانت و ماده حل شونده) با واحد یکسان بیان شوند، MSR بی‌بعد خواهد بود. MSR به‌صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$MSR = (S - S_{CMC}) / (C_s - CMC)$$

معادله (۱)

که در آن S حلالیت ظاهری ترکیبات آلی در غلظت سورفکتانت C_s و $(C_s > CMC)$ و S_{CMC} حلالیت ظاهری ترکیبات آلی در غلظت بحرانی میسلی CMC است. MSR را می توان از شیب خط منحنی خطی برازش داده غلظت املاح در مقابل غلظت سورفکتانت بالاتر از CMC تعیین کرد. تقسیم شدن ترکیبات آلی بین میسل و محلول مونومری، رویکرد دیگری در کمی سازی انحلال سورفکتانت است. ضریب تفکیک فاز آبی / فاز میسل (K_{mw}) به صورت نسبت مولی ترکیبات در فاز میسلی (X_m) به نسبت مولی آن ها در فاز آبی (X_a) تعریف می شود. همچنین داریم:

$$K_{mw} = X_m / X_a = C_m / C_a = (n_m / V_m) / (n_a / V_a) \quad \text{معادله (۲)}$$

که C_m غلظت املاح آب گریز در میسل، C_a غلظت آن ها در فاز آبی، n_m تعداد مول های حل شده موجود در فاز میسلی، n_a تعداد مول های حل شده در فاز آبی، V_m حجم میسلی و V_a حجم آبی است. ادوارد و همکاران بخش مولی ترکیب آلی در فاز میسلی به صورت زیر تعریف کرده اند:

$$X_m = (C_s - S_{CMC}) / (C_s - CMC + S - S_{CMC}) \quad \text{معادله (۳)}$$

یا بر حسب MSR :

$$X_m = MSR / (1 + MSR) \quad \text{معادله (۴)}$$

کسر مولی ماده آلی را در فاز آبی برای محلول رقیق به صورت زیر تقریب زده می شود،

$$X_a = S_{CMC} V_w \quad \text{معادله (۵)}$$

که V_w حجم مولی آب در $25^\circ C$ و S_{CMC} غلظت ظاهری ترکیبات آلی در CMC است.

K_{mw} نیز به صورت زیر است:

$$K_{mw} = X_m / X_a = (S - S_{CMC}) / [(C_s - CMC + S - S_{CMC})(S_{CMC} V_w)] \quad \text{معادله (۶)}$$

انحلال آلاینده های آلی با استفاده از سورفکتانت تکی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است، ولی در مقایسه با آن، مطالعه کمتری بر روی سیستم سورفکتانت مختلط وجود دارد (Rodrigues et al, 2017; WHO, 1996).

انحلال هیدروکربن‌ها در محلول میسلی سورفکتانت‌های غیر یونی اتوکسیلاته موضوع چندین تحقیق تجربی و نظری بوده است. همچنین محققان به بررسی اثرات هیدروکربن، ساختار مولکولی سورفکتانت، ترکیب محلول و درجه حرارت بر ظرفیت انحلال پرداخته‌اند (Paria, 2008).

اثر طول زنجیره آب‌دوست

تناقضی در اثر طول زنجیره آب‌دوست سورفکتانت‌های غیر یونی بر روی انحلال‌پذیری ترکیبات آلی در محیط آبی وجود دارد. برخی از پژوهشگران با توجه به این‌که هسته میسلی آب‌گریز مهم‌ترین بخش در فرایند انحلال است معتقدند اثر طول زنجیره آب‌دوست سورفکتانت غیر یونی قابل‌توجه نیست. پریا و یوئت اثر اتیلن اکساید (EO) از یک سری هم‌خانواده سورفکتانت نونیل فنول (NP) را مطالعه کردند و دریافتند که تغییر در گروه EO در طیف گسترده (۹، ۱۲، ۱۵ و ۴۰) هیچ تغییر قابل‌توجهی در انحلال بسته نفتالین نداشته است. همچنین دریافت که انحلال OB زرد در دودسیل پلی اکسی‌تیلن اترها با تغییر گروه EO از ۶ تا ۲۰، تغییری نمی‌کند. در یک مطالعه دیگر دریافتند که انحلال آفت‌کش‌های آلاچور، با افزایش طول زنجیره آب‌دوست سورفکتانت‌های غیر یونی در یک سری هم‌خانواده، افزایش می‌یابد. آن‌ها از دو دسته هم‌خانواده سورفکتانت‌های غیر یونی اوکتیل فنول اتوکسیلات (Triton X-114 (EO=8)، Triton X-100 (EO=10) و Triton X-102 (EO=12) و اتوکسیلات دسیل الکل (Neodol 91-5E (EO=5)، Neodol 91-6E (EO=6) و Neodol 91-6E (EO=6) در تحقیق خود استفاده کردند. از لحاظ قابلیت انحلال، سورفکتانت‌های غیر یونی هر دسته هم‌خانواده به شرح زیر رتبه‌بندی شدند:

