

Sebastian PASTEWSKI, Anna BARDACHOWSKA, Krystyna MĘDRZYCKA

e-mail: sebas@pg.gda.pl

Katedra Technologii Detergentów, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Usuwanie hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych z gleby metodą odmywania roztworami mieszanin surfaktantów cukrowych i gemini

Wstęp

Odmywanie zanieczyszczeń olejowych z gleby jest metodą oczyszczania stosowaną *ex-situ* (w odróżnieniu od przemywania realizowanego w systemie *in-situ*) i polega na usuwaniu zanieczyszczeń w wyniku ich rozpuszczania w czynniku ekstrahującym, poprzez intensywne mieszanie gleby i ekstrahenta. W procesie tym dodatek surfaktantu prowadzi do obniżenia napięć międzyfazowych, poprawy zwilżalności cząstek gleby oraz ułatwia oderwanie zanieczyszczeń hydrofobowych od cząstek gleby [1]. Zanieczyszczenie zostaje przeniesione do fazy wodnej dzięki procesowi emulgowania oraz solubilizacji w fazie micelarnej. Surfaktanty stosowane w remediacji gruntów muszą charakteryzować się doskonałymi zdolnościami obniżania napięcia międzyfazowego oraz dobrymi właściwościami solubilizującymi. Ze względu na to, że surfaktanty mogą zostać zaadsorbowane na cząstkach gruntu, jak również że mogą one nie być obojętne dla mikroorganizmów ważne jest, aby stosowane surfaktanty charakteryzowały się także niską toksycznością i łatwo ulegały biodegradacji.

Zainteresowanie surfaktantami cukrowymi jest spowodowane tym, że są one wytwarzane z niedrogich, odnawialnych materiałów. Równocześnie istnieje tendencja do zamiany w zastosowaniach konwencjonalnych surfaktantów syntetycznych na surfaktanty bardziej akceptowalne środowiskowo. Ważną grupę surfaktantów cukrowych stanowią alkilopoliglukozydy, ze względu na cenne właściwości użytkowe jak również niską toksyczność i bardzo dobrą biodegradowalność [2]. Z badań własnych wynika, że alkilopoliglukozydy mogą efektywnie solubilizować węglowodory oraz związki chloroorganiczne [3]. Alkilopoliglukozydy okazały się także efektywnymi surfaktantami w procesach odmywania zanieczyszczeń olejowych z gleby [4].

Z kolei zastosowanie w ww. procesach surfaktantów gemini, nazywanych także dimerycznymi lub bliźniaczymi, posiadających unikalne właściwości takie jak: niskie wartości CMC i wysoką skuteczność w obniżaniu napięcia powierzchniowego, może przynieść wiele korzyści. Wartości CMC dla surfaktantów typu gemini są średnio o jedną do dwóch rzędów wielkości niższe niż dla konwencjonalnych surfaktantów. Podobnie wartość C_{20} (stężenie surfaktantu, które powoduje redukcję napięcia powierzchniowego roztworu o 20 mN/m) dla surfaktantów gemini jest średnio o dwa lub trzy rzędy wielkości niższe niż dla klasycznych odpowiedników [5, 6]. Badania wykazały również, że efektywność solubilizacji węglowodorów była wyższa w roztworach surfaktantów gemini niż w roztworach konwencjonalnych związków powierzchniowo czynnych o porównywalnych długościach łańcucha [7, 8]. Wykazano także, że zdolności solubilizacyjne mieszanin surfaktantów gemini i surfaktantów klasycznych są wyższe niż w przypadku pojedynczych surfaktantów, co świadczy o synergizmie. Wyższa efektywność solubilizacji mieszaniny surfaktantów jest wynikiem większych rozmiarów micel mieszanych niż tych w pojedynczych układach [9]. Jednak surfaktanty gemini na chwilę obecną cechują się stosunkowo wysokim kosztem produkcji. Połączenie surfaktantów gemini z surfaktantami pochodzenia cukrowego pozwoliłoby na ograniczenie kosztów przy jednoczesnym zachowaniu interesujących właściwości tej grupy surfaktantów.

Materiały i metodyka

Celem realizowanych badań było określenie możliwości wykorzystania mieszanin dobrze biodegradowalnych surfaktantów cukrowych – alkilopoliglukozydów z surfaktantami gemini wykazującymi bardzo dobre właściwości powierzchniowo czynne w procesach odmywania hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych z gleby.