- Neodol 91-8E < Neodol 91-6E < Neodol 91-5E
- Triton X-102 > Triton X-100 > Triton X-114

از سوی دیگر، سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل پلی‌اکسی‌تیلن سولفات ($C_{12}H_{22}(OC_2H_4)_xSO_4Na$ و $x=1-10$) نشان داد که با افزایش زنجیره پلی‌اکسی‌تیلن، حلالیت افزایش می‌یابد. در این مورد، با افزایش گروه پلی‌اکسی‌تیلن میزان CMC کاهش و حلالیت افزایش می‌یابد (Paria, 2008).

اثر طول زنجیره آب‌گریز

از هر عاملی که باعث افزایش قطر و یا عدد تجمع میسل می‌شود، انتظار می‌رود که منجر به افزایش حلالیت نیز شود. انحلال هیدروکربن‌ها در محیط آبی به‌شدت وابسته به طول دم آب‌گریز سورفکتانت‌ها است زیرا با افزایش طول دم آب‌گریز، عدد تجمع میسلی و اندازه میسل‌ها افزایش می‌یابد (Paria, 2008; Paria and Yuet, 2006). در بررسی اثر طول دم در حلالیت در یک سری هم‌خانواده از یک سورفکتانت کاتیونی (آلکیل پیریدینیوم برومید) نشان داده شد که MSR به‌صورت خطی با افزایش طول زنجیره، افزایش می‌یابد (Paria, 2008).

در تحقیقی که ادواردز و همکاران بر روی سورفکتانت‌های غیر یونی انجام دادند، مشخص شد که با افزایش طول زنجیره آب‌گریز حلالیت افزایش می‌یابد. سایتو و شینودا نتایج مشابهی را گزارش دادند، ولی متذکر شدند که طول زنجیره هیدروکربنی در سورفکتانت‌های غیر یونی نسبت به سورفکتانت‌های یونی دارای اهمیت کمتری است (Paria, 2008).

اثر مقدار تعادل آب دوستی / چربی دوستی^۱

عدد تعادل آب دوستی / چربی دوستی (HLB) یک سورفکتانت یکی از مهم ترین شاخص هایی است که به طور گسترده ای در بحث حالیت استفاده می شود. تمایل تفکیک سورفکتانت بین چربی و فاز آبی نیز وابسته به مقدار HLB است و مقدار HLB بالاتر، تمایل بیشتر سورفکتانت به تفکیک به فاز آبی را نشان می دهد. برای سورفکتانت های غیر یونی اتوکسیله، مقدار HLB را می توان به صورت زیر بیان کرد (Paria, 2008; Acosta and Quraishi, 2014).

$$HLB = E / 5$$

معادله (۷)

که در آن، E درصد جرمی EO در سورفکتانت است. دامنه تغییرات HLB از ۰ صفر تا ۲۰ است. مقدار HLB برای یک گروه آب گریز صفر و برای سرگروه EO، ۲۰ است. برای کاربردهای صنعتی مقادیر HLB از ۱۰ تا ۲۰ استفاده می شود. برخی از محققان مطالعاتی در مورد انحلال ترکیبات آلی در محلول سورفکتانت و با توجه به ارزش HLB آنها انجام داده اند. آنها یک مقدار حداکثری حالیت در برابر تغییر عدد HLB سورفکتانت ها برای سورفکتانت ها و هیدروکربن های مختلف مشاهده کردند. در مطالعه ای حالیت PCE (پلی کلرواتیلن) را در حضور ۴۲ سورفکتانت مختلف و بر اساس مقدار HLB آنها بررسی و مشاهده کردند که ۱۲ سورفکتانت حالیت بالاتری دارند. مقدار HLB این ۱۲ سورفکتانت در بازه ۱۰/۸ تا ۱۳/۲ بود. آنها همچنین مشاهده کردند که حالیت PCE هنگامی که مقادیر HLB سورفکتانت از این بازه خارج شود، کاهش می یابد. مقدار این کاهش در مقادیر کمتر این بازه سریع تر از مقدار کاهش آن در مقادیر بالاتر این بازه است.

تأثیر HLB در ضریب تفکیک مایسل-آب به نوع سورفکتانت و نوع هیدروکربن بستگی دارد. تأثیر HLB در ضریب تفکیک مایسل-آب آلکان ها نشان می دهد مقدار $\log K_{mw}$ با افزایش HLB، کاهش می یابد. اکثر آلکان های آب گریز (به عنوان مثال ضریب تفکیک اوکتانول-آب بالاتر، $\log K_{ow}$) دارای ضریب تفکیک مایسل-آب بالاتری هستند. هنگامی که مقدار HLB سورفکتانت افزایش یابد، $\log K_{mw}$ آلکان های کلرینه شده (تری کلرو اتیلن و تتراکلرو اتیلن) نیز به سمت یک مقدار بیشینه می رود. هم چنین اکثر ترکیبات آب گریز، بزرگ ترین ضریب تفکیک مایسل-آب را دارند (Paria, 2008; Acosta and Quraishi, 2014).

اثر درجه حرارت

دما نیز اثر قابل توجهی بر انحلال ترکیبات آلی در حضور سورفکتانت ها دارد. برای هر دو سورفکتانت های یونی و غیر یونی، به طور کلی با افزایش دما میزان حالیت مواد قطبی و غیر قطبی افزایش می یابد. به عنوان مثال، با افزایش دما از ۱۰°C تا ۲۵°C نسبت حالیت وزنی (WSR)، DCB، PCE و دودکان در حضور سورفکتانت ویتکونول ۲۷۲۲، ۳۰٪ افزایش می یابد. این اثر به (۱) تغییرات در حالیت فاز آبی ترکیب آلی و (۲) تغییرات در مایسل های سورفکتانت با دما، نسبت داده شده است.

^۱ Hydrophile - Lipophile Balance (HLB)

اثر الکترولیت

در غلظت‌های پایین الکترولیت و در حضور سورفکتانت‌های غیر یونی، تغییری در حلالیت ترکیبات آلی ایجاد نمی‌شود ولی در غلظت‌های بالای الکترولیت تغییرات کوچکی اتفاق می‌افتد. در غلظت‌های بالای الکترولیت با دلیل "استخراج نمکی" سورفکتانت‌های غیر یونی، نقطه کدورت کاهش و عدد تجمع افزایش می‌یابد. به‌خوبی می‌دانیم که با افزایش قدرت یونی، برای سورفکتانت‌های غیر یونی عدد تجمع میسلی افزایش و CMC کاهش می‌یابد و درواقع قدرت حلالیت نیز بیشتر می‌شود. مشاهده شده است که قدرت حلالیت پیرن در SDS، با افزایش غلظت NaCl از صفر به ۱۰۰ Mm حدود ۱۶٪ افزایش یافته است (Paria, 2008; Chang et al, 2018).

اثر نوع سورفکتانت

همان‌طور که در قبل اشاره شد سورفکتانت‌های غیر یونی به دلیل داشتن CMC پایین‌تر در محلول‌های بسیار رقیق، نسبت به سورفکتانت‌های یونی بهتر هستند. به‌طور کلی، درجه قدرت حلالیت هیدروکربن‌ها و ترکیبات قطبی با طول زنجیره آب‌گریز یکسان که در هسته داخلی حل شده‌اند: غیر یونی > کاتیونی > آنیونی (Paria, 2008). در تحقیقی پریا و یوئت ظرفیت انحلال نفتالن در حضور سورفکتانت‌های کاتیونی با سرگروه‌های مختلف را بررسی کردند. مقایسه ظرفیت انحلال نفتالن در سورفکتانت‌های کاتیونی C₁₄PB و C₁₄TAB نشان می‌دهد که چون طول زنجیره، سطح سرگروه و بار یکسان‌اند، هیچ تفاوتی در انحلال آن‌ها وجود ندارد. مقایسه انحلال نفتالن بین سورفکتانت‌های کاتیونی C₁₂PB و آنیونی SDS با زنجیره هیدروکربنی یکسان C₁₂ نشان می‌دهد که MSR برای SDS^۱ کمتر و حدود نصف C₁₂PB است. این تفاوت در حلالیت احتمالاً به علت جذب نفتالن در سطح میسلی، توسط اندرکنش‌های الکترواستاتیک بین π - الکترون‌های نفتالن و میسل‌های کاتیونی است (Paria, 2006; İpek, 2020).

۲-۵ - واجدبی آلاینده

واجدبی HOC ها از خاک یک مرحله مهم در تعیین عملکرد تکنولوژی حذف وابسته به سورفکتانت است. حذف HOC ها از ماتریکس خاک توسط سورفکتانت‌ها یک فرآیند پیچیده است ازاین‌رو چندین محقق به بررسی بازدهی حذف ترکیبات آلی از ماتریکس خاک با استفاده از سورفکتانت‌ها پرداخته‌اند (Paria, 2008).