Surowce i materiały

W badaniach wykorzystano próbki dwóch różnych gleb (torfowa i piaszczysta). Obie gleby zostały przeanalizowane pod kątem składu granulometrycznego, wilgotności oraz zawartości substancji organicznej. Wilgotność gleby torfowej wynosiła 39%, gleby piaszczystej 11%. Zawartość substancji organicznych wynosiła odpowiednio 14,8 i 1,3%. Analiza granulometryczna wykazała największy udział frakcji $0,75 < d < 1,5$ mm dla gleby piaszczystej i frakcji $0,42 < d < 0,5$ mm dla gleby torfowej.

Modelowe zanieczyszczenie organiczne stanowił heksadekan w stężeniu 3% wag. Heksadekan odmywano z gleby stosując roztwory *Tritonu BG10* (70% roztwór decylooktylpoliglukozydu – *Brenntag* Polska) z dodatkiem komercyjnych surfaktantów gemini produkowanych przez *Air Products and Chemicals, Inc.* Jako surfaktanty typu gemini stosowano *Surfynole* serii 400 (S420, S440, S465, S485) wytwarzane w reakcji tlenku etylenu z surfaktantem *Surfynol 104* (2,4,7,9-tetrametylo-5-decyno-4,7-diol) i surfaktanty typu *EnviroGem* (AE01, AE02, AE03). Charakterystykę surfaktantów gemini przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Charakterystyka surfaktantów gemini

Nazwa	Stożenie oksyetylenowania	HLB
<i>Surfynol 420</i>	20 wag. tlenku etylenu (1,3 mola)	4
<i>Surfynol 440</i>	40 wag. tlenku etylenu (3,5 mola)	8
<i>Surfynol 465</i>	65 wag. tlenku etylenu (10 moli)	13
<i>Surfynol 485</i>	85 wag. tlenku etylenu (30 moli)	17
<i>Envirogem AE01</i>	–	5
<i>Envirogem AE02</i>	–	4
<i>Envirogem AE03</i>	–	4

Stężenie surfaktantów w roztworze przemywającym wynosiło 5 lub 10 g/dm³, dodatek surfaktantów gemini wynosił od 5 do 40%.

Metodyka badań

Glebę wykorzystywaną w procesie odmywania poddano przesianiu, celem oddzielenia frakcji większej niż 2,5 mm. Następnie glebę zaolejano heksadekanem w stężeniu 3% wag.

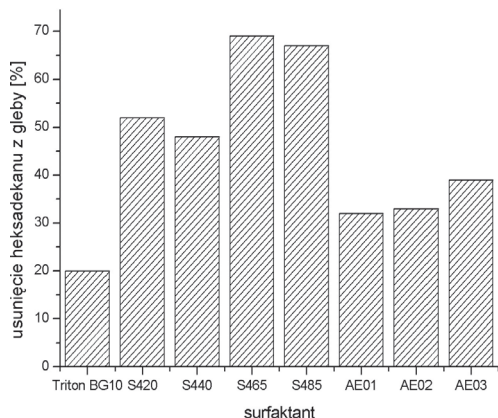
Procesy odmywania heksadekanu z gleby prowadzono metodą dynamiczną w systemie *ex-situ*. Każdorazowo przemywano 150 g zanieczyszczonej gleby roztworem surfaktantu w objętości 200 cm³. Próbkę mieszano przez 30 min przy częstotliwości 300 obr/min stosując mieszadło mechaniczne *IKA OST Basic*. Procesy prowadzono w zlewkach pojemności 600 cm³. Po procesie odmywania usuwano roztwór odmywający, a glebę przemywano dodatkowo trzema porcjami wody destylowanej, każdorazowo po 80 cm³. Glebę po odmyciu heksadekanu pozostawiano na 24 godz. do wysuszenia.

Stężenie heksadekanu w glebie (zarówno przed jak i po procesie odmywania) analizowano chromatograficznie (*Chrompack CP9001*), po uprzedniej ekstrakcji heksadekanu z gleby za pomocą heksanu.

Wyniki badań

W pierwszym etapie badań określono wpływ różnych surfaktantów gemini w mieszaninie z alkilopoliglukozydem – *Tritonem BG10* na usunięcie heksadekanu z gleby torfowej w procesach odmywania (Rys. 1). Całkowite stężenie surfaktantów w roztworze wynosiło 5 g/dm³, stężenie surfaktantu gemini w mieszaninie 10% wag.

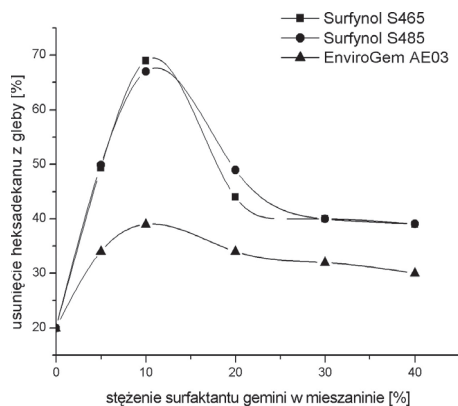
Stosując roztwór *Tritonu BG10* uzyskano tylko 20% usunięcia heksadekanu z gleby torfowej. Dodatek surfaktantów gemini z grupy *EnviroGem* zwiększył usunięcie heksadekanu do 32–39%, przy czym



Rys. 1. Usunięcie heksadekanu z gleby torfowej. Stężenie surfaktantów 5 g/dm³; stężenie surfaktantu gemini w mieszaninie 10% wag.

największą efektywność uzyskano stosując surfaktant AE03. Jeszcze większą poprawę usuwania heksadekanu w procesie odmywania uzyskano stosując *Surfynole*. Dla surfaktantów S420 i S440 o najniższym stopniu oksyetylenowania uzyskano około 50% usunięcia heksadekanu z gleby torfowej, natomiast dla bardziej hydrofilowych *Surfynoli* S465 i S485 usunięcie heksadekanu wynosiło około 70%.

Na rys. 2 przedstawiono wyniki odmywania heksadekanu z gleby torfowej roztworami mieszanin surfaktantów o różnej zawartości surfaktantu gemini.

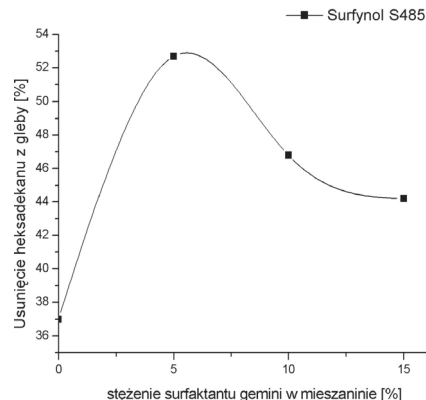


Rys. 2. Usunięcie heksadekanu z gleby torfowej w zależności od stężenia surfaktantu gemini w mieszaninie z *Tritonem BG10*. Stężenie surfaktantów: 5 g/dm³

Największe usunięcie heksadekanu z gleby torfowej uzyskano, gdy zawartość surfaktantu gemini w mieszaninie (z *Tritonem BG10*) wynosiła 10% wag. Było to około 70% usunięcia heksadekanu dla *Surfynoli* i 40% dla surfaktantu *EnviroGem AE03*. Dalsze zwiększanie zawartości surfaktantu gemini w mieszaninie spowodowało spadek usunięcia heksadekanu z gleby do około 40% dla *Surfynoli* i około 30% dla *EnviroGem AE03*.

Na rys. 3 przedstawiono analogiczną zależność od stężenia surfaktantu gemini – *Surfynolu S485* w mieszaninie z *Tritonem BG10* dla roztworów o sumarycznym stężeniu surfaktantów równym 10 g/dm³. W tych procesach największe usunięcie heksadekanu uzyskano, gdy stężenie surfaktantu gemini w mieszaninie wynosiło 5% wag. Dalszy wzrost stężenia surfaktantu gemini w mieszaninie powodował, podobnie jak w poprzednich procesach spadek usunięcia heksadekanu z gleby torfowej. Zastosowanie roztworów mieszanin surfaktantów o stężeniu 10 g/dm³ (rys. 3) dało jednak niższe wyniki usunięcia heksadekanu z gleby torfowej niż miało to miejsce w procesach odmywania roztworami tych samych surfaktantów o stężeniu 5 g/dm³.