۲-۵-۱ - سورفکتانت تکی

بسیاری از محققان حذف HOC ها سورفکتانت تکی از ستون خاک در مقیاس آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار داده‌اند. یوئم و همکاران اشاره کرده‌اند که افزایش مدت‌زمان باقی ماندن آلاینده، اثر قوی بر راندمان حذف خواهد گذاشت. آن‌ها گزارش کردند که واجدبی

^۱ Sodium Dodecyl Sulfate

HOC ها از خاکی که به طور مصنوعی آلوده شده در مقایسه با خاک آلوده به قطران زغال سنگ که هوا زده شده و آلاینده مدت زمان زیادی روی خاک مانده بود، بسیار بالاتر است (Paria, 2008).

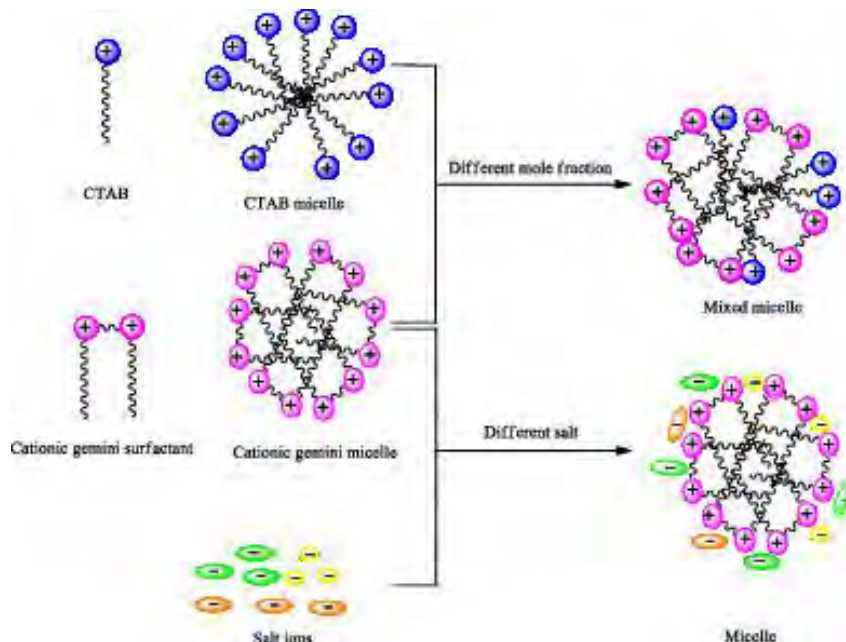
در فرآیند واجدبی HOC ها با استفاده از سورفکتانت، مقدار جذب سورفکتانت بر خاک اثر قوی ای بر بازدهی واجدبی خواهد داشت (Paria, 2006; Zhou and Zhu, 2007). ژوئو و ژو دریافتند که تنها زمانی که غلظت سورفکتانت ها بالاتر از غلظت واجدبی بحرانی (CDC) باشد، واجدبی PAH^۱ بهبود خواهد یافت (Zhou and Zhu, 2007). CDC به صورت غلظت متناظر سورفکتانت، هنگامی که درصد واجدبی PAH برابر با درصد واجدبی اولیه با آب باشد، تعریف می شود. عملکرد سورفکتانت ها در واجدبی HOC ها از خاک های با محتوای نسبی رس کم تر و کربن آلی بیش تر، بهتر خواهد بود (Paria, 2008).

در مطالعه ای که دشیپانده و همکاران در سال ۱۹۹۹، بر روی چندین نوع خاک آلوده به مواد نفتی انجام دادند مشخص شد که رفتار سورفکتانت های آنیونی و غیر یونی در غلظت های کمتر و همچنین بیشتر از CMC با یکدیگر متفاوت است. سورفکتانت های غیر یونی نسبت به سورفکتانت های آنیونی به میزان بیشتری جذب سطح خاک می شوند. چراکه شوینده های آنیونی به خاطر ایجاد نیروی دافعه بین سر آب دوست و سطح ذرات خاک که بار منفی دارند، کمتر جذب خاک می گردند (Deshpande et al, 1999).

۳-۵- سیستم سورفکتانت مخلوط

مخلوط سورفکتانت ها یک راه کاربردی و بنیادین در کاربردهای صنعتی است، و بسیاری از سورفکتانت های تجاری و صنعتی به طور کلی از مخلوط سورفکتانت ها تشکیل شده است. به طور کلی تولید سورفکتانت های تک جزئی گران است، و به ندرت پیش می آید که ترکیب سورفکتانت ها عملکرد بهتری نسبت به سورفکتانت خالص از خود نشان ندهند. و این یک چالش بزرگ برای درک فعل و انفعالات بین اجزای سورفکتانت های مختلف در جاهای مختلفی است که در آن سورفکتانت استفاده می شود. به طور کلی مخلوط سورفکتانت ها به دلیل تشکیل میسل های مخلوط، چندین مزیت هم افزایی در کاربردهای عملی از خود نشان می دهند (شکل ۵). به عنوان مثال، سورفکتانت های مخلوط کاهش قابل توجهی در کشش سطحی و همچنین مقدار CMC نسبت به هر کدام از آن ها به صورت تکی نشان می دهند. بنابراین می توان از سورفکتانت های مخلوط که بر روی طیف گسترده تری از شرایط زیر سطحی مانند دما، شوری و شرایط سختی نسبت به سورفکتانت های تکی قابل کاربرد هستند، استفاده کرد (Zhou and Zhu, 2007).

^۱ Polycyclic Aromatic Hydrocarbons



شکل ۵: نمایش شماتیک پدیده‌ها در محلول میسلی ترکیبی دو سورفکتانت متفاوت (Sarıkaya et al, 2019).

۵-۳-۱- انحلال در سیستم سورفکتانت مختلط

همان‌طور که در قبل ذکر شد منابع کمی در مورد سیستم‌های سورفکتانت مخلوط وجود دارد که اکثر این تحقیقات بر هیدروکربن‌های پلی آروماتیک و تعداد کمی هم بر هیدروکربن‌های کلرینه تمرکز کرده‌اند (Paria, 2008).

سیستم سورفکتانت مختلط آنیونی-غیر یونی

به‌طور کلی، سورفکتانت‌های مختلط آنیونی-غیر یونی نسبت به سورفکتانت آنیونی تکی بازده انحلال بهتر و نقطه کدورت بالاتر و نسبت به سورفکتانت یونی تکی نقطه کرافت پایین‌تری دارند. در نتیجه، سورفکتانت‌های مختلط نسبت به سورفکتانت‌های تکی، قابلیت کاربرد بهتری در گستره وسیعی از دما، شوری و شرایط سختی در تکنولوژی پاکسازی وابسته به سورفکتانت رادارند (Zhao et al. 2005). مطالعات انجام‌شده در انحلال PAHs در مخلوط سورفکتانت آنیونی-غیر یونی، در غلظت‌های یکسان قابل مقایسه، حلالیت بالاتر آن‌ها را در سیستم مختلط نشان می‌دهد (Zhou and Zhu, 2004; Zhao et al. 2005; Qiao et al, 2017).

ژو و زو بازدهی حلالیت پیرن در سیستم سورفکتانت مختلط را برحسب ضریب انحراف (R) بین MSR_{ideal} و MSR_{exp} ($R = MSR_{exp} / MSR_{ideal}$) بررسی کردند. هنگامی که مقدار R بزرگ‌تر از ۱ باشد، اثر اختلاط مثبت سورفکتانت‌های مختلط بر حلالیت و انحراف مثبت MSR ها از اختلاط ایده آل وجود خواهد داشت. در این تحقیق، مقادیر R برای پیرن در هر ترکیب محلول مطالعه شده بیشتر از ۱ بود که نشان می‌دهد هر چهار ترکیب سورفکتانت‌های آنیونی-غیر یونی مورد مطالعه انحراف مثبتی از اختلاط ایده آل داشته‌اند. انحراف مثبت MSR ها از اختلاط ایده آل به‌صورت زیر است:

$$SDS - TX-405 > SDS - Brij-35 > SDS - Brij-58 > SDS - TX-100$$

آن‌ها متوجه شدند که اثر اختلاط با افزایش HLB سورفکتانت‌های آنیونی افزایش می‌یابد و همچنین انحراف منفی قدرتمندی از مقادیر CMC اختلاط ایده آل به وجود می‌آید. HLB بزرگ‌تر سورفکتانت‌های غیر یونی در سیستم مختلط منجر به اندرکنش جذب بیش‌تر بین ترکیبات و سورفکتانت‌های مختلط می‌شود که در نتیجه CMC، انحراف منفی بیش‌تری از اختلاط ایده آل خواهد داشت و سپس اثر اختلاط سورفکتانت‌های آنیونی و غیر یونی بر حلالیت پایرین بیش‌تر می‌شود. علاوه بر این انحراف مثبت MSR ها از اختلاط ایده آل، برای هر چهار مورد یک مقدار بیشینه در نسبت مولی سورفکتانت یونی بین ۰/۱ تا ۰/۳ داشت (Zhao et al. 2005). نتایج مشابهی در انحراف مثبت و مقدار بیشینه R توسط دیگران به‌دست آمده است (Paria, 2008; Paria and Yuet, 2006). نسبت مولی سورفکتانت‌های غیر یونی که مقدار بیشینه R در آن اتفاق می‌افتد به ساختار مولکولی سورفکتانت بستگی دارد. افزودن یون‌های غیر آلی به سیستم‌های سورفکتانت مختلط باعث افزایش حلالیت هیدروکربن‌های آلی می‌شود (Zhou and Zhu, 2004). با افزایش ظرفیت یون‌های غیر آلی بازدهی حلالیت نیز افزایش می‌یابد.