Natomiast w procesach przemywania gleby piaszczystej uzyskano zbliżone usunięcie heksadekanu z gleby, niezależnie od stężenia surfaktantu gemini (*Surfynolu S485*) w mieszaninie z *Tritonem BG10*. W procesie odmywania zanieczyszczeń olejowych z tej gleby roztworem *Tritonu BG10* o stężeniu 5 g/dm³ uzyskano usunięcie około 90%. Przy do-



Rys. 3. Usunięcie heksadekanu z gleby torfowej w zależności od stężenia surfaktantu gemini w mieszaninie z *Tritonem BG10*. Stężenie surfaktantów: 10 g/dm³

datku *Surfynolu S485* usunięcie heksadekanu wyniosło 89% (5% wag.), 87 (10% wag.) i 88% (20% wag.).

Wnioski

Dodatek surfaktantu gemini do roztworu *Tritonu BG10* przyczynił się do poprawy usunięcia heksadekanu z gleby torfowej w procesach odmywania. Największe usunięcie heksadekanu z gleby torfowej miało miejsce w procesach, gdy zawartość surfaktantu gemini w mieszaninie wynosiła 10% wag. przy stężeniu surfaktantów równym 5 g/dm³ i 5% wag. przy stężeniu surfaktantów 10 g/dm³, co odpowiadało stężeniu surfaktantu gemini w wodzie 0,5 g/dm³.

Najlepszą poprawę efektywności odmywania heksadekanu z gleby torfowej uzyskano stosując hydrofilowe surfaktanty gemini o HLB równym 13–17. W przypadku hydrofobowych surfaktantów gemini o HLB równym 4–5, szczególnie surfaktantów z serii *EnviroGem*, uzyskano znacznie niższe usunięcie heksadekanu z gleby.

Usunięcie heksadekanu z gleby zależało także w znacznym stopniu od rodzaju gleby. W przypadku gleby torfowej o wysokiej zawartości substancji organicznych (39%) przemywanie roztworem czystego alkilopoliglukozydu nie dawało satysfakcjonujących efektów (około 20% usunięcia heksadekanu). Dopiero dodatek surfaktantu gemini poprawił efektywność procesu (do około 70%). Natomiast procesy odmywania heksadekanu z gleby piaszczystej o niskiej zawartości substancji organicznych (11%) zachodziły efektywnie (około 90% usunięcia heksadekanu) niezależnie czy stosowano roztwory samego *Tritonu BG10*, czy z dodatkiem surfaktantu gemini.

Wzrost usunięcia heksadekanu z gleby w wyniku dodania do roztworu alkilopoliglukozydu surfaktantu gemini mógł wynikać z obniżenia napięć międzyfazowych układu oraz poprawy zwilżalności cząstek gleby przez roztwór surfaktantów, co przyczyniło się do łatwiejszego oderwania zanieczyszczeń olejowych od cząstek gleby. Dodatek surfaktantu gemini mógł także poprawić zdolności solubilizacyjne alkilopoliglukozydu w wyniku tworzenia micel znieczyszczających, co spowodowało wzrost rozpuszczalności hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych w roztworze odmywającym. Potwierdzenie tych spostrzeżeń wymaga jednak dalszych badań.

LITERATURA

- [1] C. N. Mulligan, R. N. Yong, B. F. Gibbs: Eng. Geol. **60**, 371 (2001).
- [2] J. Thiem, T. Bocker: Alkylglucoside Surfactants – Synthesis and Properties. Industrial Applications of Surfactants III. The Royal Society of Chemistry, Wiltshire, 1992.
- [3] S. Pastewski, M. Potkańska, K. Mędrzycka: Inż. Ap. Chem., **48**, nr 5, 88 (2009).
- [4] S. Pastewski, P. Czacharowski, K. Mędrzycka: Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Vol. 58, tom. 1, str. 183 (2009).
- [5] T. Zhou, H. Yang, X. Xu, X. Wang, J. Wang, G. Dong: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp., **317**, 339 (2008).
- [6] M. J. Rosen, D. J. Tracy: J. Surfactants and Detergents, **1**, 4, (1998).
- [7] T. Dam, J. B. Engberts, J. Karthausser, S. Karaborni, N. M. van Os: Colloids Surf. A, **118**, 41 (1996).
- [8] L. Ch. Chun, J. J. Lee, J. W. Park: Env. Pollution **118**, 307 (2002).
- [9] K. Din, M. Shaif, P. A. Bhat, A. A. Dar: Journal of Hazardous Materials, **167**, 575 (2009).