سیستم سورفکتانت مختلط کاتیونی-غیریونی

پریا و یوئت انحلال نفتالن را در حضور ترکیب سورفکتانت‌های کاتیونی-غیریونی و آنیونی-غیریونی بررسی کردند. در این تحقیق سورفکتانت غیر یونی NP-9 و سورفکتانت‌های کاتیونی با طول زنجیره متفاوت C₁₀PB، C₁₂PB و C₁₄PB مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه انحراف منفی در R ($R < 1$) مشاهده شد. انحراف منفی در نسبت‌های مولی پایین‌تر NP-9 محسوس‌تر بود و مقدار انحراف در سری سورفکتانت‌های کاتیونی به ترتیب زیر افزایش می‌یابد:

$$C_{14}PB > C_{12}PB > C_{10}PB$$

علاوه بر این، در یک مقایسه بین سورفکتانت‌های کاتیونی و آنیونی با طول زنجیره هیدروکربنی مشابه، SDS و C₁₂PB، نشان داده شد که انحراف بیشتر به علت سورفکتانت کاتیونی است. انحراف منفی R در ترکیب سورفکتانت‌های کاتیونی-غیریونی را می‌توان به کاهش سطح جذب مولکول‌های نفتالن و بسته‌بندی نزدیک مولکول‌های میسل‌های مخلوط به علت کاهش دافعه الکترواستاتیک سرهای سورفکتانت‌ها نسبت داد.

هم‌چنین بسته‌بندی نزدیک مولکول‌های سورفکتانت زمانی اتفاق می‌افتد که طول زنجیره آب‌گریزشان بسیار شبیه هم باشند و ممکن است به افزایش انحراف از C₁₀PB به C₁₄PB کمک کند. اختلاف انحراف بین SDS و C₁₂PB ممکن است با جذب مولکول‌های نفتالن بر سطح میسل توضیح داده شوند (Paria and Yuet, 2006).

۵-۳-۲ - واجذبی آلاینده در سیستم سورفکتانت مختلط

مطالعات کمی در مورد بازدهی حذف در سیستم‌های سورفکتانت مختلط صورت گرفته است. سیستم مختلط SDS - TX-100 نسبت به TX-100 تنها، بازدهی بهتری در واجذبی فناترن داشت و هم‌چنین حضور SDS باعث کاهش جذب TX-100 به خاک شد (Zhao et al. 2005). به‌طور خاص، در غلظت ثابت TX-100 ۳/۵ mmol/L، درصد واجذبی فناترن در محلول تکی TX-100، ۴۹/۵٪ و در سیستم سورفکتانت مختلط با نسبت مولی SDS به TX-100 ۱:۴، ۱:۲، ۱:۱ و ۲:۱ به ترتیب ۷۸/۵، ۷۲/۵، ۶۲/۵ و ۱۰۰٪

% ۸۷/۵ بود (Zhou and Zhu, 2007). مقادیر CDC با افزایش نسبت مولی SDS به TX-100 افزایش می یابد و مقادیر CDC برای موارد اشاره شده در بالا به ترتیب ۱/۶، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۸ و ۰/۶ mmol/L بود.

ترکیب دو سورفکتانت مشابه نیز باعث افزایش بازدهی حذف شود. در قبل اشاره شد که پریا و یوئت دریافتند که بازدهی حذف نفتالن از ستون خاک با استفاده از سورفکتانت های NP زمانی که طول زنجیره EO کوتاه تر باشد، بهتر خواهد بود. زمانی که دو سورفکتانت NP با گروه های EO متفاوت (NP-9 و NP-40) با یکدیگر ترکیب می شوند (به طور مثال ۴:۱ تا به متوسط ۱۵ برای EO برسند)، سیستم مختلط، مقدار جذب مشابه سورفکتانت تکی NP-15 از خود نشان می دهد، که کمی بیش تر از NP-40 تکی و کم تر از NP-9 تکی است. در این تحقیق بازدهی حذف سیستم مختلط بسیار نزدیک به NP-9 و بیش تر از NP-15 و NP-40 بود. بنابراین سیستم های مختلط، می توانند با کاهش جذب سورفکتانت و افزایش بازدهی حذف برای فرآیند حذف مفید (Paria and Yuet, 2006).

۶- مکانیسم عملکرد سورفکتانت در خاکشویی بهبودیافته

همان طور که پیش تر بیان شد، وضعیت مولکول های سورفکتانت به غلظت آن در آب بستگی دارد. در غلظت های پایین محلول شوینده، تنها مونومرها حضور دارند که در واقع مجموعه ای از چند تک مولکول شوینده می باشند (Babajanzadeh et al, 2019). با بالا رفتن غلظت سورفکتانت، مونومرها به مرور روی سطح خاک و ترکیبات روغنی و نفتی نامحلول در آب تجمع پیدا می کنند و بعد از اشباع شدن این سطوح، به شکل توده های بزرگی با هسته آب گریز و سطح خارجی آب دوست درمی آیند و میسل ها را تشکیل می دهند. میسل ها معمولاً ترکیبی از ۲۰ تا ۱۰۰ مونومر بوده و دارای اشکال کروی، بیضی، صفحه ای و میله ای می باشند. شعاع میسل ها بین ۱۵ تا ۳۰ آنگستروم متغیر است.

هنگامی که غلظت شوینده افزایش می یابد (بیشتر از CMC)، تغییرات در غلظت مونومرها قابل صرف نظر است و به عبارت دیگر برای شوینده هایی که تشکیل میسل می دهند، CMC میزان انحلال مونومرها را نشان می دهد. عملکرد خاکشویی بهبودیافته با سورفکتانت، در اثر دو مکانیسم جدا از هم صورت می گیرد. مکانیسم نخست (ورقه شدن خاک^۱) در غلظتی زیر CMC رخ می دهد و مکانیسم دوم (انحلال^۲) که در غلظتی بالاتر از CMC رخ می دهد (Rosen and Wiley, 1989).

در مکانیسم نخست، مونومرهای سورفکتانت، مسئول فرآیند ورقه شدن هستند که در دو گام رخ می دهد. در گام اول مونومرها در سطح فصل مشترک خاک-آلاینده و خاک-آب تجمع یافته و زاویه تماس بین خاک و آلاینده را افزایش می دهند. مولکول های سورفکتانتی که بر روی سطح آلاینده نشست کرده اند، نیروی دافعه ای بین سر مولکول سورفکتانت و دانه های خاک ایجاد نموده و به همین دلیل، جدایش آلاینده از دانه های خاک را بهبود می بخشند. در گام دوم، جریان های همرفت با ایجاد هوادهی و فرسایش، انرژی لازم را برای ایجاد سطح مخصوص اضافی در فاز نفتی تولید کرده و از این راه جداسازی نفت از خاک را ممکن می سازند.

^۱ Soil roll-up mechanism

^۲ Solubility

مکانیسم دوم، انحلال است. در این مکانیسم شرکت آلاینده در هسته آب‌گریز میسل‌های سورفکتانت، سبب کنده شدن آن از سطح دانه‌های خاک می‌گردد. همزمان با افزایش میسل‌های سورفکتانت در محلول، انحلال افزایش می‌یابد. به همین دلیل وجود غلظت بالای CMC برای رخ دادن این حالت الزامی است.

سورفکتانت‌ها حذف آلاینده‌ها را به دو روش افزایش می‌دهند. نخست با افزایش محلولیت ظاهری آلاینده‌ها در آب که سبب بهبود پاکسازی جرم آلاینده در هر واحد حجمی^۱ می‌شود. دوم با کاستن از تنش سطحی بین آب و آلاینده‌ها. این حالت نیاز به غلظت بیشتری از سورفکتانت نسبت به حالت نخست دارد اما به تحرک بیشتر آلاینده‌ها می‌انجامد که خود سبب استخراج پربازده‌تر آن‌ها می‌گردد. هرچند اگر این فرآیند کنترل‌شده نباشد، خود می‌تواند سبب افزایش ریسک گسترش پلوم آلاینده گردد (Deshpande et al, 1999).

۷- نتیجه‌گیری

با توجه به سیستم آلاینده خاک اگر مکانیسم ورقه شدن خاک مکانیسم قابل‌توجه باشد و این مکانیسم نتایج مطلوب‌تری را ارائه دهد آنگاه سورفکتانت‌های غیر یونی به دلیل CMC پایین‌تر از لحاظ اقتصادی ارجح‌تر است. اما در مورد سورفکتانت‌های آنیونی، این نوع سورفکتانت‌ها مقاومت بیشتری در مقابل جذب به خاک دارند که منجر به ورقه شدن بیشتر خاک و یا انحلال بیشتر می‌شوند که در بازدهی فرآیند شستشوی خاک و انتخاب سورفکتانت عاملی کنترل‌کننده می‌باشند. در بعضی دیگر از سیستم‌های آلاینده خاک ممکن است سورفکتانت‌ها نتایج مشابهی بدون توجه به نوع و غلظت سورفکتانت از خود نشان دهند. در چنین مواردی سورفکتانت‌های غیر یونی با CMC پایین انتخاب مناسب می‌باشند. با این حال تعیین نوع سورفکتانت مناسب مستلزم انجام مطالعات آزمایشگاهی است. هنگامی که سورفکتانت‌ها و یا دیگر شوینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، صرفه اقتصادی طرح نه‌تنها وابسته به قابلیت بازیافت آلاینده است، بلکه به قابلیت جداسازی سورفکتانت نیز بستگی دارد.

۸- منابع

- Acosta, E.J. and Quraishi, S., (2014). Surfactant Technologies for Remediation of Oil Spills. In Oil Spill Remediation (eds P. Somasundaran, P. Patra, R.S. Farinato and K. Papadopoulos). doi:10.1002/9781118825662.ch15
- Babajanzadeh, B., Sherizadeh, S., Ranji, H., (2019). Detergents and surfactants: a brief review. Open Access Journal of Science, Med Crave. Vol. 3, pp. 1-9
- Bratovic, A., Nazdrajic, S., Odobasic, A., Sestan, I., (2018). The Influence of Type of Surfactant on Physicochemical Properties of Liquid Soap, International Journal of Materials and Chemistry, Vol. 8, pp. 31-37
- Chang, Z., Chen, X., Peng, Y. (2018) The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review, Minerals Engineering, Vol. 121, pp. 66-76
- Demissie, H.F., Duraisamy, R., (2017). Effects of electrolytes on the surface and micellar characteristics of Sodium dodecyl sulphate surfactant solution, Vol. 5, pp. 208-214
- Deshpande S., Shiao B.J., Wade D., Sabatini D.A and Harwell J.H., (1999). Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing”, Wat.Res. Vol.33, No.2, pp. 351-361.
- İpek, Y. (2020). Effect of surfactant types on particle size and morphology of flame-retardant zinc borate powder, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 44, pp. 214 – 223

^۱ Pore Volume

- Lee, L.S., Zhai, X., Lee, J., (2007). INDOT Guidance Document for In-Situ Soil Flushing, SPR-2335; FHWA/IN/JTRP-2006/28.
- Mateos R., Vera S., Valiente M., Díez-Pascual A.M., San Andrés M.P., (2017). Comparison of anionic, cationic and nonionic surfactants as dispersing agents for graphene based on the fluorescence of riboflavin. *Nanomaterials*, Vol.7, pp. 1-10
- Mukhopadhyay, S., Mukherjee, S., Hashim, M. A., Sahu, J. N., Martinez-Villegas, N., & Sen Gupta, B., (2018). Zinc removal from soil by washing with saponin obtained from *Sapindus mukorossi*. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 5, pp. 1-7
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., (2001). Surfactant enhanced remediation of contaminated soil: a review, *Engineering Geology*, Vol. 12, pp. 371-380.
- Paria S, Yuet PK., (2006). Solubilization of Naphthalene by Pure and Mixed Surfactants, *Ind Eng Chem Res*, Vol.45, pp.35-52.
- Paria S., (2008). Surfactant-Enhanced Remediation of Organic Contaminated Soil and Water, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 138, pp. 24-58.
- Qiao, M., Chen, J., Yu, C., Wu, S., Gao, N., Ran, Q., (2017). Gemini surfactants as novel air entraining agents for concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. 100, pp. 40-46
- Rodrigues, R., Betelu, S., Colombano, S., Masselot, G., Tzedakis, T., and Ignatiadis, I., (2017). Influence of Temperature and Surfactants on the Solubilization of Hexachlorobutadiene and Hexachloroethane, *Journal of Chemical & Engineering Data*. Vol. 62, pp. 1-12
- Rosen M. J., Wiley John., (1989). Surfactant and interfacial phenomena. *bioremediation, Journal*. Vol.5, pp.251-260
- Sarıkaya, İ., Bilgen, S. and Akbaş, H., (2019). Investigation of Mixing Behavior of both a Conventional Surfactant and Different Inorganic Salts with a Cationic Gemini Surfactant in Aqueous Solution. *J Surfactants Deterg*, Vol. 22, pp.1319-1330
- WHO., (1996). *Cresols, Health and Safety Guide*, World Health Organization, International Program on Chemical Safety, Geneva, Switzerland.
- Yang, K. and Zhu, L., (2006). Enhanced Soil Washing of Phenanthrene by Mixed Solutions of TX100 and SDBS”, *Environmental Science & Technology*, Vol.40, pp.33-42.
- Zhao B, Zhu L, Li W, Chen B., (2005). Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic–nonionic surfactant solutions, *Chemosphere*, Vol. 58, pp. 33-40
- Zhou W, Zhu L., (2004). Solubilization of pyrene by anionic–nonionic mixed surfactants, *J Hazard Mater*, Vol. B109, pp. 213-220
- Zhou, W. and Zhu, L. (2007). Enhanced Desorption of Phenanthrene from Contaminated soil using Anionic/Nonionic Mixed Surfactant, *Environmental Pollution*, Vol. 147, pp.350-357